KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe ve Cu İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

JAMİLA KARİMİ

ŞUBAT 2016

Fizik Anabilim Dalında Jamila KARİMİ tarafından hazırlanan Fe ve Cu İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI

Tez Danışmanı

Juri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ _____

Üye : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN _____

Üye (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI _____

…./…./ 2016

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Fe ve Cu İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KARİMİ, Jamila
Kırıkkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI
Şubat 2016, 90 sayfa

Bu çalışmada, $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate) ve $Cu(BF_4)_2.H_2O$ (Copper(II) tetrafluoroborate monohydrate) bileşikleri; 1,10-phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) ligantı ile ayrı ayrı tepkimeye sokularak Fe ve Cu içerikli yeni tek kristaller oluşturuldu. Kristallere ait kırınım şiddet verileri tek kristal difraktometresi ile toplatıldı ve toplanan kırınım şiddet verileri SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları ile çözüldü ve arıtıldı. Bu kristallere ait bağ açıları, bağ uzunlukları vb. yapısal özellikler ortaya konuldu. İlgili kristallere ait manyetik özellikler ise AC Manyetik Alınganlık Sistemi ve Mössbauer Spektroskopisi yöntemleri ile yapıldı ve literatürdeki benzerleri çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, yapı çözümü, manyetik alınganlık, Mössbauer Spektroskopisi, metal organik yapılar, SHELXS-97, SHELXL-97.

ABSTRACT

SYNTHESIS CRYSTAL STUCTURE ANALYSIS AND INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF CU AND FE BASED METAL ORGANIC SINGLE CRYSTALS

KARİMİ Jamila

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI

February 2016, 90 pages

In this study, new Fe and Cu based single crystals have been grown by reaction 1 10-phenalthroline with $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ and $Cu(BF_4)_2$. H_2O respectively. The diffraction intensities of these crystals have been collected and the structures have been solved and refined by SHELXS-97 and SHELXL-97 computer programs. The structural properties such as bond lengths and bond angels etc.… have been investigated. The magnetic properties of these two crystals have been studied by AC magnetic susceptibility system. And also the Mossbauer spectroscopy has been used for Fe based crystal for research the nuclear interactions. Finally the results have been discussed with the similar structures in literature.

Key Words: Crystal structure, structure solution, magnetic susceptibility, Mossbauer Spectroscopy, metalorganic structures, SHELXL-97, SHELXL-97.

Sevgili Aileme,

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında bana yol gösterip bilimsel deney imkanlarını kullanmama olanak sağlayan, çalışmalarımda büyük emeği olan tez danışmanım, kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI' ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilimsel desteklerini hiç esirgemeyen, tecrübe ve bilgilerinden istifade ettiğim hocam Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN' e; araştırmalarıma kattığı deneysel bilgi ve yorumlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi 2013/31 numaralı BAB projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZİLGELER DİZİNİ xi
SİMGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. MATERYAL VE YÖNTEM 2
2.1. Kristaller ve Kristal Yapı 2
2.1.1. Temel Örgü Türleri 3
2.1.2. İki Boyutlu Kristal Örgü Türleri 4
2.1.3. Üç Boyutlu Kristal Örgü Türleri 6
2.1.3.1. Basit Kübik (sc) Yapı 7
2.1.3.2. Cisim Merkezli Kübik (bcc) Yapı 8
2.1.3.3. Yüz Merkezli Kübik (fcc) Yapı 9
2.1.4. Kristallerde Simetri 9
2.1.5. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri 10
2.1.6. Kristal Doğrultuları 11
2.2. Kristal Yapı Çözümü 12
2.2.1. Elektron Yoğunluğu 12
2.2.2. Faz Sorunu 13
2.2.3. Direk Yöntemler 14
2.2.3.1. Normalize Yapı Faktörü 15
2.2.3.2. Birimsel Yapı Faktörü 16
2.2.4. Faz Seti Doğruluğu Kriterleri 17
2.2.4.1. Mabs (Mutlak FOM) 17
2.2.4.2. R_{α} FOM 17
2.2.4.3. Nqual 17
2.3. Kristal Yapı Arıtımı 18

2.3.1. Arıtım Yöntemleri 18
2.3.1.1. En Küçük Kareler Yöntemi 18
2.3.1.2. Fark Fourier Yöntemi 20
2.3.2. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri 21
2.3.2.1. R Faktörleri (Güvenirlik) 21
2.3.2.2. Yerleştirme Faktörü 22
2.3.2.3. Tahmini Standart Sapmalar 22
2.4. X- Işını Kırınımı 22
2.4.1. X-Işınları 22
2.4.1.1. Sürekli ve Kesikli X-ışınları 24
2.4.1.2. X-ışınlarının Bir Kristalden Saçılması 25
2.4.2. Bragg Kırınım Yasası 27
2.4.3. Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi 28
2.4.3.1. Skala Faktörü (K) 29
2.4.3.2. Lorentz Faktörü 29
2.4.3.3. Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü 30
2.4.3.4. Debye-Waller Sıcaklık faktörü 30
2.4.3.5. Soğurma Faktörü 30
2.4.3.6. Sönüm Faktörü 31
2.4.3.7. Anormal Saçılma Faktörü 31
2.5. Kristal Büyütme Teknikleri 32
2.5.1. Küçle (Bulk) Kristal Büyütme Teknikleri 32
2.5.2. Bridgman Stockbarber Tekniği 34
2.6. Kristal Yapı Analizi 37
2.6.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları 37
2.6.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapı Çözümü 37
2.6.3. “Dosyaismi.HKL” Dosyası ve İçeriği 38
2.6.4. “Dosyaismi. İNS” Dosyası ve İçeriği 39
2.6.5. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtımı 43
2.6.6. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri (R , wR ve GOOF) 44
2.6.7. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri 45
2.7. Kristallerin Manyetik Özellikleri Ölçme Yöntemlerinden Bazıları 45
2.7.1. Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi 45

2.7.2. Mössbauer Spektroskopisi Yöntemi……..……49
2.7.2.1. Mössbauer Spektrumunun Elde Edilmesi 51
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 53
3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3$ $[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar 53
3.1.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Sentezi.....53
3.1.2. Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Tek Kristalinin X-Işınları Tek Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması 53
3.1.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3$ $[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Kristalin Ölçüm Verileri 54
3.1.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Kristali için Veri Toplama Sonuçları.....55
3.1.5. Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$. $2H_2O$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı.....56
3.1.6. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü 56
3.1.7. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$ $.2H_2O$ Kristalinin Yapı Arıtımı 57
3.1.8. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları 60
3.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].$ $Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar 67
3.2.1. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalin Sentezi ...67
3.2.2. Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalinin X-Işınları Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması.....68
3.2.3. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalin Ölçümleri 68
3.2.4. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali için Toplanan Veri Sonuçları 69
3.2.5. Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek KristalYapısının Çözümü ve Arıtımı 70
3.2.6. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....71
3.2.7. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].$ $Cu[OH]_2.$ $4H_2O$ Kristalinin Yapı Arıtımı.....72
3.2.8. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları.....74

3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ ve $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristallerinim Manyetik Alınganlık Ölçüm Sonuçları 80
3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Tek Kristaline Ait Mössbauer Ölçüm Sonuçları 82
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 83
4.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$Kristal İçin Sonuçlar ve Tartışmalar 83
4.1.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar ... 83
4.1.2. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümleri Üzerine Tartışmalar 84
4.1.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Mössbauer Ölçümleri Üzerine Tartışmalar 84
4.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristal İçin Sonuçlar ve Tartışmalar 85
4.2.1. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar 85
4.2.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümleri Üzerine Tartışmalar 86
KAYNAKLAR 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL Sayfa

2.1. Kristal örgüde eksenler ve açılar 3

2.2. Periyodik bir örgüde beş katlı simetri ekseni 4

2.3. Dönme eksenleri 4

2.4. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler 5

2.5. Basit kübik (sc) yapı 8

2.6. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı 8

2.7. Yüz merkezli kübik (fcc) yapı 9

2.8. P düzleminin Miller indisleri (326) 10

2.9. Kübik kristallerdeki düzlemler ve bu düzlemlerin miller indisleri 11

2.10. Kristal doğrultusu 12

2.11. Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası 18

2.12. Sürekli X-ışınları 23

2.13. Kesikli X-ışınları 24

2.14. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi 26

2.15. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması 27

2.16. X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım Deseni 28

2.17. Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları 31

2.18. Külçe kristal büyütme teknikleri. 32

2.19. Czochralski tekniği 33

2.20. Czochralski tekniği ile büyütülen silisyum külçe 34

2.21. Silisyum külçesinin kesilmesiyle elde edilen silisyum devre levhası 34

2.22. Fırın- Fırının derinliğine bağlı sıcaklık grafiği. 36

2.23. Bridgman-Stockbarber tekniği ile büyütülmüş bir altın külçe 36

2.24. AC Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi 47

2.25. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi 47

2.26. Radyoaktif ^{57}Co izotopunun, kararlı ^{57}Fe izotopuna bozunma şeması 49

2.27. Şematik olarak bir Mössbauer düzeneğinin gösterimi 50

2.28. Fe'in nükleer enerji seviyelerinin manyetik alanda yarılmaları ve bu 52

3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm) 65

3.2. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm) 65

3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm) 66
3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)...66
3.5. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)..67
3.6.a. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı.....79
3.6.b. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı 79
3.7. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı(a, b, c birim hücre görünümü 80
3.8.a. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümü 81
3.8.b. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümü 81
3.9. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonucu.....82

ÇİZİLGELER DİZİNİ

ÇİZİLGE Sayfa

2.1. Yedi kristal sistemi ve 14 Bravais örgü 6
2.2. Kübik örgülerin özellikleri 7
2.3. "dosyaismi.HKL" Örnek Dosya İçeriği 38
2.4. SHELXS öncesi, "dosyaismi.INS" içeriği 41
2.5. SHELXS-97 Sonrası "dosyaismi.RES" İçeriği 42
2. 6. Bazı paramanyetik ve diyamanyetik cisimlerin 300 K'deki manyetik alınganlık sabitleri 48
3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3\ [BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri 54
3.2. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve $Å^3$) 55
3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçeriği 57
3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristali için "2.INS" Dosyası içeriği 58
3.5. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri 60
3.6. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları (Å)……62
3.7. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açıları ve Standart Sapmaları (°) 63
3.8. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri..... 69
3.9. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve $Å^3$) 70
3.10. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçerriği..... 71
3.11. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali İçin "2.INS" Dosyası İçeriği 72
3.12. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri..... 75
3.13. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları ($\overset{0}{A}$) 76
3.14. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılar ve Standart Sapmaları (°) 77

SİMGELER DİZİNİ

a, b, c, α, β, γ	Birim hücre parametreleri
hkl	Miller indisleri
Sc	Basit kübik örgü
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüz merkezli kübik yapı
ρ	Elektron yoğunluk fonksiyonu
r	Gerçek örgü baz vektörü
s	Ters örgü baz vektörü
F_{hkl}	Yapı faktörü faz açısı
U_{hkl}	Birimsel yapı faktörü
N	Attım periyodun yansıma sayısı
K_α , K_β	Çizgiler moniplen atomu
E_a	Atomun saçtığı dalga genliği
E_e	Elektronun saçtığı dalga genliği
$\emptyset$	Faz açısı
λ	Dalga boyu
X	Manyetik alınganlık
M	Moment
H	Manyetik alan siddeti

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, daha ucuz ve en yaygın olan organik ligand olan tek kristal üretme (reaksiyon) yöntemleri kullanılarak orijinal tek kristaller elde edildi [1-3]. Tepkimeye sokulmak istenen $Fe(BF_4)_2.6H_2O$ (Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate) ve $Cu(BF_4)_2.H_2O$ (Copper(II) tetrafluoroborate monohydrate) bileşikleri; $C_{12}H_8N_2.H_2O$ (1,10-phenanthroline monohydrate) ligantı ile uygun ortamda (sıcaklık, basınç, manyetik alan, pH değeri vb.) çözülerek reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen sıvı çözelti süzülüp, yine oda şartlarında soğumaya bırakılarak kristallendirilmeye çalışıldı. Bazı ölçümler yapabilmek için kristallerin belirli bir boyuta kadar büyütülmesi de gerekmektedir. En yaygın ve ucuz metot olan yavaş buharlaştırma metodu ile kristal boyutları büyütüldü. Sentezlenen ve uygun boyutlara kadar büyütülen kristallerin yapıları SHELXS-97 – SHELXL97 bilgisayar programları ile çözüldü. Bu arıtım sonrasında ilgili programların çıktıları kullanılarak, kristal yapıya ait 3 boyutlu grafiği, atomların konumları, atomlar arası uzaklıkları ve bağ açıları, geometrik özellikleri gibi değerler elde edilerek kristal yapı analizi tamamlandı.

Bu kristallere ait sıcaklığa bağlı (20^0K ile 200 ^{0}K arasında) manyetik özellikler manyetik alınganlık sistemi ve Mössbauer Spektroskopisi yöntemleri ile incelendi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

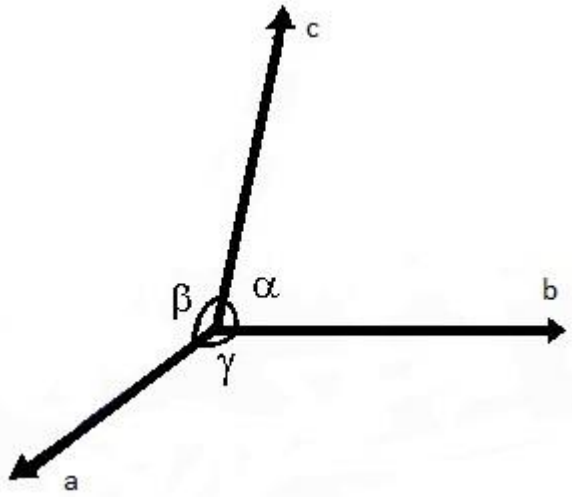
2.1. Kristaller ve Kristal Yapı

Kristal yapı, atomların üç boyutta belirli bir geometrik düzene göre yerleştiği yapılardır. Kristal yapılar üzerine 18. Yüzyıldan itibaren çalışmalar yapılmıştır. Ancak, 1912'de Maxvon Laue'nin X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğradığını bulmasından sonra mümkün olmuştur. Daha sonra Sir William Lawrence Bragg ilk kez X-ışınlarını faydalanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adımı atmıştır. Bu şekilde araştırmacılar kristali oluşturan birim hücreyi bulmuşlar. İlk başlarda X-ışınlar ile başlatılan bu çalışmaları daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiş ve bu şekilde mineralleri, metallerin, besin maddelerinin ilaçların fiber ve plastik türü maddelerin çok organik ve inorganik materyalin atomik yapısının ortaya çıkarılması sağlanmıştır. Kristalografi, kristallerin çözme ve anlama bilim dalı olup kristallerin şekillerini ve iç yapılarını inceler. Kristallografi fizik, kimya, metalurji ve seramik ile ilgili pek çok problemin çözümünde önemli rol oynar [4].

Katı cisimler doğada amorf ve kristal olmak üzere iki şekilde bulunurlar. Atom, molekül veya atom- molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenli bir şekilde dizilmiş hallerine kristal denir. Eğer katı maddeler periyodik olarak düzenli dizilme yoksa buna amorf yapılar denir [5].

Kristal içinde birbirini periyodik olarak tekrar eden atom grubuna yapı birimi veya baz denilir. Kristaller tek-kristal, poli-kristal ve toz-kristal şeklinde üç sınıfa ayrılırlar. Tek-kristal, atom veya atom gruplarının periyodik olarak belirli bir doğrultuda tekrar ederek oluşturdukları maddelere denir. Elmas, yemek tuzu taneleri, kuvars, şeker tanecikleri tek kristal örnekleridir. Poli-kristal, tek-kristallerin düzensiz yılığımı ile oluşan katı maddedir. Taş, toprak, kaya, metal parçaları gibi günlük yaşantımızda gördüğümüz birçok maddeler poli-kristaldir. Toz- kristal, tek veya poli-kristalin öğütülmesi ile oluşur.

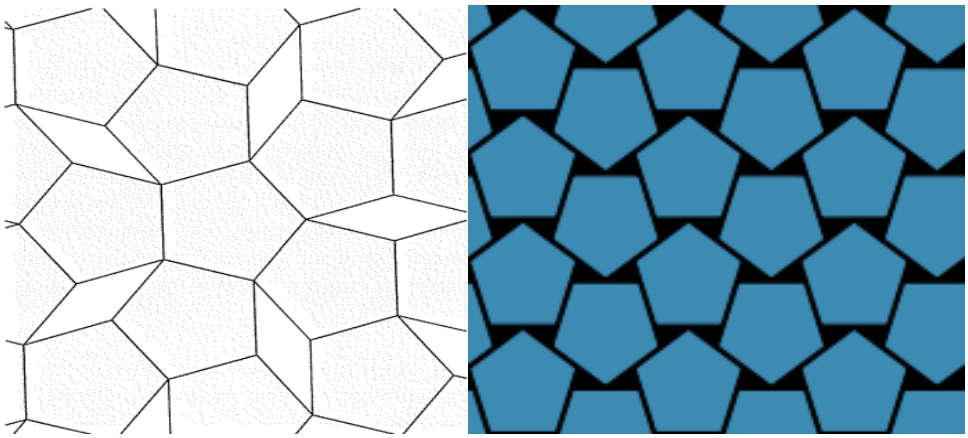
Kristal yapının en küçük birleşenine birim hücre denir. Birim hücrenin kristalin örgü öteleme vektörleri doğrultularında teker teker periyodik olarak ötelenmesi ile kristal sistem oluşur. Birim hücre üç öteleme vektörü **a**, **b**, **c** ve üç açı α, β ve γ ile tanımlanır.



Şekil 2.1. Kristal örgüde eksenler ve açılar

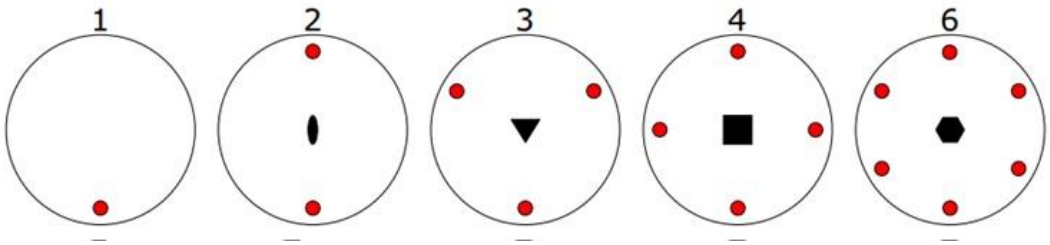
2.1.1. Temel Örgü Türleri

Kristal örgüleri, örgü ötelemeleri veya başka bir simetri işlemleri ile kendi üstlerine taşınabilir. Tipik bir simetri işlemi, bir örgü noktasından geçen bir eksen etrafında döndürülerek başlar [6]. Kristali değişmez bırakan dönmeler bulunur, bu dönmeler 2π, 2π/2, 2π/3, 2π/4, 2π/6 radyanlık dönmelere veya bu dönmelerin tamsayı katı kadar olan dönmelere karşılık gelen bir, iki, üç, dört ve altı katlı dönme eksenlerinin örgüyü kendi üstüne taşıdığı görülebilir. 2π/5 radyan veya 2π/7 radyan'lık dönmeler bulamayız. Bir molekül herhangi bir simetriye sahip olabilir, fakat sonsuz periyotlu bir örgüye sahip olamaz. Beş katlı dönmeye sahip olan bir kristal yapabiliriz fakat kristalin beş katlı dönme eksenine sahip olamaz. Beş katlı simetriye sahip bir periyodik örgü kurmaya çalışırsak, beşgenleri uzayda dolduramayız, bu bize beş katlı nokta simetrisi ile gerekli öteleme peryotluğun bir araya gelemeyeceğini göstermektedir.



Şekil 2.2. Periyodik bir örgüde beş katlı simetri ekseni

Bir örgü noktasına uygulandığında örgüyü kendi üzerine taşıyan simetri işlemleri topluluğuna örgü noktası gurubu diyoruz.π'lik dönmeden sonra dönme eksenine dik düzleme göre yansıma demektir; toplametki **r**'yi **–r** ile değiştirmektir [6].



Şekil 2.3. Dönme eksenleri

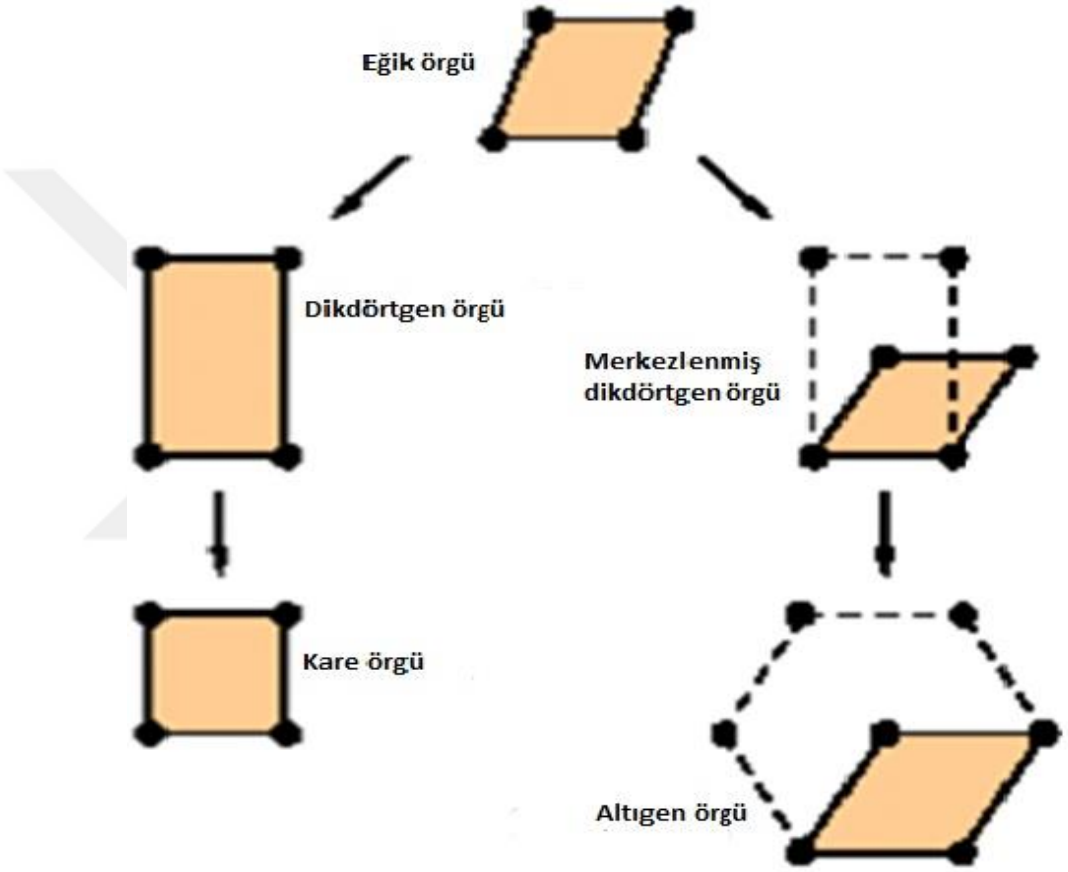
2.1.2. İki Boyutlu Kristal Örgü Türleri

Kristal örgüler, simetri işlemleri altında değişmez kalırlar. İki boyutlu uzayda, biri eğik ve dördü özel tip olmak üzere toplam olarak beş değişik örgü tipi elde edilebilir. İki boyutlu uzaydaki özel tip örgüler Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Bravais örgü, tüm örgü noktaları eşdeğerdir, bu tip örgüler yaygın olarak kullanılmaktadır.

İki boyutlu örgü için yapılan sınırlamalar sonucu elde edilen değişik örgüler [4] ;

1. Kare örgü : a=b, Θ=90º
2. Hegzagonal örgü : a=b, Θ=120º
3. Dikdörtgen örgü : a≠b, Θ=90º
4. Merkezli dikdörtgen örgü : a≠b, Θ=90º

Şeklindedir.



Şekil 2.4. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler

2.1.3. Üç Boyutlu Kristal Örgü Türleri

Üç boyutta toplam 14 farklı örgü çeşidi kullanılmaktadır. 7 kristal sisteme ayrılır. Bu sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal'dı [7].

Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve 14 Bravais örgü [7]

7 Kristal sistemi	**14 Bravaiz örgü**	**Örgü öteleme Vektörleri ve açılar**	**Simetrielemanleri**
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	Yok
Monoklinik	Basit Taban merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$	Bir adet 2-kat dönme ekseni
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüz Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Üç adet karşılıklı dik 2-kat dönme ekseni
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Bir adet 4-kat dönme ekseni
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüz Merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Köşeler boyunca Uzanan dört adet 3-kat dönme ekseni
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	Bir adet 3-kat dönme ekseni
Hekzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$	Bir adet 3-kat dönme ekseni

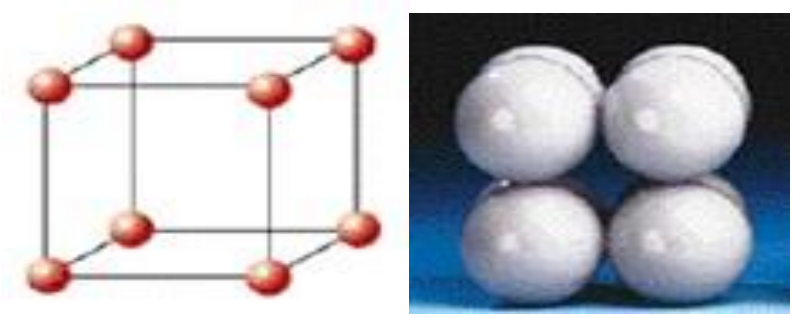
Çizelge 2.2. Kübik örgülerin özellikleri [4]

	Basit	Hacim merkezli	Yüzey merkezli
Hacim, konvansiyonal hücre	a^3	a^3	a^3
Hücredeki örgü noktalarının sayısı	1	2	4
İlkel hücrenin hacmi	a^3	½ a^3	¼ a^3
Birim hücredeki örgü noktaları	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
En yakın komşu sayısı	6	8	12
En yakın komşu uzaklığı	a	$3^{1/2}$ ½=0,866a	$a/2^{1/2}$ =0,707a
İkinci komşuların sayısı	12	6	6
İkinci komşu uzaklığı	$2^{1/2}$ a	a	a
Paketleme kesri	1/6π =0,524	1/8π √3 = 0,680	1/6π√2 =0,74

Kübik sistemde üç örgü vardır: Basit kübik (sc) örgü, hacim merkezli kübik (bcc) örgü ve yüzey merkezli kübik (fcc) örgü üç kübik örgünün özellikleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

2.1.3.1. Basit Kübik (sc) Yapı

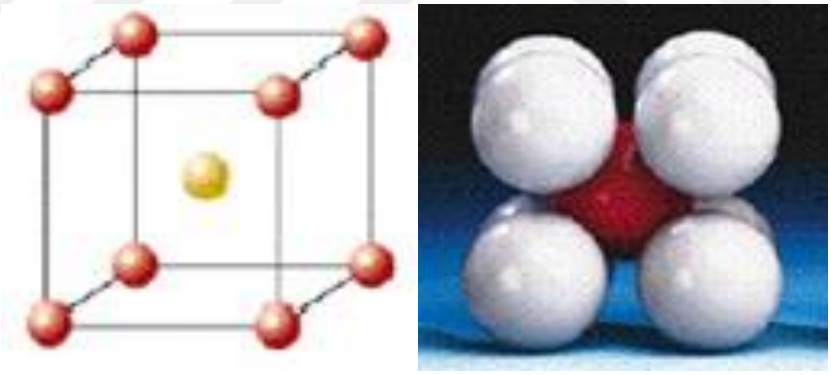
Sadece birim hücrenin köşelerinde örgü noktalarına sahiptir. Örgünün herhangi bir köşesindeki örgü noktası, bu köşeye komşu sekiz birim hücre tarafından ortaklaşa kullanılır. Sonuçta basit örgüde, sekiz köşedeki sekiz örgü noktasından birim hücre başına düşen örgü noktası sayısı 1'dir.



Şekil 2.5. Basit kübik (sc) yapı

2.1.3.2. Cisim Merkezli Kübik (bcc) Yapı

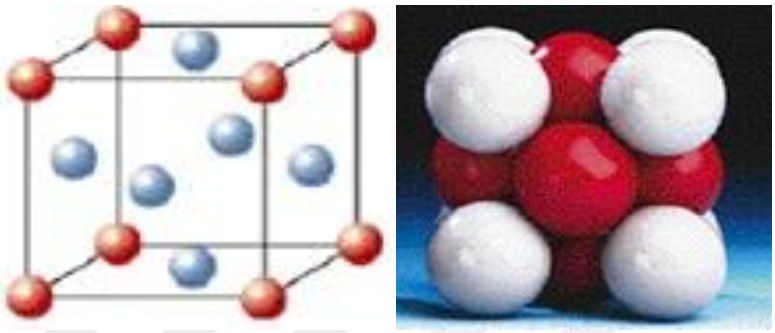
Cisim merkezli kübik yapıda birim hücre başına iki atom düşer. Bunlardan biri birim hücrenin merkezindeki atomdur. Her köşe atomu sekiz komşu birim hücre tarafından ortaklaşa kullandığından, hücrenin köşelerindeki sekiz atomdan birim hücreye bir atomik bir katkı daha gelir. Birim hücre başına düşen atom sayısı iki olur.



Şekil 2.6. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı

2.1.3.3. Yüz Merkezli Kübik (fcc) Yapı

Bu yapıda birim hücre başına dört atom düşer. Bunlardan biri birim hücrenin sekiz köşesindeki sekiz atomdan gelir. Geriye kalan üç atom ise altı yüzün merkezlerindeki altı atomdan kaynaklanır [7].



Şekil 2.7. Yüz merkezli kübik (fcc) yapı

2.1.4. Kristallerde Simetri

Bir nokta, bir doğru veya bir düzleme göre bir geometrik yapıya simetri işlemi uygulandığında, kendisiyle çakışacak şekilde karşılık gelmesi gerekir. Bu işlemlere simetri işlemleri denir. Bir noktayı (atom veya molekül) kendisi ile çakıştıran simetri öğelerinin oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Toplam 32 nokta grubu vardır. Nokta grubu da uzay gruplarına ayrılır. Noktalara taşıyan simetri öğelerinin oluşturduğu gruba uzay grubu denir. Toplam 230 çeşit uzay grubu vardır, tüm kristal yapılar mutlaka bu 230 grupta kristalleşirler [8]. Kristal yapılara uygulanabilecek ve 230 uzay grubunun türetilmesinde kullanılan 5 temel ve 2 karışık olmak üzere toplam 7 simetri işleminden bahsedilebilir.

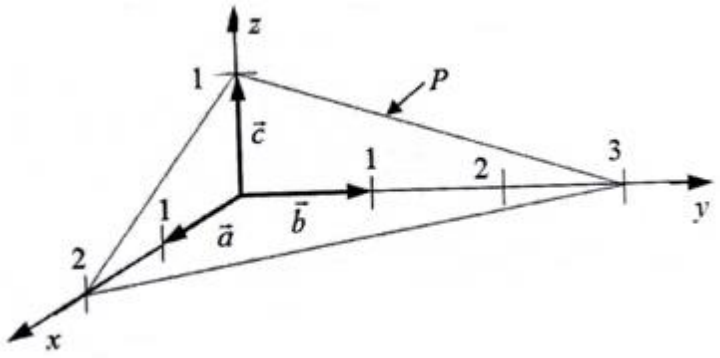
1. Öteleme simetrisi (translation)
2. Dönme simetrisi (rotation)
3. Yansıma simetrisi (mirror)
4. Noktaya göre simetri (inversiyon)

5. Dönme noktaya göre simetri (rotoinversiyon)
6. Yansıma öteleme/kayma simetrisi (glide)
7. Dönme öteleme/vida simetrisi (screw)

2.1.5. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Bir kristalde belirli atom düzlemleri özel bir öneme sahiptir. Kristallerde, doğrultuları ve düzlemleri göstermek için bazı özel gösterimler kullanılır. Sonsuz büyüklüklerle her zaman işlem yapılamaması, bu gösterimin biraz değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir [7].

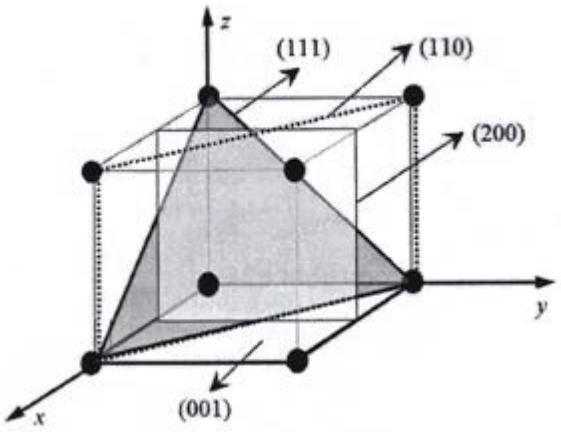
Miller indisleri, düzlemin eksenleri kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir. Örneğin; bir düzlemin Miller indisleri (hkl) ise düzlem, eksenleri 1/h, 1/k, 1/l kesirsel mesafelerde keser. Eğer bir düzlem, verilen bir eksene paralel ise o eksen üzerindeki kesirsel kesen uzunluğu sonsuz, karşılık gelen Miller indisleri ise sıfır alınır. Eğer bir düzlem bir ekseni negatif tarafta kesiyorsa bu eksene karşılık gelen indis negatiftir, indisin üzerine bir çizgi konularak yazılır [9].



Şekil 2.8. P düzleminin Miller indisleri (326)

- P düzleminin a, b ve c eksenlerini kestiği noktaların yerleri (x, y, z) sırasıyla a, b ve c örgü sabitleri cinsinden bulunur.
- x/a, y/b, z/c oranları hesaplanır.

- Bu oranların tersleri alınarak a/x, b/y, c/z oranları elde edilir. .
- Bu oranlar ortak bir çarpanla çarpılarak en küçük tamsayılar elde edilir. Bu tamsayılar P düzleminin Miller indisleridir ve A düzlemi (hkl) şeklinde ifade edilir [7].



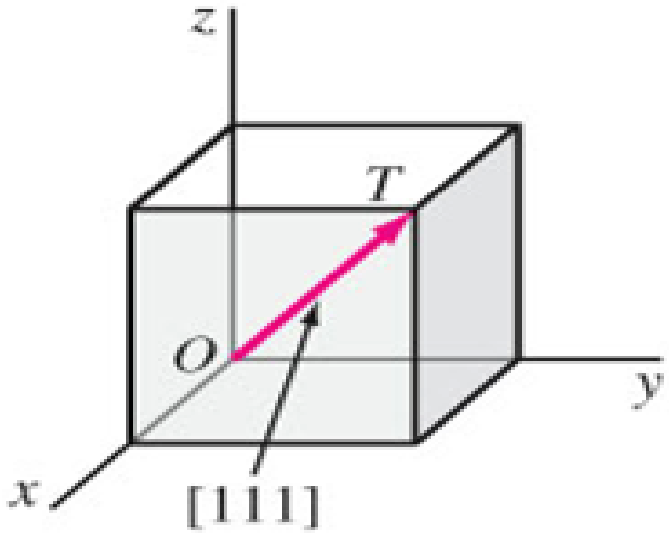
Şekil 2.9. Kübik kristallerdeki düzlemler ve bu düzlemlerin miller indisleri

2.1.6. Kristal Doğrultuları

Şekil 2.10'da bir kristal yapı için; O ve T örgü noktalarından geçen doğruya bakalım. Bu doğruyu belirlemek için, O noktasını koordinat başlangıcı olarak seçersek, O noktasını T noktasına birleştiren,

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

örgü vektörünün $\overline{OT}$ doğru parçasına paralel olmasından yararlanabiliriz. Öyleyse, bu vektör örgüdeki herhangi bir doğrultuyu göstermek için kullanılabilir. Yapılması gereken tek şey; $\vec{a}, \vec{b}\ ve\ \vec{c}$ örgü öteleme vektörleri cinsinden ve bu vektörleri kullanmadan uygun $\vec{R}$ vektörünü ifade etmektir. Bu şekilde, aranan doğrultu üç tam sayı ile [u, v, w] şeklinde ifade edilir. Bu sayıların ortak çarpanı bulunur ve böylece en küçük tam sayılardan oluşan yeni [u, v, w] elde edilir. Bu da $\vec{R}$ vektörüne paraleldir. Burada [u, v, w] sadece $\vec{R}$ vektörüne paralel bütün doğruları temsil eder.



Şekil 2.10. Kristal doğrultusu

Farklı kristal sınıflarına sahip iki kristal için; u, v ve w tam sayılarının tamamı karşılıklı olarak aynı olsa da, bu tam sayılarla ifade edilen doğrultular farklıdır.
Örnek olarak kübik yapıya sahip bir kristaldeki [1,1,1] doğrultusu, tetragonal yapıdaki [1,1,1] doğrultusuna paralel değildir.

Birim hücre bir dönme simetrisine sahipse, birbirine paralel olmayan birçok doğrultu, bu simetriden dolayı; fiziksel ve kristalografik olarak eşdeğer hale gelirler. Genel olarak, eşdeğer bütün doğrultular kısaca <u,v,w> şeklinde topluca temsil edilirler.

2.2. Kristal Yapı Çözümü

2.2.1. Elektron Yoğunluğu

Bir kristal yapı analizinin maksadı, kırınım verilerinden hareket ederek o yapıya ait atomik konumları elde etmektir [10]. Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisindedir. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu

fonksiyonu, $\rho(\vec{r})$, yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s}\vec{r}} \quad (2.1)$$

Burada V birim hücrenin hacmini, $\vec{r}$ geçek örgü baz vektörü, $\vec{s}$ ters örgü baz vektörünü belirler.

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + lc^* \quad (2.2)$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.3)$$

Burada, x,y,z kesirsel koordinatlardır. (2.3) eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen, elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$F_{hkl} = A_{hkl} + \text{İ}B_{hkl}$ (2.4)

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j cos2\pi\vec{r}_j\vec{s} = \sum_{j=1}^{N} f_j cos2\pi(hx_j + ky_j lz_j) \quad (2.5)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j sin2\pi\vec{r}_j\vec{s} = \sum_{j=1}^{N} f_j sin2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right) \quad (2.6)$$

dir. Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün faz açısı, $\emptyset_{hkl}$, ise

$$\emptyset_{hkl} = tan^{-1}\left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}\right) \quad (2.7)$$

ile temsil edilir. A_{hkl} ve B_{hkl}'yi $\emptyset_{hkl}$ cinsinden yazarsak;

$A_{hkl} = |F_{hkl}|cos\emptyset_{hkl} B_{hkl} = |F_{hkl}|sin\emptyset_{hkl}$elde edilir.

Böylece yapı faktörü;

$F_{hkl} = |F_{hkl}|(cos\emptyset_{hkl} + isin\emptyset_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\emptyset_{hkl}}$şeklinde yazılabilir. $\emptyset_{hkl}$ cinsinden elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-[2\pi i(hx+ky+lz)-\emptyset_{hkl}]} \quad (2.8)$$

Bu ifade elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olacağının bir göstergesidir [11].

2.2.2. Faz Sorunu

Bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunun belirleyebilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörleri ve faz açılarına ihtiyaç vardır. Yapı faktörü X- ışınları şiddetlerinden elde edilmesine rağmen, faz açıları değerlerini doğrudan

bulabilmektir. Deneysel metotlarla belirlenemeyen faz açılarının çeşitli metotlarla tespit edilmesi gerekir. Bu durum kristalografide 'faz sorunu' olarak bilinir [10].

$F=F_0 e^{i\phi}$

$|F|^2 = F^*F = F_0{}^2 e^{i\phi} e^{-i\phi}$

$|F|^2 = F_0{}^2$ (2.9)

Faz açılarını belirleyip kristal yapıya ulaşabilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi direkt yöntemidir.

2.2.3. Direk Yöntemler

Direk yöntemlerin dışındaki bir çok yöntemlerde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile, kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişki olduğunu ve faz bilgisinin direk olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direk olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik, yöntemlere direk yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinde) direk olarak bulunur. Şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır;

a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.

b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Elektron yoğunluğunun sıfır ya da pozitif bir değer alma sınırlaması Jerome Karle ve Herbert Hauptman tarafından 1952 yılında ifade edilmiş olan yapı faktörleri arasında eşitsizlik ilişkilerine sebep olur. Karle Hauptman eşitsizlikleri sadece elektron yoğunluğu fonksiyonunun pozitif olmasından yola çıkılarak elde edilmiştir.

$$\begin{vmatrix} U_0 & U_{\overline{h1}} & U_{\overline{h2}} & \cdots & U_{\overline{hn}} \\ U_{h1} & U_0 & U_{h1-h2} & \cdots & U_{h1-hn} \\ U_{h2} & U_{h2-h1} & U_0 & \cdots & U_{h2-hn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{hn} & U_{hn-h1} & U_{hn-h2} & \cdots & U_0 \end{vmatrix} \geq 0 \qquad (2.10)$$

Burada $\vec{h}_i$ biçiminde gösterilen vektörler, (hkl) yi betimlemektedir. Bunun hermityen bir matrise ait bir determinant olduğunu, $F^*(\vec{h}) = F(-\vec{h})$ eşitliğinden yararlanarak kolayca bulabiliriz. Bu eşitsizlikler, yansımaların şiddetli olup olmamasına bakılmaksızın deneysel olarak toplanan genlik bilgileriyle birleştirildiğinde bize bu yansımaların fazlarını bulma olanağı sunan, keyfi büyüklükteki n sayısına bağlı olan en genel eşitsizliklerdir. Bu eşitsizlikleri daha kullanışlı hale getirebilmek için "birimsel yapı faktörü" veya "normalize yapı faktörü" gibi yeni niceliklerin tanımlanmasına gereksinim duyulmuştur.

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup, direkt yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir.
Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır [10-12].

2.2.3.1. Normalize Yapı Faktörü

Direk yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi olan normalize yapı faktörü Karle ve Hauptman tarafından şu şekilde tanımlamıştır.

$$E(h) = \frac{F(h)}{(\varepsilon\sum)^{1/2}} \quad (2.11)$$

Normalize yapı faktörü E(h), yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek, θ' ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar. Normalize yapı faktörü, sadece atomların düzenlenişine ve atom sayılarına bağlıdır. Burada $\sum=\sum_{j=1}^{N} f_j^2$ ile tanımlanır. h indisine uygun saçılma açıları için $|F|^2$ 'nin ortalama değeri olarak düşünülebilir. Burada ε, uzay grubuna ait sistematik sönümlere bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. ε faktörü genellikle 1'e eşittir. Ancak uzay grubuna ve yansımanın tipine bağlı olarak 1'den farklı küçük bir tamsayı da olabilir ve |E|=1 tipindeki tüm yansımalar için etkilidir.

Simetri merkezi olan kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezi olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu nedenle normalize yapı faktörü değerlerinin dağılımı incelenerek kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı belirlenebilir [10-12].

2.2.3.2. Birimsel Yapı Faktörü

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşarak Z=F(000) atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z'den büyük olmaz. Cauchy Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade;

$$|F(hkl)|^2 \leq Z^2 \quad (2.12)$$

Şeklinde yazılır. Direk yöntemlerde F(hkl) yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan U(hkl) birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{Z} \quad (2.13)$$

şeklindedir. $|F(hkl)|^2 \leq Z^2$ denkleminden faydalanarak birimsel yapı faktörünün

$$|U(hkl)|^2 \leq 1 \quad (2.14)$$

şartını sağladığı görülür [12].

2.2.4. Faz Seti Doğruluğu Kriterleri

Fazların verilen birkaç seti için, bunlara karşılık gelen elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak ve yorumlamak zaman alan bir işlemdir. Faz seti doğruluğu kriterleri ile bazı uygun fonksiyonları hesaplamak daha kolaydır. FOM (Figure of Merit), her bir faz setinin doğruluğunun öncelikli tahinine izin verir. En çok kullanılan fonksiyonlar:

2.2.4.1. Mabs (Mutlak FOM)

Faz tahmininde çalışan triplet bağıntıların, kendi içindeki bağlılığın (tutarlılığın).

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h <\alpha_h>} = \frac{A}{A_e} \quad (2.15)$$

ile tanımlanır. Doğru bir yapı için, A ve teorik olarak tahmin edilen A_3 birbirine yaklaşarak, KABS ≈ 1 olur. Pratikte doğru faz sitine yaklaşım için $A>A_3$ ve MABS değerlerinin 0.9 ile 1,3 arasında olması beklenir.

2.2.4.2. R_α FOM

Bu FOM ne kadar tripletin, onların beklenen istatistiksel dağılımından saptığının bir ölçüsü olup,

$$R\alpha = 100(\sum_h |\alpha_h - < \alpha_h >|)/A_e \quad (2.16)$$

ile tanımlanır. Bu değer minimum olmalıdır.

2.2.4.3. Nqual

Bu eşitlik;

$$\mathrm{NQUAL} = \frac{\sum[\sum(\mathrm{E_1E_2})\sum(\mathrm{E_3E_4E_5})]}{\sum[|\sum(\mathrm{E_1E_2})||\sum(\mathrm{E_3E_4E_5})|]} \quad (2.17)$$

ile ifade edilir. Doğru yapı çözümü için bu değer 1'e yakın olmalıdır. Rastgele fazlar için, bu eşitlik sıfırdır [13].

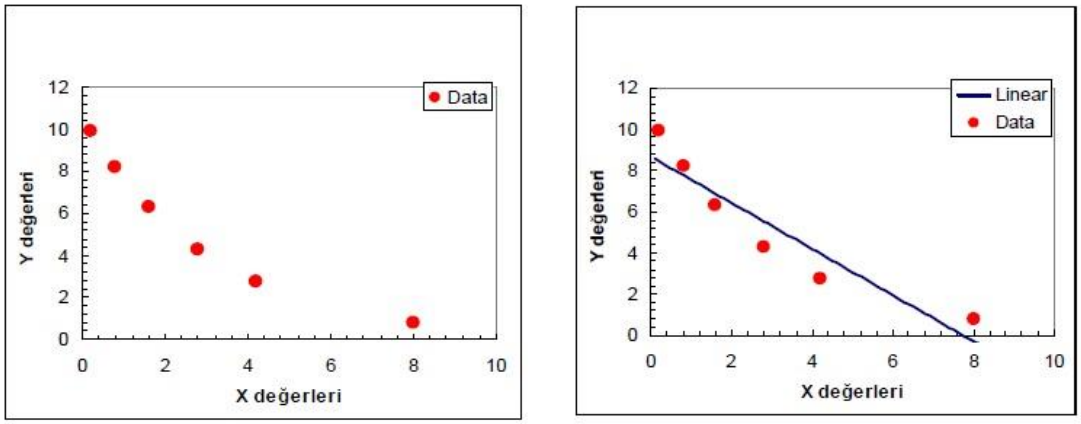
2.3. Kristal Yapı Arıtımı

2.3.1. Arıtım Yöntemleri

Kristali oluşturan atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak, hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir [11].

2.3.1.1. En Küçük Kareler Yöntemi

İlk olarak en küçük kareler yöntemini matematiksel biçimde ele alalım.



Şekil 2.11. Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası

Soldaki şekildeki gibi noktalar kümesi ele alalım ve bu noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizmeye çalışalım. Noktalar kümesini belirten fonksiyon $f(x_i)=y_i$, noktalar kümesinden geçen en iyi doğru ise $P(x)=ax+b$ olsun. $|p(x)-f(x)|=E$'dir. Burada E hata vektörüdür. $|E|^2$ ' minimum olduğu yerde hata vektörü minimum değer alır ve noktalar kümesinden geçen en iyi doğruyu çizilir.

$$|E|^2 = e_1^2 + e_2^2 + \cdots\cdots e_N^2 = \sum_{i=1}^{N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{N} (P(x_i) - y_i)^2$$

$$= \sum_{i=1}^{N} (y_i - P(x_i)^2 \quad (2.18)$$

Burada $P(x) = ax + b$ eşitliği kullanılırsa;

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N} (y_i - y(a,b))^2$$

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N} (y_i - ax_i - b)^2 \quad (2.19)$$

Eşitliği elde edilir. F(a,b) fonksiyonunun hem a' ya göre hem de b' ye göre birinci türevi alınırsa;

$$\frac{\partial f}{\partial a} = -2\sum_{i=1}^{N} x_i(y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a\sum_{i=1}^{N} xi^2 + b\sum_{i=1}^{N} x_i = -\sum_{i=1}^{N} x_i y_i$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} = -2\sum_{i=1}^{N} (y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a\sum_{i=1}^{N} x_i + Nb = -\sum_{i=1}^{N} y_i \quad (2.20)$$

elde edilir. P(x)= ax+b denklemindeki a ve b katsayıları hesaplanır [14].

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre "ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir". Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine "En Küçük Kareler Yöntemi" denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır [11].

Hesaplanan yapı faktörünü, atomik koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin doğru bir seti için, simetri merkezli bir yapı ve sıcaklık faktörünün izotropik alındığı durumda,

$$F_{hes(hkl)} = \sum_{j=1} 2f_i exp\left(-B_j \frac{sin^2\theta}{\lambda}\right) cos\big(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\big) \quad (2.21)$$

şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \quad (2.22)$$

ise, deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-(B_j + \Delta B_j)\frac{sin^2\theta}{\lambda}\right)$$

$$* cos\{2\pi[h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)]\} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F_{hkl} = F_{den(hkl)} - F_{hes(hkl)}$$

$$\Delta F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} \left\{\frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial B_j}\Delta B_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial x_j}\Delta x_j\right.$$

$$\left. + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial y_j}\Delta y_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial z_j}\Delta z_j\right\} \quad (2.24)$$

olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

$$R_s = \sum_h [F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h})] \approx 0 \quad (2.25)$$

olmalıdır [15].

En küçük kareler yöntemi kristalografide; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin artımında ve termal hareket analizinde kullanılır. En küçük kareler yöntemiyle arıtım yapmanın birçok avantajı vardır. Arıtım sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin, bir kısmı ile arıtım yapmak mümkündür. Bu sayede şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Gözlenen değişkenlerle, hesaplanan değişkenlerin küçük olması doğruluk derecesini artırır. Ağır atom değişkenlerindeki küçük bir hata, küçük atom değişkenlerinde büyük bir hatanın ortaya çıkmasına sebep olabilir [16].

2.3.1.2. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yöntemiyle hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.26)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{den} exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.27)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x,y,z) = (\rho_{den} - \rho_{hes})$$
$$= \frac{1}{V}\sum_{hkl}[F_{den} - F_{hes}]\, exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise Δρ(r)' nin o konumlardaki değerleri sıfırdır. Bu durumda Fark Fourier haritasında herhangi bir pik gözlemez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi biratom ve hidrojen ise Δρ(r) Fark Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de arıtılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

2.3.2. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

2.3.2.1. R Faktörleri (Güvenirlik)

Kristalografideki en önemli faktör güvenilirlik faktörü olarak bilinir. Bu faktör hesaplanan modelin, elde edilen veriye ne kadar iyi uyduğunu belirtir ve şöyle yazılabilir:

$$R = \frac{\sum_{hkl}(\|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)\|)}{\sum_{hkl}(|F_{den}(hkl)|)} \quad (2.29)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse güvenilirlik o kadar artar. R faktörünün artımının başlangıcında 0,4, 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen R faktörü artımının sonunda 0,06 dan küçük değerler alır. Kristalografideki bir diğer faktör ağırlıklı R faktörü olarak bilinir. Bu faktörde bazı büyük yanlış yansımalar arıtılır ve en iyi gerçek yapıya yaklaşılır. Ağırlıklı R faktörü:

$$R_\omega = \sqrt{\frac{\sum_{hkl}\omega(\|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl9\|)^2}{\sum_{hkl}\omega(|F_{den}(hkl)|)}} \quad (2.30)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte w ağırlık fonksiyonudur. W=1 için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır.

Ağırlıklı R faktörü (Rw), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer alabilir.

2.3.2.2. Yerleştirme Faktörü

En küçük kareler arıtımından elde edilen diğer bir gösterge de "yerleştirme faktörü" dür ve S ile gösterilir. Bir birimde gözlenen standart sapma olarak da adlandırılır. Gözlenen yapı faktörleriyle hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın bir ölçütüdür.

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega\left(F^2_{den}(hkl) - F^2_{hes}(hkl)\right)^2}{(n-m)}} \quad (2.31)$$

N, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve m toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık 1,0 olmalıdır [17].

2.3.2.3. Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız. Yapının hassas çözümü için, koordinatları 0,001'den bağ uzunluğu 0,01Å'dan ve açılar için 1º 'den küçük standart sapmalar olmalıdır [13].

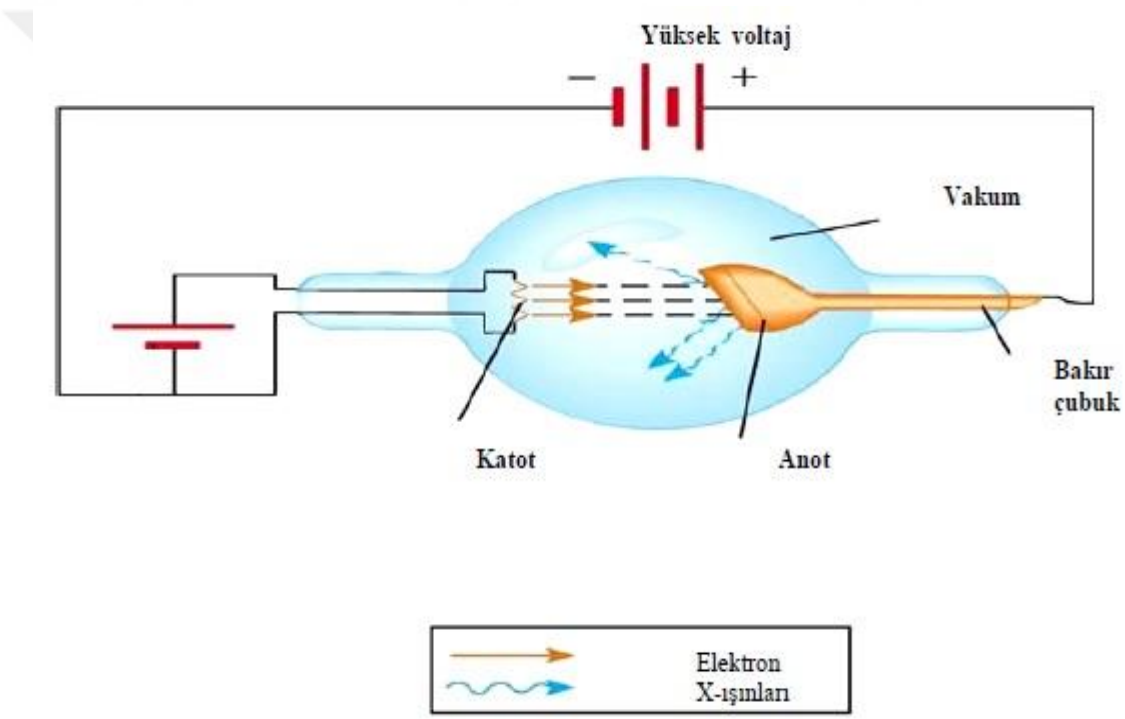
2.4. X- Işını Kırınımı

2.4.1. X-Işınları

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895'de keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg'da fizik profesörü olan W.C.Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken tesadüfen rastlanmıştır. Baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını

tüpünü açtığında ışıladığını fark etmiş, bu tür ışıldamaya neden olan ışınlara, "X-ışınları" adını vermiştir [18].

X-ışınları çok hızlı elektronların bir metale çarptığında madde içinde ivmelenmeleri sonucu oluşurlar. Metal hedef üzerine çarpan serbest elektronlar enerjisinin tamamını veya bir kısmını metal atomlarına aktararak, atomların denge durumlarını bozar. Böylece çok küçük dalga boylu elektromanyetik ışınımlar salınmasına neden olur. Elektronlar anoda çarpınca enerjilerinin % 98-99 kadarını ısı enerjisine, % 1-2 kadarını X-ışınlarına dönüşür.



Şekil 2.12. Sürekli X-ışınları

Elektronlar enerjilerini anot ile katot arasına uygulanan yüksek voltajdan alırlar. Oluşan X-ışınlarının dalga boyu ve şiddeti, anot ile katot arasına uygulanan voltajın büyüklüğüne bağlıdır.

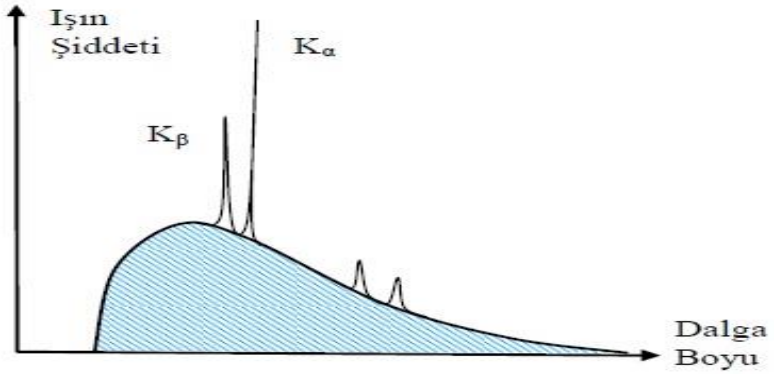
X-Işınlarının Temel Özellikleri;

1. X-ışınlarının dalga boyları çok küçüktür. (0,1Å - 100Å)
2. Enerjileri dolayısıyla girginlikleri çok büyük elektromanyetik dalgalardır.
3. Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
4. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
5. Floresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.
6. İnsan vücudundan, kalın metal parçalardan, tahtadan ve diğer saydam olmayan cisimlerden geçebilirler. Kurşun levhalarca tutulabilirler.
7. Canlı hücrelerde mutasyona ve doku yapısının bozulmasına sebep olurlar.
8. Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
9. Görünür bölgedeki ışınlar gibi doğrusal olarak yayılırlar [19].

2.4.1.1. Sürekli ve Kesikli X-ışınları

Anoda çarpan elektronlar enerjilerini çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalga boylarında X-ışınlarının oluştuğu görülür. Bu ışınlara sürekli X-ışınları denir, bir çok dalga boyunu içinde barındırdığı için beyaz X-ışınları olarak da adlandırılır [20].

Bir atomda üst tabakalardan en iç tabakalara elektron geçişleri sırasında açığa çıkan ışınlarda X-ışınlarıdır. Bu ışınlar atomların yapısı hakkında bilgi verir. Bir atomdan yayılan X-ışınında hem sürekli hem de kesikli X-ışınları vardır.



Şekil 2.13. Kesikli X-ışınları

Burada K_α ve K_β çizgileri moniplen atomunun karekteristik X-ışını çizgileri, geri kalanı ise sürekli X-ışını spektrumunu vermektedir. Karekteristik X-ışınları α, β, γ ve δ gibi bir seri olarak adlandırılırlar. Karekteristik X-ışınının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması ve bu boşluklara elektron geçişlerinin olması önemlidir [21].

2.4.1.2. X-ışınlarının Bir Kristalden Saçılması

Elektron sayısı Z olan bir atomda Z tane saçılma olması beklenir. Atomdaki elektronlar arasındaki uzaklık ile X-ışını boyu birbiriyle orantılıdır. Elektronların her biri dalgalara engel olur ve saçılma gözlenir. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin E_a, bir elektronun saçtığı dalga genliği E_e oranına eşittir [22].

$$F=E_a / E_e \qquad (2.32)$$

Saçılma faktörünün maksimum değeri Z elektron sayısına eşittir. Bu durumda tüm elektronlar aynı fazdadır. Atomik saçılma faktörünün değeri; atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır [6].

Bir vektörel faz diyagram yardımı ile saçılan dalgaların toplamını gösterebiliriz. X-ışınlarının N atomlu bir yapıda kırınıma uğradığını düşünelim. Saçılan dalgaların toplamı;

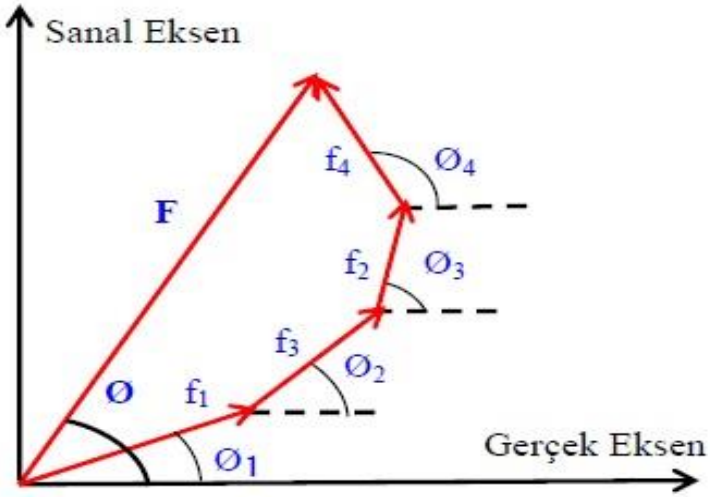
$$F = f_1 \cdot e^{i\emptyset_1} + f_2 \cdot e^{i\emptyset_2} + \cdots + f_j \cdot e^{i\emptyset_j} + \cdots + f_N \cdot e^{i\emptyset_N} \qquad (2.33)$$

olacaktır. Buradan f_j, atomik saçılma faktörüdür.

Bu toplamın vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi Şekil 2.14'de verilmiştir. Vektörel faz diyagramında toplam;

$$F = |F_0| \cdot e^{i\emptyset} \qquad (2.34)$$

olarak ifade edilir.



Şekil 2.14. Yapı faktörlerinin vektörel faz diyagramı üzerindeki gösterimi

Yapı faktörünün büyüklüğü;

$$|F| = F^{*}F = F_0^2 e^{i\emptyset} e^{-i\emptyset} \quad (2.35)$$

$$|F|^2 = F_0{}^2 \quad (2.36)$$

ile ifade edilir.

A ve B sırasıyla yapı faktörünün gerçek ve sanal bileşenleri ve Ø faz açısı olmak üzere;

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (2.37)$$

$$A = \sum_{j=1}^{N} f_j Cos\emptyset_j \; ve \; B = \sum_{j=1}^{N} f_j Sin\emptyset_j \quad (2.38)$$

yazılabilir. Buradan tanØ= B/A ifadesi elde edilir.

Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları x_j, y_j, z_j (j=1, 2, 3…N) olan genel bir yapı göz önüne alındığında, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$S_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.39)$$

ile ifade edilir.

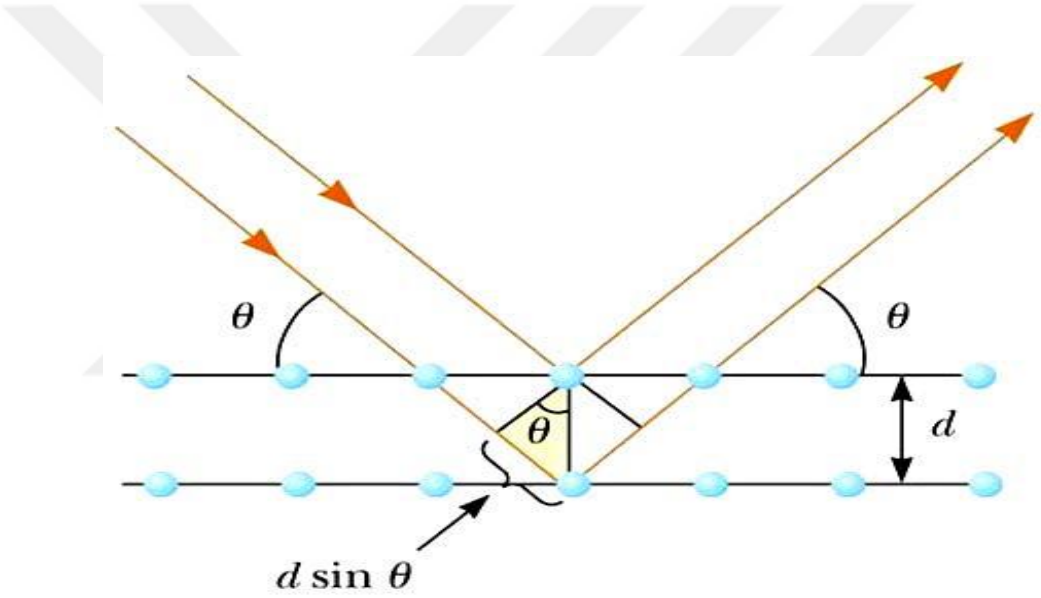
Faz farkı ise;

$$\emptyset_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) S_j \; veya \; \emptyset_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.40)$$

olur [23].

2.4.2. Bragg Kırınım Yasası

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışını kırınımı keşfedilmiştir. Max Von Laue, periyodik bir kristale atomlar arası uzaklık mertebesinde dalga boyuna sahip X-ışını göndermiştir. Kristal X-ışınlarına bir ağ gibi davranmış ve X-ışınlarını kırınıma uğramıştır. Bu şekilde X-ışınlarının dalgalı yapıda olduğu ispatlanmıştır. X-ışını kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçi Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak ta adlandırılır. Bu yöntem X-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar kristal yapıların incelenmesinde önemli yeri vardır.



Şekil 2.15. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması

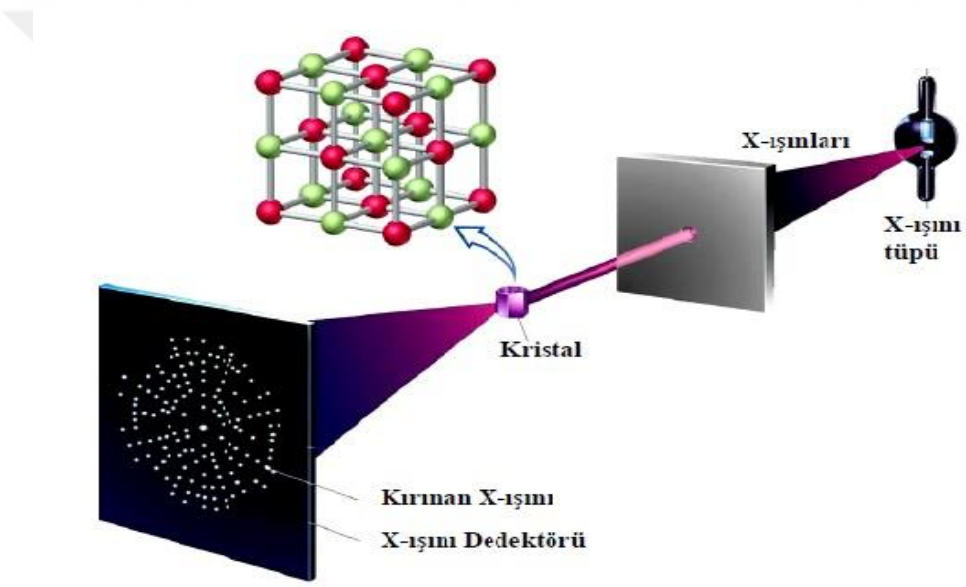
Kristale belli bir açıyla gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomda ışımanın bir kısmı saçılır. Şekildeki iki ardışık düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı; 2dsinθ'dır. Kırınan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

nλ=2dsinΘ (Bragg yasası) (2.41)

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen X-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için $sin\theta$1'den daha büyük olmayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin

düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde $\lambda \leq 2d$ şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılamadığını açıklar [19].

Düzlem aralığı bilinen bir kristal üzerine monokromatik X-ışınları gönderildiğinde, kırınım saçakları incelenerek dalga boyu bulunabilir. X-ışınlarının dalga boyu bilindikten sonra Bragg yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristaller incelenir. Buna X-ışını kristalografisi denir. X-ışını kristalografisi sayesinde DNA molekülünün yapısı belirlenmiştir.



Şekil 2.16. X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım Deseni

2.4.3. Kırınım Şiddetlerinin Toplanması ve Verilerin Düzeltilmesi

Kristalden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti;

$I(hkl) = K.L.P.T.A.E|F[hkl]|^2$

ifadesi ile verilir.

K=Skala faktörü

L=Lorentz faktörü

P=Polarizasyon (Kutuplama) faktörü

T=Debye-Waller Sıcaklık faktörü

A=Soğurma faktörü

E=Sönüm katsayısı

olarak gösterilir.

2.4.3.1. Skala Faktörü (K)

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılmaktadır.

$$I_{hes} = KI_{ölç}$$

$$|F_{hes}|^2 = K|F_{ölç}|^2 \qquad (2.42)$$

Skala faktörü Wilson istatistiği yöntemi ile yaklaşık olarak belirlendikten sonra en küçük kareler artımı sırasında değişken bir parametre olarak işlem görür.

2.4.3.2. Lorentz Faktörü

X-ışını demetine maruz kalan kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit olmayıp, w açısal hızı ile değişir. Bu nedenle ölçülen her bir Bragg yansımasının şiddeti yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundaki kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir. Bu düzeltme katsayısına Lorentz faktörü dener. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişik değerler alır.

$$L = (\sin 2\Theta)^{-1} \qquad (2.43)$$

2.4.3.3. Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları polarize olmayıp, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Polarize olmamış X-ışınları kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra polarize olurlar, polarize olan bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür.

$$P=1/2(1+\cos^2 2\Theta) \qquad (2.44)$$

2.4.3.4. Debye-Waller Sıcaklık faktörü

Kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilmiştir. Oysa gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde, atomlar, sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını, dolayısı ile kırınım desenini, etkiler. Atomların termal hareketleri onların atomik saçılma faktörünü etkileyeceğinden, T sıcaklığında bir atomun atomik saçılma faktörü için,

$$T=e^{-B(\sin^2\Theta)/\lambda^2} \qquad (2.45)$$

B izotropik sıcaklık faktörü olarak bilinir.

$$B = 8\pi^2\overline{u^2} \qquad (2.46)$$

$\overline{u^2}$ atomun denge konumunda itibaren değiştirmesinin karesinin ortalamasıdır.

2.4.3.5. Soğurma Faktörü

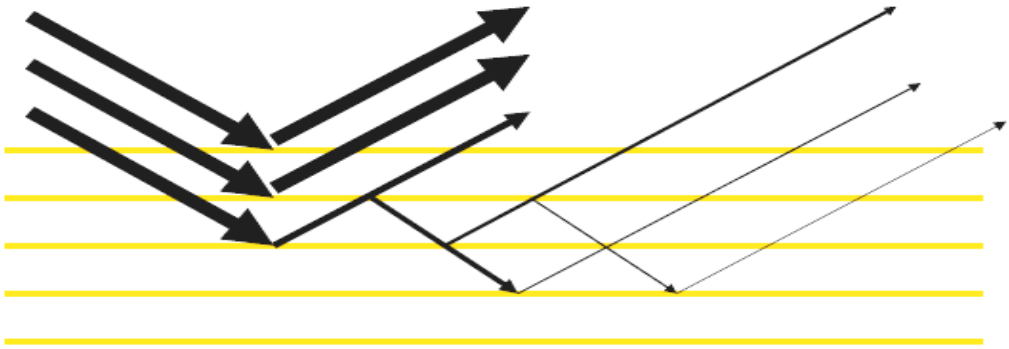
I_0şiddetindeki bir X-ışınları demeti x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasına neden olan soğurma ve saçılmadır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-ışının kristali geçtikten sonraki şiddeti;

$I = I_0 e^{-\mu x}$ (2.47)

ile gösterilir. Burada μ; çizgisel soğurma katsayısı, x; ışınların kristal içinde aldığı yoldur [11].

2.4.3.6. Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltmesi bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır.



Şekil 2.17. Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları

2.4.3.7. Anormal Saçılma Faktörü

Bilindiği gibi elektronlar çekirdeğin çevresinde belirli kuantum durumlarında bulunmakta ve doğal frekanslarında titreşmektedirler. Gelen ışının frekansı bu elektronların frekansına yakın olduğu durumlarda rezonans olayı meydana gelir. Bu durumdaki saçılma anormal saçılma olarak adlandırılır. Yeni saçılma faktörü fa, şöyle ifade edilir;

$f = fa + \Delta f' + if'' = f' + if''$ (2.48)

Δf′ ve f‵saçılma düzeltmelerin gerçek bir sanal kısımları olarak adlandırılır [12].

2.5. Kristal Büyütme Teknikleri

Günümüz teknolojisinde yarıiletkenlerin kullanım alanı çok geniştir. Bu nedenle istenilen tek kristal yapıdaki yarıiletkenlerin elde edilmesine çok önem verilmektedir. Tek kristal yapıdaki malzemeler, modem teknoloji sayesinde çeşitli kristal büyütme yöntemleri ile elde edilir. Kristal büyütme işlemleri çok çeşitlidir. Örneğin külçe büyütme bunlara örnek verilebilir. Bu çalışmada küçle büyütme yöntemlerine yer verilmiştir.

2.5.1. Küçle (Bulk) Kristal Büyütme Teknikleri

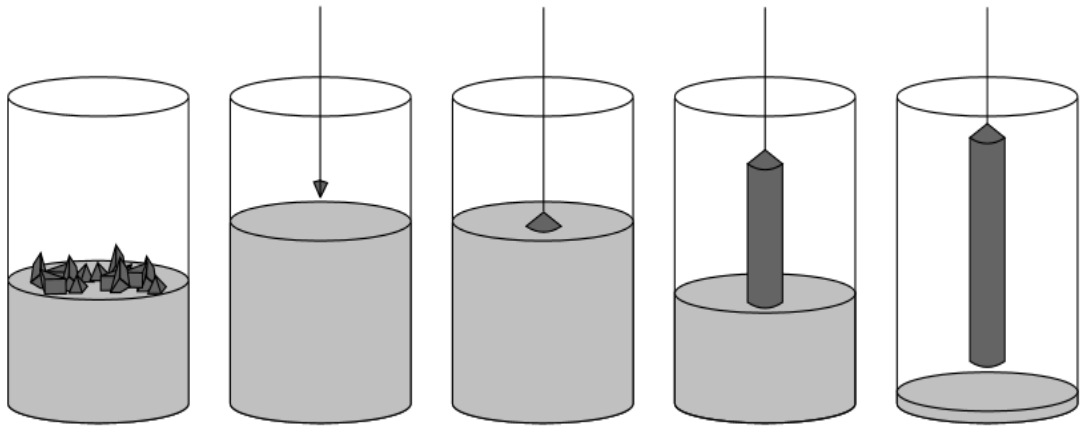
Küçle halinde tek kristaller; eriyik büyültme, çözelti büyütme ve buhardan büyütme teknikleri ile elde edilir .



Şekil 2.18. Külçe kristal büyütme teknikleri [25]

Şekil 2.18'de belirtilmiş yöntemlerden en çok kullanılanı eriyikten tek kristal büyütme tekniğidir [25].

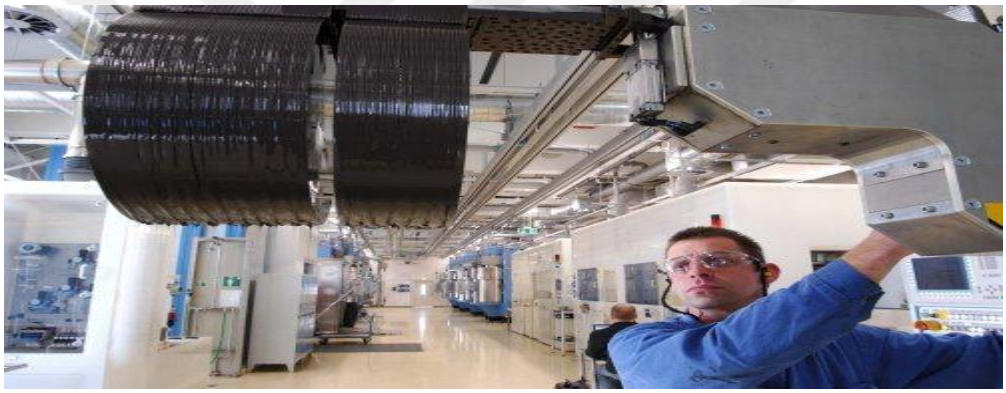
Bunların içinde özellikle ticari amaçlı tek kristal silisyum ve germanyum üretiminde en çok kullanılan yöntem Czochralski tekniğidir [26]. Bu yöntem ile sadece yarıiletkenler değil gümüş ve altın gibi değerli metallerde büyütülür. Çok yüksek saflıkta (yaklaşık milyonda bir safsızlık – kirlilik – atomu içeren) silisyum genellikle kuartz olan bir taşıyıcıda (crucible) eritilir. Eğer n- tipi veya p-tipi silisyum büyütülecekse bu aşamada bor veya fosfor gibi katkı atomları uygun oranda eklenir. Uygun kristal doğrultusunda olan bir silisyum tek kristali (çekirdek olarak adlandırılır) bu eriyik içine daldırılır ve yavaşça döndürülerek aynı anda yukarı çekilir. Bu yöntem ile silindir şeklinde çok büyük tek kristal külçe elde etmek mümkündür. Teknolojide kullanılan silisyum devre levhası (wafer) bu külçelerin ileri teknoloji kullanılarak kesilmesinden elde edilir [27].



Şekil 2.19. Czochralski tekniği [26]



Şekil 2.20. Czochralski tekniği ile büyütülen silisyum külçe [27]



Şekil 2.21. Silisyum külçesinin kesilmesiyle elde edilen silisyum devre levhası [27]

2.5.2. Bridgman Stockbarber Tekniği

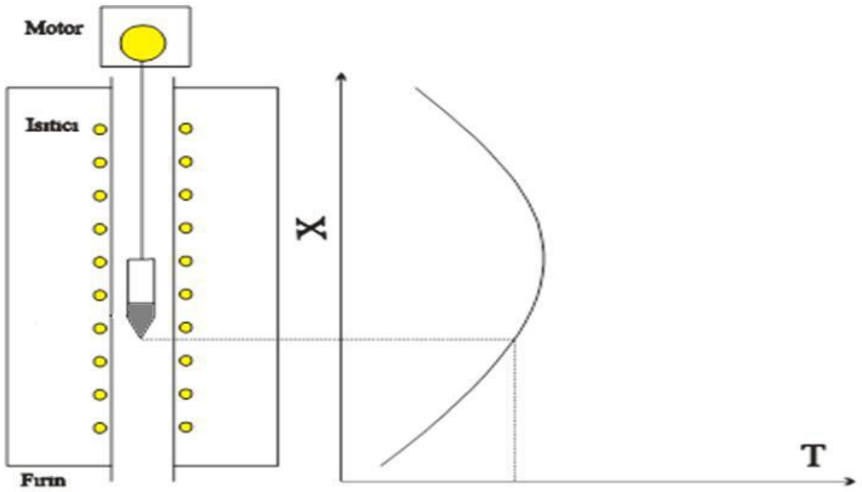
Bridgman tekniğinde kristal, bir fırın içinde büyütülür. Kristalin büyüme yönü sıcaklığın negatif gradyenti ile aynı yönde olacak şekilde belirlenir. Bu yönteme göre Eriyik halde bulunan kristal katılaştırılırken yatay katı sıvı ara yüzeyi, düşey doğrultuda hareket ettirilir. Fırına yerleştirilen konik sivri uçlu taşıyıcı aşağı yönde indirilir. Bu uç ilk soğumaya başlayan yer olduğundan büyütme işleminde çekirdek görevi yapar. Bu sırada katı sıvı ara yüzeyi, sıcaklığa bağlı olarak kontrollü bir

şekilde yer değiştirir. Böylelikle eriyik halde bulunan kristal katılaşarak büyütülmüş olur [25].

Bridgman tekniğinde farklı yöntemlerle kristal büyütülebilir. Örneğin; fırın sabit tutularak kristal taşıyıcı hareket ettirilebilir, kristal taşıyıcı sabit tutarak fırın hareket ettirilebilir veya herhangi bir mekanik hareket olmadan sadece sıcaklık değiştirilebilir. Bunların hepsi üç temel prensibe göre uygulanır. Bunlar; yatay, dikey ve iki bölgeli Bridgman teknikleridir. Bu çalışmada dikey Bridgman Stockbarber tekniği ile tek kristal elde edilmiştir.

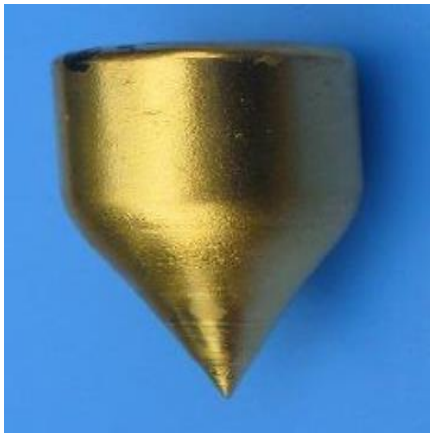
Bu teknikte öncelikle tek kristal haline getirilecek malzeme vakumlanmış genellikle kuartz olan bir taşıyıcı içine konulur. Bu taşıyıcı, fırın içinde malzemenin eriyebileceği mümkün sıcaklıkta sabit tutulur. Taşıyıcı kuartz dışında Pyrex, alümina veya grafit malzemelerden yapılabilir. Kuartz (erime noktası yaklaşık 1700℃ olduğundan) 1200℃ civarındaki sıcaklıklara kadar taşıyıcı olarak kullanılabilir. Kuartzdan yapılmış taşıyıcının içine malzeme konulmadan önce temizlenmelidir. Kuartz yüzeyinde bulunan yağ ve tozları temizlemek için deterjan ile yıkamak yeterlidir. Fakat yüzeyin içine işlemiş inorganik maddeler için HF içeren asitler (HF-HNO3 ve HF-HCL) kullanılır. Yüzeyde oluşan asit izleri ise aseton gibi saf uçucu organik çözücüler ile yıkanıp; kurutularak yok edilir. Daha sonra taşıyıcı vakumlanıp; yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak organik çözücülerden de arındırılarak kullanıma hazırlanır [28,29].

Şekil 2.21’ de bir fırının derinliğe bağlı sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Bu şekilde gösterildiği gibi, alt ucu koni şeklinde olan ampul içinde kristalleştirilecek malzeme bulunmaktadır. Bu ampul fırının en yüksek sıcaklık bölgesinde; yani erime noktadan daha yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak 48 saat bekletilir. Böylelikle, malzemenin homojen eriyik hale getirilmesi sağlanır. Daha sonra çok düşük hızlarla (0,05 cm/h civarında) düşey aşağı salınan malzeme soğuk ortama girerek; ampulün alt ucundan kristalleşmeye başlar.



Şekil 2.22. Fırın- Fırının derinliğine bağlı sıcaklık grafiği

Kristalleşme süresinde kristal kusurlarını minimuma indirmek için; katı sıvı ara yüzeyinin yatay olmasına, sistemin titreşimden korunmasına ve fırın içinde hava akımının olmamasına dikkat edilmelidir. Bridgman Stockbarber tekniği ile büyütülmüş tipik bir külçe Şekil 2.22'de gösterilmektedir [29].



Şekil 2.23. Bridgman-Stockbarber tekniği ile büyütülmüş bir altın külçe [29]

2.6. Kristal Yapı Analizi

Tek kristal yapı analizi, numune kristalin tek kristal difraktometreye yerleştirilip, kırınım şiddet verilerinin toplanması ile başlar. Kristal yapı analizi temel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. İlki; kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanları SHELXS-97(1) ve SHELXL-97(2)'dir. Diğer temel kristal yapı analizi programlarında olduğu gibi, bu programlar da kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, matematiksel yaklaşımlarla, kristal yapıyı çözüp, arıtımını sağlar.

2.6.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları

Kristal yapı çözünüşlerinde kullanılan çeşitli programlar gibi, SHELXS-97(1) programı tek kristal difraktometre sonuçlarını kullanarak, kristal yapıyı doğrudan veya Patterson(27) yöntemleriyle çözer, Fortran-77 programlama dilinde yazılmış SHELXL-97 programı ise SHELXS-97 programından elde edilen atomik parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtır. Bu programların çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren, 'hkl' uzantılı bir dosya ile komut deyimlerini içeren 'ins' uzantılı bir dosya gerekmektedir [30].

2.6.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97 program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılır[30]. Kristal yapı çözümünde en çok kullanılan "Patterson Tekniği" ve "Doğrudan Yöntemler" SHELXS-97 yapı çözümünün temelini oluşturur. Patterson Tekniği genellikle içerisinde en az bir ağır atomdan oluşan yapılarda kullanılmaktadır.

SHELXS-97 programının çalıştırılması için, aşağıda detaylı olarak verilmiş olan komutların bazılarından oluşan ve dosya ismi uzantısı INS olan bir metin dosyası ile içeriği aşağıda verilmiş olan HKL uzantılı dosyaya ihtiyaç duyulmaktadır.

SHELXS-97 programının çalıştırılması için komut satırına 'SHELXS dosyaismi' yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır. Bu komut, "dosyaismi.HKL" dosyasının içerisindeki yansıma verilerini kullanarak, "dosyaismi.INS" dosyasında bulunan kristal verileri ve komutlar doğrultusunda kristal yapı çözümünü gerçekleştirir [30].

2.6.3. "Dosyaismi.HKL" Dosyası ve İçeriği

Kristal yapı analizinde yapı çözümü öncesi, tek kristal difraktometresinden toplanan yansıma verilerinin bulunduğu "dosyaismi.HKL" dosyası içerisinde yer alır.
Bu dosya içerisinde; sırasıyla h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti (F) ve bu yansıma şiddetinin standart sapması (σ(F)) bulunmaktadır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. "dosyaismi.HKL" Örnek Dosya İçeriği

h	**K**	**l**	**F**	**σF**
2	0	0	1936.11	78.19
-2	0	0	1988.60	78.29
3	0	0	176.18	9.10
-3	0	0	167.88	9.10
-4	0	0	1218.18	50.19
5	0	0	156.98	11.60
-5	0	0	136.29	11.30

Bu dosya içeriğinde bulunan şiddet verileri ve standart sapmaları, ham verilerdir. Kristal yapı çözümünde ve arıtımında bu veriler üzerinde çeşitli düzeltmeler yapılmalıdır [30].

2.6.4. "Dosyaismi. İNS" Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97 ile yapı çözümü ve SHELXL-97 ile yapı arıtımı esnasında kullanılan "dosyaismi.INS" dosyası içerisinde yapı çözümü ve arıtımı için kullanılan değişik komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97 ile kristal yapı çözümü sırasında kullanılan ve "dosyaismi.INS" dosyası içerisinde bulunan komutlar şunlardır;

* TITL [Başlık] : Başlık vermek için veya açıklayıcı bilgi yazmak için kullanılır. En fazla 76 karakter uzunlukta olabilir.

* CELL [λ a b c α β γ] : Sırasıyla, tek kristal difraktometresinde, veri toplama esnasında kullanılan X-Işını dalgaboyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α, β ve γ) bilgileri bulunur. Bu değerler angström ve derece cinsindendir.

* ZERR [z σa σb σc σα σβ σγ] : Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur.

* LATT [N] : Belirtilen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını belirtmek için kullanılır. N'in aldığı değerler ve anlamları aşağıdaki gibidir.

N= 1 için Basit Yapı (P tipi)
N= 2 için Hacim Merkezli Yapı (I Tipi)
N= 3 için Rombohedral Yapı
N= 4 için Yüzey Merkezli Yapı (F tipi)
N = 5 için A Yüzey Merkezli Yapı
N = 6 için B Yüzey Merkezli Yapı
N = 7 için C Yüzey Merkezli Yapı

Merkezi simetrik yapılar için, N pozitif, merkezi simetrik olmayan yapılar içinde N negatif değerini almaktadır.

* SYMM [Simetri Operatörleri]: Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır. Her kristalin sahip olduğu, X,Y,Z simetri değerleri buraya yazılmaz. Bu değerler Uluslararası Kristalografi Tablosunda verilmektedir.

* SFAC [Elementler] : Kristal yapı içerisinde bulunan atomların çeşitleri belirtilir. Periyodik cetvelde bulunan ilk 94 atom tanımlıdır. Organik yapılar için SFAC karakteri C ve H olmalıdır.

* UNIT [Sayılar] : SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede bulundukları sayı (yani Z değeri ile) ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.

* TREF : Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.

* PATT : Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu (ağır atomlar için kullanılan) uygulamaktadır.

* HKLF [4 veya 3] : X-Işınları tek kristal difraktometresinden elde edilen yansıma şiddetinin F^2 veya F olarak seçilmesini sağlar. F^2, yansıma şiddetinin karesidir ve "HKLF 4" komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen – (negatif) değer alabilir, "HKLF 3" komutu ile ifade edilir.

* END : Komutlardan oluşan kısmın sona erdiğini ifade eder.

Çizelge 2.4. SHELXS öncesi, “dosyaismi.INS” içeriği

```
TITL        JAMİLA
CELL        0.71073   7.0285  10.4494  23.8742   90.000   91.938   90.000
ZERR        2.000   0.0007   0.0010   0.0024    0.000    0.004    0.000
LATT        -1
SYMM        -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC        C  H  B  F  Cu N  O
UNIT        84  48  4  16  2  4 2
TREF
TEMP        -50
WGHT        0.100000   0.000000
FVAR        0.345000
HKLF        4
END
```

Çizelge 2.5’deki komutlardan oluşan “dosyaismi.INS” dosyası, içerisinde “dosyaismi.HKL” , SHELXS.EXE ve SHELXL.EXE dosyaları da bulunan bir dizin içerisinde ;

‘SHELXS.dosyaismi’

satırı komut olarak yazılarak yapı çözme programı ENTER veya RETURN tuşuna basılarak başlatılır. Bu komut çalıştırıldıktan sonra, içerikleri aşağıda detaylı olarak verilen “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları çıktı olarak elde edilir. Elde edilen bu dosyalardan “dosyaismi.RES ” dosyasında, komutların yanı sıra, sırasıyla, atom cinsi, SFAC sıra numarası, x, y ve z koordinatları, konum işgal parametresi (sof) ve U11, U22, U33, U23, U13 ve U12 atomik ısısal koordinat değerleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.5. SHELXS-97 Sonrası "dosyaismi.RES" İçeriği

```
TITL JAMİLA
CELL  0.71073   7.0285  10.4494  23.8742   90.000   91.938   90.000
ZERR    2.000   0.0007   0.0010   0.0024    0.000    0.004    0.000
LATT 1
SFAC     C  H  B  F  Cu N  O
UNIT      84  48  4  16  2  4 2
TEMP     -50
L.S. 6
BOND
FMAP          2
ACTA
PLAN 20
FVAR      0.32542
CU1   5    0.114435    0.045568    0.354732    11.00000    0.03175    0.02533 =
      0.01924   -0.00171   -0.00082    0.00298
N1    6    0.208635   -0.080348    0.412623    11.00000    0.02439    0.02528 =
      0.03209   -0.00128   -0.00241    0.00208
N2    6    0.141568    0.167020    0.418643    11.00000    0.02727    0.02503 =
      0.02590   -0.00436    0.00152   -0.00576
CU2   5   -0.385543    0.449774    0.341920    11.00000    0.08712    0.08778 =
      0.08648    0.01007    0.00406    0.00294
O1    7    0.066666   -0.092957    0.300311    11.00000    0.06038    0.03618 =
      0.03038   -0.01241   -0.00363   -0.00312
REM  KU01
REM R1 =  0.1604 for   3154 Fo > 4sig(Fo)  and  0.1944 for all   4342 data
REM    245 parameters refined using      0 restraints
End
```

SHELXS komutu sonrası oluşan bir diğer dosya olan "dosyaismi.LST" dosyasında ise, birim hücre parametreleri, atomların x,y ve z koordinatları, bağ açıları, bağ uzunlukları ve programın her basamağında yapılan işlemler ve bu işlemler sonucu elde edilen değerler bulunmaktadır. İlk basamak olan SHELXS programının çalıştırılmasından sonra elde edilen dosyalardaki değerler kullanılarak, artık yapı arıtımına geçilmelidir [30].

2.6.5. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtımı

Doğrudan yöntemler, bazı faz bağıntıları yardımı ile, şiddet verilerinden 'doğudan', matematiksel yollarla, ϕ_{hkl} fazlarını hesaplamaya çalışır.

Özetle bu yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların, yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa, sonuca o denli kolay ulaşılır. Daha sonraki adımda, birkaç uygun yansıma seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta, elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Genelde, başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz kümesinin elde edilmesi sağlanabilir [31].

SHELXS-97 alt programı ile kristal yapı kabaca çözüldükten sonra, bu alt programın ürünleri olan “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları ve içerikleri kullanılarak kristal yapı arıtımına geçilir. SHELXL-97 alt programı çalıştırılmadan önce, “dosyaismi.RES” dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak “dosyaismi1.INS ” gibi yeni bir isimli dosya oluşturulur. SHELXS-97 ’de kullanılan komutlara ek olarak aşağıda detayları verilen bazı komutlar ile birlikte SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımına geçilir. Kristal yapı arıtımı sadece bir basamaktan oluşmaz. Her basamak sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-97 ’de kullanılan komutlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Bu komutlardan bazıları SHELXS-97’de açıklandığı için geriye kalan komutlar açıklanacaktır [31].

* L.S. [N]: En küçük kareler yöntemi ile kristal yapı en uygun hale getirilir. En küçük kareler yönteminde önerilen yapı ile, deneysel olarak elde edilen elektron yoğunlukları karşılaştırılarak deneyden elde edilen uygun yapı bulunmaya çalışılır. Bu komut, en küçük kareler yöntemindeki işlem sayısını göstermektedir.

* PLAN [N] : Bu komut, her basamak sonrası, elektron yoğunluklarına göre bir liste hazırlanmasını sağlar. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerlerine göre, daha önceki basamaklarda belirlenemeyen atomlar belirlenebilir. Bu elektron

yoğunlukları Fourier metodu ile belirlenir. N sayısı, belirlenmiş olan elektron yoğunluklarının kaç tanesinin listeleneceğini gösterir.

* FMAP [N] : Bu komut sayesinde Fourier metodu uygulanır.

* OMIT [S] : Verilen bir s katsayısı ile F > s σ(F) şartını sağlayan yansımaların kullanılmasını sağlar.

* INIT : Bu aşamanın amacı kendiliğinden var olan faz setlerini beslemektir. Programa INIT komutu girilmezse kendi faz kümelerinin oluşturur.

* PHAN : Kaç tane faz seçileceğini gösterir. 10 döngü sonucunda seçtiği fazları arıtıp en uygun değerleri bulmaya çalışıyor.

* MORE : Fazla bilgilerinin çıktı dosyasına eklenmesini sağlar.

* TIME : İşin başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar.

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, yukarıda belirtilen komutların yanı sıra, kristal yapının özelliklerine bağlı olarak bazı özel komutlarda bulunmaktadır. Bu komutlar tez çalışması sırasında karşılaşıldığında detaylı olarak açıklanacaktır.

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve bir sonraki basamakta bu değerlere göre strateji incelenmeli veya uygun değerler elde edildiğinde ise yapı arıtımı sonlandırılmalıdır. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda açıklanmıştır [31].

2.6.6. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri (R , wR ve GOOF)

R ve wR en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtımı sonrası elde edilen yapının, deneysel olarak X-Işını kırınım şiddet verileri ile elde

edilen ve elektron yoğunluğu ile belirlenen yapıya olan uygunluğunu ifade ederler. Bu değerlerin ideal olarak 0,0 a eşit olması gerekmektedir. Fakat, hiçbir zaman deneysel çalışmalardan dolayı sıfır olamaz. Uluslararası ve kristalografi konulu bilimsel dergilerde, bu değerlerin kabul edilebilirlik değeri maksimum 10,0'dır. GOOF değeri, İngilizce "Goodness of Fit" ifadesinin kısaltımıdır ve "Uygunluk Kalitesi" olarak çevrilebilir. Kristal yapı arıtımı esnasında çalışılan her basamak sonrası, elde edilen yapının deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğu ile olan uyumunu gösteren başka bir değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olması istenilir [31].

2.6.7. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri

Kristal yapı arıtımı esnasında her basamak sonrasında, "dosyaismi.RES" dosyası içerisinde, Q ile ifade edilen ve elektron yoğunlukları verilen potansiyel atomların bir listesi bulunmaktadır. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerleri 0,9 ve çok yakın civarında olmalıdır. Bu değer, elektron yoğunluğunu verdiği için, bu değerin yüksek çıkması demek, H (hidrojen) atomu dışında tanımlanmamış başka bir atomu belirtmektedir. Dolayısı ile verilen listede belirtilen elektron yoğunluğu değerleri yaklaşık olarak 0,9 civarında olmalıdır.

Her atomun bulunduğu çevreye bağlı olarak, ısıdan dolayı titreştiği bilinmektedir. Her atom kendine has olarak bu titreşimi gerçekleştirir. Kristal yapı arıtımı sırasında, özellikle yakın atom numarasına sahip atomlar, yapıda yanlış yerleştirilmiş ise, ona ait ısısal titreşimin diğerlerinden çok farklı olduğu görülebilir [31].

2.7. Kristallerin Manyetik Özellikleri Ölçme Yöntemlerinden Bazıları

2.7.1. Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi

Katıların manyetizmalarının manyetik dipollerden ileri gelir. Bu dipoller ya maddenin içinde mevcuttur veya manyetik alandan dolayı ileri gelmektedir.

Bu ifadeye göre maddenin içindeki boşluk alanı (H) ye ek olarak manyetizasyon (M) vardır. M her birim hacim için dipol momentlerinin toplam tesirini tarif eder, 4π faktörü ile belirtilmiş olup,

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}\vec{B} = \mu\vec{H} \tag{2.49}$$

ifadelerinden

$$\vec{M} = \mathcal{X}\vec{H}$$

$$\mathcal{X} = \frac{\mu-1}{4\pi} \tag{2.50}$$

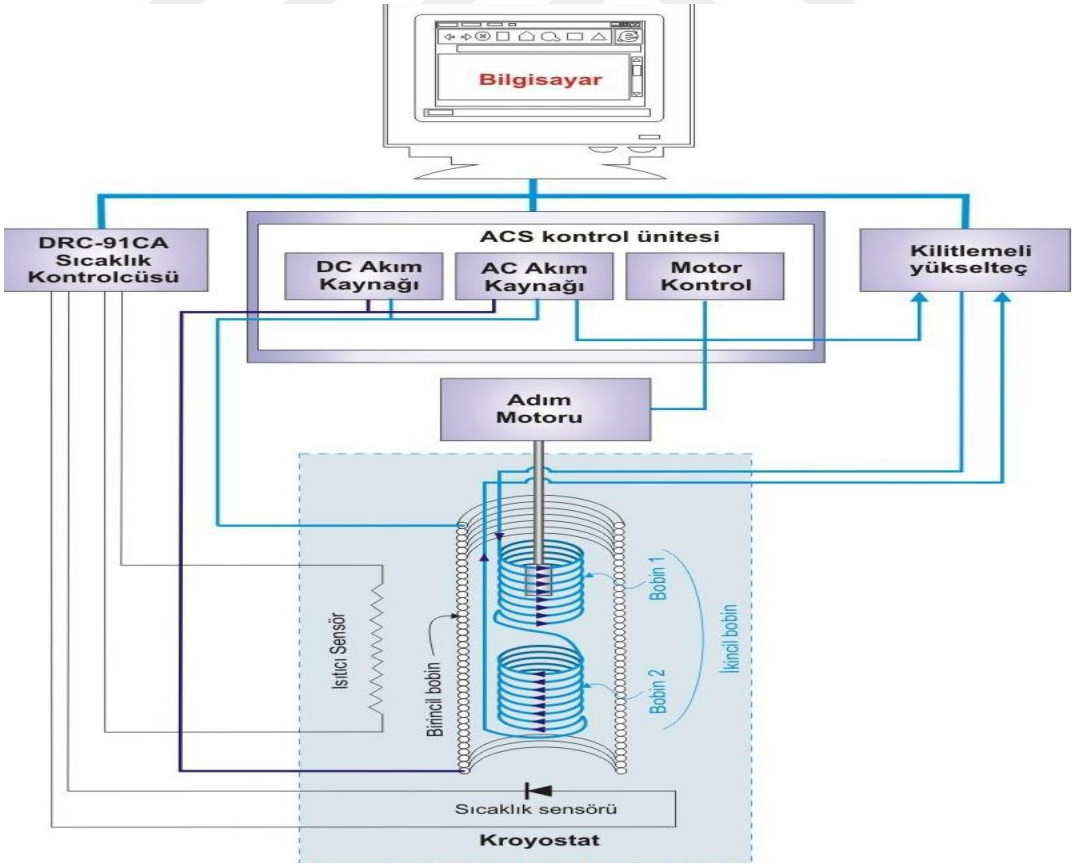
formüle göre manyetizasyon alan kuvvetiyle aynı yönde olmalıdır. Anizotropik kristallerde bu kural tam olarak geçerli değildir. Burada $\mathcal{X}$ öyle bir tensör olmalı ki bu tensörün M' ye bağlılığı bozulmamalıdır.

Alınganlığı ölçmek için daima düzgün manyetik alan kullanılmalıdır. Çünkü alan şiddeti kendi alanının tatmin etmesi gibi sınır şartları katının iç kısmında ve yüzeyinde bozulmuştur. Sadece elipsoid şeklinde olan katılar bir düzgün alan yapabilse de bu iç kısımlar için geçerli değildir. O halde şekillendirilmiş olan katılar genellikle ölçümler için kullanılır [32].

Bu tezde kristallerin manyetik özelliği, Ankara Üniversitesi Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma merkezinde AC Susceptometer (Lake Shore 7130) cihazında Manyetik Alınganlık Ölçümleri alınarak yapılmıştır.AC Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi Şekil 2.23'de ve şematik gösterimi Şekil 2.24'de verilmektedir.



Şekil 2.24. AC Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi



Şekil 2.25. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi [33]

AC manyetik alınganlık sistem, karşılıklı indüktans tekniğine dayanmaktadır. Kullanılan bobin sistemi eş eksenli iç içe geçmiş bobinlerden oluşmaktadır. Dıştaki bobine birincil bobin ve birincil bobinin içinde birbirine seri olarak bağlanmış iki tane özdeş ve ters sarımlı bobinden oluşan ikincil bobin bulunmaktadır. Yalnızca malzemeden kaynaklanan indüklenmiş gerilim değerinin okunabilmesi için bu bobinler birbirlerine özdeş ve ters sarımlıdırlar(Şekil 2.25).

Bazı paramanyetik ve diyamanyetik cisimlerin 300 K'deki manyetik alınganlık sabitleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6. Bazı paramanyetik ve diyamanyetik cisimlerin 300 K'deki manyetik alınganlık sabitleri [34]

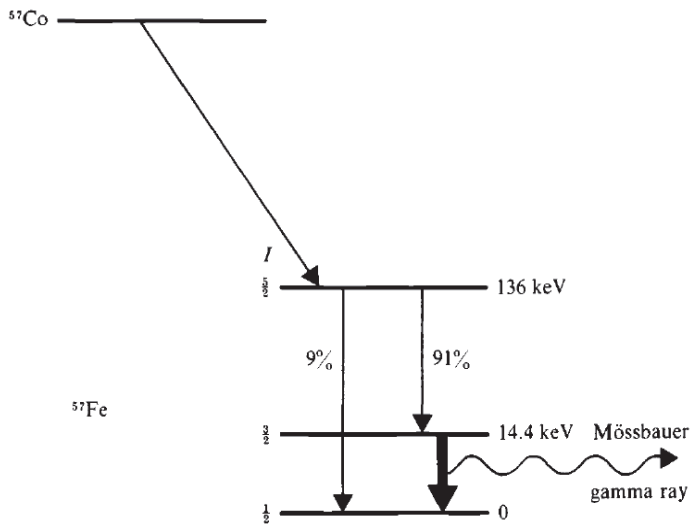
Paramanyetik cisim	χ	Diyamanyetik cisim	χ
Alüminyum	$2{,}3\times10^{-5}$	bizmut	$-1{,}66\times10^{-5}$
Kalsiyum	$1{,}9\times10^{-5}$	bakır	$-9{,}8\times10^{-6}$
Krom	$2{,}7\times10^{-4}$	elmas	$-2{,}2\times10^{-5}$
Lityum	$2{,}1\times10^{-5}$	altın	$-3{,}6\times10^{-5}$
Magnezyum	$1{,}2\times10^{-5}$	kurşun	$-1{,}7\times10^{-5}$
Nayobiyum	$2{,}6\times10^{-4}$	cıva	$-2{,}9\times10^{-5}$
Oksijen	$2{,}1\times10^{-6}$	azot	$-5{,}0\times10^{-9}$
Platin	$2{,}9\times10^{-4}$	gümüş	$-2{,}6\times10^{-5}$
Tungsten	$6{,}8\times10^{-5}$	Silisyum	$-4{,}2\times10^{-6}$
		Buz	$-1{,}66\times10^{-5}$

2.7.2. Mössbauer Spektroskopisi Yöntemi

Alman fizikçi R. L. Mössbauer, 1957'de tarafından keşfedilen Mössbauer olayı kristal örgü içerisindeki bir çekirdek tarafından enerji kaybı olmaksızın γ(gama) fotonu salınması alayı olarak bilinir [35]. Mössbauer spektroskopisi, bazı elementlerin atomlarının fiziksel ve kimyasal durumlarını oldukça hassas şekilde açıklayan bir tekniktir. Mössbauer izotopu olan ${}^{57}_{27}\mathrm{Co}$; ${}^{57}_{26}\mathrm{Fe}$'in bir elektron yakalaması ile oluşur. Bu durumda reaksiyon;

$$ {}^{57}_{27}\mathrm{Co} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{57}_{26}\mathrm{Fe} \qquad (2.51) $$

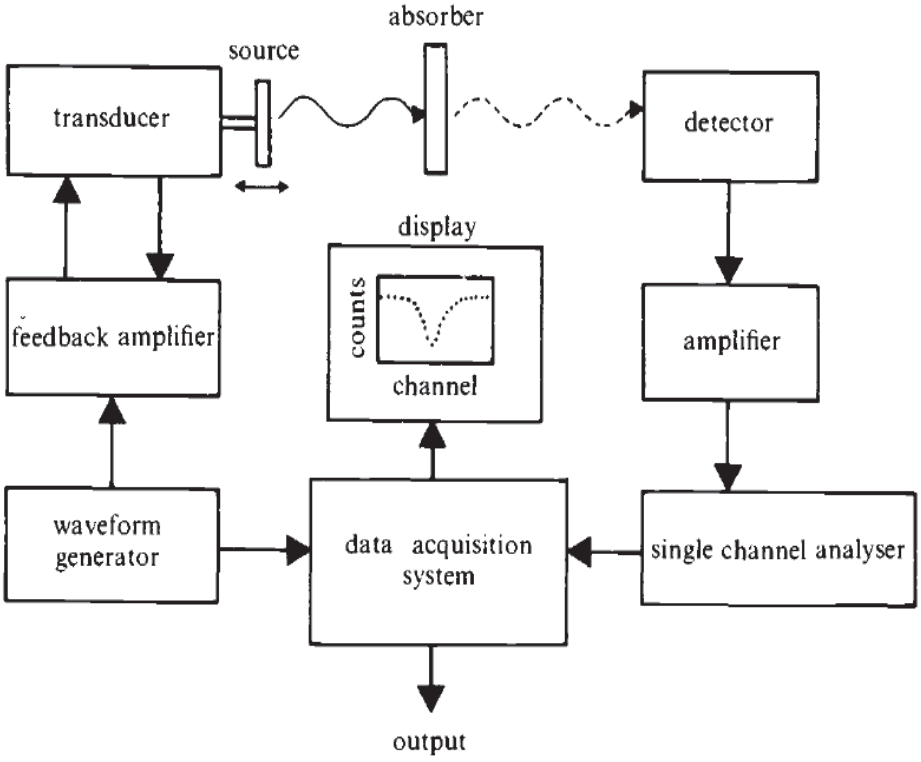
olur. Bu durumda ayrılmış halde bulunan ${}^{57}\mathrm{Fe}$'nin taban duruma geçerken yaydığı 14.4 KeV'luk gama ışınımı Mössbauer olayında kullanılır.



Şekil 2.26. Radyoaktif ${}^{57}\mathrm{Co}$ izotopunun, kararlı ${}^{57}\mathrm{Fe}$ izotopuna bozunma şeması

Genel bir mössbauer deneyi yapmak için, radyoaktif bir kaynak, bir soğurucu ve soğurucudan geçen gama ışınlarını sayan bir sayaca ihtiyaç vardır ayrıca kaynak ile soğurucu arasındaki bağıl hızı sağlamak için bir düzeneğe ihtiyaç vardır. Mössbauer düzeneğinin çalışma prensibi; Radyoaktif kaynaktan yayınlanan belirli bir gama ışınımının önüne bir soğurucu yerleştirilir. Soğurucudan geçen gama ışınları

düzenekte bulunan sayaca gelir. Sayaca gelen gama ışınları sayaçta bazı akmalar oluşturur. Gelen akmalar bir çizgisel şiddetlendirici ile çift kutuplu hale gelerek kanal analizatörüne iletilir. Bu analizatör, her biri farklı enerjilere karşılık gelen atmaları farklı kanallara yerleştirir ve böylece simetrik spektrumlar gözlenebilir. Mössbauer düzeneğinin çalışma prensibi Şekil 2.26'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Şematik olarak bir Mössbauer düzeneğinin gösterimi

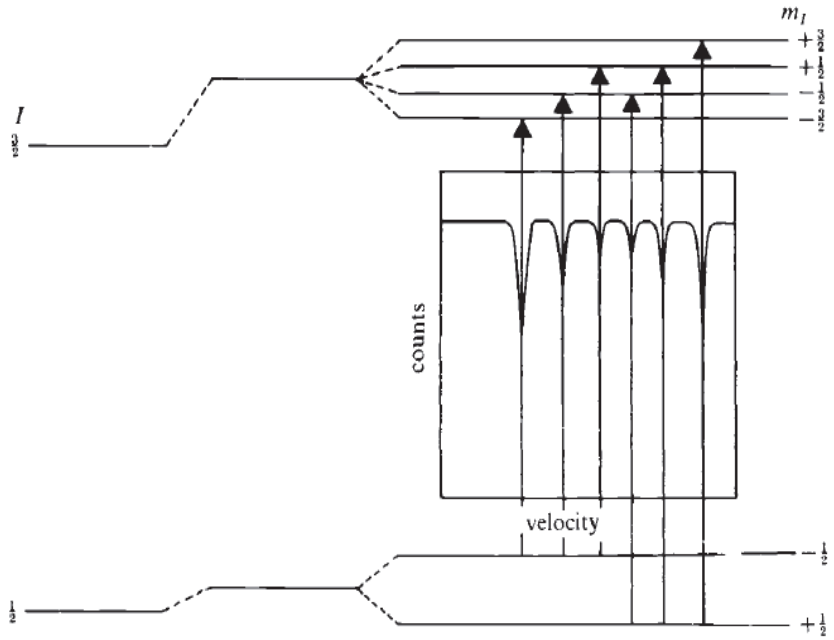
Bir atomun kimyasal değerliğinin değişmesi sonucunda bu atom s-elektron yoğunluğunun da değişeceği gerçektir [36]. İşte bu sebepten sıfırdan farklı bir değerlikte olan çekirdeği ile onun s-elektronları arasındaki Coulomp çekim kuvveti etkileşmesi sonucu atomun çekirdek enerji seviyeleri ile bir değişime uğrar bu olay Mössbauer spektrumunda izomer kayma olarak kendini gösterir. İzomer kaymanın değeri;

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \quad \frac{\sigma R}{R} \quad \left[|\psi(0)|^2 \text{sogurucu} - |\psi(0)|^2 \text{kaynak} \right] \tag{2.52}$$

ile verilir. Bu eşitlik iki çarpmadan meydana gelmiştir. Birinci durum nükleer parametreleri içerir özellikle uyarılmış durum ile temel durum arasındaki izomerik yarıçap farklıdır. İkinci durum çekirdekteki yük yoğunluğunu içerir bu da atomun valans hali ile etkilenen atomik ve kimyasal bir parametredir. İzomer kayma kendini Mössbauer spektrumunda $v = 0$ olması gereken maksimum rezonansta bir kayma olarak kendini gösterir. Mössbauer spektrumunda izomer kayması değerinin ölçülmesi ile Mössbauer izotopunun bağ durumları hakkında çeşitli bilgiler elde edilir [37].

2.7.2.1. Mössbauer Spektrumunun Elde Edilmesi

Demir oda sıcaklığında ferromanyetik olduğu için aynı atomun dış elektronlarının çekirdekte meydana getirdiği $\vec{H}$ manyetik alan şiddeti büyüktür ve Zeeman olayı sonucu çekirdek enerji seviyelerinde yarılma beklenir [36-38]. $\vec{J}$ nin $\vec{H}$ doğrultusundaki izdüşümü m_j'nin aldığı değere göre her enerji seviyesi $2J+1$ sayıda alt seviyeye yarılır. Fe^{57}'de taban durum için $J = 1/2$, 14.4KeV'luk ilk uyarılmış durum için $J = 3/2$ olduğundan dolayı, $\vec{H}$ manyetik alan etkisi ile taban durum 2 seviye ile ilk uyarılmış durum 4 seviyeye yarılacaktır. $\Delta m_j = 0, \pm 1$ seçim kuralı göz önüne alınırsa farklı altı gama geçişi sonucu gama çizgisinin altı bileşene ayrılması beklenir. Fe^{57} beklenen enerji seviyesi yarılmaları sonucunda da Mössbauer spektrumunda çok sayıda çizgi görülür. Şekil 2.27'de Fe^{57} için böyle bir durum sırasında çekirdek seviyelerindeki yarılmalar gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Fe'in nükleer enerji seviyelerinin manyetik alanda yarılmaları ve bu yarılmalara karşılık gelen spektrum çizgileri

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3\ [BF_4]_3\ .2H_2O$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.1.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol (0,194 gr) 1,10 phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) [SigmaAldrich – Cas No: 66-71-7]) 10 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve beherde şeffaf (saydam) rengini almıştır. Yine ısıtılarak 10 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,337 gr) Iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate ($Fe[BF_4]_2.6H_2O$)[CAS: 13877-16-2] çözelti beherde şeffaf rengi aldı. Her iki beherde bulunan çözeltiler karıştırıldığında koyu kırmızı renk aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, 20 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 60 ^{0}C ‘de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzülmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 20 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun tek kristaller elde edilmiştir.

3.1.2. Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3\ .2H_2O$ Tek Kristalinin X-Işınları Tek Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stero mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,30 mm x 0,25 mm x 0,30 mm boyutlarında, prizma şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyonometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kuruması beklenmiştir. Hazırlanan numune kristal X-Işınları tek kristal difraktometresinin, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tümünün üzerinden geçmesini sağlamak için cihazdaki optik ayar bölümünde merkezlendirilmiştir.

Hem numune kristal $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.1.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3\ [BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristalin Ölçüm Verileri

Numune kristalin ölçümleri, Bruker APEX-II CCD tek kristal difraktometesi için yazılmış olan bilgisayar programı 'Bruker APEX2 ile yapılmıştır. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3\ .2H_2O$ kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3\ [BF_4]_3\ .2H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri

Formol Ağırlığı	864.10
Hücre Ölçüm Sıcaklığı	223(2)
Morfolojisi	prizma
Montaj	glass fiber
Pozitif Omega Aralığı	26
Örnekleme Zamznı	20
Numune Kristalin Rengi	kırmızı
Numune Kristalin Boyutları	0.30 x 0,25 x 0,30
Sıfır Nokta Hataları (2 theta)	-.060
Sıfır Noktası Hataları (omega)	-.120
Sıfır Noktası Hataları (chi)	-.030
Sıfır Noktası Hataları (phi)	-.010
Artma İçin Azami 2 theta	155.00
Kristal Ortam Sıcaklığı	223
Kırınım Radyasyon Tipi	MoK\a
Kırınım Radyasyon Kaynağı	fine-focussealedtube
Kırınım Ölçüm Cihaz Tipi	Bruker APEX-II CCD
Kırınım Ölçüm Yöntemi	\f ve \w taramaları
Veri Toplama Programı	Bruker APEX2
Veri Toplama Hızı	4
Kristal Yapı Hücre Arıtım Programı	Bruker SAİNT
Kristal veri azaltma Programı	Bruker SAİNT
Kristal Yapı Çözüm Programı	‘SHELXS-97 (Sheldrick 2008)'
Kristal Yapı Arıtım Programı	'SHELXL- 97 (Sheldrick 2014)'
Moleküler Grafik Hesaplama Programı	Bruker SHELXTL
Kristal Yapı Yayın Malzemesi Programı	Bruker SHELXTL

3.1.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, **.** $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Çizelge 3.2. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve $Å^3$)

a:	36.0663	σa:	0.0293
b:	15.9145	σb:	0.0236
c:	12.0937	σc:	0.0223
α:	90.000	σα:	0.000
β:	102.059	σβ:	0.115
γ:	90.000	σγ:	0.000
V(Hacim):	6788.31	σV:	15.66

b) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan, ϕ (derece) açısı-Şiddet Grafiği.

c) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen F^2 (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri;
Sonuç olarak; veri toplama sonucu elde edilen bu üç önemli parametre, kristal yapı analizini oluşturan yapı çözümü ve arıtımında kullanılmıştır.

3.1.5. Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 . 2H_2O$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ kristali, önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ölçüme hazırlanmış ve ölçüm sırasında ve sonrasında elde edilen sonuçlar detaylı olarak önceki bölümde verilmiştir.

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, APEX-II CCD bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş (SHELXS-97 (Sheldrick 1990) ve Bruker SAINT) programı (SHELXL-97 (Sheldrick 1997) ve Bruker SAINT) ile arıtılmıştır.

3.1.6. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;
Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR-PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır. Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerekmektedir. Başka bir bilgisayar programı olan texsanfor Windows(25) programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri, yapı çözümünde ve arıtımında kullanılacak olan h, k,l düzlemleri ve bunlara ait F^2, σF^2 değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir. Bununla birlikte 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur.

Çizelge 3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL  JAMILA1
CELL  0.71069 36.0663 15.9145 12.0937 90.000 102.059 90.000
ZERR 8 0.0293 0.0236 0.0223 0.0 0.115 0.0
LATT 7
SYMM   -X,   +Y, .50-Z
SFAC C H N O FE B F
UNIT288 208 48 8 8 16 64
TREF
TEMP -50
HKLF 4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-97.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde "SHELXS 1" komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve "1.RES","1.LST" isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, "1.RES" dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli Mercury3.5. (35) bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan demir (Fe) atomunun ve oksijen atomlarından bazılarının yerleri belirlenmiştir. Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenmiş ve yapıyı oluşturan hidrojen atomları hariç diğer atomların (C-Karbon, N-Azot, B-Bor, ve F-Flor) konumları belirlenmiştir. Bu atomlar isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır.

3.1.7. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristalinin Yapı Arıtımı

Kristal yapı çözümü sonucu elde edilen RES uzantılı dosya kullanılıp, içerisine yapı arıtımında kullanılacak olan yeni komutlar eklenerek 2.INS uzantılı yeni bir dosya oluşturulmuştur (Çizelge 3.3). Yapı arıtımının bu basamağında kullanılan BOND komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, WGHT komutu; ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve son olarak

da FVAR komutu; anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmaya yaramaktadır.

Çizelge 3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristali için "2.INS" Dosyası içeriği

```
TITL  JAMILA1
CELL  0.71069 36.0663 15.9145 12.0937 90.000 102.059 90.000
ZERR 8 0.0293 0.0236 0.0223 0.0 0.115 0.0
LATT 7
SYMM    -X,    +Y, .50-Z
SFAC C H N O FE B F
UNIT 288 208 48 8 8 16 64
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP2
PLAN 20
WGHT    0.100000
FVAR      0.16092
FE1   5    0.163332    0.281492    0.535158    11.00000    0.05160
FE2   5    0.093494    0.220607    0.216400    11.00000    0.05079
N1    3    0.130874    0.221896    0.333392    11.00000    0.01626
N2    3    0.129974    0.274077    0.422639    11.00000    0.03428
N3    3    0.138972    0.361638    0.606942    11.00000    0.05211
N5    3    0.115532    0.282930    0.121761    11.00000    0.03827
N6    3    0.045724    0.219384    0.085068    11.00000    0.03487
N7    3    0.145975    0.185818    0.612010    11.00000    0.07269
C8    1    0.234856    0.345523    0.698721    11.00000    0.04229
N9    3    0.181676    0.390523    0.476725    11.00000    0.04715
N10   3    0.106112    0.116580    0.152883    11.00000    0.06268
N11   3    0.189807    0.197427    0.442067    11.00000    0.07923
C12   1    0.068458    0.063190    0.283215    11.00000    0.03159
C13   1    0.161961    0.184454    0.343162    11.00000    0.03543
C14   1    0.198706    0.400176    0.400395    11.00000    0.01974
N15   3    0.081731    0.318016    0.309534    11.00000    0.09230
```

Çizelge 3.4. (Devamı)

```
C21   1   -0.006631   0.251204   -0.103375   11.00000   0.03743
N16   3    0.212598   0.296519    0.684633   11.00000   0.09603
C17   1    0.156973   0.611107    0.540240   11.00000   0.03789
C18   1    0.211626   0.219694    0.764450   11.00000   0.10309
C19   1    0.045369   0.152855    0.382982   11.00000   0.03572
C22   1    0.047871   0.259046   -0.023337   11.00000   0.16997
C23   1    0.097948   0.034947    0.197193   11.00000   0.07266
N25   3    0.063345   0.150263    0.304820   11.00000   0.05487
C27   1    0.207617   0.476311    0.351627   11.00000   0.03301
C29   1    0.096868   0.325963    0.399440   11.00000   0.09293
C32   1    0.165095   0.448222    0.510791   11.00000   0.04205
C33   1    0.015232   0.193655    0.083237   11.00000   0.03379
C37   1    0.122672  -0.044961    0.090804   11.00000   0.03162
C39   1    0.051640  -0.005180    0.328253   11.00000   0.05713
C40   1    0.104540  -0.046991    0.155449   11.00000   0.04826
C41   1   -0.012482   0.208990   -0.025176   11.00000   0.04936
C46   1    0.133196   0.011403    0.038642   11.00000   0.13765
C47   1    0.177003   0.171686    0.712760   11.00000   0.10441
C49   1    0.129155   0.094373    0.054930   11.00000   0.14004
C50   1    0.170401   0.526987    0.480625   11.00000   0.09648
HKLF 4
END
```

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve "SHELXL 2" komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 3" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Kristal yapı arıtımında, X-Işınları ile elde edilen veriler kullanılarak hidrojen atomlarının yerlerinin tespiti zor olmaktadır. Genel olarak, özel hidrojen atomları (hidrojen bağının olabileceği yerler) dışındaki hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmektedir. Bundan dolayı $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak

yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur. Sonra, 4.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 4" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 4.RES ve 4.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu çıktı dosyaları incelenerek $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$.$2H_2O$kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır.

3.1.8. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formol		: $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3$.$2H_2O$	
Kimyasal Formol Ağırlığı		: 864.10	
a:	36.0663	σa:	0.0293
b:	15.9145	σb:	0.0236
c:	12.0937	σc:	0.0223
α:	90.000	σα:	0.000
β:	102.059	σβ:	0.115
γ:	90.000	σγ:	0.000
V(Hacim): 6788.31		σV:	15.66

Çizelge 3.5. (Devamı)

Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sıcaklığı	223(2)
Numune Kristalin Dış Yapısı	prizma
Numune Kristalin Rengi	kırmızı
Numune Kristalin Boyutları (mm)	0,30x0,25x0,30
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multitarama
Kırınım radyasyon Dalga Boyu	0.71069Å
Kırınım radyasyon tipi	MoK \ a
Kırınım radyasyon kaynağı	'fine-focussealedtube'
Kırınım yansıma sayısı	6288
Yansıma eşik ifadesi	>2sigma(I)
Yansıma Sayısı (I > 2σI)	2676
Veri Toplama Programı	BRUKER APEX2
Hücre Arıtma Programı	BRUKER SAINT
Kristal Yapı Çözüm Programı	SHELXS–97
Kristal Yapı Arıtım Programı	SHELXL–97
Kristal Yapı Grafik Programı	Mercury 3.5 (CCDC)
Yapı Çözüm Metodu (hidrojen)	geometrik
Yapı arıtımı (Hidrojenler)	karışık
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	505
$R_{Tüm}$	0.2178
$R_{Büyük}$ (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	0.0973
$R_{wTüm}$ (Ağırlıklı)	0.3684
$R_{wBüyük}$ (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için	0.2931
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	1,153
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	10.053
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	0,190

Çizelge 3.6. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları ($\overset{0}{A}$)

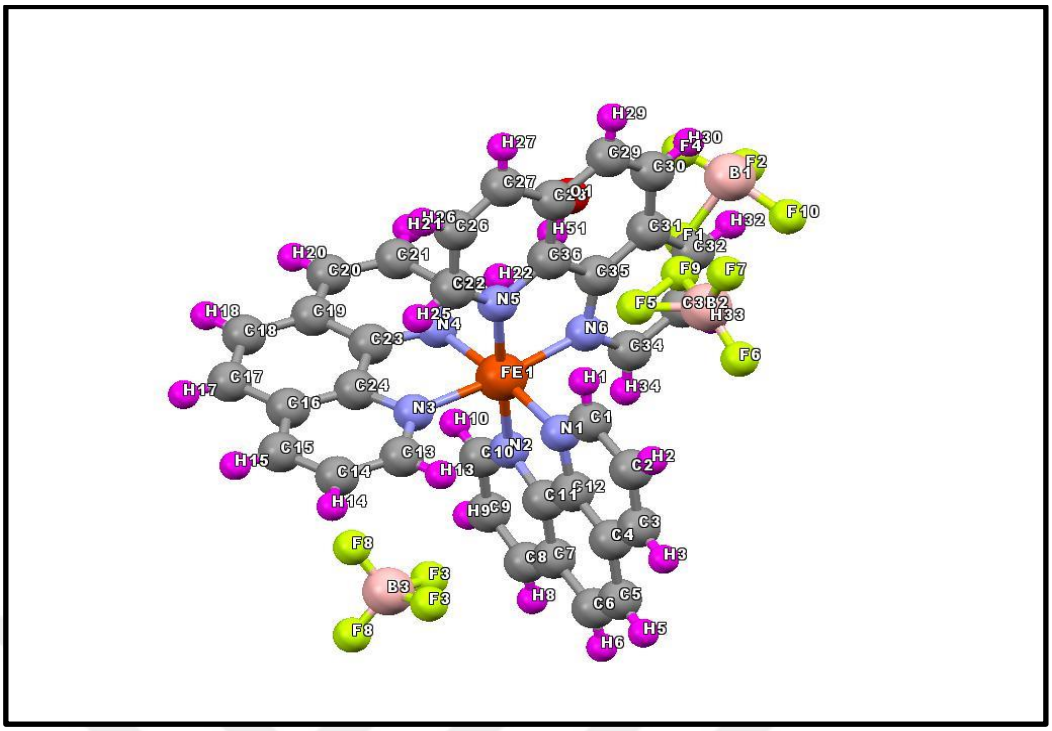
Atom1	Atom2	Bağ Uzunluğu (Angström)
Fe1	N6	1.96(2)
Fe1	N3	1.97(2)
Fe1	N1	1.98(2)
Fe1	N4	1.97(2)
Fe1	N5	1.98(2)
Fe1	N2	1.99(2)
N1	C1	1.31(3)
N1	C12	1.37(3)
N5	C25	1.29(3)
N5	C36	1.38(3)
N3	C24	1.34(3)
N3	C13	1.35(3)
N6	C34	1.34(4)
N6	C35	1.35(3)
N2	C10	1.33(3)
N2	C11	1.35(3)
N4	C23	1.33(3)
N4	C22	1.33(3)
F3	B3	1.23(6)
B2	F6	1.26(7)(2)
B2	F6	1.26(7)
B2	F9	1.29(6)
B2	F5	1.35(9)
B2	F7	1.45(6)

Çizelge 3.7. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açıları ve Standart Sapmaları (°)

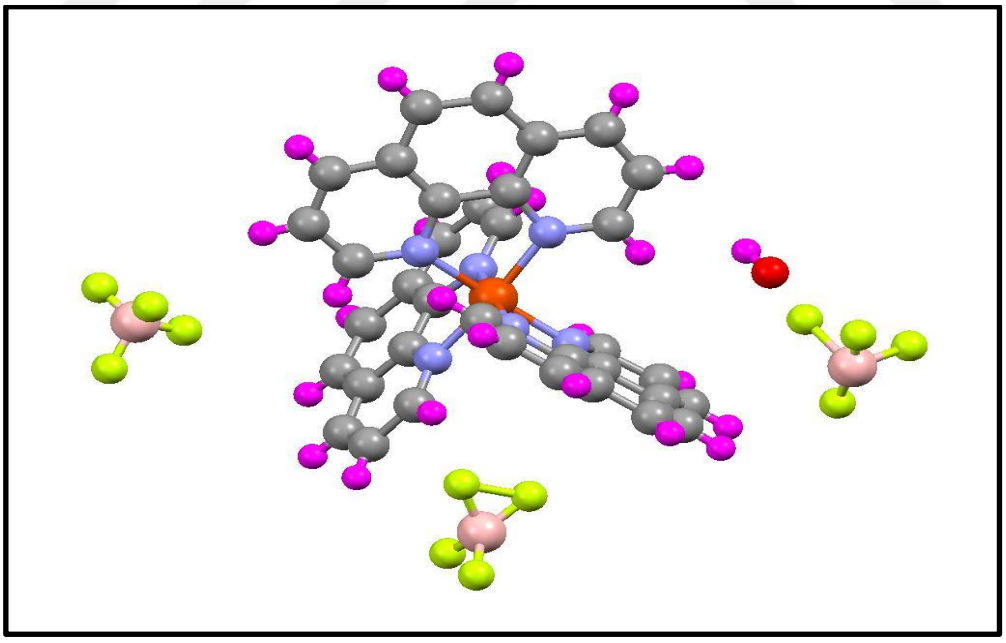
Atom1	Atom2	Atom3	Açı (^{0}) (Derece)
N6	Fe1	N3	174.0(9)
N6	Fe2	N1	90.2(9)
N3	Fe1	N1	93.6(8)
N6	Fe1	N4	94.0(10)
N3	Fe1	N4	82.5(9)
N1	Fe1	N4	174.1(9)
N6	Fe1	N5	83.5(10)
N3	Fe1	N5	91.5(9)
N1	Fe1	N5	96.6(8)
N4	Fe1	N5	88.0(8)
N6	Fe1	N2	94.7(9)
N3	Fe1	N2	90.4(8)
N1	Fe1	N2	82.8(9)
N4	Fe1	N2	92.7(9)
N5	Fe1	N2	178.1(9)
C1	N1	C12	118(2)
C1	N1	Fe1	130.2(18)
C12	N2	Fe1	112.0(17)
C25	N5	C36	117(2)
C25	N5	Fe1	132(2)

Çizelge 3.7. (Devamı)

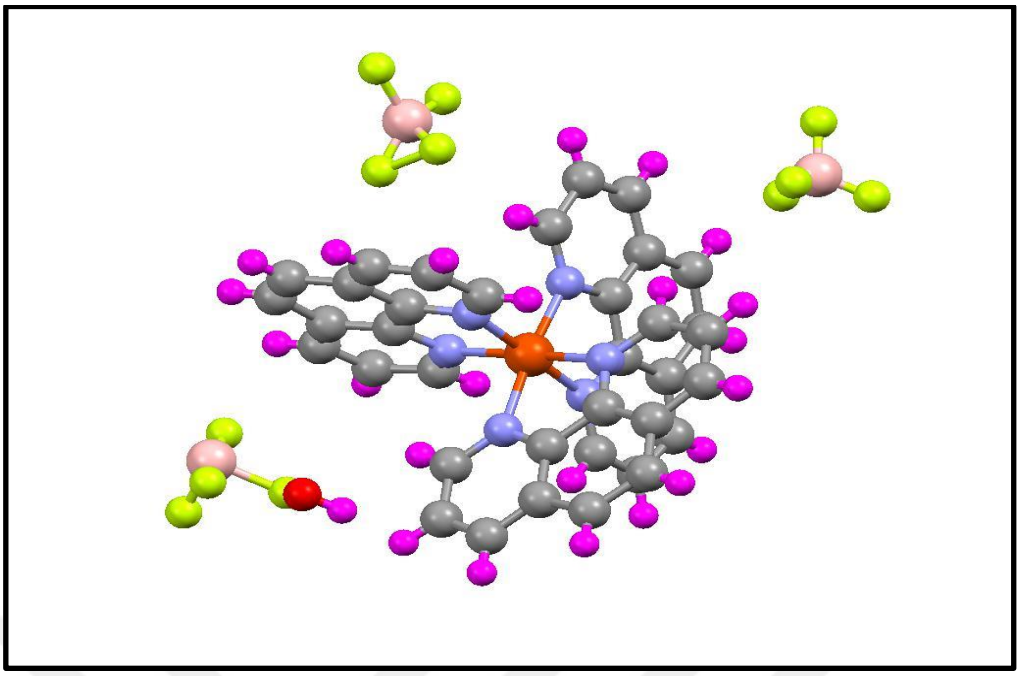
C24	N3	C13	115.(2)
C24	N3	Fe1	113.9(18)
C13	N3	Fe1	130.8(18)
C34	N6	C35	117(3)
C34	N6	Fe1	129(2)
C35	N6	Fe1	113.3(19)
C10	N2	C11	117(2)
C10	N2	Fe1	130(2)
C11	N2	Fe1	112.4(17)
C23	N4	C22	119(2)
C23	N4	Fe1	112.3(16)
C22	N4	Fe1	129(2)
N1	C12	C4	122(3)
N1	C12	C11	116(2)
N2	C11	C7	122(3)
N2	C11	C12	116(2)
N5	C36	C28	122(3)
N5	C36	C35	116(2)
N5	C25	C26	123(3)
N2	C10	C9	123(3)
N4	C23	C19	124(3)
N4	C23	C24	117(2)
N1	C1	C2	122(3)



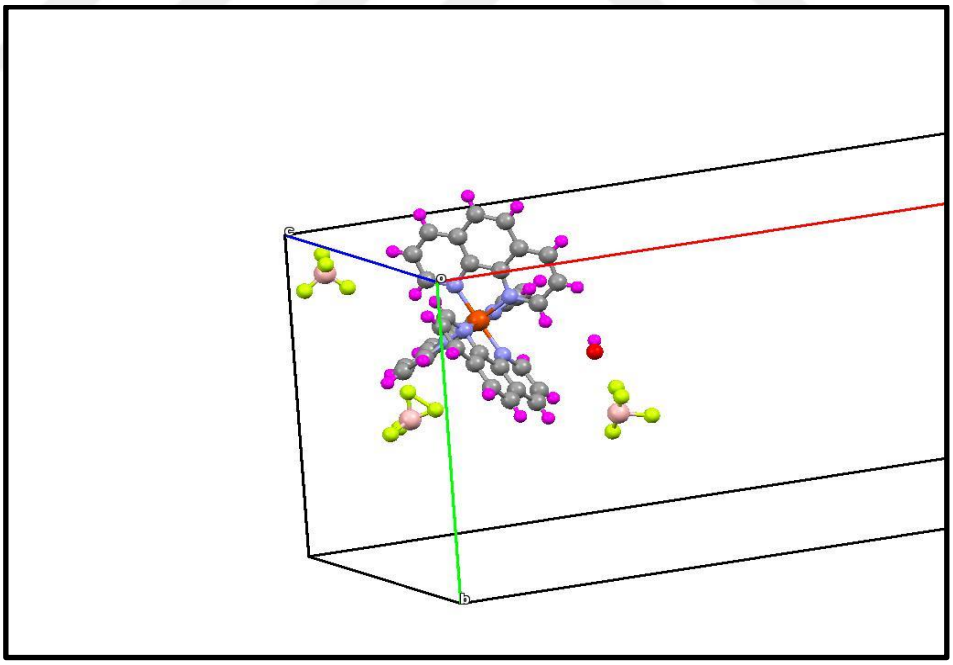
Şekil 3.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 .2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm)



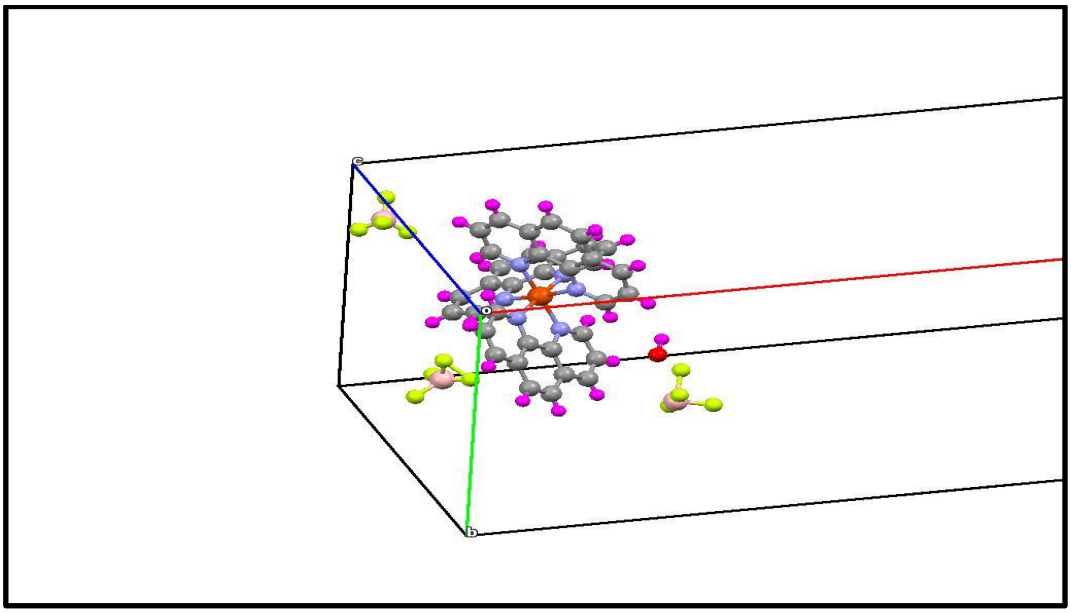
Şekil 3.2. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm)



Şekil 3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm)



Şekil 3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)



Şekil 3.5. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)

3.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.2.1. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalin Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol(0,194 gr) 1,10-phenanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) [Sigma Aldrich-Cas No: 66-71-7] 10 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve yine ısıtılarak 10 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,239 gr) Copper(II) tetrafluoroborate monohydrate [$Cu(BF_4)_2.H_2O$] [Sigma Aldrich – Cas No: 207121-39-9] behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde bulunan şeffaf (saydam) renkteki ve mavi renkteki çözeltiler karıştırıldığında koyu mavi renk aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 10 ml daha ethanol eklenerek, 20 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 60 ^0C ‘ de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzülmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 20 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun ince plaka şeklinde mavi renkte tek kristaller elde edilmiştir.

3.2.2. Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalinin X-Işınları Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stero mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,08 mm x 0,12 mm x 0,15 mm boyutlarında, diktörtgenler prizması şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyonometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kuruması beklenmiştir. Hazırlanan numune kristal X-Işınları tek kristal difraktometresinin, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tümünün üzerinden geçmesini sağlamak için cihazdaki optik ayar bölümünde merkezlendirilmiştir.

Hem numune kristal $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.2.3. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalin Ölçümleri

Numune kristalin ölçümleri, Bruker APEX-II CCD tek kristal difraktometesi için yazılmış olan bilgisayar programı 'Bruker APEX2 ile yapılmıştır.
$Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.8. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri

Simetri Hücre Ayarı	Monoclinic
Simetri Uzay Grubu Adı	H-M 'P2(1)/c'
Hücre Ölçüm Sıcaklığı	296
Kullanılan Hücre ölçüm Reflans	9931
Hücre Ölçüm Tetamin	2.90
Hücre Ölçüm Tetamax	26.21
Numune kristalin açıklama	prism
Numune Kristalin Rengi	Mavi
Numune Kristalin Boyutu	0.12
Numune Kristalin Boyutu max	0.15
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi-scan
Numune Kristalin Düzeltme T min	0.6125
Numune Kristalin Düzeltme T max	0.7457
Farklı Ortam Sıcaklığı	296
Farklı Radyasyon Tipi	Mo
Farklı Radyasyon Kaynağı	'Mühürlü ince odak tüp'
Farklı Radyasyon Monokromatörü	Grafit
Farklı Ölçüm Cihaz Tipi	'Bruker APEX-II CCD'
Farklı Ölçüm Yöntemi	'\f and \w scans'
Farklı Standart Sayısı	0
Veri Toplama Programı	'Bruker APEX2'
Kristal Yapı Hücre Arıtım Programı	'Bruker SAINT'
Kristal veri azaltma Programı	'Bruker SAINT'
Kristal Yapı Çözüm Programı	'SHELXS-97 (Sheldrick 2008)'
Kristal Yapı Arıtım Programı	'SHELXL-2014 (Sheldrick 2014)'
Moleküler Grafik Hesaplama Programı	'Bruker SHELXTL'
Kristal Yapı Yayın Malzemesi Programı	'Bruker SHELXTL'

3.2.4. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali için Toplanan Veri Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte).

Çizelge 3.9. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve $Å^3$)

a:	7.0285	σa:	0.0007
b:	10.4494	σb:	0.0010
c:	23.8742	σc:	0.0024
α:	90.000	σα:	0.000
β:	91.938	σβ:	0.004
γ:	90.000	σγ:	0.000
V(Hacim):	1752.40	σV:	15.6

b) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan, ϕ (derece) açısı-Şiddet Grafiği.

c) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen F^2 (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri;
Sonuç olarak; veri toplama sonucu elde edilen bu üç önemli parametre, kristal yapı analizini oluşturan yapı çözümü ve arıtımında kullanılmıştır.

3.2.5. Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali, önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ölçüme hazırlanmış ve ölçüm sırasında ve sonrasında elde edilen sonuçlar detaylı olarak önceki bölümde verilmiştir.

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, APEX-II CCD bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş (SHELXS-97 (Sheldrick 2008) ve Bruker SAINT) programı (SHELXL-2014 (Sheldrick 2014) ve Bruker SAINT) ile arıtılmıştır.

3.2.6. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;
Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR-PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır. Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerekmektedir.

Çizelge 3.10. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali İçin "1.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL     JAMILA2
CELL     0.71073   7.0285  10.4494  23.8742   90.000   91.938   90.000
ZERR     2.000   0.0007   0.0010   0.0024    0.000    0.004    0.000
LATT    -1
SYMM   -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC    C  H  B  F  Cu N  O
UNIT    84 48 4 16  2   4  2
TEMP   -50
WGHT   0.100000   0.000000
FVAR    0.345000
HKLF   4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-97.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde "SHELXS 1" komutu

yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve "1.RES","1.LST" isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, "1.RES" dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli Mercury3.5. (35) bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan demir (Fe) atomunun ve oksijen atomlarından bazılarının yerleri belirlenmiştir. Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenmiş ve yapıyı oluşturan hidrojen atomları hariç diğer atomların (C-Karbon, N-Azot, B-Bor, ve F-Flor) konumları belirlenmiştir. Bu atomlar isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır.

3.2.7. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapı Arıtımı

Kristal yapı çözümü sonucu elde edilen RES uzantılı dosya kullanılıp, içerisine yapı arıtımında kullanılacak olan yeni komutlar eklenerek 2.INS uzantılı yeni bir dosya oluşturulmuştur (Çizelge 3.9). Yapı arıtımının bu basamağında kullanılan BOND komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, WGHT komutu; ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve son olarak da FVAR komutu; anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmaya yaramaktadır.

Çizelge 3.11. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristali İçin "2.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL    JAMİLA2
CELL    0.71073   7.0285  10.4494  23.8742   90.000   91.938   90.000
ZERR     2.000   0.0007   0.0010   0.0024    0.000    0.004    0.000
LATT    1
SYMM    -X, 1/2+Y, 1/2-Z
SFAC     C  H  B  F  Cu N  O
UNIT     84  48  4  16  2  4 2
TEMP    -50
L.S 6
BOND
FMAP     2
ACTA
```

Çizelge 3.11. (Devamı)

PLAN 20
WGHT 0.200000

EXTI 0.096777

FVAR 0.32542

CU1 5 0.114435 0.045568 0.354732 11.00000 0.03175 0.02533 =
0.01924 -0.00171 -0.00082 0.00298

N1 6 0.208635 -0.080348 0.412623 11.00000 0.02439 0.02528 =
0.03209 -0.00128 -0.00241 0.00208

N2 6 0.141568 0.167020 0.418643 11.00000 0.02727 0.02503 =
0.02590 -0.00436 0.00152 -0.00576
11.00000 0.04525 0.02832 =
0.03773 -0.00249 0.01188 -0.00010

C9 1 0.186618 0.311294 0.516657 11.00000 0.03489 0.06460 =
0.05214 -0.02792 0.00887 -0.01267

C10 1 0.275284 0.098947 0.568819 11.00000 0.02798 0.09619 =
0.03275 -0.01544 0.00968 -0.01241

C11 1 0.213804 0.171290 0.518989 11.00000 0.02318 0.06271 =
0.02389 -0.01563 0.00426 0.00092

C12 1 0.311198 -0.278437 0.453375 11.00000 0.03621 0.04324 =
0.06037 0.01877 -0.00410 0.00290

CU2 5 -0.385543 0.449774 0.341920 11.00000 0.08712 0.08778 =
0.08648 0.01007 0.00406 0.00294

O1 7 0.066666 -0.092957 0.300311 11.00000 0.06038 0.03618 =
0.03038 -0.01241 -0.00363 -0.00312

O2 7 0.387946 0.095654 0.317416 11.00000 0.05178 0.05385 =
0.04097 -0.00403 0.02027 -0.01331

O3 7 -0.053738 0.158917 0.311024 11.00000 0.06580 0.05792 =
0.03699 -0.00493 -0.01496 0.03381

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve "SHELXL 2" komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 3" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Kristal yapı arıtımında, X-Işınları ile elde edilen veriler kullanılarak hidrojen atomlarının yerlerinin tespiti zor olmaktadır. Genel olarak, özel hidrojen atomları (hidrojen bağının olabileceği yerler) dışındaki hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmektedir. Bundan dolayı $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur. Sonra, 4.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 4"komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 4.RES ve 4.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu çıktı dosyaları incelenerek $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır.

3.2.8. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 3.10.a, 3.10.b) .

Çizelge 3.12. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:$Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$
Kimyasal Formül Ağırlığı	: 809.79
Uzay Grubu	: P2(1)/c
Bravais Örgü Tipi	: Monoclinic

a:	7.0285	σa:	0.0007
b:	10.4494	σb:	0.0010
c:	23.8742	σc:	0.0024
α:	90.000	σα:	0.000
β:	91.938	σβ:	0.004
γ:	90.000	σγ:	0.000
V(Hacim):	1752.40	σV:	15.6

Birim Hücredeki Molekül Sayısı: 8

Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	4342
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	296
Numune Kristalin Dış Yapısı	prism
Numune Kristalin Rengi	Mavi
Numune Kristalin Boyutları (mm)	0,08 x 0,12 x 0,15
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi-scan
Veri Toplama Sıcaklığı	296
Kullanılan Dalga Boyu	0,71069 Å
Kullanılan Monokromatör Tipi	Grafit Kristal
Kullanılan Difraktometre	RIGAKU AFC7-S
Kullanılan Ölçüm Metodu	\f and \w scans
Yansıma Sayısı (Toplam)	9931
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	25
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	296
Numune Kristalin Dış Yapısı	prism
Numune Kristalin Rengi	Koyu Mavi
Numune Kristalin Boyutları (mm)	0,08 x 0,12 x 0,15
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi-scan
Veri Toplama Sıcaklığı	296
Kullanılan Dalga Boyu	0,71069 Å
Kullanılan Monokromatör Tipi	Grafit Kristal
Kullanılan Difraktometre	RIGAKU AFC7-S
$R_{Tüm}$	0,1944
$R_{Büyük}$ ($I > 2\sigma I$ Şartındaki Yansımalar için)	0,1604
$R_{wTüm}$ (Ağırlıklı)	0,4654
$R_{wBüyük}$ ($I > 2\sigma I$ Şartındaki Yansımalar için)	0,4365
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	1,986
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	1,000

Çizelge 3.13. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları ($\overset{0}{A}$)

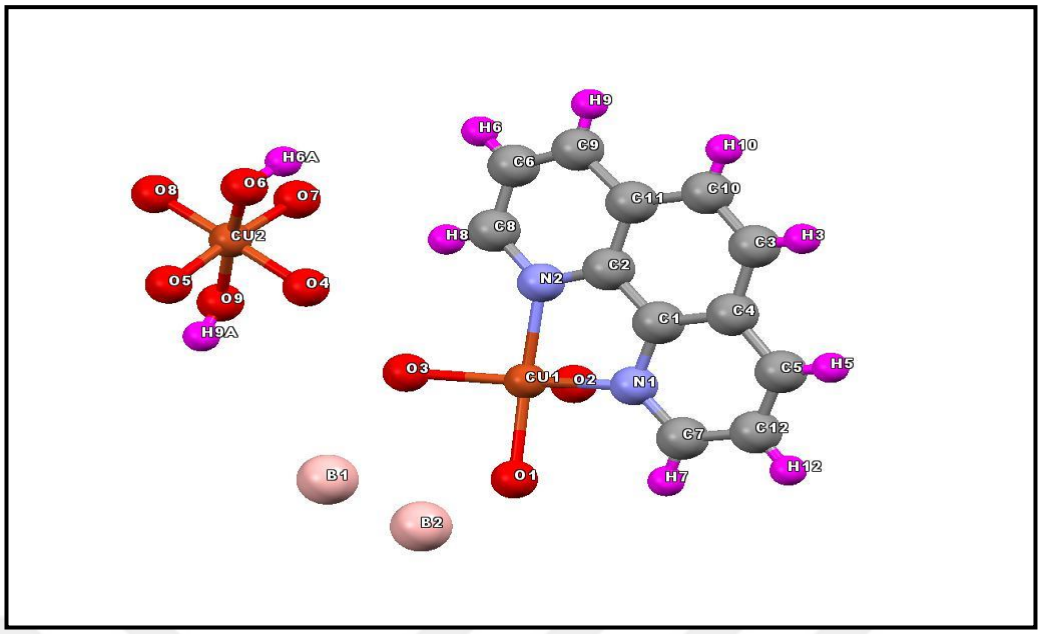
Atom 1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Å)
Cu1	O3	1.953(7)
Cu1	O1	1.968(7)
Cu1	N2	1.988(8)
Cu1	N1	2.000(8)
Cu1	O2	2.208(7)
Cu2	O6	1.598(16)
Cu2	O8	1.663(13)
Cu2	O5	1.664(10)
Cu2	O4	1.671(11)
Cu2	O7	1.687(14)
Cu2	O9	1.695(14)

Çizelge 3.14. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açıları ve Standart Sapmaları(°)

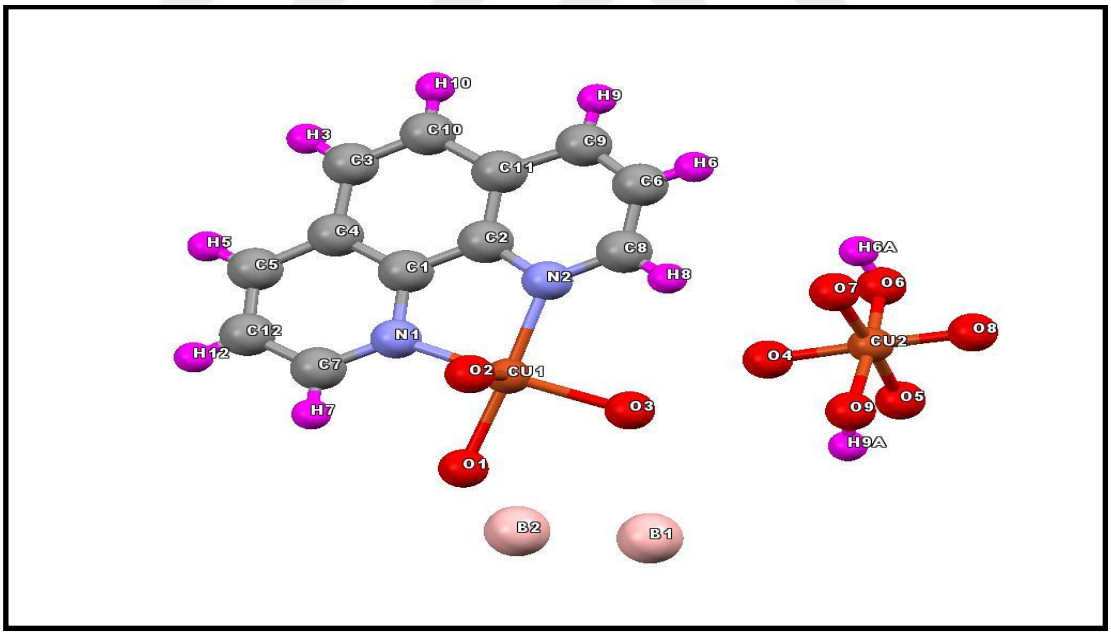
Atom1	Atom2	Atom3	Açı (^{0}) (Derece
O3	Cu1	O1	90,4(3)
O3	Cu1	N2	93,6(3)
O1	Cu1	N2	170,6(3)
O3	Cu1	N1	161,3(4)
O1	Cu1	N1	91,0(3)
N2	Cu1	N1	82,5(3)
O3	Cu1	O2	99,2(4)
O1	Cu1	O2	92,3(3)
N2	Cu1	O2	95,5(3)
N1	Cu1	O2	99,3(3)
C1	N1	C7	119,7(9)
C1	N1	Cu1	111,2(6)
C7	N1	Cu1	129,1(7)
C8	N2	C2	118,8(8)
C8	N2	Cu1	129,3(7)
C2	N2	Cu1	111,8(6)
N1	C1	C2	117,3(8)
N1	C1	C4	120,8(9)
C2	C1	C4	121,8(9)
N2	C2	C1	116,7(7)
N2	C2	C11	122,7(9)
C1	C2	C11	120,5(9)
C10	C3	C4	122,7(10)
C5	C4	C1	117,7(10)
C5	C4	C3	125,5(10)
C1	C4	C3	116,8(10)

Çizelge 3.14. (Devamı)

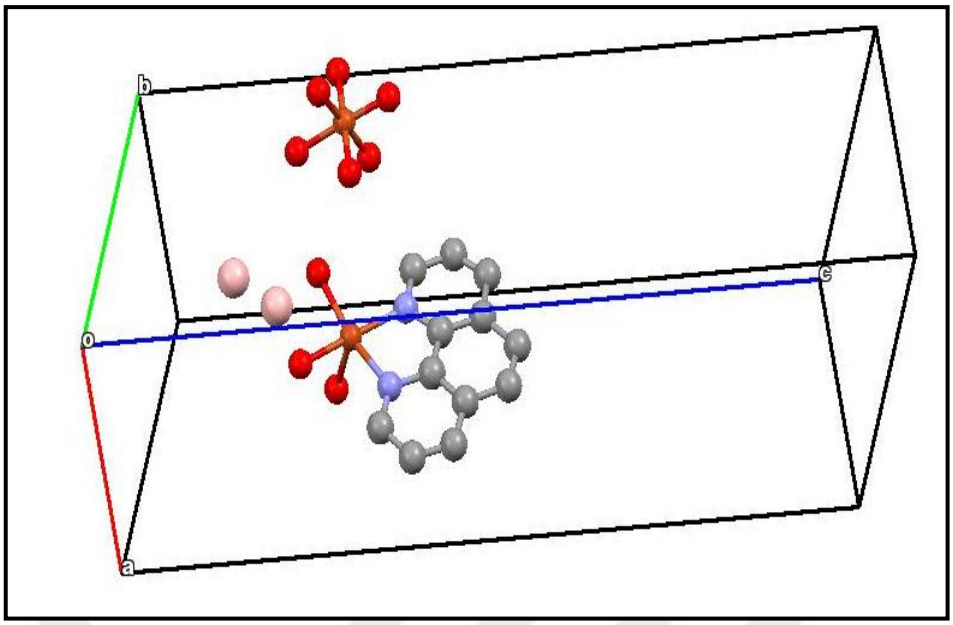
C12	C5	C4	120,1(10)
C9	C6	C8	122,4(11)
N1	C7	C12	120,2(10)
N2	C8	C6	121,3(11)
C6	C9	C11	119,1(10)
C3	C10	C11	119,3(10)
C2	C11	C10	119,0(10)
C2	C11	C9	115,6(10)
C10	C11	C9	125,3(10)
C5	C12	C7	121,4(11)
F3	Cu2	F5	93,8(8)
F3	Cu2	F2	90,8(6)
F5	Cu2	F2	92,9(8)
F3	Cu2	F4	92,8(7)
F5	Cu2	F4	87,1(10)
F2	Cu2	F4	176,4(7)
F3	Cu2	F1	90,1(6)
F5	Cu2	F1	175,5(9)
F2	Cu2	F1	84,7(7)
F4	Cu2	F1	95,0(10)
F3	Cu2	F6	174,9(8)
F5	Cu2	F6	90,6(9)
F2	Cu2	F6	86,4(7)
F4	Cu2	F6	90,0(8)
F1	Cu2	F6	85,4(7)



Şekil 3.6.a. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı



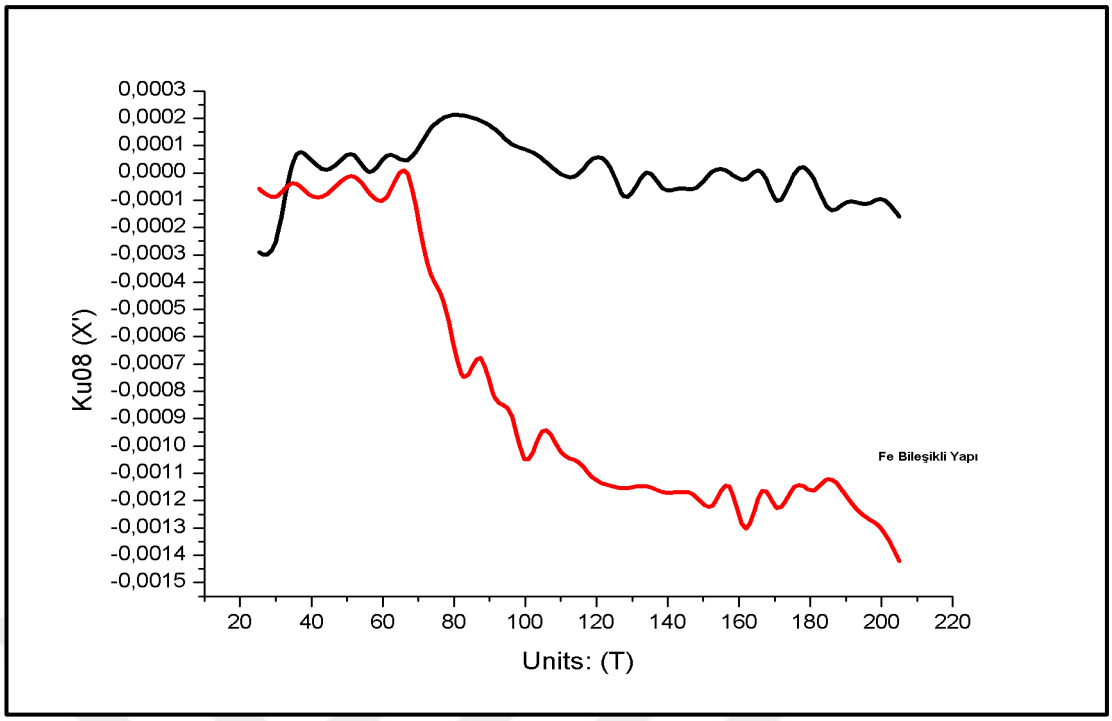
Şekil 3.6.b. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı



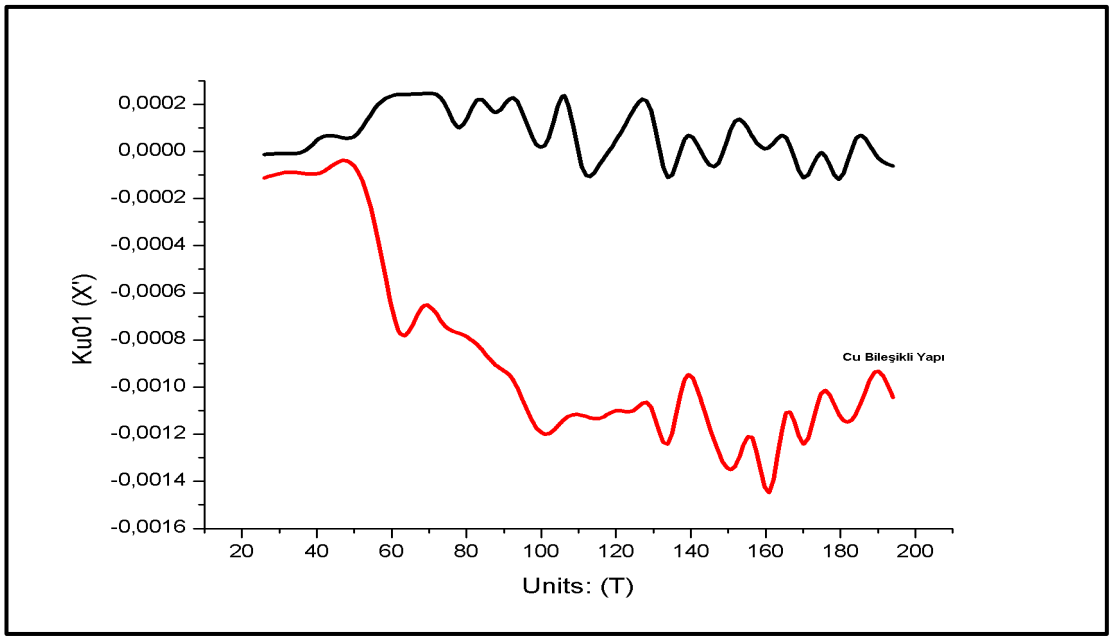
Şekil 3.7. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı
(a, b, c birim hücre görünümü)

3.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ ve $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Tek Kristallerinim Manyetik Alınganlık Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen tek kristallerin Manyetik Alınganlık Ölçümleri Ankara Üniversitesi Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma merkezinde yapılmıştır. Kristallerin manyetik alınganlıkları 20 ^{0}K ile 200 ^{0}K sıcaklık arasında alınmıştır. Bu ölçümler Şekil 3.10.a ve Şekil.3.10.b'de verilmektedir.



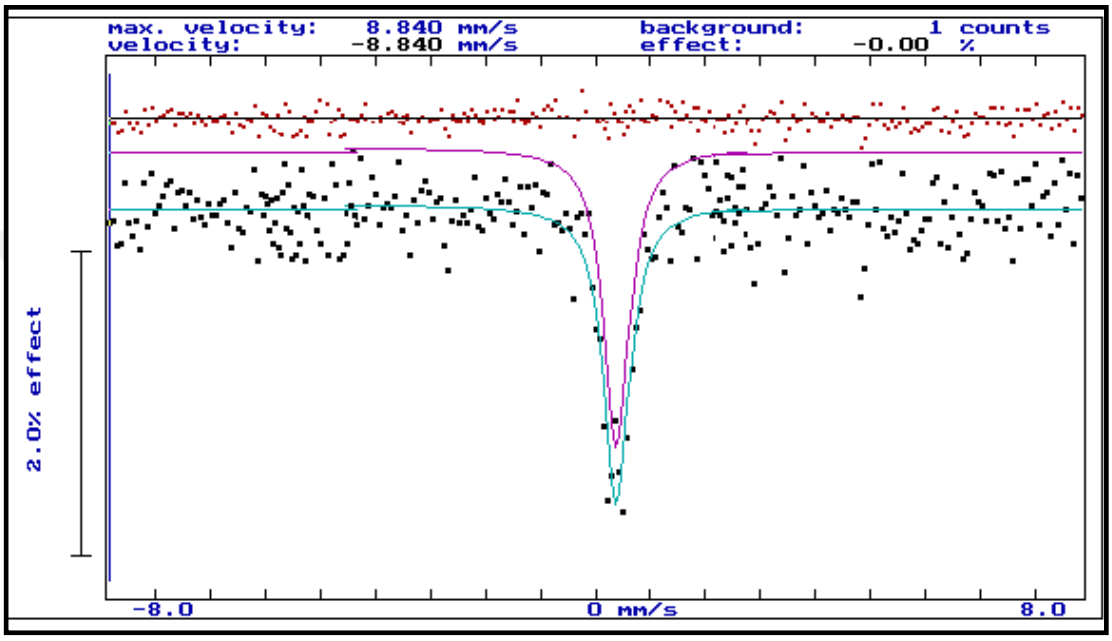
Şekil 3.8.a. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümü



Şekil 3.8.b. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümü

3.4. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Tek Kristaline Ait Mössbauer Ölçüm Sonuçları

Üretilen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristaline ait Mössbauer Spektroskopisi ölçümleri Şekil 3.9'da verilmektedir. Bu sonuçlarla ilgili yorum 4. bölümde yapılmaktadır.



Şekil 3.9. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonucu

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve kristal yapısı aydınlatılan $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ ve $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristalleri literatüre eklenmiştir.

4.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$Kristal İçin Sonuçlar ve Tartışmalar

4.1.1. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar

Kristal yapı analizi sonrası, $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristali için elde edilen sonuçlar incelendiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Fe (Demir) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 6'lı koordinasyon yapısındadır. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristalinin olduğu gibi N (azot) atomu ve C (karbon) atomu ile yaptığı bağlar literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir [39].

2. Fe (Demir) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Fe – N için 1.96(2) Å, 1.97(2) Å, 1.98(2) Å, 1.97(2) Å, 1.98(2) Å ve 1.99(2)Å olarak bulunmuş ve literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir.

3. Fe (Demir) atomunun etrafındaki C (Karbon) ve N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ açıları $82.8(9)^0$ile $178.1(9)^0$ aralığında değişmektedir ve literatürdeki diğer örneklerle uyum içerisindedir [39].

4. Kristal yapının düzlemselliği incelendiğinde, Fe (demir) atomonun etrafında yer alan 6'lı koordinasyondan dolayı yapının düzlemsel olmadığı bulunmuştur. Bu düzlemsel olmayan yapı, ilerideki çalışmalarda optikçe aktiflik incelemelerinde temel oluşturacaktır.

5. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 1 adet su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su moleküllerinin kaynağı, reaksiyona sokulan Demir(II) tetrafluoroborate hexahydrate $Fe(BF)_4.6H_2O$ yapısından kaynaklanmaktadır.

4.1.2. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümleri Üzerine Tartışmalar

Bu tez çalışmasında sentezlenen $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristaline ait Manyetik alınganlık ölçümleri sonucunda; ilgili yapının sıcaklığa bağlı olarak manyetik alınganlığının küçük miktarda değiştiği gözlemlenmiştir. Fakat bu değişiklik için $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristaline ait sıcaklığa bağlı bir manyetik faz geçişinin olduğu net olarak söylenememektedir [40]. Bunun sebebi ölçüm alınırken, üretilen tek kristalin toz halinde olması ve titreşimden meydana gelen istenmeyen verilerin alınmasıdır. Bunun için tek kristalin boyut olarak daha büyük üretilmesi veya pellet halinde hazırlanması gerekmektedir.

4.1.3. $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ Kristalinin Mössbauer Ölçümleri Üzerine Tartışmalar

Daha önce kimyasal reaksiyon sonucu elde etmiş olduğumuz $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ tek kristal Mössbauer Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneylerimizde kullandığımız $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3.2H_2O$ kristaline ait +0,408 mm/sn'lik bir izomer kayma tespit edilmiştir. Bu izomer kayma değeri kristal yapıyı oluşturan Fe (demir) atomunun +3 değerliğine sahip olduğunu göstermektedir [41]. Aynı zamanda bu mössbauer spektroskopisi sonuçlarına göre, ilgili tek kristalin oda sıcaklığında paramanyetik özelliğe sahip olduğu söylenebilir. İzomer kayma değerinin miktarı, Fe (demir) atomunun 6 koordinasyonu çerçevesinde N (azot) ile yapmış olduğu bağlar sonucu bu atomla etkileşmesinden olduğu işaret etmektedir.

4.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristal İçin Sonuçlar ve Tartışmalar

4.2.1. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar

$Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ kristalinin yapı analizi sonrası aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Cu (Bakır) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 5'li ve 6'lı koordinasyon yapısındadır**.** $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$kristalininolduğu gibi N (azot) atomu ve C (karbon) atomu ile yaptığı bağlar literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir.

2. Cu (Bakır) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Cu – N için 1.988(8) Å ve 2.000(8) Å olarak bulunmuş. Cu – O için ise, bağ uzunlukları 1.598(16) Å ve 2.208(7) Å aralığında değişmektedir ve bu sonuçlar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir [42].

3. Cu (Bakır) atomunun etrafındaki N (Azot) ve O (oksijen) (O–Cu–N)atomlarıyla yaptığı bağ açıları $83.0(3)^0$ile $161.8(4)^0$ aralığında değişmektedir. O – Cu – O bağ açıları ise, $84.0(7)^0$ ve $178.6(9)^0$ aralığında bulunmaktadır. Bu sonuçlar literatürdeki diğer örneklerle uyum içerisindedir [43].

4. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 7 adet su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su moleküllerinin kaynağı, reaksiyona sokulan copper(II) tetrafloroborat monohydrate $Cu(BF_4)_2.H_2O$ yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

4.2.2. $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ Kristalinin Manyetik Alınganlık Ölçümleri Üzerine Tartışmalar

Bu tezde sentezlenen $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ tek kristaline ait Manyetik alınganlık ölçümleri sonucunda; bu yapının sıcaklığa bağlı olarak manyetik alınganlığının çok az değiştiği gözlemlenmiştir [44]. Bu yüzden, $Cu[C_{12}H_8N_2][BF_4]_2.3[H_2O].Cu[OH]_2.4H_2O$ tek kristaline ait sıcaklığa bağlı bir manyetik faz geçişinin olduğu net olarak söyleyemeyiz. Bunun sebebi ölçüm yapılırken, üretilen tek kristalin toz halinde olması ve uygulanan manyetik alandan dolayı, titreşimden meydana gelen istenmeyen verilerin alınmasıdır. Bunun için tek kristalin daha büyük boyutta üretilmesi veya pellet halinde hazırlanması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar; gelecek çalışmalarımız için bizlere yol gösterici olacaktır. Bu sonuçlar kullanılarak; geçiş elementleri içeren metal organik yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde yardımcı olacağını umut ediyoruz..

KAYNAKLAR

[1] Onggo, D., Mimin, A., Yamin, B.M., Ng, S.W., Bis[di-2-pyridy1(hydoxy) ethanolato-k^{3}O,N,N] iron(III) tetrafluoroboratetri hydrate. Acta Cryst. E61, m387-388, 2005.

[2] Plaul, D., Eike, T., Spielberg, Z., 2,6-Bis(pyrazo13-y1) pyridine as Meridional Capping Ligand: Synthesis, Characterizaterizationand Crystal Structure of the First Corresponding Hexanuylear Iron(III) Complex. Anorg. Allg. Chem. 636, 1268-1274, 2010.

[3] Rapenne, G., Synthesis of Substituted Indazolesand Their Corresponding Tris(indazolyl) borate Tripodal Ligands as Key Building Bloksfor Moleculer. Inorg. Chim. Acta. 362, 4276-4283, 2009.

[4] Durlu, T.N., Katıhal Fiziğine Giriş. 311-317. Candan, Ankara, 1992.

[5] Kabak, M., X-Işınları Kristalografisi. 13-22. Bıçaklar Kitabevi, ANKARA, 2004.

[6] Kittal, C., Introduction to Solid State Physics. 21-22., 6th Edition, John Willey & Sons Inc., New York, 1986.

[7] Dikici, M., Katıhal Fiziğine Giriş. 2-41. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 71, Samsun, 1993.

[8] Arslan, B., C., Kahveci, B., Ağar, E. & Şaşmaz, S., Acta Crst. E60, 0578-0579, 2004.

[9] Gezici, S., Katıhal Fiziği, s. 3-18, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Gümüşsuyu, 1992.

[10] S. Türtekin., Metoprolol Tartarat'ın X-Işınları Kırınımı ile Kristal Yapısının İncelenmesi ve Böbrek Taşlarının Nitel Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2000.

[11] Güneş, B., Krstalografi Ders Notları. http://bilalgunes.com. Erişim tarihi: 12.05.2014.

[12] R, Sevinçek., Bazı Azlakton Türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2006.

[13] M, Aygün., Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi İle $C_{12}H_{14}O_4N_4S$, $C_{16}H_{18}CIO_2PS$ ve $C_{17}H_{15}CIO_3$ Moleküllerinin Kristal Yapı çözümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Doktora Tezi, Samsun, 1997.

[14] Somalı, Ş., Nümerik Analiz Ders Notları, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2006.

[15] Woolfson, M.M., An Introduction to X-Ray Crystallography, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

[16] Giacoyazzo, C. Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M., Fundamentals of Crystallography, Oxford Universty, Oxford, 2002.

[17] Stout, G.H., Jensen, L.H., X-Ray Structure Determination A Pratical Guide, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester 1989.

[18] A, Özyetiş., X-Işınları Toz Difraksiyon Metod ile Bazı Organik Bileşiklerin Kristal Yapılarının İncelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Kayseri, 2005.

[19] S, Yılmaz., X-Işını difraksiyonu ile $C_{20}H_{19}O_7N$'nin kristal Yapısının Araştırması, Yüksek Lisans Tezi. Kayseri,1997.

[20] Kuzucu, V., Katıhal Fiziği Ders Notları. Pamukkale Üniversitesi, Denizli,2004.

[21] Kolsu, N., Atom Molekül Fiziği Ders Notları, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2004.

[22] Azaroff, L.V., Polarization Correction for Crystal-monochromatizedX-radiation, Acta Crystallographica, 8,701-704, 1995.

[23] D, Altınkulp., Diokso (2,2-Fenilenbis (Nitrilometilodin)) Bis-(Metoksi) Fenelot) (2-)-N, N,N,O,O) Uranyum ve 4-(2,4,6 Trimetoksi Benziliden)-2-Feniloksazol-5-On Bileşiklerinin Yapı analizi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 2006.

[24] Müller, G., Friedrich J., Crystal Growth Bulk: Methods, Elsevier, 2005.

[25] Czochralski, J., Czochralskiprocess, http://en.wikipedia.org/wiki/czochralski process. Ereşim tarihi: 15.16.2014.

[26] Anonim, Haw Silicon Chips Are Made, http://pcplus.techradar.com /2009/05/21/how- silicon-chips-are-made/. Erişim tarihi: 11.05.2014.

[27] Lawson W.D., Nielsen S., The Art and Science of Growing Crystals, John Wileyand Sons, New York, 1966.

[28] M, Özer., T_lBiS_2 Tek Kristallerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, Yıldız teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1995.

[29] Anonim, Au-Gold Single Crystal & Substrate, http://www.mtixtl.com/au-goldsinglecrystalandsubstrate.aspx. Ereşim tarihi: 15.04.2014.

[30] Sheldrick, G.M., SHELXS-97-Program for The Solution of Crystal Strutures, Univ. Of Göttingen, Germany, 1997.

[31] Sheldrick, G.M., SHELXXS-97- Program for The Refinement of Crystal structures, Univ. Of Göttingen, Germany.

[32] Kırım, S., Faraday Sistemi ve Manyetik Alınganlık Ölçümü, Atatürk Üniversitesi Yayınları Erzurum 1979.

[33] Çiçek, Ö., Farklı Formlarda Süperiletken Tellerde Transport ve Alternatif Akım Kayıp Özelliklerinin Kıyaslanması,

[33] Ö, Çiçek., Farklı Formlarda Süperiletken Tellerde Transport ve Alternatif Akım Kayıp Özelliklerinin Kıyaslanması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2013.

[34] Dikici, M., Kristallerin Fiziksel Özellikleri. 86. Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2014.

[35] H, Güngüneş., Fe-%24.5Ni-%4.5 Si Alaşımında Austenite-Martensite Faz Döüşümleri Üzerinde Çalışmalar, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.

[36] E, Güler., Fe-%29Ni-%2 Mn Alaşımlarında Farklı Etkilerle Oluşan Martensitenin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doktora Tezi Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.

[37] Gedikoğlu, A., Atom ve Çekirdek Fiziğine Giriş, Ekonomist Yay. Ankara, 1978.

[38] Ross, N.D.H., and Crocker, A.G., A Generalized Theory of Martensite Crystallography and it's Application to Transformations in Steels, Acta Metall, 18,405, 1970.

[39] Real, J.A., Munoz, M.C.,Faus, J., Solans. X., Spin Crossover in Noyel Dihydro bis((1-pyrazolyl) borate [H2B(pz)2]-Containing Iron(II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of [FeL{H2B(pz)2}2] (L) 1,100-Phenanthroline and 2,2¢-Bipyridine),Inorg. Chem., 36, 3008-3013,1997.

[40] Zhang, W., Zhao, F., Liu, T., Yuan, M., et al., Spin Crossover in a Series of Iron(II) Complexes of 2-(2-Alkyl-2H-tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline: Effects of Alkyl Side Chain, Solvent, and Anion, Inorg, Chem., 46, 2541-2555, 2007.

[41] Tsuchiya, N., Tsukamoto, A., Ohshita, T., Isobe, T., et al., Anomalous Spin Crossover of Mechanically StrainedIron(II) Complexes with 1,10 phenanthroline with Their Counterions, NCS^- and PF^-_6, Journal of Solid State Chemistry 153, 82-9, 2000.

[42] Youngme, S., Wannarit, N., Pakawatchai, C., et al., Structural diversities and spectroscopic properties of bis and tris((1,10-phenanthroline) copper(II) complexes, Polyhedron, 26, 145-1468.2007.

[43] Li, S., Ma, P., Niu, H., Zhao, J., Niu, J., {[Cu(phen)]3Cl4}2[GeMo12O40]: Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new trinuclear copper complex based on germanomolybdate, Inorganic Chemistry Communications, 13, 805-808, 2010.

[44] Ferna ´ndez-Zapico, E., Montejo-Bernardo,J.M., D'Vries,R., et al., Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of metal(II) coordination polymers based on 2-carboxyethyl phosphonic acid and 1,10-phenanthroline (metal ¼Cu, Co,Cd), Journal of Solid State Chemistry, 184 (3289-3298, 2011.