T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ TEK KRİSTALİNİN SENTEZLENMESİ VE X – IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ

TARKAN BEDİR

EKİM 2017

Fizik Anabilim Dalında TARKAN BEDİR tarafından hazırlanan "$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ TEK KRİSTALİNİN SENTEZLENMESİ VE X – IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ"

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.

Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN
Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ _____

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI _____

Üye (Danışman) : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN _____

…./…./ 2017

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

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ TEK
KRİSTALİNİN SENTEZLENMESİ VE X – IŞINLARI
KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ
ANALİZİ

BEDİR, Tarkan
Kırıkkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN
EKİM 2017, 77 sayfa

Bu tez çalışmasında $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinin yeni bir formu sentezlenmiş, X-Işınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanmıştır. Bu kırınım şiddet verileri kullanılarak SHELXS-97 ve SHELXL 2016-4 programları ile kristal yapı çözülmüş ve arıtılmıştır. Arıtım sonrasında; kristal yapı analizi gerçekleştirilerek, $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinin yeni formuna ait bağ açıları, bağ uzunlukları vb. yapısal özellikler ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kristal Yapı, Tek Kristal Sentezi, X-Işınları, Bragg Yansıması, Kristal Yapı Analizi, SHELXS-97 ve SHELXL-2016/4

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CRYSTAL STUCTURE ANALYSIS OF
$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ SINGLE CRYSTAL

BEDİR Tarkan
KırıkkaleUniversity
Graduate School of Natural andAppliedSciences
Department of Physics, Msc. Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kutalmış GÜVEN
October 2017, 77 pages

In this thesis; a new form of $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ single crystal has been synthesized and diffraction intensities data has been collected by Single X-Ray Diffractometer. The crystal structure has been solved and refined by using these data with SHELXS-97 and SHELXL-2016/4 respectively. After refinement, a new form of $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ crystal structure has been analyzed and some structural properties such as bond lenghts, bond angles have been investigated.

Key Words: Crystal, Single Crystal Synthesis, X-Rays, Bragg Reflection, Crystal Structure Analysis, SHELXL-97, SHELXS-2016

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında bana yol gösterip bilimsel deney imkânlarını kullanmama olanak sağlayan, çalışmalarımda büyük emeği olan tez danışmanım, kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN' e ve benim için her türlü zahmete katlanarak eşsiz bir çalışma ortamı oluşturan Aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER DİZİNİ iv

ŞEKİLLER DİZİNİ vii

ÇİZELGELER DİZİNİ viii

SİMGELER DİZİNİ ix

1. GİRİŞ 1

2. MATERYAL VE YÖNTEM 1

2.1. Kristal Yapı 1

2.1.1. Bravis Örgü 2

2.1.2. Birim Hücre 3

2.1.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler 4

2.1.4. Üç Boyutlu Kristal Örgüler 5

2.1.5. Basit Örgüler 7

2.1.5.1. Basit Kübik Örgü (SC) 7

2.1.5.2. Cisim Merkezli Kübik Örgü (BCC) 8

2.1.5.3. Yüz Merkezli Kübik Örgü (FCC) 8

2.1.6. Simetri İşlemleri 8

2.1.6.1 İnversiyon Merkezi (Simetri Merkezi) 8

2.1.6.2. Yansıma Düzlemi 9

2.1.6.3. Dönme Ekseni 9

2.1.7. Miller İndisleri 9

2.2. Kristal Kusuru 11

2.2.1. Noktasal Kusurlar 12
2.2.2. Çizgisel Kusurlar 12
2.2.3. Düzlemsel Kusurlar 13
2.3. Kristal Yapı Çözümü 14
2.3.1. Faz Sorunu 15
2.3.1.1. Patterson Yöntemi 15
2.3.1.2. Direkt Yöntemler 16
2.3.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri 17
2.4. Kristal Yapı Arıtımı 18
2.4.1. Fark Fourier Yöntemi 18
2.4.2. En küçük Kareler Yöntemi 19
2.5. Yapı çözümünde Doğruluk Kriterleri 21
2.5.1. R faktörleri (Güvenirlik) 21
2.5.2. Yerleştirme Faktörü (S) 22
2.6. X-Işınları 22
2.6.1. X-ışınları Kristalografisi 24
2.6.2. X-Işınlarının Üretilmesi 25
2.6.3. X-Işınlarının Genel Özellikleri 26
2.6.4. Sürekli ve Kesikli Spektrum 27
2.6.5. Bragg Yasası 27
2.7. Yapı Faktörü 28
2.7.1. X Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması 29
2.7.2. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması 30
2.7.3. X-Işınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması 30
2.8. X-Işınları Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler 31
2.8.1. Lorentz Faktörü (L) 31
2.8.2. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P) 32

2.8.3. Skala Faktörü (K) 33
2.8.4. Debye Waller Sıcaklık Faktörü (T) 33
2.8.5. Soğurma Faktörü (A) 34
2.8.6. Sönüm Faktörü Katsayısı (E) 34
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 36
3.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar 36
3.1.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristalinin Sentezi 36
3.1.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristal Yapı Analizi 36
3.1.2.1. SHELXS-97 ve SHELXL-2016/4 Programları 37
3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözümlenmesi 37
3.2. Sentezlenen $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı ... 38
3.2.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü 38
3.2.1.1.$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek kristali Yapı Çözümü için "tez1.HKL" Dosyası ve İçeriği 39
3.2.1.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ "tez1.INS" Dosyası ve İçeriği 40
3.2.2. SHELXL-2016/4 ile $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapı Arıtımı 42
3.3. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Ölçüm Verileri 45
3.4. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Arıtımı Sonrası Elde Edilen Veriler 47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....60
4.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışmalar 60
KAYNAKLAR 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

2.1. Kristal Yapı ve Amorf Yapı……...….2

2.2. Üç Boyutlu Birim hücre 3

2.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler 5

2.4. Basit Örgüler 7

2.5. P Düzleminde Miller İndisleri..... 10

2.6. Kristal Kusuru 11

2.7. Noktasal Kusurlar..... 12

2.8. Dislokasyon..... 13

2.9. Düzlemsel Kusurlar..... 14

2.10. Noktalar Kümesinden Geçen En İyi Doğru Parçası..... 19

2.11. Işınlarının Oluşumu..... 23

2.12. X-Işınları Dalga Boyları..... 24

2.13. K,L ve M Tabakaları Arası İzinli Geçişler..... 26

2.14. Bragg Kırılması..... 28

2.15. Atomik Saçma Faktörü 30

2.16. 4 Eksen Difaktometresinde Lorentz Etkisi 32

2.17. Örgü Düzleminin Bir Ailesinden Çoklu Yansımalar..... 35

3.1.a. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısı..... 55

3.1.b. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısı (farklı eksenden görünüm)..... 55

3.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısının Birim Hücre Gösterimi 56

3.3. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (a ekseninden) 57

3.4. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (b ekseninden)..... 58

3.5. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (c ekseninden) 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge Sayfa

2.1. Üç boyutta Yedi Kristal Sistemi Ve On dört Bravais Örgü 6

3.1. “tez1.HKL” Dosya İçeriği (bir kısmı 39

3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar 40

3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar (devam) 41

3.3. SHELXS öncesi “tez1.INS” içeriği..... 42

3.4. SHELXL-2016-4 İçin “tez2.INS” İçeriği 43

3.5. 3. Arıtım Basamağı Sonrası $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristaline Ait Elektron Yoğunluk Değerleri 44

3.6. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinin ölçüm verileri 46

3.7. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları (Å) 47

3.7. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları (Å) (devam)..... 48

3.8. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar 49

3.8. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar (devam)..... 50

3.9. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali için seçilen bağ uzunlukları (C-H Bağları Geometrik Olarak 0.94 A^o arıtılmıştır) 51

3.9. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali için seçilen bağ uzunlukları (devam) (C-H Bağları Geometrik Olarak 0.94 A^o arıtılmıştır) 52

3.10. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Molekülünün Seçilen Bağ Açıları 53

3.10. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Molekülünün Seçilen Bağ Açıları (devam)..... 54

3.11. $CoCl2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali İçin Seçilmiş Bazı Bağ Açıları 61

Simgeler Dizini

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	Atım periyodun yansıma sayısı
∅	Faz açısı
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı

1.GİRİŞ

Uzayda kendini üç boyutlu olarak mükemmel bir biçimde kendisini tekrarlayan ve belirli bir yerleşim düzeni bulunan atom guruplarına kristal denir. Kristal yapının anlaşılabilmesi ise 1912' de Maxvon Laue' nin X-Işınlarının kristaller tarafından kırınıma uğradığını keşfetmesi ile hız kazanmıştır. Bu gelişmeden sonra X-Işınlarından yararlanarak Sir Laurence Bragg kaya tuzunun yapısını analiz etmiştir. Bu durum araştırmacılara kristal yapı içerisinde bulunan en küçük birim yani birim hücreyi anlama imkânı sunmuştur.

Fiziğin önemli konularından biri olan kristalografi ise kristallerin yapısını çözmek ve anlamaktır.

Bu tez çalışmasında ise kobalt (Co) içerikli orijinal bir tek kristal sentezlenmiş ve kristal yapı analizi yapılmıştır.

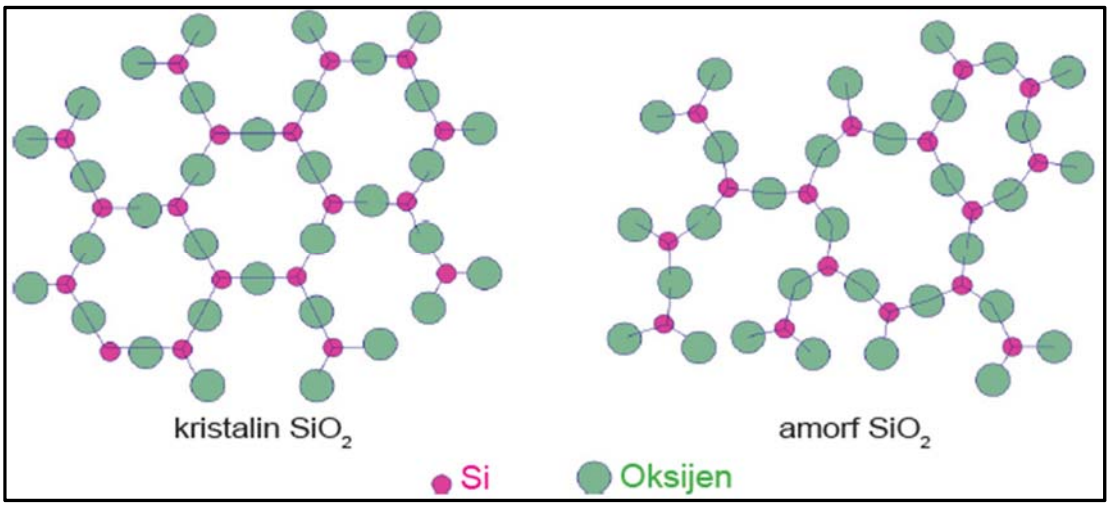
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kristal Yapı

Bütün maddeler atomlardan meydana gelmiştir ve madde, iç yapısını oluşturan atomların düzenli ve düzensiz diziliş biçimine göre iki şekilde adlandırılır.

Bunlar ;

i. Periyodik olarak Düzenli olanlar Kristal Yapı
ii. Düzensiz olanlar Amorf Yapı



Şekil 2.1. Kristal Yapı ve Amorf yapı [1]

Doğada cisimler yapılarında bulundurdukları atom veya atom guruplarının, periyodik olarak düzenli olmaları durumunda kristal veya düzensiz olmalarından dolayı amorf adını alırlar. Tarihte ilk olarak Yunanlılar tarafından kristal, kar taneleri ve buzda görüldüğü için bu yapıya kristal (crystal) adı verilmiştir.

Daha sonraları ise kristal sözcüğü kuvars(SiO2) için kullanılmaya başlamıştır. Düzgün yüzeyli madde çeşitlerinin ve kullanımın artması ile ortak yanları dikkati çekerek hepsine kristal denilmiştir. Kristalografide, kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylardan ziyade kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenilir. Bu yüzden her atom, o atomun merkezine yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip olan noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya sadece örgü denir [2].

Kristal yapılarda birbirini periyodik olarak tekrar eden atom gurubuna yapı birimi yada baz denilir.

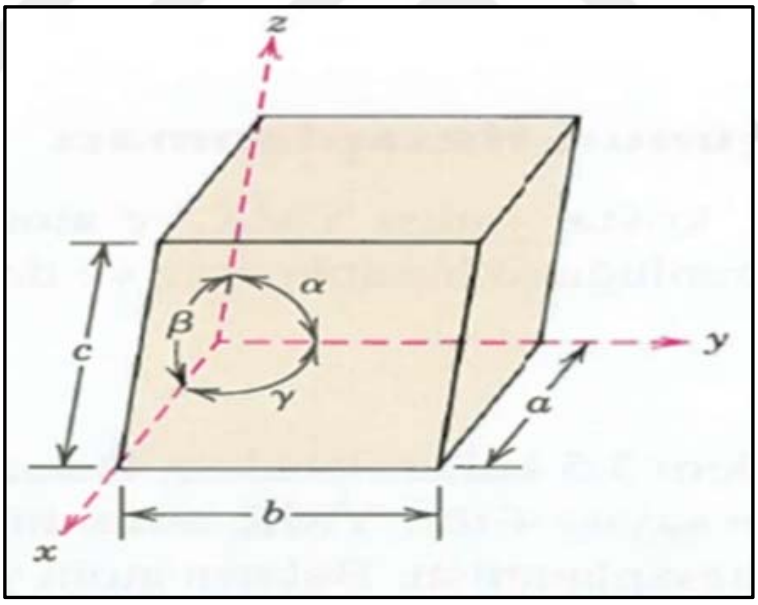
2.1.1. Bravis Örgü

Bir kristal yapıda bütün örgü noktaları eşdeğer ise bu kristalde bulunan atomlar aynı cinstir. Böylece bu yapı Bravis Örgü adını alır. Bazı kristal yapılarda ise örgü

noktalarının bir kısmı kendi aralarında eş değer, diğer kısmı da kendi aralarında eşdeğerdir. Yani kristalin yapısında bulundurduğu tüm örgü noktaları eşdeğer değildir. Bu yapılar ise Bravis olmayan örgü adını alırlar.

2.1.2. Birim Hücre

Kristal yapı içerisinde ki en küçük düzenli yapı birimine birim hücre denir. Kristal yapı içerisinde kendini tekrar eden en küçük birim hücre ise ilkel birim hücre ismini alır. Birim hücreyi bir noktadan çıkan üç öteleme vektörü ile tanımlaya biliriz. Atomları yapı içerisinde bir nokta ile göstererek bu noktadan $\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$ gibi üç vektörden bir kafes oluşturduğumuzu düşünür isek bir birim hücre elde etmiş oluruz.



Şekil 2.2. Üç Boyutlu Birim Hücre [3]

Burada $\vec{a}$,$\vec{b}$,$\vec{c}$ ile karakterize edilen vektörlerin birine eşit ve dik olması gerekmemektedir.

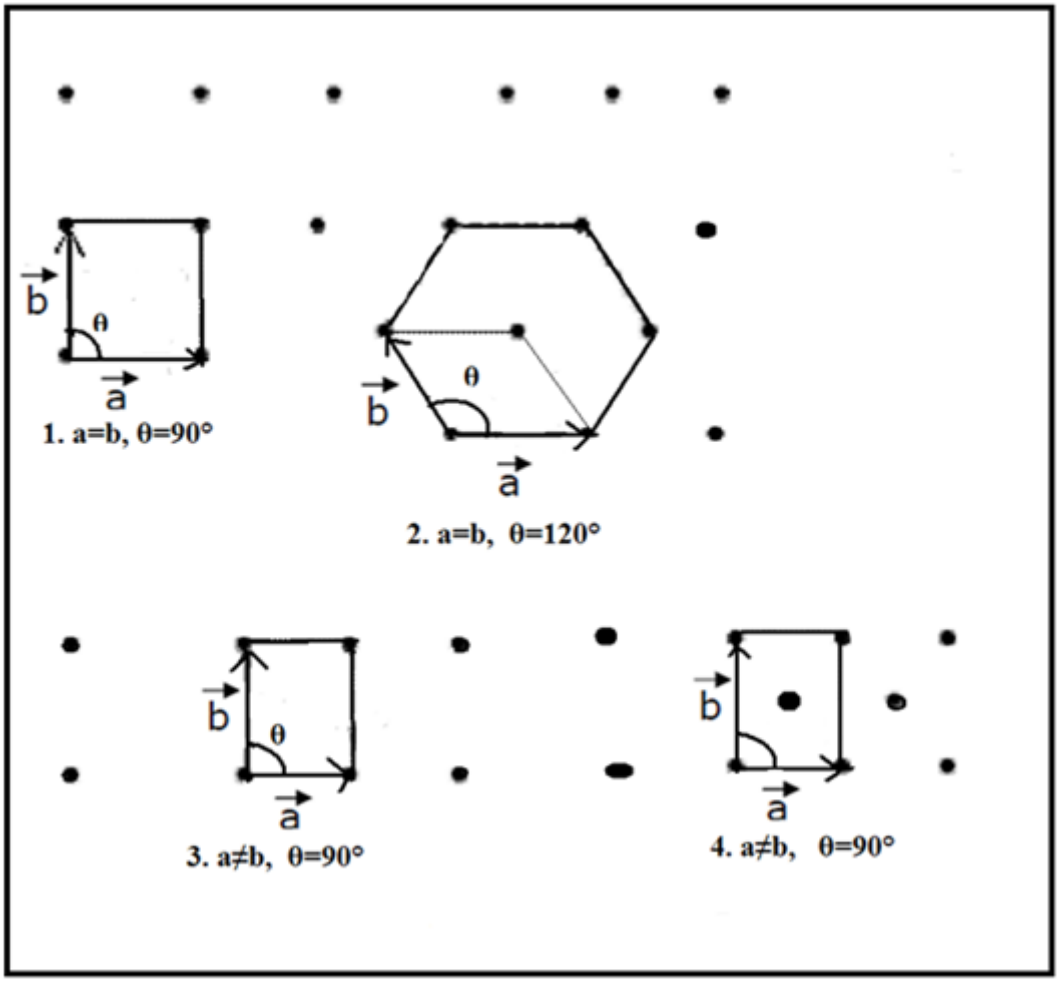
2.1.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler

Kristal örgülerde, öteleme ya da başka bir simetri işlemi yapıldığında kristal örgün değişmeden aynı kaldığı görülür. İki boyutlu uzayda örgü için, biri eğik örgü ve dördü özel olmak üzere toplam beş tip örgü çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan eğik örgü π ve 2π radyandık değişmeden kalır. Fakat eğik örgüde daha özel örgüler elde edilmek istenir ise $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ örgü öteleme vektörlerine sınırlamalar getirilmesi gerekmektedir.

İki- Boyutlu örgü de yapılan sınırlamalar ve bu sınırlamanın sonucunda elde edilen dört örgü tipi:

1. Kare Örgü $a = b,\ \theta = 90°$
2. Hekzagonal Örgü $a = b,\ \theta = 120°$
3. Dikdörtgen Örgü $a \neq b,\ \theta = 90°$
4. Merkezli Dikdörtgen Örgü $a \neq b,\ \theta = 90°$

Geometrik olarak beşgenler ile bir alanı kaplamak mümkün değildir. Bu sebep ile örgü noktaları birleştirilerek beşgen çizilse de, Tüm alanı örtmek mümkün olamayacağı için bir kristal yapı oluşturulamaz.



Şekil 2.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler [4]

2.1.4. Üç Boyutlu Kristal Örgüler

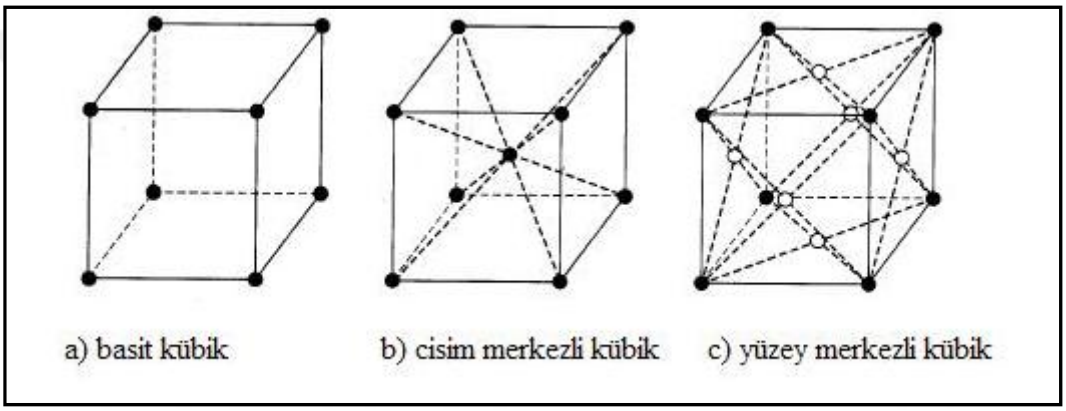
Üç boyutta nokta simetri gurubu listelenen 14 farklı örgü türünü gerektirir. Genel örgü triklinik olup 13 özel örgü vardır. Bunlar kolaylık olması için yedi hücre türüne göre sistemlere gruplandırılmıştır. Bu sistemler triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagoneldir. Tabloda verildiği gibi bu örgüler, hacimlerini tanımlayan eksensel bağıntılara göre sistemlere ayrılmıştır [5].

Çizelge 2.1. Üç boyutta Yedi Kristal Sistemi ve On dört Bravais Örgü

Sistem	**Örgü Sayısı**	**Örgü öteleme Vektörleri ve Açılar**
Triklinik	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Titragonal	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Kübik	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Trigonal	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°,$ $\neq 90°$
Hekzagonel	1	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$

2.1.5. Basit Örgüler

Kristallerde üç basit örgü yapısı bulunur. Bunlar; her köşeye bir atomun yerleştiği Basit Kübik (Simple Cubic : sc), her köşeye yerleşen atomlara ilave olarak bir tane de merkezinde atom bulunduran Cisim Merkezli Kübik (Body Center Cubic : bcc) ve bunlara ek olarak her bir yüzeyde ilave bir atoma sahip olan Yüzey Merkezli Kübik (Face Center Cubic : fcc)



Şekil 2.4. Basit Örgüler [4]

2.1.5.1. Basit Kübik Örgü (SC)

Bu yapı sadece birim hücrenin köşelerinde örgü noktalarına sahiptir. Örgünün herhangi bir köşesindeki örgü noktası, bu köşeye komşu olan sekiz birim hücre tarafından ortaklaşa kullanılır. Böylece basit örgüde, sekiz köşedeki sekiz örgü noktasından, birim hücre başına düşen örgü noktası sayısı hesaplanır ise (1/8) x 8=1'dir. Basit Kübik yapıda birim hücre başına 1 atom düşer.

2.1.5.2. Cisim Merkezli Kübik Örgü (BCC)

Alkali metaller (Fe,Li, Na, K, Rb, Cs), cisim merkezli kübik (bcc) yapıda kristalleşirler. Cisim merkezli kübik örgü yapısında birim hücre başına iki atom bulunur. Köşelerdeki örgü noktalarından gelen 1 atoma ek olarak, merkezinde de bir atom bulunur. Böylece Cisim Merkezli Kübik yapıda birim hücre başına toplamda 2 adet atom bulunur.

2.1.5.3. Yüz Merkezli Kübik Örgü (FCC)

Au, Ag, Co, Fe, Ni, Pb ve Pt gibi bazı metaller yüz merkezli kübik (fcc) yapıda kristalleşir. Bu yapıda birim hücre başına dört atom bulundurur. Bunlar, basit kübik örgüdeki gibi 8 köşeden 1 atom ve 6 yan yüzeyden 3 atom gelmek üzere oluşur.

2.1.6. Simetri İşlemleri

On dört Bravais örgünün birim hücrelerinden her biri; inversiyon merkezi (simetri merkezi), yansıma ve dönme gibi simetri özelliklerinden birine veya birkaçına sahiptir. Bir kristale uygulanan simetri işlemi, kristal yapıyı değişmez bırakır, yani, kristal yapıyı yine o kristal yapıya dönüştürür [2].

2.1.6.1 İnversiyon Merkezi (Simetri Merkezi)

Kristal örgüde bir tam dönme ile $\vec{d} \rightarrow -\vec{d}$ dönüşümüne bakılıp örgüyü değişmez kılan bir nokta olduğu görülür ise, örgünün inversiyon merkezi (simetri

merkezi)’ ne sahip olduğu söylenir. Bu tip bir örgüde seçilebilecek her nokta bu noktaya göre simetriktir. Bravais Örgülerin tamamı inversiyon merkezine sahiptir.

2.1.6.2. Yansıma Düzlemi

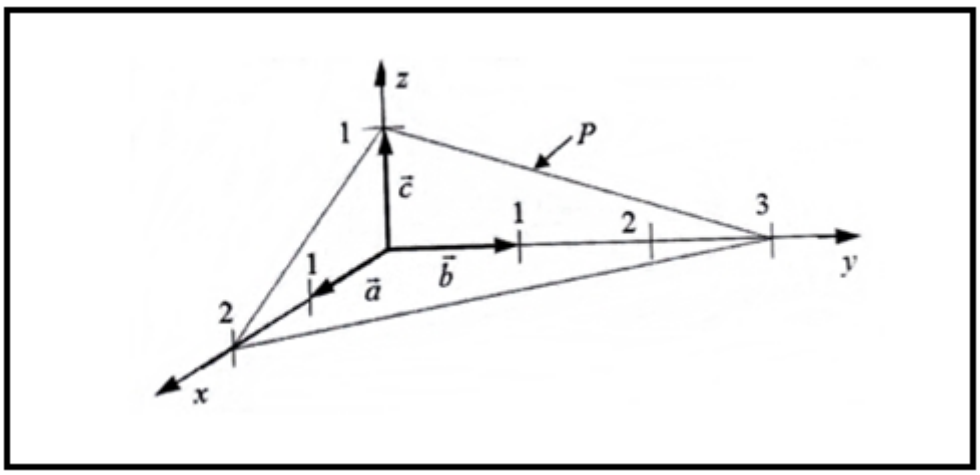
Bir kristali, her biri diğerinin düz aynadaki görüntüsü gibi iki yarıya bölen bir düzlemdir. Kristal bir örgü düzlemine göre yansıtıldığında değişmez kalır.

2.1.6.3. Dönme Ekseni

Kristalin bir eksen etrafında dönmesi ve değişmez kalmasıdır. Bu dönme belirli bir kurala göre gerçekleşir. Dönme açısı $2\pi/n$ radyanlık aralıklar ile değişir ise kristali değişmeden bırakacak en küçük dönme açısı elde edilmiş olur.

2.1.7. Miller İndisleri

Gerçekte kristaller sonsuz büyüklükte olmadıkları için bir yüzeyde sonlanırlar ve ölçüm yapmamız gerektiğinde atomik boyutu kullanırız. Bu konuda İngiliz mineral bilimci William Hallowes Miller tarafından geliştirilen ve miller indisleri adı verilen bir yöntemi tercih ederiz. Kristal yapılarda düzlemler eksenlerle kesişim noktaları üzerinden tarif edilir. Düzlemi ifade ederken düzlemin eksenlerle kesişim noktaları tespit ederiz ve bulduğumuz koordinatları önce bire bölünmüş olarak yazılarak ardından da üç değeri tamsayı yapacak en küçük ortak çarpanla çarparız. Sonuçta ulaştığımız üç sayı değeri bize düzlemin koordinatlarını bize verir.



Şekil 2.5. P Düzleminde Miller İndisleri [2]

Herhangi bir kristal için, şekil 2.5 ile gösterilen P düzleminin Miller indislerini tayin ederken takip edilmesi gereken işlemler aşağıda sıralanmaktadır.

Buna göre:

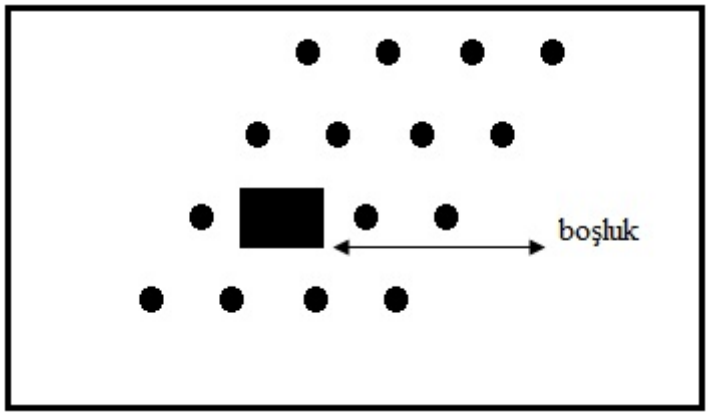
- Kristal örgüde seçilen birim hücre ilkel birim hücre olsun veya olmasın, P düzleminin $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörlerine paralel seçilen kristal eksenlerini kestiği noktaların yerleri, sırasıyla; a, b ve c örgü sabitleri cinsinden ifade edilir ve bunlar sırasıyla x, y ve z ile gösterilir. Bu durumda x, y ve z sırasıyla a, b ve c'nin belirli bir katıdır.
- x/a, y/b ve z/c oranları oluşturulur.
- x/a, y/b ve z/c oranlarının tersleri alınır, yani; a/x, b/y ve c/z oranları elde edilir.
- a/x, b/y ve c/z oranlarının ortak çarpanı araştırılır. Böyle bir ortak çarpan bulunabilirse, oranlar bu ortak çarpanla çarpılarak en küçük tamsayılar grubu elde edilir.

Bu tamsayılar grubu, P düzleminin Miller indisleridir. Anılan P düzlemi, Miller indisleri cinsinden, (hkℓ) gösterimi ile temsil edilir [5].

2.2. Kristal Kusuru

Kristal yapılarda geometrik periyodiklik bozukluklar barındırır. Gerçek kristal örgülerde yapı kusursuz değildir. Bu durumun sebeplerini kısaca özetler isek;

i. Kristalde örgü noktaların da bulunabilecek olan yabancı atomlar,
ii. Denge durumunda sabit kabul edilen atomların termal etki ile titreşim yapması sonucu olarak, iki örgü noktasının birbirine yaklaşması,
iii. Atomun örgüde olması gerektiği yerde bulunmaması gibi sebeplerle kısaca açıklana bilir.



Şekil 2.6. Kristal Kusuru [4]

Mükemmel bir tek kristal de atomlar periyodik olarak düzenli bir şekilde sıralandığı düşünülebilir. Fakat gerçek bir kristal de örgü noktasında ki bir atom olması gereken yerde bulunmaya bilir. Bu durum boşluk (Vacancy) kusuru olarak adlandırılır.

Kristal kusurları malzemenin elektriksel parametrelerini, optik, akustik ve mekanik özelliklerini etkiler. Bu değişim kimi zaman istenmese de Yarı İletken teknolojisinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

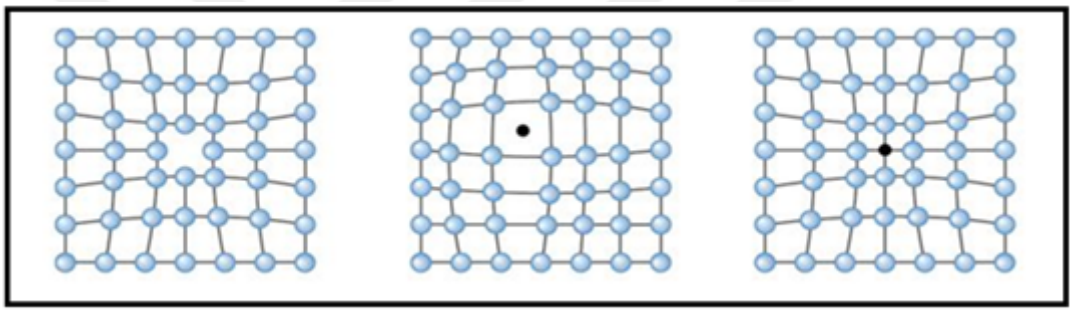
Kristal kusurları üç ana kategoride incelenir.

Bunlar;

i. Noktasal kusurlar
ii. Çizgisel kusurlar
iii. Düzlemsel kusurlardır.

2.2.1. Noktasal Kusurlar

Bir atom veya iyonun kristal kafes içerisinde bulunmaması, başka bir elemente ait atom veya iyonun yapı içerisinde bulunması ya da atom veya iyonun konumlarını belirten kafes noktaları yerine kristal kafes içerisinde bulunan boş hacimlerde bulunması durumudur.



Şekil 2.7. Noktasal Kusurlar [6]

2.2.2. Çizgisel Kusurlar

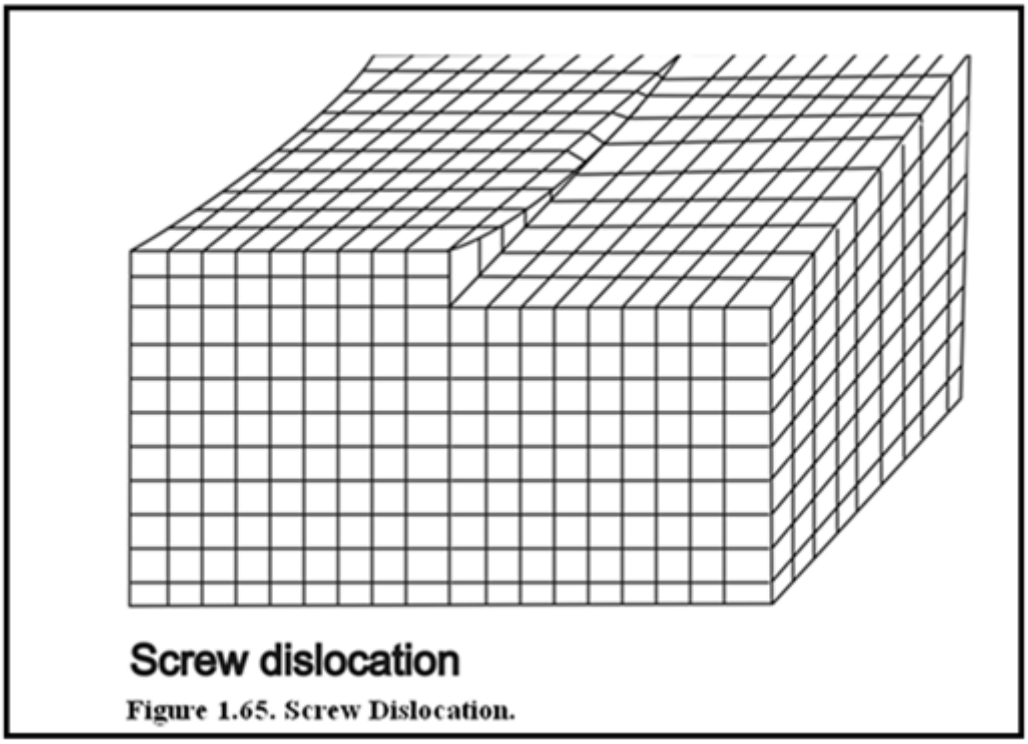
Kristal yapı içerisinde bulunan kusur merkezi bir çizgi boyunca olmuş ise bu kusurlara çizgisel kusur denir ve dislokasyon ismini alır.

Kristal yapı içerisinde üç tür dislokasyon bulunur.

Bunlar ;

i. Kenar dislokasyonu
ii. Vida dislokasyonu
iii. Karışık dislokasyon.

Dislokasyon kelime anlamı olarak bir kristalin mükemmel iki bölümü arasında yapı düzeni bozulmuş bir bölge anlamı taşır.



Şekil 2.8. Dislokasyon [7]

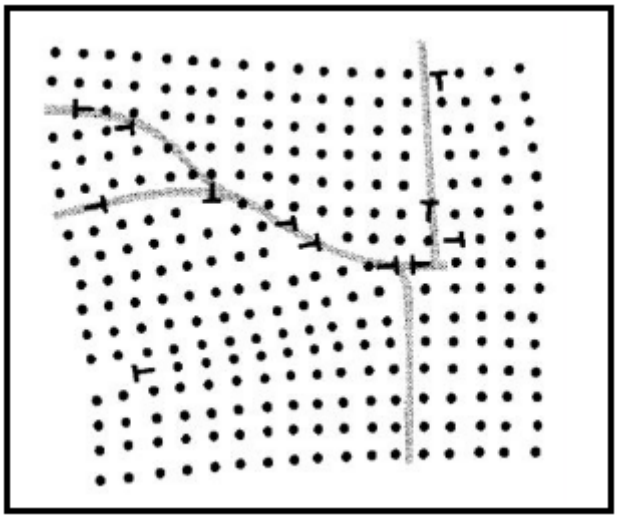
Dislokasyonlar metallerin mekanik karakterlerinin anlaşılmasında önemli bir role sahiptirler.

2.2.3. Düzlemsel Kusurlar

Kristal kafes içerisindeki atomların diziliş düzenindeki bozukluk bir yüzey boyunca oluşmuş ise bu tür kusurlar düzlemsel kusurlar ismini alırlar. Düzlemsel kusurlar yapı içerisinde dört farklı şekilde ortaya çıkarlar.

Bunlar ;

i. Tane sınırları
ii. Küçük ve büyük açılı tane sınırları
iii. İkiz sınırlar
iv. Yığılma hataları.



Şekil 2.9. Düzlemsel Kusurlar [8]

2.3. Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı içerisindeki atomların aralarında yaptıkları bağ açıları, mesafeleri ve moleküler yapıları, yapı içerisinde bulunan atomların konumları ile hesaplanır.

Yapısını bilmediğimiz bir kristalde yapı tayinini üç adımda gerçekleştiririz;

i. Deneysel olarak birim hücre boyutları ölçülür ve kırınıma uğrayan x ışını demetlerinin şiddet ölçümü alınır.
ii. X ışını demetlerinin kırınım şiddeti, bir atomik düzen tayin edilerek bu tayin edilen düzene göre hesaplanır.

iii. Deneysel olarak ölçülen şiddetler ile belirlenen bir atomik düzlenişteki uyum değerlendirilir. Uygun hata limitleri oluşana kadar değerlendirme devam eder.

2.3.1. Faz Sorunu

Bir kristalin yapı çözümünün yapılabilmesi için, yapı içerisinde bulunan bir birim hücre elektron yoğunluğunun bilinmesi gerekir. Çünkü elektron yoğunluğu bize atom konumları hakkında net bilgi verir. Kristal yapının üç boyutlu olması ile birim hücre ve elektron yoğunluğunun da üç boyutlu olduğunu görürüz. Hesaplamalar yapılırken üç boyutlu fourier seriler kullanılır. X-Işını kırınım verilerinden I(hkl) veya $|F(hkl)|^2$ olduğunu biliyoruz.

Kristal yapı faktörü; F(hkl) = $|F(hkl)exp|i\emptyset$ olduğuna göre,

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \partial v \qquad (2.1)$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \quad \sum_k \quad \sum_l |Fkl| cos2\pi(hx + ky + lz - \emptyset_{hkl}) \qquad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;

V: birim hücre hacmi, F(hkl) : (hkl) düzlemine ait yapı faktörü. Deneysel çalışmalar $\emptyset(hkl)$ faz bilgisini bize sunmaz.

Bu durumda faz sorunu olarak karşımıza çıkar. Oluşan bu sorunun aşılması için iki yöntem ortaya konulmuştur. Bunlar;

i. Patterson Ağır Atom Yöntemi
ii. Direkt Yöntemler.

2.3.1.1. Patterson Yöntemi

L. Patterson tarafında 1935 yılında faz sorunu için geliştirilen bu yöntem,atomları birer saçıcı olarak kabul eder. Atomlar arası uzaklıkları hesaplayabilirken, atom koordinatlarını bulamaz.

Tek boyutlu uzay için Patterson Fonksiyonu;

P(u) = $\int_0^1 p(x)p(x+u)dx$ şeklindedir. (2.3)

P (x) : (x),

P (x + u) : (x + u) noktasındaki elektron yoğunluğu.

Fourier serileri kullanılarak üç boyutta Patterson Fonksiyonu;

P (u, v, w) = $\frac{2}{V}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}|F(hkl)|^2\cos(hu + kv + lw)$ (2.4)

Verilen bir kristal yapı için bir tane Patterson Fonksiyonu vardır. Bu neden ile bu fonksiyona vektör haritası da denir [9]. Patterson haritasında oluşan pikler atomların konumlarını değil atom çiftleri arasındaki vektörleri gösterir [10]. Bir birim hücrede bağımsız atom sayısı N kabul edilir ise Patterson haritasında N^2 tane atomlar arası vektör pikleri görülür.

2.3.1.2. Direkt Yöntemler

İçerisinde ağır atom barındırmayan kristallerde faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinin matematiksel olarak analiz edilmesi direkt yöntemler olarak adlandırılır. Çok fazla sayıda faz bağıntısı elde edilerek çözüme gidilir. Çözüm için iki kriter dikkate alınır.

Bunlar;

i. Elektron yoğunluğu negatif olamaz, her yer de pozitiftir ($\rho \geq 0$)
ii. Elektron yoğunluk fonksiyonu atomik konumlarda pik verirken, diğer konumlarda sıfıra çok yakındır.

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 [11,12].

2.3.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri

Yapı faktörü faz hesaplarında $|F(hkl)|$ olarak kullanılır. Karle ve Haupton bunun yerine $|E(hkl)|$kullanmışlardır. Bu değişim ile normalize faktörü;

$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2}$ olduğu görülür. (2.5)

ε: uzay gurubu sönümlerine ait düzeltme faktörü.

Saçılma açısı θ nın büyümesi $|F|$ değerlerinin küçülmesine sebep olur. Tüm θ değerlerinde Normalize yapı faktörünün karesi bu durumu kısmen kaldırır.

$< |E(hkl)|^2 > = 1$ (2.6)

θ saçılma açısında ;

$< |F(hkl)|^2 > = \sum F_j^2$ (θ) (2.7)

(2.6)eşitliği (2.7) eşitliğinde yerine yazılır ise;

$E|hkl| = \frac{1}{\sqrt{(\sum_{j=1}^{N} 2_j^2)}} \sum_{j=1}^{N} 2_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ (2.8)

Simetri merkezine sahip kristaller için Normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezine sahip olmayanlardan farklı olduğundan, Normalize yapı faktör değerin dağılımı incelenerek kristalin simetri merkezinde olup olmadığı anlaşılabilir [13].

2.4. Kristal Yapı Arıtımı

Kristal yapı arıtımı için genelde iki yöntem kullanılır. Bu yöntemler fark Fourier yöntemi ve En küçük kareler yöntemidir. Kristal yapı içerisinde birim hücrelerde bulunan atomların yerleri belirlendikten sonra yapı arıtımı gerçekleştirilir. Kristal yapı arıtımı işleminde amaç, atom koordinatları ile termal enerjinin değerlerinin hesaplanıp, hata payının indirgenmesidir.

2.4.1. Fark Fourier Yöntemi

Kristal yapıda birim hücrede bulunan atomların bir bölümünün tespit edilmesinde sonra kalan kısmının tespiti için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde hesaplanan elektron yoğunluğu ile deneysel elektron yoğunluğu arasındaki fark incelenir.

Hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.9)$$

Deneysel elektron yoğunluğu;

$$\rho_{den}(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.10)$$

Bu iki elektron yoğunluğunun farkı alınır ise;

$$\Delta\rho(x,y,z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) \quad (2.11)$$

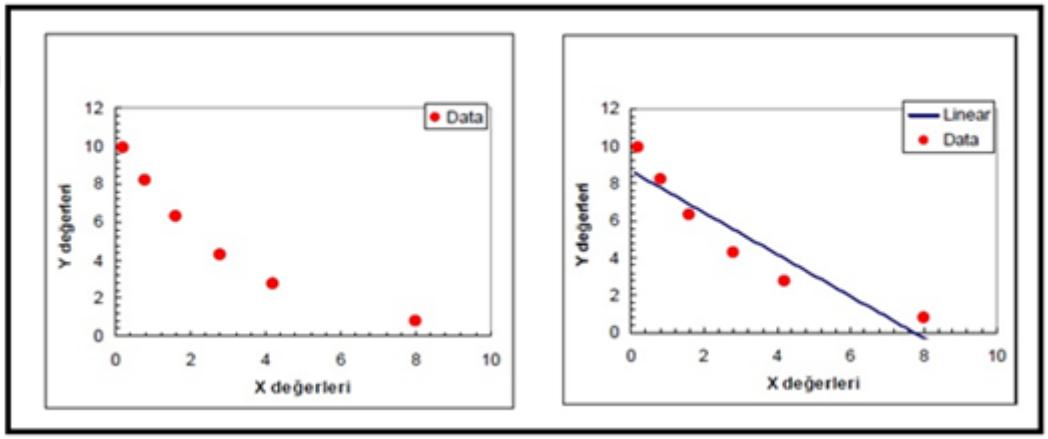
$$= \frac{1}{V}\sum_{hkl}[F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.12)$$

Sonuç olarak; deneysel olarak ölçülen elektron yoğunluğu ile hesaplanan elektron yoğunluğu birbirine eşit ise $\Delta\rho(r)$' nin bulunan konumlarda değeri sıfır' a eşittir. Bu sonuç fark Fourier haritasında pik oluşmamasına sebebiyet verir. Düz bir fark Fourier haritası elde ediliyor ise yapı iyi arıtılmış demektir.

2.4.2. En küçük Kareler Yöntemi

Yapı modelinden elde edilen ölçülen veriler ile hesaplanan veriler arasındaki en iyi uyumu elde etmek için skala faktörünün ve birim hücredeki atomları konum ve sıcaklık parametrelerin ayarlanması gerekmektedir [14].

En küçük kareler yönteminin kullanılmasındaki amaç deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetlerinin, hesaplanan kırınım şiddetlerine yakınlaştırılmasıdır.



Şekil 2.10. Noktalar Kümesinden Geçen En İyi Doğru Parçası [15]

Sol tarafta tasnif edilen noktalar kümesini en iyi şekilde bir doğru ile ifade edelim. Noktalar kümesin tanımlayan fonksiyon $f(x_i)= y_i$, noktalar kümesinden çizilen en iyi doğru parçası ise;

$P(x)= ax + b$ olsun. (2.13)

$|p(x)-f(x)|=E$'dir. (2.14)

Burada E ile ifade edilen hata vektörüdür. $|E|^2$' nin en küçük değerini aldığı yerde hata vektörü en küçük değer alır ve böylece noktalar kümesinden geçen en iyi doğru çizilebilir.

$$|E|^2 = e_1^2 + e_2^2 + \cdots\cdots e_N^2 = \sum_{i=1}^{N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{N} (P(x_i) - y_i)^2 \quad (2.15)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}(y_i - P(x_i)^2 \quad (2.16)$$

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

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N}(y_i - y(a,b))^2 \quad (2.17)$$

$$f(a,b) = \sum_{i=1}^{N}(y_i - ax_i - b)^2 \quad (2.18)$$

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

$$\frac{\partial f}{\partial a} = -2\sum_{i=1}^{N} x_i(y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a\sum_{i=1}^{N} xi^2 + b\sum_{i=1}^{N} x_i = -\sum_{i=1}^{N} x_i y_i \quad (2.19)$$

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

P(x)= ax+b denklemindeki a ve b katsayıları hesaplanır [16].

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,

$$F_{den(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(-(B_j + \Delta B_j)\frac{sin^2\theta}{\lambda}\right) \quad (2.23)$$

$$* cos\{2\pi[h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)]\} \quad (2.24)$$

Şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F_{hkl} = F_{den(hkl)} - F_{hes(hkl)} \quad (2.25)$$

$$\Delta F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \quad (2.26)$$

Olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

$$R_s = \sum_h [F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h})] \approx 0 \quad (2.27)$$

Olmalıdır [17].

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 [18].

2.5. Yapı çözümünde Doğruluk Kriterleri

2.5.1. R faktörleri (Güvenirlik)

Kristal yapı çözümünde en önemli güvenirlik faktörü R faktörüdür.

Bu model;

$$R = \frac{\sum_{hkl}(\|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)\|)}{\sum_{hkl}(|F_{den}(hkl)|)} \quad (2.28)$$

Burada amaç hesaplanan model ile elde edilen model arasındaki uyumdur. Hesaplanan yapıda ‘ R ‘ değeri ne kadar küçük ise, güvenirlik ters orantılı olarak yüksektir. Arıtım başlangıcında R faktörü $R > 0{,}4$ gibi değerler alabilir. Arıtım sonucunda ise $R < 0{,}06$ değerleri alır.

Bir diğer faktör olan ağırlıklı R faktörü ise;

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega(\|F_{den}(hkl)|-|F_{hes}(hkl9\|)^2}{\sum_{hkl} \omega(|F_{den}(hkl)|)}} \qquad (2.29)$$

ω: Ağırlık fonksiyonu

$\omega = 1$ Değerinde yansımalar eşit aralıkta gerçekleşir. Rω faktörü R faktöründen biraz büyük bir değer alabilir.

2.5.2. Yerleştirme Faktörü (S)

Bir birimde gözlenen standart sapma yerleştirme faktörü ismini alır. ‘ S ‘ ile temsil edilir. Deneysel olarak gözlenen yapı faktörü ile hesaplanan yapı faktör arasındaki farkın bir ölçüdür.

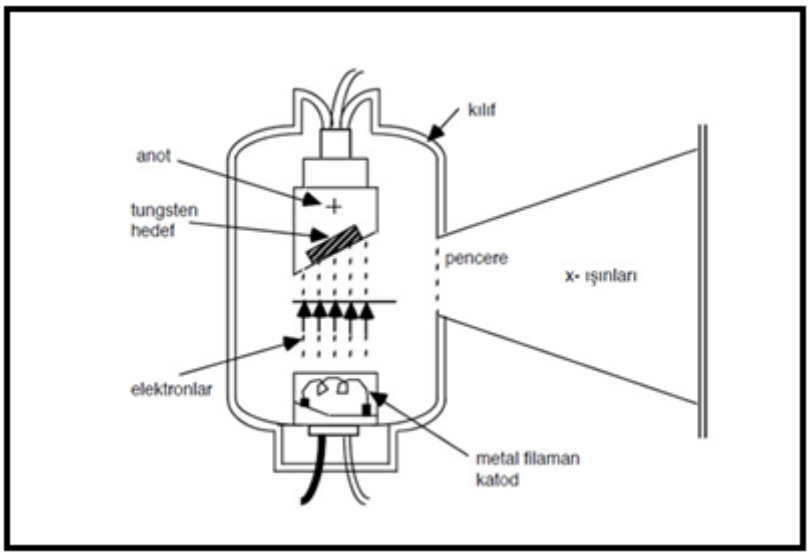
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega\left(F^2_{den}(hkl)-F^2_{hes}(hkl)\right)^2}{(n-m)}} \qquad (2.30)$$

N, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve m toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık olarak 1,0 olmalıdır [19].

2.6. X-Işınları

Günümüzde kullanılan görüntüleme tekniklerinin temelini oluşturan X-Işınları Alman fizikçi Wilhelim Conrad Röntgen tarafında 1895 yılında keşfedilmiştir. Röntgen 8 Kasım 1895 yılında yaptığı bir deney düzeneğinde, crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak tüpten elektrik akımı geçirdiğinde, biraz uzakta durmakta olan ve içerisinde baryumlu platinsiyanür bulunan kavanozda bir takım ışımalar gözlemlemiştir. Bu durumun o ana kadar fark edilmemesi ve gerçekleşen

olayın daha önce tanımı olmaması ile karşılaştığı duruma ‘‘ X-Işınları ’’ adını vermiştir.



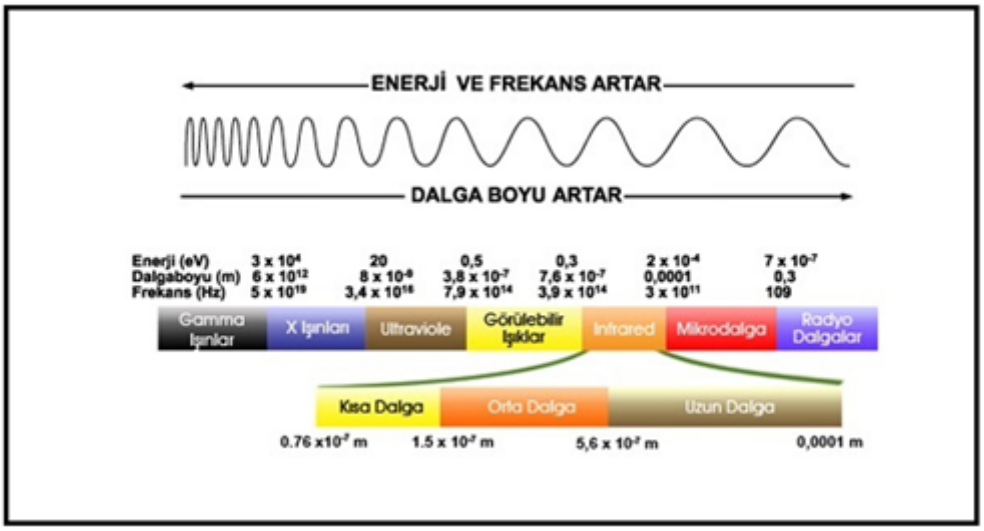
Şekil 2.11. Işınlarının Oluşumu [20]

X-Işınları dalga boyları 0,1 – 100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Kristalografide 0,5 – 2,5 Å dalga boylarında ki X-Işınları kullanılır. Frekansı ortalama olarak görünür ışığın frekansından 1000 kat daha büyük olan x ışınları yüksek enerjiye sahiptir. Genel olarak bu ışınların özellikleri kısa dalga boylu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.

X-Işınları çift karakterlidir. Hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Tanecik özellikleri olarak; Compton saçılması, fotoelektrik soğrulma gibi özellikler gösterirken dalga özellikleri olarak da; Rayleigh saçılması, polarizasyon ve hız göz önüne alınır.

X-Işınları‘ nın genel özellikleri;

- Sürekli spektrum verir,
- Çizgi spektrum verir,
- Işık hızı ile yayılır,
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.



Şekil 2.12. X-Işınları Dalga Boyları [21]

X-Işınları iki şekilde meydana gelir.

- Doğal X-Işınları; Atom çekirdeğine en yakın kabuk olan K kabuğundan elektron yakalanılarak α ve β bozunum olayları ile meydana gelir.
- Yapay X-Işınları; Bu durum 3 Şekilde gerçekleşir;

    i. Atomun ile proton, elektron veya iyonların hızlandırılarak etkileşmesi,
    ii. X ışını tüpleri,
    iii. Radyoaktif bir kaynaktan yayılan fotonlarla etkileşim sonucu olarak yapay x ışınları oluşur.

Atomun fotonlar ile etkileşimi sonucu karakteristik (çizgi) X-Işınları elde edilirken, iyonlar ile etkileşmesi sonucu oluşmuş olan X-Işınları ise karakteristik ve sürekli x ışınları ismini alır.

2.6.1. X-ışınları Kristalografisi

X-Işınlarının hem dalga hem de tanecik özelliğine sahip olduğunu biliyoruz. Kristalografi' de x ışınlarının dalga özelliğine sahip olması özelliğinden faydalanılır.

Katı bir kristalden saçılan x ışınları bize, kristal kusurları, düzensiz yapılaşma hakkın da bilgiler verir.

2.6.2. X-Işınlarının Üretilmesi

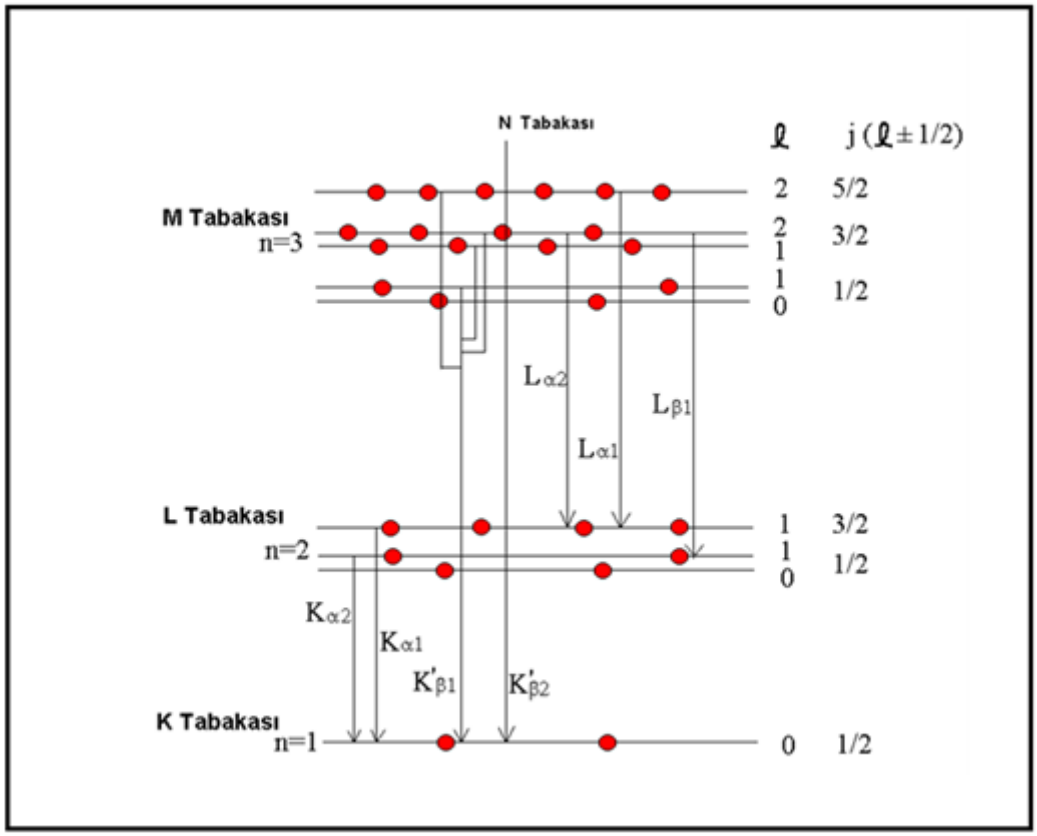
Atom kabuğunda ki K tabakasında bulunan elektronların, yeterli enerjiye sahip elektron tarafından uyarılması ile x ışınları meydana gelir. X-Işınları elde edilmesinde en kullanışlı yöntem X-Işınları tüpüdür. Tüpün yapısında üç temel eleman bulunmalıdır. Bunlar;

i. Elektron Kaynağı (Katot)
ii. Hızlandırıcı (Yüksek Voltaj)
iii. Metal Hedef (Anot)

Yüksek kinetik enerji kazandırılan elektronların metal hedef yüzeyine çarpmaları sonucu ısınma meydana gelir. Metalin yapı bozumuna uğrayıp erimemesi için soğutulması gerekir. Bu soğutma işlemi su ile yapılır. X-Işınları üretiminde daha kaliteli sonuçlar alınabilmesi için tüpün içerisindeki hava boşaltılır ve böylece tüp yabancı atomlardan arındırılmış olur. Tüpün içerisinde bulunan katot 'tan yüksek kinetik enerji kazandırılıp salınan elektronlar metal hedef olan anot 'a bombardıman yaparlar. Daha sonra metal hedef (anot) yapısında barındırdığı atomların K seviyesinde bulunan elektronlar, üst tabakalara (L, M, …) doğru hareket ederler.

Atom kararsız bir yapıya gelmiş olur ve tekrar eski haline kararlı bir yapıya dönmek ister. Böylece L, M, N gibi üst tabakalara çıkan elektronlar tekrar eski bulundukları katmana dönerek kararlı yapıyı korumak isterler. Bu durumun gelişmesi sırasında elektronların dışarıya saldıkları elektro manyetik dalgalara '' X-Işınları '' denir.

Tüp içerisinde oluşan X-Işınları sabit bir doğru boyunca olmayıp, her doğrultuya göre doğru yayılırlar ve çarpışma noktasında oluşan x ışınları elektronun enerjisi' nin %2'lik bir kısmını kullanırlar. Geriye kalan enerji ise metal yüzeye geçerek, metal yüzeyinde ısınma yapar. Isınma su kullanılıp absorbe edilir.



Şekil 2.13. K,L ve M Tabakaları Arası İzinli Geçişler [22]

2.6.3. X-Işınlarının Genel Özellikleri

X-Işınlarının ilk keşfini yapan Röntgen daha sonra bu yeni durumu açıklamaya çalışmıştır. Fakat X-Işınlarının optik, yansıma ve kırınım gibi özelliklerinin açıklanması ise keşfinden uzun zaman sonra gerçekleşmiştir.

Buna göre X-Işınları;

i. Elektik ve Manyetik alandan etkilenmezler.
ii. İnsan vücudu ve kalın metal cisimlerden (kurşun plakalar hariç) geçerler.
iii. Canlı metabolizmaların yapısında bozulma meydana getirirler.
iv. İnsan yapısında bulunan beş duyu ile algılanamazlar.
v. Enerjileri yüksek fakat dalga boyları küçüktür. (0,1 – 100Å)

vi. Kırınım, girişim ve fotoelektrik olay oluştururlar. (dalga ve tanecik özelliği)

2.6.4. Sürekli ve Kesikli Spektrum

X-Işınları tüpü içerisinde bulunan anota elektronlar ile yapılan bombardıman sonucu oluşan X-Işınlarının farklı dalga boylarında oldukları görülür. Oluşan ışınlar sürekli x ışınları adını alırlar.

Bu durum enerjinin korunumu ilkesi göz önüne alınır ise;

$$E=eV = \frac{hc}{\lambda 1} + \frac{hc}{\lambda 2} + \frac{hc}{\lambda 3} + \ ... \qquad (2.31)$$

Atom 'un K tabakasında bulunan elektronlara enerji kazandırılıp üst katmanlara geçmesi (L, M, N…) ve daha sonra eski haline dönerken yaptığı ışıma ise sürekli ve kesikli X-Işınları adını alır. Bu durum bize atom yapısı hakkında bilgi verir.

2.6.5. Bragg Yasası

Kristal yapıyı incelemek istediğimizde, fotonlar, nötronlar ve elektronların kırınımını kullanırız. Bu kırınım kristal'in yapısına (örgüsüne) ve dalga boyuna bağlıdır. Kristal de yapı analzinde kullanılan kırınım ile ilğili W. L. Bragg bir kristalden oluşan kırınım demetleri için bir açıklama sundu.

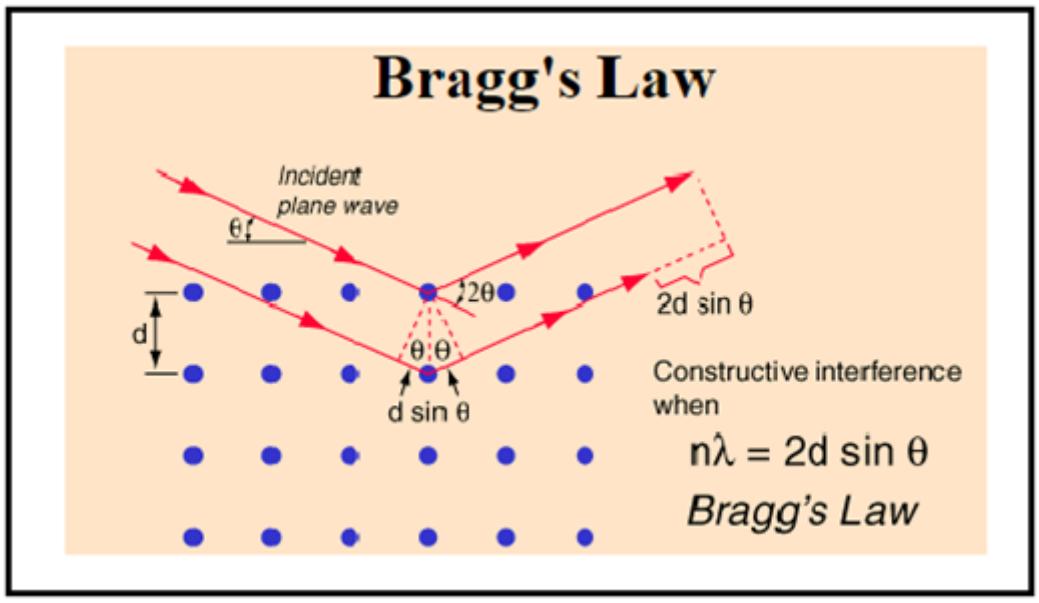
Bu açıklama da ışının geliş düzlemini kağıt düzlemi kabul eder. Aralarında 'd' uzaklığı bulunan iki örgü düzlemini göz önüne alır ve komşu düzlemlerden yansıyan ışınlar arası yol farkı;

2dsinθ'dır. ' θ ' kabul edilen düzlemden itibaren ölçülür.yol farkı ise ; ' nλ '

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Bragg Yasası)} \qquad (2.32)$$

Bu olayda girişim, yol farkının bir ' λ ' dalga boyunun ' n ' tam sayı katına eşir olduğunda gerçekleşir. Bragg yasası ' $\lambda \leq 2d$ ' dalga boyları için sağlanır. Bu ise,

görsel bölgedeki ışının kullanılarak kristalde niçin kırınım elde edilemediğin açıklar [2].



Şekil: 2.14. Bragg Kırılması [23]

Bragg yasası, örgünün periyodikliğinin bir sonucudur. Yasanın, her bir örgü noktasındaki atomların oluşturduğu bazın kompozisyonuna atıfta bulunmadığına dikkat edin [24].

2.7. Yapı Faktörü

Bir kristal üzerine gelen X-Işınları, kristalde ki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun X-Işınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronu saçtığı dalga genliğine oranına eşittir [25].

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{(} hx_j + ky_j + lz_j) \qquad (2.32)$$

2.7.1. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

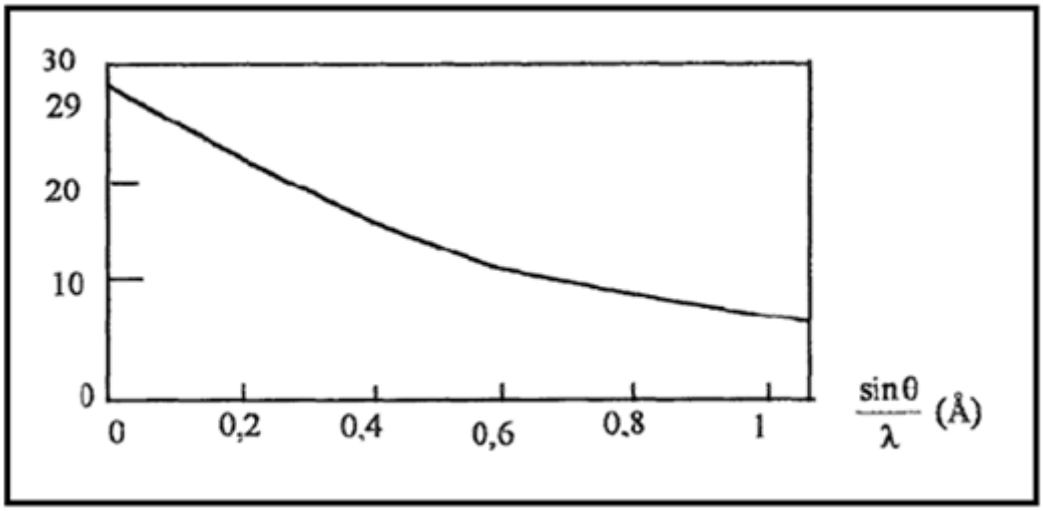
Atom çekirdeği elektronun kütlesine göre daha büyük bir kütleye sahiptir. X-Işını demeti gönderildiğin de çekirdeğim yüklü olmasına karşın, aradaki kütle farkından çekirdek önemli bir titreşim yapmaz. X-Işını demetinin atom tarafından saçılması atomun elektronları ile gerçekleşir.

Saçılma $2\theta = 0^0$ ile gerçekleştiği takdir de atom elektronlarından saçılan dalgalar aynı fazda oluşur ve dalga genlikleri matematiksel olarak toplana bilir. Bu durum $2\theta \neq 0^0$ saçılma doğrultularında gerçekleşmez. Kristal yapıda bulunan elektroların uzayda farklı noktalarda bulunduğu kabul edildiğine göre bu elektronlarda yayılan dalgalarda bir faz farkı bulunduğu görülür.

Anlaşıldığı üzere kristal yapıda saçılma gerçekleştiren elektronlardır. İşlem kolaylığı bulunmasından bu durum atomik boyutta tanım bulur.

f: bir atoma ait saçılma faktörü

$$f = \frac{Bir\ atomun\ saçtığı\ dalganın\ genliği}{Bir\ elektronun\ saçtığı\ dalganın\ genliği} \qquad (2.33)$$



Şekil 2.15. Atomik Saçma Faktörü [26]

2.7.2. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması

X ışınlarının bir elektromanyetik dalga olduğunu biliyoruz. X-Işını demeti bir kristal üzerine gönderildiğinde elektrik alandan dolayı kristal yapıda ki elektron ivmeli titreşim hareketi yapar. Bu hareket sonucu elektronlar her yöne doğru x ışını yayarlar. Burada saçılma demetinin şiddeti ile saçılma açısı arasındaki bağıntıyı J. J. Thomson tarafından bulunan bir denklem ile açıklarız.

Bu denklem;

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\left(\frac{e^4}{mr^2}\right) \sin^2\alpha = I_0 \frac{k}{r^2} \sin^2\alpha \qquad (2.34)$$

Denklem de;

k = Sabit

α = X-Işını saçıldığı doğrultu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasında ki açı.

$\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ karşılık gelir.

2.7.3. X-Işınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması

Bir birim hücre içerisinde farklı konumlarda farklı atomlar barındırır. O halde her bir atom kendi saçma faktörü (f_j) ile x ışını kırınımı yapacaktır.

Birim hücre içerisinde bulunan tüm atomların saçılmış dalgalarının toplamı bize tek bir birim hücrenin x ışını kırınımını verir.

Miller indislerini kullanır ise k;

$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \; e^{i\emptyset j(hkl)}$ ' elde ederiz. (2.35)

2.8. X-Işınları Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalde X-Işını kırınımını etkileyen özellikler vardır. Bunlar fiziksel özellikler ve geometrik özelliklerdir.

Fiziksel özellikler;

i. Skala Faktörü (K)
ii. Debye Waller sıcaklık Faktörü (T)
iii. Soğurma Faktörü (A)
iv. Sönüm Faktörü Katsayısı (E)

Geometrik özellikler;

i. Lorentz Faktörü (L)
ii. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P)

Bu Fiziksel ve Geometrik faktörler kullanılarak elde edilen şiddet ifadesi;

I (hkl) = K. L. P. T. A. E $|F(hkl)|^2$ şeklinde ifade edilir. (2.36)

Bu ifadeden de görüldüğü gibi bir kristalden saçılan dalganın şiddet, kristal yapı faktörünün karesine eşittir.

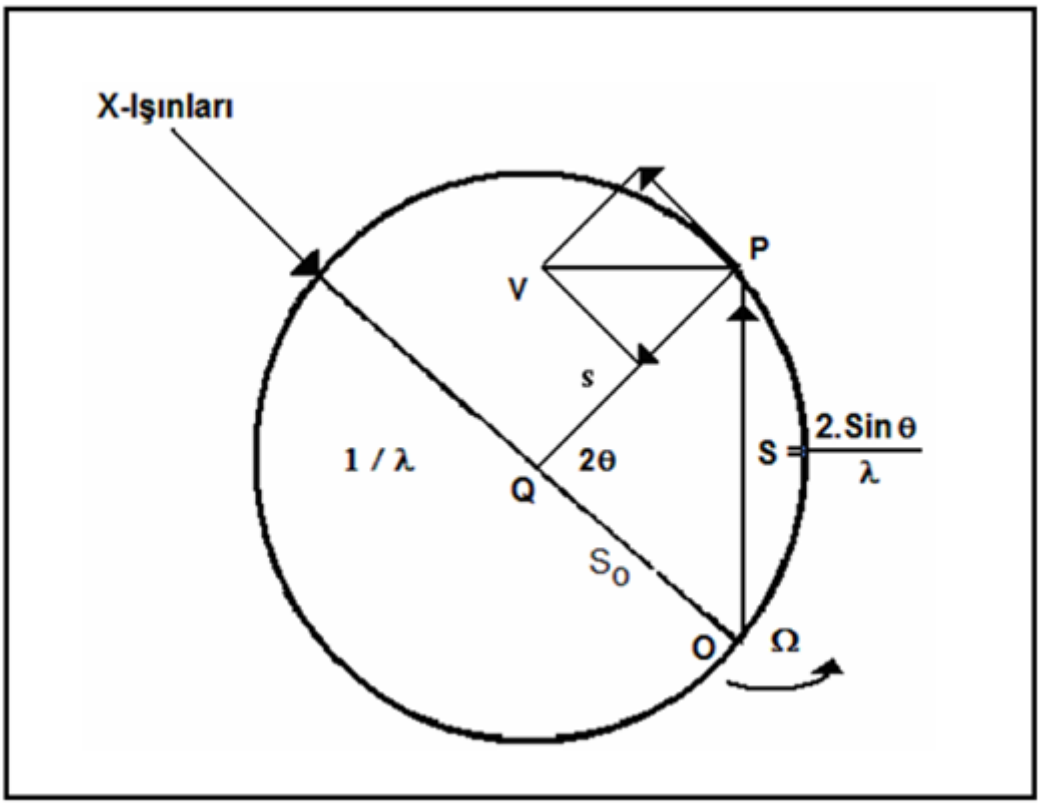
2.8.1. Lorentz Faktörü (L)

Yansıma küresinden geçen ters örgü noktalarının geçiş süresi ile ilgili düzeltme faktörü Lorentz Faktörü adını alır. Difaktometre kullanılan X-Işını deneylerinde Lorentz faktörü;

$L = 1/\sin 2\theta_{hkl}$ şeklindedir. (2.37)

Yansıma düzlemini yansıma konumunda kalma süresini Bragg (2θ) açısı etkiler. Kristal yapıda uzayda her düzlem (hkl) için Bragg açısının farklı olduğu düşünüldüğünde, yansıma düzleminin yansıma konumunda kalma süresinin de farklı olduğu görülür.

Farklı sürelerde kalma sonucu yansıma düzleminde meydana gelen şiddet farklılıkları Lorentz faktörü ile düzenlenir.



Şekil 2.16. 4 Eksen Difaktometresinde Lorentz Etkisi [27]

2.8.2. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P)

Kristal yapıyı incelerken X-Işınlarının kutuplanmış olarak geldiğini görürüz. Aynı şekilde yansıyan X-Işınları d şiddetlerinde bir miktar azalma ile kutuplanmış olarak yansınlar. Bu kaybın giderilmesi ve düzeltilmesi kutuplanma (polarizasyon) faktör ile gerçekleşir. Kutuplanma faktör Bragg yansıma açısına bağlıdır ve X-Işını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım gösterir.

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \qquad (2.38)$$

İfadesi ile kutuplanma faktörü ifade edilir. P burada 0,5≤ P ≤ 1 arası değerler alır.

2.8.3. Skala Faktörü (K)

Mutlak şiddet hesabının, deneysel veriler ile ölçülen bağıl şiddetin kıyaslanabilmesi aynı skalaya getirilmeleri ile mümkündür.

$I_{ölç}$ = K. I_{hes} (7.4)

$I_{ölç}$ = Deneysel olarak elde edilen şiddet

I_{hes} = Hesaplanan şiddet

K = Skala faktörü

2.8.4. Debye Waller Sıcaklık Faktörü (T)

Mutlak sıfır sıcaklığı üstündeki tüm değerlerde atomlar sabit değildir ve titreşim hareketi yaparlar. Kristal yapılarda da aynı durum söz konusudur. Birim hücre içerisindeki her atom termal etki ile titreşim yapar. Bu titreşim genliği kristalin bulunduğu ortamın sıcaklığı ile doğru orantılı olarak artar. Titreşim frekansı X-Işınlarının frekansına göre çok küçüktür ve ihmal edilir. Fakat termal etki ile oluşan bu titreşimler atomların konumlarını etkiler. Bu durumun sonucu olarak da atomik saçılma faktörleri etkilenir. Debye Waller tek tip atom bulunduran kübik yapıda ki kristaller için aşağıdaki formülü önermiştir [27].

$$f = f_0 e^{-B\frac{sin^2}{\lambda^2}} \quad (2.39)$$

f: T sıcaklığındaki bir atomun saçılma faktörü

λ : X ışınının dalga boyu

f_0 : Mutlak 0 K^0 ‘ deki atomun saçılma faktörü

B : $8\pi^2 U_1^2$ ısısal etki

U_1^2 : Yansıma düzlemindeki atomların yansıma düzlemine dik doğrultuda yer değiştirmesinin karesi.

2.8.5. Soğurma Faktörü (A)

Bir kristal üzerine yollanan x ışınları, kristal tarafından soğurulmaya uğrar. Bu durumun sonucu olarak kristal 'den yansıyan X-Işınlarında (şiddetinde) bir miktar azalma meydana gelir. X-Işınlarının uğradığı bu soğurulma miktarı kristalin boyutlarına ve gelen X-Işınlarının arasındaki açıya bağlıdır. Kristalin kalınlığı artıkça soğurulma miktarı artar. Bu durumun tersi de geçerlidir. Bir X-Işını demeti kristale yollandığında kristalden geçen ışınların şiddeti;

$I = I_o e^{-\mu x}$ Lambert – Beer yasası ile hesaplanır. (2.40)

I: X-ışınının bir kristalde x kadar ilerledikten sonraki şiddeti

I_0 : Gelen x ışınının şiddeti

μ : Maddenin çizgisel soğurma katsayısı

$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{j=1}^{N} wj \left[\frac{\mu}{\rho}\right]_j = k.\lambda^3.z^3$ (2.41)

Wj: Atomun molekül kütlesi

k: Sabit

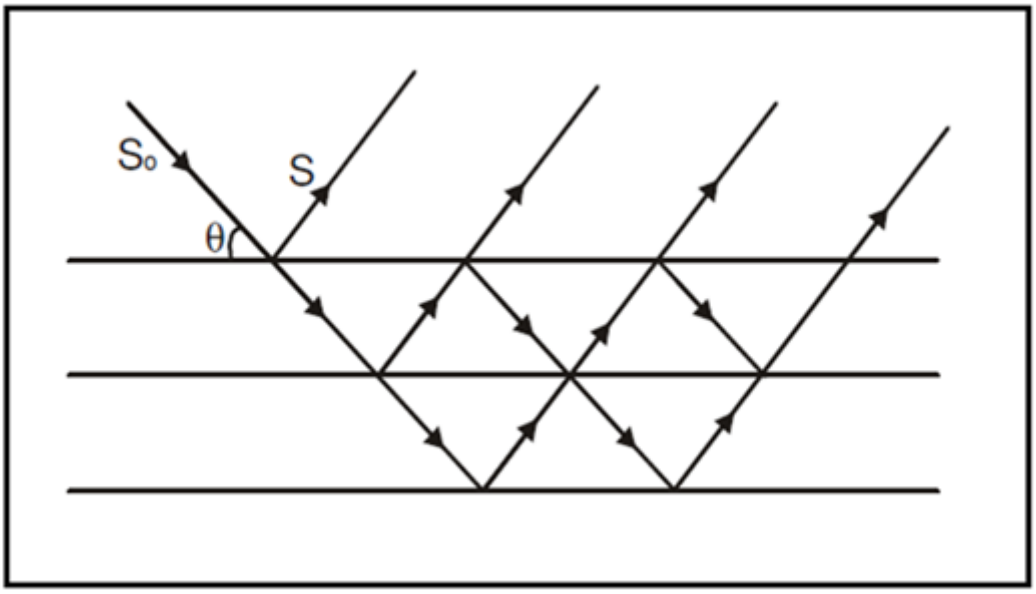
z: Soğurucu atom numarası

Bağıntısı ile Lineer soğurma katsayısı hesaplanır.

2.8.6. Sönüm Faktörü Katsayısı (E)

Kristalde yapı içerisinde mozaik bloklar bulunur. Bloklar birbirlerine paraleldir. Bu paralellik sonucu gelen X-Işınlarını bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçer. Işında

azalma meydana gelir. Sönüm faktörü yeterince küçük kristaller ve hassas analizler dışındaki durumlarda ihmal edilebilir.



Şekil 2.17. Örgü Düzleminin Bir Ailesinden Çoklu Yansımalar [28]

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmamda kullanmış olduğum yöntem ve elde ettiğim sonuçlar aşağıda verilmiştir.

3.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.1.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristalinin Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 0,5 mmol (0,1105 gr) Aldrithiol™-2 (2,2'-Dithiodipyridine) ($C_{10}H_8N_2S_2$) [SigmaAldrich - Cas: 2127-03-9] 20 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözülmüştür. Ayrı bir beher içerisinde; ısıtılıp 20ml etanol içerisinde çözülmüş olan 0,5 mmol (0,0649 gr) $CoCl_2$[SigmaAldrich - Cas: 7646-79-9]behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde çözeltiler karıştırıldığında açık mavi renkte bir karışım elde edilmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 10 ml daha etanol eklenerek, 15 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 120 ^{0}C ‘de karıştırılmıştır. Karışımın giderek daha koyu renkte maviye dönüşümü gözlemlenmiştir. Elde edilen çözelti, filtre kâğıdı kullanılarak süzülmüş ve oda sıcaklığında (25 ^{0}C) kristallendirilmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 8. gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri almaya uygun tek blok şeklinde mavi renkte tek kristaller elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen kristal, daha önce uygulanan metotlardan farklı olarak sentezlenmiştir [29].

3.1.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristal Yapı Analizi

$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristali üretildikten sonra sahip olduğu kristal yapının analizi yapılmıştır. Kristal yapı analizi iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan ilki; yapının çözülmesi diğeri ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü için

kullanılan en yaygın metot üretilen tek kristale ait kırınım şiddet verilerinin toplanarak, kristal yapı çözülür. Bu kapsamda; bu tez çalışmasında ilk olarak sentezlenen $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristaline ait kırınım şiddet verileri Bruker D8 QUEST difraktometre ile ölçülmüştür. Bu ölçümlere ait bilgiler aşağıdaki Çizelge 3,6'da verilmiştir.

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak kristal yapının çözümü ve arıtımı, yaygın olarak kullanılan bilgisayar programları SHELXS97 ve SHELXL2016/4 ile yapılmıştır.

3.1.2.1. SHELXS-97 ve SHELXL-2016/4 Programları

SHELXS-97 programı kırınım şiddet verilerini kullanarak kristal yapıyı farklı metotlarla çözer. SHELXS programı, hidrojen atomları hariç birim hücresinde yaklaşık olarak 100 atom içeren yapıların çözümünde kullanılır. Bu program kristal yapının çözümünde "direk metotlar" olarak adlandırılan yöntemleri kullanır. SHELXS, Karle ve Hauptman' ın klasik tanjant formülü temeline dayanmaktadır.

SHELXL-2016/4 programı ise çözülmüş olan yapının en küçük kareler veya benzeri metotlar ile kristal yapıyı arıtır. Bu yapı çözümü ve arıtımı işlemleri aşağıda açıklanmıştır.

Bu programlar için kırınım şiddet verileri (Miller indisleri, şiddet verilerinin karesi (veya kendisi) ve standart sapmaları) içeren 'hkl' uzantılı dosya ve yapı arıtımı için komutları içeren 'ins' uzantılı dosyaların düzenlenmesi gerekmektedir.

3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözümlenmesi

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97 program parçası, birim hücresinde maksimum 100 atom bulunduran yapılar için kullanılır [30].

SHELXS-97 programının çalıştırılması için komut satırına 'SHELXS dosyaismi' yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır. Bu komut, "dosyaismi.HKL" dosyasının içerisindeki kırınım şiddet verilerini kullanarak, "dosyaismi.INS" dosyasında bulunan kristal verileri ve komutlar doğrultusunda kristal yapı çözümünü gerçekleştirir [31].

3.2. Sentezlenen $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristali için elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak SHELXS 97 bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş ve SHELXL-2016/4 programı ile arıtılmıştır.

3.2.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

Kristal yapının tahmini kapalı formülü ve birim hücre tayini için kullanılan ön kırınım şiddet verileri kullanılarak birim hücrede 4 adet birim yapının bulunduğu (*Z* değeri) hesaplanmıştır. Toplanan ham şiddet verileri kullanılarak soğurma düzeltmesi yapılmıştır (*soğurma düzelmesi tipi: multi-scan*T_{min} *: 0,4562* T_{max}*: 0,7457*). Soğurma düzeltmesi yapılan kırınım şiddet verileri kullanılarak sönüm düzeltmeleri yapılmış ve yapı çözümünde kullanılacak olan *h, k, l* düzlemleri ve bunlara ait F^2, σF^2 değerlerinin içerisinde yer aldığı tez1.hkl dosyası elde edilmiştir. Bununla birlikte tez1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur. (Çizelge 3.1.)

3.2.1.1.$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Tek kristali Yapı Çözümü için "tez1.HKL" Dosyası ve İçeriği

Kristal yapının çözülebilmesi için kullanmış olduğumuz SHELXS-97 programının çalışabilmesi için başlangıçta "*dosyaismi.hkl*" ve "*dosyaismi.ins*" uzantılı iki farklı dosya gerekmekte olduğu daha önce belirtilmişti. Bu dosyalardan ilki; tek kristal difraktometresinden toplanan verileri içeren "tez1.hkl" dosyasıdır.

Bu dosyanın içerisinde h, k ve l ile ifade edilen düzlemlerden gelen kırınım şiddet değeri (F) (veya F^2) ile bu kırınım şiddet verisinin standart sapması (σ(F)) yer alır. (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1. "tez1.HKL" Dosya İçeriği (bir kısmı)

h	**k**	**l**	**F^2**	**σF**
-6	0	0	2013.70	62.99
8	0	0	186.68	8.80
9	0	0	588.94	21.70
-11	0	0	255.97	11.70
11	0	0	262.67	31.40
12	0	0	67.49	9.20
12	0	0	80.79	7.90
-13	0	0	87.09	10.00
-13	0	0	83.99	7.10
-13	0	0	88.49	9.30

Bu dosya içeriğinde bulunan şiddet verileri ve standart sapmaları, ham verilerdir ve kristal yapı çözümü yapılırken bu veriler üzerinde gerekli düzeltmeler yapılacaktır.

3.2.1.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ "tez1.INS" Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97 ile yapı çözümü esnasında kullanılan "tez1.ins" dosyası içerisinde farklı komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97 ve kristal yapı arıtımı için kullanılan SHELXL 2016/4 programlar kullanılan bazı komutlar aşağıdaki tabloda verilmiştir. (Çizelge3.2) Bu komutlar genellikle İngilizce karşılıklarının ilk dört harfinin kısaltılması ile oluşturulmuştur.

Çizelge 3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar

Komut	Türkçe Anlamı	İçerik	Açıklama
TITL	Başlık	Başlık	Dosyanın veya çalışmanın adı verilir.
CELL	Hücre (birim)	λ a b c α β γ	Tek kristal difraktometresinde, veri toplanmasında kullanılan X-Işını dalgaboyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α, β ve γ) bilgileri bulunur.
ZERR		zσaσbσc 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.
SYMM	Simetri	Simetri Operatörleri	Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır.
SFAC	Yapı Faktörü	Elementler	Kristal yapıda bulunan elementler belirtirlir
UNIT	Birim	Birim hücredeki atom adetleri	SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede bulundukları sayı ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.
TREF			Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.
PATT			Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu uygulamaktadır.

Çizelge 3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar (devam)

Komut	Türkçe Anlamı	İçerik	Açıklama
PLAN [n]		Sayı değeri girilir	Elektron yoğunluğu haritasında, belirlenen atomlar dışında kalan elektron yoğunluklarının gösterilmesini sağlayan komuttur.
OMIT h k l	İhmal etme	İlgili düzlemler h,k ve l	Faz arıtımında kullanılmayacak olan h, k ve l düzlemlerini belirtir. Bu düzlemler dışındakiler kullanılır.
L.S.	En küçük kareler işlemi	En küçük kareler döngü sayısı	En küçük kareler işleminin kaç defa tekrarlanacağı belirlenir. Bu işlemde deneysel veriler ile ortaya konulan yapı ile teorik (olması gereken) yapı arasındaki farkın belirlenmesi yapılır.
BOND $H	Bağ		Sadece ağır atomların değil, aynı zamanda hidrojen atomları için de bağ uzunlukları, bağ açıları değerlerinin hesaplanmasını sağlayan komuttur.
HKLF		3 (F için) veya 4 (F^2)olabilir	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.
FMAP			Fourier sentezinin yapılmasını sağlayan komut satırıdır.
WGHT			Kristal yapının arıtımda kullanılacak ağırlık fonksiyonunun tanımlandığı komut satırıdır.
MPLA			Belirlenen atomların oluşturdukları düzlemin denklemini ve atomların bu düzleme dik uzaklıklarının hesaplandığı komut satırıdır.
HFIX			Hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesini sağlayan komuttur.
ANIS			Anizotropik arıtma yapılmasını sağlayan komuttur.
CONF			Torsiyon açılarını tanımlanmasını sağlayan komuttur..
EXTI			Sönüm düzeltmesi yapmak için kullanılan komuttur.
FVAR			Skala faktörünü tanımlayan komut satırıdır.
END	Son		Komutların bittiğini belirtir.

Çizelge 3.3. SHELXS öncesi, "tez1.INS" içeriği

```
TITL tarkan
CELL  0.71073  12.0804  13.4544  14.2759   64.568   68.305   82.840
ZERR  4.00   0.0016   0.0017   0.0019    0.004    0.005    0.005
LATT  1
SFAC  C    H    N    S    CL   CO
UNIT  120   96   24   24   24    12
TREF
TEMP -50
HKLF 4
END
```

SHELXS programının çalıştırılması sonucunda programın oluşturduğu "tez1.res" ve "tez1.lst" dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalardan "tez1.lst" dosyası içerisinde; belirlenen komutlar doğrultusunda yapı çözümünde izlenen metotlar, kırınım şiddet verilerinin analizi (özgün – *unique* – kırınım verileri, ihmal edilmesi gereken veriler vb.), yapının doğruluğunu (elektron yoğunluğu haritasında yer alan konumlar için belirlenen atomların elektron yoğunluklarının uyumları) gibi yapı çözümünün sonuçları yer almaktadır.

İlk basamak sonrası, "tez1.lst" dosyasının analizi ve elde edilen yapının görsel incelenmesi sonrası çözümünün gerçekleştiği kabul edilerek yapının arıtımına geçilmiştir.

3.2.2. SHELXL-2016/4 ile $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapı Arıtımı

SHELXS-97 programı ile kristal yapının çözümü gerçekleştirildikten sonra, ikinci ve en önemli aşama olan kristal yapının analizi yapılmıştır. Kristal yapı çözümü sonrası, atomların konumları izotropik olarak belirlenen $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristalinin yapı arıtımı yapılmıştır.

Bu kristalin yapı arıtımında izlenen basamaklar şu şekildedir. Yapı çözümü sonrası elde edilen "tez1.res" dosyası verileri kullanılarak, SHELXL-2016/4 programı için komut dosyası "tez2.ins" hazırlanmıştır. (Bkz. Çizelge 3.4.)

Çizelge 3.4. SHELXL-2016-4 için "tez2.INS" içeriği

```
TITL Tarkan
CELL 0.71073 12.0804 13.4544 14.2759 64.568 68.305 82.84
ZERR 4 0.0016 0.0017 0.0019 0.004 0.005 0.005
LATT 1
SFAC C H Cl Co N S
UNIT 40 32 8 4 8 8
L.S. 5
PLAN  20
TEMP -50
BOND
MORE -1
BOND $H
CONF
WGHT    0.043000    3.756000
EXTI    0.000663
FVAR       0.31997
CO4   4    0.772311    0.062951    0.069057   11.00000    0.02903    0.02339 =       0.02659   -0.00674   -0.01031   -0.00025
CO5   4    0.772343    0.396137    0.402507   11.00000    0.03459    0.02435 =       0.02928   -0.00628   -0.01095   -0.00048
CO3   4    0.227742    0.270249    0.264206   11.00000    0.02997    0.02314 =       0.02674   -0.00523   -0.00944   -0.00196
CL    3    0.229551    0.345403    0.088829   11.00000    0.04005    0.03693 =       0.02781   -0.00362   -0.01245   -0.00334
CL1   3    0.770457   -0.011841    0.244240   11.00000    0.04069    0.03813 =       0.02715   -0.00602   -0.01441   -0.00135
CL2   3    0.770501    0.321152    0.577843   11.00000    0.04595    0.03812 =       0.03029   -0.00490   -0.01488   -0.00220
CL3   3    0.131077    0.355704    0.374043   11.00000    0.04534    0.03862 =       0.03538   -0.01577   -0.01083    0.00624
CL4   3    0.868815   -0.022587   -0.040620   11.00000    0.04145    0.03966 =       0.03491   -0.01805   -0.01270    0.00864
S15   6    0.724105    0.267600   -0.131026   11.00000    0.04437    0.04358 =       0.02743   -0.01144   -0.01298   -0.00177
S13   6    0.275692    0.065330    0.464482   11.00000    0.04709    0.04152 =       0.02497   -0.00989   -0.01231   -0.00461
CL5   3    0.868652    0.310691    0.292711   11.00000    0.04718    0.04121 =       0.03615   -0.01600   -0.01190    0.00660
S11   6    0.723844    0.600973    0.202390   11.00000    0.05545    0.04440 =       0.02917   -0.01073   -0.01606   -0.00191
S10   6    0.554969    0.590865    0.313450   11.00000    0.04508    0.03678 =       0.05147   -0.01397   -0.02031    0.00887
S14   6    0.555068    0.257609   -0.020275   11.00000    0.03727    0.03247 =       0.05108   -0.01534   -0.01939    0.00952
S12   6    0.444891    0.075626    0.353241   11.00000    0.03813    0.03355 =       0.04792   -0.01420   -0.01809    0.00739
N12   5    0.837478    0.218106    0.011744   11.00000    0.03320    0.02689 =       0.02727   -0.00900   -0.01019    0.00046
N10   5    0.162282    0.114852    0.321125   11.00000    0.03040    0.02423 =       0.02565   -0.00587   -0.00668   -0.00144
N7    5    0.837762    0.551017    0.345213   11.00000    0.03926    0.02713 =       0.03199   -0.01002   -0.00849   -0.00194
N8    5    0.594639    0.375954    0.430896   11.00000    0.03095    0.03741 =       0.03256   -0.01339   -0.01043   -0.00074
N11   5    0.594722    0.043452    0.096832   11.00000    0.02884    0.03170 =       0.03048   -0.01332   -0.01069   -0.00130
N9    5    0.404927    0.290471    0.235715   11.00000    0.03132    0.03085 =       0.02829   -0.00864   -0.00825   -0.00226
C48   1    0.483228    0.218684    0.271272   11.00000    0.03459    0.03413 =       0.02528   -0.01447   -0.00934   -0.00031
C46   1    0.516694    0.115062    0.061562   11.00000    0.03078    0.03657 =       0.02982   -0.02009   -0.01182    0.00676
C47   1    0.184332    0.032063    0.407652   11.00000    0.03218    0.03011 =       0.02728   -0.01120   -0.00567    0.00110
C49   1    0.516990    0.448541    0.395289   11.00000    0.03498    0.04299 =       0.03369   -0.01924   -0.01317    0.00082
C50   1    0.815458    0.634364    0.259305   11.00000    0.04326    0.02341 =       0.02685   -0.00714   -0.00937    0.00138
C45   1    0.814659    0.300810   -0.074285   11.00000    0.03198    0.02605 =       0.02308   -0.00615   -0.00492   -0.00406
C36   1    0.866518    0.738444    0.211072   11.00000    0.04834    0.02342 =       0.03247   -0.00333   -0.00911    0.00319
AFIX  43
H36   2    0.848479    0.794555    0.151596   11.00000   -1.20000
AFIX   0
C29   1    0.866442    0.405758   -0.122824   11.00000    0.03747    0.02378 =       0.03358   -0.00554   -0.00377    0.00033
AFIX  43
H29   2    0.849293    0.461992   -0.182769   11.00000   -1.20000
AFIX   0
.
.
.
.
.
AFIX  43
H31   2    1.020375    0.355033    0.036017   11.00000   -1.20000
AFIX   0
HKLF 4
```

Bu dosya içerisinde; yapı çözümü sonrasında elde edilmiş olan atomların oransal konumları (x, y ve z), atomik doluluk oranları, atomik ağırlık dengesi değerleri

gibi kristalografik ifadeler bulunmaktadır. Bu dosya ve "tez2.hkl" dosyaları kullanılarak yapı arıtımına başlanmıştır. SHELXL-2016-4 kullanılarak yapılan ilk arıtım sonrası, "tez2.res" , "tez2.lst" ve "tez2.cif" dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar analiz edildiğinde, yapı çözümü sonrası belirlenen atomik koordinatların uygun olduğu belirlenmiş ve ilk arıtım basamağından sonra $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristaline ait atom konumları anizotropik olarak belirlenmiştir.

Elde edilen verilerin analizi sonrasında, başlangıçta rastgele belirlenen atomlara ait numaralar düzenlenmiş, atomik doluluk oranları kontrol edilmiş ve arıtımın diğer basamağına geçilmiştir. Bu basamakta yine "tez3.ins" ve "tez3.hkl" dosyaları kullanılarak arıtım bir basamak daha ilerletilmiştir. Bu basamakta çıktı olarak elde edilen "tez3.res", "tez3.lst" ve "tez3.cif" dosyaları incelenmiştir ve atom ismi belirlenmemiş elektron yoğunluk değerleri kontrol edilerek, kristal yapının çözümü sonlandırılmıştır. Kristal yapının arıtımı sonucunda ismi belirlenmemiş atom kalmadığı elektron yoğunluğu haritasından çıkartılmıştır. (Çizelge 3.5.)

Çizelge 3.5. 3. Arıtım Basamağı Sonrası $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristaline Ait Elektron Yoğunluk Değerleri

Highest differencepeak 0.398, deepest hole -0.447, 1-sigma level 0.067							
Q1	1	0.7410	0.3737	0.3666	11.00000	0.05	0.40
Q2	1	0.2191	0.0448	0.4305	11.00000	0.05	0.39
Q3	1	0.7848	0.2894	-0.0953	11.00000	0.05	0.39
Q4	1	0.7836	0.6203	0.2417	11.00000	0.05	0.38
Q5	1	0.7454	0.0402	0.0319	11.00000	0.05	0.38
Q6	1	0.2589	0.2925	0.3026	11.00000	0.05	0.37
Q7	1	0.6627	0.0470	0.0826	11.00000	0.05	0.36
Q8	1	0.3412	0.2862	0.2532	11.00000	0.05	0.35
Q9	1	0.6606	0.3812	0.4141	11.00000	0.05	0.34
Q10	1	0.0443	0.0449	0.3207	11.00000	0.05	0.31
Q11	1	0.8981	0.3284	0.3273	11.00000	0.05	0.31
Q12	1	0.3966	0.2762	0.1529	11.00000	0.05	0.30
Q13	1	0.9563	0.2857	0.0164	11.00000	0.05	0.30
Q14	1	0.6078	0.0589	0.1824	11.00000	0.05	0.30
Q15	1	0.5321	0.2442	0.2820	11.00000	0.05	0.30
Q16	1	0.5913	0.5891	0.2545	11.00000	0.05	0.30
Q17	1	0.9592	0.6202	0.3519	11.00000	0.05	0.29
Q18	1	0.4706	0.0916	0.0481	11.00000	0.05	0.29
Q19	1	0.5958	0.2584	-0.0788	11.00000	0.05	0.29
Q20	1	0.4737	0.4259	0.3798	11.00000	0.05	0.29

$CoCl_2[C_{10}H_8\ N_2S_2]$ kristalinin kırınım verileri 0.71073 Å dalga boylu MoK_α radyasyonu kullanılarak 9681 adet kırınım şiddet verisi toplanmış ve SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı arıtımında ise SHELXL-2016/4 programı kullanılarak 9681 kırınım şiddet verisinden 3155 tanesinin $I > 2\sigma(I)$ değerini sağladığı bulunmuştur. Yapı arıtımı en küçükkareler yöntemi ile yapılmıştır.

3.3. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Ölçüm Verileri

Bu tez çalışmasında sentezlemiş olduğumuz $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristalinin X-Işınları difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanmış ve yukarıdaki bölümlerde açıklandığı üzere; SHELXS-97 ve SHELXL2016-4 ile kristal yapısı çözülüp arıtılarak aydınlatılmıştır. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristaline ait elde edilen bazı veriler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.6. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Ölçüm Verileri

Kristal Formülü	$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$
Molekül ağırlığı	350,15 gr
Kristal sistemi	Triclinic (P -1)
Dalga Boyu	0.71073 Å
Birim Hücre Boyutları	a = 12.0804(16)Å b = 13.4544(17) Å c = 14.2759(19) Å
Eksenler arasındaki açılar	α = 64.568(4)° β = 68.305(5)° γ = 82.840(5)°
Birim hücre hacmi	V = 1945.4(4) $Å^3$
Yoğunluğu	1.793 Mg m^{-3}
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Çizgisel Soğurma Katsayısı	2.032 mm^{-1}
Ölçüm Sıcaklığı	293 K
h,k,l aralığı	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$
Toplanan Bağımsız Yansıma Sayısı	9681
Gözlenen Yansıma Sayısı ($I > 2\sigma$)	3155
Goof (S)	1.038
$\Delta\rho_{max}$	0.398 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{min}$	- 0.447 e $Å^{-3}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0956
$wR(F^2)$	0.1361
Kristal Yapı Çözüm Programı	SHELXS–97
Kristal Yapı Arıtım Programı	SHELXL–2016/4

3.4. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Arıtımı Sonrası Elde Edilen Veriler

Çizelge 3.7. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları (Å)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
CO1	0.0297(5)	0.0229(6)	0.0268(6)	-0.0053(5)	-0.0092(4)	-0.0018(4)
CO2	0.0290(5)	0.0230(5)	0.0272(6)	-0.0069(5)	-0.0106(4)	0.0002(4)
CO3	0.0349(5)	0.0249(6)	0.0285(6)	-0.0060(5)	-0.0109(5)	-0.0011(4)
CL1	0.0401(9)	0.0373(11)	0.0277(11)	-0.0037(9)	-0.0126(8)	-0.0035(8)
CL2	0.0452(10)	0.0388(12)	0.0359(12)	-0.0161(10)	-0.0113(9)	0.0068(8)
CL3	0.0407(9)	0.0380(11)	0.0272(11)	-0.0058(9)	-0.0144(8)	-0.0015(8)
CL4	0.0414(10)	0.0403(12)	0.0353(11)	-0.0189(10)	-0.0123(9)	0.0083(8)
CL5	0.0473(11)	0.0404(12)	0.0353(12)	-0.0148(10)	-0.0118(9)	0.0065(9)
CL6	0.0458(10)	0.0378(12)	0.0303(11)	-0.0050(9)	-0.0147(9)	-0.0019(8)
S1	0.0384(10)	0.0325(12)	0.0467(13)	-0.0130(11)	-0.0175(10)	0.0066(8)
S2	0.0475(11)	0.0415(12)	0.0257(11)	-0.0101(10)	-0.0130(9)	-0.0043(9)
S3	0.0370(10)	0.0336(12)	0.0500(14)	-0.0152(11)	-0.0190(10)	0.0093(8)
S4	0.0444(11)	0.0435(13)	0.0278(11)	-0.0118(10)	-0.0131(9)	-0.0016(9)
S5	0.0451(11)	0.0366(12)	0.0540(15)	-0.0154(11)	-0.0213(10)	0.0100(9)
S6	0.0550(12)	0.0444(13)	0.0283(12)	-0.0103(10)	-0.0152(10)	-0.0024(10)
N1	0.032(3)	0.032(4)	0.030(3)	-0.011(3)	-0.009(3)	-0.001(3)
N2	0.031(3)	0.026(3)	0.024(4)	-0.005(3)	-0.007(3)	-0.002(2)
N3	0.030(3)	0.033(4)	0.027(4)	-0.011(3)	-0.010(3)	-0.003(2)
N4	0.033(3)	0.028(3)	0.031(3)	-0.013(3)	-0.010(3)	0.001(2)
N5	0.039(3)	0.024(4)	0.029(4)	-0.007(3)	-0.009(3)	-0.002(3)
N6	0.030(3)	0.035(4)	0.035(4)	-0.013(3)	-0.010(3)	0.000(3)

Çizelge 3.7. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları (Å) (Devam)

C1	0.035(4)	0.034(4)	0.024(4)	-0.015(4)	-0.008(3)	-0.001(3)
C2	0.029(4)	0.053(5)	0.041(5)	-0.023(5)	-0.012(4)	0.002(3)
C3	0.028(4)	0.061(6)	0.048(6)	-0.028(5)	-0.005(4)	-0.007(4)
C4	0.040(4)	0.044(5)	0.038(5)	-0.013(4)	-0.004(4)	-0.016(4)
C5	0.035(4)	0.032(4)	0.038(5)	-0.006(4)	-0.010(4)	-0.005(3)
C6	0.034(3)	0.028(4)	0.026(4)	-0.008(4)	-0.007(3)	0.001(3)
C7	0.040(4)	0.018(4)	0.028(5)	0.000(4)	-0.003(4)	-0.001(3)
C8	0.037(4)	0.037(5)	0.050(5)	-0.023(4)	0.000(4)	-0.009(3)
C9	0.038(4)	0.044(5)	0.040(5)	-0.022(4)	-0.010(4)	-0.003(4)
C10	0.031(4)	0.031(4)	0.031(5)	-0.008(4)	-0.010(3)	-0.005(3)
C11	0.030(3)	0.041(4)	0.031(4)	-0.021(4)	-0.012(3)	0.007(3)
C12	0.026(4)	0.059(5)	0.040(5)	-0.028(4)	-0.012(4)	0.007(3)
C13	0.026(4)	0.060(6)	0.048(5)	-0.029(5)	-0.006(4)	-0.011(4)
C14	0.039(4)	0.042(5)	0.040(5)	-0.017(4)	-0.008(4)	-0.011(4)
C15	0.035(4)	0.038(5)	0.036(5)	-0.015(4)	-0.010(4)	-0.004(3)
C16	0.033(3)	0.025(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
C17	0.038(4)	0.025(4)	0.035(5)	-0.007(4)	-0.004(3)	0.001(3)
C18	0.040(4)	0.024(4)	0.054(6)	-0.016(4)	-0.005(4)	-0.004(3)
C19	0.034(4)	0.041(5)	0.049(5)	-0.023(4)	-0.010(4)	-0.006(3)
C20	0.034(4)	0.037(5)	0.035(5)	-0.014(4)	-0.011(3)	-0.003(3)
C21	0.040(4)	0.026(4)	0.030(4)	-0.011(4)	-0.008(3)	0.001(3)
C22	0.047(4)	0.027(4)	0.040(5)	-0.009(4)	-0.011(4)	0.006(3)
C23	0.046(4)	0.025(5)	0.050(6)	-0.014(4)	-0.001(4)	-0.005(3)
C24	0.041(4)	0.040(5)	0.054(6)	-0.024(5)	-0.008(4)	-0.008(4)
C25	0.047(4)	0.039(5)	0.041(5)	-0.015(4)	-0.016(4)	0.000(3)
C26	0.035(4)	0.039(5)	0.034(5)	-0.018(4)	-0.014(3)	0.002(3)
C27	0.038(4)	0.054(6)	0.052(6)	-0.029(5)	-0.018(4)	0.008(4)
C28	0.037(4)	0.061(6)	0.046(6)	-0.028(5)	-0.009(4)	-0.009(4)
C29	0.044(5)	0.048(6)	0.041(5)	-0.017(5)	-0.009(4)	-0.010(4)
C30	0.042(4)	0.035(5)	0.040(5)	-0.010(4)	-0.012(4)	-0.003(4)

Çizelge 3.8. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}
CO1	0.22765(8)	0.27027(8)	0.26422(8)	0.0284(2)
CO2	0.77223(8)	0.06299(8)	0.06907(8)	0.0274(2)
CO3	0.77233(8)	0.39612(8)	0.40251(8)	0.0312(3)
N1	0.4049(5)	0.2901(5)	0.2362(5)	0.0322(14)
N2	0.1622(4)	0.1148(4)	0.3213(5)	0.0298(13)
N3	0.5947(4)	0.0434(5)	0.0972(5)	0.0298(13)
N4	0.8375(5)	0.2178(5)	0.0118(5)	0.0306(13)
N5	0.8376(5)	0.5513(5)	0.3453(5)	0.0331(14)
N6	0.5946(5)	0.3756(5)	0.4311(5)	0.0338(15)
S1	0.44496(16)	0.07546(16)	0.35336(18)	0.0402(5)
S2	0.27573(17)	0.06541(16)	0.46443(16)	0.0390(5)
S3	0.55510(16)	0.25750(16)	-0.02024(18)	0.0406(5)
S4	0.72413(17)	0.26783(17)	-0.13121(17)	0.0392(5)
S5	0.55500(18)	0.59079(18)	0.31354(19)	0.0461(5)
S6	0.72386(18)	0.60082(18)	0.20253(17)	0.0438(5)
CL1	0.22965(15)	0.34540(15)	0.08878(15)	0.0380(4)
CL2	0.13114(16)	0.35573(16)	0.37401(16)	0.0412(5)
CL3	0.77050(15)	-0.01188(15)	0.24430(15)	0.0372(4)
CL4	0.86887(15)	-0.02257(16)	-0.04067(16)	0.0388(5)
CL5	0.86865(16)	0.31071(16)	0.29273(17)	0.0427(5)
CL6	0.77056(16)	0.32120(16)	0.57773(16)	0.0407(5)

Çizelge 3.8. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar (Devam)

C1	0.4834(6)	0.2182(6)	0.2713(6)	0.0307(17)
C2	0.6018(6)	0.2489(7)	0.2427(6)	0.0399(19)
C3	0.6398(6)	0.3572(7)	0.1743(7)	0.046(2)
C4	0.5603(6)	0.4325(6)	0.1371(7)	0.043(2)
C5	0.4443(6)	0.3965(6)	0.1706(6)	0.0379(19)
C6	0.1844(5)	0.0321(6)	0.4077(6)	0.0316(16)
C7	0.1331(6)	-0.0733(6)	0.4564(7)	0.0350(19)
C8	0.0555(6)	-0.0927(6)	0.4145(7)	0.0433(19)
C9	0.0325(6)	-0.0086(7)	0.3260(7)	0.0398(19)
C10	0.0882(6)	0.0935(6)	0.2810(6)	0.0327(17)
C11	0.5164(6)	0.1146(6)	0.0619(6)	0.0314(16)
C12	0.3986(6)	0.0836(7)	0.0910(7)	0.0396(19)
C13	0.3603(6)	-0.0243(7)	0.1597(7)	0.044(2)
C14	0.4405(6)	-0.0997(7)	0.1962(7)	0.0411(19)
C15	0.5558(6)	-0.0630(6)	0.1622(6)	0.0369(18)
C16	0.8145(6)	0.3005(6)	-0.0740(6)	0.0289(16)
C17	0.8665(6)	0.4056(6)	-0.1227(6)	0.0371(18)
C18	0.9443(6)	0.4260(6)	-0.0818(7)	0.043(2)
C19	0.9674(6)	0.3429(6)	0.0068(7)	0.0401(19)
C20	0.9115(6)	0.2398(6)	0.0526(6)	0.0356(18)
C21	0.8157(6)	0.6347(6)	0.2590(6)	0.0339(17)
C22	0.8665(6)	0.7387(6)	0.2109(6)	0.0414(19)
C23	0.9444(6)	0.7595(6)	0.2517(7)	0.045(2)
C24	0.9675(6)	0.6760(6)	0.3398(7)	0.045(2)
C25	0.9119(6)	0.5733(6)	0.3854(7)	0.0424(19)
C26	0.5174(6)	0.4485(7)	0.3949(6)	0.0344(18)
C27	0.3988(6)	0.4175(7)	0.4238(7)	0.045(2)
C28	0.3603(7)	0.3091(7)	0.4933(7)	0.047(2)
C29	0.4397(7)	0.2332(7)	0.5299(7)	0.046(2)
C30	0.5561(6)	0.2695(6)	0.4963(6)	0.0413(19)

Çizelge 3.9. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali için seçilen bağ uzunlukları (C – H Bağları Geometrik olarak 0.94 Å arıtılmıştır)

Atom 1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Å)
CO1	N2	2.034(6)
CO1	N1	2.058(5)
CO1	CL2	2.236(2)
CO1	CL1	2.254(2)
CO2	N4	2.025(6)
CO2	N3	2.059(5)
CO2	CL4	2.237(2)
CO2	CL3	2.253(2)
CO3	N5	2.029(6)
CO3	N6	2.063(5)
CO3	CL5	2.235(2)
CO3	CL6	2.252(2)
S4	C16	1.772(7)
S4	S3	2.047(3)
S2	C6	1.781(7)
S2	S1	2.049(3)
S6	C21	1.786(7)
S6	S5	2.046(3)
S5	C26	1.771(8)
S3	C11	1.781(7)
S1	C1	1.779(7)
N4	C16	1.349(8)
N4	C20	1.351(8)
N2	C10	1.341(8)
N2	C6	1.350(8)
N5	C25	1.347(8)
N5	C21	1.352(9)
N6	C26	1.338(9)
N6	C30	1.351(9)
N3	C11	1.333(8)
N3	C15	1.355(8)
N1	C1	1.339(8)
N1	C5	1.357(8)

Çizelge 3.9. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali için seçilen bağ uzunlukları (Devam)

(C – H Bağları Geometrik olarak 0.94 Å arıtılmıştır)

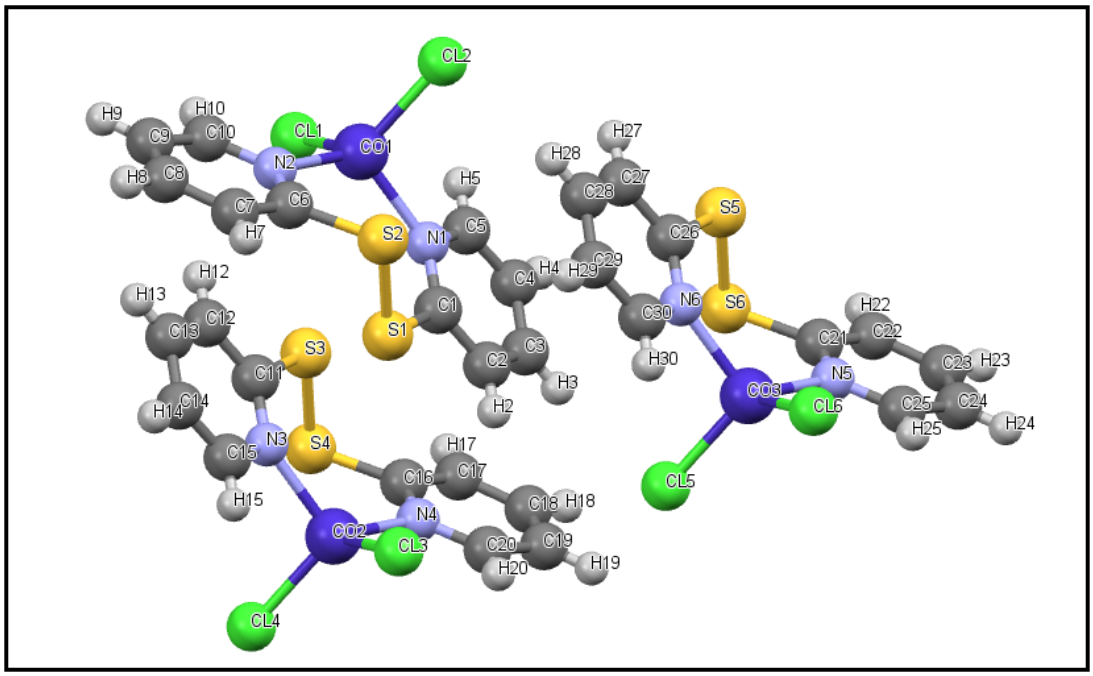
C1	C2	1.398(9)
C11	C12	1.391(9)
C6	C7	1.389(9)
C26	C27	1.401(9)
C21	C22	1.372(9)
C16	C17	1.390(9)
C22	C23	1.384(10)
C17	C18	1.381(10)
C7	C8	1.384(10)
C12	C13	1.376(11)
C2	C3	1.379(10)
C27	C28	1.383(11)
C15	C14	1.374(9)
C30	C29	1.385(9)
C5	C4	1.380(9)
C8	C9	1.382(10)
C23	C24	1.375(10)
C18	C19	1.378(10)
C13	C14	1.383(10)
C3	C4	1.379(10)
C25	C24	1.385(9)
C28	C29	1.381(10)
C10	C9	1.380(10)
C20	C19	1.391(9)

Çizelge 3.10. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Molekülünün Seçilen Bağ Açıları

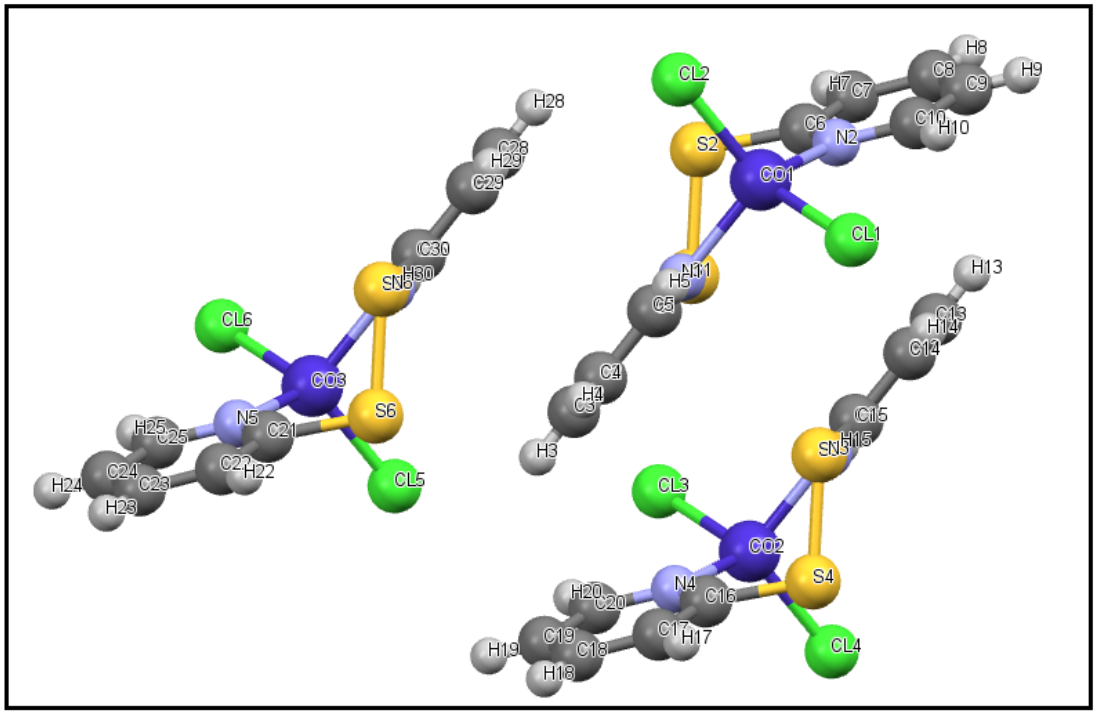
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı (^{0})
N4	CO2	N3	117.6(2)
N4	CO2	CL4	113.59(17)
N3	CO2	CL4	104.66(16)
N4	CO2	CL3	101.85(17)
N3	CO2	CL3	100.67(17)
CL4	CO2	CL3	118.37(8)
N5	CO3	N6	117.9(2)
N5	CO3	CL5	113.67(19)
N6	CO3	CL5	104.42(18)
N5	CO3	CL6	101.84(18)
N6	CO3	CL6	100.51(18)
CL5	CO3	CL6	118.44(8)
N2	CO1	N1	117.7(2)
N2	CO1	CL2	113.75(17)
N1	CO1	CL2	104.50(17)
N2	CO1	CL1	101.78(17)
N1	CO1	CL1	100.60(17)
CL2	CO1	CL1	118.40(8)
C16	S4	S3	103.6(2)
C6	S2	S1	103.8(2)
C21	S6	S5	103.9(3)
C26	S5	S6	106.2(3)
C11	S3	S4	106.6(2)
C1	S1	S2	106.4(2)
C16	N4	C20	118.2(6)
C16	N4	CO2	120.3(4)
C20	N4	CO2	121.4(5)
C10	N2	C6	118.3(6)
C10	N2	CO1	121.2(5)
C6	N2	CO1	120.3(4)
C25	N5	C21	117.5(6)
C25	N5	CO3	121.5(5)
C21	N5	CO3	120.8(5)
C26	N6	C30	118.5(6)
C26	N6	CO3	130.5(5)
C30	N6	CO3	111.0(5)
C11	N3	C15	117.3(6)
C11	N3	CO2	131.8(5)
C15	N3	CO2	110.9(4)

Çizelge 3.10. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Molekülünün Seçilen Bağ Açıları (Devam)

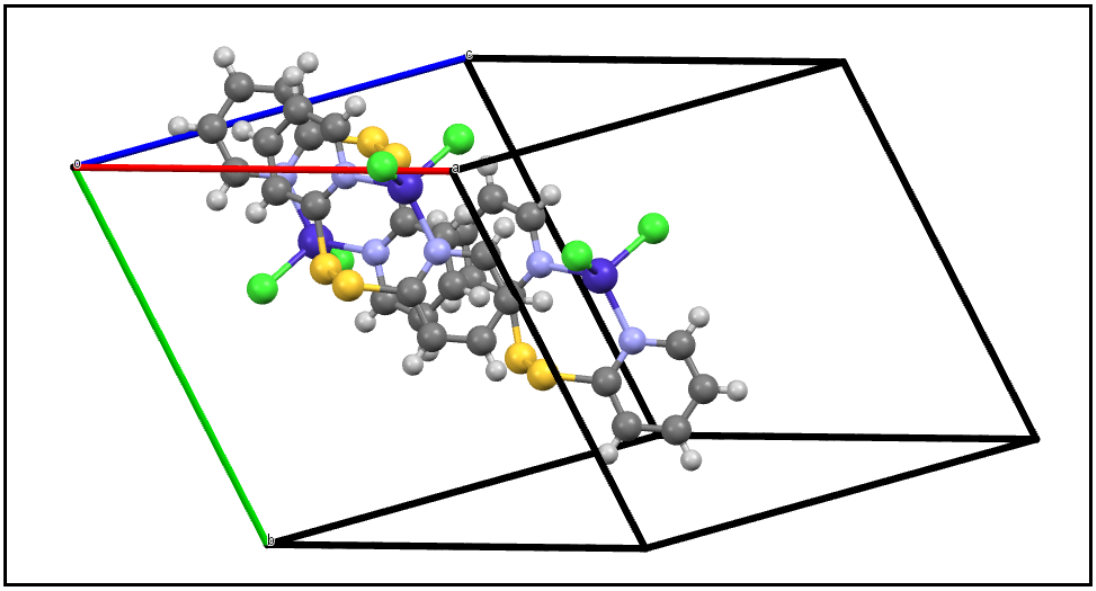
C1	N1	C5	117.4(6)
C1	N1	CO1	131.5(5)
C5	N1	CO1	111.2(4)
N1	C1	C2	122.6(7)
N1	C1	S1	121.9(5)
C2	C1	S1	115.4(5)
N3	C11	C12	122.5(7)
N3	C11	S3	121.6(5)
C12	C11	S3	115.8(5)
N2	C6	C7	122.6(6)
N2	C6	S2	117.0(5)
C7	C6	S2	120.2(6)
N6	C26	C27	121.7(7)
N6	C26	S5	122.9(5)
C27	C26	S5	115.3(6)
N5	C21	C22	123.0(7)
N5	C21	S6	116.4(5)
C22	C21	S6	120.5(6)
N4	C16	C17	122.2(6)
N4	C16	S4	117.4(5)
C17	C16	S4	120.3(6)
C21	C22	C23	118.8(7)
C18	C17	C16	118.9(7)
C8	C7	C6	118.0(7)
C13	C12	C11	119.1(7)
C3	C2	C1	118.8(7)
C28	C27	C26	118.9(7)
N3	C15	C14	123.7(7)
N6	C30	C29	123.1(7)
N1	C5	C4	123.3(7)
C7	C8	C9	119.7(7)
C24	C23	C22	119.1(7)
C19	C18	C17	119.6(7)
C12	C13	C14	119.3(6)
C4	C3	C2	119.5(7)
N5	C25	C24	122.5(7)
C27	C28	C29	119.7(7)
N2	C10	C9	122.5(7)
N4	C20	C19	122.4(7)
C3	C4	C5	118.5(7)
C28	C29	C30	118.1(8)
C8	C9	C10	118.9(7)
C15	C14	C13	118.1(7)
C23	C24	C25	119.1(7)



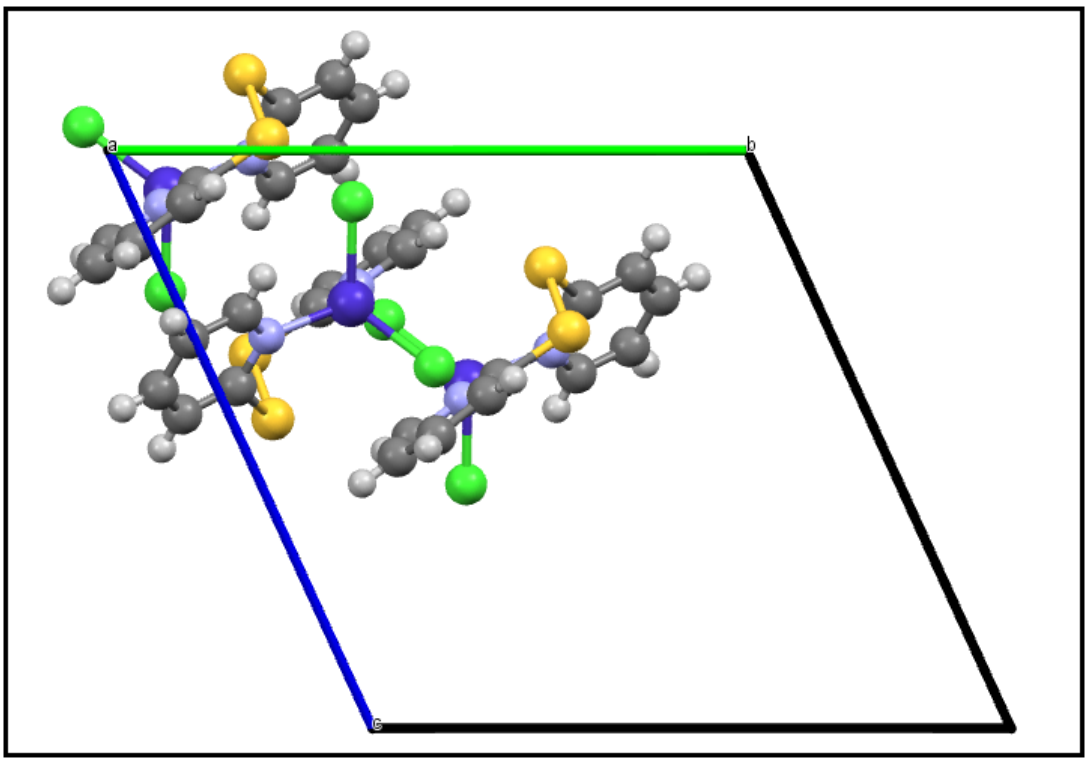
Şekil 3.1.a. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısı



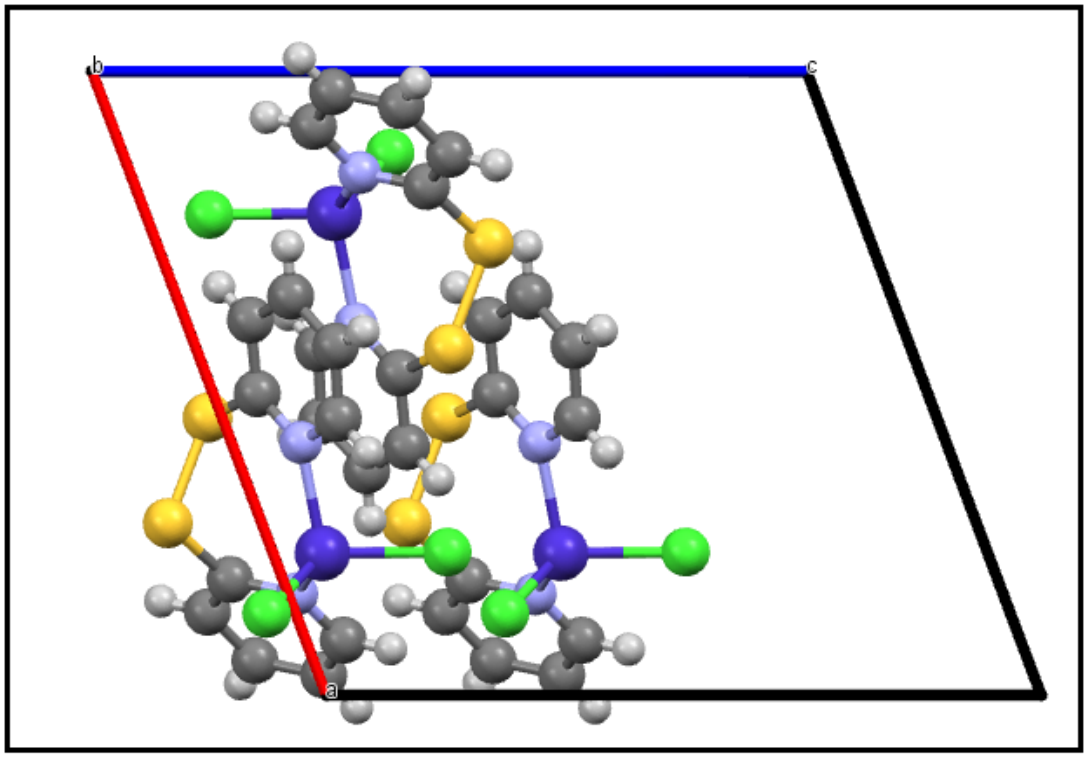
Şekil 3.1.b. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısı (farklı eksenden görünüm)



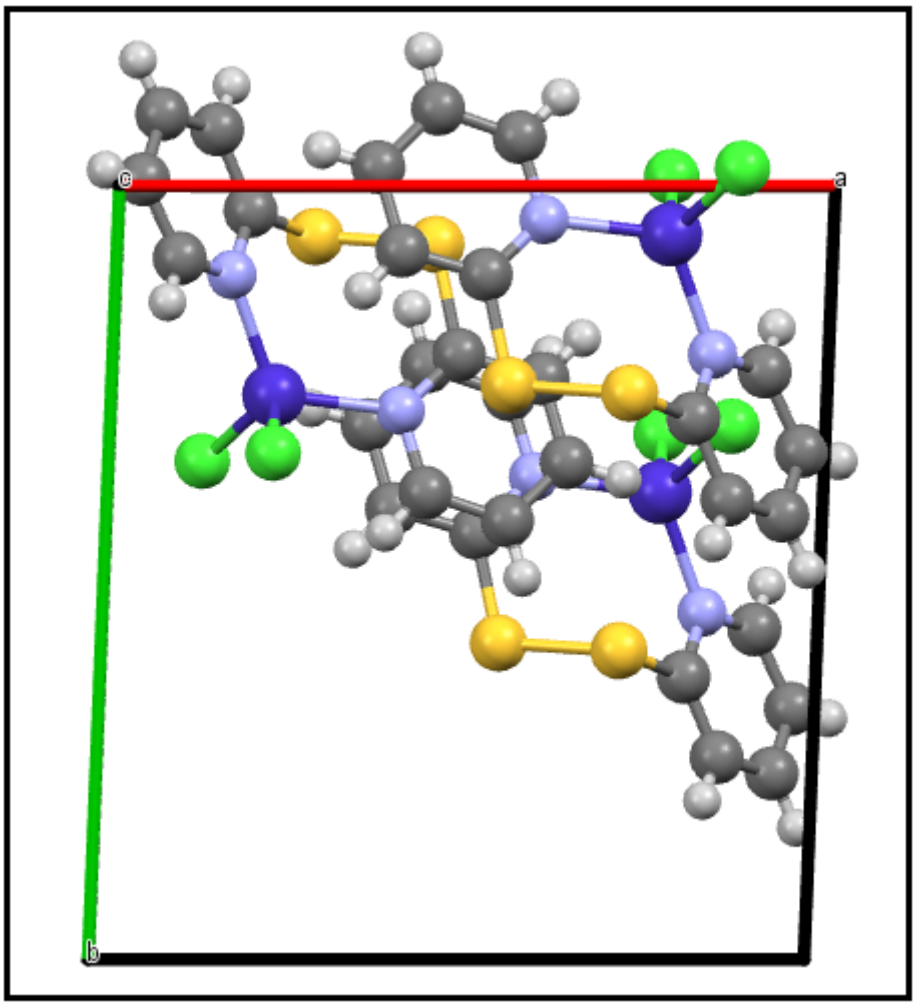
Şekil 3.2. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Yapısının Birim Hücre Gösterimi



Şekil 3.3. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (a ekseninden)



Şekil 3.4. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (b ekseninden)



Şekil 3.5. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (c ekseninden)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve kristal yapısı aydınlatılan $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristalinin daha önceki çalışmalarda farklı formu için [*Triklinik; P-1; a=8.132(4) Å; b=12.075(9) Å; c=7.823(7) Å; α =107.30(6)^0; β = 114.85 (5) ^{0}; γ =94.47(5)^0 – birim hücrede 2 molekül]* [30] IR (Infrared - Kızılötesi) ve görünür bölge soğurma özellikleri [31], FT-IR (Fourier Transform Infrared), Micro-Raman, UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge) ve kuantum kimyasal özellikleri [32] incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında ise $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristaline ait yeni bir form elde edilmiştir. Bu form birim hücrede üç özdeş $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ molekülünden oluşmaktadır. Ve elde edilen bu form için kristal yapı analizi gerçekleştirilmiştir.

4.1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışmalar

$CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinin yapı analizi sonrası aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristali daha önce farklı formda [*Triklinik; P-1; a=8.132(4) Å; b=12.075(9) Å; c=7.823(7) Å; α =107.30(6)^0; β = 114.85 (5) ^{0}; γ =94.47(5)^0 – birim hücrede 2 molekül]* kristallendirilmiş ve çalışılmıştır. Bu çalışma da ise; $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristalinin yeni bir formu elde edilmiştir.

2. Sentezlemiş olduğumuz tek kristal birim hücrede üç $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ molekülünden oluşmuştur. Her bir moleküldeki Co (Kobalt) atomu, literatürdeki benzer yapılar gibi 4'lü koordinasyon yapısındadır [29-32]. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinde Co (Kobalt) atomu iki adet Cl (Klor) iyonları ve pyridyl'in N (azot) atomları ile bağ yapmıştır.

3. Her bir $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ molekülündeki Co (Kobalt) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Co – N için 2.034(6) Å, 2.025(6) Å, 2.063(5) Å, 2.058(5) Å, 2.059(5) Å ve 2.029(6) Å olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde her bir $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ molekülündeki Co – Cl bağları için ise, bağ uzunlukları

2.236(2) Å, 2.254(2) Å, 2.237(2) Å, 2.253(2) Å, 2.235(2) Å ve 2.252(2) Å olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir [29-32].

4. Her bir $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ molekülündeki Co (Kobalt) atomunun etrafındaki N (Azot) ve Cl (Klor) atomlarıyla yaptıkları bağ açıları (Cl–Co–N, Cl–Co–Cl ve N–Co–N) aşağıdaki tabloda verildiği gibi bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar literatürdeki daha önceki örneklerle uyum içerisindedir [29-32].

Çizelge 3.11. $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ Kristali İçin Seçilmiş Bazı Bağ Açıları

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı (^{0})
N4	Co2	N3	117.6(2)
N4	Co2	CL4	113.59(17)
N3	Co2	CL4	104.66(16)
N4	Co2	CL3	101.85(17)
N3	Co2	CL3	100.67(17)
CL4	Co2	CL3	118.37(8)
N5	Co3	N6	117.9(2)
N5	Co3	CL5	113.67(19)
N6	Co3	CL5	104.42(18)
N5	Co3	CL6	101.84(18)
N6	Co3	CL6	100.51(18)
CL5	Co3	CL6	118.44(8)
N2	Co1	N1	117.7(2)
N2	Co1	CL2	113.75(17)
N1	Co1	CL2	104.50(17)
N2	Co1	CL1	101.78(17)
N1	Co1	CL1	100.60(17)
CL2	Co1	CL1	118.40(8)
C16	N4	Co2	120.3(4)
C20	N4	Co2	121.4(5)
C10	N2	Co1	121.2(5)
C6	N2	Co1	120.3(4)
C25	N5	Co3	121.5(5)
C21	N5	Co3	120.8(5)
C26	N6	Co3	130.5(5)
C30	N6	Co3	111.0(5)
C11	N3	Co2	131.8(5)
C15	N3	Co2	110.9(4)
C1	N1	Co1	131.5(5)
C5	N1	Co1	111.2(4)

Bu tez çalışması sonucunda sentezlediğimiz ve kristal yapı analizini gerçekleştirdiğimiz yeni form $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristalinin uygulama alanları oldukça geniştir. Yapıda bulunan ve iyi bir elektron verici özelliğe sahip olan N (Azot) ve Cl (Klor) atomları sayesinde; nano-yapıların fabrikasyon üretimlerinde [33,34], membran elektrotlarda [35] ve medikal araştırmalarda [36-40] kullanılmaktadır. Sentezlediğimiz $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ tek kristali yeni bir formda kristalle dirilmiştir ve orijinaldir. Gelecek çalışmalarımızda yeni formda kristallenmiş olan $CoCl_2[C_{10}H_8N_2S_2]$ kristali için fiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/amorf-yapidaki-seramikler/ Erişim : 20.08.2017

[2] Dikici, M., Mayıs 2012. Katıhal Fiziği , Seçkin Yayıncılık, Yayın No: 23, Ankara. (2. Basım)

[3] http://asliertorun.blogspot.com.tr/2013/04/kristal-katilarin-yapilari.html Erişim: 22.08.2017

[4] Araştırmacının Kendi Çizimi

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

[6] http://slideplayer.biz.tr/slide/11785014/ Erişim: 20.08.2017

[7] http://cnx.org/contents/d2ad49b4-d12f-47f5-aeb1-4506f4909795@1/sspd-chapter-1-part-11-solid-state-of-matter-conclusin-defects-in-crystal-structures Erişim: 20.08.2017

[8] http://slideplayer.biz.tr/slide/10582828/ Erişim: 22.08.2017

[9] Glusker, J. P., Trueblood, K. N., Crystal Structure Analysis A Primer, 3th Ed.,Oxford University Press, New York, 2010.

[10] Bruce, D. W., O'Hare, D., Walton, R. I., Structure from Diffraction Methods, John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

[11] Güneş, B. Kristalografi Ders Notları.(2008) http://bilalgunes.com Erişim: 27.08.2017

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

[13] Arslan, N.B. (2005). $C_9H_9CIN_4O$, $C_{19}H_{18}C_{12}N_2O_2$, $C_{11}H_{10}O_2$, $C_{54}H_{70}O_4$Organik Bileşiklerinin TEK Kristal X-Işınları Kırınım Yöntemi İle Yapı Analizleri. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

[14] Ladd, M., Palmer, R., Structure Determination by X-Ray Crystallography Analysisby X-Ray and Neutrons, 5th Ed., Springer, New York, 2013.

[15] Karimi, J. (2016) Bazı Geçiş Elementlerini İçeren (V,Cr,Cu…) Yeni Tek Kristallerinin Sentezlenmesi ve Uygulanan Gama Işınlarının Bazı Fiziksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Kırıkkale: Kırıkkale Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

[16] Somalı, Ş. (2006). Nümerik Analiz Ders Notları. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.

[17] Woolfsoon, M.M., An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, London, 1997

[18] Giacovazzo, C.Monaco, H. L.,Viterbo, D., Scordari, F.,Gilli, G., Zanotti, G. &Catti, M.(2002). Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford Universty.

[19] Stout, G.H.,Jensen, L.H. X-Ray Structure Determination a Pratical Guide, 2nd Edition, Willey Publishers, NewYork, 1989

[20] https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/x-isini-tupu/ Erişim: 19.08.2017

[21] http://fef.kilis.edu.tr/fizik/ibrahimcoskun/index.php?page=konu&id=11 Erişim : 23.08.2017

[22] Zengin, İ. (2007). X-Işınları Tek Kristal Difraktometresi İle Kırınım Şiddeti Verilerinin Toplanması Ve Kristal Yapı Analizi. Kırıkkale. Kırıkkale Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

[23] http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html Erişim: 18.08.2017

[24] Kittel, C. (2014). Katıhal Fizigine Giriş. (8. Basım).

[25] Akbal, T. (2005). Tek kristal X-ışınları yöntemi ile $C_{22}H_{16}O_2S_2$, $C_{21}H_{12}N_2O_2$, $C_{17}H_{14}N_2O$ ve $C_{13}H_{20}N_2O_3$ kristallerinin yapı analizleri. Samsun. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

[26] Yılmaz, S. (1997). X – Işınları Difraksiyonu İle $C_{20}H_{19}O_7N$'nin Kristal Yapısının Araştırılması. Kayseri: Erciyes Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

[27] P. Debye, Verhand Deutschen Physik. Gesell., 15,678. (1913)

[28] Altunkulp, D. (2007). Diokso(2, 2' – (1, 2 – Fenilenbis (Nitrilometilodin)) bis – (metoksi) fenelot) (2 –) – N, N', O, O') uranyum ve 4 – (2, 4, 6 – trimetoksi benziliden) – 2 – Feniloksazol – 5 – on Bileşiklerinin Kristal Yapı Analizi.

[29] M.M. Kadooka, L.G. Warner, K. Seff, Inorg. Chem. 15 (4) (1976) 812–816.

[30] SHELXL 2016/4 (Sheldrick, G. M.: Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallogr. C71 (2015). 3--8. (SHELXS : Sheldrick, G.M. (1997) Program for Crystal Structure Solution and Refinement. University of Göttingen, Göttingen.)

[31] J.R. Ferraro, B.B. Murray, N.J. Wieckowicz, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1) (1972) 231–235.

[32] Halil Gökce, Semiha Bahçeli, "FT-IR, Micro-Raman and UV–vis spectroscopic and quantum chemical investigations of free 2,20 -dithiodipyridine and its metal (Co, Cu and Zn) halide complexes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 114 (2013) 61–73

[33] H.I.S. Nogueira, S.M.G. Cruz, P.C.R. Soares-Santos, P.J.A. Ribeiro-Claro, T. Trindade, Surface adsorption of 4,4′-dithiodipyridine and 2,2′-dithiodipyridine on silver nanoparticles. J. Raman Spectrosc. 34 (5): 350–356, 2003.

[34] H. Tada, F. Suzuki, S. Ito, T. Kawahara, T. Akita, K. Tanaka, H. Kobayashi, Adsorption of 2,2′-Dipyridyl Disulfide on Au/Pt Core/Shell Bimetallic Clusters Loaded on TiO2: Fine Control of Adsorptivity for Organosulfur Compounds. Chem. Phys. Chem. 3 (7): 617–620, 2002.

[35] M. Akhond, M.B. Najafi, J. Tashkhourian, Lanthanum-selective membrane electrode based on 2,2′-dithiodipyridine. Anal. Chim. Acta 531 (2): 179–184, 2005.

[36] M.S. Islam, H. Kindmark, O. Larsson, P.-O. Berggron, Thiol oxidation by 2,2′-dithiodipyridine causes a reversible increase in cytoplasmic free Ca2+ concentration in pancreatic β-cells. Role for inositol 1,4,5-trisphosphate-sensitive Ca2+ stores. Biochem. J. 321: 347–354, 1997.

[37] S.Y. Kuo, B.P. Jian, Y.C. Lu, H.T. Chang, W.c. Chen, J.K. Huang, C.R. Jan, Thiol oxidation by 2,2'-dithiodipyridine induced calcium mobilization in MG63 human osteosarcoma cells. Life Sci. 72 (15): 1733–1743, 2003.

[38] T.M. Kitson, Effects of diethylstilbestrol, 2,2'-dithiodipyridine, and chloral hydrate on the esterase activity of sheep liver cytoplasmic aldehyde dehydrogenase. Biochemistry 25 (16): 4718–4724, 1986.

[39] J.J. Ceron, M.J. Fernandex del Pacio, L.J. Bernal, C. Guitierrez, Automated Spectrophotometric Method Using 2,2′-Dithiodipyridine Acid for Determination of Cholinesterase in Whole Blood. J. AOAC Int. 79 (3): 757–763, 1996.

[40] A.O. Pedersen, Reactivity of the thiol group in human and bovine albumin at pH 3--9, as measured by exchange with 2,2'-dithiodipyridine. J. Jacobsen, Eur. Biochem. 106 (1): 291–295, 1980.