

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

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAKIR (Cu) İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALİN
SENTEZLENMESİ VE X-İŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL
YAPISININ ANALİZİ**

MOHAMMED SAID MOSTAFA ABUALROB

Temmuz 2018

Fizik Anabilim Dalından Mohammed Said Mostafa ABUALROB tarafından hazırlanan BAKIR (Cu) İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALİN 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.

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Göktürk YILDIZ
Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN _____
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cihan KÜRKÇÜ _____
Üye (Danışman) : Dr. Öğr. Üyesi Yasin Göktürk YILDIZ _____

...../...../2018

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

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Sevgili Anneme...

ÖZET

BAKIR (Cu) İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALİN SENTEZLENMESİ VE X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ

ABUALROB, Mohammed Said Mostafa

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yasin Göktürk YILDIZ

Temmuz 2018, 55 sayfa

Bu çalışmada Dicyandiamide ($C_2H_4N_4$) [Sigma Aldrich – Cas: 461-58-5] ligandı ile $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, reaksiyona sokularak orijinal bir metal organik tek kristal sentezlendi. Diklorobis(metoksidisiyandiamid) bakır (II) kristaline ait kırınım şiddet verileri X-Işını kırınımı yöntemi kullanılarak toplatıldı. Kristale ait kırınım şiddet verileri, SHELXS-2014 ve SHELXL-2008 programına girilerek kristalin yapısı çözüldü ve arıtıldı. Atomların koordinatları, hücre parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlemler arasındaki mesafeler hesaplanmıştır. Ortorombik Pnma uzay grubuna ait $CuCl_2[C_2H_4N_4] \cdot [CH_3OH]$ kristalinin birim hücre parametreleri ile arıtım sonucunda elde edilen birim hücrenin açısı ve hacim değerleri; $a= 8.3151(7)\text{Å}$, $b=6.4235(5)\text{Å}$, $c= 15.3424(12)\text{Å}$, $\alpha= 90^\circ$, $\beta= 90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=819.47(11) (\text{Å}^3)$ olarak bulundu. Elde edilen tek kristal, Cambridge Kristalografik Data Merkezi tarafından “CCDC 1852234” numarası ile uluslararası kayıt altına alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kristal Yapı, Tek Kristal Sentezi, X-Işınları, SHELXS-2014, SHELXL-2008.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALAYSIS OF COPPER(Cu) BASED METAL ORGANIC SINGLE CRYSTAL BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

ABUALROB, Mohammed Said Mostafa

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yasin Göktürk YILDIZ

July 2018, 55 pages

In this work, an original metal organic single crystal was synthesized by reacting $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with ligand Dicyandiamide ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$) [Sigma Aldrich - Cas: 461-58-5]. Crystalline diffraction intensity data of dichlorobis (methoxydicyadamide) copper (II) were collected using X-ray diffraction method. The structure of this crystal has been fixed and refined by using the computer programmers SHELXS-2014 and SHELXL-2008 where by the collected diffraction intensities data. The coordinates of atoms, cell parameters, bond lengths, bond angles and distances between the planes have been calculated. The data of $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$ crystal: Orthorhombic, Pnma, $a = 8.3151(7)\text{\AA}$, $b = 6.4235(5)\text{\AA}$, $c = 15.3424(12)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 819.47(11) (\text{\AA}^3)$ The single crystal obtained is internationally registered with the "CCDC 1852234" number by the Cambridge Crystallographic Data Center.

Key Words: Crytsal Structure, Single Crystal Synthesis, X-Rays, SHELXS-2014, SHELXL-2008.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esasında bana yol gösterip bilimsel deney imkanlarını kullanmama olanak sağlayan, çalışmalarımnda büyük emeği geçen tez danışmanım, kıymetli hocam , Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yasin Göktürk YILDIZ'a teşekkür ederim.

Çalışmaların sırasında desteklerini esirgemeyen, tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocalarım Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN'e ve Dr. Gökçen Dikici YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Değerli aileme ve özellikle benim için her türlü fedakarlığı yapan sevgili annem ve babama çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER	vi
ÇİZELGELER	vii
SİMGELER	viii
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Kristal ve Kristal Yapı.....	3
2.1.1 Kristal Yapı.....	4
2.2 Kristal Örgü.....	5
2.2.1 Bravais Örgü Sistemleri.....	6
2.2.2 Kristal Simetrisi.....	7
2.2.2.1. Öteleme Simetrisi.....	7
2.2.2.2. Dönme Simetrisi.....	8
2.2.2.3. Ayna Simetrisi.....	8
2.3. Miller İndisleri.....	9
2.4. Basit Kübik Kristal Yapı.....	10
2.4.1. Cisim Merkezli Kübik Yapı (bcc).....	11
2.4.2. Yüz Merkezli Kübik Yapı (fcc).....	11
2.5. Kristal Sistemi.....	11
2.6. Kristal Yapı Çözümü.....	15
2.6.1. Elektron Yoğunluğu.....	15
2.6.2. Faz Problemi.....	17
2.6.3. Faz Probleminin Çözümü.....	19
2.6.4. Doğrusal Yoğunluk.....	20
2.6.5. Düzlemsel Yoğunluk.....	20
2.6.6. Direkt Yöntemler.....	20

2.7. Kristal Yapı Arıtımı Yöntemleri.....	22
2.7.1. En Küçük Kareler.....	22
2.7.2. Fark Fourier Yöntemi.....	22
2.7.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	23
2.7.3.1 R Faktörleri	23
2.8. X-Işını Kırınımı.....	25
2.8.1. X-Işınları	25
2.8.2. Bragg Kırınımı Yasası.....	27
2.8.3. X-Işını Kırınımında Deneysel Yöntemler	28
2.8.3.1. Laue Yöntemi.....	29
2.8.3.2. Döner Kristal Yöntemi.....	30
2.8.3.3. Toz Kırınımı Yöntemi.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kristal Yapı Analizi.....	33
3.1.1. SHELXS-2014 ile Kristal Yapı Çözümü.....	33
3.1.2 SHELXS-2014 veSHELXL-2008 Programları.....	34
3.1.3. “Dosyaismi.İNS” Dosyası ve İçeriği.....	34
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	38
4.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Tek Kristalinin Sentezlenmesi.....	38
4.1.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Sentezi.....	38
4.1.2. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	39
4.1.3. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Kristali İçin “1.HKL” Dosyası ve İçeriği	39
4.1.4. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Kristalinin Yapı Arıtımı.....	41
4.1.5. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Yapı Analizi Sonuçları	45
5. SONUÇLAR.....	52
5.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar.....	52
KAYNAKLAR.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristal yapı ve amorf yapı.....	4
2.2.a. NaCl kristal örgü yapısı.....	6
2.2.b. Elmasın kristal örgü yapısı.....	6
2.3. Bravais örgüleri.....	7
2.4. Vektörde öteleme uzunluğu ve doğrultusu	7
2.5. Öteleme simetrisi	8
2.3. Bravais örgüleri.....	7
2.4. Vektörde öteleme uzunluğu ve doğrultusu	7
2.5. Öteleme simetrisi	8
2.6. Ayna simetrisi	9
2.7. Miller indisleri.....	10
2.8. Yedi kristal sistemi.....	12
2.9. Elektron yoğunluğu.....	16
2.10. Elektron dalgasında elektron yoğunluğu.....	17
2.11. Dört atom için Bragg yansıması	18
2.12. Bragg düzlemleri arasında genel saçılımı temsil eden yapı faktörü	18
2.13. Faz problemi yapısı	19
2.14. X-ışınları oluşumu.....	27
2.15. Bragg kırınım yasası	28
2.16. X-Işını Kırınımı.....	29
2.17. Laue Metodu Deneysel Şematik Gösterimi	30
2.18. Döner Kristal Yöntemi.....	31
2.19. Debye-Scherrer toz Kamerası	32
4.1. C ₂ H ₄ N ₄ bileşiğin açık formülü	38
4.2. CuCl ₂ [C ₂ H ₄ N ₄].[CH ₃ OH] Tek Kristalinin Yapısı.....	50
4.3. CuCl ₂ [C ₂ H ₄ N ₄].[CH ₃ OH] tek kristalinin yapısı(a, b, c birim hücre görünümü)	50
4.4. CuCl ₂ [C ₂ H ₄ N ₄].[CH ₃ OH] tek kristalinin kendini tekrar etme durumu	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. ‘‘1.HKL’’ Dosyası ve içeriği	40
4.2. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristali için ‘‘1.INS’’ Dosya içeriği	41
4.3. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristali için ‘‘2.INS’’ Dosya içeriği	43
4.4.a. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalinin sonuç verileri.....	45
4.4.b. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalinin sonuç verileri.....	46
4.5.a. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalindeki seçilmiş uzunlukları ve standart sapmaları (Å).....	47
4.5.b. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalindeki seçilmiş atomlar arası bağ açıları ve standart sapmaları (Å)	48

SİMGELER DİZİNİ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
hkl	Miller indisleri
Sc	Basit kübik örgü
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüz merkezli kübik yapı
ρ	Elektron yoğunluk fonksiyonu
\mathbf{r}	Gerçek örgü baz vektörü
\mathbf{s}	Ters örgü baz vektörü
F_{hkl}	Yapı faktörü faz açısı
U_{hkl}	Birimsel yapı faktörü
\emptyset	Faz açısı

1. GİRİŞ

Tarih öncesinden beri simetrik oluşumlar yani kristal bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. 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 (Kabak, 2004). Kristaller üzerine yapılan ilk ciddi araştırma Kepler'in *Altı-köşeli Kar Taneleri Üzerine* adlı çalışmasıdır. Kristallerin yapılarını ve nasıl oluştuklarını belirleyen temel kanunların bulunması ve ışığın kırınımının keşfedilmesiyle kristallografi artık bir bilim dalı olarak kabul edilmeye başlanmıştır. X-ışınlarının keşfiyle de kristalografinin ilerlemesi devam etmiştir. Bunun yanında zamanla katıhal fiziğinin gelişmesine de olanak sağladı. X-ışınları kırınım analizindeki ilerlemeler, diğer bilim dallarından olan malzeme bilimi, moleküler fizik, kimya vb. de dikkatini çekmiştir. Kristalografinin her geçen gün daha da ilerlemesi ile günümüzde bu bilim dalından yararlanılarak istenilen özellikte malzeme üretilebilir. İstenilen malzemedeki atomların nerede hangi atomlarla bağ yapacağına bile müdahale edilerek, aynı malzemenin farklı özellikteki türevleri de elde edilebilir. Bunun en güzel örneklerinden biri karbon elementinin aldığı değişik formlardır. En yaygın bilinen örnek olarak, grafit-grafen ikilisindeki karbon atomlarının farklı konumlarda bulunmasını ve bu farktan doğan farklı özellikleri gösterilir. Yoğun madde fiziğinde yapılan çalışmalarda ise, üretilen kristalin X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen verileri çeşitli şekillerde analiz edilerek, moleküldeki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, düzlemler arası açıları, atomlar arası uzaklıklar, atomların konumları gibi birçok geometrik parametreler belirlenebilmektedir. Bu yöntemi ile toplanan veriler paket bilgisayar programları kullanılarak önce yapı çözümü ardından yapının arıtımı ile gerekli bilgiler elde edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, ideal oranlarda Dicyandiamide ($C_2H_4N_4$) ligandı ile $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiği ortak çözücülerinin içerisinde uygun şartlar altında kimyasal reaksiyona sokularak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen sıvı kimyasal çözelti süzüldükten sonra uygun şartlar altında soğumaya bırakılarak kristal elde

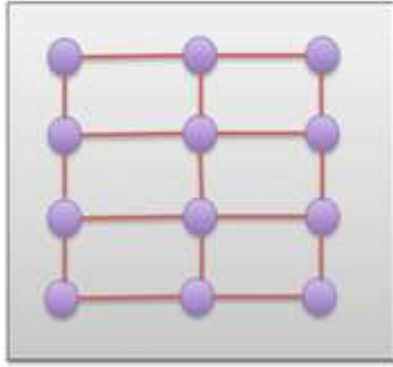
edilmeye çalışıldı. Kristallerin bazı fiziksel özelliklerinin ölçümlerinin yapılabilmesi için belirli bir boyuta kadar kristalin büyütülmesi de gerekmektedir. Bu nedenle çalışmamızda en yaygın ve ucuz metot olan yavaş buharlaştırma metodu ile kristalin boyutları büyütüldü. Sentezlenen ve uygun boyutlara kadar büyütülen bu kristalin yapısının aydınlatılması için gerekli olan X-ışını verileri Sinop Üniversitesi X-ışınları laboratuvarındaki tek kristal x-ışınları difraktometresi (XRD) ile elde edildi. Yapı çözümü ise bilgisayar ortamında paket programı mevcut olan SHELXS-97 (versiyon 2008) (Sheldrick, 1997) yazılımı ile ortaya çıkan kristal yapının arıtım işlemleri ise SHELXL-2014 yazılımı ile gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİLER

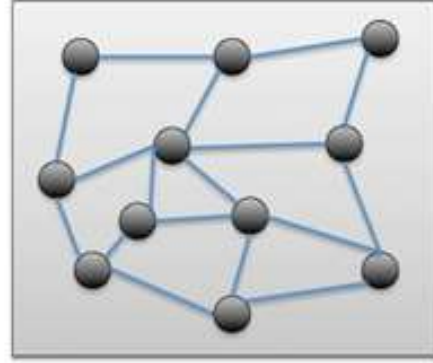
2.1. Kristal ve Kristal Yapı

Bir katı dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görülür. Fakat yapılan deneyler, katıların atomlar veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Aynı zamanda kristallerin dış görünüşlerinin düzenli olması, özdeş yapı taşları olarak seçilebilecek birimlerin düzenli tekrarı sonucu oluştuklarını göstermektedir. Bu temel birimler katının içinde rastgele dağılmış değillerdir ve birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştigi katı cisimlere *kristal* denir (Dikici, 1993). Tüm metaller, birçok seramik malzeme ve bazı polimerler normal katılaşıma koşulları altında kristal yapılardan oluşur.

Bazı katılarda ise atomların yerleşmesi rastgele düzenlenmişlerdir, bu yapıdaki katılar kristal değildirler. Böyle katılara *amorf* katılar denir. Amorf yapıya en güzel örnek ise camdır. Cam kimyasal olarak silisyum oksittir. Silisyum ve oksijen atomları rastgele bir dağılım sergilerler ve bu nedenle yapısal olarak kristal değildir. Amorf katılarda düzenli yapı sadece birkaç atomik veya moleküler boyutta gerçekleşir. Bunun yanında herhangi bir uzun periyodik düzenli bir yapıya sahip değillerdir. Bu katı maddeler, herhangi bir belirli sıcaklıkta katıdan sıvıya dönüşümde bir değişiklik göstermezler; bunun yerine ısıtıldığında kademeli bir biçimde yumuşarlar (Klug, 1974). Bu katıların fiziksel özellikleri, tüm yönlerde ve tüm eksen boyunca benzer bir dizi kümelenme gösterir ve dolayısıyla izotropik özelliklere sahiptir. Amorf maddelere örnek olarak cam, kauçuk, plastik vb. verebilir.



Kristal



Amorf

Şekil 2.1. Kristal Yapı ve Amorf Yapı (Klug, 1974)

2.1.2. Kristal Yapı

Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristallerin yapılarına bağlı olduğu için bilim adamlarının oldukça dikkatini çekmektedir. Kristallerin keşfi maden ve mineral bilimine dayanmaktadır. Kristaller ve kristallerin belirli bir düzende olduğu İngiliz mineralog William Hallowes Miller tarafından 1832 yılında bulunmuştur (Deas, 1959). W. Miller mineralleri incelerken, belirli küçük bir bölgenin kendisini tekrarladığını fark etmiştir. Bu kendini tekrarlayan en küçük yapıya ise *birim hücre* demiştir. Kristalin temelini oluşturan birim hücre, içindeki atomların türü, sayısı ve düzenlerine göre tanımlanır (Koojiman, 2005). İki boyutlu bir kristaldeki *ilkel birim hücre*, örgü noktaları tarafından oluşturulabilecek en küçük alana sahip olan paralel kenardır. Üç boyutlu bir kristalde ise, kübün köşesinde yer alan bir nokta 8 küple paylaşılır ve 18^{18} ile sayılır. Ve a_1, a_2, a_3 eksenleri ile ilkel birim hücrenin hacmi denklem 2.1’de verilmiştir.

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \dots \dots \dots (2.1)$$

Geleneksel ilkel birim hücre, onu sınırlayan kısa ve eşit örgü vektörlerine sahiptir. Kristal örgü, ilkel birim hücrenin geometrisi ile birlikte karakterize edilebilir (Bloss, 1971).

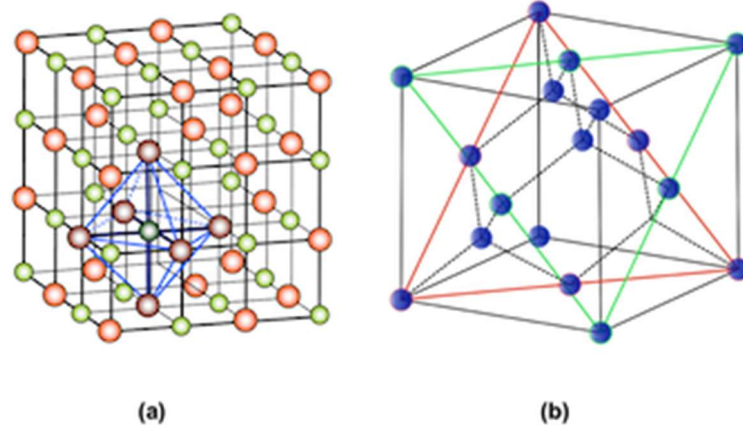
Ayrıca, kristalin iki ayrı parçadan meydana geldiğini düşünebiliriz. Bu iki parça örgü ve baz olarak adlandırılabilir. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar gurubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Sembolik olarak Örgü + Baz = Kristal Yapı şeklinde ifade edilebilir. Aslında yapı birimi kendisini devamlı tekrarlayamaz. Sınırlı sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerden dolayı kristalin büyümesi durur. Çok küçük bozulmalar göz önüne alınmazsa bu tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale tek kristal denir. Bütün bir tek kristal içinde bazların diziliş düzeni yani iç simetri bozulmadan devam eder.

2.2. Kristal Örgü

Bir vektör uzayda serbest olmayan ama sonsuz düzenli konfigürasyon (örgü alanı) şeklindedir. Her biri aynı ortama sahip olan düzenli bir geometrik noktalar dizisi ve iki vektör a ve b tarafından yayılan uzaydaki üç boyutlu dizidir. a ve b tam sayı olduğu zaman, örgü noktasına denklem 2.2 ile ulaşılabilir.

$$R_n = n_1 a + n_2 b \dots\dots\dots(2.2)$$

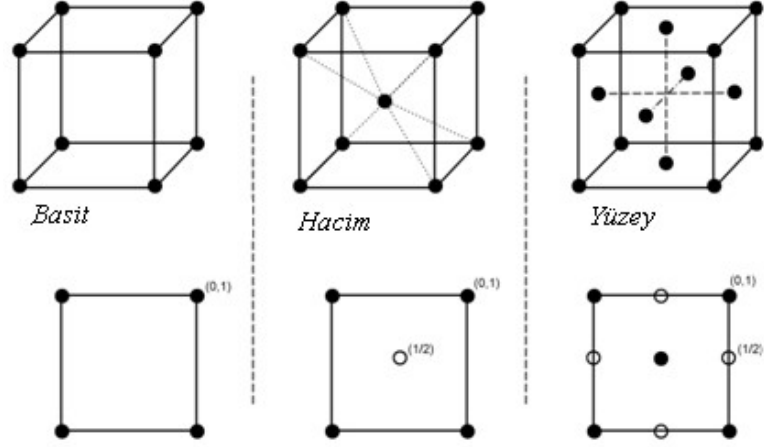
Sodyum klorür (NaCl) - örgü (a) ve bir elmas - örgü (b) kristal örgü yapısına bakılırsa her ikisinin de farklı örgü yapıları olduğu görülür. Çeşitli geometrik örgüler, herhangi bir ek simetri olmaksızın genel bir örgü inşa edilebilir (Ibach ve Luth, 2009). Sofra tuzu içinde bir yüzü kırmızı ve yeşil olan noktalardan oluşur. Bu, birden fazla atomun mevcut olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla bu yapı politomiktir. Elmas örgü yapısı ile sadece tek bir renkli nokta (mavi) vardır. Bu yapı monatomiktir (Morris, 2007).



Şekil 2.2.a. NaCl ve **Şekil 2.2.b.** Elmasın Kristal Örgü Yapıları (Ibach ve Luth, 2009)

2.2.1. Bravais Örgü Sistemleri

Bu şekilde karakterize edilebilen bir örgü, bir Bravais örgü olarak adlandırılır. Bütün noktalara eşdeğer olan tüm örgüler, herhangi bir vektör T_{mno} tarafından dönüşüm yolu ile sabit kalmaktadır. Ayrıca, belirli bir örgü noktasında oturan bir gözlemci, bir Bravais örgü oluşturamayacakları aynı ortamı görecektir. Boşluk bırakmadan veya bindirmeye neden olmadan örgüler boşluğu doldurduğunda periyodik tekrarlı birimlerle iki veya üç boyutlu boşluğu doldurma imkanına sahip olur.

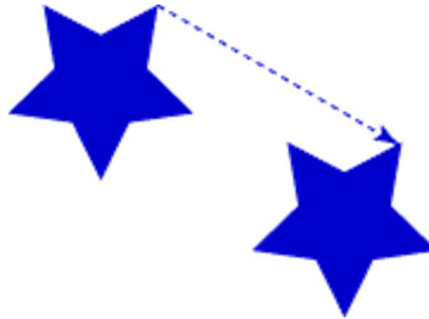


Şekil 2.3. Bravais örgüler

2.2.2. Kristal Simetrisi

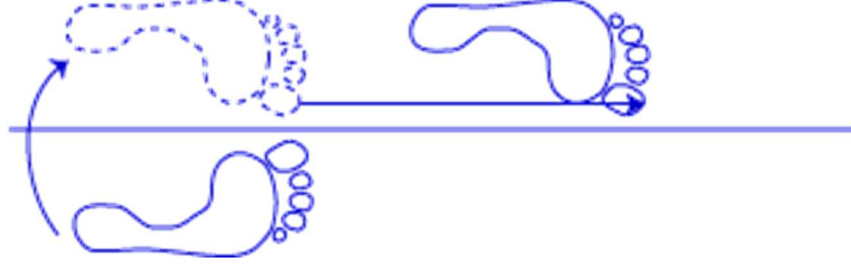
2.2.2.1. Öteleme Simetrisi

Bir öteleme, belirli bir aralık için belirli bir yönde bir şeklin hareket ettirilmesini içerir. Vektör, ötelemeyi belirtmek için sıklıkla kullanılır, çünkü vektör, hem mesafe hem de işaretin yolunun bir yönü ile bağlantılıdır. İlk nokta, bir öteleme boyunca bir hat boyunca eşit mesafelerde tekrarlanır, burada T , öteleme vektörüdür ve bir tamsayıdır (Loren, 2008).



Şekil 2.4. Vektörde öteleme uzunluğu ve doğrultusu

Öteleme yansıması, iki dönüşümün eksiksiz uyumudur: hat üzerinde öteleme şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Öteleme simetrisi

Sadece sonsuz bir şerit, bir öteleme simetrisine veya kayma simetrisine sahip olabilir. Kayma yansıması simetrisi için, şablonu bir çizgi üzerine yansıtabilir, daha sonra bu çizginin yönünü belirleyebilir ve şablondaki herhangi bir değişikliğe bakabilirsiniz. Fakat öteleme simetrisi için tüm şeridi biraz uzaklaştırabilirsiniz ve şablon kendi kendine geri dönecektir.

2.2.2.2. Dönme simetrisi

Bir şekil merkez noktasının etrafında döndürüldüğünde ve dönüşten önceki halini korursa bu cismin dönme simetrisine sahip olduğu söylenir. (Loren, 2008).

1- Dönüş merkezi

Bir dönme simetrisine sahip bir şekil veya nesne için, dönmenin gerçekleştiği sabit nokta ve kanatlar kaynaklandığı zaman rüzgar türbini gibi bir örneğe sahip oluruz.

2- Dönüş açısı

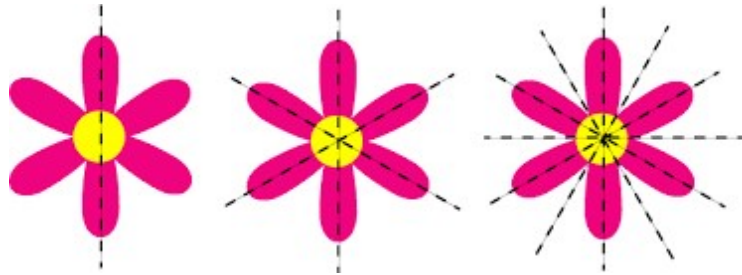
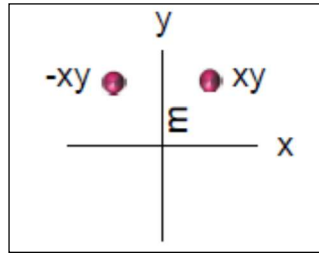
Dönme sırasında dönüş açısı, örneğin kare 90° döndürüldüğünde, döndürüldükten sonra aynı görünür.

3- Dizin simetrisi

Bir Şeklin döndürülebileceği konum sayısı ve döndürme iŐleminden önce olduğu gibi aynı Şekilde görünebilir.örneğin yıldız gibi.

2.2.2.3. Ayna Simetrisi

Yansıma simetrisine sahip bir figür, bir ayna düzlemi ve yansıma iŐlem formu anlamına gelen bir düzlem boyunca kendisinin bir ayna görüntüsü olacağı zaman Őu Şekilde olur: $xyz \rightarrow -xyz(\overline{xyz})$ (Loren, 2008).

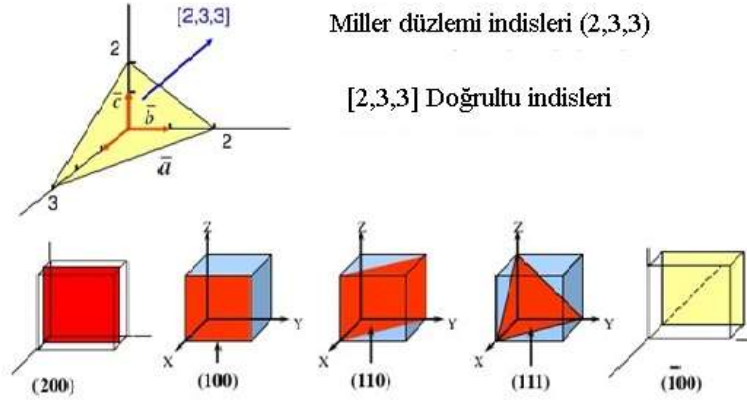


Şekil 2.6. Ayna simetrisi (Hori, 2003)

2.3. Miller İndisleri

Miller indisleri, bir kristal düzlemde atomik düzlemin oryantasyonu iÇin sembolik vektör gösterimleridir. Kristal düzlemleri, adı geÇen düzlemin kristal eksenlerini keŐtięi noktaların koordinat baŐlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir.

Miller İndisleri



Şekil 2.7. Miller İndisleri (Morris, 2007)

Fakat bu durumda kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenlerini sonsuzda keser. (Özdemir, 2005). Sonuç olarak ulaştığımız üç sayı, bize düzlemin koordinatlarını verir. Bunlar örgü düzlemi ve doğrultularını ifade etmek için kullanılır, düzlem ve doğrultular için kullanılan h,k,l kodları, kübik sistem üzerindeki bazı diğer miller imleçlerinin (h,k,l) düzlemleri için ifade edilir. İmleçlerin sayısı örgünün veya kristalin boyutuyla eşleşecektir. (Morris, 2007).

En yaygın durum olarak yapı kübik olduğunda aynı miller imlecine sahip paralel düzlemler arasındaki normal mesafe, Miller imleçleri bu formül ile verilir.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (2.3)$$

2.4. Basit Kübik Kristal Yapı

Katıların çoğu kristalden oluşur. Bir kristal atomların düzenli ve periyodik bir düzenlemesidir. En basit kristal kavramsal olarak, atomların bir örgü üzerinde ya da bir kafeste bulunduğu basit kübik kristal yapı olarak adlandırılır. Sütun ve sıraların

katmanları basit olan kübik kristaller bir dereceye kadar nadirdir, ancak her küpün merkezinde veya küpün herbir yüzünde, ekstra bir atoma sahip olan basit kübik örgüler olarak gösterilebilen gövde merkezli kübik veya yüz merkezli kübik yapılardan gelen birçok kristal bulunur. 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.

2.4.1. Cisim Merkezli Kübik Yapı (bcc)

Cisim merkezli kübik yapıda ise birim hücre başına iki atom düşer. Bunlardan bir tanesi birim hücrenin merkezindeki atomdur. Her köşe atomu sekiz komşu birim hücre tarafından ortaklaşa kullandığı için hücrenin köşelerindeki sekiz atomdan birim hücreye bir atomik bir katkı daha gelir ve böylece birim hücre başına düşen atom sayısı iki olur (Dikici, 1993).

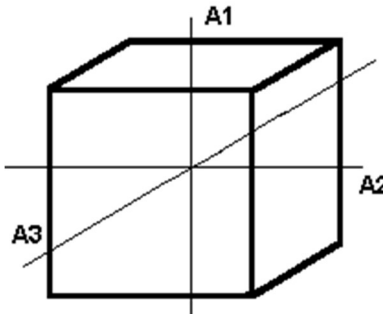

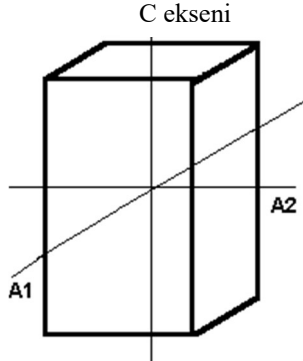

2.4.2 Yüz Merkezli Kübik Yapı (fcc)

Bu yapıda ise 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 (Dikici, 1993).

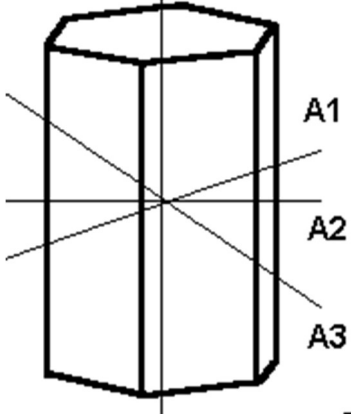
















2.5. Kristal Sistemi

Kristal sistemi, kristalin yapısına göre kristalleri sınıflandırma yöntemidir. Atomik örgü, simetrik bir düzende düzenlenmiş üç boyutlu bir atomlar ağıdır. Katı materyaller birçok farklı şekilden oluştuğu için, ilk bakışta sonsuz sayıda arayüzey kombinasyonu olabilir. Çeşitli maddelerin birkaç bin kristalinin dikkatli bir şekilde incelemesi ile katıların sergilediği sadece yedi olası kristal simetrisinin bulunduğunu

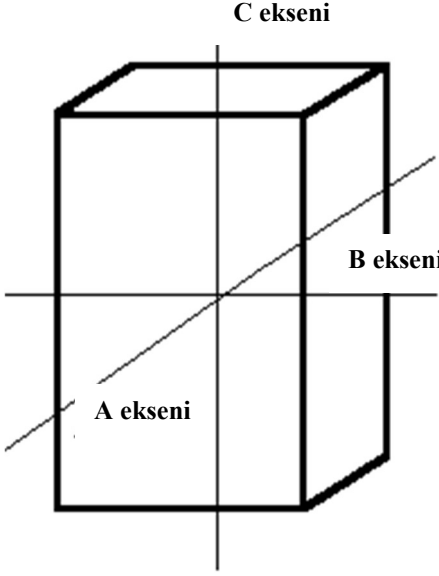








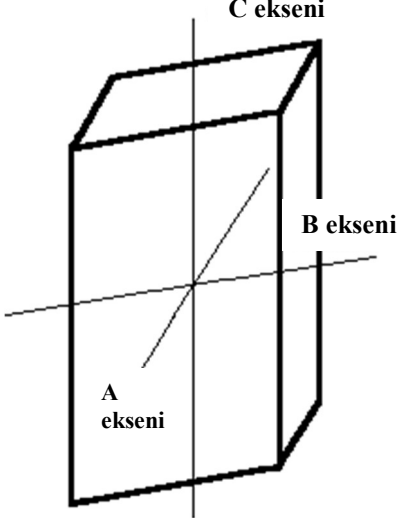





ortaya çıkmaktadır. Her bir kristal sisteminin belirli dönüş eksenlerinin varlığı üzerine belirlendiği görülebilir. Şekil 2.8’de yedi kristal yapı görülmektedir.

<p>Kübik</p> <p>Küp, birbirine 90 derecelik açılarla 6 kare yüzden oluşur. Her bir yüz kristalografik eksenlerden biri ile kesişir ve diğer ikisine paraleldir.</p>		 <p>Elmas</p> <p>Lal</p> <p>Rodolit</p> <p>Kaba lal taşı</p>
<p>Dörtgen</p> <p>Dört köşeli sistemde hepsi 90 ° 'de buluşan üç eksen bulunmaktadır. C ekseninin, aynı uzunluktaki A ve B ekseninden daha uzun olmasıyla izometrik sistemden farklıdır.</p>		 <p>Zirkon</p>

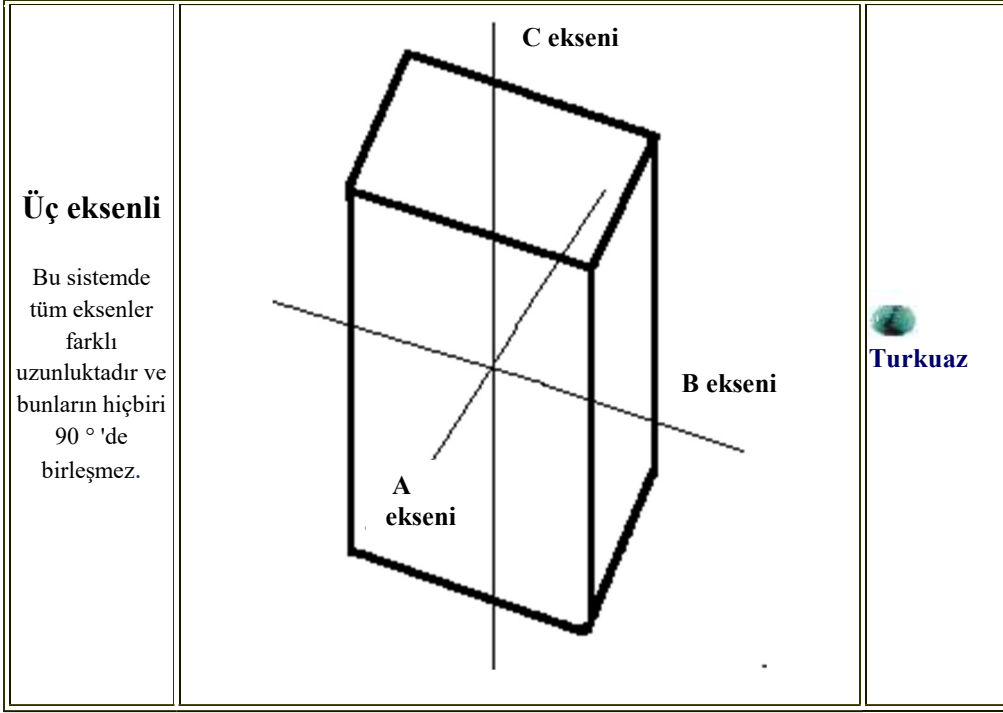
Şekil 2.8.Yedi kristal sistem (Smart, 2005)

<p>Altıgen</p> <p>Altıgen sistemde, kristalleri altı kenara veren ek bir eksenimiz vardır. Bunlardan üçü eşit uzunluktadır ve birbirleri ile 60°'de buluşurlar. C veya dikey eksen daha kısa eksenlere 90°'dir. Mineraloglar bazen dış görünüşlerine göre altıgen ve trigonal olmak üzere iki sisteme bölerler.</p>	<p style="text-align: center;">C eksen</p> 	<ul style="list-style-type: none">  Gök zümrüt  Benitoit  Beril  Zümrüt  Heliodor  Morganit
<p>Üç Köşeli</p> <p>Yine, üç köşeli sistem altıgen bir alt sistemidir. Çoğu mücevher referansları bunları altıgen olarak listeler.</p>	<p style="text-align: center;">Üç Köşeli Sistem</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Dipiramit</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Eşkenar Dörtgen</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Scalenohedron</p> </div> </div>	<ul style="list-style-type: none">  Ametist  Sitrin  Korindon  Yakut  Safir  Turmalin  Kuvartz

Şekil 2.8.(devam) Yedi kristal sistem (Smart, 2005)

<p>Dik Eksenli</p> <p>Bu sistemde, hepsi birbirleri ile 90°'de buluşan üç eksen vardır. Ancak, tüm eksenler farklı uzunluktadır.</p>		<ul style="list-style-type: none">  Aleksandrit  Endülüs taşı  Krisoberil  Iyolit  Peridot  Tanzanite  San yakut  Varyolit
<p>Eğik Eksenli</p> <p>Yukarıdaki kristal sistemlerin hepsi 90°'de buluşan eksenlere sahiptir. Eğik eksenli sistemde tüm eksenler farklı uzunluklardadır. Bunlardan ikisi, A ve C eksenleri, 90°'de buluşur ama üçüncüsü buluşmaz.</p>		<ul style="list-style-type: none">  Azurit  Diopsit  Feldispat  Kunzit  Yeşim taşı

Şekil 2.8. (devam) Yedi kristal sistem (Smart,2005)

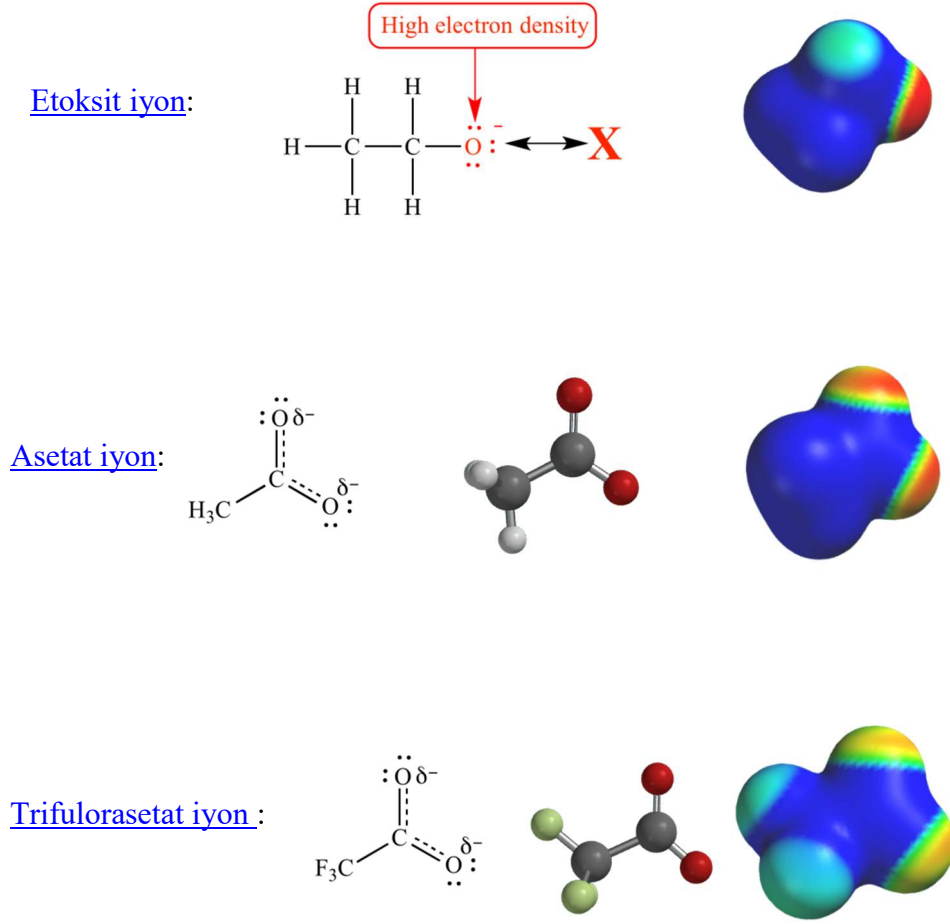


Şekil 2.8. (devam) Yedi kristal sistem (Smart, 2005)

2.6. Kristal Yapı Çözümü

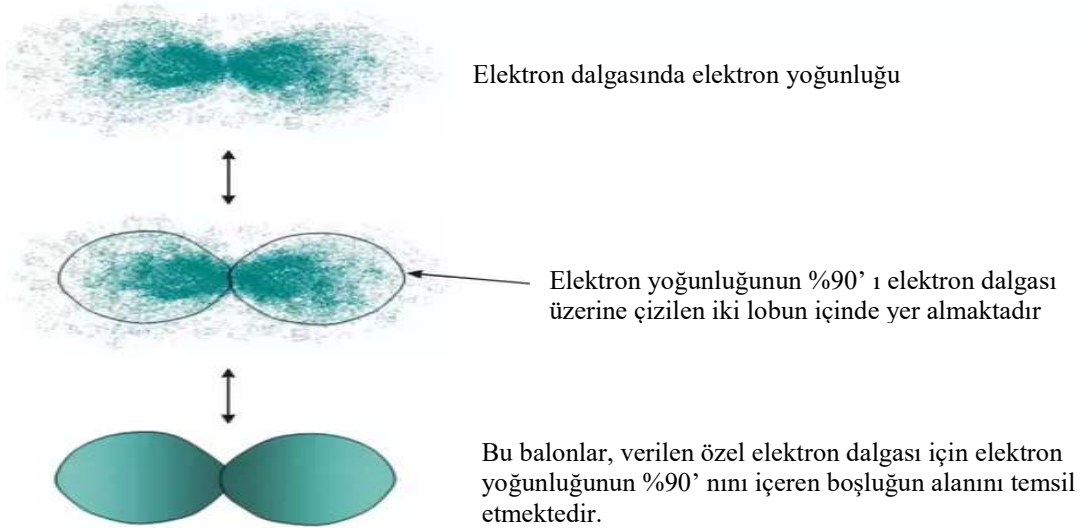
2.6.1. Elektron Yoğunluğu

Elektron yoğunluğu, belirli bir yerde mevcut olan bir elektron olasılığının ölçüsüdür. Moleküllerde, elektron yoğunluğu bölgeleri genellikle atomun çevresinde bulunur (Wiener, 2018).



Şekil 2.9. Elektron yoğunluğu (Wiener, 2018)

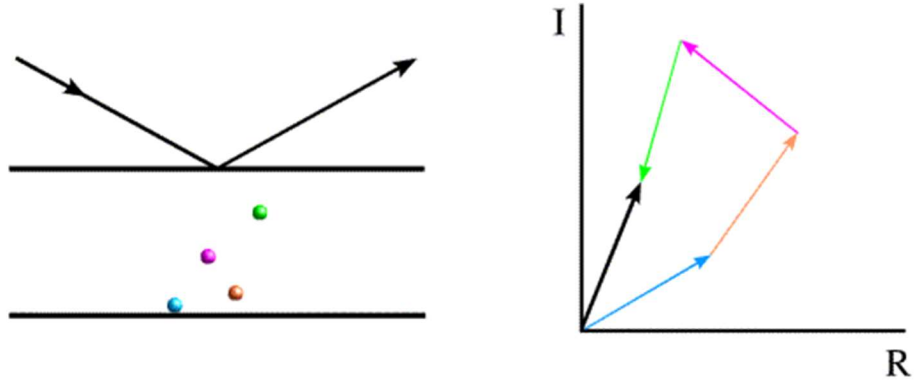
Etoksit iyonunun oksijen atomu, rezonans ile elektron delokalizasyonu nedeniyle, asetat iyonunun oksijen atomlarından daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Trifloroasetat iyonunun triflorometil grubunun elektron çeken indükleyici etkisi, bu etkiyi artırır. Bu etkiler elektrostatik potansiyel haritalardaki her bir oksijen atomunun etrafındaki rengi karşılaştırarak görülebilir. Kırmızı, turuncudan daha yüksek elektron yoğunluğunu gösterir.



Şekil 2.10. Elektron dalgasında elektron yoğunluğu

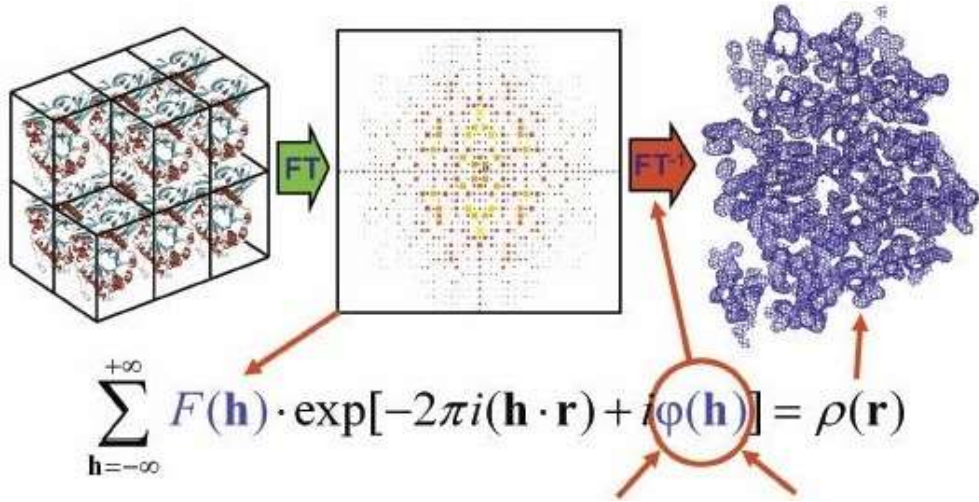
2.6.2. Faz Problemi

Dalgalar bir kristalde kırıldığında, kırınım noktalarına neden olurlar. Her bir kırınım noktası, alternatif örgü içindeki bir noktaya karşılık gelir (Ellenberger, 2018). 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 (Türtekin, 2000). Şekil 2.11'de genel dağınık dalganın fazı ve genliğinin, bölünmüş dağınık dalgalardan nasıl oluştuğunu görülmektedir. Dört atomla birlikte iki bragg düzlemi temsil edilmiştir.



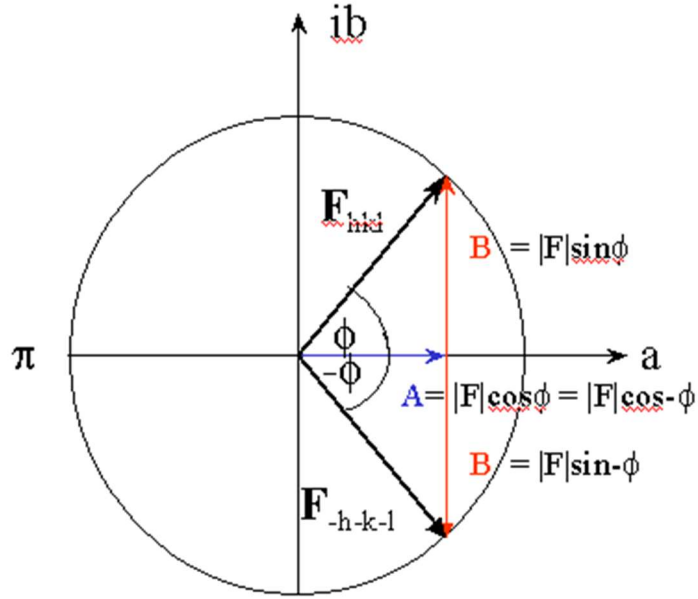
Şekil 2.11. Dört atom için Bragg yansımaları

Belirli bir Bragg düzlemleri kümesinden genel saçılımı temsil eden vektör, yapı faktörü olarak adlandırılır ve genellikle **F** olarak kodlanmaktadır.



Şekil 2.12. Bragg düzlemleri arasında genel saçılımı temsil eden yapı faktörü

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp^{i\varphi(hkl) - 2\pi i(hx + ky + lz)} \dots \dots \dots (2.4)$$



Şekil 2.13. Faz problemi yapısı

2.6.3. Faz Probleminin Çözümü

1- *Moleküler yer değiştirme*: Kristaldeki yapının orta büyüklükte bir kırılımı için iyi bir modeliniz olduğunda moleküler yer değiştirme kullanılabilir. İki protein yapısının uyum düzeyi iyi bir şekilde art arda etkileşir. Gözden geçirmenin bir kuralı olarak, model tam olarak biliniyorsa ve bilinmeyen yapı ile en az % 40 sekans özdeşliğini paylaşıyorsa, moleküler değiştirme muhtemelen anlaşılır olacaktır. Bilinmeyen proteinin tahmini fazları olarak kullanılan bilinen benzer protein yapısı (faz oluşturma modeli) fazları benzer proteinin önceden çözülmüş yapısına dayalıdır (Schultz, 2011).

2- *Çoklu izomorföz değişim*: Kırınım verileri doğal kristalden toplanır ve ağır bir atomda absorbe eder ve bu veri kümelerini karşılaştırarak kırınım verileri toplanır. Ağır metallerin pozisyonu ve fazı genellikle çok kuvvetli saçılmalara sahip oldukları için anlaşılabilir. Diğer ağır atom türleriyle tekrarlanan bu veri kümeleri daha sonra doğal veri kümesinin fazını oranlamak için kullanılabilir. Tekrarlanan

iyileştirmeler, pozisyonu ve fazı saptırarak kırınımı hesaplar, verileri karşılaştırır, gelişmiş konumu ve fazları tahmin eder, kırınım noktalarını hesaplar (Ellenberger, 2018).

2.6.4. Doğrusal Yoğunluk

Yön vektörü atom merkezlerinden geçecek şekilde konumlandırılır. Bu atomlar tarafından kesilen çizgi uzunluğunun kesri, doğrusal yoğunluğa eşittir. Bunlar atomik paketleme faktörünün bir ve iki boyutlu benzerleridir. Bunlar, deformasyon için önemlidir. Doğrusal yoğunluk atomu;

$$(LD) = \frac{\text{Yön vektörü üzerinde merkezli atomların sayısı}}{\text{doğrultu vektörünün uzunluğu}}$$

2.6.5. Düzlemsel Yoğunluk

Eşdeğer olan kristalografik düzlemler, aynı atomik düzlemsel yoğunluğa sahiptir. İlgili düzlem, atom merkezlerinden geçecek şekilde konumlandırılmıştır, atomların işgal ettiği toplam kristalografik düzlem alanının kesridir. Atomik dizilim faktörünün bir ve iki boyutlu benzerleri bulunur. Düzlemsel yoğunluk atomu;

$$(PD) = \frac{\text{Bir düzlem üzerinde merkezlenen atom sayısı}}{\text{Düzlem alanı}}$$

2.6.6. Direkt yöntemler

Ağır atom yönteminde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenir. Harker ve Kasper, 1948 yılında

yayımladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direkt olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen, faz bilgisini direkt olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir (Güneş, 2018). Direkt yöntemler, matematiksel denklemler ile gözlemlenen şiddet verilerinden doğrudan yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu yöntemde öncelikle güçlü yansımaların yapı çarpanları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa sonuca o kadar kolay ulaşılabilir. Daha sonra birkaç uygun yansıma seçilerek bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir.

Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden direkt olarak bulunur ve iki fiziksel gerçekten yararlanılır:

- 1) Elektron yoğunluğu hiçbir zaman negatif olamaz.
- 2) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olur ve diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır.

Kristal yapı için N tane yansıma gözlenmiş olsun. Elektron yoğunluğu ise 2^N olur. Bunlardan sadece bir tanesi atoma ait olur. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olur. Çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte fazları belirlemede, eşitsizlikler ile işaret belirleme yöntemleri, isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur (Kittel, 1986).

Direkt yöntemler, matematiksel denklemler 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 (Güneş, 2018).

2.7. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

2.7.1. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi kristalografi biliminde; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin arıtımında ve termal hareket analizinde kullanılan bir yöntemdir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtım yapmanın önemli ve birçok avantajı vardır. Arıtım esnasında tüm kristal yapı faktörlerinin, bir kısmı ile arıtım yapmak mümkündür. Bu yöntem sayesinde şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Gözlemlenen değişkenlerle, hesaplanan değişkenlerin küçük olması doğruluk derecesini artırır (Giacoyazzo, 2002). Bunun yanında arıtımı sonlandırmak için, arıtım süreci sonrası yeni parametrelerle her arıtım sonunda istenilen sonuca ne ölçüde yaklaşıldığını anlamamıza yardımcı olan bazı kriterleri dikkate alınmalıdır (Diem, 1993).

2.7.2. Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier Yönteminde hesaplanan ve deneysel olarak elektron yoğunlukları arasındaki farklar incelenir. Fourier sentezi yardımıyla hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots(2.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda Fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir $\Delta\rho(r)$ atom ve hidrojen atomları ise $\Delta\rho(r)$ Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik konum ve titreşim gibi parametreler de artırılarak daha duyarlı hale getirilebilir.

2.7.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

2.7.3.1. R Faktörleri (Güvenirlilik)

Kristalografi de en önemli faktörlerden birisi güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör; hesaplanan modelin, elde edilen veriye ne kadar iyi uyduğunu belirtir ve eşitlik 2.8 verildiği şekliyle ele alınır.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{\sum_{hkl} |F_{den}(hkl)|} \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

Hesabı yapılan yapıda yer alan R ne kadar küçük olursa güvenilirlik o kadar artar. R faktörü artımı işleminin başlangıcında 0,4,- 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen artımın sonunda 0,06'dan küçük değerler alır. Kristalografideki bir diğer faktör ağırlıklı R faktörü olarak bilinmektedir. Bu faktörde ise bazı büyük yanlış yansımalar artırılır ve en iyi gerçek yapıya yaklaşılır. Ağırlıklı R faktörü:

$$R_{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} \omega (|F_{den}(hkl)|)}} \quad (2.9)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte w ağırlık fonksiyonudur. $W=1$ için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır. Ağırlıklı R faktörü (R_w), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer olabilir.

Arıtım işlemi henüz yapılmamış fakat atomların konumlarının belirlendiği düşünülen yapıya ise “Deneme Yapı” denilmektedir. Genellikle deneme yapıları için güvenilirlik faktörü değerleri hesaplanmaz, ancak bu aşamada hesaplanan R_1 değerleri aslında deneme yapısının doğruluk derecesi ve arıtım işlemine geçilmesinin gerekip gerekmediği hakkında yararlı ipuçları verir. Wilson, doğru sayı ve türdeki atomların birim hücre içerisinde rastgele koordinatlara yerleşmesi durumunda güvenilirlik faktörünün olası değerlerinin (Güneş, 2018);

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

$$R_{\bar{1}} = 2(\sqrt{2} - 1) \dots\dots\dots(2.10)$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin,

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \dots\dots\dots (2.11)$$

Olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten,

$$R_{\bar{1}} = \sqrt{2}R_1 \dots\dots\dots (2.12)$$

Sonucuna varılır. Bu sonuçlardan yola çıkarak deneme yapıları için, arıtım işlemine geçmeden önce, güvenilirlik faktörüne bakılır. Eğer;

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

$$R_{\bar{1}} < 0,4$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin,

$$R_1 < 0,3$$

şartları sağlanıyorsa arıtım işlemine başlanabilir. Yapıların, arıtım aşamasında, doğruluğunu test etmek için birde “Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü” kullanılır (Güneş, 2018). Bu ise,

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_C^2)^2]}{\sum(F_0^2)^2}} \dots\dots\dots(2.13)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ω , ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir.

Bu iki güvenilirlik faktörüne ilaveten yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise

$$G_{ooF} = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_C^2)^2]}{(n - p)}} \dots\dots\dots(2.14)$$

şeklinde tanımlanan “Yerleştirme Faktörü” ’dür. Bu ifadede, n: Arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p: arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin bir olması beklenir, bir değerindeki sapmalar ise yapının uyumsuzluğunun bir göstergesi olmaktadır.

2.8. X- Işını Kırınımı

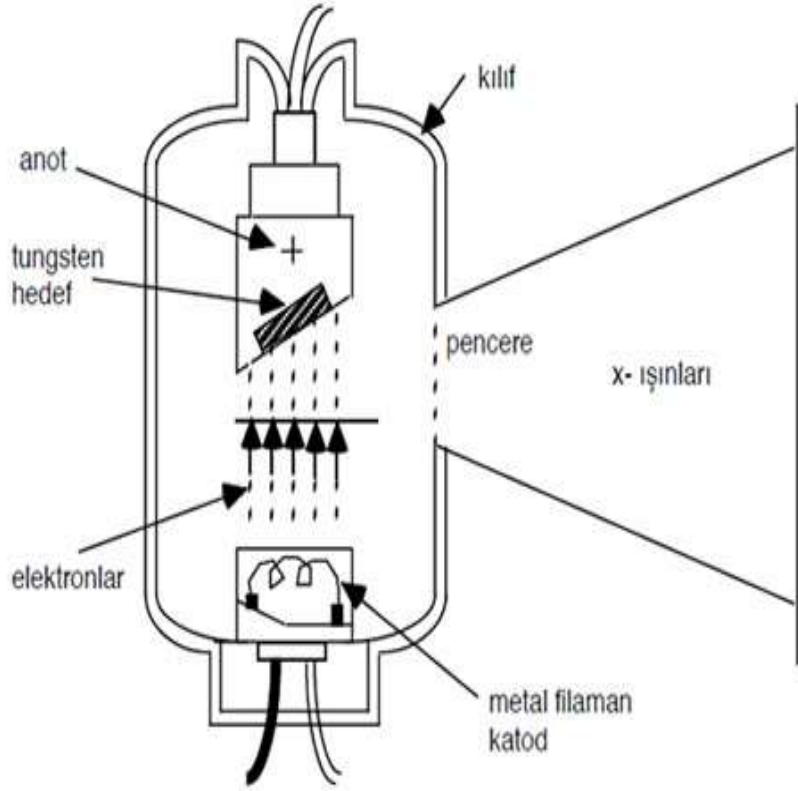
2.8.1. X-Işınları

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895’de keşfedildi. 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 keşfetti. Baryum platin siyanür kaplı bir kâğıt yaprağının,

yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığında ışıladığını fark etmiş ve bu tür ışıdamaya neden olan ışınları, "X-ışınları" adını vermiştir (Özyetiş, 2005). X-ışınları elektromanyetik dalga kimliğinde oldukları ve polarite özelliği taşıdığı ilk olarak Charles Glover Barkla (1906) tarafından kanıtlanmıştır.

X-ışınları demeti; karbon, alüminyum ve kükürt bloklarından oluşan bir saçıcı ortama gönderilir. Saçıcı ortamın elektronları ise üzerine gelen X-ışınlarının elektrik alan vektörünün etkisiyle titreşir ve aynı frekansta elektromanyetik dalgalar yayınlar. X-ışınları xy düzleminde paralel bir elektrik alan vektörü bulundurur. Ox doğrultusunda saçılmaya başlayan X-ışınları yalnızca Oy doğrultusunda titreşen elektrik alan vektörüne sahiptirler ve böylelikle kutuplaşma gerçekleşir (Gündüz, 1992).

X-ışınları, yüksek enerjili elektronlarla metalik bir anodun bombardımanıyla üretilir. Yayılan X-ışınlarının enerjisi anot malzemesine bağlıdır ve ışın yoğunluğu anot ve enerjisine çarpan elektron akımına bağlıdır. X-ışınları, 0.2 – 3 aralığında dalga boylarında 0.01 nm (0.1 Å) ila 10 nm (100 Å) aralığında dalga boylarına sahip olan elektromanyetik ışımaya formundadır. Kristalografideki faydalarının yanı sıra, hedef malzemenin içine nüfuz ederken ve hedefin atomlarının orbital elektron bulutu boyunca hareket ederken, hızlandırılmış elektronlar dirençli kuvvet tarafından hızla yavaşlatıldığında üretilir. Bombardıman elektronlarının bu yavaşlaması nedeniyle, onların enerjisi X-ışını şeklinde yayılır (Sanat, 2008).



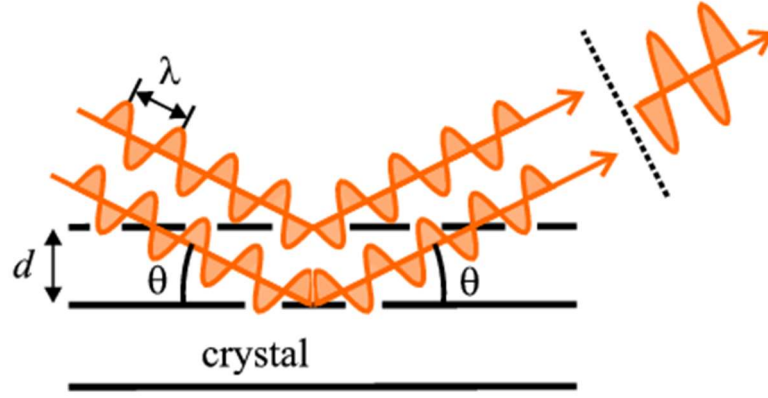
Şekil 2.14. X-ışınlarının oluşumu (Anonim, 2018)

2.8.2. Bragg Kırınım Yasası

Bragg Yasası, Sir William Henry Bragg ve oğlu William Lawrence Bragg tarafından tanıtıldı (Moore,2008). Bragg yasasına göre, X-ışını kristal yüzeye çarptığında, eşitlik 2.15'te verilen denklem, Bragg Yasası şeklinde tanınmış ve bilim dünyasında en iyi bilinen denklemlerden birisi haline gelmiştir.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \dots \dots \dots (2.15)$$

Bu denklemde λ kullanılan ışının dalga boyu, d düzlemler arası boşluk, θ açısı ise saçılan elektron demeti ile kristal düzlemleri arasındaki açıdır. n kırınım sırası olarak tanımlanan tam sayıdır. Girişimin oluşması için farklı düzlemlerden saçılmalar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

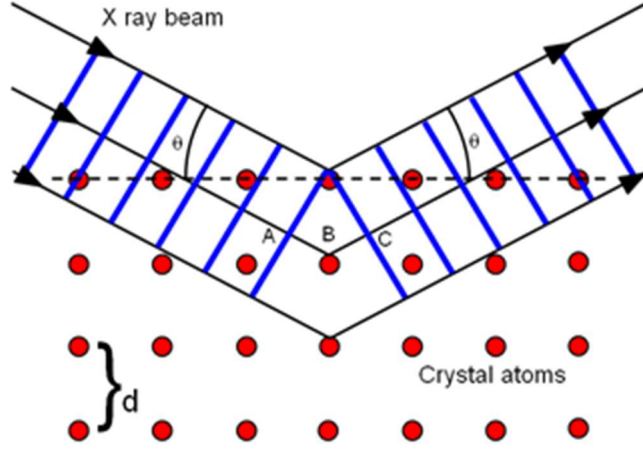


Şekil 2.15. Bragg Kırınım Yasası (Moore ve Smart, 2005)

2.8.3. X-Işını Kırınımında Deneysel Yöntemler

X-Işınları kullanılarak kristal numunelerin yapısal incelemeleri yapılır. Saçılma açısı ölçülür ve açı değeri Bragg yasasında yerine yazılarak, düzlemler arasındaki uzaklık (d_{hkl}) hesaplanır. Kırınıma uğrayan düzlemin ise yönelimi belirlenir. Kırınıma uğrayan ışının şiddeti ölçülür. Bu şiddet değeri kullanılarak kristal yapı faktörü hesaplanabilmektedir. Kristal yapı faktörü yardımıyla birim hücredeki atomların dizilişi belirlenir.

X-ışını kırınımı (XRD), kristalin yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışınlarının çift dalga/parçacık yapısına dayanmaktadır. Tekniğin birincil kullanımı, kırınım modeline dayanan bileşiklerin tanımlanması ve karakterize edilmesidir. Kristaller, üç boyutta sonsuz şekilde tekrarlanan birimlerin düzenli dizininden oluşan yüksek seviyede dizilimli yapılardır. Teoride, bir kırınım modeli oluşturmak için tek bir molekül ışınlanabilir. Bununla birlikte, uygulamada bu, X-ışınları tarafından molekülün ölçülemez derecede zayıf dokusuna ve hızlı bozulmasına yol açacaktır. Tek renkli X-ışınlarının bir gelen ışını bir hedef malzeme ile etkileştiği zaman meydana gelen baskın etki bu X-ışınlarının hedef malzeme içeriğinde yayılmasıdır. Düzenli yapıya sahip materyallerde, dağınık X-ışınları yapıcı ve yıkıcı girişime maruz kalır (Hook ve Hall, 2006).



Şekil 2.16. X-Işını kırınımı (Kirste, 2013)

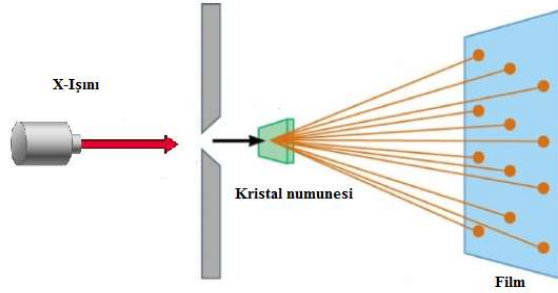
X-ışını kırınımı, kristal malzemelerin parmak izi karakterizasyonu ve yapılarının belirlenmesi için iki ana alanda kullanılmıştır. X-ışınları, iletim veya yansıma konfigürasyonlarında da kullanılabilir (Kirste, 2013).

2.8.3.1. Laue Yöntemi

Laue yöntemi, tek kristalin simetrisini ve yönelimini tayin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Sürekli spektruma sahip X-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gelir. Sürekli spektruma sahip gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğundan, kristal aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için bir dalga boyu seçilir ve bu dalga boylu ışını kırınıma uğratılır. Kırınıma uğrayan her demet ise film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur.

Laue yöntemi esas olarak, X-ışınının bir kristalden yansıyan veya sabit bir kristal yoluyla iletilirken büyük tek kristallerin oryantasyonunu belirlemek için kullanılır. Kırılmış ışınlar, filmdeki eğrilerin üzerinde yer alan lekeler dizilerini oluşturur.

Laue yönteminde sabit kristalden yansıyan radyasyon ölçülerek büyük tek kristallerin yönelimini ve simetrisini belirlemek temel amaçtır. Kırınımına uğramış ışınlar film üzerinde eğriler şeklinde lekeler oluşturur. Kristaldeki her bir düzlem takımı için Bragg açısı sabittir. Bragg koşulunu sağlayan d ve θ değerlerini içeren her bir düzlem takımı kırınımına uğrar.

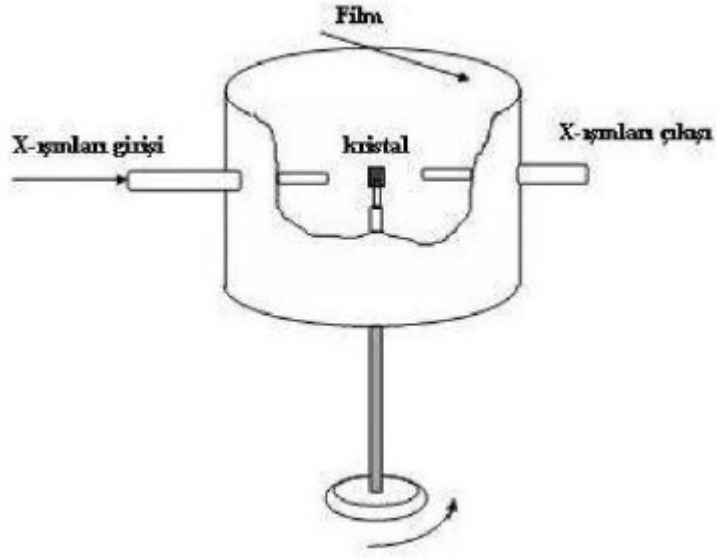


Şekil 2.17. Laue Metodu deneysel şematik gösterim

2.8.3.2. Döner Kristal Yöntemi

Monokromatik X-ışını kullanılırken, kristal sabit eksen etrafında rahat bir şekilde dönecek şekilde yerleştirilir. Θ , belirli bir düzlemden maksimum yansıma elde edilinceye kadar değiştirilir. Maksimum yansımanın elde edildiği noktada Θ açısı ve λ dalga boyu bilindiğinden, Bragg denklemleri kullanılarak düzlemler arasındaki mesafe hesaplanabilir.

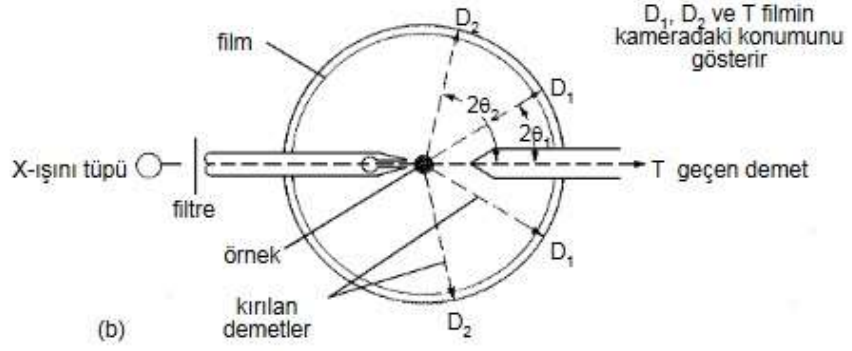
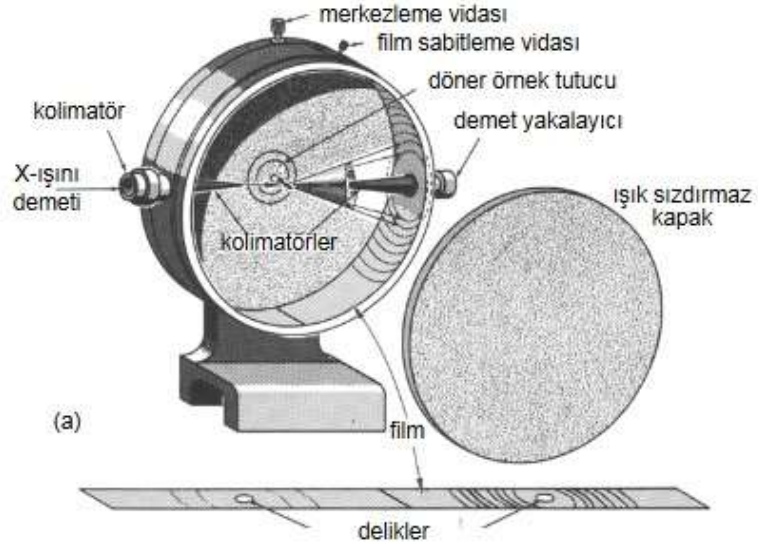
Ekseni etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir.



Şekil 2.18. Döner kristal yöntemi (Özdemir, 2005)

2.8.3.3. Toz Kırınım Yöntemi

Öncelikle bu yöntem, bir kristalin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilir. Numune ayrıca bir boyut aralığında rastgele yönlendirilmiş kristalitlerden oluşan bir toz olabilir. X-ışını toz üzerine yönlendirildiğinde, bu yöntem X-ışını toz kırınımı olarak adlandırılır. Analiz edilen malzeme toz olarak öğütülür, homojenleştirilir ve ortalama kütle bileşimi belirlenir (Vakiti, 2012). Bu yöntem geleneksel olarak faz tanımlama, kantitatif analizde kullanılır. Debye-Scherrer fotografik yönteminde ise, bir X-ışını kamerasının iç tarafına sarılmış bir film şeridi (Şekil 2.19), çarpışan gelen ışın demetine ve bir kiriş durdurucusunun içine çekilmesi için bir deliğe sahiptir (Moore and Smart, 2005).



Şekil 2.19. Debye-Scherrer toz kamerası

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristal Yapı Analizi

Tek kristal yapı analizi, numune kristalin tek kristal difraktometreye yerleştirilip, kırınım şiddet verilerinin toplanması ile başlar. Kristal yapı analizi çoğunlukla iki ana başlık altında verilebilir. Birincisi kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılır. Bunlardan en yaygın olanları SHELXS-97(versiyon 2008) ve SHELXL-2014'dür. Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97 program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılır (Sheldrick, 1997). 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 (Sheldrick, 1997). Diğer temel kristal yapı analizi programlarında olduğu gibi, bu programlar da kristal yapının çözümünün de ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, matematiksel yaklaşımlarla, kristal yapıyı çözüp, arıtımını sağlar.

SHELXL kristal yapıların geçerliliğinin onaylanması ve arşivlenmesi için CIF (Kristalografik Bilgi Çerçevesi) formatının geliştirilmesi ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle CIF kristalografik verilerin depolanması ve arşivlenmesi standart hale gelmiştir. Bu programlar kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, kristal yapının çözümü ve arıtımı yapılır.

3.1.1. SHELXS-2014 ile Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-2014 program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran

yapılar için kullanılır. Kristal yapı çözümünde en çok kullanılan ‘Patterson Tekniği’ ve ‘Doğrudan Yöntemler’ SHELXS-2008 yapı çözümünün temelini oluşturur. Patterson Tekniği genellikle içerisinde en az bir ağır atomdan oluşan yapılarda kullanılmaktadır. SHELXS-2014 programının çalıştırılması için, aşağıda detaylı olarak verilmiş olan komutların bazılarında oluşan ve dosya ismi uzantısı INS olan bir metin dosyası ile içeriği aşağıda verilmiş olan HKL uzantılı dosyaya ihtiyaç duyulmaktadır. SHELXS-2008 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.

3.1.2. SHELXS-2014 ve SHELXL-2008 Programları

SHELXS-2014 programı difraktometre sonuçlarını kullanarak kristal yapıyı çözer. SHELXL-2008 programı da SHELXS-2014 programı ile elde edilen değerleri en küçük kareler metodu ile artırır. Bu programlar için öncelikle düzlemlere ait Miller indisleri, yapı faktörlerinin ve standart sapmaları içeren 'hkl' uzantılı dosya ve komutları içeren ‘İNS’ uzantılı dosyaların yazılması gerekir.

3.1.3. “Dosyaismi. İNS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-2014 ile yapı çözümü ile SHELXL-2008 ile kristal yapıların arıtımında kullanılan “1.INS” dosyası içinde kristal yapısının çözümü ve arıtımı için kullanılan komutlar bulunmaktadır. SHELXS-2014 ile kristal yapıların çözümünde kullanılan “1.INS” dosyasında bulunan komutlar şunlardır;

*TITL [Başlık] : Açıklayıcı bilgi verilmek için kullanılan komuttur.

*CELL [λ a b c α β γ] : Tek kristal difraktometresin de, veri toplanmasında kullanılan X-Işını dalga boyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β , ve γ) bilgileri bulunur.

*ZERR [z σ_a σ_b σ_c σ_α σ_β σ_γ] : Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur.

*LATT [N] : Belirtilen bir N sabit ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını belirtmek için kullanılır. N değerinin anlamı ve aldığı değerleri aşağıda verilmiştir.

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

*SYMM [Simetri Operatörleri]: Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır.

*SFAC [Elementler] : Kristal yapıda bulunan elementler belirtilir.

*UNIT [Sayılar] : SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede buldukları sayı ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.

*TREF: Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.

*PATT: Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu uygulamaktadır.

*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: Komutların bittiğini belirtir.

Bunun yanında SHELXL-97 (2008 versiyonu) programında kullanılan komutların ne işe yaradığını da kısaca ele alalım.

L.S. : En küçük kareler yöntemi ile kaç döngü yapılacağını belirtir.

PLAN : 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 :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, AFIX : Hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesini sağlayan komuttur.

ANIS : Anizotropik arıtma yapılmasını sağlayan komuttur.

CONF : Torsiyon açılarını tanımlanmasını sağlayan komuttur.

ACTA : CIF (Crystallographic Information File) dosyasının oluşturulmasını sağlayan komuttur.

EXTI: Sönüm düzeltmesi yapmak için kullanılan komuttur.

MERG: hkl dosyasını sıralayan ve simetri bağımlı yansımaları birleştiren komuttur.

RTAB: Atomlar arası uzaklıkları ve açıları bulmak için kullanılan komuttur.

FVAR: Skala faktörünü tanımlayan komut satırıdır.

DFIX: Atomlar arası bağ uzunluklarını, arıtma sırasında sabit tutmak için kullanılan komuttur.

EQIV: Simetri operatörünü tanımlamak için kullanılan komuttur.

DELU: Atomlarının bağ boyunca olan titreşimlerini kısıtlamak için kullanılan komuttur.

FLAT: Düzlemsel olması gereken ve düzlemsellikten sapma gösteren atom gruplarına düzlemselliği sağlamak için kullanılan komuttur.

EADP: Parçalanan atomların anizotropik parametrelerini eşitlemek için kullanılan komuttur.

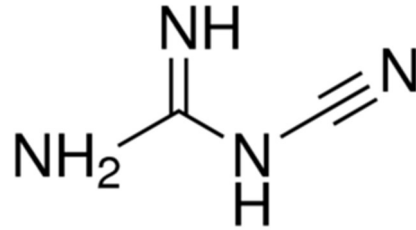
ISOR: Parçalanan atomlara anizotropik arıtım uyguladıktan sonra izotropik arıtıma yakın bir arıtım uygulamak için kullanılan komuttur.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Tek Kristalinin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında izlenen materyal ve yöntemler aşağıdaki gibidir.

4.1.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Sentezi



Şekil 4.1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ bileşiğın açık formülü

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1,0 mmol (0,0840 gr) Dicyandiamide ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$) [Sigma Aldrich – Cas: 461-58-5] 15 ml methanol içerisinde ısıtılarak çözüldü ve çözeltinin rengi saydam (berrak) oldu. Aynı zamanda 1 mmol (0,0873 gr) $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ligandı 15 ml methanol içerisinde çözüldü ve açık yeşil renkte bir karışım oluştu. Her iki beherde bulunan çözeltiler karıştırıldığında açık yeşil renkte bir karışım gözlemlenmiştir. Reaksiyon olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 5 ml daha methanol eklenerek, 10 dk manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde $85\text{ }^\circ\text{C}$ de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzölmüş ve oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakılmıştır. Çözelti bekledikçe rengi koyulaşmıştır. Yaklaşık 1 ay sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun iğne şeklinde mavi renkte tek kristaller elde edilmiştir.

4.1.2. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak 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 verileri üzerinde bir takım etkileri dikkate almamız gerekmektedir. Bir başka bilgisayar programı olan Texsanfor Windows programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan yöntem kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan sönüm düzeltmeleri yanı sıra 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.

4.1.3. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristali için “1.HKL” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapının difraktoöetresinden toplanan veriler “1.HKL” dosyasında bulunmaktadır. Dosyanın içinde h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddet (F) ile bu yansıma şiddetlerinin standart sapması olan ($\sigma(F)$) bulunmaktadır. Bu değerlerden birkaç tanesi Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. “1.HKL” Dosyası ve İçeriği

h	K	l	F	σF
0	1	0	4.60	0.40
0	3	0	0.30	0.20
0	3	0	0.10	1.00
0	-3	0	-0.10	0.90
0	-7	0	2.70	2.50
0	-7	0	1.30	1.80
0	-2	0	9999.00	521.05
-1	5	0	0.20	1.60
1	5	0	-0.80	2.20
2	0	0	686.23	35.60
-2	0	0	698.83	35.60
3	-1	0	-0.80	1.00
-3	1	0	0.10	0.70
4	0	0	639.64	37.70

Çizelge 4.2. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] Kristali İçin “1.INS” Dosya İçeriği

```
TITLE MOHAMMED
CELL 0.71073 8.3151 6.4235 15.3424 90.000 90.000 90.000
ZERR 1.00 0.0007 0.0005 0.0012 0.000 0.000 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, - Y, 1/2 + Z
SFAC C H CL CU N O
UNIT 12 0 8 4 16 4
TEMP
L.S. 10
ACTA
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.033600 6.057900
FVAR 0.31348
HKLF 4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-2008.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözüm programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir.

4.1.4. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] 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. Yapı arıtımının bu basamağında kullanılan BOND komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolaştırmaya, 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.

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHEXL-2008.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. LIST ıktısı dosyaları elde edilmiştir.

Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Kristal yapı arıtımında, X-ışınları 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 $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristal yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturuldu.

Çizelge 4.3. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] Kristali için, “2.INS” Dosyası içeriği.

```
TITLE MOHAMMED
CELL 0.71073 8.3151 6.4235 15.3424 90.000 90.000 90.000
ZERR 1.00 0.0007 0.0005 0.0012 0.000 0.000 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, - Y, 1/2 + Z
SFAC C H CL CU N O
UNIT 12 0 8 4 16 4
TEMP
L.S. 10
ACTA
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.033600 6.057900
FVAR 0.31348
CU01 4 0.608150 0.750000 0.546372 10.50000 0.01044
0.04670 =0.01375 0.00000 0.00101 0.00000
CL02 3 0.373079 0.750000 0.466818 10.50000 0.01233
0.06649 =0.01889 0.00000 -0.00087 0.00000
CL03 3 0.476028 0.750000 0.676935 10.50000 0.01782
0.07972 =0.01474 0.00000 0.00156 0.00000
O004 6 0.938849 0.750000 0.340674 10.50000 0.02081
0.05491 =0.01623 0.00000 0.00535 0.00000
N005 5 0.719310 0.750000 0.434398 10.50000 0.01684
0.05842 =0.01593 0.00000 -0.00141 0.00000
N006 5 0.814950 0.750000 0.603883 10.50000 0.01409
0.04346 =0.01473 0.00000 0.00031 0.00000
```

Çizelge 4.3. (devam) $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Kristali için, “2.INS” Dosyası içeriği

N006	5	0.814950	0.750000	0.603883	10.50000	0.01409	0.04346	=	0.01473	0.00000	0.00031	0.00000
N007	5	1.093835	0.750000	0.618280	10.50000	0.01234	0.05055	=	0.02230	0.00000	-0.00117	0.00000
N008	5	0.983920	0.750000	0.481688	10.50000	0.01266	0.03695	=	0.01702	0.00000	0.00064	0.00000
C009	1	0.959935	0.750000	0.571328	10.50000	0.01836	0.02439	=	0.01106	0.00000	0.00230	0.00000
C00A	1	0.869440	0.750000	0.418591	10.50000	0.01997	0.02538	=	0.01556	0.00000	0.00745	0.00000
C00B	1	0.832215	0.750000	0.265311	10.50000	0.03920	0.07376	=	0.01483	0.00000	-0.00209	0.00000
HKLF	4											
END												

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 $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristaline ait yapı arıtımının tamamlanmıştır.

4.1.5. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-ışınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] kristal için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.4.a. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] Tek Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	: CuCl ₂ [C ₂ H ₄ N ₄].[CH ₃ OH]
Kimyasal Formül Ağırlığı	:249.57
Uzay Grubu	:Pnma
Bravais Örgü Tipi	:Ortorombik
a: 8.3151	σ _a :0.0007
b: 6.4235	σ _b :0.0005
c: 15.3424	σ _c :0.0012
α: 90.000	σ _α :0.0000
β:90.000	σ _β : 0.000
γ:90.000	σ _γ : 0.000
V: 819.47	σ _V : 11
Birim Hücredeki Formül Değeri: 4	

Çizelge 4.4.b. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] Tek Kristalinin Sonuç Verileri

Birim Hücre Ölçüm Yansıma Sıcaklığı	293(2)
Numune Kristalin Dış Yapısı	prizma
Numune Kristalin Rengi	Mavi
Numune Kristalin Boyutları(mm)	0,09 x 0,10 x 0,15
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi tarama
Kırınım Radyasyon Dalga Boyu	0.71073Å
Kırınım Radyasyon Tipi	MoK/a
Kırınım Radyasyon Kaynağı	'fine-focussealedtube'
Yansıma Eşik İfadesi	>2Sigma(I)
Yansıma Sayısı (I>2σI)	1109
Veri Toplama Programı	'Bruker APEX2'
Kristal Yapı Hücre Arıtımı Programı	'Bruker SAINT'
Kristal Yapı Çözüm Programı	'SHELXS-2014 '
Kristal Yapı Grafik Programı	Mercury3.5(CCDC)
Yapı Çözüm Metodu (Hidrojenler)	geometrik
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	68
R _{Tüm}	0.0547
R _{Büyük} (I>2σI Şartındaki yansımalar İçin)	0.0510
R _{wTüm} (Ağırlıklı)	0.1284
R _{wBüyük} (>2σI Şartındaki yansımalar İçin)	0.1268
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	1.233

Çizelge 4.5.a. CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] tek kristalindeki seçilmiş atomlar arası bağ uzunlukları ve standart sapmaları (Å)

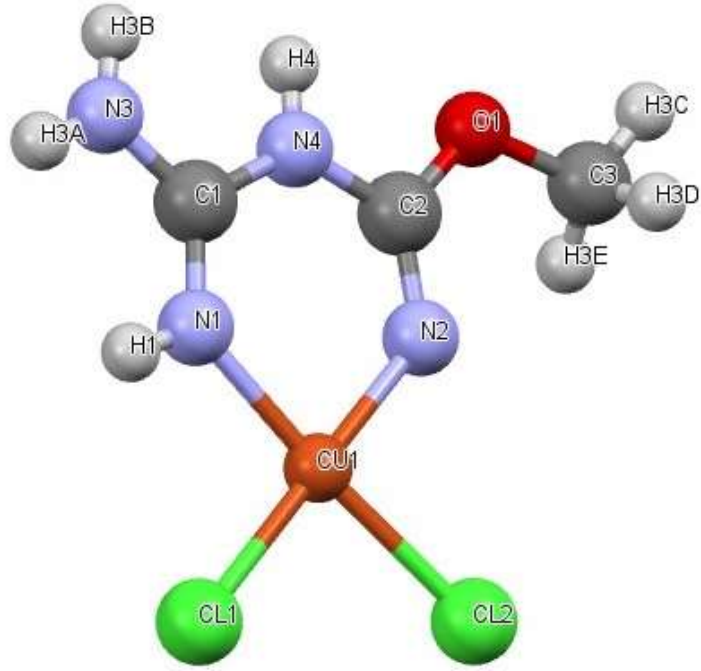
Atom 1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Å)
CU1	N1	1.935(5)
CU1	N2	1.951(6)
CU1	CL1	2.2853(17)
CU1	CL2	2.3038(17)
O1	C2	1.322(7)
O1	C3	1.451(9)
N2	C2	1.276(8)
N1	C1	1.298(8)
N1	H1	0.8600
N3	C1	1.321(8)
N3	H3A	0.8600
N3	H3B	0.8600
N4	C2	1.354(8)
N4	C1	1.388(7)
N4	H4	0.8600
C3	H3C	0.9600
C3	H3D	0.9600
C3	H3E	0.9600

Çizelge 4.5.b. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalindeki seçilmiş atomlar arası bağ açıları ve standart sapmaları(Å)

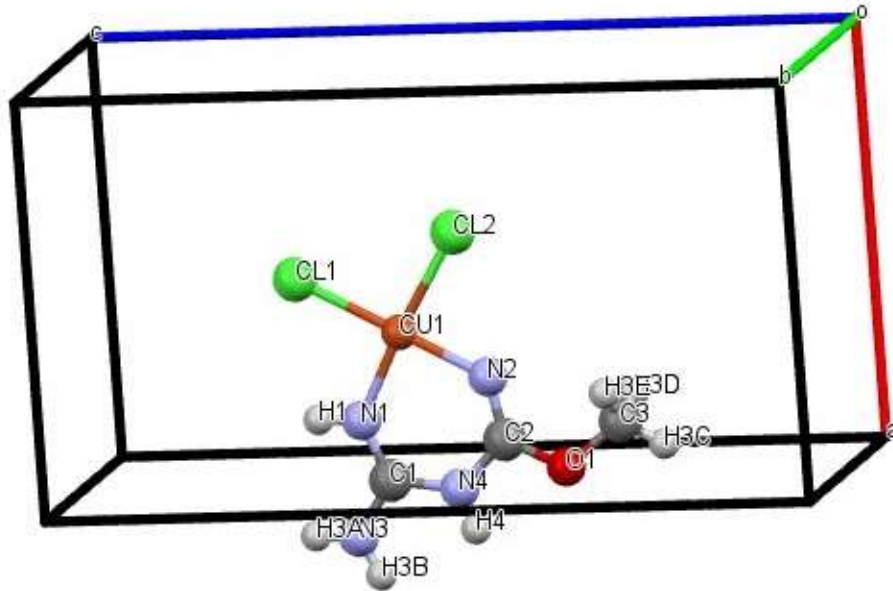
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Açı (°)(Derece)
N1	Cu1	N2	88.7(2)
N1	Cu1	Cl1	91.74(16)
N2	Cu1	Cl1	179.54(17)
N1	Cu1	Cl2	175.01(16)
N2	Cu1	Cl2	86.29(17)
Cl1	Cu1	Cl2	93.25(6)
C2	O1	C3	116.9(6)
C2	N2	Cu1	129.3(5)
C1	N1	Cu1	130.6(4)
C1	N1	H1	114.7
C1	N3	H3A	120.0
C1	N3	H3B	120.0
H3A	N3	H3B	120.0
C2	N4	C1	127.8(5)
C2	N4	H4	116.1
C1	N4	H4	116.1
N1	C1	N3	124.7(5)

Çizelge 4.5.b.(devam) CuCl₂[C₂H₄N₄].[CH₃OH] tek kristalindeki seçilmiş atomlar arası bağ açıları ve standart sapmaları(Å)

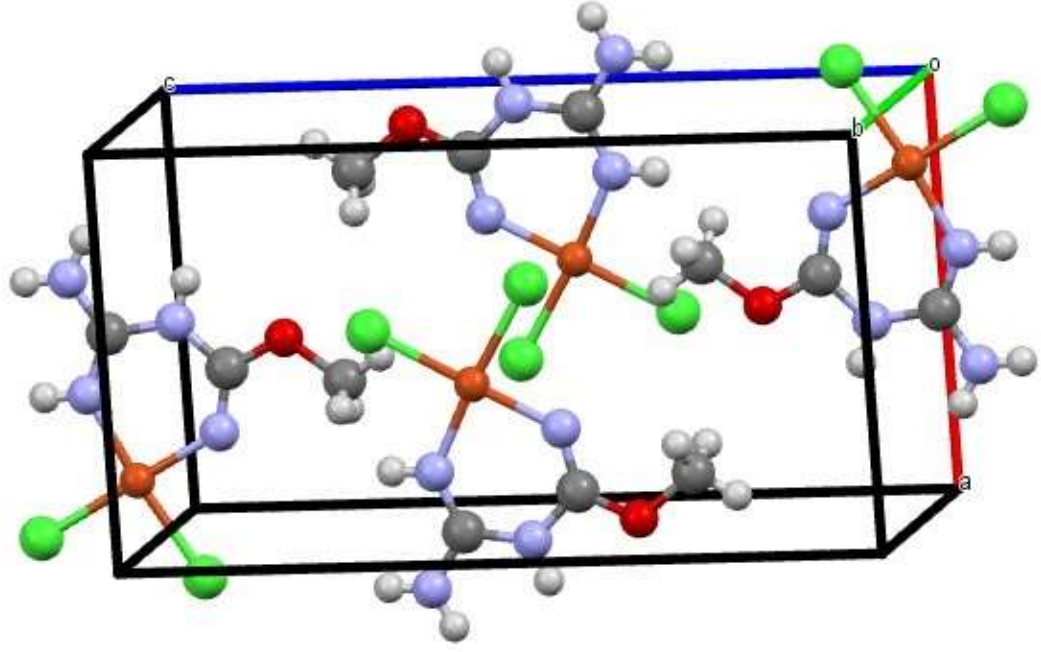
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Açı (°)(Derece)
N1	C1	N4	120.5(5)
N3	C1	N4	114.8(5)
N2	C2	O1	126.9(6)
N2	C2	N4	123.1(6)
O1	C2	N4	110.1(5)
O1	C3	H3C	109.5
O1	C3	H3D	109.5
H3C	C3	H3D	109.5
O1	C3	H3E	109.5
H3C	C3	H3E	109.5
H3D	C3	H3E	109.5



Şekil 4.2. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalin yapısı



Şekil 4.3. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalin yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)



Şekil 4.4. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$ tek kristalin kendini tekrar etme durumu

5. SONUÇLAR

5.1. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar

$\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristaline ait sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır.

1. Cu (Bakır) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi dörtlü kordinasyon yapısındadır. $\text{CuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4].[\text{CH}_3\text{OH}]$ kristalin de bulunan N (Azot) ve Cl (Klor) atomları arasında ki bağ, literatürde bulunan benzer bağ yapıları ile uyum içerisindedir (Bojar ve diğerleri, 2010, Song ve diğerleri, 2003, Ayllon ve diğerleri, 1996, Romanenko ve diğerleri 1997).

2. Cu atomunun etrafındaki N atomları ile yaptığı bağ uzunlukları Cu – N için 1.935 (5) Å ve 1.951 (6) Å olarak bulunmuştur. Cu –Cl1 için ise, bağ uzunluğu 2.2853 (17) Å ve Cu-Cl2 için 2.3038 (17) Å dur ve bu sonuçlar literatürdeki Cu – N ve Cu-C arasındaki bağ uzunlukları ile uyum içerisindedir. (Bojar ve diğerleri, 2010, Song ve diğerleri, 2003, Ayllon ve diğerleri, 1996, Romanenko ve diğerleri 1997).

3. Cu (Bakır) atomunun etrafındaki N (Azot) ve Cl (Klor) (Cl–Cu–N) atomlarıyla yaptığı bağ açıları $86.29(17)^\circ$ ile $179.54(17)^\circ$ aralığında değişmektedir. N – Cu – N bağ açısı $88.70(2)^\circ$ ve CL1-Cu-CL2 bağ açısı ise $93.25(6)^\circ$ aralığında tespit edilmiştir.

4. Kristal yapı incelendiğinde; yapının tamamı ile düzlemsel olduğu bulunmuştur.

5. Elde ettiğimiz kristal, **Cambridge Kristalografik Data Merkezi** tarafından “**CCDC 1852234**” numarası ile uluslararası kayıt altına alınmıştır.

KAYNAKLAR

Anonim, http://www.academia.edu/2579318/X-ışınları_Kristalografisi (Erişim Tarihi 27/04/2018).

Ayllo'n, J., Santos, I., Henriques, R., Almeida, M., Alca'cer, L., and Duarte M., Crystal Structure and Magnetic Behavior of $[(C_2H_5)_4N]_2Cu_5Cl_{12}$. A Novel Two-Dimensional Copper(II) Halide Network Derived from the $CuCl_2$ Structure. *Inorg. Chem.* 35: 168-172, 1996.

Bojar, H., Walter, F., Baumgartner, J., Farber, G., Ammineite, $CuCl_2(NH_3)_2$, A New Species Containing An Ammine Complex: Mineral Data And Crystal Structure. *The Canadian Mineralogist* 48: 1359-1371, 2010.

Deas, D. H., *Crystallography And Crystallographers In England In The Early Nineteenth Century: A Preliminary Survey.* *Centaurus* 6(2): 129-148, 1959.

Diem M., *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy.* New York: Wiley-Interscience; 1993.

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

Ellenberger, T., *X-ray Crystallography Lectures.* Washington University. <https://docplayer.net/24112066-X-ray-crystallography-lectures.html> (Erişim Tarihi: 16.03.2018).

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

Greuel, M.G., *Crystals and mathematics, A Focus on Crystallography,* Karlsruhe, 2014.

Gündüz, E., *Modern Fiziğe Giriş.* ISBN 975_483_162_9 Ege Üniversitesi Basımevi İzmir, 1992.

Güneş, B., Kristalografi Ders Notları. <http://bilalgunes.com> (Erişim Tarihi 19.06.2018).

Harald, I., Hans, L., Festkörperphysik. 204-265. Einführung in die Grundlagen, Springer-Lehrbuch. ISBN 978-3-540-85794-5. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

Hook, J.R., Hall, H.E., Çeviren: Fevzi Köksal, Katıhal Fiziği, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2006.

Hori, K., Vafa, C.,: Mirror symmetry. <http://arxiv.org/abs/hep-th/0002222> (Erişim tarihi: 30.05.2018).

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

Kirste, G. K., Synthesis And Characterization Of Noble Metal Nanoparticle Impregnated Metal-Organic Frameworks, 2013.

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

Klug, Harold P., ve Leroy E. Alexander. "X-ışın kırınım prosedürleri: poli-kristalin ve amorf malzemeler için." X-Işın Kırınım Prosedürleri: Polikristalin ve Amorf Malzemeler için, 2. Baskı, Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, Mayıs, 992, 1974.

Kooijman,H., Interpretation of crystal structure determinations, Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht University, 2005.

Loren A., Crystal Symmetries Jacobson, METE 327 Physical Metallurgy Copyright 2008.

Moore, A. E., Smart, E., L., Solid State Chemistry: an introduction. 3rd edition. 94-126. Taylor & Francis, CRC Press, 2005.

Moore, Z., Application of X-ray Diffraction Methods and Molecular Mechanics Simulations to Structure Determination and Cotton Fiber Analysis, Theses and Dissertations, Doctor of Philosophy In the Department of Chemistry, University of New Orleans, 2008.

Morris, J., W., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Bölümü. California Üniversitesi, Berkely, 2007.

Özdemir, G., X-Işınları Kırınımı İle $C_{14}H_{15}N_3O_2S$, $C_{13}H_{22}N_6O_2 \cdot 2H_2O$, $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$, $C_{14}H_{11}N_2O_2Br$, $C_{20}H_{16}N_2O_2$ Organik Moleküllerin Yapı Analizleri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Samsun 2005.

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

Sanat K. C., Crystallography and the World of Symmetry. 44-45. Springer Series in Materials Science 113, India, 2008.

Schultz, J. A., Single Crystal Diffraction. 39-50. Argonne National Laboratory, 2011.

Sheldrick, H. G., Schneider, R. T., SHELXL: High resolution refinement, Methods in enzymology, 277: 319-343, 1997.

Song, J., Dong, Z., Zeng, H., Zhou, W., Naka, T., Wei, Q., Mao, J., Guo, G., and Jin-Huang J., $[Cu(H_4C_3N_2S)Cl_2]_n$, an Unprecedented Diazole-Bridged One-Dimensional Copper Halide: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. Inorg. Chem. 42: 2136-2140, 2003.

Stout, G. H., Jensen, L.H., X-ray Structure Determination: A Practical Guide. 2nd. Ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, 1989.

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

Vakiti, K. R., Hydro/Solvothermal Synthesis, Structures and Properties of Metal-Organic Frameworks Based on S-Block Metals. 1168. Western Kentucky University, 2012.

Wiener M., Two Lectures in X-ray Crystallography. Virginia University. http://people.virginia.edu/~dta4n/biochem503/wiener_503_xray.pdf (Erişim tarihi: 26.04.2018)