

T.C
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zn İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ
VE KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ

Hakan ÖZOĞLU

OCAK 2018

Fizik Anabilim Dalında Hakan ÖZOĞLU tarafından hazırlanan Zn İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KRİSTAL YAPILARININ 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.

Yrd. Doç. Dr. Yasin Göktürk YILDIZ
Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ _____
Üye : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN _____
Üye (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. 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

Biricik Kızlarım İrem ve Damla'ya

ÖZET

Zn İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ

ÖZOĞLU, Hakan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yasin Göktürk YILDIZ

Ocak 2018, 59 sayfa

Bu çalışmada, 2,2'-Bipyridyl ($C_{10}H_8N_2$) ligandı ile tepkimeye girerek $ZnCl_2$ bileşiğine bağlanması sonucu yeni tek kristal oluşturuldu. Kristallere ait kırınım şiddet verileri tek kristal difraktometresi ile toplandı ve toplanan kırınım şiddet verileri SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları ile çözüldü ve arıtıldı. Bu kristallere ait bağ açıları, bağ uzunlukları birim hücre parametreleri gibi yapısal özellikler ortaya konuldu.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, Tek kristal sentezi, X-Işınları, Bragg Yansıması, SHELXS-97, SHELXL-97.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF Zn BASED METAL ORGANIC CRYSTALS AND ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE

ÖZOĞLU Hakan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yasin Göktürk YILDIZ

January 2018, 59 pages

In this study, a new single crystal was formed which was reacted with 2,2'-Bipyridyl ($C_{10}H_8N_2$) ligand to bind $ZnCl_2$ compound. New metal content (Zn-Zinc) synthesized single crystal grown this crystal diffraction intensity data were collected by a single crystal diffract meter with our university and resolved diffraction intensity data collected SHELXS-97 and SHELXL-97 computer programs and purified. The structural properties such as cell parameters bond lengths and bond angles have been investigated.

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

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında bana yol gösterip bilimsel deney imkânlarını kullanmama olanak sağlayan, çalışmalarımda büyük emeği geçen tez danışmanım, kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasin Göktürk YILDIZ' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen, tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocalarım Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN' e, Yrd. Doç. Dr. Nermin Kahveci YAĞCI'ya ve Dr. Gökçen Dikici YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, hayatımın her evresinde bana destek olan eşim Hülya ÖZOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER	vi
ÇİZELGELER	vii
SİMGELER	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı.....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	2
2.1. Kristal Nedir ?.....	2
2.2. Kristal Örgü Sistemleri.....	3
2.2.1. Kristal Örgü.....	3
2.2.2. Baz Vektörleri.....	4
2.2.3. Bravais Örgü Sistemleri.....	6
2.2.3.1. Triklirik kristal sistemi.....	8
2.2.3.2. Monoklinik kristal sistemi.....	8
2.2.3.3. Ortorombik kristal sistemi.....	9
2.2.3.4. Tetragonal kristal sistemi.....	10
2.2.3.5. Kübik kristal sistemi.....	10
2.2.3.6. Trigonal kristal sistemi.....	11
2.2.3.7. Hekzagonal kristal sistemi.....	12
2.3. Kristallerde Simetri.....	12
2.4. Kristal düzlemleri ve Miller indisleri.....	13
2.4.1. Yön ve düzlem aileleri.....	15
2.5. Kırınım yöntemleri.....	16
2.5.1. X-Işınları.....	16
2.5.1.1. Sürekli (Frenleme) X-Işınları.....	17
2.5.1.2. Karakteristik X-Işınları.....	18

2.5.2. Bragg Kırınımı Yasası.....	19
2.5.3. X-Işını Kırınımı Deneysel Yöntemler.....	21
2.5.3.1. Laue Yöntemi.....	22
2.5.3.2. Döner Kristal Yöntemi.....	23
2.5.3.3. Toz Kırınım Yöntemi.....	24
2.6. Kristal Yapı Çözümü Yöntemleri.....	25
2.6.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu.....	25
2.6.2. Direk yöntemler.....	28
2.7. Kristal yapı Arıtım Yöntemleri.....	29
2.7.1.1. En Küçük Kareler Yöntemi.....	29
2.7.1.2. Fark Fourier Yöntemi.....	32
2.7.1.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri.....	32
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
3.1. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Tek Kristalinin Sentezlenmesi.....	35
3.1.1. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Sentezi.....	35
3.1.2. Kristal Yapı Analizi.....	35
3.1.2.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları.....	36
3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözümlemesi.....	36
3.2. Sentezlenen ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı.....	36
3.2.1. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Tek Kristalin Yapı Çözümü.....	36
3.2.1.1. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristali İçin “1.HKL” Dosyası ve İçeriği.....	37
3.2.1.2. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristali İçin “ 1.INS” Dosyası ve İçeriği.....	38
3.2.2. SHELXL-97 ile ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristalinin Yapı Arıtımı.....	44
3.3. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristalinin Ölçüm Verileri.....	47
3.4. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristalinin Atomik Koordinatlar ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler ve Standart Sapmaları.....	48
4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	56
4.1. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar.....	56
KAYNAKLAR.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristal örgüde eksenler ve açılar.....	3
2.2. Örgü noktaları.....	4
2.3. Baz vektörleri.....	5
2.4. İlkel bir hücrenin üç boyutlu gösterimi.....	6
2.5. İki boyutta bes örgü türü.....	7
2.6. Triklirik kristal gösterimi.....	8
2.7. Monokristal sistem gösterimi.....	9
2.8. Ortorombik sistem gösterimi.....	9
2.9. Tetragonal sistem gösterimi.....	10
2.10. Kübik sistem gösterimi.....	11
2.11. Trigonal sistem gösterimi.....	11
2.12. Hekzagonal sistem gösterimi.....	12
2.13. Bazı noktaların kartezyen koordinat düzleminde gösterimi.....	14
2.14. Bazı düzlemlerin gösterimi.....	14
2.15. Düzlem ailesi gösterimi.....	15
2.16. X-ışınlarının oluşumu.....	16
2.17. Sürekli X-ışınları oluşumu.....	18
2.18. Sürekli X-ışınları spektrumu.....	18
2.19. Karakteristik X-ışınları oluşumu.....	19
2.20. Ardışık düzlemlerden X-ışınlarının saçılması	20
2.21. Gelen demet ile saçılan demet arasındaki açı 2θ gösterimi.....	21
2.22. Laue Metodu için deney düzeneği.....	23
2.23. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek.....	24
2.24. Toz deseninin ortaya çıkışı.....	25
2.25. Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası.....	29
3.1. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin yapısı.....	53
3.2. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin yapısı (a,b,c birim hücre görünümü).....	53
3.3. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin kendini tekrar etme durumu.....	54
3.4. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin b ekseninden görünümü.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristal örgü türleri.....	7
3.1. “1.HKL” dosya İçeriği.....	38
3.2. SHELXS öncesi, “1.INS” içeriği.....	40
3.3. SHELXS-97 öncesi “1.RES” İçeriği.....	41
3.4. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] kristalinin ölçüm verileri.....	47
3.5. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] kristalinin atomik koordinatlar ve izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreler ve standart sapmaları	48
3.6. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] kristalinin atomik uzunlukları.....	49
3.7. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] molekülünün seçilen bağ uzunlukları (Å).....	50
3.8. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] molekülünün seçilen bağ açıları.....	51
3.9. ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂] kristaline ait hidrojen bağları.....	52

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
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Kapsamı ve Amacı

Bu tez çalışmasında, ucuz ve yaygın olan organik ligand tek kristal üretme (reaksiyon) yöntemleri kullanılarak orijinal tek kristaller elde edildi [1-3]. Nikel (Ni) ve Çinko (Zn) atomları kristal yapı içerisinde +2 ve +3 yüklü formlarında yer alabilmektedirler. Yapı içerisindeki buldukları değerlikleri, bunları çevreleyen atomların çeşitliliği ve bağ yapıları kristal formda oluşturdukları bileşikler birçok fiziksel özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Bu tez çalışmasında, tepkimeye sokulmak istenen $ZnCl_2$ bileşiği; 2,2'-Bipyridyl ($C_{10}H_8N_2$) ligantı ile uygun ortamda (sıcaklık, basınç, manyetik alan, pH değeri vb.) çözülerek reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen sıvı çözelti süzülüp, yine oda şartlarında soğumaya bırakılarak kristalle dirilmeye çalışıldı. Bazı ölçümler yapabilmek için kristallerin belirli bir boyuta kadar büyütülmesi de gerekmektedir. En yaygın ve ucuz metot olan yavaş buharlaştırma metodu ile kristal boyutları büyütüldü. Sentezlenen ve uygun boyutlara kadar büyütülen kristallerin yapıları SHELXS-97 – SHELXL-97 bilgisayar programları ile çözüldü. Bu arıtım sonrasında ilgili programların çıktıları kullanılarak, kristal yapıya ait 3 boyutlu grafiği, atomların konumları, atomlar arası uzaklıkları ve bağ açıları, geometrik özellikleri gibi değerler elde edilerek kristal yapı analizi tamamlandı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kristal Nedir?

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 [4].

Katı malzemeleri atomların ya da iyonların oluşturdukları düzene göre sınıflandırabiliriz. “Kristal” (açık şeffaf buz) Yunanca’dan "krystallos" den türetilmiştir ve kaya kristalleri ile bağlantılı olarak ilk kez kullanılmıştır [5].

İdeal bir kristal kendisini periyodik olarak üç boyutta tekrar eden atom ve atom grupların düzenlenişine denir [4].

Doğadaki kristaller sıcaklık ve basınç etkisi ile farklı zaman süreçlerinde meydana gelirler. Kristaller doğadaki oluşum koşulları meydana getirilerek yapay olarak elde edebilir. Kristaller oluşurken, koşullara bağlı olarak atomları farklı şekilde dizilebilir. Atomların diziliş şekilleri kristalin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkiler.

Kristalografi; bir maddenin yapısını atomik düzeyde inceleyen, kristallerin geometrik yapısını belirleyip sınıflandırıp yorumlayan bir bilim dalıdır. X-Işınları ile yapılan yapı incelemelerinde, atom veya moleküllerin, üç boyutlu olarak dizilimlerini inceler. Belirli bir düzene sahip yapıları Kristalografi inceler. Mineraloji, Fizik, Kimya Malzeme Bilimi ve Moleküler Biyoloji bilim dalları arasında disiplinler arası rol oynar [6].

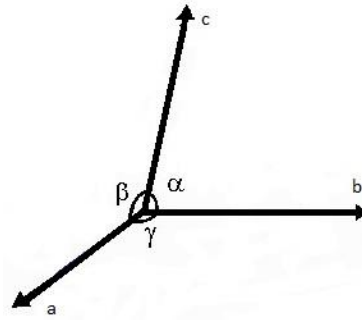
2.2. Kristal Örgü Sistemleri

2.2.1. Kristal Örgü

Kristalin referans eksenlerini **a**, **b** ve **c** vektörleri oluşturur. Bu vektörler birbirlerine dik olabilir veya aralarında birbirinden farklı açılarla da bulunabilirler. Bunların uzunlukları ve aralarındaki açıları belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar [6].

Kristal yapı belirli bir düzen içinde bir araya gelen atom ve molekülerin üç boyutta periyodik olarak devam edilmesi ile oluşur. Atomların meydana getirdiği düzeni bir nokta olarak gösterecek olursak; üç boyutta oluşan kristal, noktalardan meydana gelmiş bir kafesi meydana getirir. Bu kafese **örgü** denir [7].

Kristal yapının en küçük birimine hücre denir. Birim hücrenin öteleme vektörleri doğrultusunda ötelenmesi ile kristal sistem oluşur. Birim hücre üç öteleme vektörü **a**, **b**, **c** ve üç açı α , β ve γ ile tanımlanır [6].



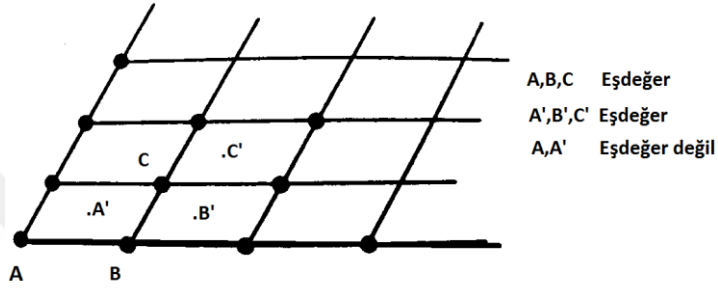
Şekil 2.1. Kristal örgüde eksenler ve açılar

Kristallerde örgü sistemlerini ikiye ayırabiliriz.

a) Bravais örgü sistemleri

b) Bravais olmayan örgü sistemleri

Bravais örgü sistemlerinde tüm noktalar eşdeğerdir. Bravais olmayan örgü sistemlerinde ise bazı noktalar eşdeğer değildir.



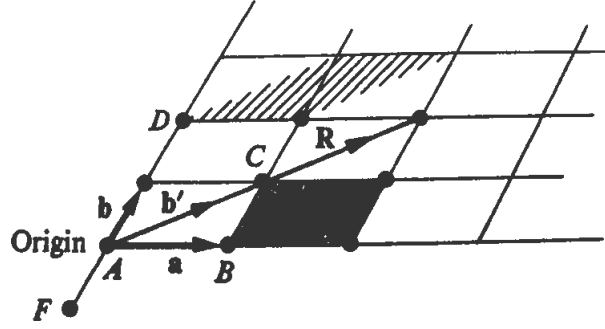
Şekil 2.2. Örgü noktaları

2.2.2. Baz Vektörleri:

Bir örgü noktasının iki boyuttaki konum vektörü

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \dots\dots\dots(2.1)$$

şeklinde verilir [6]. Formüldeki n_1 ve n_2 sayıları örgü noktasına göre değişen tamsayıları gösterir.



Şekil 2.3. Baz vektörleri

A noktasının koordinatları $(n_1, n_2) : (0,0)$

B noktasının koordinatları $(n_1, n_2) : (1,0)$

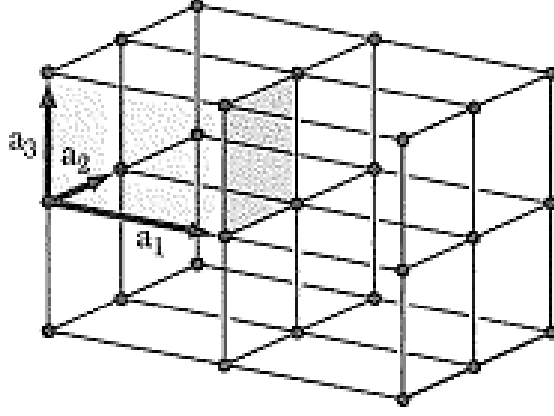
F noktasının koordinatları $(n_1, n_2) : (0,-1)$

a ve b vektörleri örgünün baz vektörlerini gösterir. Baz vektörleri çok farklı şekilde seçilebilir.

Buraya kadar anlattığımız iki boyutlu idi. Aynı vektörleri üç boyutta da gösterebiliriz. Üç boyutlu sistemde bir örgü noktasının gösterimi

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \dots\dots\dots(2.2)$$

şeklinde verilir [6]. Bağntıdaki n_1, n_2 ve n_3 sayıları örgü noktasına göre değişen tam sayılardır.



Şekil 2.4. İlkel bir hücrenin 3 Boyutlu gösterimi [6].

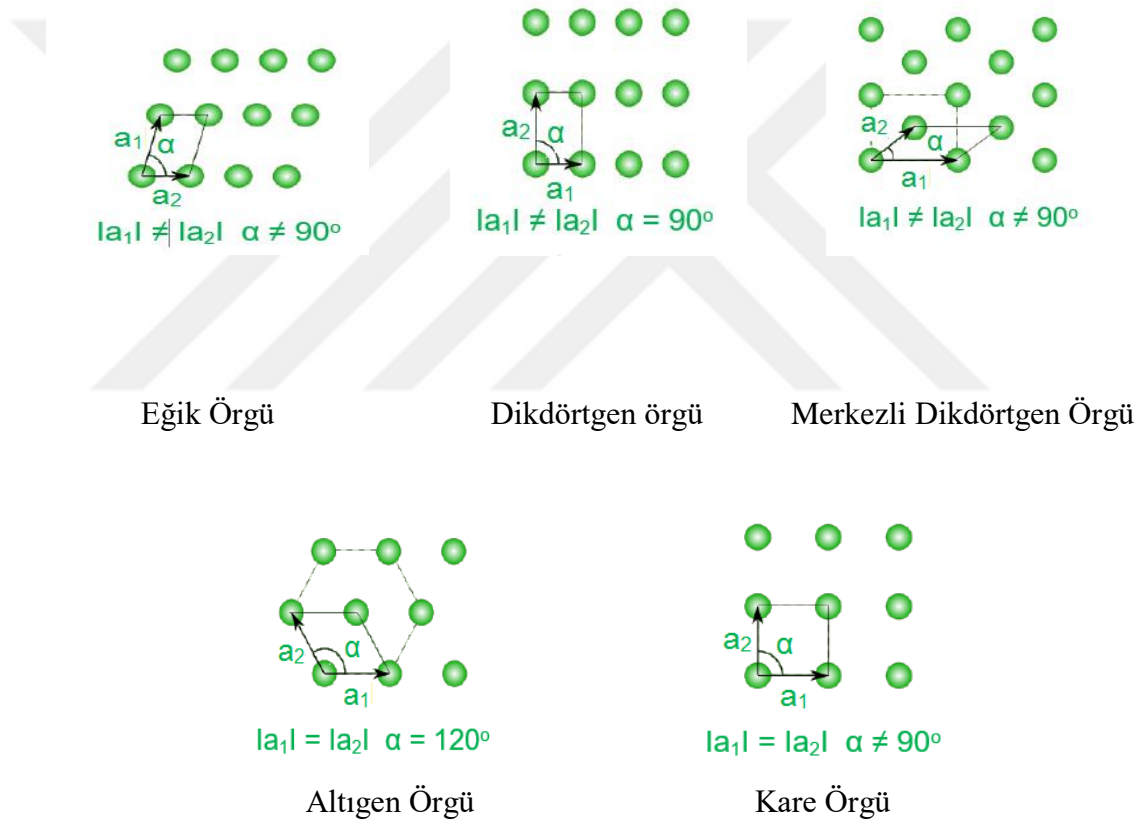
2.2.3. Bravais Örgü Sistemleri

Kristalin referans eksenlerini a, b ve c vektörleri oluşturur. Bu vektörler birbirlerine dik olabilir ve aralarında birbirinden farklı açılarla da bulunabilirler. Bunların uzunlukları ve aralarındaki açıları belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar [6].

Örgü öteleme vektörlerinin büyüklükleri ve aralarındaki açının kısıtlamaları olmadığı takdirde olabilecek örgü sayısı sınırsızdır. Belirli kısıtlamalara göre elde edilen örgü tiplerine Bravais örgü denir. Doğadaki tüm kristaller Bravais örgüsüne uyar. İki boyutta 5 adet Bravais örgüsü vardır [7]. Bu örgü türleri çizelge 2.1'te verilmiştir.

Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü [7].

Örgü adı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Eğik Örgü	$ a_1 \neq a_2 ; \alpha \neq 90^\circ$
Dikdörtgen örgü	$ a_1 \neq a_2 ; \alpha = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	$ a_1 \neq a_2 ; \alpha \neq 90^\circ$
Altıgen Örgü	$ a_1 = a_2 ; \alpha = 120^\circ$
Kare Örgü	$ a_1 = a_2 ; \alpha \neq 90^\circ$

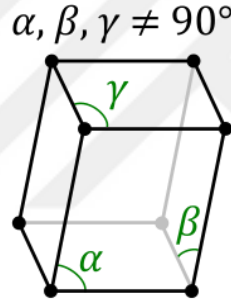


Şekil 2.5 İki boyutta beş örgü şeması [8].

Üç boyutlu sistemde 7, kristal sisteminde 14 çeşit Bravais örgüsü bulunmaktadır. Bu sistemleri kısaca açıklayalım.

2.2.3.1. Triklinik Kristal Sistemi

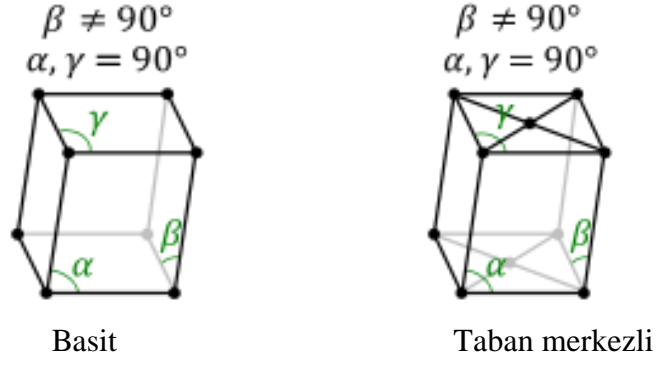
Bu sistemde eksenler arası açı 90° 'den farklı olup, a, b ve c eksenleri farklı büyüklüktedir. Bu sistemin Pedial ve Pinacoidal olmak üzere iki kristal sınıfı vardır. Pinacoidal sınıfındaki simetri merkezi dışında başka hiçbir simetri unsuru yoktur. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ olmalıdır. Bu kristal sınıfına örnek kristal olarak Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Aksinit ($(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$), Disten (Al_2SiO_5), Pektolit ($\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}$) ve Rodonit (MnSiO_3) verilebilir [9].



Şekil 2.6. Triklinik sistem gösterimi

2.2.3.2. Monoklinik Kristal Sistemi

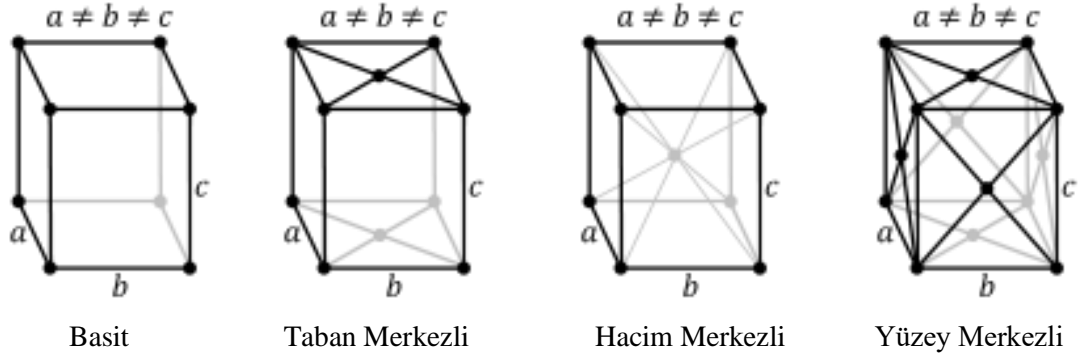
Bu kristal sisteminde $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta \neq 90^\circ$ olacak şekilde a, b ve c eksenleri birbirinden farklıdır. Bravais örgü sistemi basit ve taban merkezlidir. Öteleme sistemi olarak 2 kat dönme eksenine sahiptir. Bu kristal sınıfına örnek olarak Talk madeni ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), Pirofillit ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) ve Bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verilebilir [9].



Şekil 2.7. Monokristal sistem gösterimi

2.2.3.3. Ortorombik Kristal Sistemi

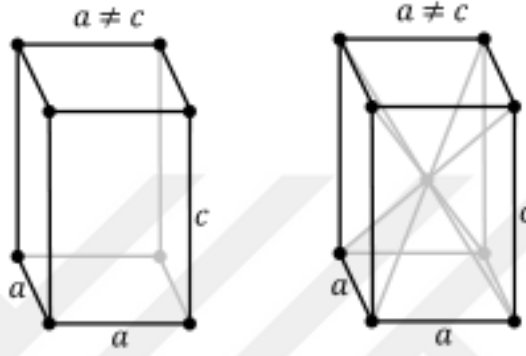
Bu kristal sisteminde eksenler arasındaki açı $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve eksen uzunlukları $a \neq b \neq c$ dir. Bravais örgü sistemi basit, taban merkezli, yüzey merkezli ve hacim merkezlidir. Simetri elemanı olarak üç adet karşılıklı dik 2-kat dönme eksenini mevcuttur. Bu kristal sistemine örnek olarak Kükürt (S), Bizmutinit (Bi_2S_3) Sölestin (SrSO_4) ve Markazit (FeS_2) verilebilir [9].



Şekil 2.8. Ortorombik sistem gösterimi

2.2.3.4. Tetragonal Kristal Sistemi

Bu kristal sisteminde eksenler arasındaki açı $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve eksen uzunlukları $a = b \neq c$ dir. Bravais örgü sisteminde basit ve cisim merkezli olmak üzere iki örgü sistemi vardır. Yalnız bir tane dört sayılı simetri eksenine sahiptir. *Tetragonal* sisteme örnek olarak Piroluzit (MnO_2), Minium (Pb_3O_4) ve Brauit ($Mn^{+2}Mn^{+3}_6SiO_{12}$) verilebilir [9].

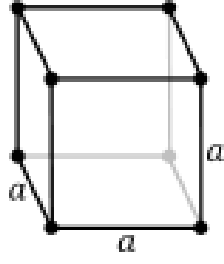


Şekil 2.9. Tetragonal sistem gösterimi

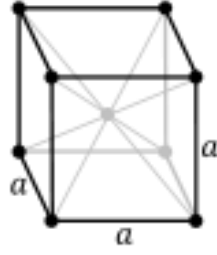
2.2.3.5. Kübik Kristal Sistemi

Bu kristal birim hücresi küp olduğu için bu ismi almıştır. Eksenler arasındaki açı $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve eksen uzunlukları $a = b = c$ dir. En yaygın bulunan kristal yapıdır. Metallerin büyük çoğunluğu kübik yapıdadır. Bu yapıya örnek olarak Altın (Au), Gümüş (Ag), Demir (Fe), Platin (pt) ve Elmas (C) verilebilir [9].

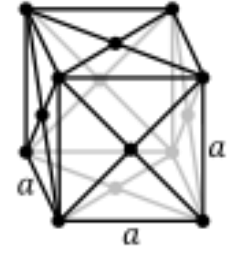
Bu kristal sisteminin Basit Kübik Kafes (cP), Hacim Merkezli Kübik Kafes (cI ya da bcc) ve Yüzey Merkezli Kübik Kafes (cF ya da fcc) olmak üzere üç çeşidi vardır.



Basit Kübik



Hacim Merkezli Kübik

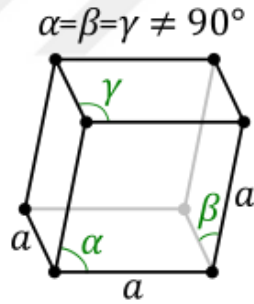


Yüzey Merkezli Kübik

Şekil 2.10. Kübik sistem gösterimi

2.2.3.6. Trigonal Kristal Sistemi

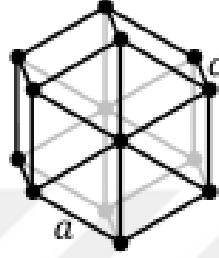
Eksenler arasındaki açı $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$, $\neq 90^\circ$ ve eksen uzunlukları $a = b = c$ dir. Bir adet 3-kat dönme eksenini vardır. Bu kristal sistemine örnek olarak Hematik (Fe_2O_3) verilebilir [9].



Şekil 2.11. Trigonal sistem gösterim

2.2.3.7. Hekzagonal Kristal Sistemi

Eksen uzunlukları $a = b \neq c$ ve eksenler arasındaki açılar $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ ' dir. Bir adet 3- kat dönme eksenini mevcuttur. Bu kristal sistemine örnek olarak Kovellin (CuS), Korund (Al_2O_3), Kuvars (SiO_2) ve Beril ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) verilebilir [9].



Şekil 2.12. Hekzagonal sistem gösterimi

2.3. Kristallerde Simetri

Kristallerde bulunan yüzey, kenar ve köşe gibi aynı değerli kristal unsurların belli bir düzen içinde yerleşmiş olmasına simetri denir [10]. Kristallerin farklı simetrik özellikleri vardır. Bir yapının simetrik olduğunu söyleyebilmek için farklı işlemler uygulandığında kendisi ile çakışık bir yapının meydana gelmesi gerekir. Bu tür işlemlere simetri denir. Simetri bir noktaya göre yapılırsa simetri noktası, bir düzleme göre yapılırsa simetri düzlemi, bir doğruya göre yapılırsa simetri eksenini adlarını alır. Öteleme dışındaki simetri öğeleri nokta grubunu oluşturur. Toplam 32 kristal grubu vardır. Bir atomu aynı özellikli noktalara taşıyan simetri öğelerinin oluşturduğu grup uzay grubu olarak adlandırılır. 230 çeşit uzay grubu vardır [10]. Doğada bulunan tüm kristaller 230 uzay grubunda bulunmaktadır.

Kristallerde 5 tane temel 2 tane karışık olmak üzere toplam 7 simetri sistemi bulunmaktadır. Bu sistemler;

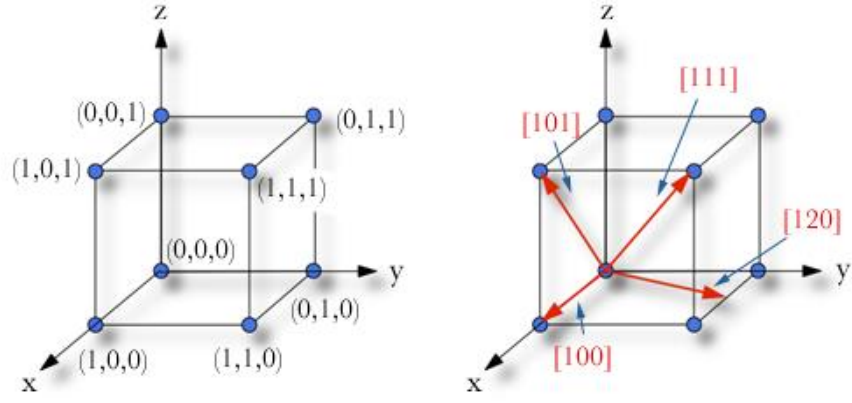
1. Öteleme simetrisi (translation)
2. Dönme simetrisi (rotation)
3. Yansıma simetrisi (mirror)
4. Noktaya göre simetri (inversiyon)
5. Dönme noktaya göre simetri (rotoinversiyon)
6. Yansıma öteleme/kayma simetrisi (glide)
7. Dönme öteleme/vida simetrisi (screw)

2.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

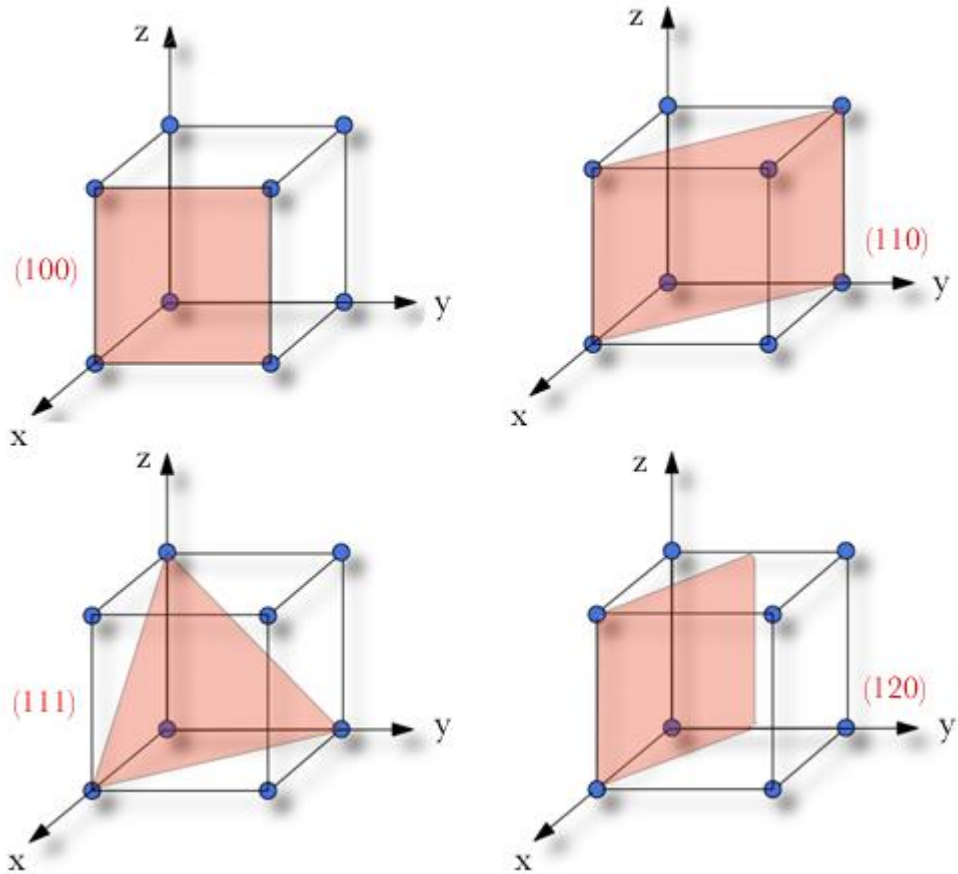
Kristal yapılar geometrik yapılarına bakarak isimlendirilir. Örnek olarak Kübik yapı veya tetragonal yapı gibi. Kristal düzlemlerini temsil etmek için, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarından yararlanılabilir. Fakat bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli bazı düzlemlerin kristal eksenlerini sonsuzda kesmesi yüzünden, güçlüklerle karşılaşılır.

Sonsuz büyüklüklerle her zaman işlem yapılamaması, bu gösterimin biraz değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bunun için, verilen bir düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarını kullanmak yerine, bu uzaklıkların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller indisleri tanımlanır [13].

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenlerini sonsuzda keser [13]. Sonuç olarak ulaştığımız üç sayı, bize düzlemin koordinatlarını verir. Şekil 2.13'te bazı noktaların kartezyen düzleminde gösterimi, şekil 2.14' ise bazı düzlemlerin gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.13. Bazı noktaların kartezyen koordinat düzleminde gösterimi [8]

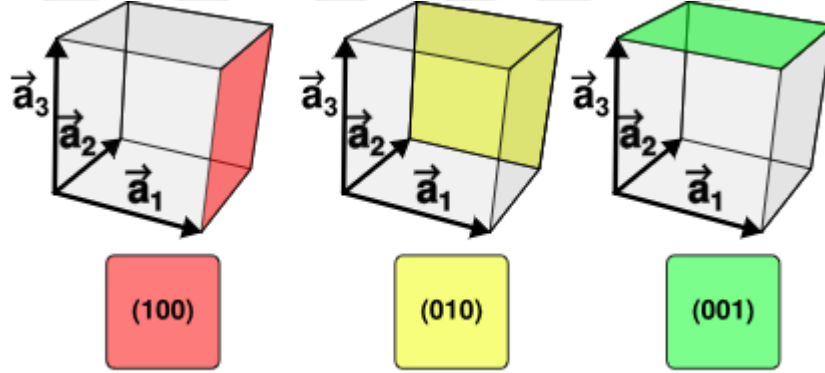


Şekil 2.14. Kristal yapıdaki bazı düzlemlerin gösterimi [8]

2.4.1. Yön ve Düzlem Aileleri

Kristal yapı ve koordinat sistemi ilişkisi bu açıdan ele alındığında (100), (010) ve (001) koordinatlarıyla aslında aynı düzlemler tarif edilir. Benzer şekilde yönlerden bahsedilirse; örneğin [100] yönünün aslında [010] ya da [001] yönüyle aynı niteliğe sahip olduğu da görülebilir. Kristal yapılarıdaki aynı niteliğe sahip bu gibi düzlem ve yönleri düzlem ailesi ve yön ailesi olarak tanımlanır. Şekil 2.15’ te düzlem aileleri görülmektedir.

Yön ve düzlem ailelerini birbirlerinden ayırmak için de farklı parantez türlerinden faydalanırız. Kristal içindeki bir yönü $[xyz]$ ile, yön ailesini $\langle xyz \rangle$ parantezleriyle gösteririz. Aynı şekilde, kristal yapıdaki düzlemleri (xyz) ile, düzlem ailelerini ise $\{xyz\}$ parantezleriyle gösteririz.



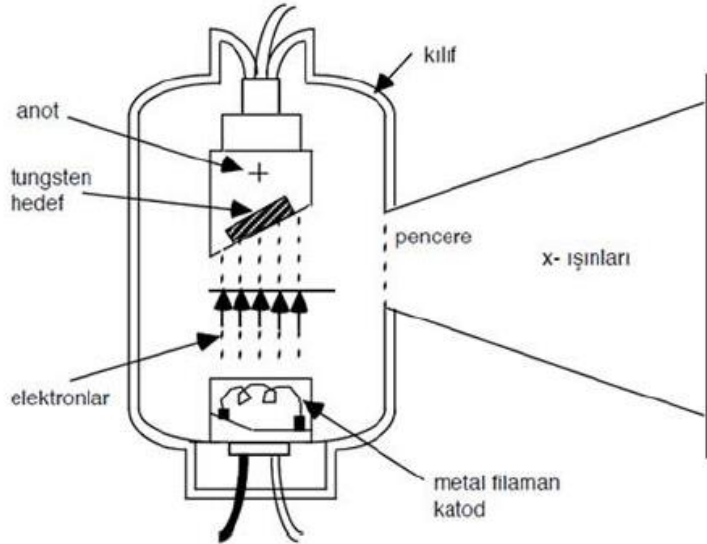
Şekil 2.15. Düzlem ailesi gösterimi [8]

2.5. Kırınım Yöntemleri

2.5.1. X-Işınları

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından deney yaparken tesadüfen 1895’de keşfedilmiştir. Wilhelm Conrad Röntgen keşfettiği için adına Röntgen ışınları da denir. X-ışınları elektronların hızlandırılarak metal bir levhada durdurulması ile oluşur [4].

X-ışınları elektromanyetik dalga kimliğinde oldukları ve kutuplanma özelliği taşıdığı ilk olarak Charles Glover Barkla(1906) tarafından kanıtlanmıştır. X-ışınları demeti; karbon, alüminyum ve kükürt bloklarından oluşan bir saçıcı ortama gönderilmektedir. Saçıcı ortamın elektronları, üzerine gelen X-ışınlarının elektrik alan vektörünün etkisiyle titreşerek aynı frekansta elektromanyetik dalgalar yayınlamaktadır. X-ışınları xy düzleminde paralel elektrik alan vektörü bulundurmaktadır. Ox doğrultusunda saçılmaya başlayan X-ışınları yalnızca Oy doğrultusunda titreşen elektrik alan vektörüne sahiptir ve böylelikle kutuplaşır [11].



Şekil 2.16. X-ışınlarının oluşumu [12]

X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu $0.1\text{Å} < \lambda < 100\text{ Å}$ aralığındadır ve elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) bölgesi arasında kalırlar. X-ışınları bölgesinde ölçü birimi 10^{-8} cm 'ye eşit olan angstromdur (Å). X-ışınları az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Ancak klasik X-ışını spektroskopisi yaklaşık 0.1Å ile 25Å arasındaki bölgeyi kapsar. X-ışınları, diğer adıyla Röntgen ışınları bilim ve teknolojinin birçok dalında kullanılmaktadır [4].

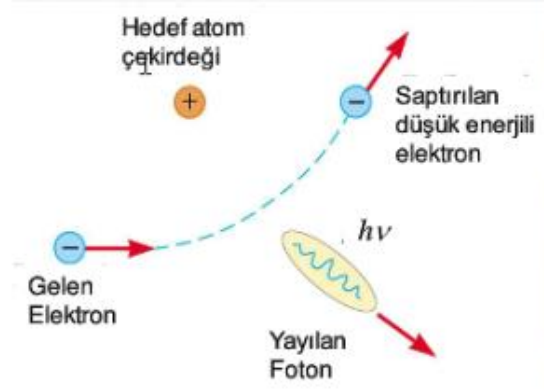
X-ışınları; normal ışıkta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma gibi özelliklere ek olarak gazları iyonlaştırır, flüoresans ve fotoelektrik olay oluşturur ve fotoğraf plağı üzerine etkiler. Canlı hücrelerde mutasyonlar meydana getirmesi ile doku bozulmalarına sebep olurlar. Yüksüz olmaları nedeni ile elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler [13].

Etkileşme durumlarına göre 2 çeşit X-ışını vardır.

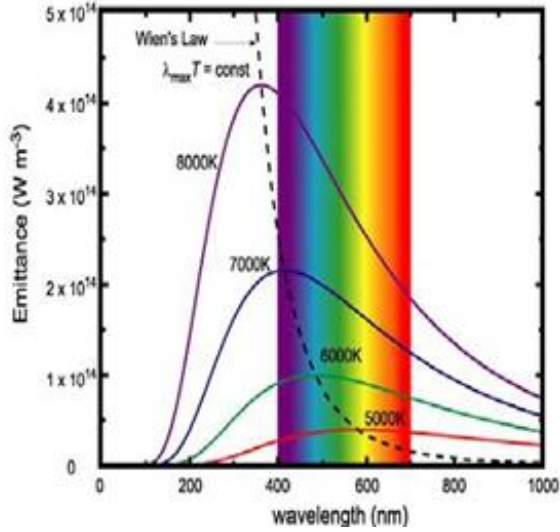
- 1- Sürekli (Frenleme) X-ışınları
- 2- Karakteristik X-ışınları

2.5.1.1. Sürekli (Frenleme) X-ışınları

Sürekli spektrum, hedefe çarpan elektronlar, atomun çekirdeği etrafındaki elektrik alandan etkilenip yavaşlar. Elektronların çoğu ilk çarpışmada enerjilerini kaybetmezler bu yüzden kinetik enerjilerini bitirene kadar çarpışma gerçekleşir, böylece dalga boyu sürekli dağılıma sahip bir spektrum (Bremstrahlung) meydana gelir [14].



Şekil 2.17. Sürekli X-ışınları oluşumu [12]

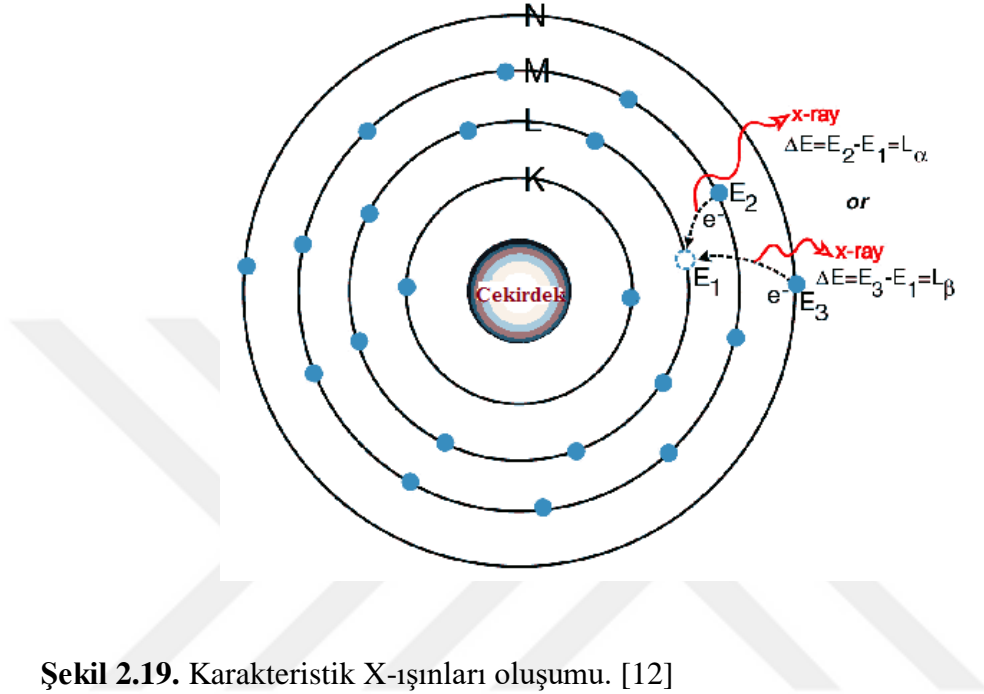


Şekil 2.18. Sürekli X-ışınları spektrumu [12]

2.5.1.2. Karakteristik X-İşinleri

Hızlandırılan elektronlar hedef metale çarptıklarında, sürekli spektruma ek olarak; X-İşini tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştırıldığında, hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına geri dönerken keskin çizgili X-İşinleri salarlar. Elde edilen keskin çizgi veya sürekli spektrumdaki pikler K, L, M v.b. serileri olarak adlandırılırlar [15]. Bu

pikler anot olarak kullanılan metal değiştirildiğinde, o metale özgü farklı frekanslarda bulunurlar ve yine de gözlemlenirler. Bu frekanslardaki X-Işınlara 'karakteristik X-ışınları' denir [16].



Şekil 2.19. Karakteristik X-ışınları oluşumu. [12]

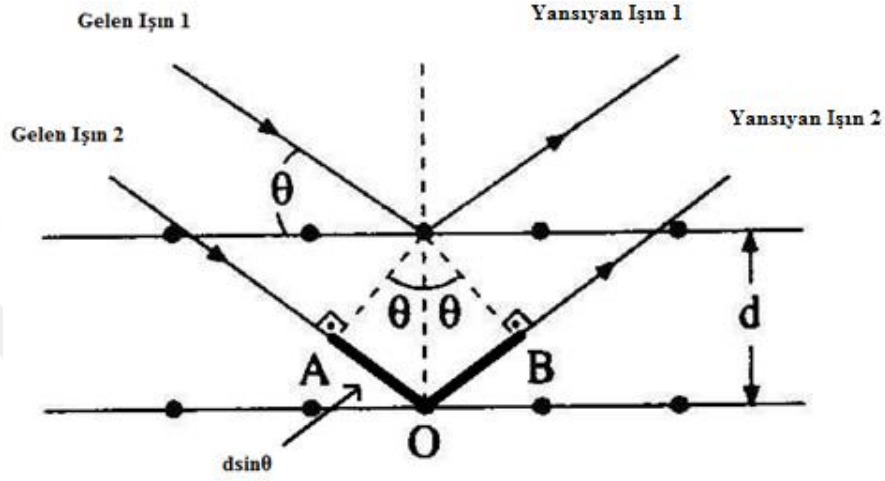
2.5.2. Bragg Kırınımı Yasası

1913 yılında W. Henry Bragg ve oğlu W. Lawrence Bragg KCl ve NaCl kristallerini X-Işınları ile inceleyerek Bragg yasasını ortaya çıkarmıştır. Buna göre, monokromatik bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur [12].

Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık d ile kırınım açısı θ arasındaki ilişkiyi Bragg Kanunu verir. Burada θ , saçılan elektron demeti ile kristal düzlemleri arasındaki açıdır.

Girişimin oluşması için farklı düzlemlerden saçılmalar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalga boyunun tam katı ise bu durum gerçekleşecektir [17].



Şekil 2.20. Ardışık düzlemlerden X-Işınlarının saçılması

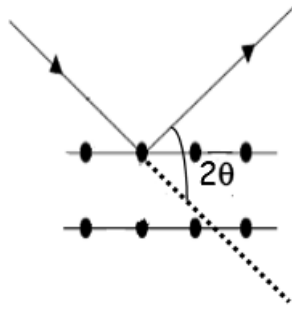
1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı

$$Yol\ Farkı = \Delta L = AO + OB \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

$$= dsin\theta + dsin\theta = 2dsin\theta \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

Aydınlık saçakların oluşabilmesi için yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [18].

$$2dsin\theta = n\lambda \quad n = 1,2, \dots \quad \dots\dots\dots(2.5)$$



Şekil 2.21. Gelen demet ile saçılan demet arasındaki açı 2θ gösterimi

V_0 Potansiyeli altında hızlandırılan elektronlar kinetik enerji kazanır. Elektronun De Broglie dalga boyunu şu şekilde verebiliriz.

$$P = \sqrt{2m_e V_0} \dots\dots\dots(2.6)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e V_0}} \dots\dots\dots(2.7)$$

Hızlandırılan elektronlar kristal yapı üzerine gönderilir. Hızlandırıcı gerilimin küçük değerleri için ekranda kırınım deseni gözlenemez. Hızlandırıcı potansiyel artırılmaya devam edildiği zaman dalga boyu küçülmeye başlar. Kristal düzlemi arası mesafe ile elektronun dalga boyu kıyaslanabilecek duruma geldiğinde kırınım gözlenmeye başlar. Kırınım deseni r yarıçaplı bir halkadır.

2.5.3. X-Işını Kırınımı Deneysel Yöntemler

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

X-Işını kırınımını 3 farklı şekilde yapabiliriz Bunlar;

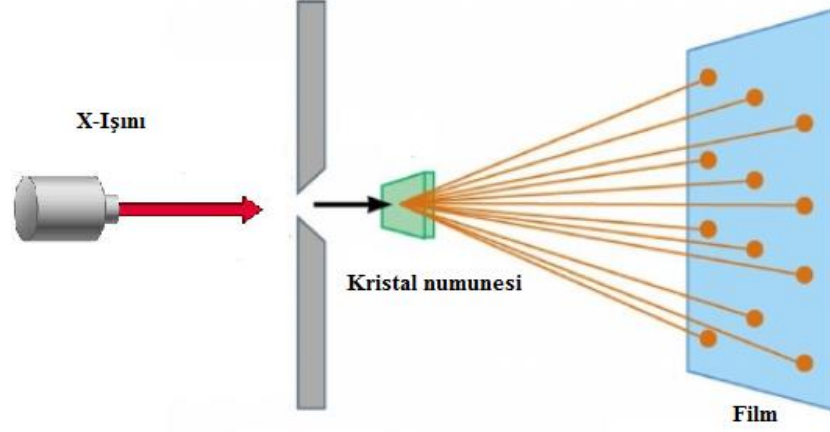
- 1- Laue Yöntemi
- 2- Döner Kristal Yöntemi
- 3- Toz Kırınım Yöntemi

2.5.3.1. Laue Yöntemi

1912 yılında Maxvon Laue kristal düzlemlerinin X-Işınlarını kırınıma uğrattığını göstermiştir. Bu metot kullanılan ilk difraksiyon metoduymuş ve bu metot da Von Laue'nin orijinal deneyi tekrarlanır. Bir beyaz radyasyon demeti yani bir X-Işını tüpünden elde edilen sürekli spektrumun sabit bir mono kristal üzerine düşmesine müsaade edilir. Bu durumda kristal içinde her düzlem takımı için θ Bragg açısı sabittir ve her takım özel d ve θ değerleri için Bragg kanununu gerçekleştiren özel bir λ dalga boyunu seçer ve difraksiyon oluşur. Bu sebeple her difraksiyon demeti farklı dalga boyuna sahiptir [19].

Kaynak, kristal ve filmin izafi durumlarına göre Laue metodunun iki şekli vardır. Her birinde film düzdür ve gelen demete dik konur. Geçirme Laue metodunda (orijinal Laue metodu) film kristalin arkasına konur ve öne doğru olan difraksiyon demetlerini kaydeder [19].

Kristalin yapısı aydınlık noktalar arası mesafenin ölçülüp parlaklıklarının analiz edilmesi ile anlaşılır. Farklı dalga boylarında X-ışını kullanılarak oluşturulan kırınımında X-Işınları ayrı düzlemden farklı mertebelerde yansımaya uğrar. Film üzerinde farklı mertebelerin yansımaları tek bir leke gibi görünür. Bu durum kristal yapının belirlenmesinde zorluk yaratmaktadır.

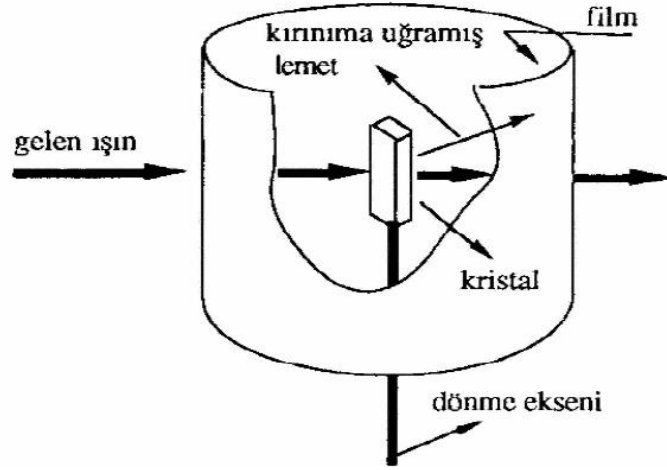


Şekil 2.22. Laue Metodu için deney düzeneği

2.5.3.2. Döner Kristal Yöntemi

Ölçümü yapılacak kristal numunesi tek renkli X-Işınlarının önüne sabit bir eksen etrafına rahat bir şekilde dönecek şekilde yerleştirilir. Dönme eksenini aynı bir silindirin için fotoğraf filmi konular. Kristal döndükçe gelen X-Işınları kristal düzlemleri ile doğru Bragg açısı yapacak şekilde kırılır.

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir [13].

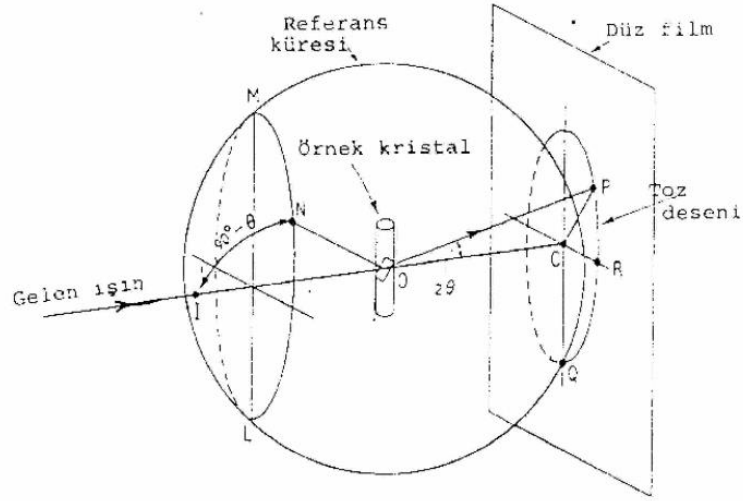


Şekil 2.23. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek [13]

2.5.3.3. Toz Kırınım Yöntemi

1916-1917 yıllarında Debye ile Scherrer ve onlardan bağımsız olarak Hull tarafından geliştirilen toz kırınım yöntemi, kristal yapı ile ilgili bilgi edinmek üzere en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Diğer bazı tekniklere göre toz yönteminin en büyük yararı tek (single) kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı sağlamasıdır [6]. Bu yöntemde kristal toz haline getirilir. Analiz sırasında kristal numunesi zarar görmez. Çok sayıda kristal tanesi bulunacağından Bragg yasasını sağlayacak yeteri kadar kristal tanesi bulunur.

Tüpün içindeki örnek, tüple beraber tüpün eksenini etrafında döndürülürse, her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece aynı dalga boyulu ışın için farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir [15].



Şekil 2.24. Toz deseninin ortaya çıkışı [6]

2.6. Kristal Yapı Çözümü Yöntemleri

2.6.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Atomlar kristal içerisinde periyodik bir düzen içinde bulunurlar. Elektron yoğunluğu haritaları kristal içerisindeki atomik konumların göstergesini verir. Elektron yoğunluğu; birim hacim başına düşen elektronları ifade eder. Yapı faktörü F_{hkl} olmak üzere bir birim hücredeki elektron yoğunluğu ifadesi, periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileri yardımıyla üç boyutta şu şekilde verilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

Birim hücredeki atomların konumları; kristal örgüde \vec{F} örgü vektörü olan

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad \text{ile gösterilir} \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

Ters örgüde ise \vec{s} vektörü

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \text{ ile gösterilir.} \dots\dots\dots(2.10)$$

(2.9) ve (2.10) eşitliği (2.8) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \dots\dots\dots(2.11)$$

elde edilir.

Burada, x, y, z kesirsel koordinatlarıdır. (2.11) eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen, elektron yoğunluğunun değeri daima pozitifdir [8].

Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenler bir faz vektörü diyagramında açıkça görülebilir. Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak eşitlik 2.12 de gösterildiği şekli ile yazılabilir.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \dots\dots\dots(2.12)$$

yazılabilir.

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \dots\dots\dots(2.13)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \dots\dots\dots(2.14)$$

Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı faktörünün açısı θ_{hkl} ise

$$\theta_{hkl} = \tan^{-1} \left[\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right] \dots\dots\dots(2.15)$$

(2.12) eşitliğinden

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \text{ olduğundan} \dots\dots\dots (2.16)$$

$$\phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \text{ sonucu elde edilir} \dots\dots\dots (2.17)$$

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \dots\dots\dots (2.18)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \dots\dots\dots (2.19)$$

Olduğundan bu değerleri (2.12) eşitliğinde yerine yazarsak

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \dots\dots\dots (2.20)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (2.11) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \dots\dots\dots (2.21)$$

Eşitliği elde edilir. Bu ifadeyi geometrik fonksiyonlar cinsinden yazıp, (2.16) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında, sinüslü terimler birbirini yok edeceğinden, elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \dots\dots (2.22)$$

Sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki $|F_{hkl}|$ yapı genliği değeri difraktometre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen, ϕ_{hkl} faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır. Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken, hesap kolaylığı ve zaman kazancı

açısından, genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksen üzerine iz düşülen düzlem dikkate alınır. c-ekseni üzerine iz düşürülen elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho_p(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky) - \phi_{hk0}] \dots\dots\dots(2.23)$$

şeklinde olur. Burada A, birim hücredeki xy düzleminin alanıdır [20].

2.6.2. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemlerde, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için, faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper, 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir 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 [20].

Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden direkt olarak bulunurken iki fiziksel gerçekten yararlanılmaktadır:

- 1) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz.
- 2) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup 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.

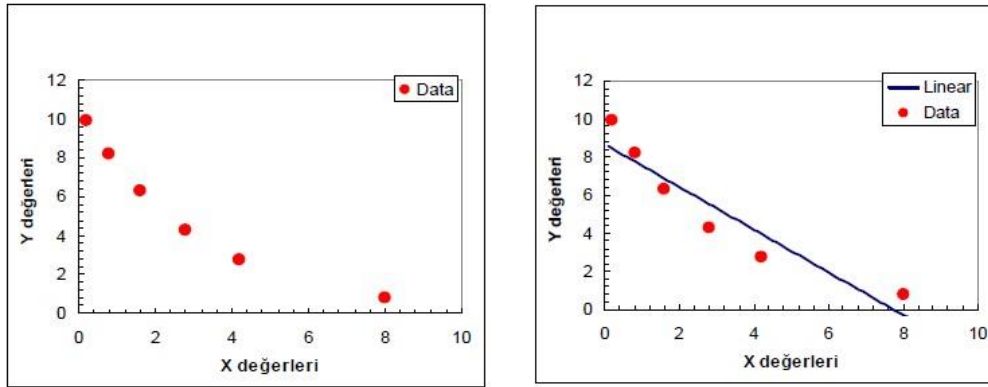
Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır, çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri, oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur [7].

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yardımıyla, deneysel olarak elde edilen şiddet verilerinden fazların hesaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, şiddetli yansımaların yapı faktörleri kullanılarak elde edilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden farklı nicelikler olup, direkt yöntemlerle bu nicelikler ilişkilendirilebilir. Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır [20].

2.7. Kristal Yapı Arıtım Yöntemleri

2.7.1. En Küçük Kareler Yöntemi

İlk olarak en küçük kareler yöntemini matematiksel biçimde ele alalım.



Şekil 2.25. Noktalar kümesinden geçen en iyi doğru parçası [21]

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

$$|E|^2 = e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_N^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N (P(x_i) - y_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - P(x_i))^2 \quad \dots(2.24)$$

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

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^N (y_i - y(a, b))^2 \quad \dots\dots\dots(2.25)$$

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2 \quad \dots\dots\dots(2.26)$$

eşitliği elde edilir. $f(a,b)$ fonksiyonunun hem a' ya göre hem de b' ye göre birinci türevi alınırsa;

$$\frac{\partial f}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - ax_i - b) = 0 \Leftrightarrow a \sum_{i=1}^N x_i^2 + b \sum_{i=1}^N x_i = - \sum_{i=1}^N x_i y_i \quad \dots(2.27)$$

elde edilir. $P(x)= ax+b$ denklemindeki a ve b katsayıları hesaplanır [20].

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 [20].

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

$$F_{hes(hkl)} = \sum_{j=1}^N 2f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad \dots\dots\dots(2.28)$$

şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

$$(B_j + \Delta B_j, x_j + \Delta x_j, y_j + \Delta y_j, z_j + \Delta z_j) \dots\dots\dots(2.29)$$

ise, deneysel (gözlemlenen) yapı faktörü ifadesi,

$$F_{den(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j \exp\left(- (B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}\right) * \cos\{2\pi[h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j)]\} \dots\dots\dots(2.30)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

$$\Delta F_{hkl} = F_{den(hkl)} - F_{hes(hkl)} \dots\dots\dots(2.31)$$

$$\Delta F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes(hkl)}}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \dots\dots\dots(2.32)$$

olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

$$R_s = \sum_{\vec{h}} [F_{den}(\vec{h}) - F_{hes}(\vec{h})] \approx 0 \dots\dots\dots(2.33)$$

olmalıdır.

En küçük kareler yöntemi kristalografi de; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin arıtımında 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 [22].

2.7.1.2. Fark Fourier Yöntemi

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

$$\rho_{hes}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hes} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(2.34)$$

ve deneysel elektron yoğunluğu,

$$\rho_{den}(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{den} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(2.35)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bu iki elektron yoğunluğu ifadesinin farkı;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{den} - \rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{den} - F_{hes}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots(2.36)$$

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.

2.7.1.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım aşamasına geçilir. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları arıtım aşamasının ilk evrelerinde fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri

belirlenemese bile arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum “Güvenilirlik Faktörü” denilen bir oran ile gösterilir. Bu oran,

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \dots\dots\dots(2.37)$$

denklemleri ile verilir [14].

Arıtım işlemi yapılmamış fakat atomların konumlarının belirlendiği düşünülen yapıya “Deneme Yapı” denir. 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 [20];

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

$$R_{\bar{1}} = 2(\sqrt{2} - 1) \dots\dots\dots(2.38)$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin,

$$R_1 = 2 - \sqrt{2} \dots\dots\dots(2.39)$$

Olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten,

$$R_{\bar{1}} = \sqrt{2}R_1 \dots\dots\dots(2.40)$$

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

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin,

$$R_1 < 0,4$$

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 [20]. Bu ise,

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_C^2)^2]}{\sum(F_0^2)^2}} \dots\dots\dots(2.41)$$

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

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_0^2 - F_C^2)^2]}{(n - p)}} \dots\dots\dots(2.42)$$

şeklinde tanımlanan “Yerleştirme Faktörü” ’dür. Bu ifade de, 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.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Tek Kristalinin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında izlenen materyal ve yöntemler aşağıdaki gibidir.

3.1.1. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 0,5 mmol (0,07809 gr) 2,2'-Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) [Sigma Aldrich - Cas: 366-18-7) 10 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve yine ısıtılarak 10 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 0,5mmol (0,06815gr) ZnCl₂ behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde bulunan şeffaf (saydam) renkteki çözülti karıştırıldığında renksiz kaldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 10 ml daha ethanol eklenerek, 45 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 120 C de karıştırılmıştır. Elde edilen çözülti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak szlmş ve oda sıcaklığında kristalleşmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 15 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun iğne şeklinde kırmızı renkte tek kristaller elde edilmiştir.

3.1.2. Kristal Yapı Analizi

Kristal üretildikten sonra bu yapının incelenmesine sıra gelir. İlk olarak üretilen kristal difraktometre ile kırınım şiddetleri ölçülür. Bulduğumuz değerleri bilgisayar programları yardımı ile yapıyı çözmeye çalışırız. Yaygın olarak kullanılan bilgisayar programlar SHELXS-97 ve SHELXL-97'dir. Bu bilgisayar programları matematiksel yaklaşımlar ile kristal yapıyı çözer [23].

3.1.2.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları

SHELXS-97 programı difraktometre sonuçlarını kullanarak kristal yapıyı çözer. SHELXL-97 programı da SHELXS-97 programı ile elde edilen değerleri en küçük kareler metodu ile arıtır.

Bu programlar için öncelikle düzlemlere ait Miller indisleri, yapı faktörlerinin ve standart sapmaları içeren ‘hkl’ uzantılı dosya ve komutları içeren ‘ins’ uzantılı dosyaların yazılması gerekir.

3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözülmesi

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97 program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılır[23].

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 [23].

3.2. Sentezlenen $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, SHELXS 97 bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş ve SHELXL 97 programı ile arıtılmıştır.

3.2.1. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ 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 birtakım 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. (Çizelge 3.5.)

3.2.1.1. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] kristali için “1.HKL” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapının difraktometresinden toplanan veriler “1.HKL” dosyasında bulunmaktadır.

Dosyanın içinde h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti (F) ile bu yansıma şiddetlerinin standart sapması olan ($\sigma(F)$) bulunmaktadır. Bu değerlerden birkaç tanesi Çizelge 3.1’ te verilmiştir.

Çizelge 3.1.“1.HKL” Dosya İçeriği

h	k	l	F	σF
2	0	0	4177,48	126,49
1	1	0	1800,42	53,09
2	1	0	8971,80	278,77
2	-2	0	17,10	2,30
1	-2	0	201,28	7,60
3	2	0	24,90	6,90
-1	10	-5	3,70	10,70

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

3.2.1.2. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] “1.INS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97 ile yapı çözümü ile SHELXL-97 ile kristal yapıların arıtımında kullanılan “1.INS” dosyası içinde kristal yapısının çözümü ve arıtımı için kullanılan komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97 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 difraktometresinde, veri toplanmasında kullanılan X-Işını dalga boyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β ve γ) bilgileri bulunur.

* ZERR [z 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 sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını belirtmek için kullanılır.
- * 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.

Çizelge 3.2. SHELXS öncesi, “1.INS” içeriği

```
TITL HAKAN
CELL 0.71073 7.5885 8.9143 9.0377 111.346 93.93 94.649
ZERR 1 0.0021 0.0027 0.0029 0.01 0.011 0.01
LATT 1
SFAC C H N Cl Zn
UNIT 10 8 2 2 1
L.S. 4
PLAN 10
TEMP -50
BOND
MORE -1
BOND $H
CONF
FMAP 2
ACTA 52
HFIX 43 C1 C2 C3 C4 C7 C8 C9 C10
```

SHELXS programının çalıştırılması sonucunda programın oluşturduğu “1.res” ve “1.lst” dosyaları elde edilir. “1.res” dosyasının içerisinde komutlar ve atom cinsi SFAC numarası x, y ve z koordinatları, konum parametreleri ve U11,U12,U13 U22,U23, U33 ve atomik ısısal koordinat değerleri bulunmaktadır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. SHELXS-97 Sonrası "1.RES" İçeriği

```
TITL HAKAN
CELL 0.71073 7.5885 8.9143 9.0377 111.346 93.93 94.649
ZERR 2 0.0021 0.0027 0.0029 0.01 0.011 0.01
LATT 1
SFAC C H N Cl Zn
UNIT 10 8 2 2 1
L.S. 4
PLAN 10
TEMP -50
BOND
MORE -1
BOND $H
CONF
fmap 2
acta 52
HTAB
WGHT 0.200000
FVAR 0.86915
ZN1 5 0.262270 0.220534 0.818738 11.00000 0.04259 0.04096 =
0.04947 0.02865 0.01263 0.01190
CL2 4 0.525986 0.319100 0.783420 11.00000 0.04652 0.06337 =
0.08027 0.04785 0.01899 0.00865
C2 1 0.345989 -0.283429 0.604112 11.00000 0.05948 0.04366 =
0.06536 0.01404 0.01315 0.01021
AFIX 43
H2 2 0.368905 -0.356061 0.503824 11.00000 -1.20000
AFIX 0
C1 1 0.318981 -0.130102 0.624070 11.00000 0.05670 0.04578 =
0.04194 0.01875 0.00975 0.00955
AFIX 43
```

Çizelge 3.3. (Devamı)

H1 2 0.325636 -0.097210 0.536703 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C3 1 0.339890 -0.333437 0.731388 11.00000 0.05780 0.03506 =
0.07314 0.02098 0.00636 0.01156

AFIX 43

H3 2 0.360193 -0.439531 0.719971 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C1 1 0.318981 -0.130102 0.624070 11.00000 0.05670 0.04578 =
0.04194 0.01875 0.00975 0.00955

AFIX 43

H1 2 0.325636 -0.097210 0.536703 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C3 1 0.339890 -0.333437 0.731388 11.00000 0.05780 0.03506 =
0.07314 0.02098 0.00636 0.01156

AFIX 43

H3 2 0.360193 -0.439531 0.719971 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C8 1 0.167131 0.148249 1.310017 11.00000 0.05619 0.08444 =
0.04415 0.03165 0.00893 0.00282

AFIX 43

H8 2 0.150319 0.130463 1.404669 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C10 1 0.178050 0.324305 1.164751 11.00000 0.04231 0.04940 =
0.05446 0.01240 0.00903 0.00352

AFIX 43

H10 2 0.167282 0.427322 1.161305 11.00000 -1.20000

AFIX 0

C7 1 0.209200 0.025017 1.178016 11.00000 0.04845 0.06135 =
0.05227 0.03455 0.00569 -0.00151

AFIX 43

Çizelge 3.3. (Devami)

```
H7 2 0.219531 -0.078778 1.179583 11.00000 -1.20000
AFIX 0
C9 1 0.149727 0.298354 1.302669 11.00000 0.04776 0.07726 =
0.04158 0.00583 0.01473 0.00032
AFIX 43
H9 2 0.118576 0.382704 1.391747 11.00000 -1.20000
AFIX 0
HKL F 4
REM 1 in P-1 #2
REM R1 = 0.0409 for 2064Fo > 4sig(Fo) and 0.0671 for all 2775 data
REM 136 parameters refine dusing 0 restraints
END
WGHT 0.0517 0.5183
REM Instructions for potential hydrogen bonds
EQIV $1 -x+1, -y, -z+
HTAB C4 CL2_$1
EQIV $2 -x+1, -y, -z+
HTAB C2 CL2_$2
EQIV $3 -x, -y+1, -z+
HTAB C10 CL1_$3
REM Highest difference peak 0.445, deepest hole -1.118, 1-sigma level 0.089
Q1 1 0.2641 0.0013 0.9755 11.00000 0.05 0.45
Q2 1 -0.0412 0.1568 0.6253 11.00000 0.05 0.37
Q3 1 0.4959 0.3938 0.8670 11.00000 0.05 0.34
Q4 1 0.1750 0.0994 0.7212 11.00000 0.05 0.29
Q5 1 0.2487 0.0645 1.1511 11.00000 0.05 0.29
Q6 1 0.5060 0.3909 0.7275 11.00000 0.05 0.29
Q7 1 0.4445 0.2595 0.6925 11.00000 0.05 0.28
Q8 1 0.4530 -0.0254 0.5982 11.00000 0.05 0.27
Q9 1 0.4285 0.0655 1.0157 11.00000 0.05 0.27
```

Çizelge 3.3. (Devamı)

```
Q10 1 0.3080 -0.0863 0.7068 11.00000 0.05 0.27 0.08648 0.01007
0.00406 0.00294
O1 7 0.066666 -0.092957 0.300311 11.00000 0.06038 0.03618 =
0.03038 -0.01241 -0.00363 -0.00312
END
```

SHELLXS programının çalıştırılması sonucunda oluşan “1.LST” dosyasında, kristalin birim hücre parametreleri, kristali oluşturan atomların x, y ve z koordinatlarını ve bağ uzunlukları değerleri bulunmaktadır.

3.2.2. SHELXL-97 ile $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin Yapı Arıtımı

Doğrudan yöntemler ve bazı faz bağıntıları yardımıyla şiddet verileri ile 'doğrudan', matematiksel yollar ile, ϕ_{hkl} fazları hesaplanmaya çalışılır.

$ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ kristalinin kırınım verileri 0.71073 Å dalga boylu MoK_{α} radyasyonu kullanılarak 29468 tane yansıma toplanmış bu yansılardan 2775 tanesi bağımsız çözümlenmiştir. SHELXS programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı arıtımında ise SHELXL97 programı kullanılarak 2775 yansımadan $I > 2\sigma(I)$ şartının sağlayan 2064 tanesi kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile kristal yapı arıtılmıştır. Bu işlemlerin basamaklarını açıklayalım.

SHELXS-97 ile kristal yapı kabaca çözüldükten sonra, programın oluşturduğu “1.RES” ve “1.LST” dosyaları kullanılarak kristal yapının arıtımına başlanır. SHELXL-97 programı çalıştırılmadan önce, “1.RES” dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak “1.INS ” adında yeni bir dosya oluşturulur. SHELXL-97 ile kristal yapının arıtımına başlanır. Kristal yapı arıtılırken farklı adımlarda gerçekleşir. Bu adımları tek tek uygulayarak arıtım işlemi bitirilir. SHELXL-97 programında kullanılan komutların ne işe yaradığını 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 düzeltilmesi 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: Atomların 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.

FREE: Parçalanan atomlar arasındaki oluşan istenmeyen bağları ortadan kaldırmak için kullanılan komuttur [24].

3.3. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Kristalinin Ölçüm Verileri

Sentezlediğimiz kristalin X-Işınları difraktometresi ile gerekli veriler toplanarak kristal yapısı çözülen kristale ait veriler çizelge 3.4'teki gibidir.

Çizelge 3.4. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] kristalinin ölçüm verileri.

Kristal Formülü	ZnCl ₂ [C ₁₀ H ₈ N ₂]
Molekül Ağırlığı	292,45
Kristal Sistemi	Triklinik
Dalga Boyu	0.71073 Å
Birim Hücre Boyutları	a = 7.589 (2) Å b = 8.914 (3) Å c = 9.038 (3) Å
Eksenler Arasındaki Açılar	$\alpha = 111.346 (10)^\circ$ $\beta = 93.930 (11)^\circ$ $\gamma = 94.649 (10)^\circ$
Birim Hücre Hacmi	V = 564.4 (3) Å ³
Yoğunluğu	1.721 Mg m ⁻³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
Çizgisel Soğurma Katsayısı	2.61 mm ⁻¹
Sıcaklık	223 K
h,k,l Aralığı	-10 ≤ h ≤ 10; -10 ≤ k ≤ 10; -10 ≤ l ≤ 10
Toplanan Yansıma Sayısı	29468
Bağımsız Yansıma Sayısı	2775
Gözlenen Yansıma Sayısı (I > 2σ)	2064
Goof(S)	0,77
(Δ/σ) _{max}	0.148
Δρ _{max}	0.45 e Å ⁻³

Çizelge 3.4. (Devamı)

$\Delta\rho_{\min}$	$-1.12 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,41
$wR(F^2)$	0,192
Kristal Yapı Çözüm Programı	SHELXS-97
Kristal Yapı Arıtım Programı	SHELXL-97

3.4. $\text{ZnCl}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ Kristalinin Atomik Koordinatları ve İzotropik veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreleri ve Standart Sapmaları (Å)

Çizelge 3.5. $\text{ZnCl}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ kristalinin atomik koordinatlar ve izotropik veya eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreler ve Standart Sapmaları (Å)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
ZN1	0.26227 (6)	0.22053 (5)	0.81874 (6)	0.0402 (2)
CL2	0.52599 (15)	0.31910 (16)	0.78342 (17)	0.0566 (4)
CL1	0.02715 (16)	0.29000 (17)	0.71343 (16)	0.0570 (4)
N1	0.2828 (4)	-0.0220 (4)	0.7647 (4)	0.0384 (7)
N2	0.2208 (4)	0.2057 (4)	1.0349 (4)	0.0387 (7)
C6	0.2359 (5)	0.0584 (5)	1.0424 (5)	0.0364 (8)
C5	0.2753 (5)	-0.0683 (5)	0.8907 (5)	0.0393 (9)
C4	0.3032 (6)	-0.2237 (6)	0.8761 (6)	0.0497 (11)
H4	0.297248	-0.254905	0.964545	0.060*
C2	0.3460 (7)	-0.2834 (6)	0.6041 (7)	0.0573 (12)
H2	0.368905	-0.356061	0.503824	0.069*
C1	0.3190 (7)	-0.1301 (5)	0.6241 (5)	0.0470 (10)
H1	0.325636	-0.097210	0.536703	0.056*
C3	0.3399 (7)	-0.3334 (6)	0.7314 (7)	0.0547 (12)

Çizelge 3.5. (Devamı)

H3	0.360193	-0.439531	0.719971	0.066*
C8	0.1671 (7)	0.1482 (8)	1.3100 (6)	0.0595 (13)
H8	0.150319	0.130463	1.404.669	0.071*
C10	0.1780 (6)	0.3243 (6)	1.1648 (6)	0.0506 (11)
H10	0.167282	0.427322	1.161.305	0.061*
C7	0.2092 (6)	0.0250 (6)	1.1780 (6)	0.0507 (11)
H7	0.219531	-0.078778	1.179.583	0.061*
C9	0.1497 (6)	0,2984 (7)	1.3027 (6)	0,060 (14)
H9	0.118576	0.382704	1.391.747	0.072*

Çizelge 3.6. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Kristalinin atomik uzunlukları.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
ZN1	0.0426 (3)	0.0410 (3)	0.0495 (4)	0.0119 (2)	0.0126 (2)	0.0286 (2)
ZN1	0.0426 (3)	0.0410 (3)	0.0495 (4)	0.0119 (2)	0.0126 (2)	0.0286 (2)
CL2	0.0465 (6)	0.0634 (7)	0.0803 (9)	0.0086 (5)	0.0190 (6)	0.0478 (7)
CL1	0.0513 (7)	0.0681 (8)	0.0661 (8)	0.0215 (6)	0.0079 (5)	0.0387 (6)
N1	0.0411(18)	0.0347(16)	0.0451(19)	0.0080(13)	0.0074 (14)	0.0202 (14)
N2	0.0344(17)	0.0398(17)	0.0436(18)	0.002 (13)	0.0059 (13)	0.0176 (15)
C1	0.057 (3)	0.046 (2)	0.042 (2)	0.010 (2)	0.0097 (19)	0.0188 (19)
C2	0.059 (3)	0.044 (2)	0.065 (3)	0.010 (2)	0.013 (2)	0.014 (2)
C3	0.058 (3)	0.035 (2)	0.073 (3)	0.012 (2)	0.006 (2)	0.021 (2)
C4	0.057 (3)	0.044 (2)	0.057 (3)	0.005 (2)	-0.004 (2)	0.031 (2)
C5	0.0317(19)	0.044 (2)	0.043 (2)	0.0005(16)	-0.0013(15)	0.0195 (17)
C6	0.0295(17)	0.046 (2)	0.0389(19)	0.0021(15)	0.0032 (14)	0.0221 (17)
C7	0.048 (2)	0.061 (3)	0.052 (3)	-0.002 (2)	0.0057 (19)	0.035 (2)

Çizelge 3.6. (Devamı)

C8	0.056 (3)	0.084 (4)	0.044 (3)	0.003 (3)	0.009 (2)	0.032 (3)
C9	0.048 (3)	0.077 (3)	0.042 (2)	0.000 (2)	0.015 (2)	0.006 (2)
C10	0.042 (2)	0.049 (2)	0.054 (3)	0.004 (2)	0.0090 (19)	0.012 (2)

Çizelge 3.7. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] molekülünün seçilen bağ uzunlukları

ZN1—N2	2.049 (4)	C2—C1	1.347 (7)
ZN1—N1	2.057 (3)	C2—C3	1.379 (8)
ZN1—CL1	2.2018 (13)	C2—H2	0.9400
ZN1—CL2	2.2103 (13)	C1—H1	0.9400
N1—C1	1.348 (6)	C3—H3	0.9400
N1—C5	1.349 (5)	C8—C7	1.374 (8)
N2—C10	1.343 (6)	C8—C9	1.380 (8)
N2—C6	1.353 (5)	C8—H8	0.9400
C6—C7	1.386 (6)	C10—C9	1.375 (8)
C6—C5	1.493 (6)	C10—H10	0.9400
C5—C4	1.378 (6)	C7—H7	0.9400
C4—C3	1.381 (7)	C9—H9	0.9400
C4—H4	0.9400		

Çizelge 3.8. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] molekülünün seçilen bağ açıları

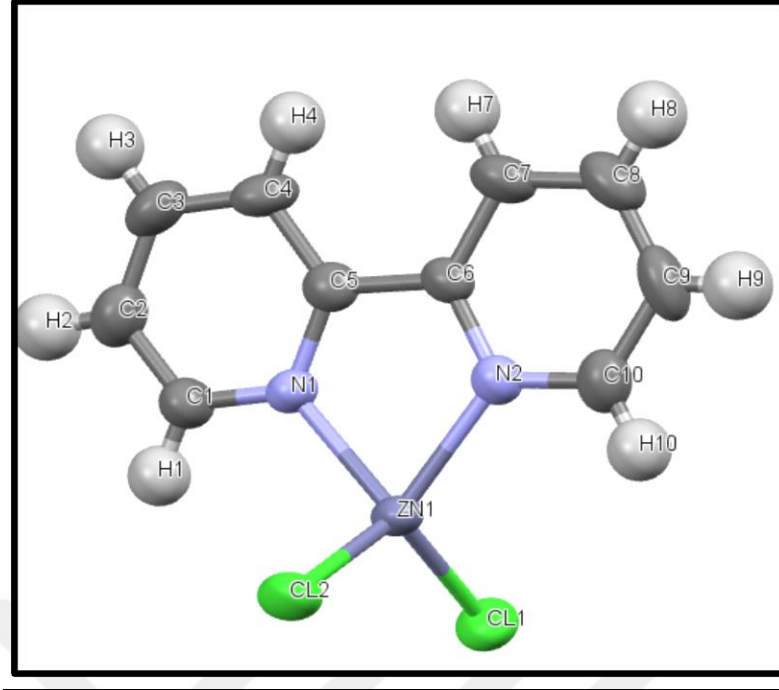
C7—C6—C5	122.3 (4)	C9—C10—H10	119.3
N2—ZN1—N1	80.29 (14)	C1—C2—C3	119.7 (5)
N2—ZN1—CL1	111.45 (10)	C1—C2—H2	120.1
N1—ZN1—CL1	118.48 (11)	C3—C2—H2	120.1
N2—ZN1—CL2	119.66 (10)	N1—C1—C2	122.5 (4)
N1—ZN1—CL2	104.22 (10)	N1—C1—H1	118.8
CL1—ZN1—CL2	117.25 (5)	C2—C1—H1	118.7
C1—N1—C5	118.9 (4)	C2—C3—C4	118.3 (4)
C1—N1—ZN1	126.7 (3)	C2—C3—H3	120.8
C5—N1—ZN1	114.1 (3)	C4—C3—H3	120.9
C10—N2—C6	118.3 (4)	C7—C8—C9	119.5 (5)
C10—N2—C6	118.3 (4)	C7—C8—C9	119.5 (5)
C10—N2—ZN1	126.9 (3)	C7—C8—H8	120.2
C6—N2—ZN1	114.8 (3)	C9—C8—H8	120.2
C6—N2—ZN1	114.8 (3)	C9—C8—H8	120.2
N2—C6—C7	122.8 (4)	N2—C10—C9	121.5 (5)
N2—C6—C5	114.8 (4)	N2—C10—H10	119.2
C7—C6—C5	122.3 (4)	C9—C10—H10	119.3
N1—C5—C4	120.7 (4)	C8—C7—C6	118.0 (5)
N1—C5—C6	115.7 (4)	C8—C7—H7	121.0
C4—C5—C6	123.6 (4)	C6—C7—H7	121.0
C5—C4—C3	119.9 (5)	C8—C9—C10	119.9 (5)
C5—C4—H4	120.0	C8—C9—H9	120.1
C3—C4—H4	120.0	C10—C9—H9	120.1
C10—N2—C6—C7	0.1 (6)	C6—C5—C4—C3	-179.6 (4)
ZN1—N2—C6—C7	-178.8 (3)	C5—N1—C1—C2	0.8 (7)
C10—N2—C6—C5	177.2 (3)	ZN1—N1—C1—C2	173.7 (4)
ZN1—N2—C6—C5	-1.6 (4)	C3—C2—C1—N1	-1.1 (8)
C1—N1—C5—C4	-0.4 (6)	C1—C2—C3—C4	1.0 (8)

Çizelge 3.8. (Devamı)

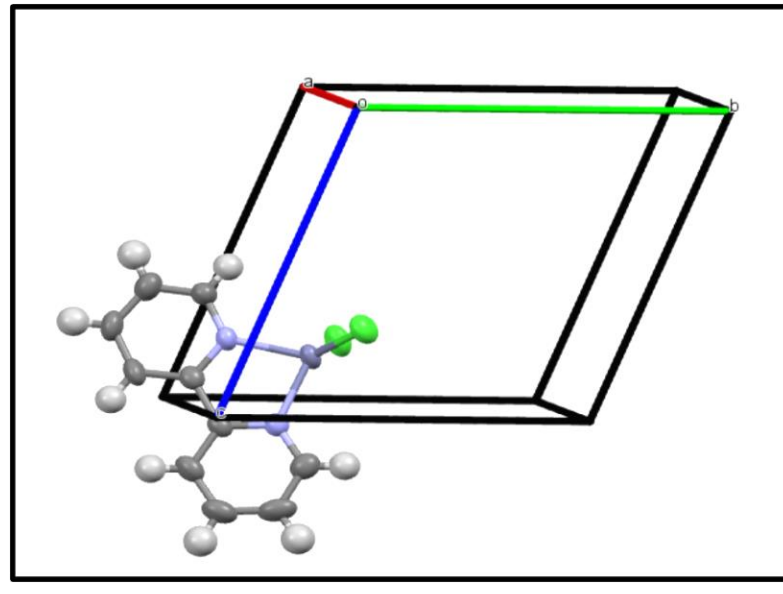
ZN1—N1—C5—C4	-174.1 (3)	C5—C4—C3—C2	-0.5 (7)
C1—N1—C5—C6	179.5 (4)	C6—N2—C10—C9	-0.1 (7)
C10—N2—C6—C7	0.1 (6)	C6—C5—C4—C3	-179.6 (4)
ZN1—N2—C6—C7	-178.8 (3)	C5—N1—C1—C2	0.8 (7)
C10—N2—C6—C5	177.2 (3)	ZN1—N1—C1—C2	173.7 (4)
ZN1—N2—C6—C5	-1.6 (4)	C3—C2—C1—N1	-1.1 (8)
C1—N1—C5—C4	-0.4 (6)	C1—C2—C3—C4	1.0 (8)
ZN1—N1—C5—C4	-174.1 (3)	C5—C4—C3—C2	-0.5 (7)
C1—N1—C5—C6	179.5 (4)	C6—N2—C10—C9	-0.1 (7)
ZN1—N1—C5—C6	5.8 (4)	ZN1—N2—C10—	178.6 (3)
N2—C6—C5—N1	-2.8 (5)	C9—C8—C7—C6	1.2 (7)
C7—C6—C5—N1	174.4 (4)	N2—C6—C7—C8	-0.6 (6)
N2—C6—C5—C4	177.1 (4)	C5—C6—C7—C8	-177.6 (4)
C7—C6—C5—C4	-5.7 (6)	C7—C8—C9—C10	-1.3 (8)
N1—C5—C4—C3	0.2 (6)	N2—C10—C9—C8	0.8 (8)

Çizelge 3.9. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] kristaline ait hidrojen bağları

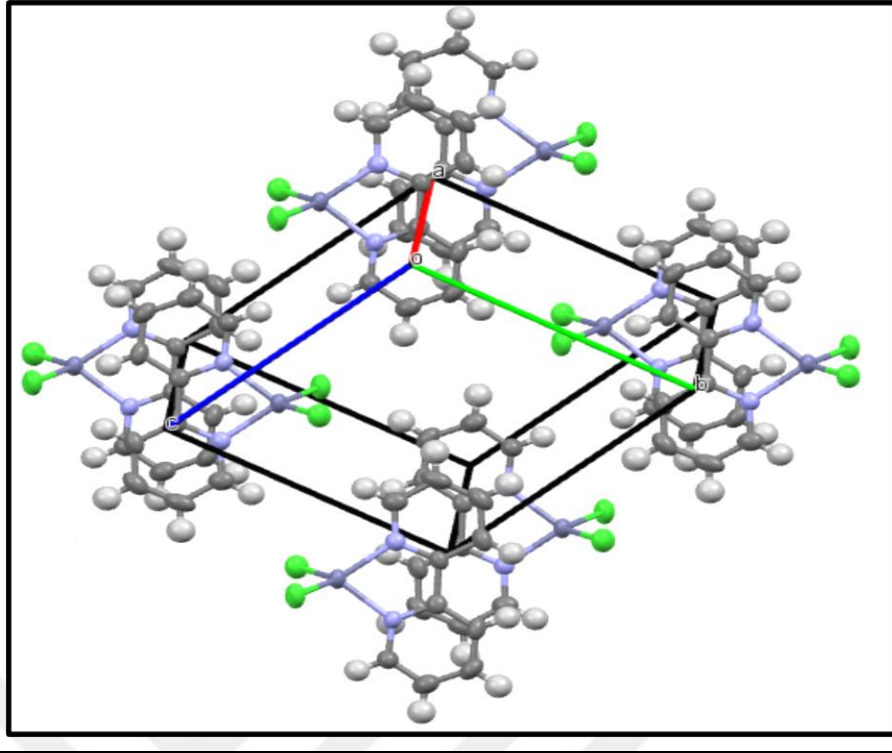
D-H	d(D-H)	d(H.. Å)	<DH (Å)	d(D..A)	A (°)
C4-H4	0,940	2,823	149,18	3,662	CL2 [-x+1, -y, -z+2]
C2-H2	0,940	2,889	134,18	3,608	CL2 [-x+1, -y, -z+1]
C10-H10	0,940	2,926	142,39	3,716	CL1 [-x, -y+1, -z+2]



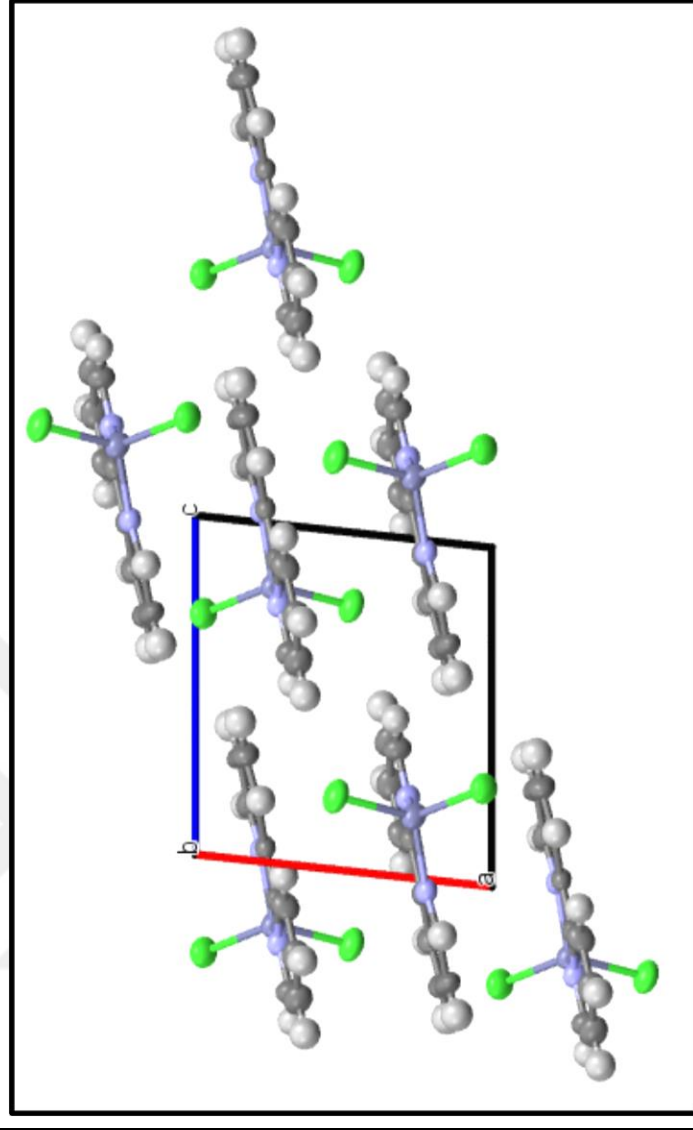
Şekil 3.1. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Kristalinin Yapısı



Şekil 3.2. ZnCl₂[C₁₀H₈N₂] Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)



Şekil 3.3. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin kendini tekrar etme durumu



Şekil 3.4. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristalinin b ekseninden görünümü

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve kristal yapısı aydınlatılan $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ kristali literatüre eklenmiştir.

4.1. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışmalar

$ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ kristalinin yapı analizi sonrası aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Zn (Çinko) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 4'lü koordinasyon yapısındadır [25-28]. $ZnCl_2[C_{10}H_8N_2]$ kristalinin olduğu gibi N (azot) atomu ve Cl (karbon) atomu ile yaptığı bağlar literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir [29,30].

2. Zn (Çinko) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Zn – N için 2.049(4) Å ve 2.057(3) Å olarak bulunmuş. Zn –Cl1 için ise, bağ uzunluğu 2.2018(13) Å ve Zn-Cl2 için 2.2103(13) Å dur ve bu sonuçlar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir [29,30].

3. Zn (Çinko) atomunun etrafındaki N (Azot) ve Cl (Klor) (Cl–Zn–N) atomlarıyla yaptığı bağ açıları $104.22(10)^0$ ile $111.45(10)^0$ aralığında değişmektedir. N – Zn – N bağ açısı $80.29(14)^0$ ve Cl1-Zn-Cl2 bağ açısı ise $117.25(5)^0$ aralığında bulunmaktadır. Bu sonuçlar literatür de ki diğer örneklerle uyum içerisindedir [29,30].

4. Elde ettiğimiz bu kristal Masood ve arkadaşları [31] tarafından yapılan bir çalışmada farklı bir yöntemle elde edilmiştir. Bu yöntem ise, asetonitril çözeltisi (50 ml) içerisinde, 4- kloroasetofenon (5ml), 2,2'-bipyridin (0.5 gr) ve tetraetilamonyum klorür (30 mg) ile anodik çinkonun elektrokimyasal oksidasyonu ile sentezlenmiştir. 2 saat sonra biriktirilen bu katıları dietil eter ile yıkayarak kurutmuşlardır. Farklı yöntemle elde ettiğimiz kristal ile karşılaştırıldığında yaklaşık sonuçların elde edildiği görülmüştür. Bu bağlamda yaptığımız çalışmalardan elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir.

KAYNAKLAR

- [1] Onggo, D., Mimin, A., Yamin, B.M., Ng, S.W., Bis[di-2-pyridyl(hydroxy) ethanolato- k^3O,N,N] iron(III) tetrafluoroboratetrihydrate. Acta Cryst. E61, m387-388, 2005.
- [2] Plaul, D., Eike, T., Spielberg, Z., 2,6-Bis(pyrazol-3-yl) pyridine as Meridional Capping Ligand: Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the First Corresponding Hexanuclear Iron(III) Complex. Anorg. Allg. Chem. 636, 1268-1274, 2010.
- [3] Rapenne, G., Synthesis of Substituted Indazoles and Their Corresponding Tris(indazolyl) borate Tripodal Ligands as Key Building Blocks for Molecular. Inorg. Chim. Acta. 362, 4276-4283, 2009.
- [4] Kabak, M., X-Işınları Kristalografisi. 13-22. Bıçaklar Kitabevi, ANKARA, 2004.
- [5] Greuel, M.G., Crystals and mathematics, A Focus on Crystallography, Karlsruhe, 2014.
- [6] Durlu, T.N., Katıhal Fiziğine Giriş, s.7, Set Ofset Ltd., Ankara, 1992.
- [7] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics. 21-22., 6th Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
- [8] Gökçe G., Katıhal Fiziği I, http://kisi.deu.edu.tr/aytac.gokce/SSP_1.pdf (Erişim tarihi : 18/04/2016)
- [9] Anonim, <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php> (Erişim tarihi: 18/04/2016)
- [10] Arslan, B., Kazak, C., Kahveci, B., Açar, E. & Şaşmaz, S. Acta Cryst. , 2004.

[11] Gündüz E., Modern Fiziğe Giriş, ISBN 975_483_162_9 Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova İzmir, 1989.

[12] Anonim, http://www.academia.edu/2579318/X-ışınları_Kristalografisi (Erişim tarihi :16/04/2017)

[13] G. Özdemir, 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. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2005.

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

[15] Dikici, M., Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 1993.

[16] Taylor, J.R., Zafaritos, C.D., Çeviren: Karaoğlu, B., Mordern Fizik, Arte Güven Yayınları, İstanbul, 1996.

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

[18] Ladd, M.F.C., Structure And Bonding In Solid State Chemistry, Ellis Horwood Publications, Chichester, 1979.

[19] M. Taşdemir, Toz Kristal Sistemlerde Rietveld Analizinin Gsas Paket Programında Bazı Teorik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi. Balıkesir, 2008.

[20] Güneş B., Kristalografi Ders Notları. <http://bilalgunes.com> (Erişim tarihi : 22/04/2016)

- [21] S. Köktaş, Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Biçimsel İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2009.
- [22] Giacoyazzo, C. Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. &Catti, M., Fundamentals of Crystallography, Oxford Universty, Oxford, 2002.
- [23] Sheldrick, G.M., SHELXXS-97- Program for The Refinement of Crystal structures, Univ. Of Göttingen, Germany, 1997.
- [24] G. İlgü, Tek Kristal X-Işınları yöntemi ile $C_{21}H_{19}N_3OS$, $C_{17}H_{22}N_2S$ ve $C_{19}H_{25}N_3O$ Kristallerinin yapısı. Yüksek lisans Tezi. 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2012.
- [25] Ahmadi, R.,Kalateh, K., Ebadi, A., Amani, V. &Khavasi, H. R., (Acta Cryst. E64, m1266, 2008.
- [26] Çelik, Ö., İde, S., Kurt, M. & Yurdakul, S., ActaCryst. E60, m1134– m1136. 2004.
- [27] Cui, Y.,Long, D., Chen, W. &Huang, J., ActaCryst. C54, 1605–1607, 1998.
- [28] Gruia, L. M., Rochon, F. D. &Beauchamp, A. L., Inorg. Chim. Acta, 360, 1825–1840, 2007.
- [29] Khoshtarki Z., Ebadi A., Alizadeh R.,Ahmadi R. And Amani V., Acta Cryst., E65,739-740, 2009.
- [30] Khalighi A., Ahmadi R., Amani V.and Khavasi H. R., ActaCryst., E64,1211-1212, 2008.
- [31] Masood A., Khan A and Dennis G. Tuck, Acta Cryst. C40, 60-62, 1984.