

## ÖZET

### Co VE Fe İÇERİKLİ METAL ORGANİK TEK KRİSTALLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPILARININ ANALİZİ VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KILIÇ, Esra

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI

Şubat 2016, 79 sayfa

Bu çalışmada, 1,10 phenanthroline monohydrate ligandı ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) ile; cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate [ $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] ve Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate [ $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] bileşikleri ayrı ayrı reaksiyona sokularak, yeni tek kristaller elde edildi. Elde edilen  $Co[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 \cdot 2H_2O$  ve  $Fe[C_{12}H_8N_2]_3[BF_4]_3 \cdot 2H_2O$  tek kristallere ait kırınım şiddet verileri, tek kristal difraktometresi ile toplatıldı. Toplanan kırınım şiddet verileri girdi olarak kullanılarak SHELXS-97 ve SHELXL-97 gibi bilgisayar programları kullanılarak kristal yapıları çözülmüş ve en küçük kareler gibi metotlarla arıtılmıştır. Arıtılan kristal yapıya ait, birim hücre parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlemsel olup olmadığı gibi veriler değerlendirilmiştir. Ayrıca bu tek kristallerin manyetik alınganlık ölçümleri yapılarak manyetik özellikleri de incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kristal yapı, manyetik özellik, kırınım şiddeti, bağ uzunluğu, SHELXS-97, SHELXL-97

## ABSTRACT

### SYNTHESIS CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS AND INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF FE AND CO BASED METAL ORGANIC SINGLE CRYSTALS

KILIÇ, Esra

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nermin KAHVECİ YAĞCI

February 2016, 79 pages

In this study, new single crystals  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  have been synthesized by chemical reactions of ligand 1,10 phenanthroline monohydrate ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) with cobalt (II) tetrafluoroborate hexahydrate  $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  and Iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate  $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  respectively. Crystal diffraction intensities of these structures have been collected by single crystal diffractometer. Crystal has been solved and refined by using the computer programmes SHELXS-97 and SHELXL-97 whereby the collected diffraction intensities data. The coordinates of atoms, cell parameters, bond lengths, bond angles, thermal parameters and distances between the planes have been calculated. Finally, the magnetic properties of these crystals have been investigated.

**Key Words:** Crystal structure, magnetic properties, diffraction intensity, bond length, SHELXS 97, SHELXL -97

Sevgili Anneme,



## TEŞEKKÜR

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

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

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi 2012/20 ve 2013/31 numaralı BAB projeleri tarafından desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iv
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	v
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	x
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	3
2.1. Kristaller ve Kristal Yapı .....	3
2.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri .....	5
2.3. Kristal Yapı Çeşitleri .....	8
2.3.1. Monoklinik Yapılar .....	8
2.3.2. İzometrik Yapılar .....	9
2.3.3. Triklirik Yapılar .....	10
2.3.4. Trigonal Yapılar .....	11
2.3.5. Tetragonal Yapılar .....	11
2.3.6. Ortorombik Yapılar .....	12
2.3.7. Hekzogonal yapılar .....	13
2.4. X-Işınları .....	14
2.4.1. Elektromagnetik Spektrumda X-Işınlarının Yeri .....	15
2.4.2. X-Işınlarının Elde Edilmesi .....	17
2.4.3. Sürekli Spektrum .....	18
2.4.4. Karakteristik Spektrum .....	20
2.4.5. X-Işınlarının Soğurulması .....	22
2.4.6. X-Işınlarının Süzülmesi .....	24
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	26
3.1. Kristal Yapı Analizi .....	26

3.1.1. SHELXS97 ile Kristal Yapı Çözümü.....	26
3.1.1.1. ‘Dosyaismi.HKL’ Dosyası ve İçeriği.....	27
3.1.1.2. ‘Dosyaismi.INS’ Dosyası ve İçeriği.....	27
3.1.2. SHELXL97 ile Kristal Yapı Arıtımı.....	32
3.1.3. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri.....	33
3.1.4. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri.....	34
3.2. Manyetik Alınganlık.....	35
3.2.1. Diamanyetizma.....	36
3.2.2. Paramanyetizma.....	37
3.2.3. Ferromanyetizma.....	39
3.2.4. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Yöntemi.....	42
3.2.5. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Sistemi.....	43
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>46</b>
4.1. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristal Üzerine Çalışmalar.....	46
4.1.1. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin Sentezi.....	46
4.1.2. Sentezlenen Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin X-Işınları Tek Kristali Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması.....	46
4.1.3. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin Toplanan Veriler.....	48
4.1.4. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	49
4.1.5. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Yapı Arıtımı .....	51
4.1.6. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Yapı Analizi Sonuçları.....	53
4.2. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristal Üzerine Çalışmalar .....	59
4.2.1. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Sentezi .....	59
4.2.2. Sentezlenen Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristal Difraktometresinde Kırınım şiddet verilerinin toplanması.....	59
4.2.3. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin Toplanan veriler.....	61
4.2.4. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristal Yapısının Çözümü.....	61
4.2.5. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin Yapı Arıtımı.....	63
4.2.6. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristal Yapı Analiz Sonuçları.....	65
4.3. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O ve Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristallerin Manyetik Alınganlık Ölçümleri.....	71
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>73</b>

5.1. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar.....	73
5.2. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar.....	73
5.3. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Manyetik Alınganlık Ölçüm Sonuçları.....	74
<b>KAYNAKLAR</b> .....	76



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristal Örgü Örneği.....	4
2.2. Üç Boyutlu Kafes Yapıda Birim Hücrenin Gösterimi.....	4
2.3. Birim Hücrede Eksen ve Açılar.....	5
2.4. Yedi farklı Kristal Yapısı İçin 14 Adet Bravais Kafesleri.....	6
2.5. Birim Hücrenin; Sırasıyla Basit, Hacim Merkezli ve Yüzey Merkezli Yapısının Gösterimi.....	7
2.6. Hacim Merkezli Birim Hücrenin Doluluk Oranı.....	7
2.7. Monoklinik Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	8
2.8. İzometrik Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	9
2.9. Triklinik Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	10
2.10. Trigonal Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	11
2.11. Tetragonal Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	12
2.12. Ortorombik Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	13
2.13. Hekzagonal Yapılarda Birim Hücre Özellikleri.....	14
2.14. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri.....	15
2.15. Elektronun Yavaşlaması İle X-Işınının Elde Edilmesi.....	16
2.16. Flamanlı Kapalı X-Işını Tüpünün Kesiti.....	17
2.17. 35 kV da Molibdenin Karakteristik Spektrumu.....	19
2.18. Karakteristik X-Işınları Elde Edilmesi.....	21
2.19. Dalga Boyuyla Birlikte Kütle Soğurma Katsayısının Değişimi.....	23
2.20. Bakır Radyasyonu Spektrumunun Bir Nikel Süzgeçten (a) Geçmeden, (b) Geçtikten Sonraki Durumlarının Mukayesesi.....	24
3.1. Maddelerin Manyetik Momentlerinin Dizilimi.....	40
3.2. Ferromanyetik Malzemeler Üzerindeki Mıknatıslanmanın Curie-Weiss Yasası İle Karsılaştırılması.....	41
3.3. Mıknatıslanmanın Curie Sıcaklığına Bağlı Olan Değişimi Sırasında Ferromanyetik Fazdan Paramanyetik Faza Geçişi.....	42
3.4. Birincil ve İkincil Bobin Sistemi.....	43
3.5. Bobin Sisteminin Şematik Gösterimi.....	43



3.6. AC Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi (Ankara Üniversitesi).....	44
3.7. AC Alınganlık Ölçüm Sisteminin Şematik gösterimi.....	45
4.1. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünümü).....	57
4.2. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünümü).....	57
4.3. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü).....	58
4.4. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü).....	58
4.5. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm).....	69
4.6. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm).....	69
4.7. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm).....	70
4.8. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü).....	70
4.9. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin AC Ölçüm Grafiği.....	71
4.10. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin AC Ölçüm Grafiği.....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. “dosyaismi.HKL” Örnek Dosya İçeriği.....	27
3.2. SHELXS öncesi, “dosyaismi.INS” içeriği.....	29
3.3. SHELXS-97 Sonrası “dosyaismi.RES” İçeriği.....	31
4.1. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin Verileri.....	47
4.2. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å <sup>3</sup> ).....	48
4.3. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği.....	50
4.4. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği.....	52
4.5.a. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Verileri.....	53
4.5.b. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Veri Bilgileri.....	54
4.6.Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları.....	55
4.7. Co[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açıları ve Standart sapmaları.....	56
4.8. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Verileri.....	60
4.9. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları.....	61
4.10. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği.....	62
4.11. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği.....	64
4.12.a. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Verileri.....	66
4.12.b. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Sonuç Veri Bilgileri.....	66
4.13. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları.....	67
4.14. Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılıları ve Standart Sapmaları.....	67

## SİMGELER DİZİNİ

$h$	Planck Sabiti
$\nu$	Işığın Frekansı
$\lambda$	Işığın Dalga Boyu
$c$	Işık Hızı
$e$	Elektronun Yüğü
$M$	Mıknatıslanma
$B$	Manyetik Alan
$\mu$	Manyetik Moment
$n$	Atom Sayısı
$\mu_0$	Boşluğun Geçirgenlik Değeri
$\chi$	Manyetik Alınganlık
$B_0$	Dış Manyetik Alan
$r$	Atomik Yarıçap
$L(x)$	Langevin Fonksiyonu
$C$	Curie Katsayısı
$T$	Sıcaklık
$T_c$	Curie Sıcaklığı
$Z$	Atom Numarası
$I$	Akım
$m_e$	Elektronun Kütlesi

# 1.GİRİŞ

## 1.1. Çalışmanın Kapsamı ve Amacı

Bu tez çalışmamızda ilk amacımız kobalt ve demir içerikli yeni tek kristal sentezlemektir. Bu yapıları meydana getirebilmek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Literatürde yer alan en yaygın ve ucuz yöntem olan sulu kimyasal reaksiyon yöntemi uygulanacaktır [1-3]. Bunun için izlenecek yol 1,10 phenanthroline monohydrate ( $C_{12}H_8N_2$ ) ligantını; cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate [ $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] ve Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate [ $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] bileşikleri ile ortak çözücülerinde uygun şartlar altında birlikte ideal oranlarda kimyasal reaksiyona sokarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi sağlamaktır. Elde edilen sıvı çözelti süzöldükten sonra yine oda şartlarında soğumaya bırakılarak kristallenmeye çalışıldı.

Reaksiyonların gerçekleştirileceği ortamlar oda şartları olarak nitelendirilen yaklaşık  $298 \text{ }^{\circ}K$  ve 1 Atmosfer basınç (vakumsuz ortam) olarak alınacaktır. Üretilen kristaller orijinal kristaller olacaktır. Farklı ölçümler için kristallerin belirli bir boyuta kadar büyütülmesi de gerekmektedir. Bu kristallere ait özelliklerin belirlenmesinde kullanılacak olan yöntemlere uygun boyutlara ulaşabilmek için, tek kristallerde çeşitli büyütme işlemleri uygulanır. En yaygın ve ucuz metot yavaş buharlaştırma metodudur. Bu metotta, sıvı çözelti kontrollü olarak oda sıcaklığında yavaş buharlaştırılarak kristal boyutları büyütülür. Yavaş buharlaştırma yöntemi ile kristal büyütmede en önemli etken dış ortamdan mümkün olduğu kadar sıvı çözeltinin etkilenmemesini sağlamaktır.

Sentezlenen ve uygun boyutlara kadar büyütülen bu kristalin yapısı kırınım şiddet verileri X-Işımları tek kristal difraktometresi ile toplanacak ve SHELXS-97 – SHELXL97 bilgisayar programları ile yapısı aydınlatılacaktır. Bu kristale ait birim hücre parametreleri, atomlar arası uzaklıklar ve bağ açıları, atomların konumları, ısısal titreşim değerleri, geometrik özellikleri elde edilecektir.

Elde edilen kristallerin yapıları incelendiğinde; Co (kobalt) ve Fe (demir) atomunun genellikle 6'lı bağ yaptığı bilinmektedir [4].

Bu çalışmada ligand olarak kullanılmış olan 1,10 phenanthroline monohydrate ( $C_{12}H_8N_2$ ) maddesi özellikle kobalt (Co) ve demir (Fe) ile hızlı reaksiyona girdiği için tercih edilmiştir.

Bu tez çalışmada; yeni ve orijinal kobalt (Co) içerikli  $Co[(C_{12}H_8N_2)]_3[BF_4]_3 \cdot 2H_2O$  ve demir (Fe) içerikli  $Fe[(C_{12}H_8N_2)]_3[BF_4]_3 \cdot 2H_2O$  tek kristallerin sentezinin yanı sıra manyetik özellikler de incelenmiştir.



## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kristaller ve Kristal Yapı

Katı cisimler, amorf ve kristal olmak üzere doğada iki şekilde bulunurlar. Kristalin yapısında atomlar düzenli olarak dizilirler ve temel niteliği ise tekrarlılıktır. Yapıda ise atomlar düzensiz ve rastgele dağılmışlardır.

İlk olarak yunanlılarca cisimlerin kristal yapısı, kar tanelerinde ve buzda görüldüğünde buza kristal (crystal) adı verilmiştir. Kristal sözcüğü daha sonra kuvars için kullanılmıştır. Düzgün yüzeyli maddelerin kullanılışı arttıkça ortak yanları dikkati çekmiş, bunların hepsine kristal denmiştir. Kristallerin belli açılarla birbirine bağlı düzgün dış yüzeyleri vardır.

Bir kristal ideal olarak kendisini periyodik olarak üç boyutta tekrar eden atom ve atom grupların düzenlenişine denir [5].

Basit kristallerde (bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metal) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak, en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir. Tüm kristallerin yapısı örgü olarak tanımlanabilir. Bu örgüde düğüm noktalarında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur [6].

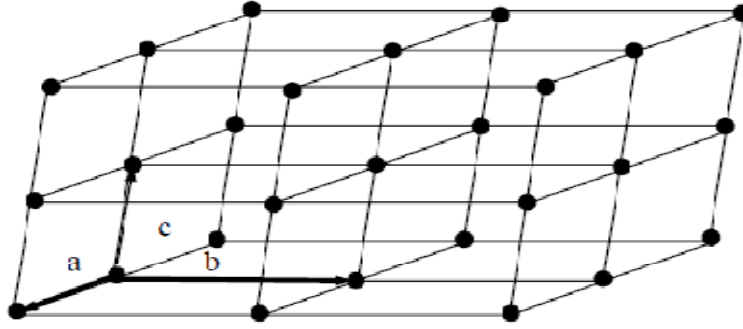
Örgüyü oluşturan tüm noktalarının çevresinde ki düzen ile diğer noktalarının çevresinde ki düzen ile aynıdır. Örgüdeki atomların konumlarını belirlemek için, koordinat başlangıcı olarak özdeş örgü noktasından birisi seçilir.

Daha sonra ise seçilen koordinat başlangıcından çıkan, aynı doğrultu üzerinde bulunmayan üç komşu örgü noktasına giden **a**, **b** ve **c** örgü öteleme vektörleri tespit edilir.

Bu vektörler kullanılarak herhangi bir örgü noktasının yeri (2.1) eşitliğindeki

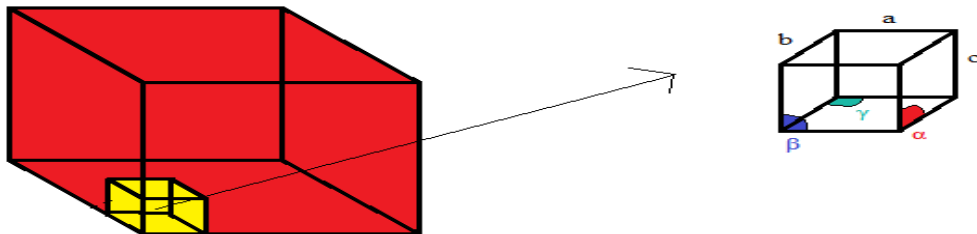
$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

yer vektörü ile gösterilir.



Şekil 2.1. Kristal Örgü örneği

Bu tür vektörlerle örgü üzerindeki herhangi iki nokta birbirine ötelenebilir ve burada  $u, v$  ve  $w$  tamsayı olan değerlerini alır. Şekil 2.1 de görülen ve eşitliğinde belirlenen  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ve  $\mathbf{c}$  örgü öteleme vektörleri tarafından paralel yüzlüye "birim hücre" denir. Eğer bir birim hücre bütün öteleme vektörleri doğrultularında periyodik olarak ötelenirse, kristal oluşur [7].

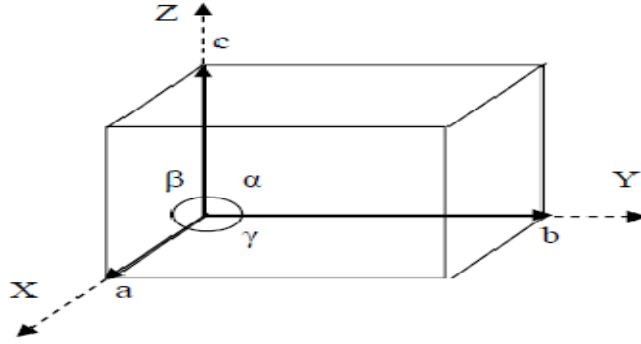


Şekil 2.2. Üç boyutlu kafes yapıda birim hücrenin gösterimi

## 2.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

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 belli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar [8].

Şekil 2.3 de görülen birim hücrenin açıları ve eksen uzunlukları değiştirilerek toplam yedi kristal sistemi meydana getirilebilir.



Şekil 2.3. Birim hücrede eksen ve açılar

a,b,c uzunlukları ve doğrultular arasındaki  $\alpha, \gamma, \beta$  açıları üç doğrultuda birim hücreyi tanımlar. a,b ve c birim hücrenin kenarları ise  $b \wedge c = \alpha$ ,  $a \wedge c = \beta$  ve  $a \wedge b = \gamma$  açıları olarak gösterilir [9]. Bu değerlerin değişimine bağlı olarak birim hücre ve kristal kafes değişiklik gösterir. Farklı değerlere bağlı olarak temel yedi adet kristal yapısı vardır.

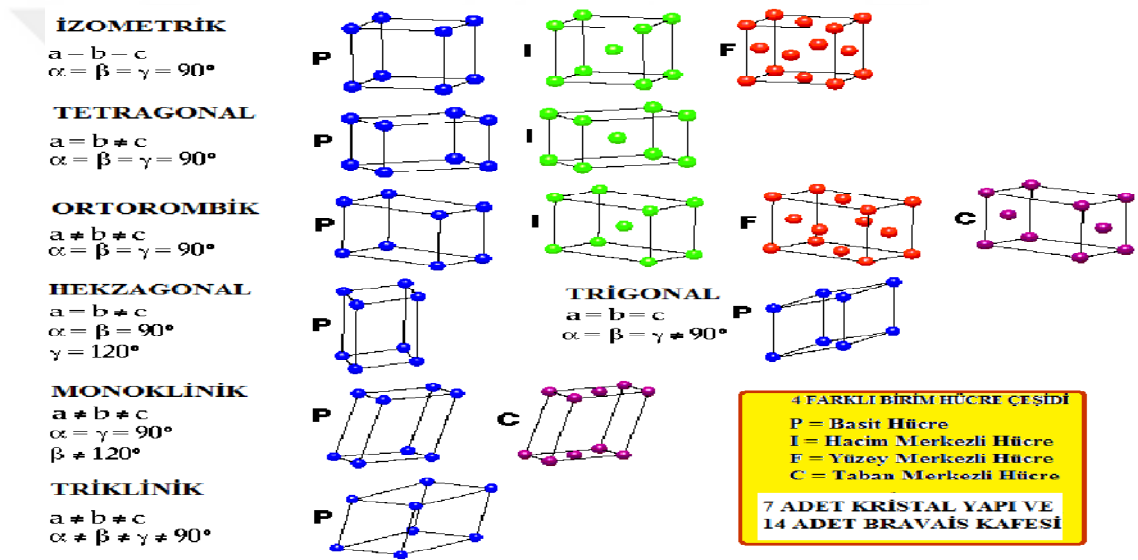
Bir birim hücrede, atomlar sadece köşelerde yer alıyorsa basit (primitive) birim hücre, köşelerle birlikte, hücrenin merkezinde bulunan bir atom varsa bu hücreye hacim merkezli (body centered) birim hücre denir. Eğer birim hücrenin köşeleri ile beraber yüzeylerinde de bir atom var ise bu bir yüzey merkezli (face centered) birim hücre olarak adlandırılır. Bunlara ek olarak köşelerle birlikte karşılıklı iki yüzeyde atomlar varsa birim hücre taban merkezli (side centered) birim hücre olarak nitelendirilir [10].



Yedi ayrı kristal yapıda 7 adet basit (hepsinde), 3 adet hacim merkezli (Kübik, Tetragonal, Ortorombik), 2 adet yüzey merkezli (Kübik, Ortorombik), 2 adet taban merkezli (Ortorombik, Monoklinik) birim hücrede 14 adet kristal kafes vardır. Bunlar ilk olarak 1850 yılında Bravais tarafından keşfedilmiştir.

Bravais Kafesleri olarak adlandırılmıştır [9]. 7 farklı kristal yapının, 14 adet Bravais Kafesleri şekil 2.4 de gösterilmiştir.

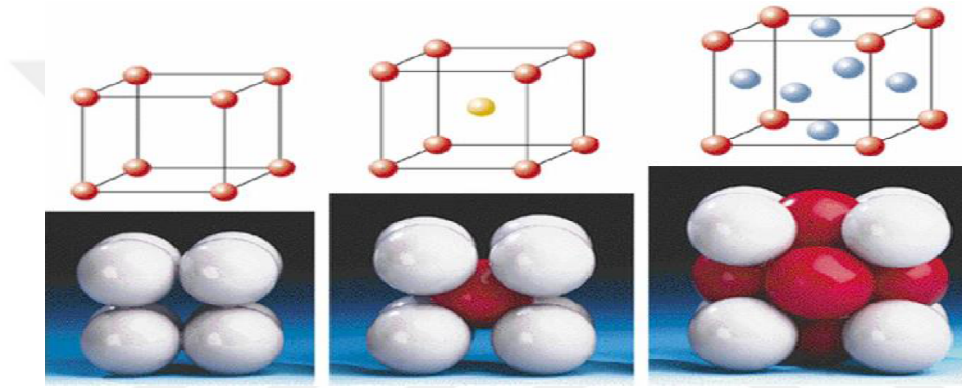
**Şekil 2.4.** Yedi farklı Kristal Yapısı İçin 14 Adet Bravais Kafesleri



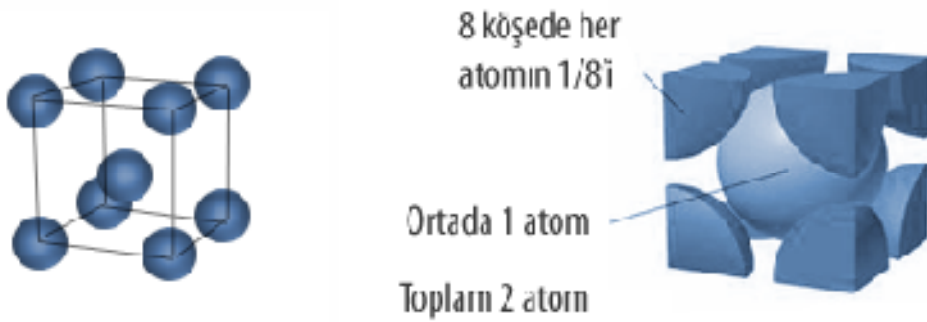
Birim hücrenin doluluk oranını tanımlarken içinde bulundurduğu atom miktarına o hücrenin doluluk oranı denir. Birim hücrelerin üç boyutlu olarak tekrarlanmasıyla kristaller oluşur. Bundan dolayı birim hücrenin köşelerinde ve yüzeylerinde bulunan atomlar, bitişik diğer birim hücre ile ortak olarak kullanılırlar. Dolayısıyla birim hücrenin doluluk oranını hesaplarken basit birim hücre için köşelerdeki atomlar diğer 8 adet birim hücre ile ortak kullanıldığından her bir birim hücresi köşedeki bir atomun yalnızca 1/8' ini, 8 ayrı köşede ihtiva ederek ( $1/8 \times 8 = 1$ ) toplam 1 atom mevcut olur. Aynı şekilde yüzey merkezli birim hücrelerde yüzeylerde bulunan atomlarda iki birim hücresiyle ortak kullanılır.

Her bir hücre bir atomun  $1/2$ ' sini, 6 farklı yüzey için ihtiva ederek ( $1/2 \times 6 = 3$ ) toplam 3 atom ve köşelerde de 1 atom olacak şekilde toplam 4 atom bulunur. Eğer hacim merkezli ise köşelerden ayrı merkezinde de bir atom bulunur. Bu hücre ise bu atomun tamamını kapsar.

Bu durumda köşelerde 1 atom ve merkezde de 1 atom bulundurulur. Toplam da 2 atom ihtiva eder [11]. Atomların birim hücre tarafından kullanılması Şekil 2.5 de gösterilmiştir.



**Şekil 2.5.** Birim hücrenin; sırasıyla basit, hacim merkezli ve yüzey merkezli yapısının Gösterimi.

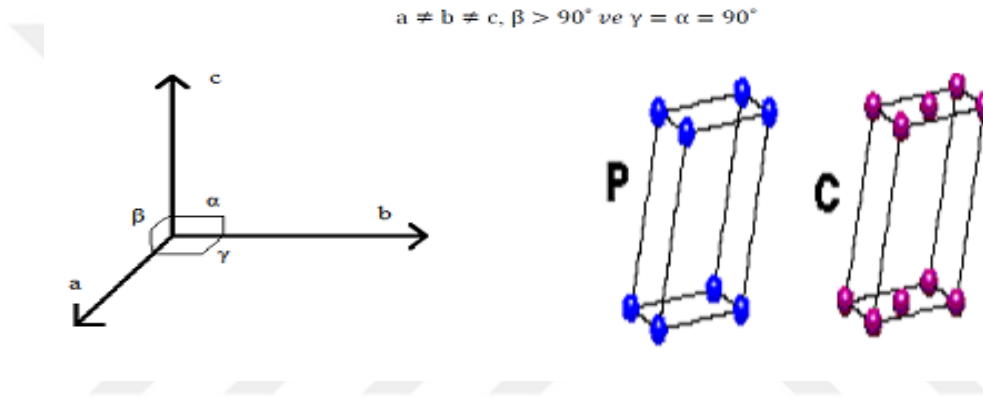


**Şekil 2.6.** Hacim merkezli birim hücrenin doluluk oranı

## 2.3. Kristal Yapı Çeşitleri

### 2.3.1. Monoklinik Yapılar

Paralel kenar tabanlı eğik dikdörtgen prizma şeklindedir. a, b, c prizmanın kenarlarının üçü de farklı boyuttur ve c eksenine yataya eğik konumdadır. Bu yapıya sahip minerallere mika, ojit, jips gibi örnekler verilebilir [11]. Element olarak ise bizmut, oksijen, selenyum, flor örnek gösterilebilir.



Şekil 2.7. Monoklinik yapılarda birim hücre özellikleri

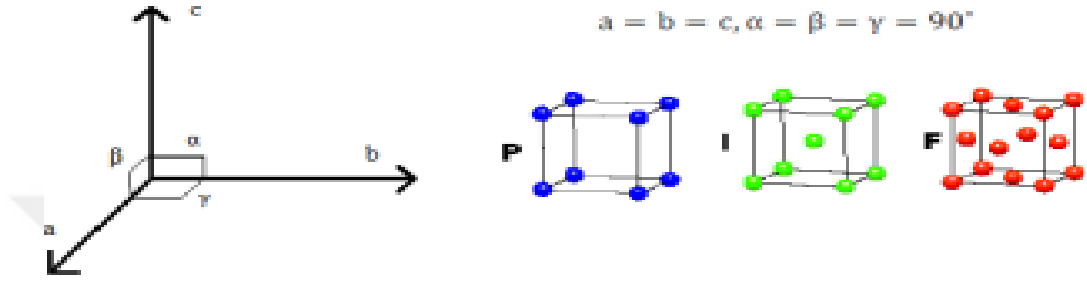
Burada doluluk oranı 8 atom için ( $1/8 \times 8$ ) ve tabanlardaki 2 atom için ( $1/2 \times 2$ ) olacak şekilde maksimum taban merkezli birim hücrelerde toplam 2 atom olarak belirlenebilir. Basit birim hücre yapısında ise sadece 1 atom bulundurlar. Bir monoklinik kristal yapıdaki birim hücrenin hacmi açısal değerler ile uzunluklar göz önünde bulundurularak paralelkenar olarak ele alınırsa;

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta \quad (2.2)$$

şeklinde hesaplanır.

### 2.3.2. İzometrik Yapılar

Birim hücre küp şeklindedir. Bütün eksenler birbirine dik ve boyutları eşittir. Manyetit, pirit, elmas gibi mineraller örnek verilebilir [9]. Örnek elementler ise potasyum, demir, nikel, bakır, gümüş vs. verilebilir.



**Şekil 2.8.** İzometrik yapılarda birim hücre özellikleri

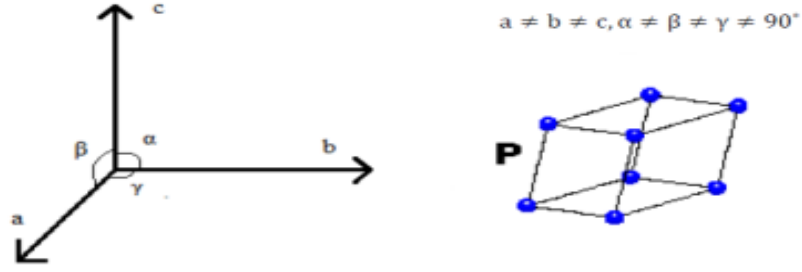
İzometrik (kübik) kristal yapılara ait basit, hacim merkezli ve yüzey merkezli olmak üzere üç farklı bravais kafesi mevcuttur. Basit kafes için atom sayısı 1 atom, hacim merkezli kafes için 2 ve yüzey merkezli kafes için 4 atom olarak hesaplanır. İzometrik yapılarda hücre eksenleri arasındaki açılar  $90^\circ$  olduğundan hacim  $V = a \cdot b \cdot c$  ve  $a = b = c$  olduğundan;

$$V = a^3 \quad (2.3)$$

şeklinde verilir.

### 2.3.3. Triklinik Yapılar

Bu yapılarda birim hücre paralel kenar tabanlı eğik prizma şeklindedir. Tüm eksenler farklı uzunluklara sahip, aralarındaki açılar  $90^\circ$ 'den ve birbirlerinden farklıdır. Triklinik yapıya sahip minerallere rodonit, dioptas, ditsen, kaolin, plajioklas örnek gösterilebilir [11]. Aynı zamanda fosfor da triklinik yapıya sahip tek elementtir.



Şekil 2.9. Triklinik yapılarda birim hücre özellikleri

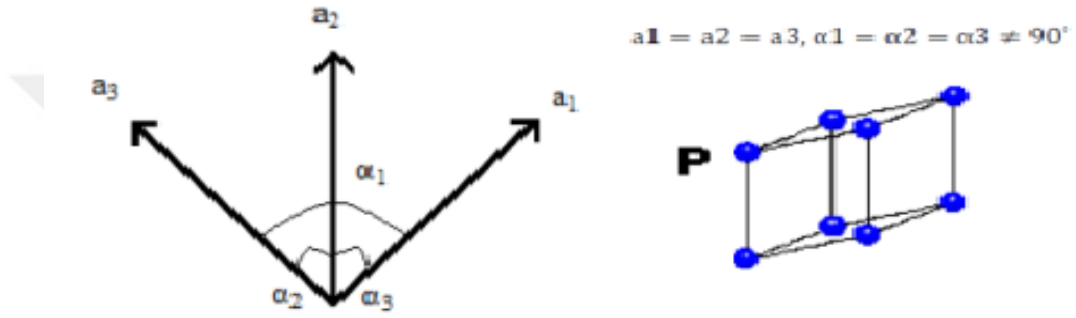
Triklinik kristal sistemde yalnızca basit bravais kafesi şekli vardır. Hücrede bulunan atom sayısı buna bağlı olarak birdir. Triklinik yapıda birim hücre hacmi, açılıarı  $90^\circ$ 'den farklı paralelkenar gibi düşünülürse,

$$V = a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile bulunur.

### 2.3.4. Trigonal Yapılar

Üç eksenin değerlerine göre bu tür yapılarda özel bir sistem vardır. Trigonal yapılarda birim hücresi eşkenar dörtgen yüzeylidir. Üç kenar uzunlukları ile aralarındaki açılar birbirine eşittir ve açılar  $90^\circ$ ' den farklıdır [9]. Boron, arsenik, antimon, telleryum, samaryum ve civa bu tip yapılara sahip elementler olarak örnek verilebilir.



Şekil 2.10. Trigonal yapılarda birim hücre özellikleri

Trigonal yapılar yalnızca basit kafesler şeklinde bulunurlar. Mevcut olan atom sayısı ise bir birim hücrede 1 atom kadardır. Trigonal kristal yapılu bir birim hücrenin hacmi;

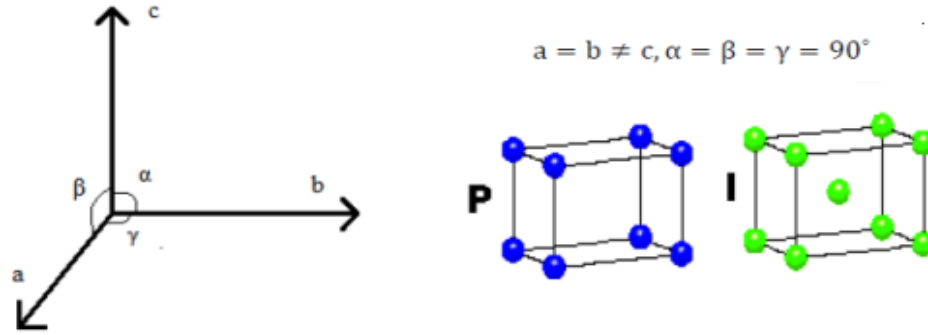
$$V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha} \quad (2.5)$$

formülle hesaplanır.

### 2.3.5. Tetragonal Yapılar

Kare tabanlı dik prizma şeklindedir. Yatay eksenleri (a ve b) birbirine eşit ve düşey eksen (c) bunlardan farklıdır. Eksenlerin üçü de birbirine diktir [9]. Bu özelliklerin

bulunulduğu bazı mineraller mellit, rutil, lösit, apofillit; elementler ise indiyum, tin ve protaktinyumdur.



**Şekil 2.11.** Tetragonal yapılarda birim hücre özellikleri

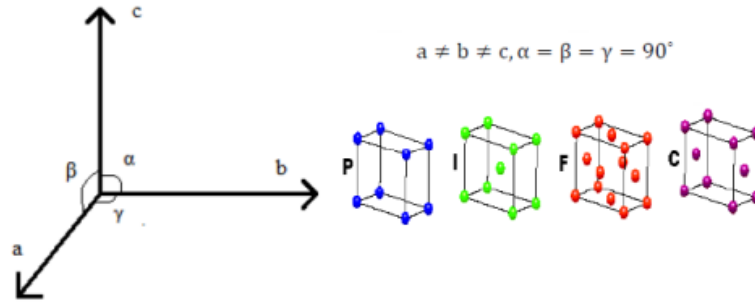
Tetragonal sistemler basit ve hacim merkezli kafesler halinde oluşum gösterirler ve basit kafesler için 1 atom, hacim merkezli kafesler için 2 atom içerecek şekildedir. Tetragonal yapıdaki birim hücrenin kenarlar arasındaki açılar  $90^\circ$  olduğundan hacim hesaplaması  $V=a.b.c$  ve  $a=b$  olduğunda;

$$V=a^2c \quad (2.6)$$

ile verilir.

### 2.3.6. Ortorombik Yapılar

Ortorombik yapılar dikdörtgen tabanlı dik prizma halinde birim hücrelerin birleşimi ile meydana gelir. Eksenlerin üçü de birbirine dik ancak farklı uzunluklardadır [9]. Olivin, aragonit, topaz, seruzit, barit gibi mineraller ve klor, sülfür, galyum, brom, iyot, uranyum, neptünyum gibi elementler örnek verilebilir.



**Şekil 2.12.** Ortorombik yapılarda birim hücre özellikleri

Ortorombik yapılarda dört farklı kafes türünde bulunurlar. Bunlar basit kafes (1 atom bulunur), taban merkezli kafes (2 atom bulunur), hacim merkezli kafes (2 atom bulunur), yüzey merkezli kafeslerdir (4 atom bulunur). Birim hücre hacmi kenarlar arasındaki açılar  $90^\circ$  olduğundan;

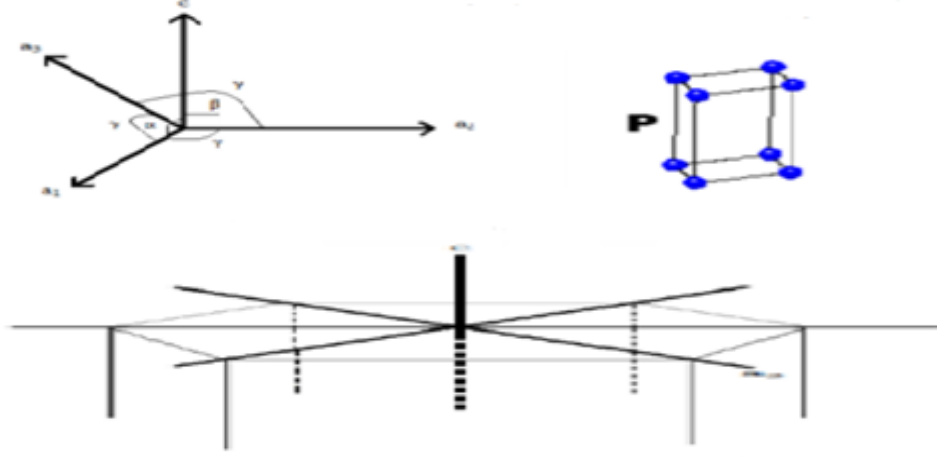
$$V=a.b.c \quad (2.7)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

### 2.3.7. Hekzagonal Yapılar

Bu tür yapılarda altıgen tabanlı dik prizma şeklinde birim hücreler bulunur. Yatayda üç eksen bulunur ve eksenlerin arasındaki açılar ve uzunlukları birbirine eşittir. Dikey eksen ise yatay eksenlerden farklı uzunluktadır. Yatay eksenlerle arasındaki açı  $120^\circ$  dır. Bu yapılara örnek mineraller beril, apatit, siderit ve grafit, bazı elementler ise titanyum, kobalt, seryum, terbiyum, osmiyumdur [11].





**Şekil 2.13.** Hekzagonal yapılarda birim hücre özellikleri

Bu yapıda yalnızca basit kafes örgüsü vardır ve diğer yapılardan farklı olarak köşelerde bulunan atomlar 8 farklı hücre tarafından değil, 6 farklı hücre tarafından kullanılacağından ve köşe sayısı 12 olduğundan köşelerdeki atomların birim hücrenin doluluk oranına etkisi  $\frac{1}{6} * 12 = 2$  şeklinde olacaktır.

Diğer taraftan tabanlardaki  $\frac{1}{2}$  oranında iki atomda doluluk oranına 1 atom katkıda bulunur ve merkezinde de 3 atom vardır. Sonuç olarak doluluk oranı 6 atomdur. Hekzagonal yapıya sahip birim hücrenin hacmi altıgen prizma olarak kabul edilerek;

$$V = \frac{6a^2c\sqrt{3}}{4} \quad (2.8)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

#### 2.4. X- Işınları

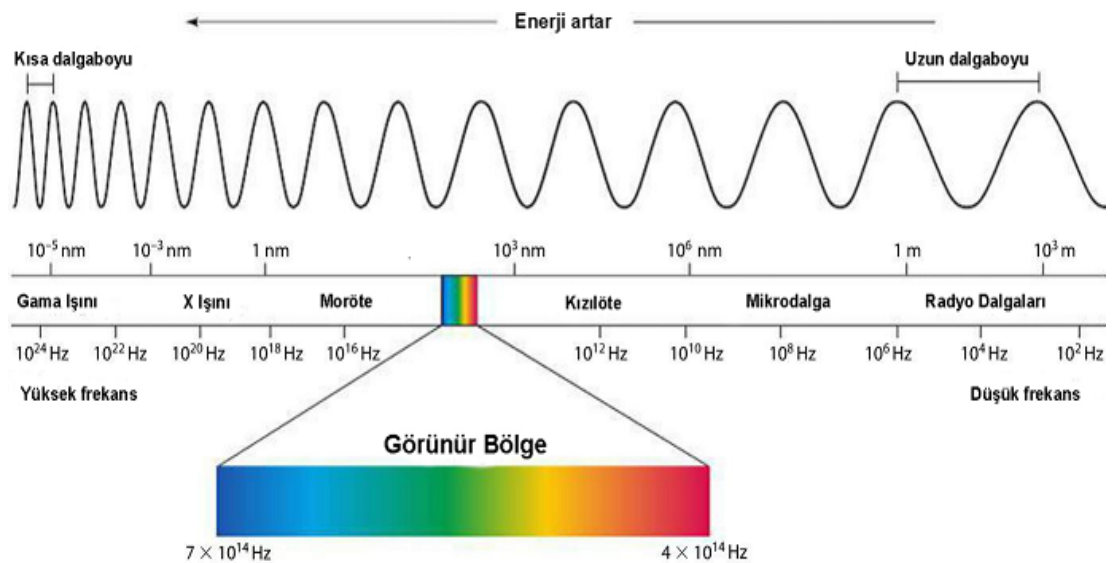
1895’de Alman fizikçisi Röntgen tarafından x-ışınları keşfedilmiştir. Doğası bilinmediğinden de bu isim verilmiştir ve bu ışınlar görülmez cinstendir. Bu ışınlar doğru çizgiler boyunca yayılıyor, fotoğraf plağın ışığın etkilediği şekilde etkiliyor. Diğer taraftan da saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebiliyor [12].

X-ışını  $0,1-100\text{\AA}$  arasındaki dalga boylarındaki elektromanyetik ışınları tanımlamakta kullanılır. X-ışını, ultraviyole ışınından daha kısa ve gama ışınından daha uzundur. X-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklıkla aynı mertebede olduğundan dolayı bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yoludur. Max Von Laue 1912 yılında kristal bir numunenin x-ışınlarını kırarak dağıtacağını düşünmüş ve gerçekten de olayın böyle olduğunu kanıtlamıştır. Bundan kısa bir süre sonra da W. L. Bragg basit bir geometrik yorum yaparak kırınım açısı ile düzlemler arasındaki ilişkinin daha kolay anlaşılmasını sağlamıştır. Bundan dolayı x-ışınları cisimlerin iç yapısını araştırmak isteyen fizikçiler ve mühendisler tarafından kullanılmaya başlanmıştır [9].

#### 2.4.1. Elektromagnetik Spektrumda X-ışınlarının Yeri

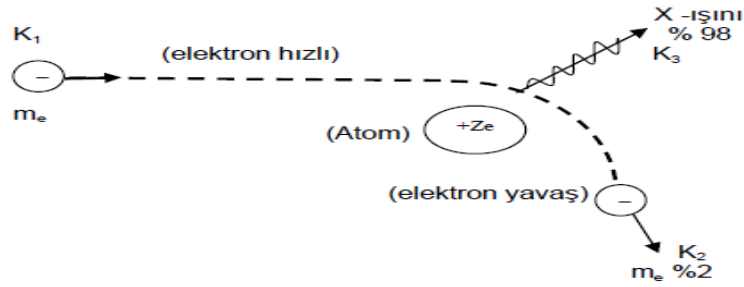
İvmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışıp yavaşlaması ile bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu Elektromagnetik ışınlardır.  $\gamma$ -ışınları ile ultraviyole (mor ötesi) bölge arasında kalırlar. X ışını dalga boyu büyük ve dalga boyu küçük olarak ikiye ayrılır [5].

Şekil 2.14. Elektromagnetik Spektrum Bölgeleri



Bu spektrum, geniş bir dalga boyu ve enerji aralığını kapsar. Şekil 2.14 de bu spektrumun önemli bölgeleri tanımlanmıştır. Görüldüğü üzere tabloda logaritmik ölçek kullanılmıştır ve gözle algılanabilen kısım çok dar bir bölgedir. Hem de her bir spektrum bölgesinde kullanılan yöntem isimleriyle her bölgede ışımının absorpsiyonu veya emisyonundan sorumlu moleküler veya atomik geçişler de belirtilmiştir [13].

X-ışını, hızlandırılmış elektronları ağır atom çekirdekleri yanından geçerken yavaşlayarak enerjisinin bir kısmını X-ışınına dönüştürmesi ile oluşur (Şekil 2.15).



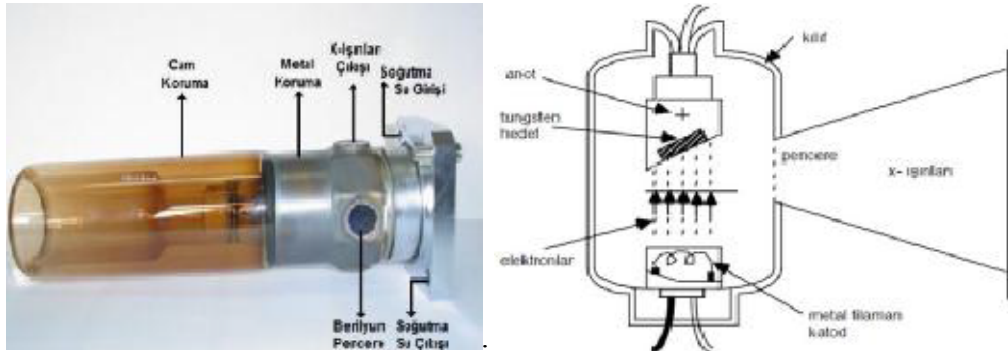
**Şekil 2.15.** Elektronun Yavaşlaması İle X-ışınının Elde Edilmesi

X-ışınları uygulamalarının rotunda maddeye nüfuz edebilme özelliğine bağlıdır. X ışınına uzun süre maruz kalan vücut zarar görür. Fakat aynı zamanda kanserli hücrenin tedavisinde de kullanılmaktadır. X ışını yardımıyla vücuttaki kist, solid, tümör ve organların yumuşak doku kısımları görüntülenebilmektedir. Ayrıca x ışınları maddenin analizinde, maddelerin endüstride yapımı sırasında oluşan hataların belirlenmesinde ve astronomide galaksilerin yerini ve hareketini belirlemede kullanılır [14].

## 2.4.2. X-ışınlarının Elde Edilmesi

X-ışınları yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptığı zaman oluşur. Kinetik enerjisi olan herhangi yüklü bir parçacığın hızının birdenbire azaltılmasıyla x ışını meydana gelir. Bu nedenle genellikle elektronlar kullanılır. X-ışınları yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptığı zaman oluşur. X-ışınları tüplerinden elde edilir. Bir X-ışını tüpünde bir elektron kaynağı ve iki elektrot ihtiva eder. Bu elektrotlar arasında oluşturulan birkaç on bin voltluk yüksek voltaj, elektronları anot hedefe çeker ve elektronlar çok yüksek hızlarla çarparlar. Bu ışın, çarpışma noktasında meydana gelir ve her doğrultuda yayılırlar.

X-ışını tüplerinin hepsi iki elektrot ihtiva eder, bir anot (metal hedef), difraksiyon çalışmaları için normal olarak 30.000 - 50.000 volt mertebesinde olan negatif yüksek voltajda tutulan bir katot elektronların temin edilmesi bakımından X-ışınları tüpleri iki esas kısma ayrılırlar. Bunlar ise elektronların kaynağı sıcak bir filaman olan filamanlı tüpler ve elektronların tüpün içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüplerdir.



Şekil 2.16. Flamanlı Kapalı X-ışını Tüpünün Kesiti

1913' de Coolidge tarafından Flamanlı tüpler keşfedilmiştir. En çok kullanılan tüplerdendir. Bunlar bir ucundaki anodu diğer ucundaki katottan izole edilmiş ve havası boşaltılmış cam ampullerdir. Katot bir tungsten filamandır. Anot, bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilmiş su ile soğutulan bakır bloktur.

Yüksek voltaj transformatörünün bir ucu toprağa bağlıdır. Hedef kendi soğutucu bağlantısı ile topraklanmıştır. Bu flaman 3 amperlik filaman akımı ile ısıtılır ve elektronları aktarır. Tüp içinde bulunan elektronlar yüksek potansiyel farkıyla hedefe çekilir. Flamanın etrafında filamanla aynı yüksek (negatif) voltajda tutulan bir metal kutu vardır. Bu kutu hedeften odak noktası olan dar bir bölgesinde toplanmalarına yardım eder ve elektronları iter. Bu ışınlar odak noktasından bütün doğrultularda yayılır ve penceresinden dışarı çıkar. Bu pencereler hava sızdırmayacak şekilde sağlam ve X-ışınları için iyice saydam olması gerekir.

O yüzden bu pencereler umumiyetle berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır. Gaz tüplerinde ise hedefe çarpan elektronlar tüp içerisindeki gazın iyonlanmasından elde edilir. İlk X-ışını tüplerindedir ve günümüzde kullanılmamaktadır [12].

### 2.4.3. Sürekli Spektrum

Hedefe çarpan elektronların aniden yavaşlamasıyla sürekli spektrum meydana gelir ama bütün elektronlar aynı şekilde yavaşlamaz. Bazıları bir çarpışmada durur. Bütün enerjisini ise dışarı verir. Oysaki diğerleri, hedefin atomları tarafından çeşitli yönlerde saptırılır. Toplanan kinetik enerjilerini ise sonunda hepsini harcayıncaya kadar miktar miktar kaybederler. Tek bir çarpışmada durdurulan elektronlar (tüm enerjisini kaybeden) maksimum enerjili fotonları (minimum dalga boylu X-ışınlarını) meydana getirirler. Gelen elektronun enerjisi  $eV$  olur ve burada  $V$  tüpteki hızlandırıcı potansiyeldir. Bu demektir ki elektronun enerjisi hızlandırıcı potansiyele bağlıdır.

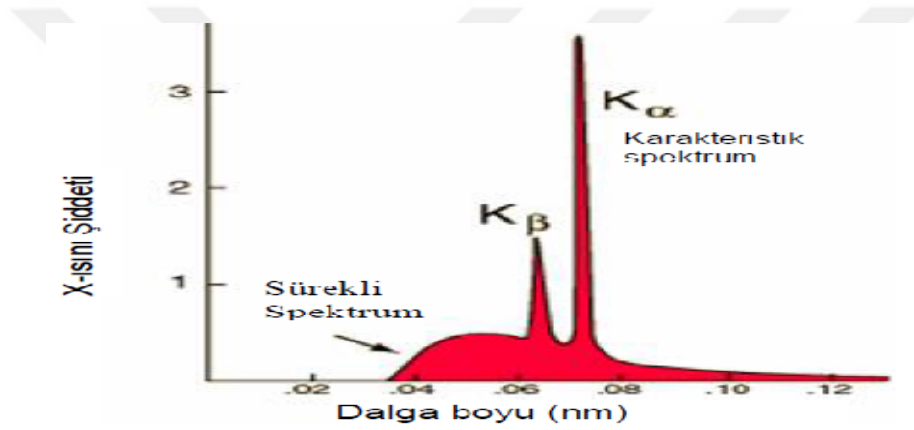
Yayınlanan fotonun frekansı  $\nu$  ise enerjisi Planck bağıntısı ile  $h\nu$  şeklinde ifade edilir. Bu açıklamaya göre iki enerji ifadesini eşitlersek:

$$eV = h\nu_{\max} \quad (2.9)$$

olur.

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (2.10)$$

$\lambda_{\min}$  ifadesi, hızlandırılan tek bir elektronun çarpmasıyla bütün enerjisini kaybetmesi ile yayınlanan fotonun maksimum enerjisine karşılık gelir. Farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu, hedeften gelen ışınlar analiz edildiğinde görülür ve şiddetin dalga boyuyla değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu tespit edilir. Şekil 2.17 de elde edilen eğrileri göstermektedir. Böyle eğrilerle temsil edilen radyasyonlara sürekli, beyaz ışıkta birçok dalga boyunun karışımından meydana geldiği için beyaz radyasyon denir.



**Şekil 2.17.** 35 kV da Molibdenin Karakteristik Spektrumu

Saniyede meydana gelen fotonların sayısı ve bir fotonun ortalama enerjisi arttığından  $\lambda$ -I grafiğindeki eğrilerin yüksekliği (ışınların şiddeti) artmaktadır. Sola doğru yani daha kısa dalga boylarına doğru kaymaktadır. Yayınlanan ışınların toplam enerjisini Şekil 2.17’de ki eğrilerin altında kalan alan vermektedir. Buna göre toplam enerji tüp voltajına bağlı olmakla beraber hedefin Z atom numarasına, saniyede hedefe çarpan elektronların ölçüsü olan  $\dot{I}$  tüp akımına bağlıdır. Bu yüzden toplam X-ışınları şiddeti;

$$I_{\text{sürekli spektrum}} = A \dot{I} Z^m \quad (2.11)$$

ile verilir.

Burada A bir orantı sabiti  $m=2$  olan bir sabittir. Fazla miktarda beyaz radyasyon elde etmek için hedef olarak tungsten ( $Z = 74$ ) gibi ağır bir metal ve mümkün olduğu kadar yüksek bir voltaj kullanmak gerekir ve hedef sürekli spektrum şiddetine tesir eder ama dalga boyu dağılımını etkilemez [12].

#### 2.4.4. Karakteristik Spektrum

X-ışınları tüpünde, hedef metal için karakteristik olan belli bir değerin üzerine voltaj yükseltirse, bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilaveten keskin şiddet maksimumları gözlenir. Bunlar dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olup ve çok dar olmasından bunlara “karakteristik çizgiler” denir. K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında bu çizgiler muhtelif takımlara ayrılırlar ve çizgilerin hepsi birden hedef metalin karakteristik spektrumunu teşkil ederler.

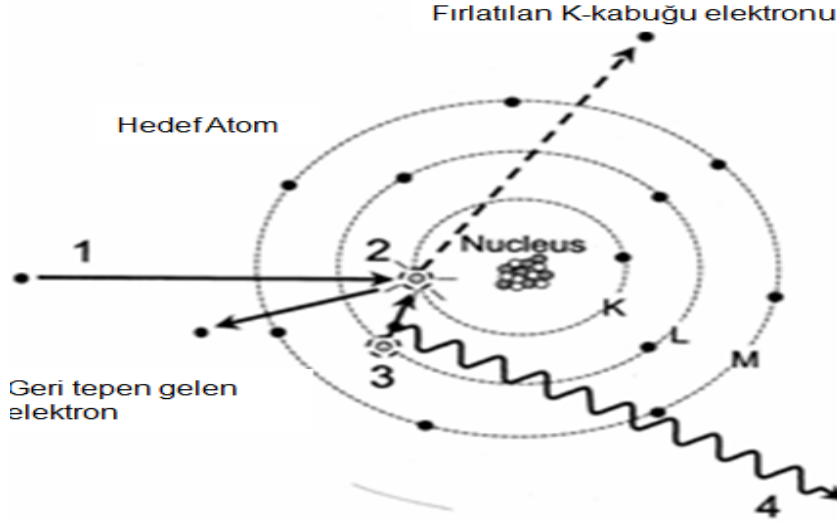
Hedef için K çizgilerinin dalga boyları yaklaşık  $0.7\text{\AA}$ , L çizgileri  $5\text{\AA}$  ve M çizgilerinin dalga boyları daha da uzundur. X-ışınlarının difraksiyonunda daima K çizgileri kullanılır. Çünkü daha uzun dalga boylu (daha az enerjili çizgiler) kolayca absorbe edilirler. Difraksiyon etkileri incelenmez.

Bir karakteristik çizginin sürekli spektrum üzerinde ölçülen şiddeti hem tüp akımı  $i'$  ye hem de V voltajının bu çizgiye ait voltajını geçme miktarına tabidir.

Bir K çizgisi için şiddet;

$$I_{\text{kçizgi}} = Bi(V-V_k)^n \quad (2.12)$$

ile verilmiştir. Burada B bir orantı sabiti  $V_k$ , K uyarılma voltajı ve n değeri takriben 1.5 olan sabittir.



**Şekil 2.18.** Karakteristik X-Işınları Elde Edilmesi

Elektronların hedef tarafından yavaşlatılmasıyla meydana gelmesine Sürekli spektrum karakteristik spektrumun sebebi ise hedef metalin atomlarının kendisidir [15]. Atomun sahip olduğu K, L, M kabuklarındaki elektronlara belli bir hızla hareket eden elektronun çarptığını varsayalım [16].

X-ışını tüpü yüksek gerilim altında çalıştığında, hedefi bombardıman eden elektronlardan birinin enerjisi K kabuğundaki bir elektronun iyonizasyon enerjisinden fazlaysa K kabuğundan bir elektron sökebilir ve böylece atom uyarılmış hale geçer. Atom tekrar eski kararlı haline dönebilmek için daha yüksek seviyelerdeki bir elektronla boşluğu doldurmak zorundadır ve bu boşluk L seviyesinden bir elektronla doldurulursa  $K\alpha$  radyasyonu, M seviyesinden elektronla doldurulursa  $K\beta$  radyasyonu meydana gelir.

Bir K kabuğunun boşluğu bir L elektronu ile doldurulması bir M elektronu ile doldurulmasından daha çok olasıdır ve bunun sonucu olarak  $K\alpha$  çizgisi  $K\beta$  çizgisinden daha şiddetlidir.

K çizgisini diğer çizgileri uyarmadan da uyartmaya imkân yoktur (Şekil 2.18). L karakteristik çizgileri de aynı şekilde meydana gelir; L kabuğundan bir elektron dışarı fırlatılır ve bu boşluk daha dıştaki bir kabuğun elektronu ile dolar.



Buna göre bir K elektronunu koparabilmek için gerekli enerji;

$$\frac{1}{2} mV^2 = W_k \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bir L elektronunu koparabilmek için gerekli olan enerji K elektronunu koparmak için gerekli olan enerjiden daha az enerji lazım olur. Çünkü birincisi çekirdekten daha uzaktadır ve K çizgisinin oluşabilmesi için diğer karakteristik çizgilerin de oluşması gereklidir. Bu K takımında muhtelif çizgiler vardır. Yalnız normal bir difraksiyon çalışmasında sadece üç en kuvvetli çizgi vardır. Bunlar  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  ve  $K_{\beta 1}$ 'dir. K çizgisine ait  $\alpha 1$  ve  $\alpha 2$  bileşenleri o kadar yakın dalga boylarına sahiptirler ve bu yüzden zaman zaman farklı çizgiler olarak ayrılmazlar. Fakat ayrılırlarsa  $K_{\alpha}$  dubleti denir. Ayrılmazlarsa sadece  $K_{\alpha}$  çizgisi, denir ve Benzer şekilde  $K_{\beta 1}$  umumiyetle indisi düşürülerek  $K_{\beta}$  çizgisi olarak söylenir.  $K_{\alpha 1}$  her zaman  $K_{\alpha 2}$ ' den iki katı kadar şiddetlidir. Oysaki  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\beta 1}$  arasındaki şiddet oranı atomik numaraya tabidir fakat ortalama olarak 5' in 1' e oranı gibidir [17].

#### 2.4.5. X-ışınlarının Soğurulması

X-ışınları maddenin herhangi bir şekli ile karşılaşınca kısmen geçirilir. Kısmen de absorbe edilir. Bir X-ışını demeti homojen bir cisim içinden geçer ve demetin I şiddetindeki riski azalma kat edilir x mesafesi ile orantılıdır.

$$-\frac{dI}{I} = \mu \cdot dx \quad (2.14)$$

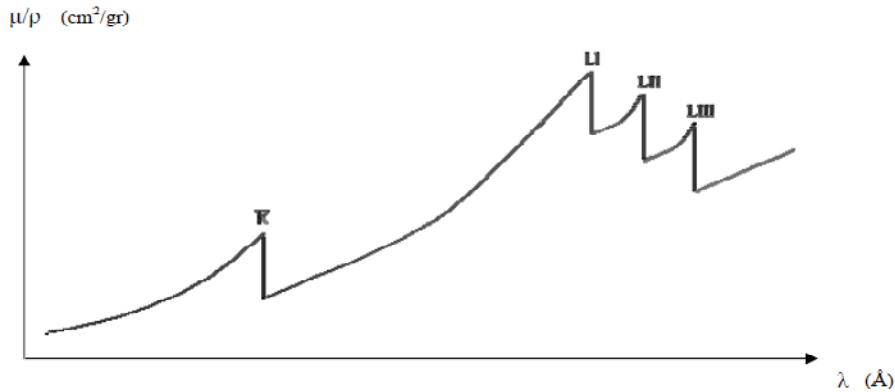
$\mu$  ye lineer absorpsiyon katsayısı denir ve kullanılan cisme cismin yoğunluğuna, X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır.

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.15)$$

$I_0$  gelen X-ışınları demetinin şiddetidir.  $I_x$  ise demetin  $x$  kadar bir kalınlığı geçtikten sonraki şiddetidir.  $\mu$  lineer absorpsiyon katsayısıdır ve cismin  $\rho$  yoğunluğu ile orantılıdır.  $\mu/\rho$  oranı cisim için bir sabittir. Cismin fiziksel halinden (katı, sıvı, gaz) bağımsızdır.  $\mu/\rho$  oranına ise “kütle absorpsiyon katsayısı” denir [12].

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (2.16)$$

Absorpsiyon katsayısı  $\mu$  dür ve X-ışınının dalga boyuna, soğurucu maddenin cinsine bağlıdır [18]. Şekilde ki diyagramda ana özelliği  $\lambda$  ile birlikte genelde soğurmanın artmasıdır. Eğrinin sürekli kısmında ki artış  $\lambda^3$  ile orantılıdır. Diyagramın belli kesimlerinde süreksizlikler görülür ve süreksizlikler atomun değişen elektronik seviyelerinin iyonizasyon enerjisinden kaynaklıdır. En yüksek enerjide elektron iyonizasyonu K tabakasının, diğerleri L tabakasının farklı seviyeleridir. K kenarının dışındaki dalga boyunda fotonlar K elektronlarını iyonize edebilmek için enerjileri yeterli değildir, bu durumda K’ da ki süreç durur, soğurma düşer [16].



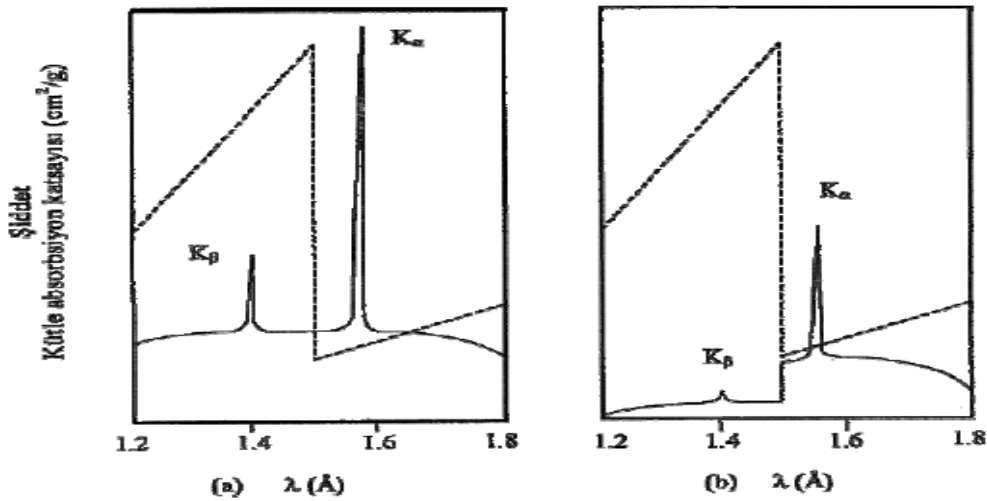
**Şekil 2.19.** Dalga Boyuyla Birlikte Kütle Soğurma Katsayısının Değişimi

X-ışınları dalga boyu çok uzun ise sadece soğurucu maddenin dış elektronlarını uyarırlar. X-ışınları dalga boyları kısa ise M, L ve K elektronlarını bile sökebilirler ve bunlar  $\lambda^3$  ile değişen çeşitli soğurucu etkenler ilave edebilir [18]. Soğurma olayı iki durumda meydana gelir. İlkinde gelen demetin X ışınları fotonları numune tarafından saçılmakta, bu fotonların yönü değişmektedir ve saçılan demet geçirilen

demetin içinde olmadığından gelen demetin bir miktarı soğurulmuştur. Gerçek absorpsiyona, atom içindeki geçişler sebep olur [12].

#### 2.4.6. X-ışınlarının Süzülmesi

X-ışınları çok mono kromatik olan radyasyona ihtiyaç duyar.  $V_k$  (kritik voltajın) üstünde bir voltajda çalıştırılan X-ışını tüpü sadece kuvvetli  $K_\alpha$  çizgisini değil aynı zamanda  $K_\beta$  çizgisini ve sürekli spektrumu da göstermektedir. Bu bileşenlerin şiddetleri  $K_\alpha$  çizgisinin şiddetine oranla, demetin K absorpsiyon kenarı, hedef metalin  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  dalga boyları arasında ki maddenin yapılmış bir süzgeçten geçirerek azaltılabilir.



Şekil 2.20. Bakır Radyasyonu Spektrumunun Bir Nikel Süzgeçte (a) Geçmeden, (b) Geçtikten Sonraki Durumlarının Mukayesesi

Absorpsiyon katsayısının iki dalga boyu arasında aniden değişmesi buradaki gibi seçilmiş bir süzgeç  $K_\beta$  bileşenini  $K_\alpha$  dan dan daha fazla absorbe eder. Süzmenin tesiri Şekil 2.20 de gösterilmiştir. Burada bakır hedefin ( $Z = 29$ ) verdiği demetin süzölmüş ve süzölmemiş kısmı spektrumu nikel süzgecin ( $Z = 28$ ) kütle absorpsiyon katsayısının üstüne çizilmiş halde görülmüştür. Süzgeç ne oranda kalın olursa demetin

geçirilen kısımdaki  $K_{\beta}$ 'nin şiddetinin  $K_{\alpha}$ 'nın şiddetine oranı da o kadar küçük olur. Fakat süzme süzgeç ne oranda kalın olursa olsun hiçbir zaman kusursuz değildir ve  $K_{\beta}$ 'nin yok edilmesi,  $K_{\alpha}$ 'nın şiddetindeki zayıflama arasında bir denge sağlanmalıdır. Süzgeç maddeleri ise umumiyetle ince levhalar halinde kullanılır [12].



### 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 temel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. İlki; kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanları SHELXS-97 ve SHELXL-97 dir. Diğer temel kristal yapı analizi programlarında olduğu gibi, bu programlar da kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, matematiksel yaklaşımlarla, kristal yapıyı çözüp, arıtımını sağlar.

##### 3.1.1. SHELXS-97 ile Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97 program parçası, birim hücresinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılır [19]. Kristal yapı çözümünde en çok kullanılan “Patterson Tekniği” ve “Doğrudan Yöntemler” SHELXS-97 yapı çözümünün temelini oluşturur. Patterson Tekniği genellikle içerisinde en az bir ağır atomdan oluşan yapılarda kullanılmaktadır.

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

SHELXS-97 programının çalıştırılması için komut satırına ‘SHELXS dosyaismi’ yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır.

Bu komut, “dosyaismi.HKL” dosyasının içerisindeki yansıma verilerini kullanarak, “dosyaismi.INS” dosyasında bulunan kristal verileri ve komutlar doğrultusunda kristal yapı çözümünü gerçekleştirir [19].

### 3.1.1.1. “Dosyaismi.HKL” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapı analizinde yapı çözümü öncesi, tek kristal difraktometresinden toplanan yansıma verilerinin bulunduğu “dosyaismi.HKL” dosyası içerisinde yer alır.

Bu dosya içerisinde; sırasıyla h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti (F) ve bu yansıma şiddetinin standart sapması ( $\sigma(F)$ ) bulunmaktadır (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1.** “dosyaismi.HKL” Örnek Dosya İçeriği

H	K	L	F	$\Sigma f$
-6	0	0	78.39	6.40
-6	0	0	86.39	4.40
-6	0	0	80.89	4.60
6	0	0	81.79	4.30
-6	0	0	81.99	4.20
-8	0	0	705.73	19.20
-8	0	0	697.33	19.00

Bu dosya içeriğinde bulunan şiddet verileri ve standart sapmaları, ham verilerdir. Kristal yapı çözümünde ve arıtımında bu veriler üzerinde çeşitli düzeltmeler yapılmalıdır [19].

### 3.1.1.2. “Dosyaismi.INS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97 ile yapı çözümü ve SHELXL-97 ile yapı arıtımı esnasında kullanılan “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde yapı çözümü ve arıtımı için kullanılan değişik komutlar bulunmaktadır.

SHELXS-97 ile kristal yapı çözümü sırasında kullanılan ve “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde bulunan komutlar şunlardır;

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

\* CELL [  $\lambda$  a b c  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  ]: Sırasıyla, tek kristal difraktometresinde, veri toplama esnasında kullanılan X-Işını dalga boyu ( $\lambda$ ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ ) bilgileri bulunur. Bu değerler angström ve derece cinsindedir.

\* ZERR [ z  $\sigma_a$   $\sigma_b$   $\sigma_c$   $\sigma_\alpha$   $\sigma_\beta$   $\sigma_\gamma$  ]: Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur.

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

N= 1 için Basit Yapı ( P tipi )

N= 2 için Hacim Merkezli Yapı ( I Tipi )

N= 3 için Rombohedral Yapı

N= 4 için Yüzey Merkezli Yapı ( F tipi )

N = 5 için A Yüzey Merkezli Yapı

N = 6 için B Yüzey Merkezli Yapı

N = 7 için C Yüzey Merkezli Yapı

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

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

- \* SFAC [ Elementler ]: Kristal yapı içerisinde bulunan atomların çeşitleri belirtilir. Periyodik cetvelde bulunan ilk 94 atom tanımlıdır. Organik yapılar için SFAC karakteri C ve H olmalıdır.
- \* UNIT [ Sayılar ]: SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede buldukları sayı (yani Z değeri ile ) ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.
- \* TREF: Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.
- \* PATT: Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu (ağır atomlar için kullanılan) uygulamaktadır.
- \* HKLF [ 4 veya 3]: X-Işınları tek kristal difraktometresinden elde edilen yansıma şiddetinin  $F^2$  veya F olarak seçilmesini sağlar.  $F^2$ , yansıma şiddetinin karesidir ve “HKLF 4” komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen – (negatif) değer alabilir, “HKLF 3” komutu ile ifade edilir.
- \* END: Komutlardan oluşan kısmın sona erdiğini ifade eder.

**Çizelge 3.2.** SHELXS öncesi, “dosyaismi.INS” içeriği

```

TITL ESRA1
CELL 0.71073 17.5980 18.2950 23.0554 90.000 93.072 90.000
ZERR 8.000 0.0008 0.0007 0.0011 0.000 0.002 0.000
LATT 7
SYMM -X, +Y, .5-Z
SFAC C H N O CO B F
UNIT 288 208 48 8 8 16 64
TEMP -50

```



### Çizelge 3.2. (Devamı)

```
L.S. 5  
BOND  
ACTA  
FMAP 2  
PLAN 20  
WGHT 0.200000  
FVAR 0.15111  
HKLF 4  
END
```

Çizelge 3.2’de ki komutlardan oluşan “dosyaismi.INS” dosyası, içerisinde “dosyaismi.HKL” , SHELXS.EXE ve SHELXL.EXE dosyaları da bulunan bir dizin içerisinde ;

‘SHELXS.dosyaismi’

satırı komut olarak yazılarak yapı çözme programı ENTER veya RETURN tuşuna basılarak başlatılır. Bu komut çalıştırdıktan sonra, içerikleri aşağıda detaylı olarak verilen “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları çıktı olarak elde edilir. Elde edilen bu dosyalardan “dosyaismi.RES ” dosyasında, komutların yanı sıra, sırasıyla, atom cinsi, SFAC sıra numarası, x, y ve z koordinatları, konum işgal parametresi (sof) ve U11, U22, U33, U23, U13 ve U12 atomik ısısal koordinat değerleri bulunmaktadır (Çizelge 3.3) .

SHELXS komutu sonrası oluşan bir diğer dosya olan “dosyaismi.LST” dosyasında ise, birim hücre parametreleri, atomların x,y ve z koordinatları, bağ açıları, bağ uzunlukları ve programın her basamağında yapılan işlemler ve bu işlemler sonucu elde edilen değerler bulunmaktadır.

**Çizelge 3.3.** SHELXS-97 Sonrası “*dosyaismi.RES*” İçeriği

```
TITL ESRA1
CELL 0.71073 17.5980 18.2950 23.0554 90.000 93.072 90.000
ZERR 8.000 0.0008 0.0007 0.0011 0.000 0.002 0.000
LATT 7
SYMM -X, +Y, .5-Z
SFAC C H N O CO B F
UNIT 288 208 48 8 8 16 64
TEMP -50
L.S. 5
BOND
ACTA
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 0.15111
H1 2 0.895036 -0.006488 0.528906 11.00000 -1.20000
CO1 5 0.780336 0.026276 0.622948 11.00000 0.03019
N1 3 0.805941 0.052883 0.545033 11.00000 0.02649
N2 3 0.834436 0.108014 0.658630 11.00000 0.03309
B2 6 0.043254 0.138171 0.533021 11.00000 0.04308
B1 6 0.185815 0.213547 0.227735 11.00000 0.07635
F1 7 0.120657 0.137712 0.533290 11.00000 0.05087
F2 7 0.015013 0.088214 0.568644 11.00000 0.08759
HKL 4
REM ESRA1
REM R1 = 0.1185 for 5867 Fo > 4sig(Fo) and 0.1744 for all 9254 data
REM 532 parameters refined using 0 restraints
END
```

İlk basamak olan SHELXS programının çalıştırılmasından sonra elde edilen dosyalardaki değerler kullanılarak, artık yapı arıtımına geçilmelidir [19].

### 3.1.2. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtımı

Doğrudan yöntemler, bazı faz bağıntıları yardımı ile şiddet verilerinden 'doğudan', matematiksel yollarla,  $\phi_{hkl}$  fazlarını hesaplamaya çalışır. Özetle bu yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların, yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir.

Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa, sonuca o denli kolay ulaşılır. Daha sonraki adımda, birkaç uygun yansıma seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta, elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Genelde, başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz kümesinin elde edilmesi sağlanabilir [20].

SHELXS-97 alt programı ile kristal yapı kabaca çözüldükten sonra, bu alt programın ürünleri olan “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları ve içerikleri kullanılarak kristal yapı arıtımına geçilir. SHELXL-97 alt programı çalıştırılmadan önce, “dosyaismi.RES” dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak “dosyaismi1.INS” gibi yeni bir isimli dosya oluşturulur. SHELXS-97’de kullanılan komutlara ek olarak aşağıda detayları verilen bazı komutlar ile birlikte SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımına geçilir. Kristal yapı arıtımı sadece bir basamaktan oluşmaz. Her basamak sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-97’de kullanılan komutlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Bu komutlardan bazıları SHELXS-97’de açıklandığı için geriye kalan komutlar açıklanacaktır [20].

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

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

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

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

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

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

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

\* MORE: Fazla bilgilerinin çıktı dosyasına eklenmesini sağlar.

\* TIME: Işın başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, yukarıda belirtilen komutların yanı sıra, kristal yapının özelliklerine bağlı olarak bazı özel komutlarda bulunmaktadır. Bu komutlar tez çalışması sırasında karşılaşıldığında detaylı olarak açıklanacaktır.

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve bir sonraki basamakta bu değerlere göre strateji incelenmeli veya uygun değerler elde edildiğinde ise yapı arıtımı sonlandırılmalıdır. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda açıklanmıştır [20].

### **3.1.3. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri (R, wR ve GOOF)**

R ve wR en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtımı sonrası elde edilen yapının, deneysel olarak X-Işını kırınım şiddet verileri ile elde edilen ve elektron yoğunluğu ile belirlenen yapıya olan uygunluğunu ifade ederler.

Bu değerlerin ideal olarak 0,0 a eşit olması gerekmektedir. Fakat hiçbir zaman deneysel ęalıřmalardan dolayı sıfır olamaz. Uluslararası ve kristalografi konulu bilimsel dergilerde, bu değerlerin kabul edilebilirlik değeri maksimum 10,0 dır. GOOF değeri, İngilizce “Goodness of Fit” ifadesinin kısaltımıdır ve “Uygunluk Kalitesi” olarak ęevrilebilir. Kristal yapı arıtımı esnasında ęalıřılan her basamak sonrası, elde edilen yapının deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğu ile olan uyumunu gösteren başka bir değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olması istenilir [20].

#### **3.1.4. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri**

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

Her atomun bulunduğu çevreye bağlı olarak, ısıdan dolayı titreştiği bilinmektedir. Her atom kendine has olarak bu titreşimi gerçekleştirir. Kristal yapı arıtımı sırasında, özellikle yakın atom numarasına sahip atomlar, yapıda yanlış yerleştirilmiş ise, ona ait ısısal titreşimin diğerlerinden çok farklı olduğu görülebilir [20].

Bu değerler, kristal yapı arıtımında her basamak sonrasında kontrol edilmelidir. Uygun değerler elde edildiğinde kristal yapı arıtımı sonlandırılabilir.

### 3.2. Manyetik Alınganlık

Katılarda manyetizma manyetik dipollerden ileri gelmiştir. Bu dipoller maddenin içindedir ya da manyetik alandan ileri gelmektedir. Bir madde için toplam manyetik alan hem uygulanan dış alana hem de maddenin manyetizasyonuna bağlıdır.

Toplam alan;

$$B=B_a+B_m \quad (3.1)$$

olup,  $B_m$  manyetik maddenin oluşturduğu alandır ve bu alan;

$$B_m=\mu_0 M \quad (3.2)$$

Şeklinde ifade edersek buna göre maddenin içindeki boşluğun alanına ( $H$ ) ek manyetizasyon ( $M$ ) vardır [21].

Manyetizasyon birim hacimde maddedeki net manyetik moment büyüklüğü olarak tanımlanır. Atomun manyetik momentini bir  $V$  hacimli madde için genellersek manyetizasyon;

$$M=n\mu \quad (3.3)$$

olur. Burada  $n$ , birim hacimdeki atom sayısıdır.  $\mu$ , her bir atomun ortalama manyetik momentidir.

Eğer bu madde bir  $B_0$  dış manyetik alan içerisine konursa manyetizasyonu ise;

$$B=B_0+\mu_0 M \quad (3.4)$$

olur. Burada  $\mu_0$  boşluğun geçirgenlik değeridir. Her manyetik madde bir dış manyetik alan içerisine konulduğu zaman bu alana bir tepki gösterir. Bu tepkiye ise manyetik alınganlık denir ve  $\chi$  ile gösterilir.

$$\chi=M/H \quad (3.5)$$

ile ifade edilir [22].

$\chi$ , manyetik alınganlığı, birim kütle başına veya mol başına tanımlanmakla birlikte Manyetik alınganlık  $\chi$  değışen dış manyetik alanla beraber malzemenin mıknatıslanmasında meydana gelen değışim olarak tanımlanır.

Mıknatıslanmasında meydana gelen değışim eşitliği ise;

$$\chi=\lim_{H\rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3.6)$$

ifade edilir. Manyetik alınganlığı eksi olan maddeler diamanyetik maddeler, manyetik alınganlığı artı olan maddeler paramanyetik ya da ferromanyetik maddeler olarak adlandırılmaktadırlar. Düzenlenmiş manyetik momentler ise ferromanyetik, antiferromanyetik maddeleri oluştururlar [23].

### 3.2.1. Diamanyetizma

Maddenin oda sıcaklığındaki manyetik alınganlığı negatif ve çok küçük ( $\chi \sim -10^{-5}$ ) olduğunda diamanyetik madde olarak sınıflandırılır. Negatif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alana ters yönde bir manyetizasyon gösterirler. Bu maddelerin, manyetik alanı hafifçe itmelerine yol açacaktır. Diamanyetik madde de çiftlenmemiş elektron olmadığı için elektronlar bulk yapıda net bir manyetik moment oluşmayacaktır [24].

Atom ve iyonların diamanyetik özellikleri, Larmor teoreminin uygulanması sonucu elde edilmektedir. Buna göre, bir manyetik alan içerisinde hareket eden yüklü parçacık ‘‘Larmor frekansı’’ ile dönme hareketi yapmaktadır.

$$\Omega = e^{B/2M} \text{ (SI)} \quad (3.7)$$

Çekirdeğin etrafındaki elektronların hareketleri incelendiğinde, başlangıçta çekirdek etrafında oluşan elektron akımı sıfır olarak gözlemlenmektedir. B dış manyetik alanın uygulanmasıyla çekirdek etrafında net bir elektron akımı oluşmaktadır. Bu akım manyetik momenti oluşturmaktadır. Bu manyetik moment ise uygulanan alanla zıt yönlü bir davranış göstermektedir.

Meydana gelen akım ise:

$$I = (-Ze) \left( \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2Me} \right) \quad (3.8)$$

olur. Z, atom numarası olarak tanımlanmaktadır. İçinden I akımı geçen bir telin K manyetik momenti ise aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\vec{\mu} = -\frac{Ze^2 \vec{B}}{6m_e} \langle r^2 \rangle \quad (3.9)$$

Buna göre birim hacim başına manyetik alınganlığı ise aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$X = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle \quad (3.10)$$

Burada r, atomik yarıçapıdır. Klasik olarak Langevin sonuçlarını ifade eder [21].

### 3.2.2. Paramanyetizma

Maddenin manyetik alınganlığı pozitif ve çok küçük ( $\chi \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ ) değerinde ise paramanyetik madde olarak sınıflandırılır. Pozitif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alanla aynı yönde manyetizasyon oluştururlar. Paramanyetik maddelerde çiftlenmemiş elektron bulunur. Çiftlenmiş elektronlar Pauli dışarlama ilkesi gereği spinleri zıt yönlü olacağı için spin manyetik momentleri birbirini yok eder.



Fakat çiftlenmemiş elektronlar için böyle bir sınırlandırma olmadığını ve uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak bu manyetik momentler aynı yönde yönelerek manyetik alanı arttırıcı etki oluştururlar. Dış manyetik alan olmadığında bu manyetik momentler rastgele yöneldikleri için net bir manyetik moment oluşturamazlar [22].

Birim hacimde  $\mu$  manyetik momentine sahip N atomu bulunan bir sistem için, dışarıdan B manyetik alanı uygulandığında,  $\mu$  manyetik momenti ile B manyetik alanın etkileşmesi sonucu aşağıdaki etkileşme enerjisi oluşacaktır.

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_B B m_J \quad (3.11)$$

Böyle bir sistemde mıknatıslanma, Langevin denklemiyle verilmektedir.

$$M = N\mu L(x) \quad (3.12)$$

Burada L(x), Langevin fonksiyonu olup,

$$x = \mu B / k_B T \quad (3.13)$$

dır.

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (3.14)$$

$x \ll 1$  için, zayıf alan veya yüksek sıcaklıklar için,

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (3.15)$$

verilmektedir. İlk iki terim ile işlem yaparsak;

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} \quad (3.16)$$

haline gelir.

Böylelikle mıknatıslanmanın değeri;

$$M \cong \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = C B \quad (3.17)$$

olarak bulunmaktadır.

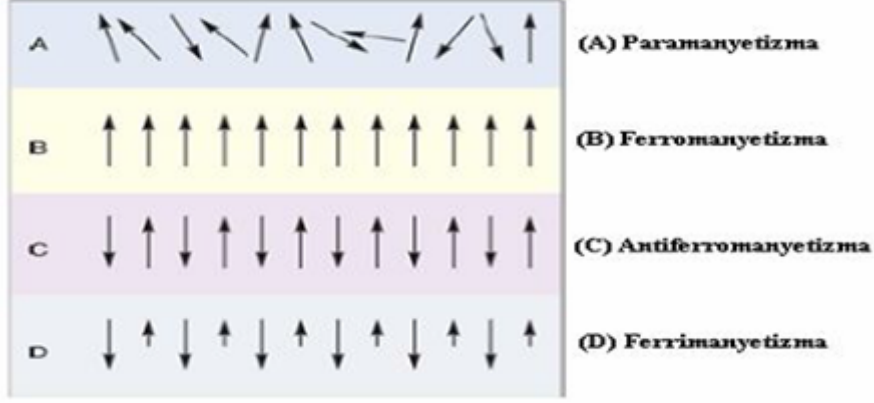
$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (3.18)$$

Curie sabiti olup, Bu bağlantıya Curie yasası denilir, Curie yasasında  $\mu B \ll kT$  yaklaşımında geçerlidir [21].

### 3.2.3. Ferromanyetizma

Oldukça yüksek pozitif alınganlığa ( $\chi \sim 50-10000$ ) sahip maddeler ferromanyetik madde olarak sınıflandırılırlar. Manyetik maddelerin içerisinde en önemli olanı bunlardır. Demir (Fe), Nikel (Ni), Kobalt (Co), Gadolinyum (Gd) gibi maddeler ferromanyetik maddelerdir.

Ferromanyetik maddelerde de paramanyetik maddelerdeki gibi manyetik moment oluşturan çiftlenmemiş elektronlar bulundurup bununla birlikte ferromanyetik maddelerde bu manyetik momentler sadece dış manyetik alanla değil, kendi aralarında da minimum enerji durumunu sağlayabilmek için aynı yöne yönelme eğilimindedirler. Böylece dış manyetik alan kaldırılrsa bile maddede net bir manyetik momentin varlığı devam eder. Bazı maddelerin manyetik momentlerinin dizilimi şekilde verilmektedir.



**Şekil 3.1.** Maddelerin Manyetik Momentlerinin Dizilimi

Bütün ferromanyetik maddelerin kendilerine özel bir Curie sıcaklığı veya Curie noktası bulunmaktadır. Madde bu sıcaklığın üzerine çıkarıldığında ferromanyetik özelliklerini kaybeder [24].

Ferromanyetizmanın en baskın özelliği spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşmesine bağlı olarak spinlerin doğal bir şekilde düzenlenmesidir. Bu doğal düzenlenme sadece sistemin Curie sıcaklığı altında gözlemlenmektedir ve üzerinde ise, ferromanyetik malzeme paramanyetik bir malzeme gibi davranış sergilemektedir. Paramanyetizma da kullanılan denklemler bu malzemeler için uygulandığında;

$$M = \frac{C}{T} (H_{\text{dış}} + \lambda M) \quad (3.19)$$

ve

$$M = CH_{\text{dış}} / T - C\lambda \quad (3.20)$$

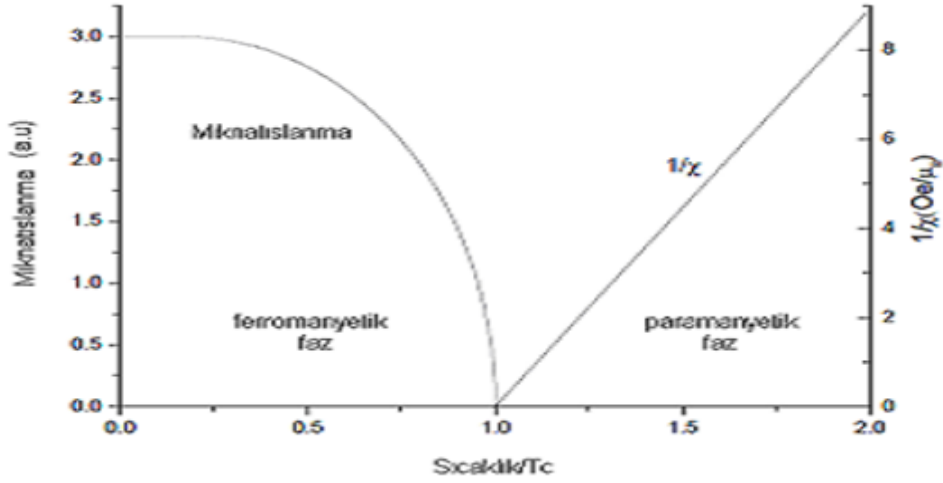
eşitliklerden yararlanılıp manyetik alınganlık aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.21)$$

$T_c$ , Curie sıcaklığıdır.

$$TC=C\lambda \quad (3.22)$$

Bu davranışta Curie-Weiss yasası olarak bilinip ve şekil 3.2 de gösterilmektedir.



**Şekil 3.2.** Ferromanyetik malzemeler üzerindeki mıknatıslanmanın Curie-Weiss yasası ile karşılaştırılması

Düşük sıcaklıklarda değiş-tokuş etkileşmesi gösteren ferromanyetik malzemelerde, tüm örnek üzerinden, iki moment arasındaki etkileşmeler kullanarak etkin alan ifade edilebilmektedir.

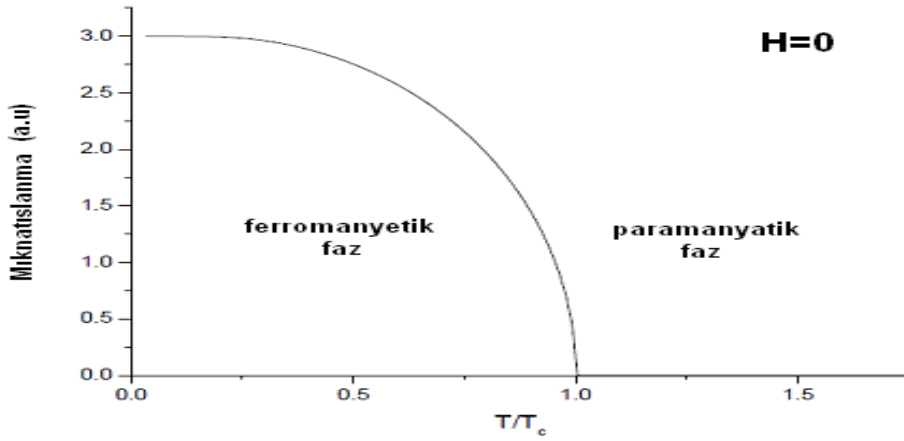
$$H_{\text{etkin}} = -J \sum \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \quad (3.23)$$

Ferromanyetik malzemeler için mıknatıslanmaya bağlı dış alan ve manyetik alan eşitliği aşağıdaki gibi ifade edildiği gibidir.

$$H \longrightarrow H_{\text{etkin}} = H_{\text{dış}} + \lambda M \quad (3.24)$$

Burada  $\lambda$ , ortalama alan parametresidir. Ferromanyetik malzemelerde doğal spin düzenlenmesi sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu azalış kritik duruma ise sıcaklık Curie sıcaklığına geldiğinde ulaşmaktadır.

Mıknatıslanma değeri sıfıra yakın bir değere ulaştığı zaman ve sonrasında ise malzeme paramanyetik bir malzeme gibi davranış göstermeye başlamaktadır. Şekilde bütün bu ifadeleri en iyi şekilde özetlemektedir [21].



Şekil

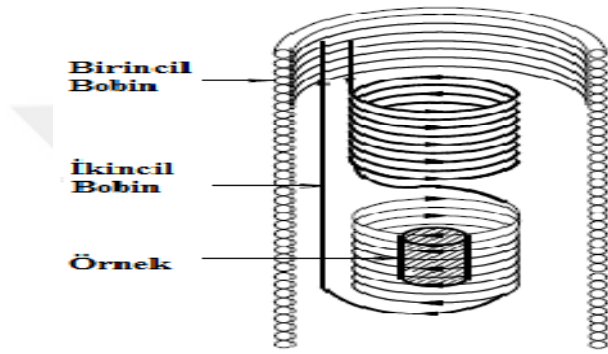
### 3.3. Mıknatıslanmanın Curie sıcaklığına bağlı olan değişimi sırasında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi

#### 3.2.4. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Yöntemi

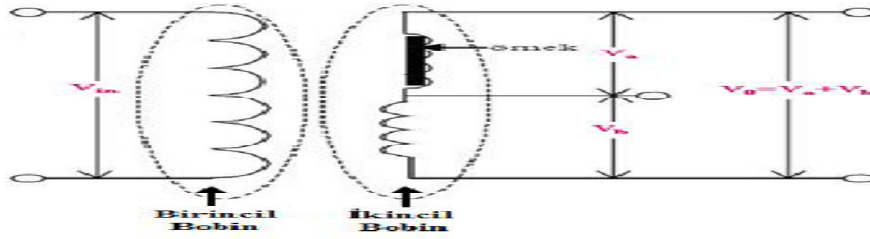
Manyetik özelliklerini incelemek için AC alınganlık ölçümü, deneysel bir teknik olarak materyallerin incelenmesinde oldukça kullanışlıdır. Manyetik alınganlığın gerçek ve sanal kısımlarını sıcaklığın, uygulanan AC alanının genliğinin ile AC alanının frekansının fonksiyonu olarak ölçebilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu yöntemle iki bobinin karşılıklı indüktansının (böylelikle indüklenen voltajın) manyetik örneğin içerlerine yerleştirildiğinde değiştiği gerçeğine dayandırılır.

AC karşılıklı indüktans yöntemine göre ölçüm yapılabilmesi için bir birincil bobin ile bu bobin içine yerleştirilmiş iki adet ikincil bobinin kullanımıyla oluşur. AC alınganlık ölçer, genel ifadeyle, birincil bobin ve birbirine ters bağlı, böylelikle örnek olmadığında, indüklenen voltajın sıfır olması gerektiği, ikincil bobinden oluşur [25].

AC alınganlık ölçümleri için kullanılan bobinlerin şematik gösterimi şekilde gösterilmiştir. Birincil bobin alternatif akım uygulanırsa, ikincil bobinlerde bir gerilim indüklenir. İkincil bobinler birbirleri ile eşit ve zıt yönde sarıldıklarından dolayı ikincil bobinlerden biri içinde örnek yokken ikincil bobinlerin uçları arasındaki gerilim sıfırdır. İkincil sargılarının birisi içine örnek yerleştirildiğinde, denge bozularak çıkışta örneğin alınganlığına orantılı bir gerilim ikincil bobinlerin uçları arasından ölçülebilir [26].



Şekil 3.4. Birincil ve ikincil bobin sistemi (Nikolo, 1994)



Şekil 3.5. Bobin sisteminin şematik gösterimi

### 3.2.5. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Sistemi

AC manyetik alınganlık ölçümleri aşağıdaki şekilde gösterilen sistem kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem karşılıklı indüktans ölçüm yöntemini kullanarak manyetik

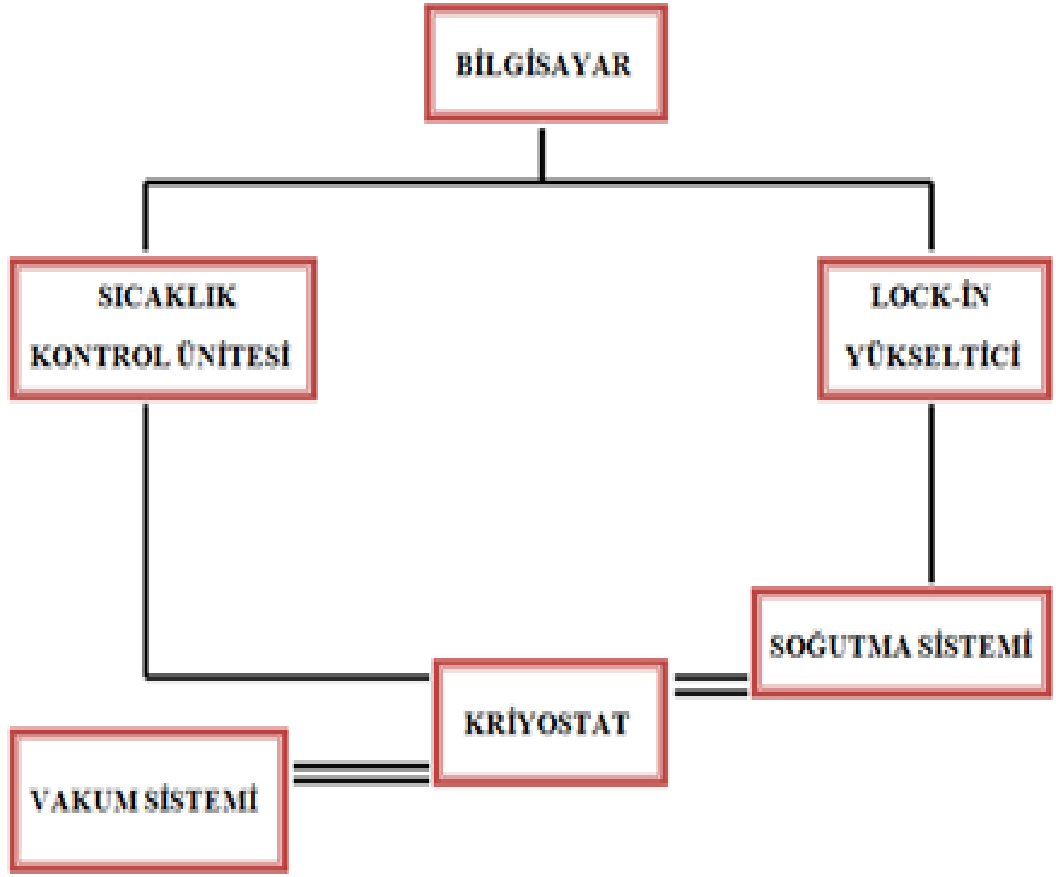
alınanlığın faz içi ve faz dışı bileşenini sıcaklığın, uygulanan AC alanın genliğinin ve frekansının fonksiyonu olarak ölçebilecek şekilde hazırlanmıştır.

AC manyetik alınganlık ölçüm sisteminin çalışma prensibi, örneklenirse küçük bir alternatif manyetik alan ile etkileşmesi esasına dayanmaktadır. Malzemedan kaynaklı akı değişimi, örneği saran bobin sayesinde ölçülür ve bunun sonucunda bobinde indüklenen voltaj kaydedilir. Bu kaydedilen voltaj, örneğin manyetik alınganlığıyla doğrudan ilişkilidir.



**Şekil 3.6.** AC Manyetik Alınganlık Ölçme Sistemi(Ankara Üniversitesi)

AC manyetik alınganlık ölçüm sistemi, kriyostat, örnek tutucu, kapalı devre soğutma sistemi, vakum sistemi, bobin sistemi, Lock-in Yükseltici, bilgisayar kontrol sistemi sıcaklık kontrol sisteminden oluşmuştur [27].



Şekil 3.7. AC Manyetik Alınganlık Ölçüm Sisteminin Şematik Gösterimi



## 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

Bu tez çalışmasında izlenen materyal ve yöntemler aşağıdaki gibidir.

#### 4.1.1. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristalin Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol (0,194 gr) 1,10 phenanthroline monohydrate (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) [SigmaAldrich – Cas No: 66-71-7]) 10 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve beherde şeffaf (saydam) rengini almıştır. Daha sonra ısıtılarak 10 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,342 gr) cobalt (II) tetrafluoroborate hexahydrate [Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] [SigmaAldrich – Cas No:15684-35-2]) behere yavaşça eklenmiştir ve beherde pembe rengini almıştır. Bu iki beherdeki şeffaf (saydam) renkteki ve pembe renkteki çözeltiler karıştırıldığında turuncu rengi aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, 20 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 60<sup>0</sup>C 'de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzülmesi ve oda sıcaklığında farklı behere konularak kristalleşmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 20 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun blok şeklinde turuncu renkte tek kristaller elde edilmiştir.

#### 4.1.2. Sentezlenen Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristalinin X-Işınları Tek Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

Sentezlenen Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,12 mm x 0,16 mm x 0,18 mm boyutlarında, blok şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyonometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında

oynamaması için kuruması beklenmiştir. Hazırlanan numune kristal X-Işınları tek kristal difraktometresinin, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tümünün üzerinden geçmesini sağlamak için cihazdaki optik ayar bölümünde merkezleştirilmiştir.

Hem numune kristal  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

**Çizelge 4.1.**  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Tek Kristalinin Verileri

Simetri Hücre Ayarı	monoklinik
Simetri Uzay Grubu Adı	H-M 'C2/c'
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	296
Hücre Ölçüm $\theta_{\min}$	2.99
Hücre Ölçüm $\theta_{\max}$	25.79
Numune kristalin açıklama	blok
Numune Kristalin Rengi	turuncu
Numune Kristalin Boyutu min	0.12
Numune Kristalin Boyutu orta	0.16
Numune Kristalin Boyutu max	0.18
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi -tarama
Numune Kristalin Düzeltme $T_{\min}$	0.5988
Numune Kristalin Düzeltme $T_{\max}$	0.7457
Kırınım Ortam Sıcaklığı	223(2)
Kırınım Radyasyon Tip	Mok/a
Kırınım Radyasyon Kaynağı	'fine-focussealedtube'
Kırınım Ölçüm Cihaz Tipi	'Bruker APEX-II CCD'

#### Çizelge 4.1. (devamı)

Kırınım Ölçüm Yöntemi	'f ve \w taramaları'
Veri Toplama Programı	'Bruker APEX2'
Kristal Yapı Hücre Arıtım Programı	'Bruker SAINT'
Kristal veri azaltma Programı	'Bruker SAINT'
Kristal Yapı Çözüm Programı	'SHELXS-97 (Sheldrick 2008)'
Kristal Yapı Arıtım Programı	'SHELXL-2014 (Sheldrick 2014)'
Moleküler Grafik Hesaplama Programı	'Bruker SHELXTL'
Kristal Yapı Yayın Malzemesi Programı	'Bruker SHELXTL'

#### Çizelge 4.2. Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å<sup>3</sup>)

a: 17.5980	σa: 0.0008
b: 18.2950	σb: 0.0007
c: 23.0554	σc: 0.0011
α: 90.000	σα: 0.000
β: 93.072	σβ: 0.002
γ: 90.000	σγ: 0.000
V(Hacim):7412.14	σV: 17.

#### 4.1.3. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Toplanan Veriler

Veri toplama işlemi bittikten sonra, Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

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

- c) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen  $F^2$  (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri;

Sonuç olarak; veri toplama sonucu elde edilen bu üç önemli parametre, kristal yapı analizini oluşturan yapı çözümü ve arıtımında kullanılmıştır.

#### 4.1.4. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır. Bu aşamalar aşağıda açıklanmaktadır.

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.

Bir başka bilgisayar programı olan Bruker SAINT programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri ve arıtımında kullanılacak olan h, k, l düzlemleri ve bunlara ait  $F^2$ ,  $\sigma F^2$  değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir [28].

Bununla birlikte 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresinde ki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 4.4).

**Çizelge 4.3.**  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL ESRA1
CELL 0.71073 17.5980 18.2950 23.0554 90.000 93.072 90.000
ZERR 8.000 0.0008 0.0007 0.0011 0.000 0.002 0.000
LATT 7
SYMM -X, +Y, .5-Z
SFAC C HN O CO B F
UNIT 288 208 48 8 8 16 64
TEMP -50
L.S. 5
BOND
ACTA
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 0.15111
HKLF 4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-97.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir.

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

#### 4.1.5. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Arıtımı

Kristal yapı çözümü sonucu elde edilen RES uzantılı dosya kullanılıp, içerisine yapı arıtımında kullanılacak olan yeni komutlar eklenerek 2.INS uzantılı yeni bir dosya oluşturulmuştur (Çizelge 4.5). 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 SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve "SHELXL 2" komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 3" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir.

Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Kristal yapı arıtımında, X-Işımları 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 Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur.

**Çizelge 4.4.** Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL ESRA1
CELL 0.71073 17.5980 18.2950 23.0554 90.000 93.072 90.000
ZERR 8.000 0.0008 0.0007 0.0011 0.000 0.002 0.000
LATT 7
SYMM -X, +Y, .5-Z
SFAC C H N O CO B F
UNIT 288 208 48 8 8 16 64
TEMP -50
L.S. 5
BOND
ACTA
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 0.15111
CO1 5 0.780336 0.026276 0.622948 11.00000 0.03019 0.03240 =
0.02666 0.00066 -0.00076 0.00075
N1 3 0.805941 0.052883 0.545033 11.00000 0.02649 0.03275 =
0.02428 -0.00066 -0.00502 -0.00223
N2 3 0.834436 0.108014 0.658630 11.00000 0.03309 0.04005 =
0.02907 -0.00201 -0.00419 0.00427
N3 3 0.693503 0.090735 0.607829 11.00000 0.03167 0.03440 =
0.02903 0.00233 0.00175 0.00548
N4 3 0.750538 0.004505 0.701210 11.00000 0.03656 0.03924 =
0.03421 0.00612 -0.00119 0.00496
N5 3 0.729111 -0.059785 0.590883 11.00000 0.04684 0.04178 =
0.03239 -0.00108 0.00272 -0.00639
C1 1 0.860738 0.028496 0.513072 11.00000 0.03271 0.04390 =
0.03254 -0.00402 0.00174 0.00587
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  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristaline ait yapı arıtımının tamamlanmıştır.

#### 4.1.6. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işımları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.5.a, 4.5.b).

**Çizelge 4.5.a.**  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	: $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Kimyasal Formül Ağırlığı	: 791,18		
Uzay Grubu	: H-M'C2/C'		
Bravais Örgü Tipi	: monoklinik		
a:	17.5980	$\sigma$ a:	0.0008
b:	18.2950	$\sigma$ b:	0.0007
c:	23.0554	$\sigma$ c:	0.0011
$\alpha$ :	90.000	$\sigma$ $\alpha$ :	0.000
$\beta$ :	93.072	$\sigma$ $\beta$ :	0.002
$\gamma$ :	90.000	$\sigma$ $\gamma$ :	0.000
V:	7412.14	$\sigma$ V:	17.2
Birim Hücredeki Formül Değeri	: 8		



**Çizelge 4.5.b. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Veri Bilgileri**

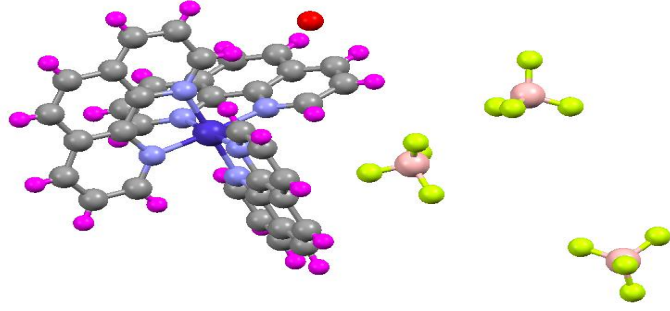
Birim Hücre Ölçüm Yansıma Sıcaklığı	296(2)
Numune Kristalin Dış Yapısı	blok
Numune Kristalin Rengi	turuncu
Numune Kristalin Boyutları (mm)	0,12 x 0,16 x 0,18
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi tarama
Kırınım radyasyon Dalga Boyu	0.71073 Å
Kırınım radyasyon tipi	MoK \ a
Kırınım radyasyon kaynağı	'fine-focussealedtube'
Yansıma eşik ifadesi	>2sigma(I)
Yansıma Sayısı ( I > 2σI)	2465
Veri Toplama Programı	BRUKER APEX2
Hücre Arıtma Programı	BRUKER SAINT
Kristal Yapı Çözüm Programı	SHELXS-97
Kristal Yapı Arıtım Programı	SHELXL-97
Kristal Yapı Grafik Programı	Mercury3.5 (CCDC)
Yapı Çözüm Metodu (hidrojen)	geometrik
Yapı arıtımı (Hidrojenler)	karışık
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	532
R <sub>Tüm</sub>	0.1744
R <sub>Büyük</sub> (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	0.1185
R <sub>wTüm</sub> (Ağırlıklı)	0.3907
R <sub>wBüyük</sub> (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	0.3535
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	1.444

**Çizelge 4.6.**  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalindeki seçilmiş atomlar arası bağ uzunlukları ve standart sapmaları ( Å )

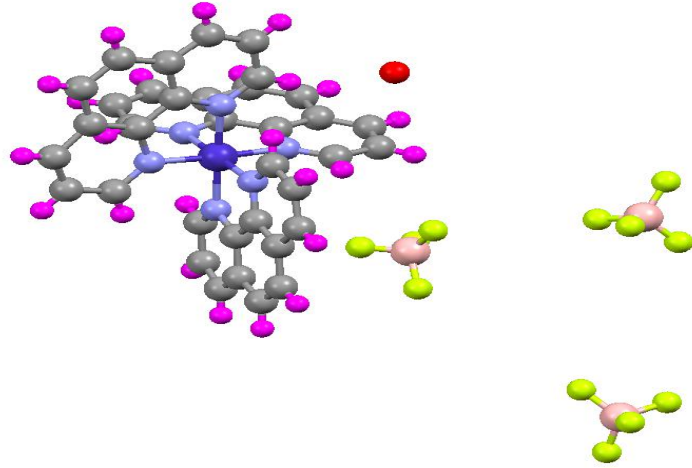
Atom1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Angström)
Co1	N2	1.933(5)
Co1	N5	1.941(5)
Co1	N1	1.937(5)
Co1	N3	1.947(5)
Co1	N4	1.947(5)
Co1	N6	1.957(5)
N1	C1	1.322(7)
N1	C2	1.355(7)
N2	C4	1.318(8)
N2	C3	1.407(8)
N3	C35	1.326(8)
N3	C36	1.360(7)
N4	C14	1.325(9)
N4	C11	1.367(8)
N5	C24	1.311(9)
N5	C25	1.375(8)
N6	C15	1.340(8)
N6	C26	1.345(8)

**Çizelge 4.7.** Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılıarı Ve Standart Sapmaları (°)

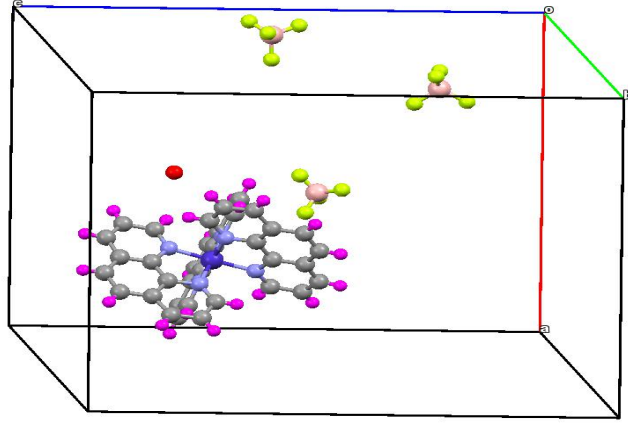
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Açı <sup>(0)</sup> (Derece)
N2	Co1	N5	176.3(2)
N2	Co1	N1	93.81(19)
N5	Co1	N1	88.4(2)
N2	Co1	N3	88.4(2)
N5	Co1	N3	94.5(2)
N1	Co1	N3	84.33(19)
N2	Co1	N4	85.1(2)
N5	Co1	N4	92.5(2)
N1	Co1	N4	176.6(2)
N3	Co1	N4	92.4(2)
N2	Co1	N6	92.8(2)
N5	Co1	N6	84.3(2)
N1	Co1	N6	94.6(2)
N3	Co1	N6	178.4(2)
N4	Co1	N6	88.7(2)
C1	N1	Co1	130.1(4)
C2	N1	Co1	111.8(4)
C4	N2	Co1	130.7(4)
C3	N2	Co1	110.1(4)
C35	N3	Co1	129.9(4)
C36	N3	Co1	111.7(4)
C14	N4	Co1	130.2(5)
C11	N4	Co1	111.2(4)
C24	N5	Co1	130.8(5)
C25	N5	Co1	111.1(4)
C15	N6	Co1	128.8(4)



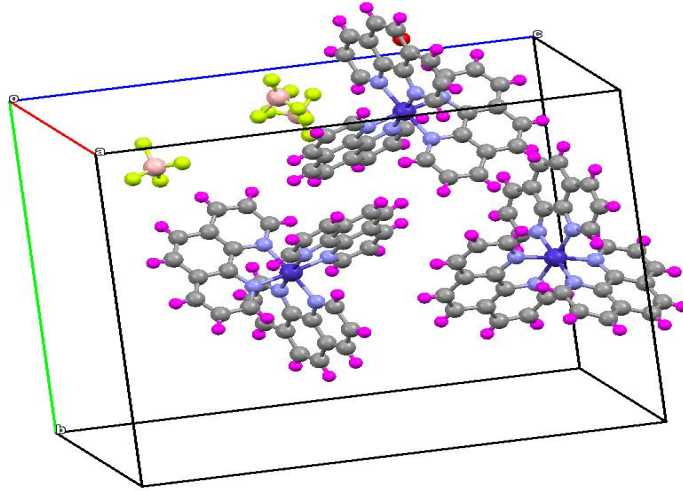
Şekil 4.1.  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm)



Şekil 4.2.  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm)



Şekil 4.3.  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)



Şekil 4.4.  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)

## 4.2. Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

### 4.2.1. Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol (0,194 gr) 1,10 phenanthroline monohydrate (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) [SigmaAldrich – Cas No: 66-71-7]) 10 ml ethanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve beherde şeffaf (saydam) rengini almıştır. Yine ısıtılarak 10 ml ethanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,322 gr)Iron (II) tetrafluoroborate hexahydrate [Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O][CAS: 13877-16-2] çözelti beherde şeffaf rengini almıştır. Her iki beherde bulunan çözeltiler karıştırıldığında koyu kırmızı renk aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, 20 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 60 °C 'de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kağıdı kullanılarak süzülüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 20 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun tek kristal elde edilmiştir.

### 4.2.2. Sentezlenen Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristalinin X-Işınları Tek Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

Sentezlenen Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 30 mm x 25 mm x 30 mm boyutlarında, dikdörtgenler prizması şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyonometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır.

Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kurumaması beklenmiştir. Hazırlanan numune kristal X-Işınları tek kristal difraktometresinin, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tümünün üzerinden geçmesini sağlamak için cihazdaki optik ayar bölümünde merkezleştirilmiştir. Hem numune kristal Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

**Çizelge 4.8.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Verileri

Numune Kristalin Rengi	kırmızı
Morfolojisi	prizma
Montaj	glass fiber
Kristal sıcaklığı	23
Pozitif omega aralığı	26
Negatif omega aralığı	26
Örnekleme zamanı	20
Tepe sigma değeri	7
Sıfır noktası hataları (2 theta)	-.060
Sıfır noktası hataları (omega)	-.120 Sıfır noktası
hataları (chi)	-.030
Sıfır noktası hataları (phi)	-.010
Aritma için azami 2 theta	155.00
Veri toplama hızı	4
Kırınım Kırınım Radyasyon Kaynağı	'fine-focussealedtube'
Kırınım Ölçüm Cihaz Tipi	'Bruker APEX-II CCD'
Kırınım Ölçüm Yöntemi	'\f ve \w taramaları'
Veri Toplama Programı	'Bruker APEX2'
Kristal Yapı Hücre Arıtım Programı	'Bruker SAINT'
Kristal veri azaltma Programı	'Bruker SAINT'
Kristal Yapı Çözüm Programı	'SHELXS-97 (Sheldrick 2008)'
Kristal Yapı Arıtım Programı	'SHELXL-2014 (Sheldrick 2014)'
Moleküler Grafik Hesaplama Programı	'Bruker SHELXTL'
Kristal Yapı Yayın Malzemesi Programı	'Bruker SHELXTL'
'Radyasyon Tip	Mok/a

**Çizelge 4.9.** Birim Hücre Parametreleri ve Hataları ( $\text{Å}$  ve  $\text{Å}^3$ )

a: 36.0663	$\sigma_a$ : 0.0293
b: 15.9145	$\sigma_b$ : 0.0236
c: 12.0937	$\sigma_c$ : 0.0223
$\alpha$ : 90.000	$\sigma_\alpha$ : 0.000
$\beta$ : 102.059	$\sigma_\beta$ : 0.115
$\gamma$ : 90.000	$\sigma_\gamma$ : 0.000
V(Hacim): 6788.31	$\sigma_V$ : 15.66

#### 4.2.3. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Toplanan Veriler

Veri toplama işlemi bittikten sonra,  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

- Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)
- Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan,  $\phi$  (derece) açısı-Şiddet Grafiği.
- Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen  $F^2$  (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri;

Sonuç olarak; veri toplama sonucu elde edilen bu üç önemli parametre, kristal yapı analizini oluşturan yapı çözümü ve arıtımında kullanılmıştır.

#### 4.2.4. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristal Yapısının Çözümü

Sentezlenen  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali, tek kristal difraktometresinde yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;



Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (Bruker SAINT) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır [28]. Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerekmektedir.

**Çizelge 4.10.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL ESRA2
CELL 0.71069 36.0663 15.9145 12.0937 90.000 102.059 90.000
ZERR 8 0.0293 0.0236 0.0223 0.0 0.115 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC C H N O FE B F
UNIT 36 28 6 0 1 3 12
TREF
TEMP -50
HKLF 4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-97.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, ”1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir.

Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli Mercury 3.5. (35) bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan demir (Fe) atomunun ve oksijen atomlarından bazılarının yerleri belirlenmiştir.

Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenmiş ve yapıyı oluşturan hidrojen atomları hariç diğer atomların (C-Karbon, N-Azot, B-Bor ve F-Flor) konumları belirlenmiştir. Bu atomlar isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır.

#### **4.2.5. Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O 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 tablolaşmaya, 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 SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve “SHELXL 2” komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur.

Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 3” komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

**Çizelge 4.11.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL ESRA2
CELL 0.71069 36.0663 15.9145 12.0937 90.000 102.059 90.000
ZERR 8 0.0293 0.0236 0.0223 0.0 0.115 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC C H N O FE B F
UNIT 36 28 6 0 1 3 12
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 0.16092
FE1 5 0.163332 0.281492 0.535158 11.00000 0.05160
FE2 5 0.093494 0.220607 0.216400 11.00000 0.05079
N1 3 0.130874 0.221896 0.333392 11.00000 0.01626
N2 3 0.129974 0.274077 0.422639 11.00000 0.03428
N3 3 0.138972 0.361638 0.606942 11.00000 0.05211
N5 3 0.115532 0.282930 0.121761 11.00000 0.03827
N6 3 0.045724 0.219384 0.085068 11.00000 0.03487
N7 3 0.145975 0.185818 0.612010 11.00000 0.07269
C8 1 0.234856 0.345523 0.698721 11.00000 0.04229
N9 3 0.181676 0.390523 0.476725 11.00000 0.04715
N10 3 0.106112 0.116580 0.152883 11.00000 0.06268
N11 3 0.189807 0.197427 0.442067 11.00000 0.07923
C12 1 0.068458 0.063190 0.283215 11.00000 0.03159
C13 1 0.161961 0.184454 0.343162 11.00000 0.03543
C14 1 0.198706 0.400176 0.400395 11.00000 0.01974
HKL 4
```

#### Çizelge 4.11.(Devamı)

C8	1	0.234856	0.345523	0.698721	11.00000	0.04229
N9	3	0.181676	0.390523	0.476725	11.00000	0.04715
N10	3	0.106112	0.116580	0.152883	11.00000	0.06268
N11	3	0.189807	0.197427	0.442067	11.00000	0.07923
C12	1	0.068458	0.063190	0.283215	11.00000	0.03159
C13	1	0.161961	0.184454	0.343162	11.00000	0.03543
C14	1	0.198706	0.400176	0.400395	11.00000	0.01974
HKLF 4						

Kristal yapı arıtımında, X-Işınları ile elde edilen veriler kullanılarak hidrojen atomlarının yerlerinin tespiti zor olmaktadır. Genel olarak, özel hidrojen atomları (hidrojen bağının olabileceği yerler) dışındaki hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmektedir. Bundan dolayı  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur. Sonra, 4.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 4" komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 4.RES ve 4.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu çıktı dosyaları incelenerek  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristaline ait elde edilen sonuç verilerin yorumu, SONUÇ bölümünde yapılmıştır.

#### 4.2.6. $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.12.a, 4.12.b).

**Çizelge 4.12.a.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formol:	Fe[C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O		
Kimyasal Formol Ağırlığı:	864.10		
a:	36.0663	σa:	0.0293
b:	15.9145	σb:	0.0236
c:	12.0937	σc:	0.0223
α:	90.000	σα:	0.000
β:	102.059	σβ:	0.115
γ:	90.000	σγ:	0.000
V(Hacim):	6788.31	σV:	15.66

**Çizelge 4.12.b.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Veri Bilgileri

Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sıcaklığı	223(2)
Numune Kristalin Dış Yapısı	prizma
Numune Kristalin Rengi	kırmızımsı
Numune Kristalin Boyutları (mm)	30x25x30
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı (cm <sup>-1</sup> )	10,341
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	multi tarama
Kırınım radyasyon Dalga Boyu	0.71069Å
Kırınım radyasyon tipi	MoK \ a
Kırınım radyasyon kaynağı	'fine-focussealedtube'
Kırınım yansıma sayısı	6522
Yansıma eşik ifadesi	>2sigma(I)
Yansıma Sayısı( I > 2σI)	2676
Veri Toplama Programı	BRUKER APEX2
Hücre Arıtma Programı	BRUKER SAINT

**Çizelge 4.13.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası

Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları ( Å )

Atom1	Atom2	Bağ Uzunluğu (Angström)
Fe1	N6	1.96(2)
Fe1	N3	1.97(2)
Fe1	N1	1.98(2)
Fe1	N4	1.97(2)
Fe1	N5	1.98(2)
Fe1	N2	1.99(2)
B2	F6	1.26(7)
B2	F9	1.29(6)
B2	F5	1.35(9)
B2	F7	1.45(6)
B2	F9	1.26(6)

**Çizelge 4.14.** Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ

Açıları ve Standart Sapmaları (°)

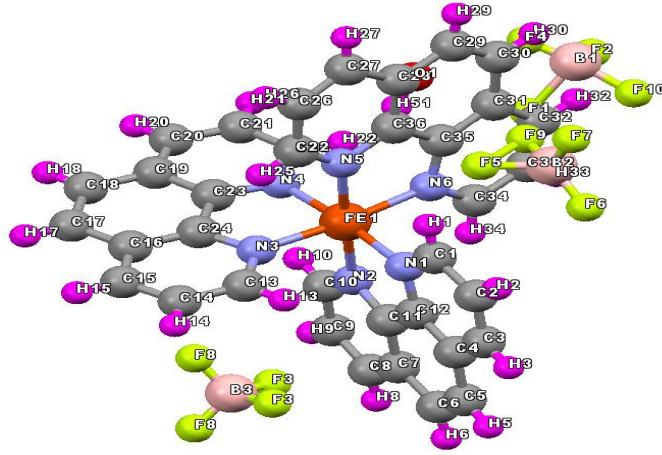
Atom1	Atom2	Atom3	Açı (°) (Derece)
N6	Fe1	N3	174.0(9)
N6	Fe2	N1	90.2(9)
N3	Fe1	N1	93.6(8)
N6	Fe1	N4	94.0(10)
N3	Fe1	N4	82.5(9)
N1	Fe1	N4	174.1(9)
N6	Fe1	N5	83.5(10)
N3	Fe1	N5	91.5(9)
N1	Fe1	N5	96.6(8)

**Çizelge 4.14.(Devamı)**

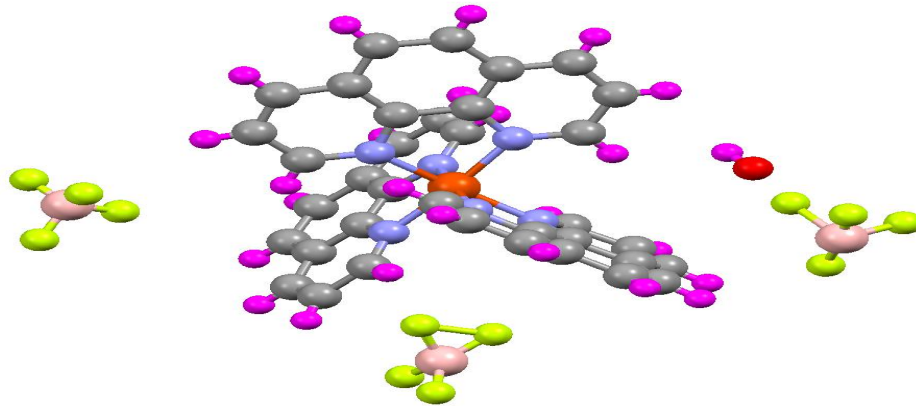
N4	Fe1	N5	88.0(8)
N6	Fe1	N2	94.7(9)
N3	Fe1	N2	90.4(8)
N1	Fe1	N2	82.8(9)
N4	Fe1	N2	92.7(9)
N5	Fe1	N2	178.1(9)
C1	N1	Fe1	130.2(18)
C12	N2	Fe1	112.0(17)
C25	N5	Fe1	132(2)
C36	N5	Fe1	111.1(19)
C24	N3	Fe1	113.9(18)
C13	N3	Fe1	130.8(18)
C34	N6	Fe1	129(2)
C35	N6	Fe1	113.3(19)
C10	N2	Fe1	130(2)
C11	N2	Fe1	112.4(17)
C23	N4	Fe1	112.3(16)
C22	N4	Fe1	129(2)
N6	C34	C33	119(3)
F6	B2	F7	102(4)
F6	B2	F7	75(4)
F9	B2	F7	117(4)
F5	B2	F7	105(4)
F6	B2	F7	102(4)
F9	B2	F7	75(4)
F9	B2	F7	117(4)
F5	B2	F7	105(4)
F7	B2	F7	150(9)
F8	B3	F8	108(10)
F8	B3	F3	112(5)

Çizelge 4.14.(Devamı)

F8	B3	F3	111(5)
F3	B3	F3	101(9)
B2	F5	F9	54(4)
B2	F6	F7	65(5)

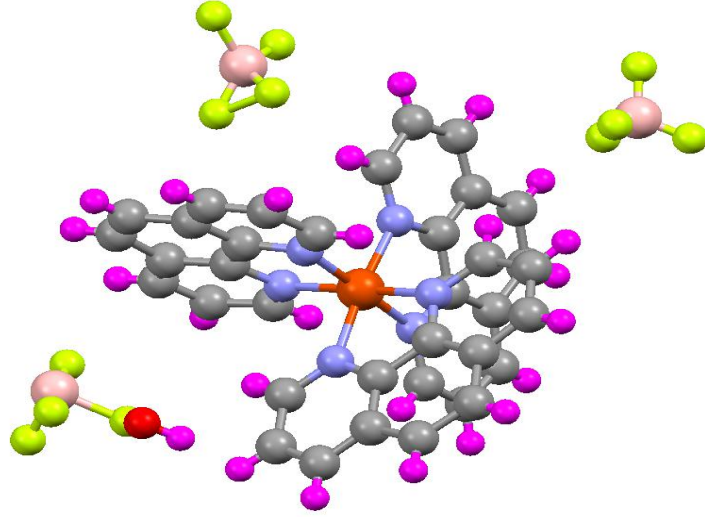


Şekil 4.5.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm)

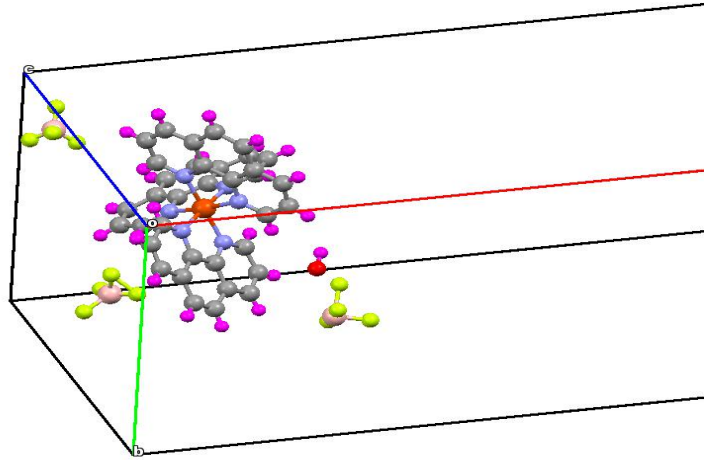


Şekil 4.6.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm)





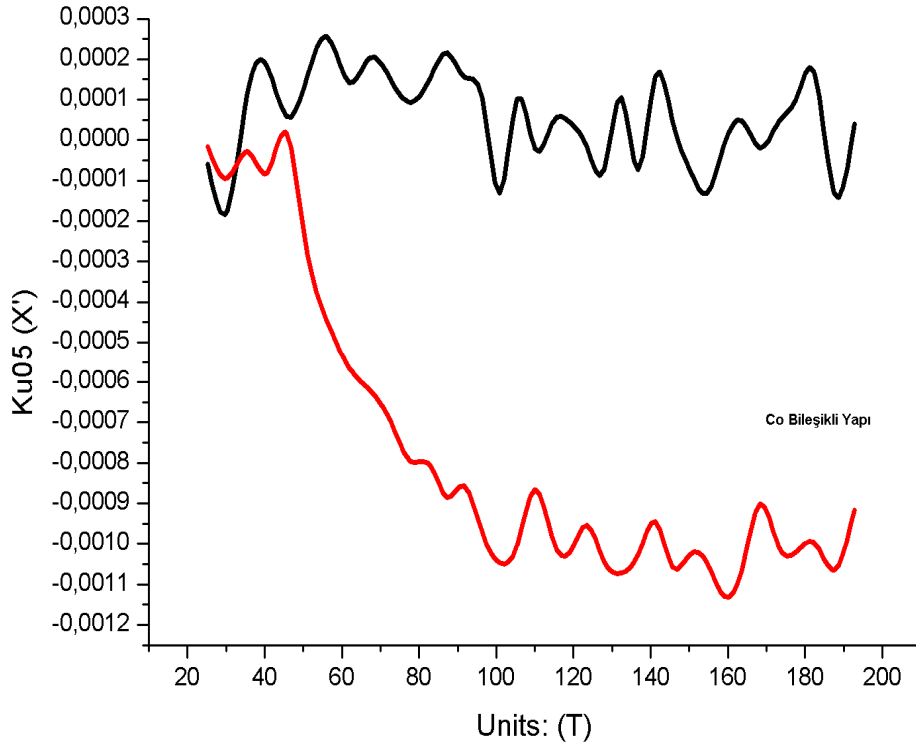
Şekil 4.7.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm)



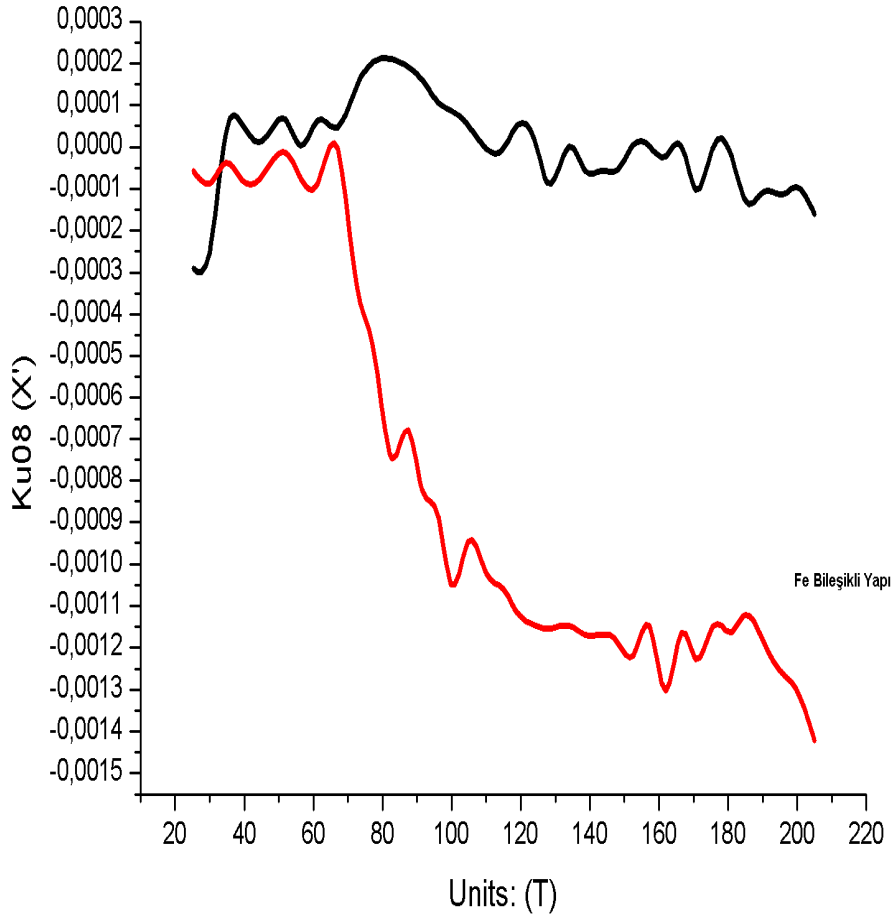
Şekil 4.8.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı (a,b,c birim hücre görünümü)

#### 4.3. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristallerin Manyetik Alınganlık Ölçümleri

Bu çalışmayı Ankara Üniversitesi Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma merkezinde AC Susceptometer (Lake Shore) cihazı ile manyetik alınganlık ölçümleri alınmıştır. Kristallerin manyetik alınganlık değerleri, 20 <sup>0</sup>K ile 200 <sup>0</sup>K arasında sabit bir manyetik alanda yapılmıştır. Elde ettiğimiz sonuçları kullanarak Co-N ve Fe-N bağ yapısına sahip tek kristallerin moleküler yapılarıdaki spesifik özelliklerinin manyetik alınganlık üzerine etkileri araştırılacaktır.



Şekil 4.9.  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalin AC Ölçüm Grafiği



**Şekil 4.10.**  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalin AC Ölçüm Grafiği

## 5.SONUÇLAR

### 5.1. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar

Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristalinin yapı analizi sonrası elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır.

1. Co (Kobalt) atomu, literatür de bulunan benzer yapılar gibi 6'lı koordinasyon yapısındadır. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristalinde olduğu gibi, Co – N ve N – C atomu ile yaptığı bağlar ve bu bağ uzunlukları Co – N için; 1.933(5) Å ve 1.957(5) Å, N – C için ise, 1.311(9) Å ve 1.407(8) Å aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar literatür de ki benzer yapılarla uyum içerisinde olduğu söylenebilir [29].

2. Co (Kobalt) atomunun etrafında ki N (Azot) ve C (Karbon) atomları ile yaptığı bağ açıları; N– Co – N bağlarında, 84.3(2)<sup>0</sup> ve 178.4(2)<sup>0</sup> aralığında, C– N – Co bağlarında ise, 111.1(4)<sup>0</sup> ve 130.8(5)<sup>0</sup> aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar literatürde ki çalışmalarla uyum içerisindedir [29].

3. Co[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 2 adet su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su moleküllerinin, reaksiyona sokulan bileşiğin yapısından kaynaklandığı söylenebilir.

### 5.2. Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Yapı Çözümündeki Sonuçlar

Kristal yapı analizi sonrası, Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

1. Fe (Demir) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 6'lı bağ yapma eğilimindedir. Fe[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O kristalindeki atomlar birbirleriyle yaptıkları bağ uzunlukları; Fe – N bağ uzunlukları 1.96(2)Å ve 1.99(2)Å arasında, B– F bağ uzunlukları ise 1.26(7)Å ve 1.45(6)Å arasında değişmektedir. Literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir [30].

2. Fe (Demir) atomunun etrafındaki C (Karbon), N (Azot), F (Flor) ve B (Bor) atomlarıyla yaptığı bağ açıları atomların cinsine göre değişmektedir. N– Fe – N arasındaki bağ açısı  $82.5(9)^{\circ}$  ve  $178.1(9)^{\circ}$  arasında, C – N – Fe arasındaki bağ açısı  $111.1(19)^{\circ}$  ve  $132.0(2)^{\circ}$  arasında ve F – B – arasındaki bağ açısı ise  $75.0(4)^{\circ}$  ve  $150.0(9)^{\circ}$  arasında değişmektedir. B – F – F arasındaki bağ açısı ise  $54.0(4)^{\circ}$  ile  $65.0(5)^{\circ}$  'dir. Bu sonuçlar literatür de ki çalışmalarla uyum içindedir.

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

4.  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 2 adet su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su molekülleri, reaksiyona sokulan bileşiğin yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

### 5.3. $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Manyetik Alınanlık Ölçüm Sonuçları

Bu tezde sentezlenen  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristallerine ait manyetik alınanlık ölçümleri sonucunda; bu yapıların sıcaklığa bağlı olarak manyetik alınanlığının çok az değiştiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden,  $\text{Co}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Fe}[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]_3[\text{BF}_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristallerine ait sıcaklığa bağlı bir manyetik faz geçişinin olduğu net olarak ifade edemeyiz [31-33].

Bunun sebebi ölçüm yapılırken, üretilen tek kristallerinin toz halinde olması ve uygulanan manyetik alandan dolayı, titreşimden meydana gelen istenmeyen değerlerin alınmasıdır. Bunun için bu tek kristallerin daha büyük boyutta üretilmesi veya pellet halinde hazırlanması gerekmektedir. Daha sonraki çalışmalarda numuneyi pellet halinde hazırlanarak ölçümler yapılacaktır.

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



## KAYNAKLAR

- [1] D.Onggo, A. Mimin, B. M. Yaminand S. W. Ng Bis[di-2-pyridyl(hydroxy) methanolato] iron(III) tetrafluoro borate trihydrate, ActaCryst. E61, m387-m388 2005.
- [2] Daneil P., Eike T. Spielberg, Z. Anorg. 2,6-Bis(pyrazol3-yl)pyridine as Meridional Capping Ligand: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of the First Corresponding Hexanuclear Iron (III) Complex , Allg. Chem. 636, 1268-1274, 2010.
- [3] Gwenael R., Synthesis of substituted indazoles and their corresponding tris(indazolyl)borate tripodal ligands as key building blocks for molecular motors, Inorg. Chim. Acta, 362, 4276-4283, 2009.
- [4] Wang, G., cis-Dichlorobis(1,10-phenanthroline)iron(II), X.-C. Fu, M.-T. Liand C.-, ActaCryst. E61, m1221-m1222, 2005.
- [5] Kabak, M., X-ışınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitapevi, Ankara, 2004.
- [6] Kittel, C., Introductionto Solid State Physics, John WileyandSons, New York,1986.
- [7] Dikici, M., Katıhal Fiziğine Giriş, 19 Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 1993.
- [8] Durlu, T.N., Katıhal Fiziğine Giriş, Set Ofset Ltd.,s.7. Ankara, 1992.
- [9] Kurt, H., Arık, F., Mineraloji, Nobel Yayın Dağıtım, İstanbul, 2003.
- [10] Uz, B., Mineraller Kristallografi – Mineraloji, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2000.

- [11] Muhammet Cenap, Yerlikan, elementlerin kristal yapılarının nötron zırhlama üzerine etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk üniversitesi, Erzurum, 2013.
- [12] Cullity, B., Çeviren:Sümer, A., X-ışınları Difraksiyonu,İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul, 1966.
- [13] Atilla Y., ömer G., Sema B., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1997.
- [14] Zeliha B., Sodyum Bikarbonat' ın Kristal Yapısının X-Işınları Toz Kırınım Yöntemi ile Araştırılması. Yüksek lisans tezi. Erciyes üniversitesi, Kayseri, 2007.
- [15] Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.,1967.
- [16] Wait, E., Phil, D., X-ray Powder Photography in Inorganik Chemistry, p. 6-22, London,1960.
- [17] Bransen, B.H., Joachin, C.J., Atom ve Molekül Fiziği, Çev. Prof. Dr. Fevzi Köksal, Yrd. Dç. Dr. Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 1989.
- [18] Sears,R., Optik ve Modern Fizik, Çev. Prof. Dr.F.Domaniç, Çağlayan Kitapevi, s.230-231,Wehr Zemansky,1982.
- [19] Sheldrick, G. M., SHELXS-97- Program for The Solution of Crystal Structures, Uniy. Of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] Sheldrick,G. M., SHELXL-97- Program for The Solution of Crystal Structures, Uniy. Of Göttingen, Germany, 1997.



- [21] Özlem B., Manyetik Alınganlık Ölçümleri ile Bizmut Tabanlı Seramik Süperiletkenlerin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2013.
- [22] Öznur K., Co-Cu Alaşım Filmlerin Elektro depozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi. Balıkesir, 2007.
- [23] Gizem D., CoMnGe $_{1-x}$ Gax sistemlerinin  $0 \leq x \leq 0.1$  bileşikleri için manyetik ve manyetokalorik özelliklerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [24] Das, A., Prodding Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Cu and Ni/Cu alloy Films by Scanning Probes, Yüksek Lisans Tezi, Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, 2010.
- [25] Youssif, M. I., Bahgat, A. A., ve Ali, I. A. AC magnetic susceptibility technique for The characterization of high temperature superconductors. Egyptian, 2000.
- [26] Nikolo, M. Superconductivity: A guide to alternating current susceptibility measurement sandalternating current susceptometer design. Missouri:St. Louis University, 1994.
- [27] Ş.Bariş Emre.,. La $_{1-x}$ R $_x$ Mn $_2$ Si $_2$  (R=Pr,Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Ce Alaşımalarının Hacimsel (bulk), Şerit ve Nano Yapılarının, Kristal Yapılarının, Manyetik, Direnç, Isı Sığası ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [28] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Bruker. APEX2 (Version 2008.1-0). 2008.

- [29] Valenzuela E., Sousa-Pedrares, A., Dura'n-Carril, M.L., et al., Synthesis and Characterization of Cobalt Complexes of Heterocyclic Bidentate Ligands (N,X), X= S, Se, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 633, 1853-1859, 2007.
- [30] Tsuchiya, N., Tsukamoto, A., Ohshita, T., Isobe, T., et al., Anomalous Spin Crossover Of Mechanically Strained Iron(II) Complexes with 1,10-Phenanthroline with Their Counterions, NCS<sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, *Journal of Solid State Chemistry* 153, 82-9, 2000.
- [31] Zhang, W., Zhao, F., Liu, T., Yuan, M., et al., Spin Crossover in a Series of Iron(II) Complexes of 2-(2-Alkyl-2H-tetrazol-5-yl)-1,10-phenanthroline: Effects of Alkyl Side Chain, Solvent, and Anion *Inorg. Chem.*, 46, 2541-2555, 2007.
- [32] Alexandru, M.G., Visinescu, D., Marino, N., et al., Cyanido-Bearing Cobalt(II/III) Metalloligands –Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4564–4572, 2014.
- [33] Real, J.A., Munoz, M.C., Faus, J., Solans, X., Spin Crossover in Novel Dihydrobis (1-pyrazolyl) borate [H<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>]-Containing Iron (II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of [FeL{H<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (L ) 1,10-Phenanthroline and 2,2' Bipyridine), *Inorg. Chem.*, 36, 3008-3013, 1997.