

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

$[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$
KRİSTALİNİN SENTEZLENMESİ VE X – IŞINLARI
KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ
ANALİZİ

VEYSEL KAMALI

HAZİRAN 2018

ÖZET

[Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O
KRİSTALİNİN SENTEZLENMESİ VE X – IŞINLARI
KIRINIMI YÖNTEMİ İLE KRİSTAL YAPISININ
ANALİZİ

KAMALI, Veysel
Kırıkkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Erdem YAŞAR
HAZİRAN 2018, 82 sayfa

Bu tez çalışmasında [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O kristalinin yeni bir formu sentezlenmiş, X-Işınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanmıştır. Bu kırınım şiddet verileri kullanılarak SHELXS-97 ve SHELXL 2016-4 programları ile kristal yapı çözülmüş ve arıtılmıştır. Arıtım sonrasında; kristal yapı analizi gerçekleştirilerek, [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O kristalinin yeni formuna ait bağ açıları, bağ uzunlukları vb. yapısal özellikler ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kristal Yapı, Tek Kristal Sentezi, X-Işınları, Bragg Yansıması,

Kristal Yapı Analizi, SHELXS-97 ve SHELXL-2016/4

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CRYSTAL STUCTURE ANALYSIS OF [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O SINGLE CRYSTAL

KAMALI Veysel

KırıkkaleUniversity

Graduate School of Natural andAppliedSciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Erdem YAŞAR

June, 82 pages

In this thesis; a new form of [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O single crystal has been synthesized and diffraction intensities data has been collected by Single X-Ray Diffractometer. The crystal structure has been solved and refined by using these data with SHELXS-97 and SHELXL-2016/4 respectively. After refinement, a new form of [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O crystal structure has been analyzed and some structural properties such as bond lenghts, bond angles have been investigated.

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

TEŞEKKÜR

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



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	2
2.1. Kristal Yapı.....	2
2.1.1. Bravis Örgü.....	3
2.1.2. Birim Hücre	4
2.1.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler.....	5
2.1.4. Üç Boyutlu Kristal Örgüler	7
2.1.4.1. Triklirik kristal yapılar.....	9
2.1.4.2. Monoklinik kristal yapılar	9
2.1.4.3. Ortorombik kristal yapılar	10
2.1.4.4. Tetragonal kristal yapılar.....	11
2.1.4.5. Rombohedral kristal yapılar.....	11
2.1.4.6. Hegzagonal kristal yapılar.....	12

2.1.4.7. Kübik kristal yapılar	13
2.1.5. Basit Örgüler	14
2.1.5.1. Basit Kübik Örgü (SC)	14
2.1.5.2. Cisim Merkezli Kübik Örgü (BCC)	15
2.1.5.3. Yüz Merkezli Kübik Örgü (FCC)	15
2.1.6. Simetri İşlemleri	15
2.1.6.1 İnversiyon Merkezi (Simetri Merkezi)	17
2.1.6.2. Yansıma Düzlemi	17
2.1.6.3. Dönme Eksenini	17
2.1.7. Miller İndisleri	17
2.2. Kristal Kusuru	19
2.2.1. Noktasal Kusurlar	20
2.2.2. Çizgisel Kusurlar	21
2.2.3. Düzlemsel Kusurlar	22
2.3. Kristal Yapı Çözümü	23
2.3.1. Faz Sorunu	23
2.3.1.1. Patterson Yöntemi	24
2.3.1.2. Direkt Yöntemler	24
2.3.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri	25
2.4. Kristal Yapı Arıtımı	26
2.4.1. Fark Fourier Yöntemi	26
2.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi	27
2.5. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	29
2.5.1. R Faktörleri (Güvenirlilik)	29
2.5.2. Yerleştirme Faktörü (S)	30
2.6. X-Işımları	30

2.6.1. X-Işınları Kristalografisi	34
2.6.2. X-Işınlının Üretilmesi	34
2.6.3. X-Işınlının Genel Özellikleri	36
2.6.4. Sürekli ve Kesikli Spektrum.....	37
2.6.4.1.Sürekli Spektrum.....	37
2.6.4.2.Kesikli Spektrum.....	38
2.6.5. Bragg Yasası.....	40
2.7. Yapı Faktörü.....	42
2.7.1. X Işınlının Bir Atom Tarafından Saçılması.....	43
2.7.2. X-Işınlının Bir Elektron Tarafından Saçılması.....	44
2.7.3. X-Işınlının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması.....	45
2.8. X-Işınlının Bir Kristalden Kırınımı ve Kristal Yapı Faktörü.....	46
2.9. X-Işınları Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler	48
2.9.1. Lorentz Faktörü (L).....	49
2.9.2. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P).....	51
2.9.3. Skala Faktörü (K).....	54
2.9.4. Debye Waller Sıcaklık Faktörü (T).....	54
2.9.5. Soğurma Faktörü (A).....	55
2.9.6. Sönüm Faktörü Katsayısı (E).....	56
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	58
3.1. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Tek Kristali Üzerine Çalışmaları.....	58
3.1.1. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Tek Kristalinin Sentezi.....	58
3.1.2. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristal Yapı Analizi	59
3.1.2.1. SHELXS-97 ve SHELXL-2016/4 Programları.....	59
3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözümlemesi.....	60

3.2. Sentezlenen $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı	60
3.2.1. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü.....	60
3.2.1.1. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tek kristali Yapı Çözümü için “tez1.HKL” Dosyası ve İçeriği.....	61
3.2.1.2. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ “tez1.INS” Dosyası ve İçeriği	62
3.2.2. SHELXL-2016/4 ile $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Arıtımı.....	64
3.3. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Ölçüm Verileri	67
3.4. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Arıtımı Sonrası Elde Edilen Veriler	69
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	76
4.1. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışmalar	76
KAYNAKLAR	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristal Yapı ve Amorf Yapı.....	2
2.2. Üç Boyutlu Birim hücre	4
2.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler.....	6
2.4. Triklirik Kristal Yapı.....	9
2.5.a. Basit Monoklinik Kristal Yapı	10
2.5.b. Taban Merkezli Monoklinik Kristal Yapı	10
2.6.a. Basit Otorombik Kristal Yapı	10
2.6.b. Taban Merkezli Otorombik Kristal Yapı	10
2.6.c. Hacim merkezli Otorombik Kristal Yapı	10
2.6.d. Yüzey Merkezli Otorombik Kristal Yapı	10
2.7.a. Basit Tetragonal Kristal Yapı	11
2.7.b. Hacim Merkezli Tetragonal Kristal Yapı	11
2.9. Rombohedral Kristal yapı	12
2.10. Hegzagonal Kristal Yapı	12
2.11.a Basit Kübik Kafes Yapı	13
2.11.b. Hacim Merkezli Kübik Kafes Yapı.....	13
2.11.c. Yüzey Merkezli Kübik Kafes Yapı	13
2.12. Basit Örgüler.....	14
2.13. Simetri İşlemleri.....	16
2.14. P Düzleminde Miller İndisleri	18
2.15. Kristal Kusuru.....	19

2.16. Noktasal Kusurlar.....	20
2.17. Dislokasyon.....	21
2.18. Düzlemsel Kusurlar.....	22
2.19. Noktalar Kümesinden Geçen En İyi Doğru Parçası.....	27
2.20. X- Işınlının Oluşumu.....	31
2.21. X- Işınları Dalga Boyları.....	32
2.22. Flamanlı Kapalı X- Işını Tüpünün Kesiti.....	33
2.23. K,L ve M Tabakaları Arası İzinli Geçişler.....	36
2.24. Karakteristik X- Işınları Elde Edilmesi.....	38
2.25. Molibden'in Karakteristik X- Işını Spektrumu Pikleri.....	39
2.26. Bragg Kırınım Şartı.....	41
2.27. Bragg Kırılması.....	42
2.28. Atomik Saçma Faktörü.....	44
2.29. Üç Atomun Katkıda Bulunduğu Bir Kristal Yapı Faktörü İçin Faz Vektörü Diyagramı.....	47
2.30. Lorentz Faktörü Etkisinin Ewald Küresinde Gösterimi.....	50
2.31. Yansıma Düzleminde Göre Kutuplanmış X- Işınının Elektrik Alan Vektörlerinin Gösterimi.....	52
2.32. Örgü Düzleminin Bir Ailesinden Çoklu Yansımalar.....	57
3.1.a. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı.....	74
3.1.b. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (farklı eksen den görünüm).....	74
3.2. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısının Birim Hücre Gösterimi.....	75
3.3. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (a ekseninden).....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Üç boyutta Yedi Kristal Sistemi Ve On dört Bravais Örgü	8
3.1. “veysel1.HKL” Dosya İçeriği (bir kısmı).....	61
3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar	62
3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar (devam)	63
3.3. SHELXS öncesi “tez1.INS” içeriği	64
3.4. SHELXL-2016-4 İçin “tez2.INS” İçeriği	65
3.5. Arıtım Basamağı Sonrası [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristaline Ait Elektron Yoğunluk Değerleri	66
3.6. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O kristalinin ölçüm verileri	68
3.7. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik Veya Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları (Å)	69
3.8. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar	70
3.9. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristali için seçilen bağ uzunlukları (C-H Bağları Geometrik Olarak 0.94 Å ^o arıtılmıştır)	71
3.10. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Molekülünün Seçilen Bağ Açılıarı.....	72
3.10. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Molekülünün Seçilen Bağ Açılıarı (devam).....	73
3.11. [Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O Kristali İçin Seçilmiş Bazı Bağ Açılıarı	77

Simgeler Dizini

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

1.GİRİŞ

Uzayda, üç boyutlu olarak mükemmel bir biçimde kendisini tekrarlayan ve belirli bir yerleşim düzeni bulunan atom guruplarına kristal denir. Kristalografi, kristal yapıya sahip malzemelerin moleküllerinin incelenmesi adına geliştirilmiş bir disiplindir. Kristalleşmiş maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kristal ve moleküler yapısıyla bağlantılı olmasından ötürü, kristal yapıların incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar ve bilim adamları pek çok deneysel yöntem geliştirmişlerdir. Kristal yapının anlaşılabilmesi ise 1912’ de Maxvon Laue’ nin X-Işınlarının kristaller tarafından kırınıma uğradığını keşfetmesi ile hız kazanmıştır. Bu gelişmeden sonra X-Işınlarından yararlanarak Sir Laurence Bragg kaya tuzunun yapısını analiz etmiştir. Bu durum araştırmacılara kristal yapı içerisinde bulunan en küçük birim yani birim hücreyi anlama imkânı sunmuştur. Bu deneysel yöntem, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemidir. X-ışınları kırınımı ile yapı araştırmalarında genellikle kırınım desenlerinde mevcut Bragg yasalarının, kristallerin açısal dağılımının ve bunların şiddetleri ölçülmektedir. Bu şekilde elde edilen veriler çeşitli şekillerde analiz edilerek, moleküldeki atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar, düzlemler arası açılar, atomlar arası uzaklıklar, atomların konumları gibi birçok geometrik parametreler belirlenebilmektedir. Kırınım yöntemi ile toplanan veriler ışığı altında, sırasıyla önce yapı çözümü ardından yapının arıtımı ile gerekli bilgiler elde edilmektedir.

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

Bu tez çalışmasında ilk amacımız Mn (Mangan) içerikli yeni tek kristal sentezlemektir. Bazı ölçümler yapabilmek için kristallerin belirli bir boyuta kadar büyütülmesi de gerekmektedir. En yaygın ve ucuz metot olan yavaş buharlaştırma metodu ile kristal boyutları büyütüldü. Sentezlenen ve uygun boyutlara kadar büyütülen kristallerin yapıları SHELXS-97 – SHELXL97 bilgisayar programları ile çözüldü. Bu arıtım sonrasında ilgili programların çıktıları kullanılarak, kristal yapıya ait 3 boyutlu grafiği, atomların konumları, atomlar arası uzaklıkları ve bağ açıları, geometrik özellikleri gibi değerler elde edilerek kristal yapı analizi tamamlandı.

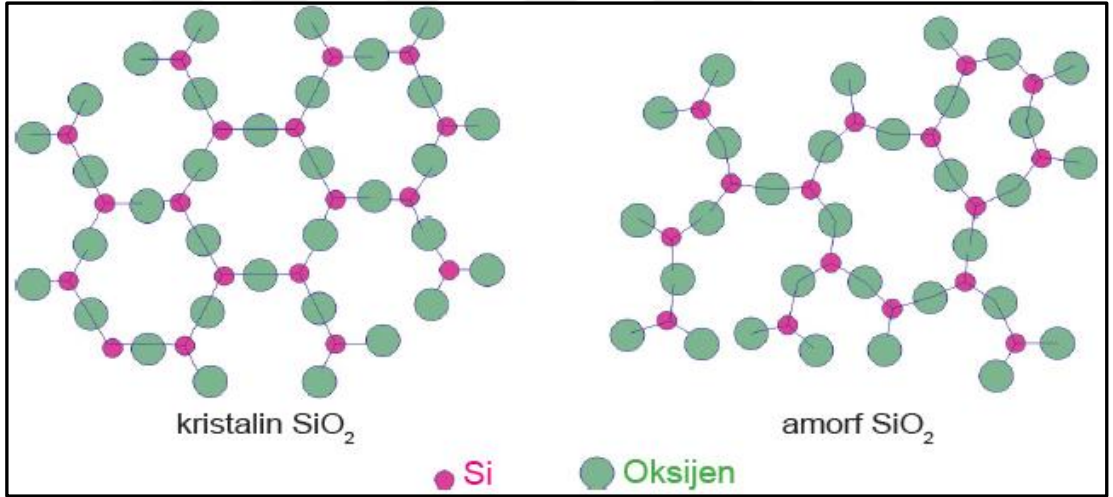
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kristal Yapı

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

Bunlar;

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



Şekil 2.1. Kristal Yapı ve Amorf yapı [1]

Katıların atomları arasında tekrar eden düzenlere kristal yapı denilmektedir [10]. Kısaca bir yapıyı oluşturan iyonlar, moleküller veya atomlar periyodik olarak düzenli bir halde iseler bu kristal yapı olarak tanımlanmaktadır [11]. Atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzene göre yerleştiği yapılar kristal yapı adını almaktadır. Atomların bir hacim merkezi oluşturması ile birlikte kristal yapılar

meydana gelmektedir [12]. Uzayda bir kristal yapıya hangi yönden bakılırsa bakılsın her birinin bir geometrik dizilişe sahip olduğu görülmektedir. Birçok katı cisim, kırılmalara sahip olan geometrik şekillerden oluşmaktadır. Farklı geometrik yapıların birleşmesi ile oluşan yapılara *polikristal* yapı denir. Yapıda geometrik bir düzen yoksa bunlara *amorfe* yapılar denilmektedir.

Tarihte ilk olarak Yunanlılar tarafından kristal, kar taneleri ve buzda görüldüğü için bu yapıya kristal (crystal) adı verilmiştir.

Daha sonraları ise kristal sözcüğü kuvars(SiO_2) için kullanılmaya başlamıştır. Düzgün yüzeyli madde çeşitlerinin ve kullanımının artması ile ortak yanları dikkati çekerek hepsine kristal denilmiştir. Kristalografide, kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylardan ziyade kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenilir. Bu yüzden her atom, o atomun merkezine yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip olan noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya sadece örgü denir [2].

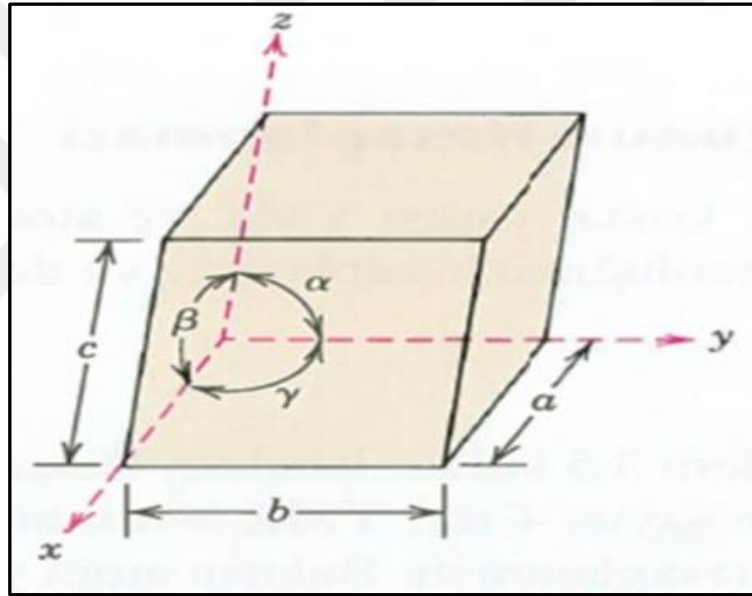
Kristal yapılarda birbirini periyodik olarak tekrar eden atom gurubuna yapı birimi yada baz denilir.

2.1.1. Bravis Örgü

Bir kristal yapıda bütün örgü noktaları eşdeğer ise bu kristalde bulunan atomlar aynı cinstir. Böylece bu yapı Bravis Örgü adını alır. Bazı kristal yapılarda ise örgü noktalarının bir kısmı kendi aralarında eş değer, diğer kısmı da kendi aralarında eşdeğerdir. Yani kristalin yapısında bulundurduğu tüm örgü noktaları eşdeğer değildir. Bu yapılar ise Bravis olmayan örgü adını alırlar.

2.1.2. Birim Hücre

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



Şekil 2.2. Üç Boyutlu Birim Hücre [3]

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

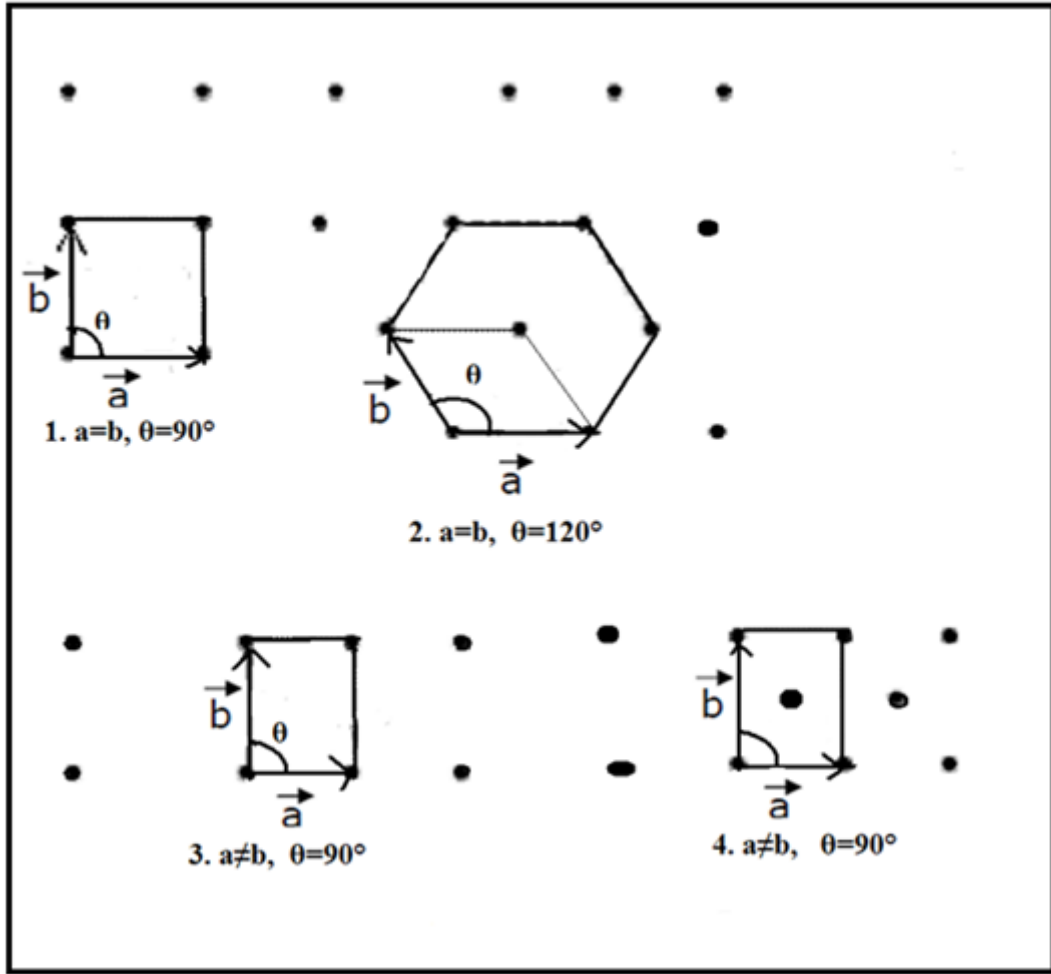
2.1.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler

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

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

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

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



Şekil 2.3. İki Boyutlu Kristal Örgüler [4]

2.1.4. Üç Boyutlu Kristal Örgüler

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

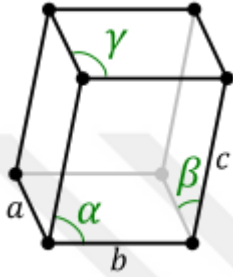
- 1.Triklinik,
- 2.Monoklinik
- 3.Ortorombik,
- 4.Tetragonal,
- 5.Kübik,
- 6.Trigonal,
- 7.Hekzagonal,

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

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

2.1.4.1. Triklinik kristal yapılar

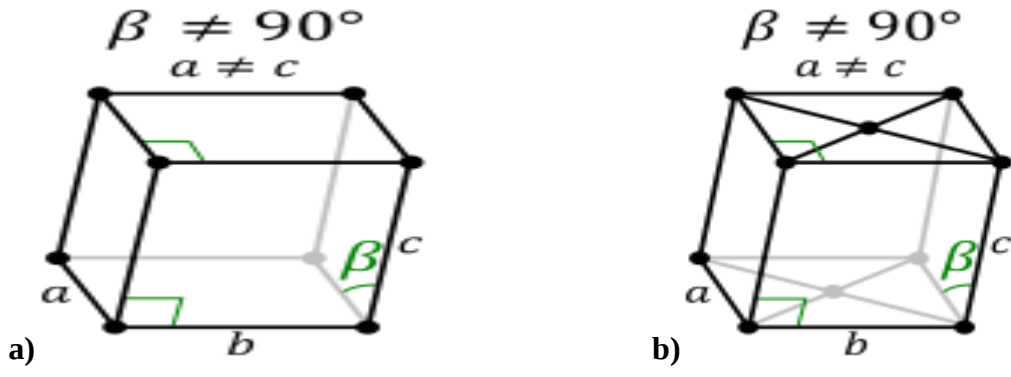
Triklinik sistemde, kristal farklı uzunluklu vektörlerle tanımlanır. Ayrıca α , β , γ açıları 90° 'den farklıdır.



Şekil 2.4. Triklinik kristal yapı

2.1.4.2. Monoklinik kristal yapılar

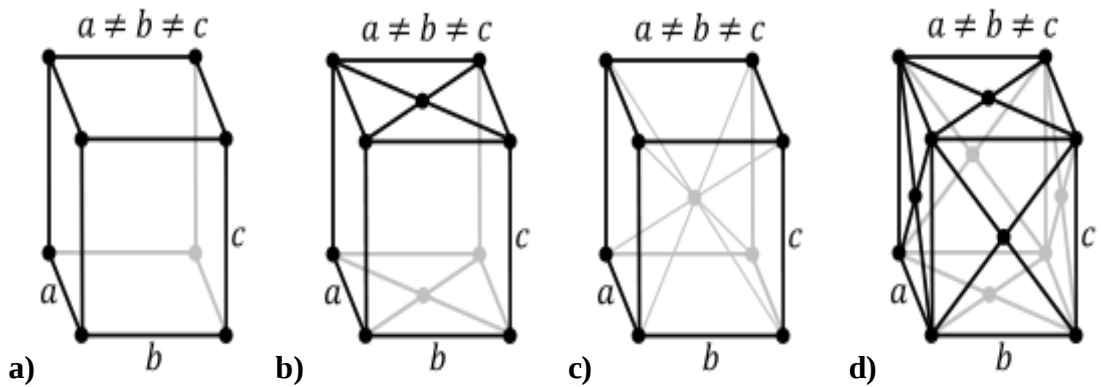
Monoklinik sistemde kristal, ortorombik sistemdeki gibi, eşit olmayan uzunluk vektörleri ile tanımlanır. Monoklinik sistemde, eğik bir eşkenar dörtgen prizma biçiminde bir birim hücreye neden olan ikinci bir kristal eksen seçeneği vardır [17]. Ancak bu eksen ayarı çok nadiren kullanılır. Bunun nedeni, dikdörtgen iki boyutlu taban tabakalarının da eşkenar eksenlerle tanımlanabilmesidir. Basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik kafesler olmak üzere iki monoklinik Bravais kafesi bulunur.



Şekil 2.5a) Basit monoklinik kristal yapı **Şekil 2.5b)** Taban merkezli Monoklinik kristal yapı

2.1.4.3.Ortorombik kristal yapılar

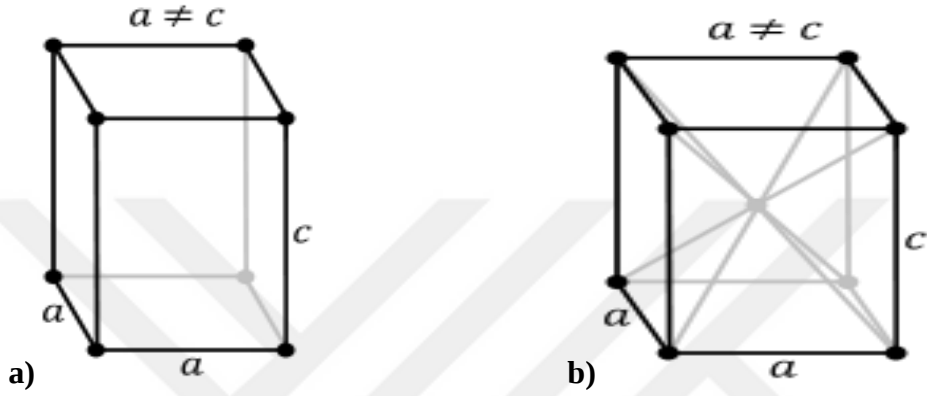
Ortorombik örgüler, kübik bir kafesin dikdörtgen çiftlerinden ikisine doğru iki farklı faktör ile uzatılmasıyla oluşur; dikdörtgen bir tabana (a , b) ve yüksekliğe (c) sahip bir dikdörtgen prizma, yani a , b ve c farklıdır. Her üç taban da 90° açılarda kesişir; bu nedenle üç kafes vektörü karşılıklı ortogonal kalır [17].



Şekil 2.6.a) Basit ortorombik kristal yapı **b)** Taban merkezli ortorombik kristal yapı **c)** Hacim merkezli ortorombik kristal yapı **d)**Yüzey merkezli ortorombik kristal yapı.

2.1.4.4.Tetragonal kristal yapılar

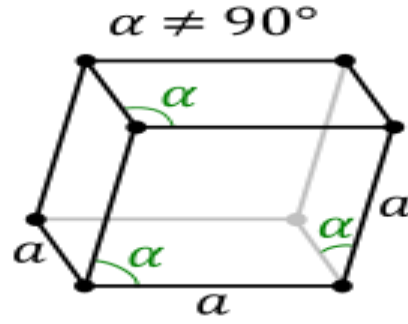
Tetragonal kristal kafesleri, küp bir kafesin kafes vektörlerinden birinde uzatılmasından kaynaklanır, böylece küp, kare bir tabana (a 'ya göre) ve yüksekliğe (c 'ye göre a 'dan farklı olan) dikdörtgen bir prizma dönüşür [15].



Şekil 2.7. a) Basit tetragonal kristal yapı b) Hacim merkezli tetragonal kristal yapı

2.1.4.5.Rombohedral kristal yapılar

Rombohedral kristal yapılarda hegzagonal yapılardan farklı olarak ek 2 kafes noktası yer almaktadır (Şekil 2.5). Bu nedenle hücre başına 3 kafes sistemi düşmektedir. Bu yapılar rombohedral (R) merkezli, koordinatları $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ ve $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ olan altıgen hücrelerdir. Altıgen kristal ailesindeki Bravais kafesleri aynı zamanda rombohedral eksenlerle de tanımlanabilir. Birim hücre, rhombohedrondur (rhombohedral kafes sisteminin adını alır). Bu, parametreler $a = b = c$ olan bir birim hücredir; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

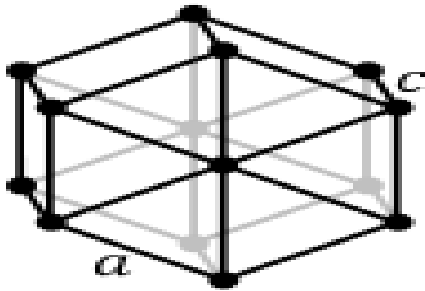


Şekil 2.9. Rombohedral kristal yapı [15]

Uygulamada, altıgen açıklama daha yaygın olarak kullanılır, çünkü iki 90° açıyla bir koordinat sistemiyle baş etmek daha kolaydır [16].

2.1.4.6. Hegzagonal kristal yapılar

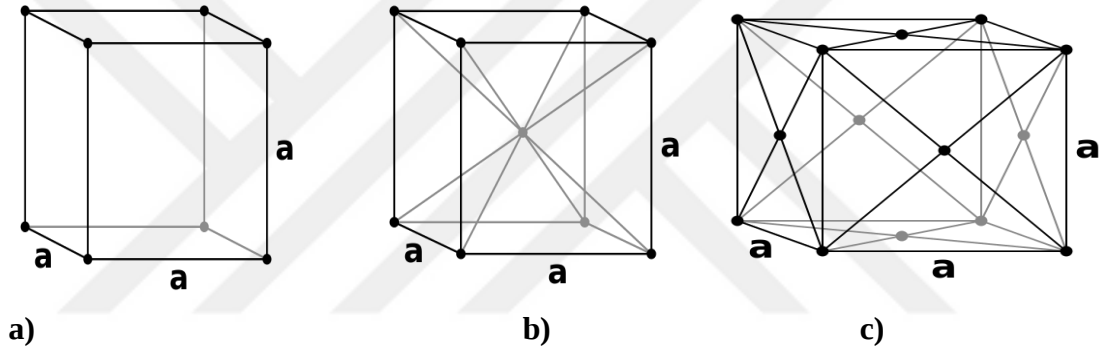
Hegzagonal (2 karşılıklı açısı 120° , diğer iki karşılıklı açısı 60°) kristal yapının üç adedinin sıkı bir şekilde yan yana gelmesi ile oluşur (Şekil 2.4). Hegzagonal kristal sisteminde basit hegzagonal ve hegzagonal sıkı paket olmak üzere iki çeşit yapı bulunmaktadır: Hegzagonal kristal kafesinde koordinasyon sayısı 12'dir [13].



Şekil 2.10. Hegzagonal kristal yapı [15]

2.1.4.7. Kübik kristal yapılar

Metallerin büyük çoğunluğu kübik kristal yapıya sahiptir. Kübik kristal sistemde kafes sistemleri kenarları eşit bir küp  eklinindedir. Bu yapılarda atomlar 3 farklı şekilde dizilerek basit kübik, hacim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik yapılar meydana getirirler. Bu yapılar  ekil 2.3. a, b ve c’de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. a) Basit kübik kafes yapı, b) Hacim merkezli kübik kafes yapı, c) Yüzey merkezli kübik kafes [14]

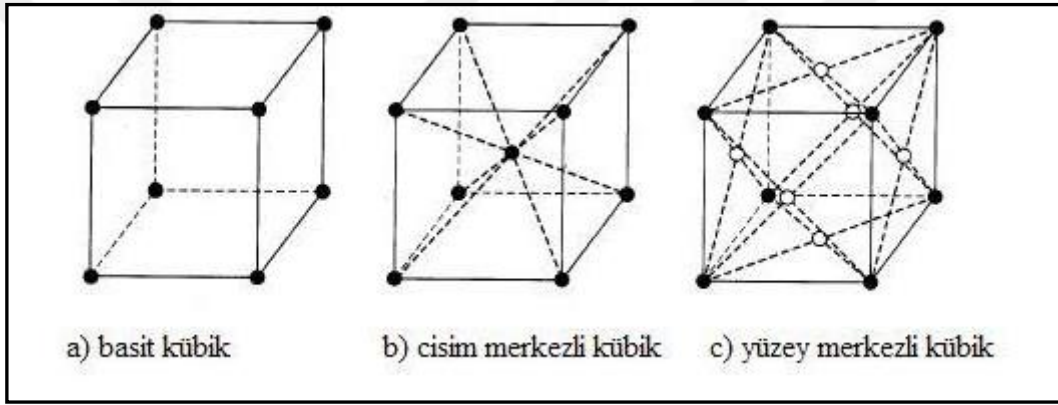
Atomların küpün her bir köşesine yerle ti i yapılar basit kübik ( ekil 2.3. a) yapılardır ve birim hücre başına 1 atom düşmektedir.

Hacim merkezli kübik kafeste ( ekil 2.3. b), küpün her bir köşesinde ve ortasında birer atom bulunmaktadır. Oda sıcaklığında demir buna örnek olarak verilebilir. Hacim merkezli kübik kafesin birim hücresinde toplam 2 atom bulunmaktadır [14].

Yüzey merkezli kübik kafes sisteminde ( ekil 2.3. c) ise, atomlar küpün her bir köşesi ve yüzeyine yerle mi  durumdadır. Yüzey merkezli kübik kafeslerde birim hücrede toplam 4 atom yer almaktadır [13].

2.1.5. Basit Örgüler

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



Şekil 2.12. Basit Örgüler [4]

2.1.5.1. Basit Kübik Örgü (SC)

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

2.1.5.2. Cisim Merkezli Kübik  rg  (BCC)

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

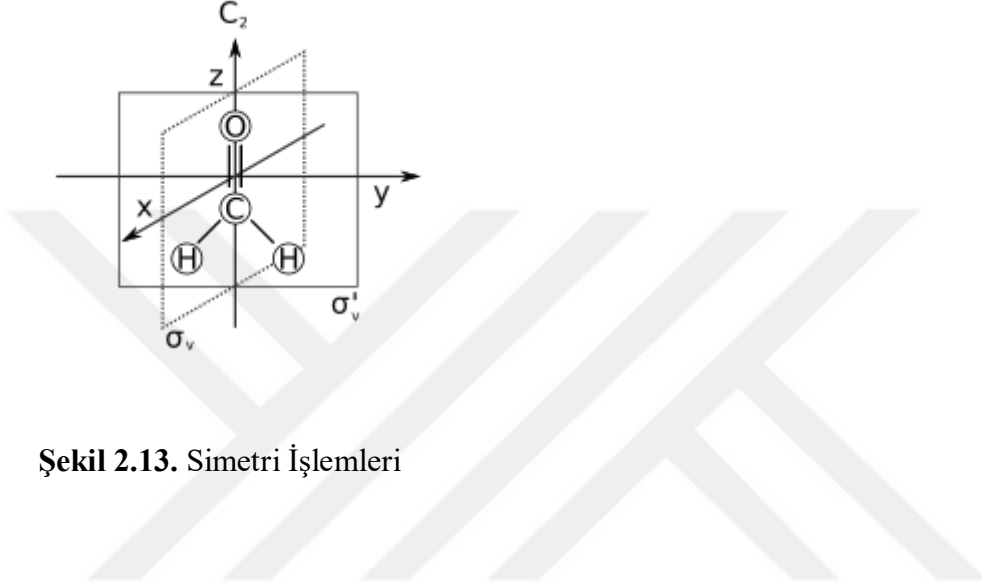
2.1.5.3. Yüz Merkezli Kübik  rg  (FCC)

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

2.1.6. Simetri   lemleri

On dört Bravais örgünün birim hücrelerinden her biri; inversiyon merkezi (simetri merkezi), yansıma ve dönme gibi simetri özelliklerinden birine veya birkaçına sahiptir. Bir kristale uygulanan simetri   lemi, kristal yapıyı değişmez bırakır, yani, kristal yapıyı yine o kristal yapıya dönüştürür [2]. Bir sistemin herhangi bir yoldan ilk görünümünden ayırt edilemeyen yani ona e de er başka bir görünüme getirilmesine simetri   lemi denir. Simetri   lemi, bir nokta, bir doğru ya da bir düzleme göre yapılmaktadır. Simetri, bir noktaya göre yapılyorsa simetri noktası, bir doğruya göre yapılyorsa simetri eksenini, bir düzleme göre yapılyorsa simetri düzlemi denilen bu geometrik konumlara simetri elemanı adı verilir. Herhangi bir geometrik şekli andıran bir cisim, bir molekül ya da bir kristalin bir ya da en çok be  olmak üzere birden fazla simetri elemanı bulunmaktadır. Farklı simgelerle gösterilen

bu simetri elemanlarını özdeşlik elemanı (E), simetri merkezi (i), özel simetri eksenini (C_n), simetri düzlemi (σ) ve dönme-yansıma simetri eksenini (S_n) şeklinde sıralayabiliriz [18]. Simetri işlemleri kristallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır.



Şekil 2.13. Simetri İşlemleri

Moleküler simetri, moleküllerdeki simetriyi ve moleküllerin simetrilerine göre sınıflandırılmasını açıklar. Moleküler simetri çalışması için baskın çerçeve grup teorisidir. Simetri, Hückel yöntemi, ligant alan teorisi ve Woodward-Hoffmann kuralları gibi uygulamalarla moleküler orbitallerin çalışmasında faydalıdır. Daha büyük ölçekte başka bir çerçeve, dökme malzemelerde kristalografik simetriyi tanımlamak için kristal sistemlerin kullanılmasıdır [19].

X-ışını kristalografisi ve çeşitli spektroskopi formları da dahil olmak üzere, moleküler simetrinin pratik değerlendirmesi için birçok teknik mevcuttur. Spektroskopik gösterim simetri hususlarına dayanır [20].

2.1.6.1 İncersiyon Merkezi (Simetri Merkezi)

Kristal örgüde bir tam dönme ile $d \rightarrow -d$ dönüşümüne bakılıp örgüyü değışmez kılan bir nokta olduğu görölür ise, örgünün incersiyon merkezi (simetri merkezi)' ne sahip olduğu söylenir. Bu tip bir örgüde seçilebilecek her nokta bu noktaya göre simetriktir. Bravais Örgülerin tamamı incersiyon merkezine sahiptir.

2.1.6.2. Yansıma Düzlemi

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

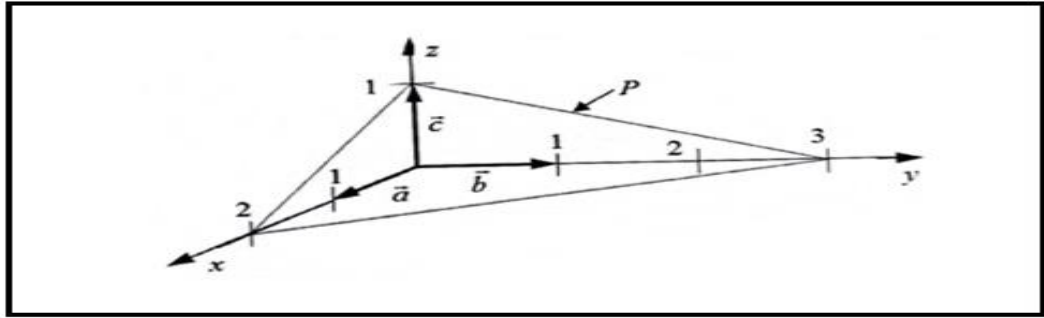
2.1.6.3. Dönme Ekseni

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

2.1.7. Miller İndisleri

Gerçekte kristaller sonsuz büyüklükte olmadıkları için bir yüzeyde sonlanırlar ve ölçüm yapmamız gerektiğinde atomik boyutu kullanırız. Bu konuda İngiliz mineral bilimci William Hallöwes Miller tarafından geliştirilen ve miller

indisleri adı verilen bir yöntemi tercih ederiz. Kristal yapılarda düzlemler eksenlerle kesişim noktaları üzerinden tarif edilir. Düzlemi ifade ederken düzlemin eksenlerle kesişim noktaları tespit ederiz ve bulduğumuz koordinatları önce bire bölünmüş olarak yazılarak ardından da üç değeri tamsayı yapacak en küçük ortak çarpanla çarpabiliriz. Sonuçta ulaştığımız üç sayı değeri bize düzlemin koordinatlarını bize verir.



Şekil Şekil 2.14. P Düzleminde Miller İndisleri [2]

Herhangi bir kristal için, şekil 2.9 ile gösterilen P düzleminin Miller indislerini tayin ederken takip edilmesi gereken işlemler aşağıda sıralanmaktadır.

Buna göre:

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

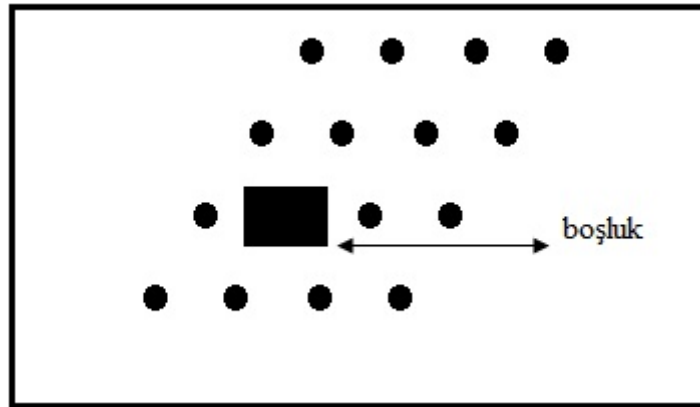
- a/x , b/y ve c/z oranlarının ortak çarpanı araştırılır. Böyle bir ortak çarpan bulunabilirse, oranlar bu ortak çarpanla çarpılarak en küçük tamsayılar grubu elde edilir.

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

2.2. Kristal Kusuru

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

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



Şekil 2.15. Kristal Kusuru [4]

Mükemmel bir tek kristal de atomlar periyodik olarak düzenli bir şekilde sıralandığı düşünülebilir. Fakat gerçek bir kristal de örgü noktasında ki bir atom

olması gereken yerde bulunmaya bilir. Bu durum boşluk (Vacancy) kusuru olarak adlandırılır.

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

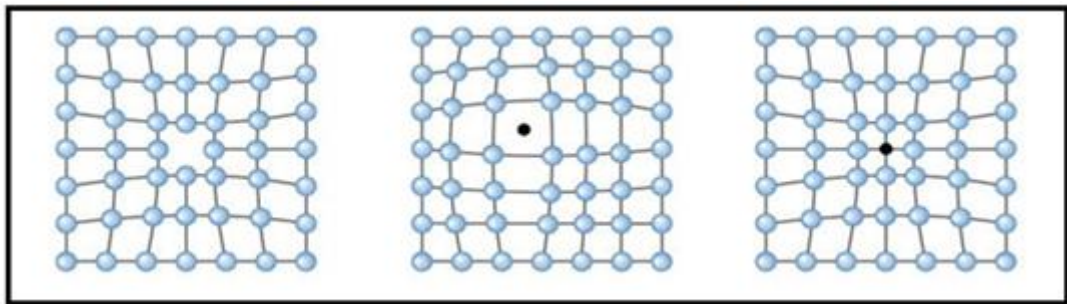
Kristal kusurları üç ana kategoride incelenir.

Bunlar;

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

2.2.1. Noktasal Kusurlar

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



Şekil 2.16. Noktasal Kusurlar [6]

2.2.2. Çizgisel Kusurlar

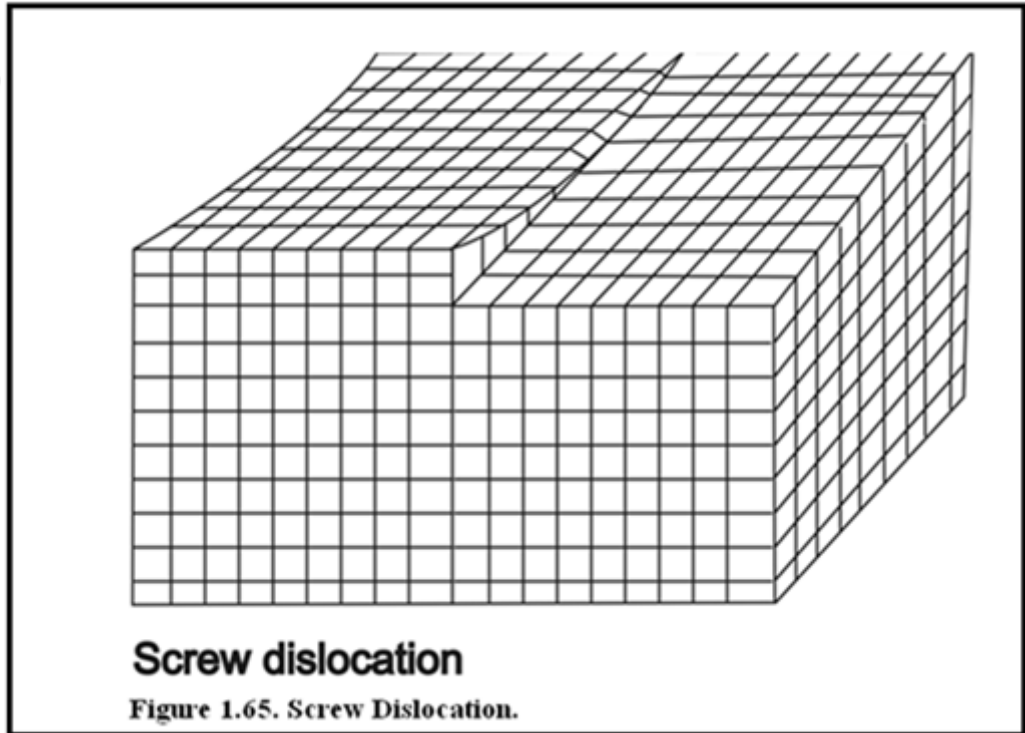
Kristal yapı içerisinde bulunan kusur merkezi bir çizgi boyunca olmuş ise bu kusurlara çizgisel kusur denir ve dislokasyon ismini alır.

Kristal yapı içerisinde üç tür dislokasyon bulunur.

Bunlar ;

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

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



Şekil 2.17. Dislokasyon [7]

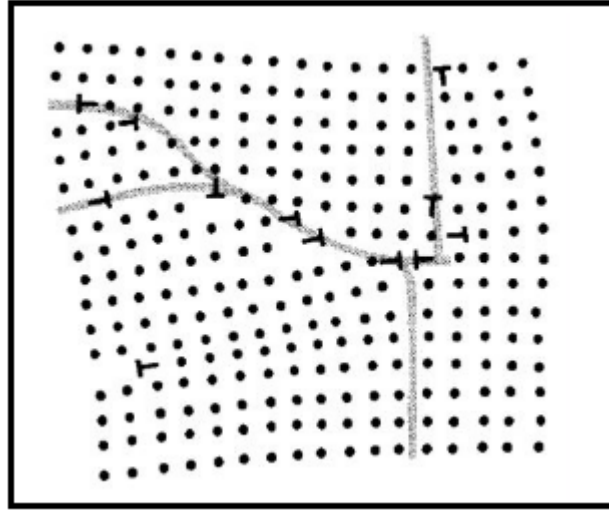
Dislokasyonlar metallerin mekanik karakterlerinin anlaşılmasında önemli bir role sahiptirler.

2.2.3. Düzlemsel Kusurlar

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

Bunlar ;

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



Şekil 2.18. Düzlemsel Kusurlar [8]

2.3. Kristal Yapı Çözümü

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

Yapısını bilmediğimiz bir kristalde yapı tayinini üç adımda gerçekleştiririz;

- i. Deneysel olarak birim hücre boyutları ölçülür ve kırınımına uğrayan x ışını demetlerinin şiddet ölçümü alınır.
- ii. X ışını demetlerinin kırınım şiddeti, bir atomik düzen tayin edilerek bu tayin edilen düzene göre hesaplanır.
- iii. Deneysel olarak ölçülen şiddetler ile belirlenen bir atomik düzlenişteki uyum değerlendirilir. Uygun hata limitleri oluşana kadar değerlendirme

2.3.1. Faz Sorunu

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

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

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

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;

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

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

- i. Patterson Ağır Atom Yöntemi
- ii. Direkt Yöntemler.

2.3.1.1. Patterson Yöntemi

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

Tek boyutlu uzay için Patterson Fonksiyonu;

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

$$P(x) : (x),$$

$$P(x+u) : (x+u) \text{ noktasındaki elektron yoğunluğu.}$$

Fourier serileri kullanılarak üç boyutta Patterson Fonksiyonu;

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

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

2.3.1.2. Direkt Yöntemler

İçerisinde ağır atom barındırmayan kristallerde faz bağıntıları yardımı ile deneysel olarak ölçülen şiddet verilerinin matematiksel olarak analiz edilmesi direkt

yöntemler olarak adlandırılır. Çok fazla sayıda faz bağıntısı elde edilerek çözüme gidilir. Çözüm için iki kriter dikkate alınır.

Bunlar;

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

Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımalar göz önüne alınarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları arasında çeşitli bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısının çok olması sonuca gitmeyi kolaylaştırır [11,12].

2.3.2. Normalize ve Birimsel Yapı Faktörleri

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

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

ε : uzay gurubu sönümlerine ait düzeltme faktörü.

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

$$\langle |E(hkl)|^2 \rangle = 1 \quad (2.6)$$

θ saçılma açısında ;

$$\langle |F(hkl)|^2 \rangle = \sum F_j^2(\theta) \quad (2.7)$$

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

$$E| hkl | = \frac{1}{\sqrt{(\sum_{j=1}^N 2_j^2)}} \sum_{j=1}^N 2_j e^{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)} \quad (2.8)$$

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

2.4. Kristal Yapı Arıtımı

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

2.4.1. Fark Fourier Yöntemi

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

Hesaplanan elektron yoğunluğu;

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

Deneysel elektron yoğunluğu;

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

Bu iki elektron yoğunluğunun farkı alınır ise;

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

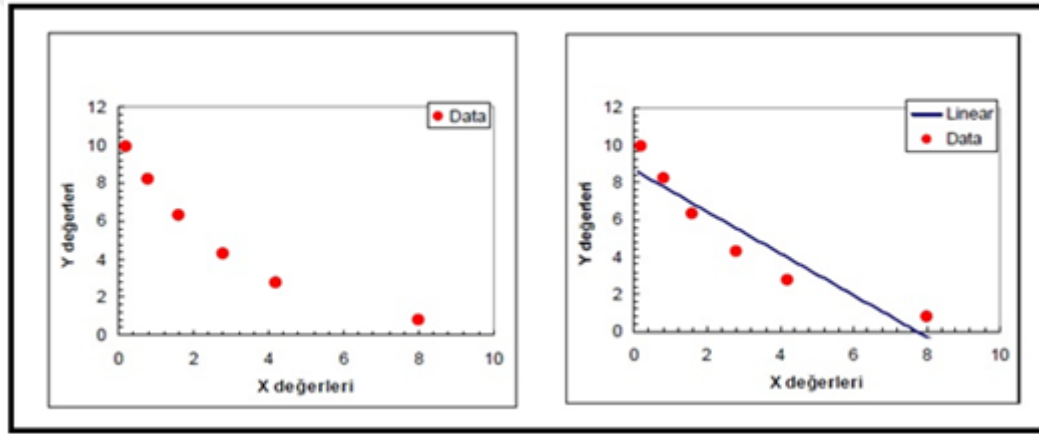
$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} [F_{\text{den}} - F_{\text{hes}}] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.12)$$

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

2.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

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

En küçük kareler yönteminin kullanılmasıdaki amaç deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetlerinin, hesaplanan kırınım şiddetlerine yakınlştırılmasıdır.



Şekil 2.19. Noktalar Kümesinden Geçen En İyi Doğru Parçası [15]

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

$$P(x) = ax + b \text{ olsun.} \quad (2.13)$$

$$|p(x) - f(x)| = E \text{ dir.} \quad (2.14)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Şeklinde yazabiliriz.

j. atom için parametrelerin doğru değerleri,

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

ise , deneysel (gözlenen) yapı faktörü ifadesi,

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

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

Şeklinde yazılabilir. Bu iki ifade arasındaki fark,

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

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

Olarak yazılabilir. Böylece iyi bir kristal yapı için;

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

Olmalıdır [17].

En küçük kareler yöntemi kristalografide; difraksiyon açılarından gelen birim hücre değerlerinin artımında ve termal hareket analizinde kullanılır. En küçük kareler yöntemiyle arıtım yapmanın birçok avantajı vardır. Arıtım sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin, bir kısmı ile arıtım yapmak mümkündür. Bu sayede şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. Gözlenen değişkenlerle, hesaplanan değişkenlerin küçük olması doğruluk derecesini artırır. Ağır atom değişkenlerindeki küçük bir hata, küçük atom değişkenlerinde büyük bir hatanın ortaya çıkmasına sebep olabilir [18].

2.5. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

2.5.1. R Faktörleri (Güvenirlilik)

Kristal yapı çözümünde en önemli güvenirlilik faktörü R faktörüdür.

Bu model;

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

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

Bir diğer faktör olan ağırlıklı R faktörü ise;

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

ω : Ağırlık fonksiyonu

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

2.5.2. Yerleştirme Faktörü (S)

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_{den}^2(hkl) - F_{hes}^2(hkl))^2}{(n-m)}} \quad (2.30)$$

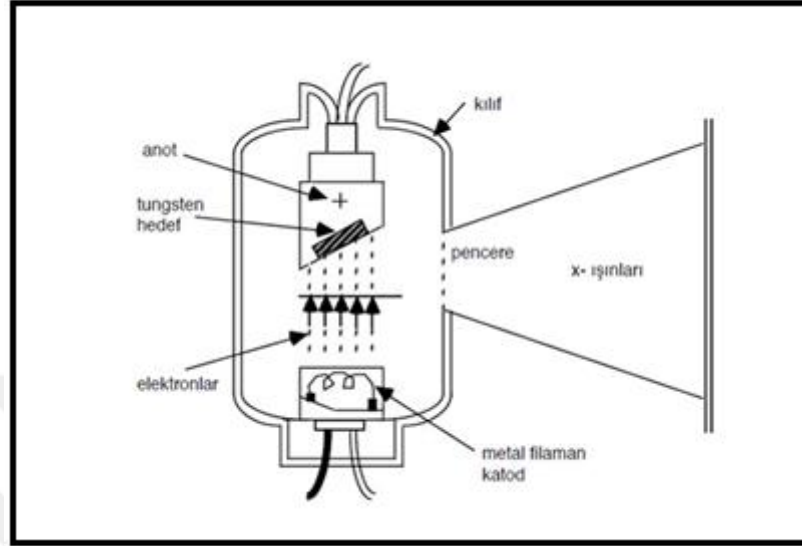
N, arıtım periyodundaki yansıma sayısını ve m toplam parametre sayısını göstermektedir. S değeri yaklaşık olarak 1,0 olmalıdır [19].

2.6. X-Işınları

Günümüzde kullanılan görüntüleme tekniklerinin temelini oluşturan X-Işınları Alman fizikçi Wilhelim Conrad Röntgen tarafında 1895 yılında keşfedilmiştir. Röntgen 8 Kasım 1895 yılında yaptığı bir deney düzeninde, crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak tüpten elektrik akımı geçirdiğinde, biraz uzakta durmakta olan ve içerisinde baryumlu platinsiyanür bulunan kavanozda bir takım ışımlar gözlemlenmiştir. Bu durumun o ana kadar fark edilmemesi ve gerçekleşen olayın daha önce tanımı olmaması ile karşılaştığı duruma “ X-Işınları ” adını vermiştir.

X-ışını 0.1-100Å arasındaki dalga boylarındaki elektromanyetik ışınlarını 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 içyapısını araştırmak isteyen fizikçiler ve mühendisler tarafından kullanılmaya başlanmıştır



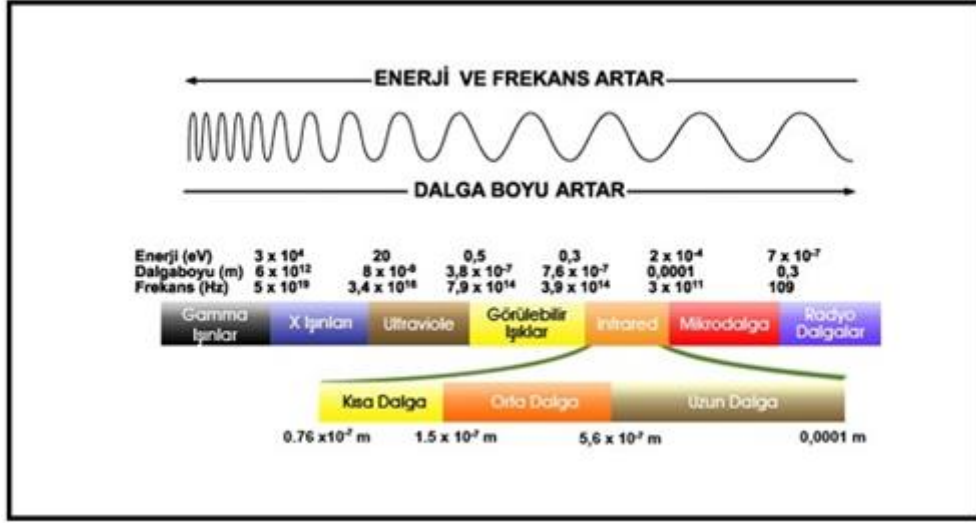
Şekil 2.20. X Işınlarının Oluşumu [20]

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

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

X-Işınları' nın genel özellikleri;

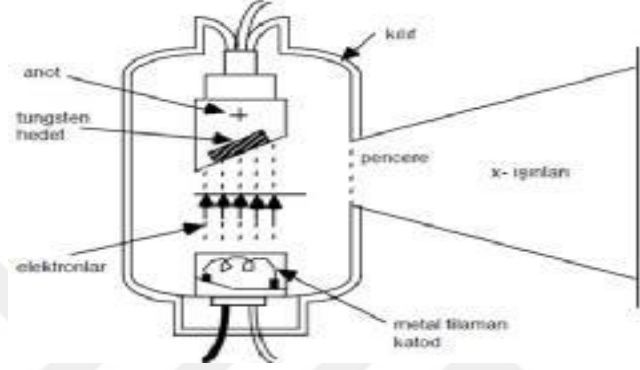
- Sürekli spektrum verir,
- Çizgi spektrum verir,
- Işık hızı ile yayılır,
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.



Şekil 2.21. X-Işınları Dalga Boyları [21]

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 2.22.. Flamanlı Kapalı X-Işını 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. Filamanın 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 yayınlanır 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 tüplerindendir ve günümüzde kullanılmamaktadır [8].

X-Işınları iki şekilde meydana gelir.

- Doğal X-Işınları; Atom çekirdeğine en yakın kabuk olan K kabuğundan elektron yakalanılarak α ve β bozunum olayları ile meydana gelir.
- Yapay X-Işınları; Bu durum 3 Şekilde gerçekleşir;
 - i. Atomun ile proton, elektron veya iyonların hızlandırılarak etkileşmesi,
 - ii. X ışını tüpleri,
 - iii. Radyoaktif bir kaynaktan yayılan fotonlarla etkileşim sonucu olarak yapay x ışınları oluşur.

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

2.6.1. X-Işınları Kristalografisi

X-Işınlارının hem dalga hem de tanecik özelliğine sahip olduğunu biliyoruz. Kristalografi' de x ışınlarının dalga özelliğine sahip olması özelliğinden faydalanılır. Katı bir kristalden saçılan x ışınları bize, kristal kusurları, düzensiz yapılaşma hakkında bilgiler verir.

2.6.2. X-Işınlارının Üretilmesi

Atom kabuğunda ki K tabakasında bulunan elektronların, yeterli enerjiye sahip elektron tarafından uyarılması ile x ışınları meydana gelir. X-ışını kristalografisi, bir kristalin atomik ve molekül yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir ve kristalin atomlar, birçok özel yönde kırılmış bir X-ışını ışını demetine neden olur. Bu kırılmış kırıışların açılarını ve yoğunluklarını ölçerek bir kristalograf,

kristal içindeki elektron yoğunluğunun üç boyutlu bir resmini üretebilir. Bu elektron yoğunluğundan, atomların kristal içindeki ortalama pozisyonlarının yanı sıra kimyasal bağları, bozuklukları ve çeşitli diğer bilgiler de belirlenebilir [25].

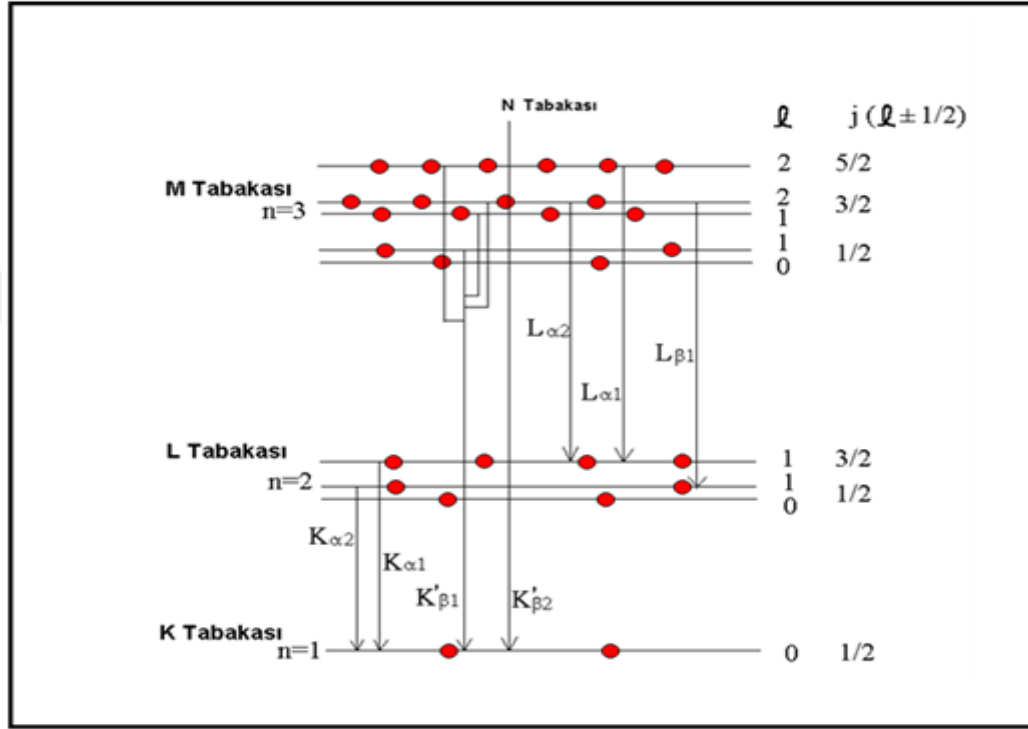
Birçok malzeme, tuzlar, metaller, mineraller, yarı iletkenler gibi çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller gibi kristaller oluşturabileceğinden, X-ışını kristalografisi birçok bilimsel alanın geliştirilmesinde temel bir unsurdur. İlk yıllarda bu yöntem, atomların büyüklüğünü, kimyasal bağların uzunluklarını ve çeşitlerini ve çeşitli mineraller, özellikle mineraller ve alaşımlar arasındaki atomik ölçek farklarını belirlemiştir. Yöntem aynı zamanda vitaminler, ilaçlar, proteinler ve DNA gibi nükleik asitler gibi birçok biyolojik molekülün yapısını ve işlevini ortaya koydu. X-ışını kristalografisi, halen, yeni malzemelerin atomik yapısını ve diğer deneylerle benzer görünen ayırıcı materyalleri karakterize etmek için temel yöntemidir. X-ışını kristal yapıları aynı zamanda, bir malzemenin olağandışı elektronik veya elastik özelliklerini de hesaba katabilir, kimyasal etkileşimler ve süreçler üzerinde ışık tutabilir veya ilaçlara hastalıklara karşı tasarım yapmak için temel oluşturabilir X-Işınları elde edilmesinde en kullanışlı yöntem X-Işınları tüpüdür. Tüpün yapısında üç temel eleman bulunmalıdır. Bunlar;

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

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

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

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



Şekil 2.23. K,L ve M Tabakaları Arası İzinli Geçişler [22]

2.6.3. X-Işınlarnın Genel Özellikleri

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

Buna göre X-Işınları;

- Elektik ve Manyetik alandan etkilenmezler.
- İnsan vücudu ve kalın metal cisimlerden (kurşun plakalar hariç) geçerler.

- iii. Canlı metabolizmaların yapısında bozulma meydana getirirler.
- iv. İnsan yapısında bulunan beş duyu ile algılanamazlar.
- v. Enerjileri yüksek fakat dalga boyları küçüktür. (0,1 – 100Å)
- vi. Kırınım, girişim ve fotoelektrik olay oluştururlar. (dalga ve tanecik özelliği)

2.6.4. Sürekli ve Kesikli Spektrum

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

Bu durum enerjinin korunumu ilkesi göz önüne alınır ise;

$$E=eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots \quad (2.31)$$

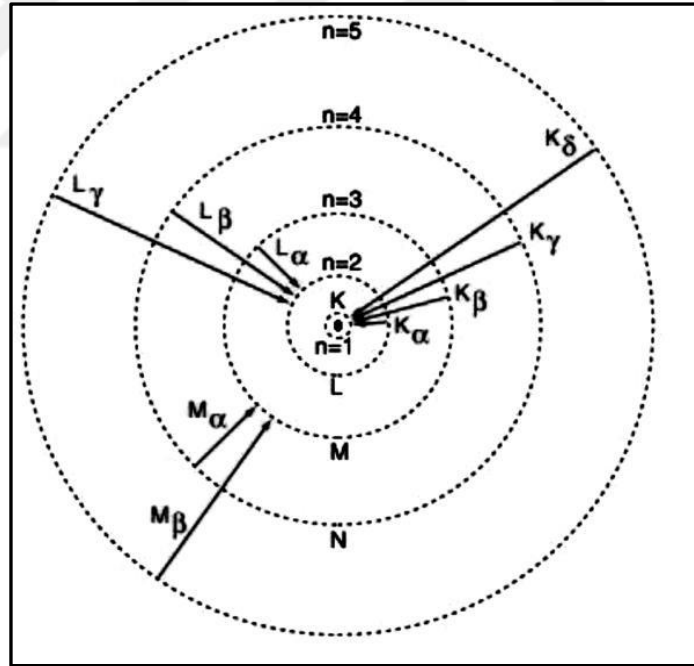
Atom 'un K tabakasında bulunan elektronlara enerji kazandırılıp üst katmanlara geçmesi (L, M, N...) ve daha sonra eski haline dönerken yaptığı ışıma ise sürekli ve kesikli X-Işınları adını alır. Bu durum bize atom yapısı hakkında bilgi verir.

2.6.4.1.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 harcayınca 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.

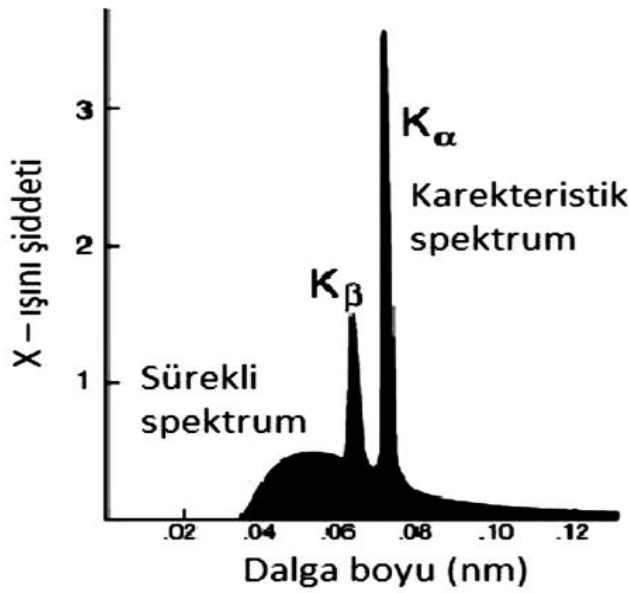
2.6.4.2.Kesikli Spektrum

Karakteristik spektrum C.G. Barkla tarafından 1906 yılında keşfedilmiştir. Karakteristik X-ışınları atomlarda iç kabuklar arasında elektron geçişiyle üretilir. Öncelikle iç kabuklardan elektron sökülmesiyle bir boşluk oluşturmak gerekir. Bu boşluğa daha üst kabuklardan elektron geçişiyle karakteristik X-ışınları oluşur. Barkla her bir element için karakteristik spektrumların K, L, M, ... harfleri ile isimlendirilen birkaç seriden oluştuğunu gözlemiştir. Daha sonra K serisi çizgileri $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$, ... ve L serisi çizgileri $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, ... şeklinde isimlendirilmiştir (Şekil 2.2).



şekil 2.24. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi

K tipi karakteristik X-ışınları üretmek için K kabuğunda boşluk oluşturulmalıdır. K kabuğundaki boşluğun L'de ki elektronlarla doldurulması ile $K\alpha$, M'deki elektronlarla doldurulması ile $K\beta$ çizgisi oluşur. Karakteristik ışıınımı elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyaracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. K kabuğundaki 6 boşluğun L'den doldurulma olasılığı M'den doldurulma olasılığından daha fazladır. Bu sebeple $K\alpha$ çizgisi $K\beta$ çizgisinden daha şiddetlidir (Dikici, 1993).



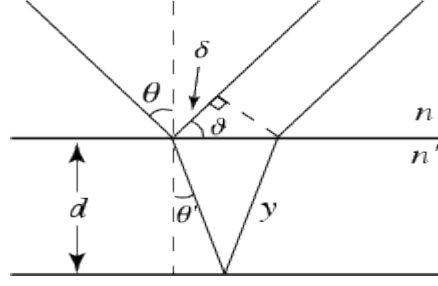
Şekil 2.25. Molibden'in karakteristik X-ışını spektrumu pikleri

Şekil 2.3'de Molibden bir hedef 35 kV hızlandırma gerilimi altında elde edilen X-ışınları spektrumu görülmektedir. Sürekli spektrum üzerinde görülen keskin pikler Molibden'in $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgilerine karşılık gelir. Molibden bir hedef tarafından salınan K çizgilerinin dalga boyu 0.7 Å civarında, L serisinin 5 Å ve M serisinin daha uzun dalga boyludur.

2.6.5. Bragg Yasası

X-ışınları kristalin içerisinde geçerken, onun atomlarıyla etkileşir ve onların titreşim hareketi yapmasına neden olur. Bilindiği gibi titreşen bir yük elektromanyetik bir ışıma yayar. Ortaya çıkan bu ışıma kendisini oluşturan ışımla aynı frekanstadır ve uyumlu özellik gösterir. Dolayısıyla bu tür bir saçılma Compton saçılmasından farklı özellik gösterir. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışımlar bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışıma oluştururlar. Bu olayın pek çok atomda aynı anda olduğu düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışımlar üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirir. W.L. Bragg bu durumu şöyle açıklamıştır; “Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılır.”. Her düzlem X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece ışının gelme açısı uygun değerler aldığı anda meydana gelir. Bu değerler ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur (Cesur, 2004).

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı; $n\lambda = 2d \sin\theta$ şeklinde olur. Bu ilişkiye Bragg Kanunu denir. Burada; n tamsayı, λ dalga boyu, d kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, θ gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır [33].



Şekil 2.26. Bragg Kırınım Şartı [34].

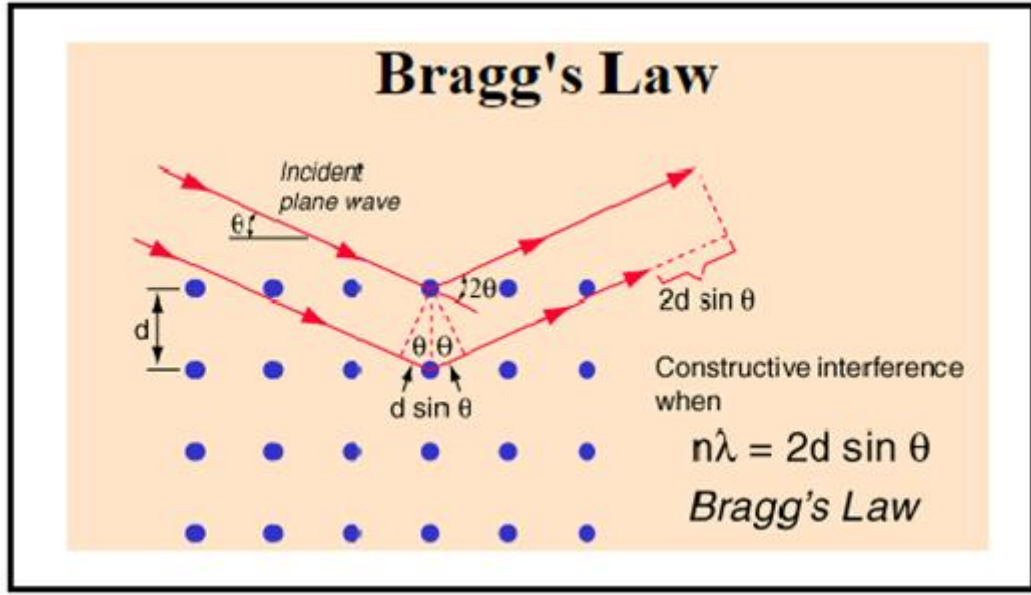
Kristal yapıyı incelemek istediğimizde, fotonlar, nötronlar ve elektronların kırınımını kullanırız. Bu kırınım kristal'in yapısına (örgüsüne) ve dalga boyuna bağlıdır. Kristal de yapı analizinde kullanılan kırınım ile ilgili W. L. Bragg bir kristalden oluşan kırınım demetleri için bir açıklama sundu.

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

$2d\sin\theta$ 'dır. ' θ ' kabul edilen düzlemden itibaren ölçülür.yol farkı ise ; ' $n\lambda$ '

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

Bu olayda girişim, yol farkının bir ' λ ' dalga boyunun ' n ' tam sayı katına eşir olduğunda gerçekleşir. Bragg yasası ' $\lambda \leq 2d$ ' dalga boyları için sağlanır. Bu ise, görsel bölgedeki ışının kullanılarak kristalde niçin kırınım elde edilemediğin açıklar [2].



Şekil: 2.27. Bragg Kırılması [23]

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

2.7. Yapı Faktörü

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

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

2.7.1. X-Işınlarnının Bir Atom Tarafından Saçılması

Bir atom üzerine düşürülen X-ışınları, atomun elektronları tarafından Thomson eşitliği uyarınca saçılır. Çekirdeğin yükü olmasına rağmen gelen demet etkisi altında salınım yapması, ağır kütleyle sahip olması nedeniyle mümkün değildir. Böylece bir atomun değişmeyen saçılma yapması sadece atomun elektronlarında olur. Verilen bir atomun bir doğrultudaki saçılmasının verimi, atomik saçılma faktörü olarak bilinir.

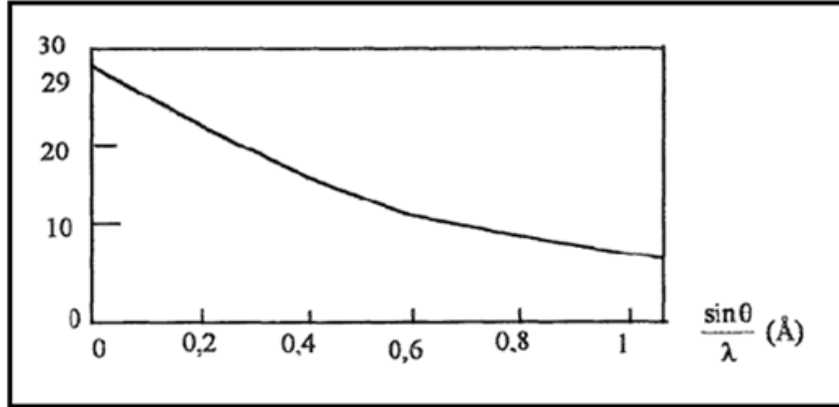
Saçılma $2\theta = 0^\circ$ ile gerçekleştiği takdir de atom elektronlarından saçılan dalgalar aynı fazda oluşur ve dalga genlikleri matematiksel olarak toplanabilir. Bu durum $2\theta \neq 0^\circ$ saçılma doğrultularında gerçekleşmez. Kristal yapıda bulunan elektronların uzayda farklı noktalarda bulunduğu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

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

f: bir atoma ait saçılma faktörü

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

Atomik saçılma faktörü atomun cinsine bağlıdır ve çeşitli atomlar için değerleri kaynaklardan bulunabilir. Atomik saçılma faktörünün en büyük değeri, atom numarası Z 'ye eşittir ve bu durum $\theta=0^\circ$ için gerçekleşir (θ , gelen demetle saçılan demet doğrultusu arasındaki açıdır) fakat θ açısı arttıkça elektronların her birinin saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artacağından f azalır. Bunlardan başka atomik saçılma faktörü, gelen X-ışınının λ dalga boyuna da bağlıdır ve $\sin\theta/\lambda$ büyüdükçe f küçülür (Rieck ve Gillavary, 1960). Bir atomun saçma gücünü etkileyen başka bir faktör ise sıcaklıktır. Bu etki 'sıcaklık faktörü' başlığı altında incelenecektir. Ayrıca atomun çevresi ve komşu atomlarla yaptığı bağın çeşidi de atomun saçılma faktörünü etkiler.



Şekil 2.28. Atomik Saçma Faktörü [26]

2.7.2. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması

Bir kristal üzerine gönderilen X-ışını, bir elektromanyetik dalga olduğundan, yayılma doğrultusuna dik elektrik ve manyetik alanlardan oluşmaktadır. Elektron ile karşılaşan X-ışını, elektriksel alanından dolayı, elektronun ivmeli titreşim hareketi yapmasına neden olur. İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar, elektromanyetik ışıyım yayacaklarından, elektronlar X-ışınlarını saçarlar. Elektron tarafından X-ışınları her doğrultuda saçılırsa, saçılan demetin şiddetinin saçılma açısına bağlılığı, Thomson tarafından bulunan bağıntıya göre olmaktadır. Kütlesi m ve yükü e olan bir elektron üzerine X-ışınları demeti göndererek ve elektrondan saçılan ışıyımın, elektrondan r kadar uzaktaki şiddetine bağlı olarak Thomson eşitliği denklem 2.6'deki gibi verilir.

$$I = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{e^4}{mr^2}\right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (2.6)$$

Denklem de;

k = Sabit

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

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

Burada μ_0 , SI birim sisteminde değeri $4\pi 10^{-7}$ mkg/c2 olan bir katsayı, I_0 , gelen demetin şiddeti, K , bir sabit ve α ise ışının saçıldığı doğrultu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açıdır ve başka bir ifade ile ışının şiddeti denklem 2.7'deki gibi gösterilir ve bu denklem Thomson denklemi olarak bilinir (Thomson,1933; Kırış, 2006).

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (2.7)$$

2.7.3. X-Işınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması

Bir birim hücre içerisinde farklı konumlarda farklı atomlar barındırır. O halde her bir atom kendi saçma faktörü (f_j) ile x ışını kırınımı yapacaktır. Birim hücre içerisinde bulunan tüm atomların saçılmış dalgalarının toplamı bize tek bir birim hücrenin x ışını kırınımını verir.

Miller indislerini kullanır ise k;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j(hkl)} \text{ , elde ederiz.} \quad (2.8)$$

2.8. X-Işınlarmın Bir Kristalden Kırınımı ve Kristal Yapı Faktörü

Kristallerle etkileşen X-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden difraksiyona uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Birim hücredeki atomların konumları; kristal örgüde $\vec{r}$ örgü vektörü olan

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

ile, ters örgüde ise $\vec{r}^*$ ters örgü vektörü

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.10)$$

şeklinde gösterilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı $(F_{hkl})_A =$

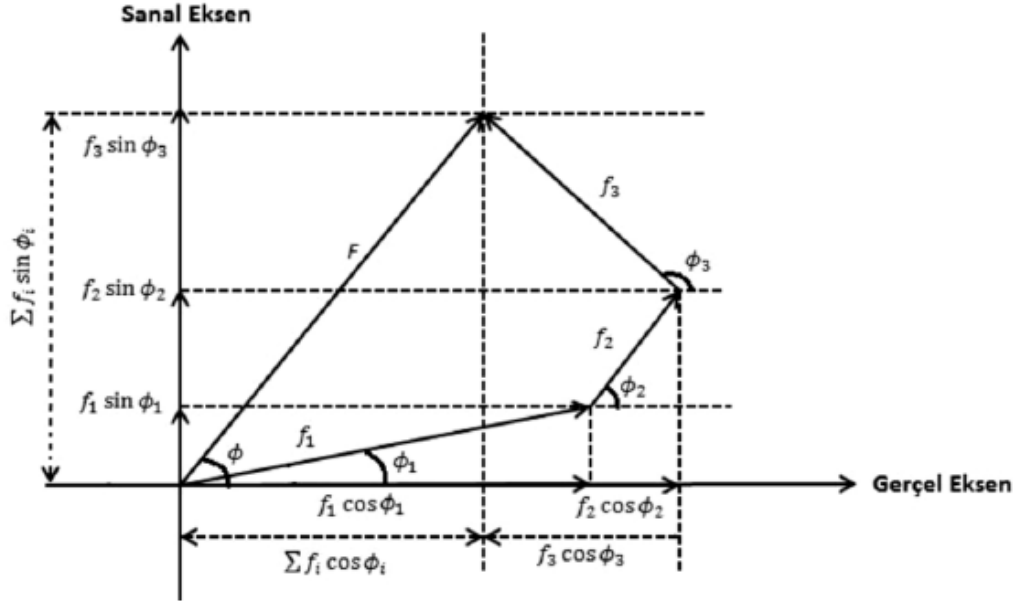
$f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{s}}$ şeklinde olacaktır, burada f_A A atomunun atomik saçılma faktörüdür.

Kristaldeki saçılmanın toplam genliği, F_{hkl} , ifadesini birim hücresinde N atom bulunan bir kristal için yazarsak,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}}$$

(2.11)

olur. Burada, F_{hkl} , birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin, bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup kristal yapı faktörü olarak adlandırılır.



Şekil 2.29. Üç atomun katkıda bulunduğu bir kristal yapı faktörü için faz vektörü diyagramı

Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenler bir faz vektörü diyagramında açıkça görülebilir. Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak şu şekilde yazılabilir (Şekil 2.5).

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

burada,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos[2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{s})] \quad (2.13)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin[2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{s})] \quad (2.14)$$

dir. F_{hkl} kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı, ϕ_{hkl} ,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilir (Stout ve Jensen, 1989). fazları biliniyorsa yapı çarpanının ters Fourier açılımından ($\vec{r}$) elektron yoğunluğu değerleri hesaplanır ve üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritadaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinde kullanılır.

Difraksiyona uğrayan X-ışınlarının şiddeti genliğin, dolayısı ile kristal yapı faktörünün, karesi ile orantılı olduğundan, (2.12) eşitliğinden,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (2.16)$$

olur.(2.13) ve (2.14) dikkate alındığında şiddet ifadesi için

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos[2\pi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{s}] \quad (2.17)$$

sonucu elde edilir. Bu şiddet ifadesinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır: Şiddet sadece atomlar arası uzaklık vektörüne bağlıdır, gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

2.9. X-Işınları Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler

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

Fiziksel özellikler;

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

Geometrik özellikler;

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

Bu Fiziksel ve Geometrik faktörler kullanılarak elde edilen şiddet ifadesi;

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

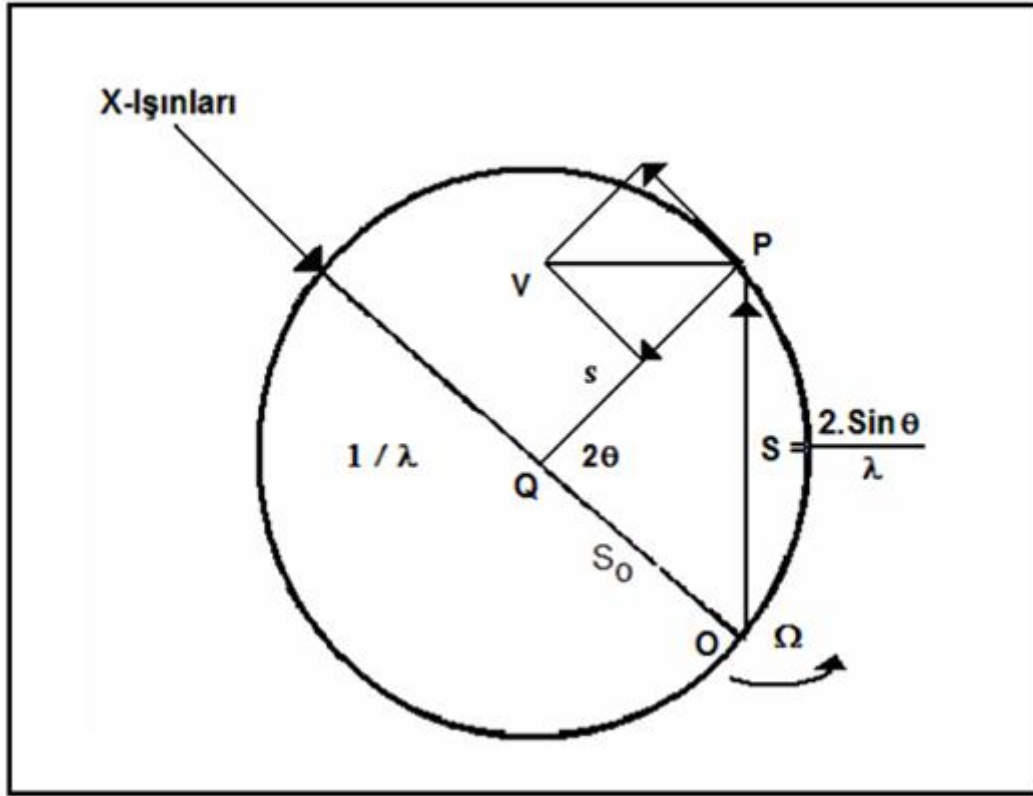
Bu ifadeden de görüldüğü gibi bir kristalden saçılan dalgaının şiddet, kristal yapı faktörünün karesine eşittir.

2.9.1. Lorentz Faktörü (L)

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

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

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



Şekil 2.30. Lorentz faktörü etkisinin Ewald küresinde gösterimi

Şekil.2.6’da görüldüğü gibi, kristal, O noktasında şekil düzlemine dik bir eksen etrafında sabit w açısal hızı ile döndürülürse, ters örgünün P noktasının yansıma küresine gelmesi ile Bragg yansıma şartı sağlandığından, yansıma olur. Dönme ekseninden $d^* = \frac{1}{d}$ uzaklığında bulunan P ters örgü noktasının küreye yaklaştığında çizgisel hızı,

$$v = \frac{w}{d} = \frac{2\omega}{\lambda} \sin \theta \quad (2.19)$$

olur. Hızın küreye dik bileşeni v_n olup değeri,

$$v_n = v \cos \theta = \frac{2\omega}{\lambda} \sin \theta \cos \theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta \quad (2.20)$$

şeklini alır. P ters örgü noktasının yansıma konumundan geçiş süresi çizgisel hızı ile ters orantılı olacağından,

$$t \propto \frac{1}{v_n} \quad (2.21)$$

$$t = \text{sabit} \frac{1}{\omega \sin 2\theta} \quad (2.22)$$

olur. Kristal, sabit bir ω açısal hızı ile döndürüldüğünden, herhangi bir ters örgü noktasının P , yansıma konumundan geçiş süresi $\frac{1}{\sin 2\theta} = L$ ile orantılıdır. Bu

$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$ değerine dönen kristal için Lorentz faktörü denir. O halde,

$$\frac{1}{L} = \sin(2\theta_{hkl}) \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir.(306938)

2.9.2. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P)

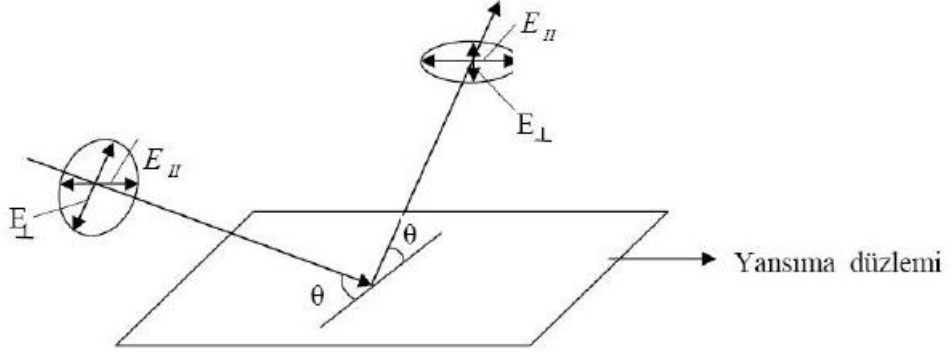
Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları polarize olmayıp, ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörüne sahiptir. Polarize olmamış X-ışınları kristalden difraksiyona uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra polarize olurlar, polarize olan bu ışınların şiddetlerinde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

Polarize bir X-ışınının saçıldıktan sonraki şiddeti,

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \sin^2 \emptyset \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilir, burada açısı, $\emptyset$ elektronun ivmelenme doğrultusu ile saçılan ışın

doğrultusu arasındaki açıdır. Polarize olmamış bir X-ışını demetinin elektronlar tarafından saçıldıktan sonra, elektrondan r kadar uzaklığındaki şiddetini araştırmak için Şekil 2.7'yi inceleyelim.



Şekil 2.31. Yansıma düzlemine göre kutuplanmış X-ışınının elektrik alan vektörlerinin gösterimi.

Kristal üzerine gelen X-ışınlarının $\vec{E}$ elektriksel alan vektörünü, gelen ve saçılan ışınların oluşturduğu düzleme paralel ($\vec{E}_{\parallel}$) ve dik ($\vec{E}_{\perp}$) olmak üzere iki bileşene ayırabilirim. Bu alan bileşenlerinin titreşim frekansları ve şiddetlerinin ortalaması birbirine eşit olacaktır. Bu durumda,

$$I_{0\perp} = I_{0\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \quad (2.25)$$

$$I_{0\perp} = I_{0\parallel} = I_0 \quad (2.26)$$

yazılabilir. Her bir şiddet bileşeninin elektronlar tarafından saçıldıktan sonraki değeri ise (2.24) eşitliğinden

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \sin^2 \theta_{\perp} \quad (2.27)$$

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \sin^2 \theta_{\parallel} \quad (2.28)$$

olur. Şekil 2.7 incelendiğinde $\theta_{\perp} = 90^{\circ}$ ve $\sin^2\theta_{\perp} = 1$ olduğu görülür. Ayrıca $\theta_{\parallel} = 90 - 2\theta$. $\sin\theta_{\parallel} = \sin(90^{\circ} - 2\theta) = \cos 2\theta$ olduğundan.

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \quad (2.29)$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \cos^2 2\theta \quad (2.30)$$

$$I_{saçılan} = I_{\perp} + I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.31)$$

sonucu elde edilir. O halde,

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \cdot P \quad (2.32)$$

şeklinde yazıldığında buradaki

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.33)$$

değerine polarizasyon faktörü denir. Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişmekle birlikte, polarizasyon faktörü bu yöntemlerden bağımsız olup sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Polarizasyon faktörü gelen X-ışını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım göstermekte olup $0.5 \leq P \leq 1$ arasında değerler alır.

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

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.34)$$

İfadesi ile kutuplanma faktörü ifade edilir. P burada $0.5 \leq P \leq 1$ arası değerler alır.

2.9.3. Skala Faktörü (K)

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

$$I_{hes} = KI_{ölç}$$
$$|F_{hes}|^2 = K|F_{ölç}|^2 \quad (2.35)$$

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

$$I_{ölç} = K \cdot I_{hes} \quad (7.4)$$

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

I_{hes} = Hesaplanan şiddet

K = Skala faktörü

2.9.4. Debye Waller Sıcaklık Faktörü (T)

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

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2}{\lambda^2}} \quad (2.36)$$

f: T sıcaklığındaki bir atomun saçılma faktörü

λ : X ışınının dalga boyu

f_0 : Mutlak 0 K ' deki atomun saçılma faktörü

B : $8\pi^2 U_1^2$ ısısal etki

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

2.9.5. Soğurma Faktörü (A)

Kristal üzerine gelen X-ışınları, kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğrulması sonucu, yansıyan X-ışınlarının şiddetinde azalma olur. X-ışınları şiddetlerinin soğrulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-ışınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-ışını şiddetlerine farklı soğurma düzeltilmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.37)$$

ile verilir. Burada I , X-ışınının x mesafesi kadar ilerledikten sonraki şiddeti I_0 , gelen Xışınının şiddeti μ ise madenin çizgisel soğurma katsayısıdır. Bu katsayı, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısına (μ/ρ) i, kristal yoğunluğuna (d) ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesine (P_i) bağlıdır.

$$\mu = d \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.38)$$

Kristalin kalınlığı azaldıkça soğurma azalmaktadır. Öte yandan saçıcı düzlemlerin sayısı azaldığından şiddet değerlerinde de azalmaya sebep olmaktadır. Maddenin çizgisel soğurma katsayısı bilindiği takdirde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir maddenin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için optimum kalınlık $x_{op} = 2/\mu$

olacaktır. Çizgisel soğurma katsayısına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmaması gerektiğine karar verilir (Kabak, 2004).(306938)

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

$$I = I_0 e^{-\mu x} \text{ Lambert – Beer yasası ile hesaplanır.} \quad (2.39)$$

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

I_0 : Gelen x ışınının şiddeti

μ : Maddenin çizgisel soğurma katsayısı

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{j=1}^N w_j \left[\frac{\mu}{\rho} \right]_j = k \cdot \lambda^3 \cdot z^3 \quad (2.40)$$

w_j : Atomun molekül kütlesi

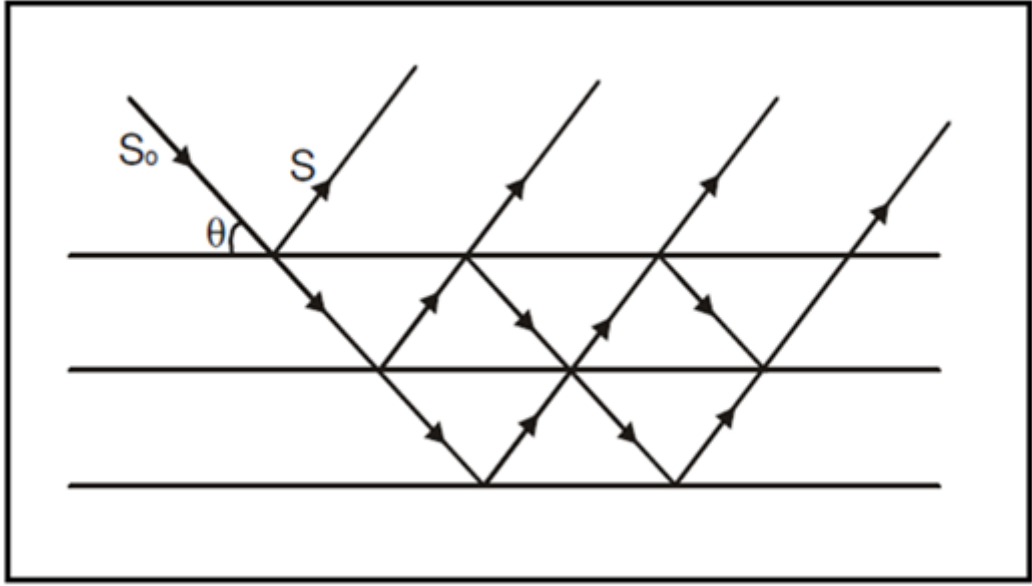
k: Sabit

z: Soğurucu atom numarası

Bağıntısı ile Lineer soğurma katsayısı hesaplanır.

2.9.6. Sönüm Faktörü Katsayısı (E)

Kristalde yapı içerisinde mozaik bloklar bulunur. Bloklar birbirlerine paraleldir. Bu paralellik sonucu gelen X-Işınlarını bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçer. Işıda azalma meydana gelir. Sönüm faktörü yeterince küçük kristaller ve hassas analizler dışındaki durumlarda ihmal edilebilir.



Şekil 2.32. Örgü Düzleminin Bir Ailesinden Çoklu Yansımalar [28]

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmamda kullanmış olduğum yöntem ve elde ettiğim sonuçlar aşağıda verilmiştir. Bu tez çalışmasında; 2,4,6-tri-(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ) ile $MnCl_2$ reaksiyona sokularak tek kristal elde edilmiştir.

3.1. $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.1.1. $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ Tek Kristalinin Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 0,5 mmol (0,1105 gr) 2,4,6-tri-(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ) 20 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözülmüştür. Ayrı bir beher içerisinde; ısıtılıp 20ml etanol içerisinde çözülmüş olan 0,5 mmol (0,0649 gr) $MnCl_2$ [SigmaAldrich - Cas: 7646-79-9] behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde çözeltiler karıştırıldığında açık mavi renkte bir karışım elde edilmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 10 ml daha etanol eklenerek, 15 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde $120^{\circ}C$ 'de karıştırılmıştır. Karışımın giderek daha koyu renkte maviye dönüşümü gözlemlenmiştir. Elde edilen çözelti, filtre kâğıdı kullanılarak süzülüş ve oda sıcaklığında ($25^{\circ}C$) kristallendirilmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 8. gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri almaya uygun tek blok şeklinde mavi renkte tek kristaller elde edilmiştir.

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

3.1.2. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristal Yapı Analizi

[Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristali üretildikten sonra sahip olduğu kristal yapının analizi yapılmıştır. Kristal yapı analizi iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan ilki; yapının çözülmesi diğeri ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü için kullanılan en yaygın metot üretilen tek kristale ait kırınım şiddet verilerinin toplanarak, kristal yapı çözülür. Bu kapsamda; bu tez çalışmasında ilk olarak sentezlenen [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristaline ait kırınım şiddet verileri Bruker D8 QUEST difraktometre ile ölçülmüştür. Bu ölçümlere ait bilgiler aşağıdaki Çizelge 3,6’da verilmiştir.

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

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

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

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

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

3.1.2.2. SHELXS-97 ile Kristal Yapının Çözümlemesi

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

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

3.2. Sentezlenen $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ kristali için elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak SHELXS 97 bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş ve SHELXL-2016/4 programı ile arıtılmıştır.

3.2.1. $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $[Mn(TPTZ)Cl_2H_2O].H_2O$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

Kristal yapının tahmini kapalı formülü ve birim hücre tayini için kullanılan ön kırınım şiddet verileri kullanılarak birim hücrede 4 adet birim yapının bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır (Z=4). Toplanan ham şiddet verileri kullanılarak soğurma

düzeltilmesi yapılmıştır. Soğurma düzeltilmesi yapılan kırınım şiddet verileri kullanılarak sönüm düzeltmeleri yapılmış ve yapı çözümünde kullanılacak olan h , k , l düzlemleri ve bunlara ait F^2 , σF^2 değerlerinin içerisinde yer aldığı tez1.hkl dosyası elde edilmiştir. Bununla birlikte tez1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur. (Çizelge 3.1.)

3.2.1.1. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Tek kristali Yapı Çözümü için “tez1.HKL”

Dosyası ve İçeriği

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

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

Çizelge 3.1. “veysel1.HKL” Dosya İçeriği (bir kısmı)

H	k	l	F^2	σF
7	0	0	2.40	6.60
8	0	0	234.48	17.70
8	0	0	213.08	17.50
8	0	0	202.68	18.80
9	0	0	2.20	13.30
9	0	0	-5.10	11.80
9	0	0	18.90	9.60
10	0	0	138.39	25.60

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

3.2.1.2. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O “tez1.INS” Dosyası ve İçeriği

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

Çizelge 3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar

Komut	Türkçe Anlamı	İçerik	Açıklama
TITL	Başlık	Başlık	Dosyanın veya çalışmanın adı verilir.
CELL	Hücre (birim)	λ a b c α β γ	Tek kristal difraktometresinde, veri toplanmasında kullanılan X-Işını dalga boyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β ve γ) bilgileri bulunur.
ZERR		$\sigma_a \sigma_b \sigma_c$ σ_α σ_β σ_γ	Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur
LATT [N]			Belirtilen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını belirtmek için kullanılır.
SYMM	Simetri	Simetri Operatörleri	Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır.
SFAC	Yapı Faktörü	Elementler	Kristal yapıda bulunan elementler belirtilir
UNIT	Birim	Birim hücredeki atom adetleri	SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede bulundukları sayı ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.
TREF			Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.
PATT			Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu uygulamaktadır.

Çizelge 3.2. SHELXS ve SHELXL Seçilmiş Komutlar (devam)

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

Çizelge 3.3. SHELXS öncesi, “tez1.INS” içeriği

```
TITL Veysel in P2(1)/n
4.res created by SHELXL-2016/4 at 14:13:31 on 30-Oct-2018
CELL 0.71073 8.7036 11.5519 20.3001 90.000 98.821 90.000
ZERR 4.00 0.0008 0.0012 0.0021 0.000 0.004 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H CL MN N O
UNIT 48 56 8 4 24 8
HKLf 4
END
```

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

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

3.2.2. SHELXL-2016/4 ile [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Yapı Arıtımı

SHELXS-97 programı ile kristal yapının çözümü gerçekleştirildikten sonra, ikinci ve en önemli aşama olan kristal yapının analizi yapılmıştır. Kristal yapı çözümü sonrası, atomların konumları izotropik olarak belirlenen [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristalinin yapı arıtımı yapılmıştır.

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

Çizelge 3.4. SHELXL-2016-4 için “tez2.INS” içeriği

```

TITL Veysel
CELL 0.71073 8.7036 11.5519 20.3001 90.000 98.821 90.000
ZERR 4.00 0.0008 0.0012 0.0021 0.000 0.004 0.000
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H CL MN N O
UNIT 48 56 8 4 24 8
MERG 2
OMIT -4.00 52.00
FMAP 2
PLAN 20
ACTA
BOND
BOND $H
CONF
L.S. 10
WGHT 0.0000 28.1614
FVAR 0.39584
MN01 4 0.778507 0.564577 0.686721 11.00000 0.02276 0.01619 = 0.02374 -0.00487 0.00179 0.00017
CL1 3 0.843227 0.691558 0.781757 11.00000 0.05433 0.01870 = 0.02788 -0.00585 0.00236 -0.00036
CL2 3 0.850122 0.692985 0.599327 11.00000 0.03850 0.03758 = 0.03688 0.00951 0.00712 -0.00278
N2 5 0.741000 0.411572 0.618910 11.00000 0.02225 0.01586 = 0.02005 -0.00098 0.00173 0.00258
N1 5 1.003024 0.451209 0.698014 11.00000 0.02707 0.01998 = 0.02348 -0.00133 0.00290 -0.00193
O1 6 0.695772 0.447128 0.760261 11.00000 0.07992 0.02754 = 0.03847 -0.00394 0.02537 -0.01519
N5 5 0.575835 0.299925 0.541198 11.00000 0.02675 0.02115 = 0.01951 -0.00199 -0.00161 0.00024
N3 5 0.519849 0.560114 0.633475 11.00000 0.02427 0.02097 = 0.03131 -0.00541 0.00851 0.00261
N4 5 0.838800 0.241318 0.576055 11.00000 0.02848 0.01954 = 0.02413 -0.00798 0.00123 0.00244
O2 6 0.557894 0.465061 0.872054 11.00000 0.05002 0.05996 = 0.02655 -0.00394 -0.00067 -0.00407
N6 5 0.783047 0.046770 0.502281 11.00000 0.03877 0.02949 = 0.02472 -0.01009 -0.00053 -0.00040
C13 1 0.604013 0.389742 0.581460 11.00000 0.02157 0.02577 = 0.01497 0.00507 0.00132 0.00195
C6 1 0.852921 0.333885 0.615739 11.00000 0.02410 0.02366 = 0.01318 0.00224 0.00214 -0.00427
C5 1 0.999759 0.354393 0.661556 11.00000 0.01975 0.02217 = 0.01559 0.00064 0.00116 -0.00006
C7 1 0.697312 0.229186 0.539316 11.00000 0.02866 0.02053 = 0.01795 0.00037 0.00293 -0.00338
C14 1 0.477919 0.473366 0.589430 11.00000 0.02238 0.02471 = 0.02164 0.01092 0.00686 0.00072
C8 1 0.672990 0.128693 0.493793 11.00000 0.03435 0.01868 = 0.02054 -0.00317 0.00383 -0.00113
C9 1 0.540423 0.121437 0.445483 11.00000 0.03485 0.02885 = 0.01456 0.00411 -0.00128 -0.00333
AFIX 43
H9 2 0.466272 0.180031 0.440830 11.00000 -1.20000
AFIX 0
C18 1 0.410527 0.635348 0.643652 11.00000 0.03944 0.02692 = 0.04478 -0.00029 0.01477 0.00281
AFIX 43
H18 2 0.437488 0.695718 0.673499 11.00000 -1.20000
AFIX 0
.
.
.
.
.
C1 1 1.131899 0.474137 0.740677 11.00000 0.03039 0.03218 = 0.02526 -0.01083 -0.00215 -0.00517
HKLF 4
END

```

Bu dosya içerisinde; yapı çözümü sonrasında elde edilmiş olan atomların oransal konumları (x, y ve z), atomik doluluk oranları, atomik ağırlık dengesi değerleri gibi kristalografik ifadeler bulunmaktadır. Bu dosya ve “tez2.hkl” dosyaları kullanılarak yapı arıtımına başlanmıştır. SHELXL-2016-4 kullanılarak yapılan ilk arıtım sonrası, “tez2.res” , “tez2.lst” ve “tez2.cif” dosyaları elde edilmiştir. Bu

dosyalar analiz edildiğinde, yapı çözümü sonrası belirlenen atomik koordinatların uygun olduğu belirlenmiş ve ilk arıtım basamağından sonra $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait atom konumları anizotropik olarak belirlenmiştir.

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

Çizelge 3.5. Arıtım Basamağı Sonrası $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Elektron Yoğunluk Değerleri

Highest difference peak 0.896, deepest hole -0.586, 1-sigma level 0.122									
Q1	1	0.6649	0.3606	0.7527	11.00000	0.05	0.90		
Q2	1	0.6483	0.4456	0.7857	11.00000	0.05	0.62		
Q3	1	0.7415	0.6993	0.7387	11.00000	0.05	0.56		
Q4	1	0.8132	0.7529	0.7519	11.00000	0.05	0.50		
Q5	1	0.5338	0.4205	0.6045	11.00000	0.05	0.48		
Q6	1	0.6469	0.4961	0.7404	11.00000	0.05	0.47		
Q7	1	0.6212	0.4390	0.8303	11.00000	0.05	0.47		
Q8	1	0.6978	0.3008	0.7879	11.00000	0.05	0.47		
Q9	1	0.7547	0.7228	0.7845	11.00000	0.05	0.42		
Q10	1	0.0422	0.4786	0.5214	11.00000	0.05	0.42		
Q11	1	0.7741	-0.2131	0.4890	11.00000	0.05	0.42		
Q12	1	1.0534	0.2952	0.6882	11.00000	0.05	0.42		
Q13	1	1.0214	0.3566	0.7721	11.00000	0.05	0.41		
Q14	1	0.7837	0.6472	0.6095	11.00000	0.05	0.41		
Q15	1	1.0050	0.5824	0.6429	11.00000	0.05	0.41		
Q16	1	1.1591	0.2924	0.7504	11.00000	0.05	0.40		
Q17	1	0.8142	0.3016	0.5771	11.00000	0.05	0.40		
Q18	1	0.5922	0.6370	0.6513	11.00000	0.05	0.39		
Q19	1	-0.0337	0.6156	0.4973	11.00000	0.05	0.39		
Q20	1	0.1671	0.6161	0.6323	11.00000	0.05	0.39		

$[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin kırınım verileri 0.71073 Å dalga boylu MoK_α radyasyonu kullanılarak 9681 adet kırınım şiddet verisi toplanmış ve SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Yapı arıtımında ise SHELXL-2016/4 programı kullanılarak 9681 kırınım şiddet verisinden

3155 tanesinin $I > 2\sigma(I)$ değerini sağladığı bulunmuştur. Yapı arıtımı en küçük kareler yöntemi ile yapılmıştır.

3.3. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Ölçüm Verileri

Bu tez çalışmasında sentezlemiş olduğumuz [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristalinin X-Işınları difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanmış ve yukarıdaki bölümlerde açıklandığı üzere; SHELXS-97 ve SHELXL2016-4 ile kristal yapısı çözölüp arıtılarak aydınlatılmıştır. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristaline ait elde edilen bazı veriler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.6. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Ölçüm Verileri

Kristal Formülü	[Mn(TPTZ)Cl ₂ H ₂ O].H ₂ O
Molekül ağırlığı	400,13 gr
Kristal sistemi	Monoclinic P21/n
Dalga Boyu	0.71073 Å
Birim Hücre Boyutları	a = 8.7036(8) Å b = 11.5519(12) Å c = 20.300(2) Å
Eksenler arasındaki açılar	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.821(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi	V = 2016.9(3) Å ³
Yoğunluğu	1.318Mg m ⁻³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Çizgisel Soğurma Katsayısı	0.933 mm ⁻¹
Ölçüm Sıcaklığı	293 K
h,k,l aralığı	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 25
Toplanan Bağımsız Yansıma Sayısı	3867
Gözlenen Yansıma Sayısı (I > 2σ)	3216
Goof (S)	1.425
$\Delta\rho_{\max}$	0.002e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\min}$	- 0.0 e Å ⁻³
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.1174
wR(F ²)	0.2449
Kristal Yapı Çözüm Programı	SHELXT 2014/5
Kristal Yapı Arıtım Programı	SHELXL-2016/4

3.4. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Arıtımı Sonrası Elde Edilen Veriler

Çizelge 3.7. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Atomik Koordinatlar Ve İzotropik
Veya
Eşdeğer İzotropik Yer Değiştirme Parametreler Ve Standart Sapmaları
(Å)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}
MN01	0.77851(15)	0.56459(11)	0.68672(6)	0.0211(3)
CL1	0.8432(3)	0.69154(19)	0.78175(11)	0.0341(6)
CL2	0.8500(3)	0.6930(2)	0.59933(12)	0.0376(6)
N2	0.7409(8)	0.4115(6)	0.6189(3)	0.0195(15)
N1	1.0030(8)	0.4512(6)	0.6980(3)	0.0236(16)
O1	0.6957(10)	0.4471(6)	0.7603(4)	0.047(2)
N5	0.5758(8)	0.2999(6)	0.5412(3)	0.0231(16)
N3	0.5199(8)	0.5601(6)	0.6335(4)	0.0253(16)
N4	0.8387(8)	0.2414(6)	0.5760(4)	0.0243(16)
O2	0.5570(10)	0.4651(10)	0.8713(4)	0.048(2)
N6	0.7831(9)	0.0468(7)	0.5022(4)	0.0315(18)
C13	0.6040(9)	0.3898(7)	0.5815(4)	0.0208(18)
C6	0.8528(10)	0.3338(7)	0.6158(4)	0.0203(18)
C5	0.9999(9)	0.3544(7)	0.6616(4)	0.0194(17)
C7	0.6974(10)	0.2293(7)	0.5393(4)	0.0224(18)
C14	0.4780(10)	0.4733(7)	0.5895(4)	0.0227(18)
C8	0.6730(11)	0.1287(7)	0.4938(4)	0.0246(19)
C9	0.5404(11)	0.1215(8)	0.4455(4)	0.027(2)
C18	0.4105(12)	0.6354(9)	0.6437(5)	0.036(2)
C1	1.1319(10)	0.4742(8)	0.7406(4)	0.030(2)
C15	0.3294(10)	0.4608(9)	0.5557(5)	0.032(2)

Çizelge 3.8. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristalinin Kesirsel Atomik Koordinatlar

MN01	0.0227(7)	0.0162(6)	0.0238(7)	-0.0048(5)
CL1	0.0543(15)	0.0189(11)	0.0279(12)	-0.0059(9)
CL2	0.0386(14)	0.0375(14)	0.0371(13)	0.0095(11)
N2	0.022(4)	0.016(3)	0.020(3)	-0.001(3)
N1	0.027(4)	0.020(4)	0.023(4)	-0.002(3)
O1	0.080(6)	0.028(4)	0.038(4)	-0.004(3)
N5	0.026(4)	0.021(4)	0.020(4)	-0.002(3)
N3	0.024(4)	0.021(4)	0.031(4)	-0.005(3)
N4	0.028(4)	0.020(4)	0.024(4)	-0.008(3)
O2	0.056(5)	0.058(6)	0.026(4)	-0.008(4)
N6	0.038(5)	0.029(4)	0.025(4)	-0.010(3)
C13	0.021(4)	0.026(4)	0.015(4)	0.005(3)
C6	0.024(4)	0.023(4)	0.013(4)	0.002(3)
C5	0.020(4)	0.022(4)	0.016(4)	0.000(3)
C7	0.029(5)	0.021(4)	0.018(4)	0.001(3)
C14	0.022(4)	0.025(5)	0.022(4)	0.010(4)
C8	0.034(5)	0.019(4)	0.020(4)	-0.003(4)
C9	0.035(5)	0.029(5)	0.015(4)	0.004(4)
C18	0.039(6)	0.027(5)	0.044(6)	-0.001(4)
C1	0.030(5)	0.032(5)	0.026(5)	-0.011(4)
C15	0.024(5)	0.037(6)	0.033(5)	0.003(4)
C10	0.040(6)	0.045(6)	0.018(5)	-0.009(4)
C16	0.019(5)	0.048(7)	0.046(6)	0.011(5)
C4	0.028(5)	0.035(5)	0.038(5)	-0.016(5)
C12	0.047(6)	0.028(5)	0.032(5)	-0.008(4)
C17	0.027(5)	0.044(6)	0.056(7)	0.014(5)
C2	0.028(5)	0.044(6)	0.039(5)	-0.002(5)
C11	0.047(6)	0.037(6)	0.031(5)	-0.018(5)
C3	0.027(5)	0.047(7)	0.062(7)	-0.011(6)
MN01	0.0227(7)	0.0162(6)	0.0238(7)	-0.0048(5)

Çizelge 3.9. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristali için seçilen bağ uzunlukları
(C – H Bağları Geometrik olarak 0.94 Å arıtılmıştır)

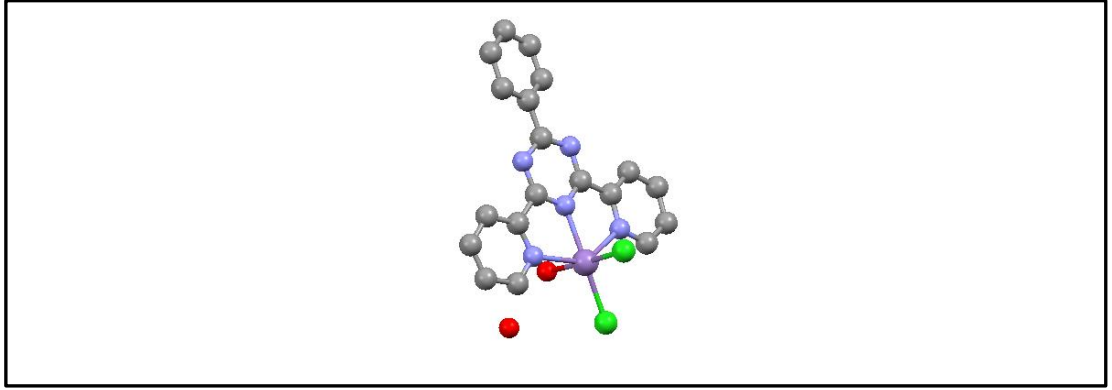
Atom 1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Å)
MN01	O1	2.218(7)
MN01	N2	2.235(7)
MN01	N1	2.334(7)
MN01	N3	2.344(7)
MN01	CL1	2.420(2)
MN01	CL2	2.464(3)
N2	C6	1.333(11)
N2	C13	1.335(10)
N1	C1	1.334(11)
N1	C5	1.339(11)
N5	C13	1.321(11)
N5	C7	1.341(11)
N3	C18	1.329(12)
N3	C14	1.355(11)
N4	C6	1.332(11)
N4	C7	1.344(11)
O2	H1W	0.78(12)
O2	H2W	0.8(2)
N6	C12	1.332(12)
N6	C8	1.339(12)
C13	C14	1.488(12)
C6	C5	1.482(11)
C5	C4	1.379(12)
C7	C8	1.479(12)
C14	C15	1.375(12)
C8	C9	1.398(12)
C9	C10	1.377(13)
C18	C17	1.388(14)
C1	C2	1.375(14)
C15	C16	1.388(14)
C10	C11	1.386(15)
C16	C17	1.364(15)
C4	C3	1.386(14)

Çizelge 3.10. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Molekülünün Seçilen Bağ Açıları

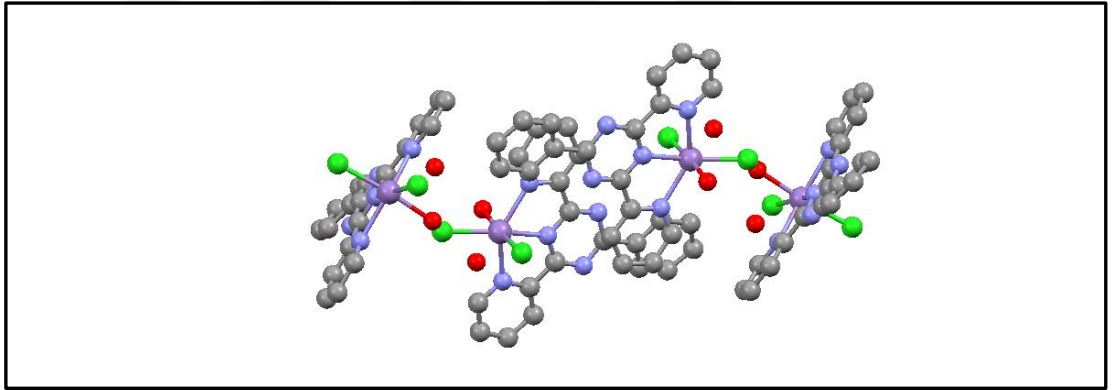
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı (°)
O1	MN01	N2	84.2(3)
O1	MN01	N1	86.8(3)
N2	MN01	N1	70.0(2)
O1	MN01	N3	84.8(3)
N2	MN01	N3	70.0(2)
N1	MN01	N3	139.8(3)
O1	MN01	CL1	83.91(19)
N2	MN01	CL1	164.82(19)
N1	MN01	CL1	99.95(19)
N3	MN01	CL1	118.08(19)
O1	MN01	CL2	175.4(2)
N2	MN01	CL2	93.56(19)
N1	MN01	CL2	96.22(19)
N3	MN01	CL2	90.7(2)
CL1	MN01	CL2	98.95(10)
C6	N2	C13	116.2(7)
C6	N2	MN01	121.6(5)
C13	N2	MN01	122.2(6)
C1	N1	C5	117.9(8)
C1	N1	MN01	124.1(6)
C5	N1	MN01	118.0(5)
C13	N5	C7	115.1(7)
C18	N3	C14	117.4(8)
C18	N3	MN01	125.0(6)
C14	N3	MN01	117.6(5)
C6	N4	C7	114.2(7)
H1W	O2	H2W	105(10)
C12	N6	C8	117.4(8)
N5	C13	N2	124.4(8)
N5	C13	C14	120.4(7)
N2	C13	C14	115.2(7)
N4	C6	N2	124.6(8)
N4	C6	C5	119.9(8)
N2	C6	C5	115.4(7)
N1	C5	C4	122.7(8)
N1	C5	C6	115.0(7)
C4	C5	C6	122.3(8)
N5	C7	N4	125.4(8)
N5	C7	C8	117.2(8)
N4	C7	C8	117.3(8)
N3	C14	C15	122.9(8)
N3	C14	C13	115.0(7)
C15	C14	C13	122.0(8)
N6	C8	C9	123.0(8)

Çizelge 3.10. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Molekülünün Seçilen Bağ Açıları (Devam)

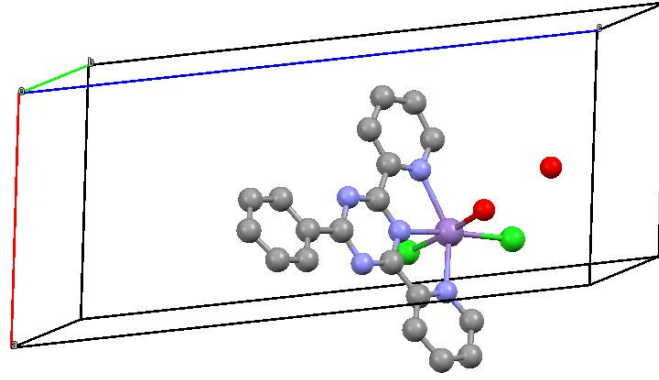
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı (°)
N6	C8	C7	116.3(8)
C9	C8	C7	120.6(8)
C10	C9	C8	118.2(9)
C10	C9	H9	120.9
C8	C9	H9	120.9
N3	C18	C17	123.0(10)
N3	C18	H18	118.5
C17	C18	H18	118.5
N1	C1	C2	123.1(9)
N1	C1	H1	118.5
C2	C1	H1	118.5
C14	C15	C16	118.4(9)
C14	C15	H15	120.8
C16	C15	H15	120.8
C9	C10	C11	119.1(9)
C9	C10	H10	120.5
C11	C10	H10	120.5
C17	C16	C15	119.4(9)
C17	C16	H16	120.3
C15	C16	H16	120.3
C5	C4	C3	118.3(9)
C5	C4	H4	120.9
C3	C4	H4	120.9
N6	C12	C11	123.7(10)
N6	C12	H12	118.1
C11	C12	H12	118.1
C16	C17	C18	118.9(9)
C16	C17	H17	120.6
C18	C17	H17	120.6
C3	C2	C1	118.7(9)
C3	C2	H2	120.7
C1	C2	H2	120.7
C12	C11	C10	118.6(9)
C12	C11	H11	120.7
C10	C11	H11	120.7
C2	C3	C4	119.5(9)
C2	C3	H3	120.3
C4	C3	H3	120.3



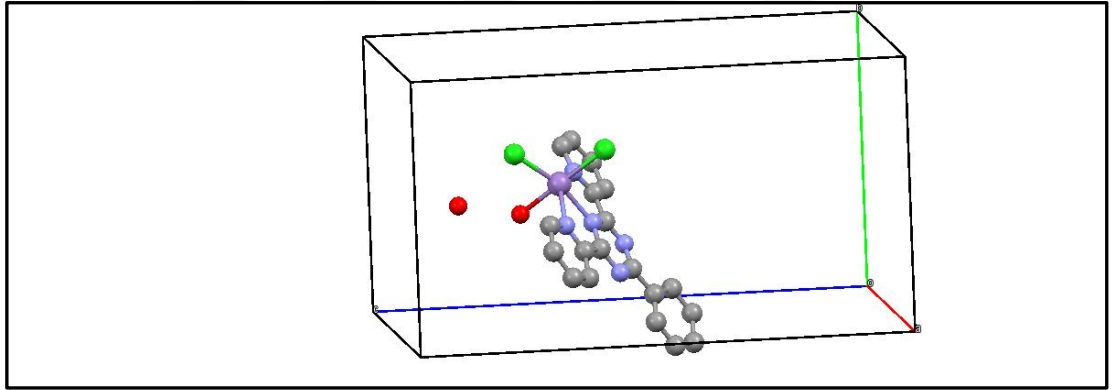
Şekil 3.1.a. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı



Şekil 3.1.b. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (farklı eksenden görünüm)



Şekil 3.2. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısının Birim Hücre Gösterimi



Şekil 3.3. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Birim Hücre Görünümü (a ekseninden)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve kristal yapısı aydınlatılan $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristali için [*Monoklinik*; $P 21/n$; $a = 8.7036(8)\text{\AA}$; $b = 11.5519(12)\text{\AA}$; $c = 20.300(2)\text{\AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 98.821(4)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ – birim hücrede 4 molekül] elde edilmiştir.

4.1. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışmalar

$[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin yapı analizi sonrası aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Bu tez çalışmasında sentezlenen ve kristal yapısı aydınlatılan $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tek kristali için [*Monoklinik*; $P 21/n$; $a = 8.7036(8)\text{\AA}$; $b = 11.5519(12)\text{\AA}$; $c = 20.300(2)\text{\AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 98.821(4)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ – birim hücrede 4 molekül] elde edilmiştir.
2. Sentezlemiş olduğumuz tek kristal birim hücrede 4 $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ molekülünden oluşmuştur. Her bir moleküldeki Mn (Mangan) atomu, literatürdeki benzer yapılar gibi 4'lü koordinasyon yapısındadır [29-32]. $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinde Mn (Mangan) atomu iki adet Cl (Klor) iyonları ve pyridyl'in N (azot) atomları ile bağ yapmıştır.
3. Her bir $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ molekülündeki Mn (Mangan) atomunun etrafındaki N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Mn – N için $2.334(7)\text{\AA}$, $2.235(7)\text{\AA}$, $2.344(7)\text{\AA}$, olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde her bir $\text{MnCl}_2[\text{TPTZ}]$ molekülündeki Mn – Cl bağları için ise, bağ uzunlukları $2.420(2)$ ve $2.464(3)\text{\AA}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir [29-32].
4. Her bir $[\text{Mn}(\text{TPTZ})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ molekülündeki Mn (Mangan) atomunun etrafındaki N (Azot) ve Cl (Klor) atomlarıyla yaptıkları bağ açıları (Cl–Mn–N, Cl–Mn–Cl ve N–Mn–N) aşağıdaki tabloda verildiği gibi bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar literatürdeki daha önceki örneklerle uyum içerisindedir [29-32].

Çizelge 3.11. [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O Kristali İçin Seçilmiş Bazı Bağ Açıları

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı (°)
O1	MN01	N2	84.2(3)
O1	MN01	N1	86.8(3)
N2	MN01	N1	70.0(2)
O1	MN01	N3	84.8(3)
N2	MN01	N3	70.0(2)
N1	MN01	N3	139.8(3)
O1	MN01	CL1	83.91(19)
N2	MN01	CL1	164.82(19)
N1	MN01	CL1	99.95(19)
N3	MN01	CL1	118.08(19)
O1	MN01	CL2	175.4(2)
N2	MN01	CL2	93.56(19)
N1	MN01	CL2	96.22(19)
N3	MN01	CL2	90.7(2)
CL1	MN01	CL2	98.95(10)
C6	N2	MN01	121.6(5)
C13	N2	MN01	122.2(6)
C1	N1	MN01	124.1(6)
C5	N1	MN01	118.0(5)
C18	N3	MN01	125.0(6)
C14	N3	MN01	117.6(5)

Bu tez çalışması sonucunda sentezlediğimiz ve kristal yapı analizini gerçekleştirdiğimiz yeni form [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O kristalinin uygulama alanları oldukça geniştir. Yapıda bulunan ve iyi bir elektron verici özelliğe sahip olan N (Azot) ve Cl (Klor) atomları sayesinde; nano-yapıların fabrikasyon üretimlerinde [33,34], membran elektrotlarda [35] ve medikal araştırmalarda [36-40] kullanılmaktadır. Sentezlediğimiz [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O tek kristali yeni bir formda kristalle dirilmiştir ve orijinaldir. Gelecek çalışmalarımızda yeni formda kristallenmiş olan [Mn(TPTZ)Cl₂H₂O].H₂O kristali için fiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] <https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/amorf-yapidaki-seramikler/> (Eriřim Tarihi : 20.08.2017)
- [2] Eda ÖZCANDAN Tek Kristalin Sentezlenmesi, Kristal Yapı Analizi, FT-IR Spektrumunun Deneysel ve Teorik Sonuçların Karşılaştırılması Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi Haziran 2018
- [3] Eda ÖZCANDAN Tek Kristalin Sentezlenmesi, Kristal Yapı Analizi, FT-IR Spektrumunun Deneysel ve Teorik Sonuçların Karşılaştırılması Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi Haziran 2018
- [4] Jamila KARİMİ Bazı Geçiş Elementlerini İçeren (V , Cr , Cu...)Yeni Tek Kristallerinin Sentezlenmesi ve Uygulanan Gama Işımlarının Bazı Fiziksel Özelliklerine Etkisini İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi
- [5] Dikici, M., Mayıs 2012. Katıhal Fiziği , Seçkin Yayıncılık, Yayın No: 23, Ankara. (2. Basım)
- [6] <http://asliertorun.blogspot.com.tr/2013/04/kristal-katilarin-yapilari.html> (Eriřim Tarihi: 22.08.2017)
- [7] Araştırmacının Kendi Çizimi
- [8] Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 71, Samsun, 2-41.
- [9] <http://slideplayer.biz.tr/slide/11785014/>(Eriřim Tarihi: 20.08.2017)
- [10] <http://cnx.org/contents/d2ad49b4-d12f-47f5-aeb1-4506f4909795@1/sspd-chapter-1-part-11-solid-state-of-matter-conclusin-defects-in-crystal-structures> (Eriřim Tarihi: 20.08.2017)

- [11] <http://slideplayer.biz.tr/slide/10582828/> (Eriřim Tarihi: 22.08.2017)
- [12] Glusker, J. P., Trueblood, K. N., Crystal Structure Analysis A Primer, 3th Ed., Oxford University Press, New York, 2010.
- [13] Bruce, D. W., O'Hare, D., Walton, R. I., Structure from Diffraction Methods, John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [14] Güneř, B. Kristalografi Ders Notları.(2008) <http://bilalgunes.com> (Eriřim Tarihi: 27.08.2017)
- [15] Sevinçek, R. (2006). Bazı Azlakton Türevlerinin Biçimlenimsel ve Kristalografik İncelemeleri. İzmir. Dokuz Eylül Üniversitesi Yüksek lisans Tezi.
- [16] Arslan, N.B. (2005). $C_9H_9ClN_4O$, $C_{19}H_{18}C_{12}N_2O_2$, $C_{11}H_{10}O_2$, $C_{54}H_{70}O_4$ Organik Bileřiklerinin TEK Kristal X-Işınları Kırınım Yöntemi İle Yapı Analizleri. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- [17] Ladd, M., Palmer, R., Structure Determination by X-Ray Crystallography Analysis by X-Ray and Neutrons, 5th Ed., Springer, New York, 2013.
- [18] Karimi, J. (2016) Bazı Geçiş Elementlerini İçeren (V,Cr,Cu...) Yeni Tek Kristallerinin Sentezlenmesi ve Uygulanan Gama Işınlarının Bazı Fiziksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Kırıkkale: Kırıkkale Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- [19] Somalı, ř. (2006). Nümerik Analiz Ders Notları. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [20] Woolfsoon, M.M., An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, London, 1997
- [19] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. & Catti, M. (2002). Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford University.

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

[21] <https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/x-isini-tupu/> (Eriřim Tarihi: 19.08.2017)

[22] <http://fef.kilis.edu.tr/fizik/ibrahimcoskun/index.php?page=konu&id=11>(Eriřim Tarihi: 23.08.2017)

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

[25] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html> (Eriřim Tarihi: 18.08.2017)

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

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

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

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

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

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

- [32] SHELXL 2016/4 (Sheldrick, G. M.: Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallogr. C71 (2015). 3--8. (SHELXS : Sheldrick, G.M. (1997) Program for Crystal Structure Solution and Refinement. University of Göttingen, Göttingen.)
- [33] J.R. Ferraro, B.B. Murray, N.J. Wieckowicz, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1) (1972) 231–235.
- [34] Halil Gökce, Semiha Bahçeli, "FT-IR, Micro-Raman and UV–vis spectroscopic and quantum chemical investigations of free 2,20 -dithiodipyridine and its metal (Co, Cu and Zn) halide complexes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 114 (2013) 61–73.
- [35] H.I.S. Nogueira, S.M.G. Cruz, P.C.R. Soares-Santos, P.J.A. Ribeiro-Claro, T. Trindade, Surface adsorption of 4,4'-dithiodipyridine and 2,2'-dithiodipyridine on silver nanoparticles. J. Raman Spectrosc. 34 (5):2003. 350–356.
- [36] H. Tada, F. Suzuki, S. Ito, T. Kawahara, T. Akita, K. Tanaka, H. Kobayashi, Adsorption of 2,2'-Dipyridyl Disulfide on Au/Pt Core/Shell Bimetallic Clusters Loaded on TiO₂: Fine Control of Adsorptivity for Organosulfur Compounds. Chem. Phys. Chem. 3 (7):2002. 617–620.
- [37] M. Akhond, M.B. Najafi, J. Tashkhourian, Lanthanum-selective membrane electrode based on 2,2'-dithiodipyridine. Anal. Chim. Acta 531 (2):2005. 179–184.
- [38] M.S. Islam, H. Kindmark, O. Larsson, P.-O. Berggron, Thiol oxidation by 2,2'-dithiodipyridine causes a reversible increase in cytoplasmic free Ca²⁺ concentration in pancreatic β -cells. Role for inositol 1,4,5-trisphosphate-sensitive Ca²⁺ stores. Biochem. J. 321:1997. 347–354.
- [39] S.Y. Kuo, B.P. Jian, Y.C. Lu, H.T. Chang, W.c. Chen, J.K. Huang, C.R. Jan, Thiol oxidation by 2,2'-dithiodipyridine induced calcium mobilization in MG63 human osteosarcoma cells. Life Sci. 72 (15):2003. 1733–1743.

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

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

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