

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİ İLE KİRİNİM  
ŞİDDETİ VERİLERİNİN TOPLANMASI VE KRİSTAL YAPI  
ANALİZİ

İBRAHİM ZENGİN

HAZİRAN 2007

## ÖZET

### X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİ İLE KIRINIM ŞİDDETİ VERİLERİNİN TOPLANMASI VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

ZENGİN, İbrahim

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Tahsin Nuri Durlu

Haziran 2007, 143 sayfa

Bu tez çalışmasında, X-ışınları ve kristalografik temel bilgiler verilmiş, X-ışınları Tek Kristal Difraktometresi'ni oluşturan kısımlar detaylı olarak açıklanmış ve kırınım şiddeti verilerinin toplanması öncesi ve sonrası dahil olmak üzere tüm basamaklar detaylı olarak incelenmiştir. Tek kristal özelliğine sahip bir numune kristal sentezlenmiş ve tek kristal difraktometresinden sağlanan x-ışınları kırınım şiddet verileri yardımı ile incelenmiştir. Bu şiddet verilerinin toplanması işlemleri detaylı olarak açıklanmıştır.

Sentezlenmiş olan tek kristalin yapısı doğrudan yöntemleri içeren SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları kullanılarak çözümlenmiştir. Bu yapılara ait atomsal ve moleküler parametreler en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılmıştır.

Numune kristal için ; bağ uzunlukları, bağ açları ve ısasal titreşim parametreleri hesaplanmış ve uluslararası literatürde bulunan benzer yapılarıdaki değerlerle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Tek Kristal Yapı Analizi, X-Işınları Veri Toplama ,  
SHELXS-97, SHELXL 97

## **ABSTRACT**

*COLLECTION OF DIFFRACTION INTENSITIES WITH  
X-RAY SINGLE CRYSTAL DIFFRACTOMETER  
AND ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE*

ZENGİN, İbrahim

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Md. Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Tahsin Nuri Durlu

June 2007, 143 pages

In this thesis, detailed information about X-ray and crystallographic basis have been represented. The parts which constitute Single Crystal X-ray Diffractometer have been explained and all the steps in data collection including not only before measurement but also after measurement have been investigated in detailed. A single crystal has been synthesized and examined by using the X-ray diffraction intensities obtained from single x-ray diffractometer. The processes in collection of diffraction intensities have been explained in detailed.

The structure of synthesized single crystal has been solved by using computer programs SHELXS-97 and SHELXL-97 including direct methods. Atomic and thermal parameters of these structures have been refined by using Least-Square method.

For the sample crystal structure, calculated and obtained values of bond lengths, bond angles and dihedral angles have been compared to the values of the similar structures in the literature and it has been confirmed that these values are compatible and in a good agreement with the literature.

**Key Words:** Single Crystal Structure Analysis, X-Ray Data Collection, SHELXS-97 and SHELXL-97

Aileme

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında yardımını esirgemeyen, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Tahsin Nuri Durlu'ya; tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima gönülden yardımını ve desteğini gördüğüm Sayın Dr. Kutalmış Güven'e ve yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mustafa Dikici hocama teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	2
2.1. X-IŞINLARI.....	2
2.1.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi.....	2
2.1.2. X-Işınlarının Özellikleri.....	4
2.2. X-IŞINLARI VE TEK KRİSTALLER.....	6
2.2.1. Kristal Nedir ?.....	6
2.2.3. Kırınım Olayı.....	8
2.2.3.1. Bragg Yasası.....	8
2.2.3. Ters Örgü.....	10
2.3. KIRINIM YÖNTEMLERİ ve TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİ.....	14
2.3.1. X-Işını Kırınım Verilerinin Toplanması.....	14
2.3.2. Difraktometre Yöntemi.....	15
2.3.2.1. Euler Geometrisi ve Tarama Yöntemi.....	16
2.3.2.2. Kappa ( $\kappa$ ) Geometrisi ve Tarama Yöntemi.....	17
2.3.3. Tek Kristal Difraktometresi (RIGAKU AFC7S).....	17
2.3.3.1. Dört-Eksenli Gonyometre.....	18



2.3.3.2. X-ışınları Tüpü.....	19
2.3.3.3. Monokromatör /Toplayıcı-Odaklayıcı.....	20
2.3.3.4. Optik Ayar – Merkezlendirme.....	22
2.4. TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİNDE (RIGAKU AFC7-S)	
VERİ TOPLAMA İŞLEMİ.....	25
2.4.1. Örnek Kristalin Ölçüme Hazırlanması.....	25
2.4.2. Ölçüm Öncesi Cihaz Üzerindeki Ayarlamalar.....	27
2.4.3. Tek Kristalin Birim Hücre Parametrelerinin Belirlenmesi.....	28
2.4.3.1. Tarama Açılı ve Limit Değerleri.....	28
2.4.3.2. Veri Toplama Hızı.....	29
2.4.3.3. Omega ( $\omega$ ) Tarama Aralığı.....	30
2.4.3.4. Maksimum Şiddet Tarama Sayısı.....	30
2.4.4. Veri Toplama İşlemi Basamakları .....	31
2.4.4.1. Tarama (SEARCH).....	31
2.4.4.2. İndisleme (INDEX).....	35
2.4.4.3. Birim Hücrenin Elde Edilmesi (DELAUNAY – Unit Cell Reduction).....	37
2.4.4.4. Laue Simetri Hesaplama (LAUE).....	39
2.4.4.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi .....	39
2.4.4.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplanması (PRECELL – Pre High Angle Cell).....	40
2.4.4.7. Parametre Listesi (OUT – Parameter Listing) .....	41
2.4.4.8. Veri Toplama (COLLECT – Data Collection) .....	44
2.4.4.9. Soğurma Düzeltmesi (PSI - $\psi$ Scan Measurement).....	47
2.5. X-IŞINI KIRINIM VERİLERİNE ETKİYEN GEOMETRİK VE	

FİZİKSEL ETKENLER VE HAM VERİLERİN İNDİRGENMESİ .....	49
2.5.1. Geometrik Etkenler ve Düzeltilmeleri.....	50
2.5.1.1. Lorentz Etkisi.....	50
2.5.1.2. Kutuplanma Etkisi.....	52
2.5.1.3. Sönüm Etkisi.....	55
2.5.2. Fiziksel Etkenler ve Düzeltilmeleri.....	57
2.5.2.1. Isısal Etki.....	57
2.5.2.2. Soğurma Etkisi.....	60
2.5.2.3. Anormal Dağılım Etkisi.....	61
2.6. X-IŞINI KIRINIM ŞİDDET VERİLERİ YARDIMI İLE KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI.....	62
2.6.1. Faz Sorunu ve Yapı Çözümü.....	62
2.6.2. Eşitsizlikler.....	64
2.6.2.1. Birimsel Yapı Faktörü.....	64
2.6.2.2. Simetrinin Etkisi.....	66
2.6.2.3. Atomik Saçılma Faktörünün Etkisi.....	67
2.6.2.4. Tek İndisli Fazların Bulunması için Türetilen Eşitsizlikler.....	69
2.6.3. Yapı Değişmezleri ve Yapı Yarı Değişmezleri.....	70
2.6.3.1. Yapı Değişmezleri.....	70
2.6.3.2. Yapı Yarıdeğişmezleri.....	73
2.6.4. Yapı Artım Yöntemleri.....	74
2.6.4.1. Fark Fourier Yöntemleri.....	74
2.6.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	75
2.7. KRİSTAL YAPI ANALİZİ .....	81

2.7.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programlar›.....	81
2.7.1.1. SHELXS-97 ile Kristal Yap› Çözümü.....	82
2.7.1.1.1. “Dosyaismi.HKL” Dosyası ve İçeriği.....	83
2.7.1.1.2. “Dosyaismi.INS” Dosyası ve İçeriği.....	84
2.7.1.2. SHELXL-97 ile Kristal Yap› Ar›tım›.....	88
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	93
3.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin sentezi.....	93
3.2. SENTEZLENEN Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O TEK KRİSTALİNİN	
X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİNDE	
İNCELENMESİ.....	94
3.2.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristali Üzerine Çalışmalar.....	94
3.2.1.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar.....	94
3.2.1.2 Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali Ölçümü.....	95
3.2.1.2.1. Tarama.....	96
3.2.1.2.2. İndeks.....	97
3.2.1.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi.....	98
3.2.1.2.4. Laue Simetri Hesaplanması.....	98
3.2.1.2.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi...99	
3.2.1.2.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplanması.....100	
3.2.1.2.7. Parametre Listesi .....	101
3.2.1.2.8. Veri Toplama .....	102
3.2.1.2.9. Soğurma Düzeltmesi.....	103
3.2.1.2.10. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali İçin Veri Toplama	
Sonuçlar›.....	105
3.3. SENTEZLENEN Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O TEK KRİSTALİNİN	

YAPISININ ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI.....	107
3.3.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristalinin Yapı Çözümü .....	107
3.3.1.2 Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Yapı Arıtımı.....	112
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	115
4.1. SONUÇLAR.....	115
4.1.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Tek Kristali Sonuçlar.....	115
4.2. TARTIŞMALAR.....	122
4.2.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali Üzerine Tartışmalar.....	122
KAYNAKLAR.....	124

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Şekil

2.1. K,L ve M Tabakaları arası İzinli Geçişler.....	3
2.2. Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak).....	4
2.3. Bravais Örgüleri.....	7
2.4. Bragg Yasası.....	9
2.5. $\omega$ Taraması (Dönen Kristal – Duran Sayaç).....	15
2.6. $\omega - 2\theta$ Taraması.....	16
2.7. RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi.....	18
2.8. Dört Eksenli Gonyometre.....	19
2.9. X-Işınları Tüpü (Toshiba).....	20
2.10. Monokromatör ve Grafit Kristali.....	21
2.11. Toplayıcı-Odaklayıcı.....	22
2.12. Gonyometre Başlığı.....	23
2.13. Optik Ayar (Merkezlendirici).....	24
2.14. Optik Ayardan Kristalin Görünümü.....	24
2.15. Yapıştırılmış Örnek Kristal.....	26
2.16. Dört-Eksen Difraktometresinde Lorentz Etkisi.....	51
2.17. Kristale Gelen ve Kristalden Kırınımına Uğrayan Işıklar.....	55
2.18. K Skala Faktörünün Bulunması.....	59
3.4. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin 1. Döngü sonrası Kaba Şekli.....	111
3.5. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Arıtımı Öncesi Şekli.....	112
4.1. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (Ortep-III, %50 Oranlı).....	121

## ÇİZELGE

2.1. Örnek Başlığının Özellikleri.....	23
2.2. Tarama Basamağı.....	32
2.3. Tarama Basamağı (Devam) .....	33
2.4. Tarama Basamağı (Devam) .....	34
2.5. Tarama Basamağı (Devam) .....	35
2.6. İndisleme Basamağı .....	36
2.7. İndisleme Basamağı (Devam) .....	37
2.8. Birim Hücre İndirgenme Basamağı .....	38
2.9. Limitler-Veri Toplama Parametreleri Basamağı .....	40
2.10. Parametre Listesi .....	41
2.11. Parametre Listesi (Devam) .....	41
2.12. Parametre Listesi (Devam) .....	42
2.13. Parametre Listesi (Devam) .....	42
2.14. Parametre Listesi (Devam) .....	44
2.15. Parametre Listesi (Devam) .....	44
2.16. Veri Toplama Basamağı .....	44
2.17. Veri Toplama Basamağı (Devam) .....	45
2.18. Veri Toplama Basamağı (Devam) .....	46
2.19. Soğurma Düzeltmesi .....	47
2.20. “ <b>dosyaismi.HKL</b> ” Dosya İçeriği. ....	83
2.21. SHELXS öncesi, “ <b>dosyaismi.INS</b> ” içeriği .....	86
2.22. SHELXS-97 Sonrası “ <b>dosyaismi.RES</b> ” İçeriği .....	87
2.23. SHELXL ile başlangıç “ <b>dosyaismi1.INS</b> ” dosyası içeriği .....	90
3.1. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Ayarlar .....	95

3.2. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Tarama Basamağı .....	97
3.3. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için İndeks Basamağı .....	98
3.4. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Birim Hücre İndirgenmesi Basamağı.....	98
3.5. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Laue Simetri Hesaplanması Basamağı.....	99
3.6. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Limitler Basamağı .....	100
3.7. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Birim Hücre Parametreleri Basamağı.....	101
3.8. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Parametre Basamağı .....	102
3.9. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Veri Toplama Basamağı .....	103
3.10. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Veri Toplama Basamağı (devam)..	103
3.11. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için Soğurma Düzeltmesi Basamağı....	104
3.12. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristaline ait F ve σF Değerleri .....	106
3.37. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için “1.INS” Dosyası İçeriği .....	110
3.38. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristali için “2.INS” Dosyası İçeriği.....	113
4.1.a. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Verileri.....	115
4.1.b Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Sonuç Verileri.....	116
4.2. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin İzotropik İncelenmesi Sonuçları.....	117
4.3. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalinin Anizotropik İncelenmesi sonuçları (Å <sup>2</sup> ).....	117
4.4 Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmalar (Å) .....	118
4.5. Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O Kristalindeki Atomlar Arası Bağ Açılı ve Standart Sapmalar (°).....	119

4.6. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Torsiyon Açılar ve Standart Sapmaları(°).....	120
--	-----



# 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, NaOH ile borik asit (B(OH)<sub>3</sub>) reaksiyonu sonucu Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O tek kristali sentezlenmiş, bu kristalin X-Işınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanarak incelenmiş ve kristal yapısının çözümü ve arıtım yapılmıştır. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için elde edilme yöntemi, bu kristalin X-Işınları tek kristal difraktometresi ile veri toplama işlemleri açıklanmış ve SHELXS-97<sup>(1)</sup> ve SHELXL-97<sup>(2)</sup> bilgisayar programı kullanılarak, ölçüm sonrası toplanan şiddet verileriyle söz konusu kristalin yapısı doğrudan yöntemler kullanılarak çözülmüş ve kristal yapıdaki atomların konum parametreleri ile ısısal parametreleri arıtılmıştır. Atomların birbirleriyle nasıl bir koordinasyona girdiği, bu koordinasyonun düzlemsel olup olmadığı, molekülün geometrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları ve hidrojen bağları belirlenmiştir.

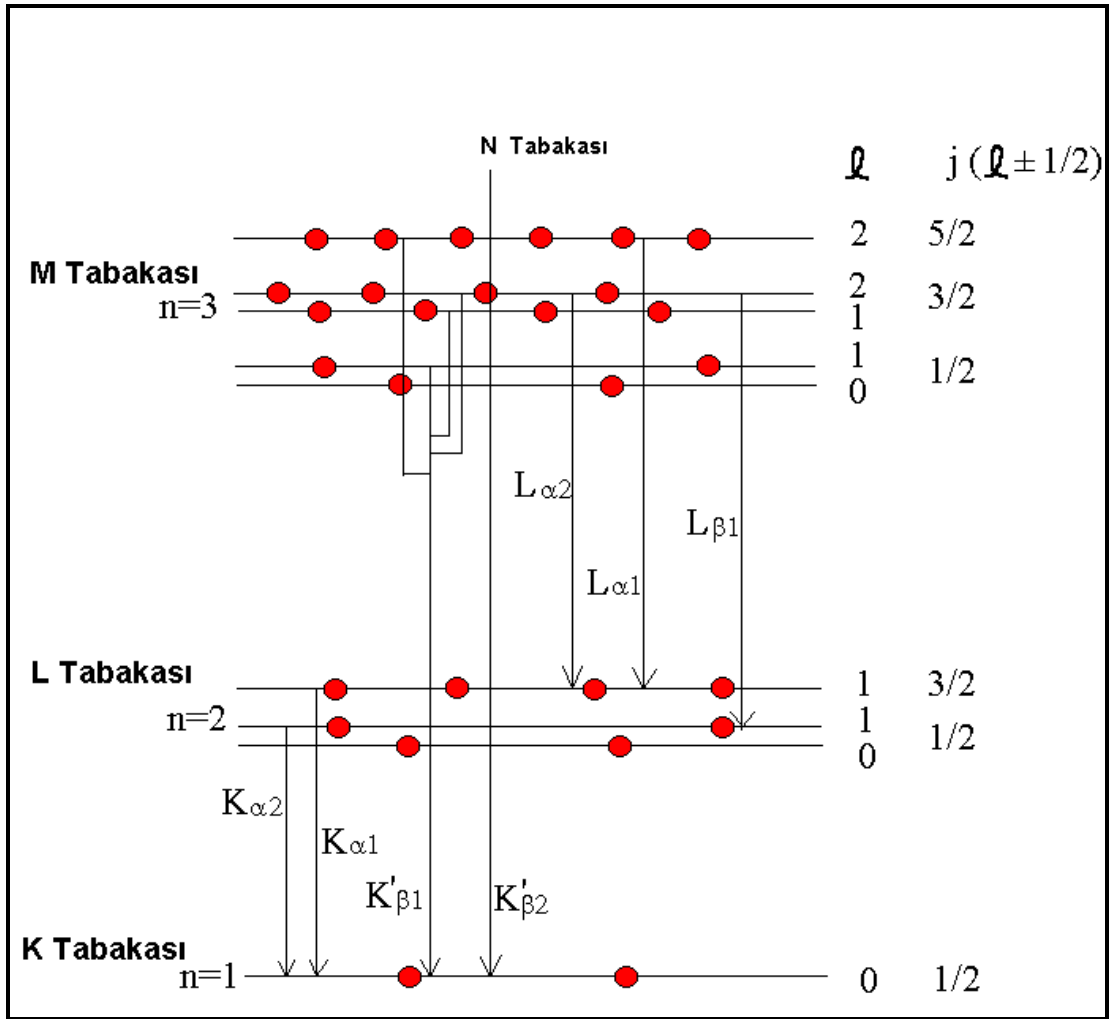
Bu çalışmada kullanılan Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O tek kristal, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü ve Kimya Bölümü laboratuvarlarında hazırlanmış ve tek kristal X-Işını kırınımı şiddet verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Laboratuvarında, RIGAKU AFC7-S tek kristal difraktometresi ile toplanmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. X-IŞINLARI

#### 2.1.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi

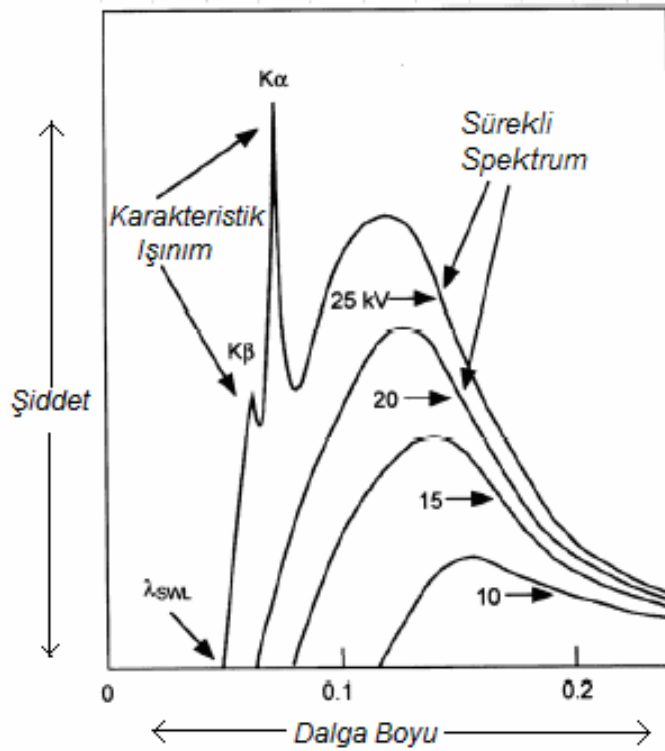
Havası boşaltılmış X-Işınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hıza ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında, hedefin türüne göre (Mo, Fe, Cu, Cr, vs.) hedefi oluşturan atomların alt tabakalarında bulunan elektronlar (K tabakası) üst tabakalara çıkarlar (L, M, N,...). Elektronlar bu yeni enerji seviyelerinde fazla duramayacakları için kısa sürede izinli alt enerji tabakasına (K,L,M..) inerler (Şekil 2.1.). Bu olay esnasında dışarıya elektromagnetik dalga salırlar, salınan bu elektromagnetik dalgalara X-Işınları denir. Böylece anot hedef X-Işını kaynağı haline gelir. X-Işınları çarpışma noktasında oluşurlar ve her doğrultuda yayınlanırlar. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi kadar X-Işınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevrilir. Isınan X-Işınları hedef materyalinin nasıl soğutulduğu bölüm 2.3.3.2' de detaylı olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.1. K,L ve M Tabakaları arası İzinli Geçişler

## 2.1.2. X-Işınlarının Özellikleri

Hedeften gelen ışınlar analiz edildiği zaman, ışınların farklı dalga boylarında (sürekli spektrum) olduğu ve şiddetin dalga boyu ile değişiminin tüp gerilimine bağlı olduğu görülür. Bir X-Işınları tüpünde gerilim hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üstüne yükseltirse belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar çok dar ve dalgaboyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan bunlara *karakteristik çizgiler* denir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak)

Bu çizgiler K, L, M gibi artan dalga boyları sırasındaki muhtelif takımlara ayrılırlar ve çizgilerin hepsi birden kullanılan hedef metalin *karakteristik*

*spektrumunu* oluşturur. Daha uzun dalgaboylu çizgiler örnek tarafından kolayca soğuruldukları için, X-ışınlarının kırınım deneylerinde genelde hep K çizgileri kullanılır. K takımında çeşitli çizgiler vardır. Fakat normal bir kırınım çalışmasında yalnız en kuvvetli üç çizgi kullanılır. Bu çizgiler  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$  dir ve bir molibden kaynak için bunların dalga boyları;

$$K_{\alpha 1}: 0,70926 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha 2}: 0,71354 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta 1}: 0,63225 \text{ \AA}$$

olarak bilinir.

X – ışınları kırınım deneyinde kullanılmak istenen K çizgileri dışında kalan ışımalar çeşitli yöntemlerle filtrelenir. Bu tez çalışmasında kullanılan RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometresindeki X-ışınlarının filtreleme yöntemi bölüm 2.3.3.3'de detaylı olarak anlatılmıştır.

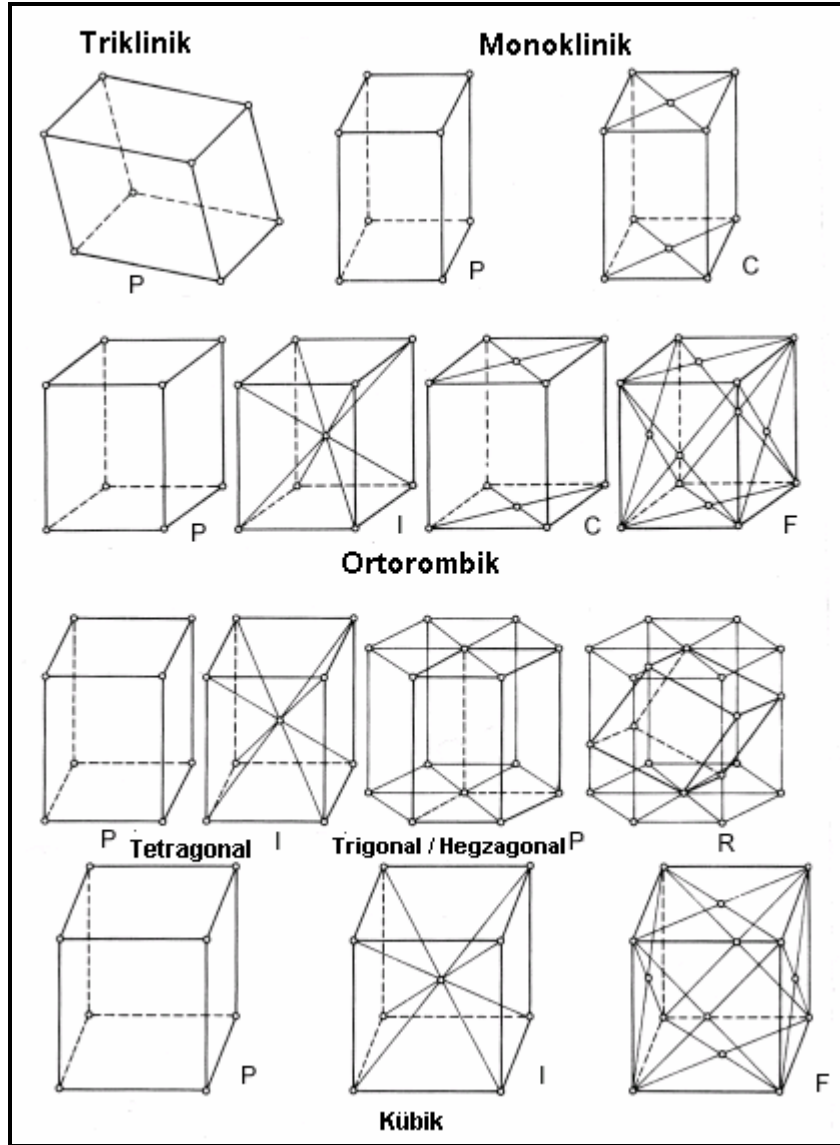
## 2.2. X-IŞINLARI VE TEK KRİSTALLER

### 2.2.1. Kristal Nedir ?

İdeal olarak bir "kristal" kendisini üç boyutta tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine veya düzenli yansıma deseni veren bir malzemeye denir. Bu atom grubuna "yapı birimi" ya da "baz" denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez tekrarlayamaz. Sınırlı bir sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi durur. Çok küçük (*X-Işınları kırınımını aşırı etkilemeyecek kadar*) deformasyonlar göz önüne alınmazsa ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale "*Tek Kristal*" denir. Bütün bir tek kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılımı ile elde edilen katı maddeye "Poli-Kristal" yapıda madde denir. Bir tek kristali veya poli kristali öğüterek elde edilen kristale "Toz Kristal" denir<sup>(3)</sup>. Kristalin toz veya tek kristal olması ölçüm yöntemlerini de değiştirir. Ölçüm yöntemlerinin bazıları bölüm 2.3.2'de detaylı olarak açıklanmıştır.

Kristalografide, kristalin geometrik özellikleri önemli bir yer kaplar. Bu yüzden her atom, o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalin geometrisi ile aynı geometrik özelliklere sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene *kristal örgü* veya kısaca *örgü* adı verilir. İdeal bir kristal, kristal örgü noktalarına yerleştirilen atomlar veya "baz" tarafından oluşturulur. Üç boyutta, toplam 14 çeşit örgü tipi vardır. Bunlar *Bravais Örgüleri* olarak adlandırılırlar. 14 Bravais Örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip 7 *kristal sistemi* olarak

grulandırılırlar. Bunlar; *triklinik*, *monoklinik*, *ortorombik*, *tetragonal*, *kübik*, *trigonal (rombohedral)* ve *hegzagonal* kristal sistemleridir (Şekil 2.3.). Bu Bravais örgülerinden simetri yardımı ile toplam 32 çeşit *Kristalografik Nokta Grubu* elde edilebilir. Bu nokta grupları üçüncü boyutta birim hücreye taşınacak olursa, 230 çeşit *Kristalografik Uzay Grubu* elde edilir.



Şekil 2.3. Bravais Örgüleri

### 2.2.3. Kırınım Olayı

#### 2.2.3.1. Bragg Yasası

Bir X-ışınları veya uygun hızda parçacık demeti bir kristal üzerine düşünce atomlar tarafından her doğrultuda saçılmaya uğratılırlar.

Saçılan ışınların girişim meydana getirebilmeleri için iki önemli kurala uymaları gerekmektedir:

- Ancak optik yansıma yasasına uyan doğrultuda girişim olabilir,
- Ardarda iki tabakadan gelen X-ışınlarının maksimum genlikli bir girişim meydana getirebilmeleri için bunların yol farkının, demetin dalgaboyunun tam katı olması gerekir<sup>(4)</sup> (Şekil 2.4.).

Bunların yardımı ile, ikinci kuralı kullanarak;

$$OA + AB - OC = n\lambda$$

olması gerekir.

$$\sin \theta = \frac{d_{hkl}}{OA} \text{ eşitliğinden, } OA = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} \text{ bulunur ve aynı şekilde;}$$

$$\sin \theta = \frac{d_{hkl}}{AB} \text{ eşitliğinden ise, } AB = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} \text{ elde edilir.}$$

Aynı trigonometrik yaklaşımı kullanarak,  $OB = \frac{2d_{hkl}}{\tan \theta}$  ve biliyoruz ki;

$$\cos \theta = \frac{OC}{OB}; \text{ dolayısıyla; } OC = \frac{2d_{hkl} \cos \theta}{\tan \theta} \text{ bulunur.}$$

Bulduğumuz bu değerleri yerlerine koyacak olursak;



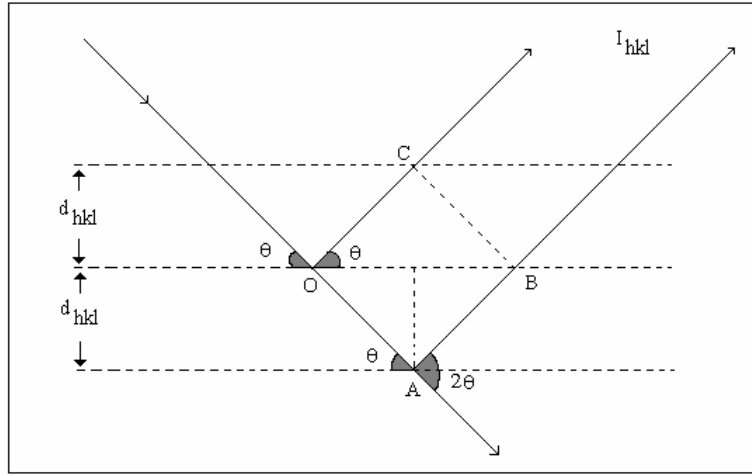
$$\frac{d_{hkl}}{\sin \theta} + \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} - \frac{2d_{hkl}}{\tan \theta} \cos \theta = n\lambda$$

$$2d_{hkl} \left( \frac{1}{\sin \theta} - \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right) = n\lambda$$

$$2d_{hkl} \left( \frac{1 - \cos^2 \theta}{\sin \theta} \right) = n\lambda$$

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

bulunur.



Şekil 2.4. Bragg Yasası

Bu bağıntı Bragg tarafından şekillendirilmiş olup *Bragg Yasası*<sup>(4)</sup> olarak bilinmektedir. Bu bağıntı kırınımın olabilmesi için gerekli olan esas şartı ifade eder. Bu formülde “n” yansımanın mertebesidir. Sinθ 'nın 1 den büyük olmaması şartı ile uyuşan herhangi bir tam değer alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkı dalgaboyu sayısına eşittir. Düzlemler arası uzaklık  $d_{hkl}$  ve ışının dalgaboyu  $\lambda$  dir.

Bragg Yasası, kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur. Yasa örgü noktalarını dikkate alır. Örgü noktalarına karşılık gelen atomik

düzen burada önemli değildir. Bu yüzden yalnızca ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde göreceli bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda görülebileceği gibi Bragg yansıması  $2d \geq \lambda$  olması halinde söz konusudur. Bir diğer deyişle, moleküler boyutlardaki düzenli sistemlerden, ölçülebilecek kırınım desenleri elde edebilmek için, bu boyutlarla uyumlu dalgaboylarında ışınım gerekmektedir.

### 2.2.3. Ters Örgü

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  örgü öteleme vektörleri ile belirlenen bir kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir *ters örgü* ile gösterebiliriz. Bu gösterim kristalografik çalışmalarda büyük kolaylık sağlar.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörleri ile gösterilen bir birim örgünün kenar uzunlukları sırasıyla  $a, b, c$  olacaktır. Bildiğimiz üzere; böyle bir kristal yapıda herhangi bir örgü noktasına uzanan vektör,

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

şeklinde belirlenebilir. Burada  $u, v, w$  tam sayı değerleri alır.  $\vec{r}$  vektörünü ters örgü uzayında tanımlayacak olursak, ters örgü vektörü,

$$\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

olacaktır. Burada  $h, k, l$  tam sayılardır. Ters örgünün  $\vec{a}^*$  vektörünü normal kristal örgünün  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  ötemeleri ile belirlenen düzlemine dik olarak alırsak, yine aynı şekilde,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{a}$  ve  $\vec{c}$  nin  $\vec{c}^*$  de  $\vec{a}$  ve  $\vec{b}$  nin düzlemlerine dik olursa;

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

olacaktır. Bu arada  $c^*$ 'nin boyunu;  $c^* \cdot c = 1$  olarak seçebiliriz. Bu  $c^* \cdot c \cdot \cos \delta = 1$  olması demektir. Böylece,  $c \cdot \cos \delta$ , (001) düzlemleri arasındaki uzaklık olur. Yani,  $c^*$  vektörünün uzunluğu bu uzaklığın tersidir. Diğer ters örgü eksenleri de aynı şekilde alınır;

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1$$

bulunur. Buradan görüldüğü gibi kristal eksenleri birbirine dik ise, ters örgü eksenleri de birbirine diktir ve kristal eksenlerine paraleldir.

Ters örgüde her bir nokta kristal içerisindeki bir düzlem takımına denk gelir ve denk geldiği düzlem takımının yönelmesini ve aralarındaki uzaklığı gösterir. Bu yüzden yukarıda tanımlandığı şekilde kristal örgüye karşılık gelen bir ters örgüyü kullanarak kristali kolayca basit bir çizimle gösterebiliriz.

Herhangi bir kristal sisteminde,  $(hkl)$  düzleminin düzlemler arasındaki uzaklığı  $d_{hkl}$ ,  $P_{hkl}^*$  ters örgü vektörünün uzunluğuna karşılık gelmektedir. Bunu gösterebilmek için, kristal uzayının başlangıç noktasını  $(hkl)$  örgü düzlemlerinden birisi olarak alalım ve bu noktadan  $(hkl)$  takımına ait bir sonraki düzleme gidelim.  $P_{hkl}^*$  bu düzlemlere dik olacağından, düzlemler arasındaki uzaklık  $P_{hkl}^*$  boyunca uzaklığın aynısı olacaktır. Böylece,  $a$  doğrultusunda ölçülen düzlemler arası uzaklık,  $\frac{|a|}{h}$  olur. Dikkate aldığımız düzlemler,  $a$  eksenini 000 ve  $\frac{a}{h}$  de keser ve bunların uzunlukları

$\frac{\rho}{h}$  vektörünün düzlemlere dik olan bileşeni alınarak bulunur. Bu işlem

$\frac{\rho}{h}$  vektörü ile  $\frac{\rho^*}{|\rho^*|}$  birim vektörü skaler olarak çarpılarak yapılabilir;

$$d_{hkl} = \frac{\frac{\rho}{h} \rho^*}{|\rho^*|} = \frac{1}{|\rho^*|}$$

Şimdi kırınımın ne şekilde oluştuğunu görelim. Birbirinden  $\rho$  vektörü kadar uzaktaki iki atom olsun. Belirli bir doğrultudan gelen ışınlar bu iki atomdan saçılınca ortaya bir yol farkı çıkacaktır. Saçılan dalgalar arasındaki faz farkı  $2\pi$ 'nin tam katları ise, ya da yol farkı dalga boyu  $\lambda$ 'nin tam katları ise bu dalgalar birbirlerini kuvvetlendirirler ancak genelde yol farkının  $2\pi/\lambda$  katına eşit bir  $\theta$  faz farkı vardır. Burada gelen dalganın (veya ışınımın) doğrultusu  $S_0$  vektörü ile, kırınıma uğrayan ışınımınki de  $S$  vektörü ile belirlenirse,

$$\theta = \frac{\rho \cdot (S - S_0) 2\pi}{\lambda}$$

olacaktır. İşte bu büyüklük  $2\pi$ 'nin tam katları olunca saçılan ışınlar birbirlerini kuvvetlendirir ve maksimum şiddette kırınım olur.

Şimdi  $S$  ve  $S_0$  vektörleri yansıma düzlemi ile eşit açılar yapacak şekilde olsun.  $S$  ve  $S_0$  vektörü, yansıma düzlemini ters yönde temsil eden  $\rho^*$  vektörüne paralel olur. Bragg Yasası'nı veya yansıma olayını bu vektörlerle açıklamak mümkündür.  $S$  ve  $S_0$  doğrultusunda ve  $1/\lambda$  boyunda iki

vektör düşünelim.  $(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$  vektörü başlangıçtan  $hkl$  'ye giden vektör ise  $(hkl)$  düzleminden yansıma için gerekli şart sağlanmış olacaktır.

$\vec{F}_{hkl}^*$  vektörünün bileşenleri,  $h^*a, k^*b, l^*c$  olduğu için,

$$\vec{F}_{hkl}^* = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = h^*a + k^*b + l^*c$$

olur ve  $\theta$  ile birlikte düşünülürse,

$$\theta = 2\pi (\vec{u}^p + \vec{v}^p + \vec{w}^p) \cdot (h^*a + k^*b + l^*c)$$

$$\theta = 2\pi (hu + kv + lw)$$

bulunur.  $\theta=2\pi.n$  ise  $hkl$  düzleminden yansıma olacaktır. Burada  $n$ , yansımanın mertebesini veren tam sayıdır. Böylece görülebilirki,  $(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$  ters örgü vektörünün  $hkl$  ters örgü noktasına uzandığı durumlarda yansıma şartı yerine gelmiş olur, yansıma düzlemi de bu durumda  $(hkl)$  dir.

Bragg Yasası'nın yukarıda açıklanan şarta özdeş olduğu da kolayca gösterilebilir.  $\vec{S}$  ve  $\vec{S}_0$  vektörlerinin yansıma düzlemi ile  $\theta$  açısı yaptıkları durum gözönüne alınırsa,

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) = 2 \sin \theta$$

veya

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda = (2 \sin \theta) \lambda$$

olacaktır.

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda = F^*$$

ve

$$|F^*| = 1 / d_{hkl}$$

olduğundan,

$$2 \sin \theta / \lambda = 1 / d_{hkl}$$

şeklinde Bragg Yasası'nı ortaya koyan bağıntı bulunacaktır. Buradan, mesela  $a$  eksenini boyunca saçıcıların bulunması sırasında, saçılan ışınların birbirlerini kuvvetlendirme şartını;

$$\frac{a \cdot (\theta - \theta_0)}{\lambda} = a \cdot (h a^* + k b^* + l c^*)$$

ve buradan da;

$$a \cdot (\theta - \theta_0) = h \lambda$$

olarak bulabiliriz.  $b$  ve  $c$  eksenleri için de benzer şekilde yazabileceğimiz bu eşitlikler *Laue Denklemleri* veya *Laue Kırınım Koşulları* olarak bilinirler<sup>(6)</sup>.

## 2.3. KIRINIM YÖNTEMLERİ ve TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİ

### 2.3.1. X-Işını Kırınım Verilerinin Toplanması

X-Işını kırınım şiddetleri, bilgisayarla kontrol edilen, kısa sürede ölçü alınabilen ve çok duyarlı ölçü yapacak deney aletleri olan tek kristal difraktometreleri ile toplanmaktadır.

Difraktometreler değişik firmalarca üretilse de, bütün difraktometrelerde genel ilke olarak, gelen ve yansıyan ışınlar, yatay düzlemindedir. Yani X-Işını kırınım kaynağı sabit ve bir doğrultuda ışın verir. Sayaç ise sadece yatay düzlemde, bu düzleme dik bir eksen etrafında dönebilir. Böylece bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna gelirse X-Işını kırınımına uğratılır. Sayaç  $2\theta$  konumuna hareket ederse, kırınımına uğrayan X-Işını şiddeti ölçülebilir. X-Işını kırınımı şiddeti yapı faktörüne bağlı olarak,

$$I \sim |F(hkl)|^2$$

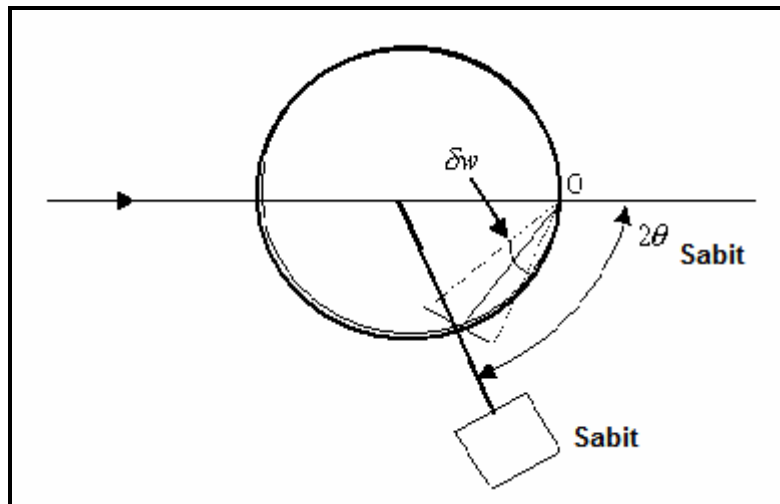
şeklinde verilebilir. Şiddet verileri üzerinde gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra, yapı faktörleri elde edilmektedir. Yapı faktörleri ise atomik saçılma faktörleri cinsinden yazılabilmektedir.

### 2.3.2. Difraktometre İle Şiddet Ölçme Yöntemi

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır:

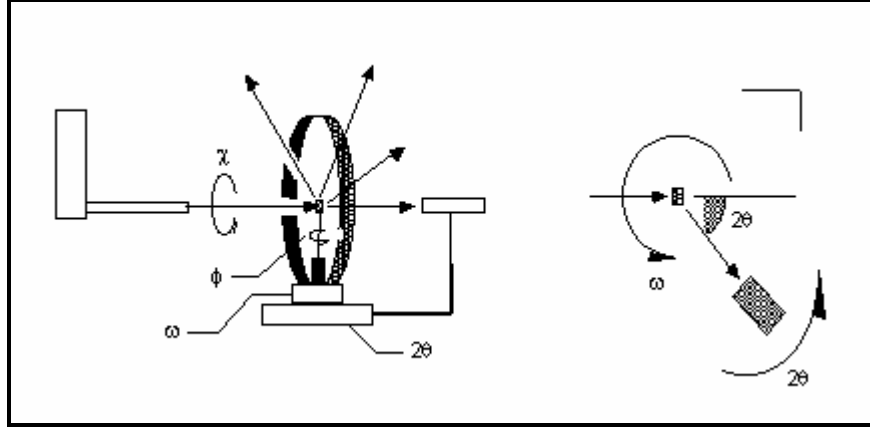
i- Duran kristal-duran sayaç yöntemi: (hkl) yansıma konumu ayarlanarak yansıyan X-ışınları,  $2\theta$  konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır.

ii- Dönen kristal-duran sayaç yöntemi ( $\omega$ -taraması): Kristal difraktometrenin  $\omega$ -ekseni etrafında yansıma konumundan geçirilirken, yansıyan demetler  $2\theta$  konumundaki duran sayaçla sayılır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5.  $\omega$  Taraması (Dönen Kristal – Duran Sayaç)

iii- Döner kristal-döner sayaç yöntemi ( $\omega$ - $2\theta$  taraması): Kristal  $\omega$ -ekseni etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketini 2:1 oranında bağlı olarak döner sayaç da,  $2\theta$  konumundaki yansımaları sayar(Şekil 2.6.).



Şekil 2.6.  $\omega$  -  $2\theta$  Taraması

Tek kristal difraktometreleri iki ayrı tür geometriye sahiptirler ve bunlar Euler ve Kappa geometrileri olarak bilinirler<sup>(7)</sup>.

### 2.3.2.1. Euler Geometrisi ve Tarama Yöntemi

Euler geometrisinde kristal,  $\phi$ -ekseni üzerindedir. Bu eksen,  $\chi$ -dönüşünü yapan,  $\chi$ -ekseni boyunca hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine oturtulmuştur.  $\phi$ -ekseni,  $\chi$ -dönüşüne dik olup tabana göre  $\omega$ -ekseni etrafında döner.  $\omega$ -ekseni  $\phi$ -eksenine diktir.  $\chi$ 'nin sıfır konumu,  $\phi$  ve  $\omega$ -eksenlerinin çakıştığı andaki nokta olarak tanımlanmıştır.



### 2.3.2.2. Kappa ( $\kappa$ ) Geometrisi ve Tarama Yöntemi

Kappa ( $\kappa$ ) geometrisine sahip difraktometreler klasik dört çember difraktometrelerinden farklıdır. Kappa ( $\kappa$ ) geometrisine sahip difraktometrenin temeli, gonyometre başlığını taşıyan  $\kappa$  bloğudur.  $\kappa$  geometrisi üç dönme eksenine sahip olan, üç kesimin birleşmesinden oluşmuştur. Bütün eksenler difraktometre merkezinde kesişirler. Gonyometre başlığı,  $\kappa$  bloğu ile desteklenen,  $\phi$  eksenini üzerindedir.  $\kappa$  bloğu,  $\omega$  bloğunun taşıdığı  $\kappa$  eksenini etrafında döndürülebilir.  $\omega$  eksenini ile  $\kappa$  eksenini arasındaki  $\alpha$ -açı  $50^\circ$  dir.  $\kappa$  ve  $\phi$  eksenleri arasındaki açı da  $50^\circ$  dir. Bundan dolayı; gonyometre, sıfır konumundan başlayarak  $100^\circ$  lik bölge içerisindeki bütün yönlerle hareket edebilir. Bu gonyometre, geleneksel Euler tipi gonyometreye göre son derece geniş bir ayarlanabilme ve hareket edebilme esnekliğine sahiptir<sup>(7)</sup>.

Kappa geometrisinde gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör, X, Y, Z Kartezyen koordinat sisteminin X-eksenini olarak tanımlanmıştır. Z-eksenini,  $\omega$ -eksenini boyunca yukarıya yönelmiştir. Y-eksenini ise sağ-el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar.

### 2.3.3. Tek Kristal Difraktometresi (RIGAKU AFC7S)

Çalışma süresince Rigaku AFC7S tek kristal difraktometresi kullanılmış olup, bu cihaz (Şekil 2.7.) genel olarak beş ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; a) dört eksenli gonyometre, b) X-ışınları tüpü, c) monokromatör/toplayıcı-odaklayıcı, d) örnek takma/optik ayar ve e) sayaç.



Şekil 2.7. RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi

#### 2.3.3.1. Dört-Eksenli Gonyometre

Bu bölümde bahsi geçen dört eksen;  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\phi$  ve  $\chi$  eksenleridir. Gonyometre koordinat sistemi sağ-el kuralına dayalıdır ve buna göre, Y eksenine gelen X-ışını doğrultusunu, Z eksenine dikey doğrultuyu X eksenine ise  $2\theta$  doğrultusunu göstermektedir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Dört Eksenli Gonyometre

#### 2.3.3.2. X-Işınları Tüpü

Kullanılan X-Işınları tüpü normal odaklamalı (•) filamanlı tiptedir (Şekil 2.9). Tüpün havası boşaltılmış ve ucundaki anot ise diğer uçtaki katottan yalıtılmıştır. Katot, bir tungsten filaman ve anot ise bir ucuna metal hedef (söz gelimi Mo (Molibden)) yerleştirilmiş ve su ile soğutulan bakır bir bloktan oluşmaktadır. Hedef metalin soğutma işlemi kapalı devre su sistemi ile yapılmaktadır. Suyun sıcaklığı 20<sup>0</sup>C-22<sup>0</sup>C arasındadır. Suyun pH değeri yaklaşık olarak 6 - 8 arasında, su sertliği 80 ppm'in altında ve suyun içerisindeki parçacık büyüklüğü 0,1 mm veya daha az (bu değer, kapalı su devresinin çıkışına yerleştirilen bir filtre ile sağlanır) olmalıdır. X-Işınlarının çıktığı pencere 0,3 mm kalınlığında Berilyum folyo ile kaplıdır. Filamana uygulanacak gerilim 10,8 Volt ve akım ise 3,8 Amper büyüklüğündedir. X-Işınları demetinin, standart odaklanma boyutları (hedef metal üzerindeki) 0,4mm x 8mm, hedeften ayrıldıktan sonra berilyum pencereden (pencereye dik doğrultudan 6<sup>0</sup> lik açı ile) geçişinde ise, 0,4 mm x 0,8 mm dir<sup>(8)</sup>.

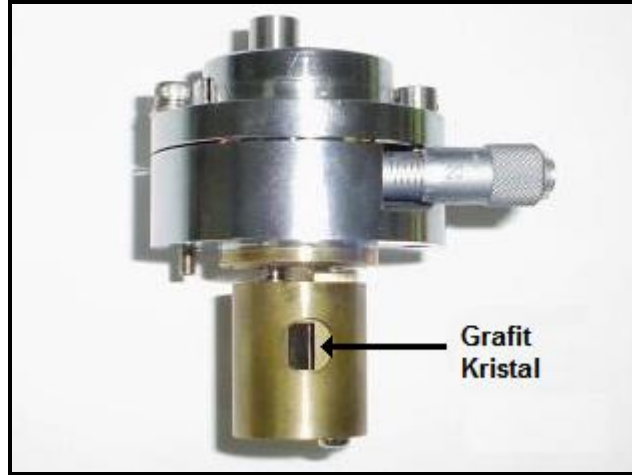


Şekil 2.9. X-Işınları Tüpü (Toshiba)

### 2.3.3.3. Monokromatör /Toplayıcı-Odaklayıcı

Örnek kristalin dış morfolojik (fiziksel) yapısına bağlı olarak toplayıcı-odaklayıcı seçimi yapılır. Her ne kadar ölçüm için uygun kristalin boyutlarının 0,5 mm - 1 mm düzeyinde olması istense de, bazı kristallerin boyutları daha küçük ölçülerde de olabilir. Gelen X-Işınları demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine dağılmadan eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için, örnek kristalin boyutları ile orantılı toplayıcı-odaklayıcı kullanılır. İncelenecek örnek kristalin boyutlarına göre, ölçüm öncesi toplayıcı-odaklayıcı seçimi yapılmalıdır. Uygun seçim yapılmaz ise; kristalden yansıyan maksimum şiddetlerin merkezlenmesinde, dolayısıyla birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde problemler ortaya çıkar ve bunun sonucu olarak da elde edilen birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin standart sapmaları büyük olacaktır<sup>(9)</sup>.

Pek çok durumda, X-Işınları kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalgaboylu (monokromatik) olan ışımaya ihtiyaç duyar. Belirli bir gerilimin üzerinde çalıştırılan X-Işınları tüpü, yalnız kuvvetli  $K_{\alpha}$  çizgisini değil aynı zamanda  $K_{\beta}$  çizgisini ve sürekli spektrumu da içerir ve bu istenmeyen bir durumdur. Bir tek kristal bir X-Işını tüpünün verdiği genel ışımının kuvvetli  $K_{\alpha}$  ışımalarını yansıtacak şekilde konulur ve bu yansıyan demet X-Işınları kırınımında gelen demet olarak kullanılırsa sürekli spektrum ve  $K_{\beta}$  ışınları monokromatör aracılığı ile soğurulur. Böylece ayrı bir kristalle tek dalgaboylu ışınım elde edilmiş olur. Bu düzeneğin bulunduğu bölüm monokromatördür (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Monokromatör ve Grafit Kristali

Burada X-Işınları grafit kristali ile tek dalgaboylu hale getirilir. X-Işınları tüpünden çıkan ışın, monokromatör grafit kristal üzerine  $12,1^{\circ}$  ile düşürülür.

Monokromatörden çıkan X-Işınları, Şekil 2.11 ' de gösterilen toplayıcı-odaklayıcı ile belirli çaplarda inceltilerek toplanır. Toplayıcı-odaklayıcının

görevi monokromatörden çıkan X-Işınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Test kristalinin şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S difraktometresinde; 0,3 mm, 0,5 mm, 0,7 mm ve 1,0 mm çaplarında dört değişik toplayıcı mevcuttur. Toplayıcı seçilirken, numune kristalin boyutlarından en büyüğü baz alınarak, en az % 20 daha fazla büyüklükteki toplayıcı seçilmelidir. Bunun amacı, numune kristalin, gelen X-Işınları demeti içerisinde tamamen kalmasıdır.



Şekil 2.11. Toplayıcı-Odaklayıcı

#### 2.3.3.4. Optik Ayar - Merkezlendirme

Örnek, kristal gonyometre başlığına yerleştirilir (Şekil 2.12). Gelen X-Işınının başlığın ucundaki kristale tam olarak düşmesi için başlık oynar şekildedir. Örnek test kristalinin şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S difraktometresinde kullanılan başlığın özellikleri aşağıdaki çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Gonyometre Başlığı

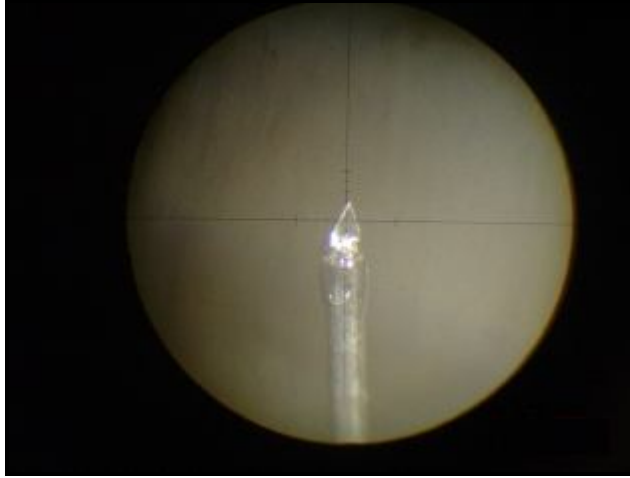
Çizelge 2.1. Örnek Başlığının Özellikleri.

Ayarlar	IUCR (Standart)
X, Y (mm) Maksimum Yer Değişirme	$\pm 1$
Z (mm) Maksimum Yer Değişirme	$\pm 2$

Optik ayarlama, difraktometrenin  $\chi$  eksenine tutturulmuş ve  $\omega$  ekseninde dönebilen bir çeşit büyüteç yardımı ile yapılmaktadır (Şekil 2.13). Büyütecin baş kısmında odaklayıcı hedefi gösteren skalalar vardır. Kristalin konumunun dürbün ile ayarı yapılırken, dürbün içerisindeki "+" işaretinin kristalin dödürülmesi esnasında daima kristalin merkezinde olmalıdır ve bu işaret X-ışınının örnek kristal üzerine düşeceği noktayı göstermektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.13. Optik Ayar (Merkezlendirici)



Şekil 2.14. Optik Ayardan Kristalin Görünümü

#### 2.3.3.5. Sayaç

X-Işınları deneylerinde sayaç olarak genellikle sintilasyon sayacı kullanılmaktadır. Sintilasyon tipi sayaçlar, X-Işınlarının bazı cisimlere fluoresans ile görünür ışık verdirebilme özelliğinden faydalanır. Ortaya çıkan ışık miktarı X-Işını şiddeti ile orantılıdır ve bir fototüp yardımı ile ölçülebilir. Ortaya çıkan ışık miktarı az olduğundan ölçülebilir bir çıkış akımı elde edebilmek için *fotoçoğaltıcı* denilen özel bir tür fototüp kullanılır.



Sayacın, incelenecek kristalden uzaklığı önemlidir. Çünkü, incelenen kristalden yansıyan X-Işınları hava içerisinde geçerek sayaca ulaşmaktadır. Hava içerisinde yol alan X-Işınları belirli ölçüde hava tarafından soğurur. Bu yüzden sayaç, kristalin hareketini engellemeyecek minimum uzaklıktadır. Bu uzaklık, kullanılan cihazda 235 mm dir.

## **2.4. TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİNDE (RIGAKU AFC7-S) VERİ TOPLAMA İŞLEMİ**

### **2.4.1. Örnek Kristalin Ölçüme Hazırlanması**

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi, X-Işınları difraktometresinde kullanılabilecek tek kristalin boyutları genelde 0,1 mm ile 1mm arasında olması ölçüm için daha uygundur. İdeal veri toplanması için uygun olan kristalin boyutlarının 0,3 mm - 0,5 mm arasında olması gerekmektedir. Bu yüzden verilen örnekler arasından dikkatli bir şekilde uygun boyutlardaki kristal seçilir<sup>(9)</sup>.

Kristalin X-Işınları ile veya hava ile bozulup bozulmadığına bağlı olarak ön hazırlık işlemleri değişmektedir. Örnek hava ile etkileşerek bozuluyor ise, kristal kapiler tüpe (ince cam tüpe) yerleştirilmelidir. Kapiler tüpe örnek kristal yerleştirdikten sonra, tüpün iki ucu dikkatli bir biçimde yakılarak kapatılır ve böylece kristalin hava ile teması kesilir. Kapiler tüp gonyometre başlığına yerleştirilerek ölçüme hazır hale getirilir<sup>(9)</sup>.

Kristal hava ile bozulmuyor ise, gerekli koşullara (şeklinin simetrik olması, yüzeylerin pürüzsüz olması, tek kristal özelliği taşıması, ikizlenme

olmamas› vb.) uygun olarak seçilen kristal, ince cam çubuğun ucuna yapıştırılır<sup>(9)</sup> (Şekil 2.15). Yapıştırma işlemi, kristal ile tepkimeye girmeyecek bir yapıştırıcı ile yapılır. Bazı çalışmalarda kristalin yapıştırıcı tarafından bozulması sebebi ile az yoğunluktaki yağ ile inceltilmiş yapıştırıcılar da kullanılmaktadır. Cam çubuk üzerine yapıştırılan kristal uygun bir süre hareket etmeyecek şekilde, yapıştırıcının kuruması için bekletilir. Bunun sebebi örnek kristalin ölçüm esnas›nda belirlenen konumundan kaymas›n› veya düşmesini önlemektir<sup>(9)</sup> .



Şekil 2.15. Yapıştırılmış Örnek Kristal

Uygun bir süre cam çubuk üzerine yapıştırılan kristal bekletilir ve daha sonra kristal, gonyometre başlığına takılır. Gelen X-Işını demetinin tamamen kristalin içerisinden (ölçüm esnas›nda kristalin döndüğünü unutmayalım) geçebilmesi için, kristali merkezlemek gerekmektedir. Bu işlem gonyometre başlığının üzerine yerleştirilen ve kristali doğrudan olarak gören bir dürbün yardımı ile yapılır. Bu işleme kristalin merkezlendirilmesi denir. Örnek kristalin merkezlenme işlemi, ileri aşamadaki işlemlerin gidişatını etkilediği için büyük

önem taşımaktadır<sup>(9)</sup> (Euler geometrisine sahip olan difraktometrelerde örnek kristal tam merkezde ve hareketsiz olmalıdır).

#### 2.4.2. Ölçüm Öncesi Cihaz Üzerindeki Ayarlamalar

Ölçüme hazırlanan örnek kristalin hem dış (fiziki) yapısı hem de iç yapısına (tahmin edilen) bağlı olarak, ölçüm öncesinde X-Işınları difraktometresi için basit ama önemli ön hazırlıklar gerekmektedir. Bunlardan ilki, uygulanacak X-Işınlarının şiddetinin ayarlanmasıdır. Bilindiği üzere, kristal içerisinden geçen X-Işınları demeti belirli oranda soğurulmaktadır. Soğrulma şiddette belirli oranda azalmaya sebep olmaktadır. Bunu bir eşitlik ile göstermek istersek;

$$I = I_0 e^{-\mu_l x}$$

yazabiliriz. Burada;

$I$  : Madde içerisinden geçtikten sonraki X-Işınının şiddetini,

$I_0$  : Gelen X-Işınının şiddetini,

$x$  : X-Işınının madde içerisinde izlediği yol miktarını,

$\mu_l$  : maddenin çizgisel soğurma katsayısını, göstermektedir.

Maddenin çizgisel soğurma katsayısı, kütle soğurma katsayısına  $\mu_l = \rho \mu_m$  eşitliği ile bağlıdır. Burada  $\rho$  ; maddenin yoğunluğunu,  $\mu_m$  ise maddenin x-ışını kütle soğurma katsayısını göstermektedir. Maddenin kütle soğurma katsayısı, maddenin yapısına ve uygulanan X-Işınlarının kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, örnek kristalinin içerisindeki atom çeşitleri biliniyor veya kestirilebiliyor ise, buna göre uygun kaynağa sahip X-Işını tüpü seçilebilir. Numune kristalin dış (fiziki) yapısına bağlı olarak da

toplayıcı – odaklayıcı seçimi yapılır. Her ne kadar ölçüm için uygun kristalin boyutlarının 0,3 mm – 0,5 mm civarlarında olması istense de, bazı kristallerin boyutları daha küçük mertebelerde de olabilir. Gelen X-Işınları demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine dağılmadan eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için, numune kristalin boyutları ile orantılı toplayıcı – odaklayıcı kullanılır. İncelenecek numune kristalin boyutlarına göre, ölçüm öncesi toplayıcı seçimi yapılmalıdır. Uygun seçim yapılmaz ise; kristalden yansıyan maksimum şiddetlerin merkezlenmesinde, dolayısıyla birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde problemler ortaya çıkmaktadır.

### 2.4.3. Tek Kristalin Birim Hücre Parametrelerinin Belirlenmesi

Örnek kristalin ölçüm parametreleri; birim hücrenin belirlenmesi, yönelim matrisinin bulunması ve veri toplama işlemlerinin nasıl yapılacağını belirten parametrelerdir. Veri toplama işlemi RIGAKU – MSC (Molecular Structure Corporation) CTR<sup>(10)</sup> programı yardımı ile yapılmaktadır. Bu parametrelerden önemlileri kısaca aşağıda verilmiştir.

#### 2.4.3.1. Tarama Açılı ve Limit Değerleri

Dört-Eksenli Euler geometrisine sahip difraktometreler için bu açılar sırasıyla  $\omega$ ,  $\theta$ ,  $\chi$  ve  $\phi$  açılarıdır. Bu açıların sınırlarının belirlenmesi veri toplama öncesi birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Burada kristalden gelecek en **şiddetli ve dar** yansımalarının oluşabilecekleri  $2\theta$  açıları sınırlarının

bilinmesi, hem zaman kazandırır hem de daha sonra birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin daha incelikli olarak belirlenmesinde kullanılabilir.

Yansıma tarama çeşidine göre verilen açı limitleri, veri toplamanın gidişatını değiştirebilir. Uygun değerler verilmez ise elde edilen sonuçlar yetersiz veya ölçüm yarım kalabilir. Mesela verilen  $2\theta$  açılarının sınırları arasında yeteri kadar şiddetli ve dar yansımalar elde edilemez ise birim hücre parametreleri yanlış hesaplanabilir. Kristalin iç yapısı karmaşık ise  $2\theta$  tarama aralığı geniş verilmeli, aynı yaklaşım ile , iç yapısı basit ise de  $2\theta$  tarama aralığı dar verilmelidir <sup>(9)</sup>.

Sonuç olarak; birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesi işlemleri veri toplamadan sonraki aşamaların duyarlılığını etkilediğinden, tarama açıları sınırları dikkatli bir şekilde incelenmelidir.

#### 2.4.3.2. Veri Toplama Hızı

Veri toplama hızı önemli parametrelerden birisidir. Hız olarak tanımladığımız büyüklük, örnek kristalinin belirlenen ( $hkl$ ) düzleminde durma süresini gösterir. Kristal üzerine gönderilen X-ışınları, düzlem üzerinde ne kadar uzun kalırsa, sayaç bu düzlemden yansıyan X-ışınlarının şiddetini yüksek ölçer. Bu hız, kristal yapılarının çözümünde kullanılan ( $hkl$ ) düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının şiddetlerinin büyüklüklerini ve sayılarını etkiler<sup>(9)</sup>. Ölçüm uygun hızda yapılmaz ise, toplanan verilerdeki

şiddetlerin değerleri düşük ve yapı çözümünde kullanılacak olan şiddetlerin sayısı az olur.

#### 2.4.3.3. Omega ( $\omega$ ) Tarama Aralığı

Tarama aralığı parametresi olan  $\omega$ , kristalden yansıyan şiddetlerin maksimumlarının tanımlanmasında kullanılır. Birim hücre parametrelerinin ve ( $hkl$ ) düzlemlerinin sınırlarının belirlenmesi için bulunması gereken şiddetlerin merkezlenmesinde verilen  $\omega$  tarama aralığı önemli bir yer tutmaktadır. Verilen aralık olması gerektiğinden daha büyük olursa şiddetin FWH (Full Width at half Height) (Yarı yükseklikte tam genişlik) değerinin geniş olmasına sebep olur. Bu da birim hücre parametreleri üzerindeki hata oranını artırır<sup>(9)</sup>.

#### 2.4.3.4. Maksimum Şiddet Tarama Sayısı

Kristalin, birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde kullanılacak olan bu değer, verilen tarama açısı aralıklarında kaç adet maksimum şiddet bulunduğunu göstermektedir. Burada belirtilecek miktardaki yansıma şiddeti, birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin bulunmasında kullanılacaktır. Bu yüzden verilen değer, örnek kristalinin iç yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Yapının karmaşık veya büyük olması durumunda hesaplamaların yeterli ve duyarlı olması için, bu değer yüksek girilmesi gerekmektedir<sup>(9)</sup>.

Sonuç olarak; veri toplamada etkin olan bu önemli dört parametre, kristal yapı çözümünde kullanılacaklardır.

#### 2.4.4. Veri Toplama İşleminin Basamakları

Numune kristalin ölçüme hazırlanmasından sonra, yukarıda belirttiğimiz ölçme öncesi parametreler belirlenir. X-Işınları tüpünden gelen ışınım toplayıcı – odaklayıcı ve monokromatörden çıktıktan sonra gonyometre başlığına yerleştirilen merkezlenmiş (odaklanmış) numune kristalin üzerine düşürülür<sup>(9)</sup>. Bundan sonra ölçme başlamış olur. Ve sırasıyla aşağıdaki basamaklar takip edilir.

##### 2.4.4.1. Tarama (SEARCH)

Tarama basamağı veri toplamanın ilk basamağıdır. Bu basamağın amacı, numune kristalin birim hücre parametrelerinin ham olarak hesaplanması ve yönelim matrisinin (orientation matrix) çıkarılmasıdır. Bu basamakta elde edilecek olan parametrelerin, ölçümün diğer basamaklarını da etkilediğinden, dikkatli ve hassas olarak yürütülmelidir<sup>(9)</sup>.

Ölçme öncesi belirlenen  $\omega$  (omega),  $2\theta$  (iki theta),  $\chi$ (csi) ve  $\phi$  (phi) tarama açısı aralıkları doğrultusunda numune kristal dönmeye başlar. Gönderilen X-Işınları, numune kristalden **Bragg Yasasına** uygun şekilde yansır. Yansımalar, dedektör yardımı ile toplanır. Toplanan yansımalar ters uzayda tanımlanmıştır<sup>(9)</sup>.

Bu basamakta elde edilen değerleri, aşağıdaki çıktı sonuçları ile birlikte detaylı bir şekilde inceleyelim.

## Çizelge 2.2. Tarama Basamağı

```
*****
SSS  EEEE  AA   RRR   CCC  H  H
S    E    A  A  R  R   C    H  H
SS   EEE   AAAA  RRR   C    HHHH
S    E    A  A  R  R   C    H  H
SSS  EEEE  A  A  R  R   CCC  H  H
*****

Start/restart of peak search for 25 reflections...      25-MAY-99  23:04:08

Search limits:  2-theta 22.00 to 44.00
                 chi    -20.00 to 70.00
                 phi    -90.00 to 90.00

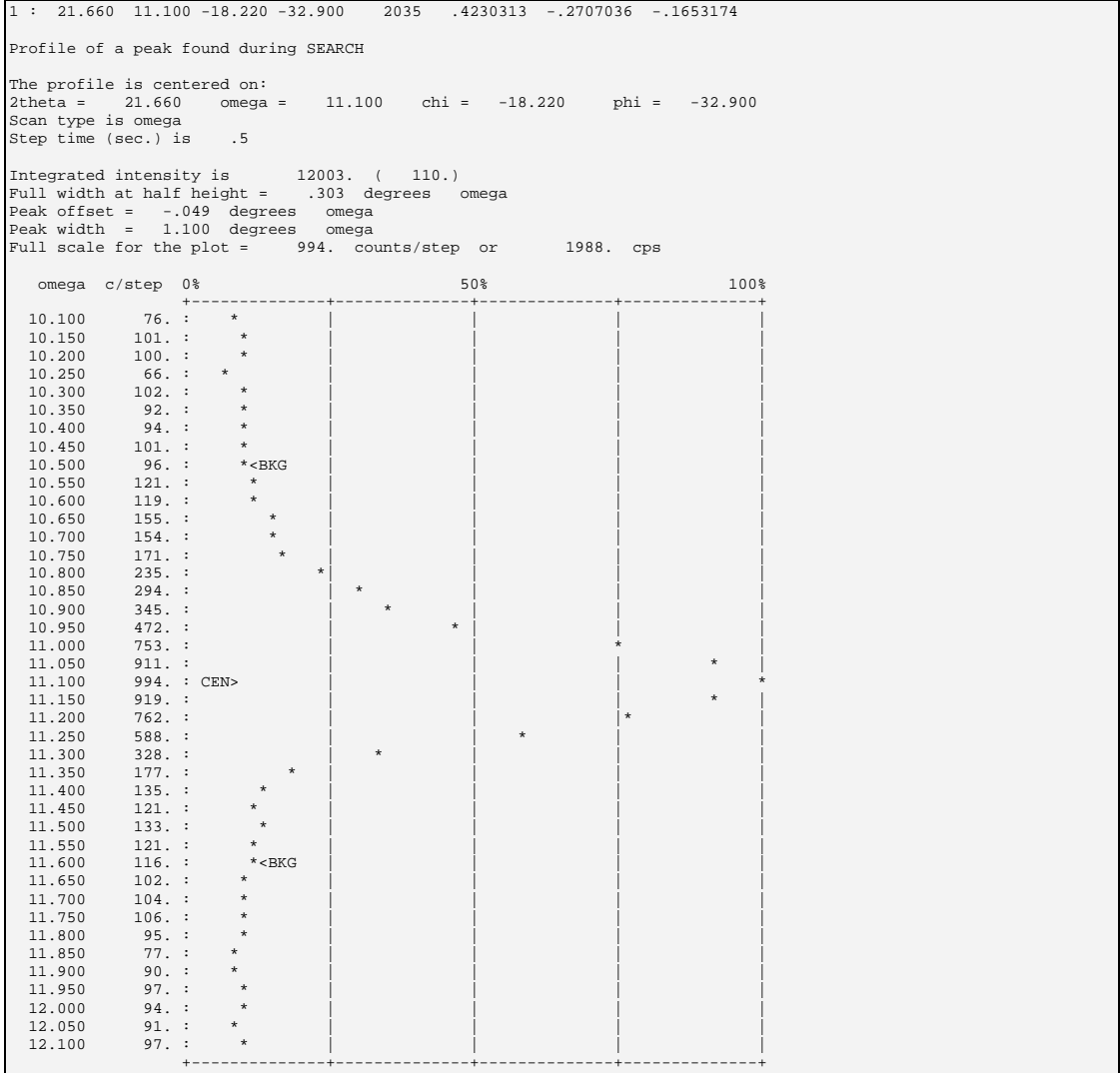
ZIGZAG search will be used
```

Maksimum şiddet tarama adedi, çizelge 2.2'de görüldüğü gibi 25'dir. Yani 25 adet yansıma, verilen Tarama açılar aralıklarında (Search Limits) birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin bulunmasında kullanılmaktadır. Son satırda yazılan " *ZIGZAG search will be used*" tarama yöntemini göstermektedir. Bu yöntemde, belirtilen  $2\theta$  açısı aralığının alt ve üst sınırlarından değerler alınarak işlem yapılmaktadır<sup>(9)</sup>.

Bulunan ilk maksimum şiddetinin parametreleri Çizelge 2.3'de verilmektedir. Soldan sağa doğru sırasıyla, şiddet numarasını,  $2\theta$  değerini,  $\omega$  değerini,  $\chi$  değerini,  $\phi$  değerini, eğrinin (peak) merkezindeki şiddetinin saniye başına sayısını (şiddet değerini), yansımanın geldiği düzlemin difraktometreye göre x konumunu, y konumunu ve z konumunu göstermektedir.



### Çizelge 2.3. Tarama Basamağı (Devam)



Bulunan yansıma şiddeti daha sonra merkezleştirilmektedir. Bunun için, maksimum şiddetin bulunduğu  $2\theta$  açısı sabit tutularak, verilen omega tarama genişliği kadar omega açısı taranmakta ve her omega değeri için şiddet ölçülüp Çizelge 2.3'deki eğri bulunmaktadır. Bulunan ilk 10 veya 15 maksimum şiddetten sonra, "Intermediate Search List Indexing" başlığı altında bu ilk 10-15 değeri kullanarak yönelim matrisini ve birim hücre parametreleri hesaplanmaktadır<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.4).

## Çizelge 2.4. Tarama Basamağı (Devam)

```

Intermediate search list indexing...

Orientation matrix:
.0463498 -.0039347 .0323410
-.0150895 -.0051775 .1013185
-.0011875 -.0535732 -.0104283

1 : 10.09 3.06 -1.01
2 : 10.11 3.08 -.01
3 : 11.13 3.10 .99
4 : 10.13 3.11 2.00
5 : 2.91 -10.13 -.01
6 : 1.92 -9.10 .99
7 : 1.91 -10.12 .99
8 : .90 -10.13 .99
9 : -.92 2.11 5.02
10 : 11.09 2.06 -1.01
11 : 10.07 2.04 -2.01
12 : 9.07 2.04 -2.01

Orientation matrix:
.0466406 -.0034173 .0329458
-.0153366 -.0053383 .1013853
-.0013931 -.0543751 -.0113898

Lattice parameters and errors:
20.3595 18.2674 9.3276 89.663 89.973 89.962 3469.00
.0031 .0036 .0017 .019 .017 .014 1.07

sigma XYZ(obs) XYZ(calc)
1 : 1.374 .423031 -.270704 -.165317 .423209 -.270766 -.165667
2 : .707 .456232 -.169537 -.176950 .456154 -.169381 -.177057
3 : .522 .535782 -.083460 -.189771 .535741 -.083332 -.189840
4 : 1.410 .521665 .033320 -.199710 .522046 .033389 -.199836
5 : .306 .174116 .007290 .539594 .174095 .007373 .539572
6 : .596 .157038 .118838 .475059 .156983 .118757 .475200
7 : .181 .160420 .124085 .529528 .160400 .124095 .529575
8 : .635 .113686 .139458 .531134 .113759 .139432 .530969
9 : 1.351 .111533 .511736 -.164534 .111254 .511587 -.164306
10 : .782 .473353 -.280640 -.112852 .473266 -.280765 -.112685
11 : .886 .393765 -.366693 -.100111 .393680 -.366813 -.099902
12 : 1.498 .347338 -.351401 -.098813 .347039 -.351477 -.098509

1 : 10.00 2.99 -1.00
2 : 10.00 3.00 .00
3 : 11.00 3.00 1.00
4 : 9.99 3.00 2.00
5 : 3.00 -10.00 .00
6 : 2.00 -9.00 1.00
7 : 2.00 -10.00 1.00
8 : 1.00 -10.00 1.00
9 : -1.00 2.00 5.00
10 : 11.00 2.00 -1.00
11 : 10.00 2.00 -2.00
12 : 9.01 2.01 -2.00

```

Bu şekilde daha önceden belirlenen sayı kadar (*Maksimum Şiddet Tarama Adedi*) şiddet maksimumları bulunur. Bu basamağın sonunda, bulunan 25 adet maksimum şiddetin hepsi, "Peak Search Results " başlığı altında sıralanır. Bu sıralamanın sonunda, yansıma şiddetlerinin ortalaması da belirtilir<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.5).

## Çizelge 2.5. Tarama Basamağı (Devam)

Peak search results:								
	2Theta	Omega	Chi	Phi	Intensity	x	y	z
1	21.660	11.100	-18.220	-32.900	2035	.4230313	-.2707036	-.1653174
2	21.210	11.070	-19.980	-20.880	7590	.4562318	-.1695371	-.1769503
3	23.560	11.125	-19.290	-8.160	2416	.5357820	-.0834602	-.1897708
4	22.940	11.110	-20.910	4.040	3017	.5216649	.0333197	-.1997104
5	23.250	11.065	72.110	4.220	3634	.1741159	.0072903	.5395944
6	21.060	11.080	67.490	35.680	1882	.1570382	.1188375	.4750588
7	23.250	11.075	69.050	39.260	2598	.1604200	.1240855	.5295280
8	22.990	11.095	71.290	52.060	2931	.1136857	.1394581	.5311344
9	22.500	11.140	-17.440	77.820	7345	.1115326	.5117365	-.1645345
10	23.030	10.905	-11.590	-30.040	6011	.4733530	-.2806397	-.1128520
11	22.430	10.860	-10.540	-42.600	1646	.3937654	-.3666926	-.1001112
12	20.630	10.910	-11.310	-45.940	10209	.3473378	-.3514015	-.0988134
13	22.870	10.905	-9.020	-54.700	2437	.3141714	-.4526507	-.0874625
14	20.340	10.885	66.430	-75.920	8945	.0543449	-.1911897	.4553796
15	20.820	11.015	63.130	-65.260	1939	.1010465	-.2064586	.4535432
16	22.190	10.920	60.650	19.700	4395	.2504426	.0879146	.4720070
17	20.830	11.100	54.080	-87.700	2425	.0180527	-.2979297	.4119402
18	23.030	11.045	55.830	-76.680	1762	.0682024	-.3080679	.4647579
19	21.820	11.090	-7.800	-74.620	5474	.1415612	-.5083274	-.0722815
20	23.010	11.075	-7.540	-69.780	2592	.1883519	-.5235615	-.0736460
21	21.300	11.080	-9.560	-58.940	6199	.2679240	-.4372797	-.0863683
22	22.330	10.935	-5.650	82.680	2569	.0712567	.5375412	-.0536448
23	21.970	10.930	-6.040	72.080	3805	.1645611	.5072106	-.0564220
24	22.330	10.905	-6.250	61.860	2669	.2576358	.4764564	-.0593199
25	21.310	10.890	-5.950	37.120	3200	.4113434	.3139986	-.0539336

Average reflection intensity is 3989 counts

Tarama basamağı, daha önceden belirtilen, Maksimum Şiddet Tarama sayısı kadar şiddet bulduktan sonra (veya bazı durumlarda verilen aç aralıklarında yapılan tarama sonucunda yeteri kadar şiddet elde edilemeyebilir. Bu durumda elde edilen şiddetler üzerinden işlemler sürdürülür. Tabii ki bu durum birim hücre parametrelerindeki standart sapmayı arttırır.) tarama açları limitlerine ulaştığında sona erer (Çizelge 2.5).

### 2.4.4.2. İndisleme (INDEX)

Bu aşamada maksimum şiddet eğrilerinden birim hücre örgü parametreleri hesaplanır. Birim hücre parametrelerini hesaplamak için hepsi aynı düzlem içerisinde olmayan üç vektör kullanılır ve geri kalan yansımalar işaretlenir. Birim hücre parametreleri en küçük kareler metodu ile inceltilir. İlk olarak, yönelim matrisi verilir. Bunu, ilk matrise bağlı bütün yansımalar için indis listesi takip eder<sup>(9)</sup>. Diğer bütün yansımalar, yeni matrisi hesaplamaya

dahil edilir. Sonuçta yeni yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri standart hatalar ile birlikte yazılır<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Indisleme Basamağı

```

*****
III  N  N  DDD  EEEE  X  X
I    NN N  D  D  E    X  X
I    N  NN D  D  EEE   X
I    N  NN D  D  E    X  X
III  N  N  DDD  EEEE  X  X
*****

****
**** The project directory is: C:\RIGAKU\MASTER\AFC7S\TZ49B
**** tz49b
****

Last updated: 1 Jul 93

Indexing:                                26-MAY-99  00:35:44

Orientation matrix:
.0462255 .0038909 -.0325371
-.0150474 .0052963 -.1009177
-.0011678 .0534014 .0109657

1 : 10.12 -3.08 1.01
2 : 10.13 -3.09 .01
3 : 11.15 -3.10 -1.00
4 : 10.14 -3.11 -2.00
5 : 2.93 10.16 .02
6 : 1.93 9.14 -.99
7 : 1.92 10.16 -.98
8 : .91 10.17 -.98
9 : -.96 -2.07 -5.04
10 : 11.13 -2.08 1.01
11 : 10.11 -2.07 2.02
12 : 9.11 -2.07 2.02
13 : 9.10 -2.06 3.02
14 : 1.92 8.15 2.04
15 : 2.93 8.14 2.04
16 : 3.96 9.13 -.98
17 : 1.93 7.13 3.04
18 : 2.93 8.14 3.04
19 : 6.07 -2.05 4.02
20 : 7.08 -2.05 4.02
21 : 8.09 -2.06 3.02
22 : -2.00 -.02 -5.03
23 : .02 -.02 -5.03
24 : 2.04 -.03 -5.03
25 : 6.07 -.05 -4.02

Orientation matrix:
.0466413 .0034027 -.0329140
-.0153318 .0053172 -.1014231
-.0014033 .0543779 .0113210

Lattice parameters and errors:
20.3597 18.2675 9.3260 89.652 90.043 90.019 3468.46
.0032 .0034 .0013 .013 .012 .014 .97

```

Bunlara ek olarak, difraktometre koordinatları (x,y,z) herbir yansıma için hesaplanır ve deneyden elde edilen değerler ile karşılaştırılır. Son matris kullanılarak hesaplanan yansıma indisleri sıralanır (Çizelge 2.7) .

## Çizelge 2.7. Indisleme Basamağı (Devam)

sigma	XYZ(obs)			XYZ(calc)			
1 :	1.446	.423031	-.270704	-.165317	.423291	-.270693	-.165846
2 :	.848	.456232	-.169537	-.176950	.456205	-.169270	-.177167
3 :	.755	.535782	-.083460	-.189771	.535760	-.083178	-.189891
4 :	1.128	.521665	.033320	-.199710	.522033	.033577	-.199809
5 :	.495	.174116	.007290	.539594	.173951	.007177	.539569
6 :	.928	.157038	.118838	.475059	.156821	.118615	.475273
7 :	.682	.160420	.124085	.529528	.160224	.123932	.529651
8 :	.575	.113686	.139458	.531134	.113583	.139264	.531055
9 :	1.747	.111533	.511736	-.164534	.111123	.511813	-.163957
10 :	.178	.473353	-.280640	-.112852	.473335	-.280707	-.112871
11 :	.277	.393765	-.366693	-.100111	.393780	-.366799	-.100147
12 :	.543	.347338	-.351401	-.098813	.347138	-.351467	-.098744
13 :	.609	.314171	-.452651	-.087462	.314224	-.452890	-.087423
14 :	1.608	.054345	-.191190	.455380	.054676	-.190972	.454858
15 :	.796	.101047	-.206459	.453543	.101318	-.206304	.453455
16 :	1.405	.250443	.087915	.472007	.250104	.087951	.472467
17 :	.984	.018053	-.297930	.411940	.018360	-.297712	.411801
18 :	.973	.068202	-.308068	.464758	.068404	-.307727	.464776
19 :	1.049	.141561	-.508327	-.072282	.141386	-.508318	-.071892
20 :	1.193	.188352	-.523561	-.073646	.188028	-.523650	-.073295
21 :	1.379	.267924	-.437280	-.086368	.267583	-.437558	-.086019
22 :	.699	.071257	.537541	-.053645	.071287	.537779	-.053798
23 :	.506	.164561	.507211	-.056422	.164570	.507116	-.056605
24 :	.578	.257636	.476456	-.059320	.257853	.476452	-.059411
25 :	1.002	.411343	.313999	-.053934	.411504	.313702	-.053704
1 :	9.99	-2.99	1.00				
2 :	10.00	-3.00	.00				
3 :	11.00	-3.00	-1.00				
4 :	9.99	-3.00	-2.00				
5 :	3.00	10.00	.00				
6 :	2.00	9.00	-1.00				
7 :	2.00	10.00	-1.00				
8 :	1.00	10.00	-1.00				
9 :	-.99	-2.01	-5.00				
10 :	11.00	-2.00	1.00				
11 :	10.00	-2.00	2.00				
12 :	9.00	-2.00	2.00				
13 :	9.00	-2.00	3.00				
14 :	1.99	8.01	2.00				
15 :	3.00	8.00	2.00				
16 :	4.01	8.99	-1.00				
17 :	2.00	7.00	3.00				
18 :	3.00	8.00	3.00				
19 :	6.00	-2.01	4.00				
20 :	7.01	-2.01	4.00				
21 :	8.01	-2.01	3.00				
22 :	-2.00	.00	-5.00				
23 :	.00	.00	-5.00				
24 :	2.00	.00	-5.00				
25 :	6.00	.00	-4.00				

### 2.4.4.3. Birim Hücrenin Elde Edilmesi (DELAUNAY – Unit Cell Reduction)

İlkel birim hücre bir önceki basamakta (Indisleme) hesaplandıktan sonra, bu basamakta uygun indirgenme yapılır. Bu basamağın amacı, indirgenmiş birim hücreyi hesaplamak ve *Bravais Örgü* yü hesaplamaktır. Bu basamakta, başlangıç birim hücre parametreleri, dönüşüm matrisi ile dönüştürülür. Dönüştürülmüş birim hücrenin Laue grubu bir sonraki aşamada hesaplanacak olan Laue grubu ile uyuşmaz ise, ters dönüşüm matrisi ile başlangıç hücre parametrelerine dönülür. Bu basamağın sonunda

dönüştürülmüş yansıma indisleri, dönüştürülmüş birim hücre parametreleri ve yeni yönelim matrisi yer alır<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8. Birim Hücre İndirgenme Basamağı

```

*****
DDD  EEEE  L    AA  U  U  N  N  AA  Y  Y
D  D  E    L    A  A  U  U  NN  N  A  A  Y  Y
D  D  EEE  L    AAAA U  U  N  N  N  AAAA  Y
D  D  E    L    A  A  U  U  N  NN  A  A  Y
DDD  EEEE  LLLL  A  A  UU  N  N  A  A  Y
*****

Delaunay reduction by TRACER-II.

Starting cell is:
 20.3597   18.2675   9.3260   89.652   90.043   90.019   3468.4
  .0032   .0034   .0013   .013   .012   .014   .9

A DEL value of .53 has been calculated based on the cell
Final cell is Monoclinic (Primitive)

The matrix used to transform the starting cell is:
  .00  .00 -1.00
 -1.00 .00  .00
  .00  1.00  .00

The back transform matrix is:
  .00 -1.00  .00
  .00  .00  1.00
 -1.00  .00  .00

This cell is the suggested unit cell of highest symmetry based on DEL = .53

Cell parameters of transformed cell:
 9.3260   20.3597   18.2675   89.981   90.348   90.043   3468.4

 1 : -1.00 -9.99 -2.99
 2 :  .00 -10.00 -3.00
 3 :  1.00 -11.00 -3.00
 4 :  2.00 -9.99 -3.00
 5 :  .00 -3.00 10.00
 6 :  1.00 -2.00  9.00
 7 :  1.00 -2.00 10.00
 8 :  1.00 -1.00 10.00
 9 :  5.00  .99 -2.01
10 : -1.00 -11.00 -2.00
11 : -2.00 -10.00 -2.00
12 : -2.00 -9.00 -2.00
13 : -3.00 -9.00 -2.00
14 : -2.00 -1.99  8.01
15 : -2.00 -3.00  8.00
16 :  1.00 -4.01  8.99
17 : -3.00 -2.00  7.00
18 : -3.00 -3.00  8.00
19 : -4.00 -6.00 -2.01
20 : -4.00 -7.01 -2.01
21 : -3.00 -8.01 -2.01
22 :  5.00  2.00  .00
23 :  5.00  .00  .00
24 :  5.00 -2.00  .00
25 :  4.00 -6.00  .00

Orientation matrix:
 .0329140  -.0466413  .0034027
 .1014231  .0153318  .0053172
 -.0113210  .0014033  .0543779

Lattice parameters and errors:
 9.3260   20.3597   18.2675   89.981   90.348   90.043   3468.46
  .0013   .0032   .0034   .014   .013   .012   .97

```

#### 2.4.4.4. Laue Simetri Hesaplama (LAUE)

Bu basamakta, birim hücrenin metrik simetrisinden çökartılan Laue şiddet simetrisi inşa edilir. Bu işlem için indislerin eş yansımalarından faydalanılır. İlk önce bu indislerin şiddetleri ölçülür ve daha sonra bu şiddetlerden istatistiksel olarak uyumluluk hesaplanır. Bu basamağın sonunda numune kristalin Laue grubu, kristal sistemi ve Bravais örgüsü elde edilir<sup>(9)</sup>.

#### 2.4.4.5. Limitler – Veri Toplama Parametrelerinin Belirlenmesi (LIMITS)

Bu basamağın amacı, veri toplama parametrelerinin belirlenmesidir. Bu aşamada belirlenecek parametreler sayesinde veri toplama işlemi yürütülür. Şimdi bu parametreleri inceleyelim. İlk parametre *Standart Yansıma* dır. Bu yansımalar, tarama işlemi sırasında bulunan yansımalar arasından, şiddeti en yüksek ve aynı zamanda en iyi dağılıma sahip olan üç yansımadır. Fakat, uzaysal olarak iyi bir  $\chi$  dağılımı elde edilemez ise, seçim sadece en şiddetli olanları arasından yapılır. Bir diğer parametre ise, veri toplanacak sınırlardır. Bu sınırlar deneysel olarak hesaplanmış Laue grubuna bağlı olarak seçilirler<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.9).

## Çizelge 2.9. Limitler-Veri Toplama Parametrelerinin Belirlenmesi

### Basamağı

```
*****
L      III  M  M  III  TTTT  SSS
L      I   MM MM  I   T   S
L      I   M M M  I   T   SS
L      I   M  M  I   T   S
LLLL  III  M  M  III  T   SSS
*****

Poor chi range in the strong peaks
Standards were chosen by intensity only

Standards are:

#      h      k      l
--- --- --- ---
1:    -2     -9     -2
2:    -2     -2      8
3:     0    -10     -3

Data collection index limits have been set based on the Laue group
Data to collect in each shell is as follows:

Shell # 1:  2-theta limits      4.00   40.00  # reflections      3620
            d-space           10.1825  1.0390
Shell # 2:  2-theta limits     40.00   45.00  # reflections      1391
            d-space           1.0390   .9286
Shell # 3:  2-theta limits     45.00   50.00  # reflections      1698
            d-space           .9286   .8409
Shell # 4:  2-theta limits     50.00   55.00  # reflections      1976
            d-space           .8409   .7696
Total number of reflections to collect is 8685
```

### 2.4.4.6. Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplaması (PRECELL – Pre High Angle Cell)

Bu aşamanın amacı, veri toplamaya geçmeden, yüksek açılardaki (Tarama Basamağındakilere göre) yansılardan faydalanarak, birim hücre parametrelerini ve yönelim matrisini hesaplamaktır. Bunun için, daha önceden belirlenmiş açılarda şiddetli yansımalar taranır ve bu yansımalar kullanılarak, en küçük kareler metodu ile birim hücre parametreleri tekrar inceltir ve yeniden yönelim matrisi hesaplanır<sup>(9)</sup>.



#### 2.4.4.7. Parametre Listesi (OUT – Parameter Listing)

Bu aşamada, veri toplama öncesi elde edilen deneysel ve diğer parametrelerin tamamı listelenmektedir. Bu parametrelerden bir kısmı, daha önceden belirlenen ve sadece bilgi vermek amacıyla tekrar yazılmıştır (Çizelge 2.10). Bunlar; kristalin rengi, dış fiziki yapısı (morfolojisi), yerleştirilme biçimi, kimyasal kapalı formülü ve ortamın sıcaklığıdır (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10. Parametre Listesi

```
*****
OO   U  U  TTTT
O O  U  U  T
O O  U  U  T
O O  U  U  T
OO   UU   T

*****

*** Stored parameters listed on 26-MAY-99 at 03:28:33 ***

Project title: tz49b

Crystal color:    light blue
morphology:      prism
mount:           glass fiber
temperature:     20.0

The chemical formula is:
C      H      N      O      CL      NI      ZN
27.00  10.00  2.00   2.00   4.00   1.00   1.00
```

Verilen bu parametrelerin yanısıra, deneysel olarak elde edilmiş diğer parametreler de yer alır (Çizelge 2.10). Bunlar daha önceki aşamalarda bulunmuş olan birim hücre parametreleri, standart sapmaları ve yönelim matrisidir (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11. Parametre Listesi (Devam)

```
Cell parameters and errors:
 9.3220  20.3587  18.2660  89.993  90.336  89.953  3466.55
 .0032   .0067   .0023   .021   .020   .028   1.71

Orientation Matrix:
 .0328013  -.0466789  .0035105
 .1015328  .0152087  .0051471
 -.0110917  .0015670  .0543917
```

Dalgaboyu, filtre faktörü ve monokromatörün  $2\theta$  açısı, veri toplama tipi ve veri toplama hızı değerleri de belirtilir (Çizelge 2.12).

Çizelge 2.12. Parametre Listesi (Devam)

```
Wavelength = .710730
Attenuator Factors (0-3) = 1.000 8.210 8.210 8.210
Monochromator angle (2-theta) = 12.10
Data collected with 2theta-omega scans (no profile)
Data collection speed = 4.000 degrees/minute
```

Veri toplama esnasında, kristalin iç simetrisine bağlı olarak bazı konumlardan (özel hkl düzlemlerinden) yansıma gelmez. Bu sönümler, *sistemik sönümler* olarak bilinirler. Bu sönümler bu aşamada listelenmişlerdir (Çizelge 2.13).

Yansıma şiddetleri yapı faktörünün genliği,  $F$  cinsinden toplanır. Bunların standart sapmaları  $\sigma(F)$  hesaplanarak yazılır. Veri toplama esnasında bazı yansımalar *gözlenemeyen* (unobserved) diye adlandırılırlar. Bu yansımaların *gözlenemeyen* diye adlandırılmasında  $F < n\sigma(F)$  eşitsizliği sağlandığında gerçekleşir. Buradaki  $n$ , "yapı faktörünün gözlenemeyen veri tanımlama katsayısı" olarak bilinir. Bunun anlamı,  $F < 6\sigma(F)$  dir, (buda  $I < 3\sigma(I)$  değerine eşittir. Bu, toplanan gözlenebilir verilerin  $3\sigma(I)$ ' dan büyük olduğunu gösterir. Bu çeşit kristal yapıların çoğunlukla yayınlandığı ACTA CRYSTALLOGRAPHICA C dergisinde bu değer 2 veya 3 olarak alınmaktadır.) (Çizelge 2.13).

Çizelge 2.13. Parametre Listesi (Devam)

```
Absence codes:
(HKL) (HK0) (H0L) (OKL) (HHL) (H-HL) (H00) (OK0) (00L)
0 0 0 0 0 0 0 0 0
Structure factor sigma for flagging unobserved data = 6.00
```

Numune kristalden yansıyan x-ışınları veri toplanma aşamasında, daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz gibi; kontrol edilmelidir. Bu deneysel olarak, önceden belirlenen 3 adet standart yansıma ile yapılır. Üç adet standart yansımanın ölçüm sırasında belirli aralıklarla (ölçüm frekansı) şiddetlerinin ölçümü yapılır ve ilk ölçüm değeri ile karşılaştırılır <sup>(9)</sup> (Çizelge 2.14).

Çizelge 2.14. Parametre Listesi (Devam)

Standards:			
Frequency of measurement =		150	
Number of standards =		3	
	H	K	L
1 :	-2	-9	-2
2 :	-2	-2	8
3 :	0	-10	-3

Yukarıda belirtilen ölçüm frekansı sonrası (burada 150 yansıma standart ölçümler tekrar edilir), tekrar ölçülen standart yansımalarındaki açsal (konum) değişimleri belirli değerlerin üzerinde ise, numune kristalin konumunda kayma olduğunu veya kristalin bozulmaya başladığını anlayabiliriz. Herhangibir kayma söz konusu ise, yeniden yönlendirilmesi (reorientation) gerekmektedir<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.15).

Çizelge 2.15. Parametre Listesi (Devam)

Reorientation if error greater than tolerance	
Reorientation: Omega tolerance	.200
Chi tolerance (2t=30)	.309
Data continuation	Backup to preceding block

Bu parametrelerin belirtilmesinden sonra asıl aşama olan *Veri Toplama Basamağına* geçilir.

#### 2.4.4.8. Veri Toplama (COLLECT – Data Collection)

Bu aşamaya gelinceye kadar numune kristalin, ölçüm öncesi bütün parametreleri belirlenmiştir. Veri toplama işlemi ilk önce *Standart Yansımalar* dan başlar. Üç adet standart yansımanın şiddetleri ölçülür. Elde edilen ölçümler soldan sağa doğru sırasıyla, Yansıma Çeşidini (0=Standart Yansıma, 1=Genel Yansıma, 2=Gözlenemeyen Yansıma ve 3=Asimetrik Geri Yansıma), Yansıma Sayısını, h,k ve l indislerini, Yapı Faktörü Genliğini

(F), Yapı Genliğinin Standart Sapmasını ( $\sigma(F)$ ), Attenuator Numarası'nı, Toplam Tarama Adedini, Ham Peak Sayımını (şiddetini), 1.Arka Plan Sayımını(şiddetini), 2. Arka Plan Sayımını, Toplam (X-Işınına) Maruz Kalma Zamanı, Tarama İçin  $\psi$  Değerini,  $2\theta$  Açık Değerini,  $\omega$  Açık Değerini,  $\chi$  Açık Değerini,  $\phi$  Açık Değerini, Veri Toplama Hızını ( $\omega^0$ /dakika), Şiddetin Ölçüm Süresini (x 100 saniye), Arka Plan ölçüm Süresini (x 100 saniye) ve Basamak Sayı'sını göstermektedir<sup>(9)</sup>.

Standart Sapmaların ölçülmesinden sonra, şiddetlerin ilk değerine göre yüzde değişimleri verilir. Bu yüzde değişimlerden kristalin hava veya X-Işınları ile bozulup bozulmadığını, aynı zamanda kristalin konumunun değişip değişmediğini anlayabiliriz. IUCr kriterlerine göre, bu yüzde değişimlerin ortalaması yaklaşık olarak %0 - %7 arası kabul edilebilir niteliktedir(Çizelge 2.16) .

Çizelge 2.16. Veri Toplama Basamağı

```

*****
      CCC   OO   L   L   EEEE   CCC   TTTTT
      C    O  O  L   L   E     C     T
      C    O  O  L   L   EEE   C     T
      C    O  O  L   L   E     C     T
      CCC   OO   LLLL LLLL EEEE   CCC   T
*****
A new data file has been created

Data collection speed = 4
Shell number         = 0
Starting indices     = 0 0 0

Start/restart of data collection...                26-MAY-99 03:28:46

N  #-  h  k  l  F(obs)  sig-F  A  R  peak  bgl  bg2  time  psi  2theta  omega  chi  phi  sp  pkt  bgt  #steps
0  1  -2  -9  -2  47.82  .11  0  1  49527  196  153  .02  .00  20.62  10.31  -11.54  -45.23  4  2692  650  0
      del-omega= -.05( .20)  del-chi= .04( .44)
0  2  -2  -2  8  43.57  .11  0  1  41768  200  95  .04  .00  20.32  10.16  66.21  -73.81  4  2692  650  0
      del-omega= -.01( .20)  del-chi= .07( .45)
0  3  0  -10  -3  40.75  .11  0  1  35060  180  154  .06  .00  21.21  10.61  -20.20  -20.16  4  2700  650  0
      del-omega= -.02( .20)  del-chi= .03( .43)

Intensity control reflection(s)
% magnitude relative to the initial measurement:
100.00 100.00 100.00
del-omega= -.05( .20)  del-chi= .04( .44)

```

Bunların yanı sıra; omega ( $\omega$ ) ve chi ( $\chi$ ) açılar için hesaplanan ile ölçülen arasındaki sapma (hata) gösterilmektedir. Parantez içerisinde verilen değerler maksimum tolerans değerleridir. Ölçüm esnasında, numune kristalde bir bozulma veya konumunda bir kayma olması durumunda sapma değerleri, tolerans değerlerini aşacak ve numune kristal yeniden yönlendirilecektir<sup>(9)</sup> (Çizelge 2.16).

Standart Yansımaların ölçümünden sonra, yönelim matrisinin (orientation matrix) yardımıyla sınırları önceden belirlenmiş düzlemlere giderek, veri toplamaya devam eder(Çizelge 2.17).

Çizelge 2.17. Veri Toplama Basamağı (Devam)

N	-#	h	k	l	F(obs)	sig-F	A	R	peak	bg1	bg2	time	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	#steps
2	4	0	0	-17	.00	.00	0	1	643	223	914	.07	.00	38.63	19.32	-83.47	-124.30	4	2782	650	0
1	5	0	0	-16	9.21	.23	0	1	1390	116	90	.08	.00	36.27	18.14	-83.47	-124.30	4	2767	650	0
2	6	0	0	-15	.00	.00	0	1	665	329	593	.09	.00	33.94	16.97	-83.47	-124.30	4	2760	650	0
1	7	0	0	-14	12.00	.19	0	1	2404	117	121	.10	.00	31.61	15.81	-83.47	-124.30	4	2745	650	0
2	8	0	0	-13	.00	.00	0	1	1371	2540	1122	.11	.00	29.30	14.65	-83.47	-124.30	4	2737	650	0
1	9	0	0	-12	36.66	.13	0	1	21822	145	109	.12	.00	27.00	13.50	-83.47	-124.30	4	2722	650	0
2	10	0	0	-11	.00	.00	0	1	2616	22511782		.14	.00	24.71	12.35	-83.47	-124.30	4	2715	650	0
1	11	0	0	-10	7.64	.22	0	2	2207	257	259	.16	.00	22.44	11.22	-83.47	-124.30	4	5400	1300	0
2	12	0	0	-9	.00	.00	0	1	1483	3433	479	.17	.00	20.17	10.09	-83.47	-124.30	4	2692	650	0

Önceden belirlenen adet kadar (IUCr kriterlerine göre 120 veya 150 adet) ölçümden sonra, o ana kadar ölçülen tüm yansımaların istatistik bilgisini verir. Bu bilgiler; Ölçülen Yansıma Sayısını, Ölçülen Yansılardan Gözlenilenleri, Gözlenemeyenleri ve Asimetrik olanları içerir. Ve sonra tekrar standart yansımalar ölçülür. Standart yansılardaki ilk ölçüme göre yüzde değişimlerini hesaplar. Yüzde değişimler, önceden belirtilen toleranslardan büyük ise yeniden yönelim yapılır. En son olarak, ölçümün ne kadar sürdüğü (dakika), yansıma başına geçen süreyi (saniye), gözlenen yansımaların yüzde olarak oranını gösterir istatistiksel bilgiler verir (Çizelge 2.18).

Çizelge 2.18. Veri Toplama Basamağı (Devam)

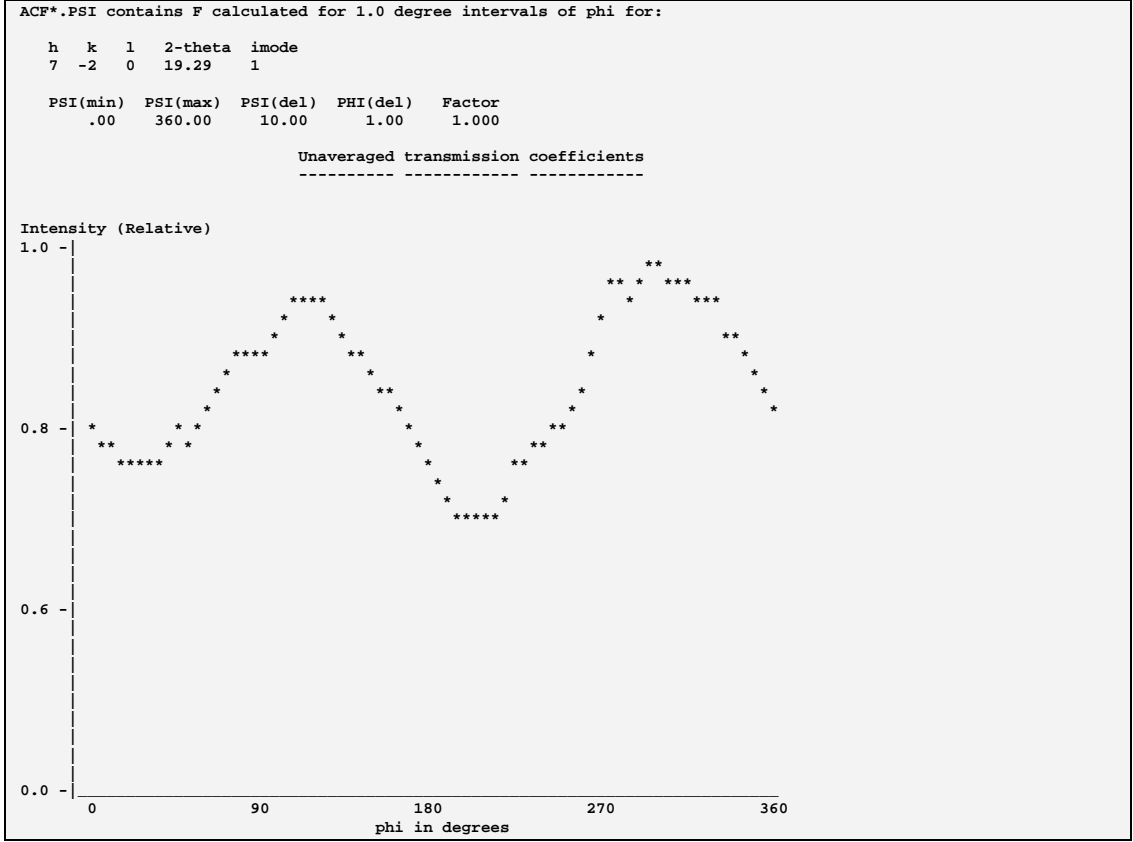
Data collection statistics:		Measured	Obsvd.	Weak	Asym.														
		150	89	52	9														
0	154	-2	-9	-2	47.62	.11 0 1	49120	175	173	2.25	.00	20.62	10.31	-11.54	-45.23	4	2692	650	0
						del-omega=				del-chi=									
						-0.09(				.20(									
						.20)				.44)									
0	155	-2	-2	8	43.04	.11 0 1	40831	202	117	2.27	.00	20.32	10.16	66.21	-73.81	4	2692	650	0
						del-omega=				del-chi=									
						-0.10(				.23(									
						.20)				.45)									
0	156	0	-10	-3	40.31	.11 0 1	34270	163	145	2.29	.00	21.21	10.61	-20.20	-20.16	4	2700	650	0
						del-omega=				del-chi=									
						-0.09(				.17(									
						.20)				.43)									
Intensity control reflection(s)																			
% magnitude relative to the initial measurement:																			
99.58 98.79 98.92																			
Block statistics:																			
# time(m) time/ref(s) block %obs. shell %obs.																			
156 159.1 61.18 66.7 66.7																			
End of shell in 58.85 hours ( 3463 reflections)																			
End of data 144.94 " ( 8529 " )																			
Time accumulated so far for shell 2.65 hours																			
data 2.65 " "																			

Bu aşamanın sonunda, tekrar istatistiksel bilgiler verilir ve toplam kaç adet yansıma ölçüldüğünü gösterir. Ve standart yansımalar son olarak tekrar ölçülür ve değerlendirilir.

#### 2.4.4.9. Soğurma Düzeltmesi (PSI - $\psi$ Scan Measurement)

Bilindiği üzere, X-Işınlar› numune kristalinin içerisinden geçerken kırınımına uğrar ve kristal içerisinden farklı yollar izleyerek dışarı çıkar. Bunun anlam›,  $I = I_0 e^{-\mu_1 x}$  formülünden de anlaşılacağı üzere numunenin kalınlığı şiddette değişime sebep olur<sup>(9)</sup>. Dolay›sıyla bir soğurma düzeltme faktörünün hesaplanmas›n› gerektirir. Bu aşamanın amacı, soğurmanın kırınım şiddetlerine etkisini ölçmek ve soğurma düzeltme faktörünü hesaplamaktır. Bunun için,  $\chi$  aç›s›n›n  $90^0$  yakın değerlerde, değişik  $\psi$  değerlerinde yansıma şiddetleri ölçülür. (değişik  $\psi$  değerleri için, X-Işınları kristal içerisinde farklı yollar izler). Soğurma önemli derecede fazla ise, ölçülen şiddet değerleri,  $\psi$  değerleri ile sistematik değişiklik gösterecektir. Buna bağlı olarak, bu aşama sonunda istenen soğurma düzeltme faktörü hesaplanmaktadır (Çizelge 2.19)

Çizelge 2.19. Soğurma Düzeltmesi



Çizelge 2.19 daki grafikten, soğurma düzeltme faktörünün yanısıra, önemli sonuçlar çıkartılabilir. Bilindiği üzere bu grafik, numune kristalin kendi eksenini etrafında  $360^{\circ}$  derece döndürülmesi ile elde edilmiş olup, her derece için ölçülen şiddet değerlerini göstermektedir. Şiddetteki değişimin sebebi, numune kristal kendi etrafında dönerken ( $\phi$  phi açısı değiştirilerek) X-ışınlarının numune kristal içerisinden geçerken izlediği yolların değişmesidir. Kristal numune her  $180^{\circ}$  için yaklaşık olarak aynı değeri veriyor ise (bunun anlamı, her  $180^{\circ}$  sonunda, X-ışınları numune kristal içerisinden aynı yolu izliyor olmasıdır) bu ; kristalin mükemmel yerleştirildiğini, ölçüm esnasında herhangi bir kaymanın gerçekleşmediğini, toplayıcı-odaklayıcı seçiminin



doğru yapıldığını veya yönelim matrisinin yeteri kadar duyarlı olarak hesaplandığını gösterir<sup>(9)</sup>.

## 2.5. X-IŞINI KIRINIM VERİLERİNE ETKİYEN GEOMETRİK VE FİZİKSEL ETKENLER VE HAM VERİLERİN İNDİRGENMESİ

Difraktometrede, X-Işınları, tek kristalden kırınımına uğrarken, çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Elde edilen şiddet verileri üzerinde kristalin geometrisinden, fiziksel özelliklerinden ve kullanılan X-Işınlarının yansıma açlarına bağlı olarak çeşitli düzeltme etkenleri uygulanmalıdır<sup>(6)</sup>.

Birim hücrede N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemden yansıyan X-Işınlarının şiddeti:

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.|F(hkl)|^2$$

ile verilir<sup>(11)</sup>. Burada;

K: Ölçülen şiddet ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz etkisi

P: Kutuplanma etkisi

T: Debye-Waller sıcaklık etkisi

A: Soğurma etkisi'dir.

Şiddet verileri üzerindeki bu etkenlerden L ile P geometrik etkenler ve T ile A fiziksel etkenler olarak gruplanırlar.

## 2.5.1. Geometrik Etkenler ve Bunların Düzeltmeleri

### 2.5.1.1. Lorentz Etkisi

Lorentz etkisi, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir etkidir.

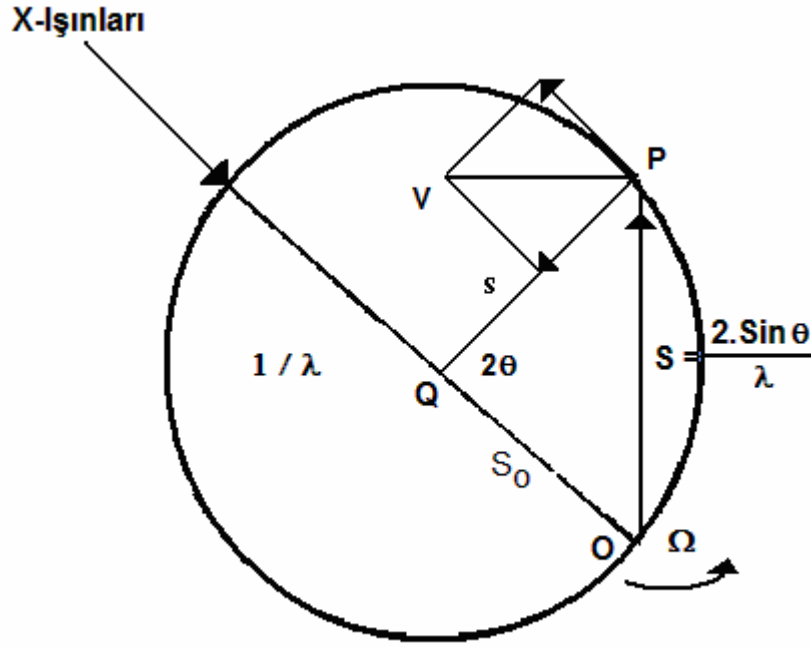
Bragg yansıma koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Öte yandan, Bragg açısının değeri ( $2\theta$ ), yansıma düzleminin yansıma konumunda kalış süresini etkiler. Her (hkl) düzlemi için  $2\theta$  açısı farklı olduğundan her yansıma düzlemi, yansıma konumunda farklı sürelerde kalmaktadır. Bu nedenle meydana gelecek şiddet farklılıklarının düzeltilmesi gerekir. Bu düzeltme katsayısı "Lorentz Etkisi" olarak bilinir ve değeri şiddet ölçme tekniğine bağlıdır<sup>(12)</sup>.

Bu deneyde kullanılan difraktometrede, gelen ve yansıyan demetler  $\omega$  eksenine diktir. Şiddet ölçümü esnasında kristal bu eksen etrafında döndürülür. Kristal sabit bir  $\Omega$  açısal hızı ile hareket ederse,  $\omega$  eksenine dik düzlemdeki P ters örgü noktası  $|S|\cdot\Omega$  çizgisel hızına sahiptir. Ters örgü noktasının yansıma küresinden geçiş hızı, ters örgü noktasının yansıma küresinin QP yarıçapı boyunca olan hız bileşeni ile verilir. P ters örgü noktası yansıma konumunda iken;  $\widehat{OQP} = 2\theta$  ve  $\widehat{QOP} = \widehat{QPO} = 90^\circ - \theta$  olur. Bu durumda yansıma küresi içinden geçen P ters örgü noktasının hızı  $|S|\cdot\Omega\cdot\cos \theta$

şeklini alır. Saçılma vektörünün büyüklüğü  $|S| = (2\text{Sin}\theta)/\lambda$  olduğundan, P ters örgü noktasının hızı;

$$\frac{2\Omega\text{Sin}\theta\text{Cos}\theta}{\lambda} = \frac{\Omega\text{Sin}2\theta}{\lambda}$$

ile verilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Dört-Eksen Difraktometresinde Lorentz Etkisi.

Gerçekte bir kristalden X-ışını saçılırken ters örgü noktası, ters örgü uzayında küçük bir hacim elemanı kaplar. Yansıma küresinden geçen ters örgü noktasının yansıma konumunda kalış süresi dolayısıyla da şiddet, ters örgü noktasının radyal hız bileşeni ile ters orantılıdır ( $t \approx \frac{1}{|S|\Omega\text{Cos}\theta} = \frac{\lambda}{2\Omega\text{Sin}\theta\text{Cos}\theta}$ ). Bu durum; ölçülen şiddetin,  $\frac{\lambda}{\Omega\text{Sin}2\theta}$

ile orantılı olduğunu gösterir.  $\lambda$  ve  $\Omega$  bütün yansımalar için aynıdır ve veri toplanırken herhangi bir yansımanın ölçülen şiddeti  $(\sin 2\theta)^{-1}$  ile orantılıdır.

Lorentz etkisi kullanılan deneysel yöntemeye bağlıdır<sup>(13)</sup>. Örneğin, dört-eksenli difraktometre teknikleri için,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

olarak verilir.

Lorentz ve kutuplanma etkisi  $\theta'$  ya bağlıdır. Bunlar genellikle "Lorentz ve kutuplanma Etkisi" olarak birlikte isimlendirilir. Dört-Eksenli difraktometrede monokromatize edilmiş X-Işınları demeti ve saçılan demet aynı düzlemde ise  $L_p$  etkisi;

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta_m) \sin 2\theta} \quad \text{olarak verilir}$$

#### 2.5.1.2. Kutuplanma Etkisi

Kutuplanma etkeni, X-Işınının elektromagnetik bir dalga olması nedeniyle ortaya çıkar.  $I_0$  şiddetinde düzlemsel olarak kutuplanmış bir elektromagnetik teori dalganın serbest elektrondan saçılan şiddetinin, elektrondan R uzaklığındaki değeri, klasik elektrodinamik yardımı ile bulunabilir.

Dalga boyu  $\lambda$  olan ve  $A_0$  genliğinde kutuplanmamış bir ışınımın m kütleli e yüklü klasik bir serbest elektrondan saçıldığı zamanı  $R \gg \lambda$  olmak üzere, elektrondan R uzaklığında saçılan ışınımın genliği;

$$A_e = \frac{A_0}{R} \frac{e^2}{mc^2} \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right\}^{1/2}$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte  $c$  ışık hızı,  $R$  kristal-sayaç uzaklığı ve  $2\theta$  gelen ve saçılan demetler arasındaki açıdır.

$\left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right\}^{1/2}$  faktörü,  $\pi$  açısı ile gelen demetin fazı dışında, saçılan demetin Bragg yansıma açısına bağlı olarak kısmen kutuplandığını gösterir.

Burada  $I \propto A^2$  olduğuna göre, bu kısmi kutuplanma, saçılan X-ışını demetinin şiddetinin azalmasına neden olur. Bir atom tarafından belirli bir doğrultuda saçılan ışının genliğinin aynı doğrultuda klasik serbest bir elektron tarafından saçılan genliğe oranı, "atomik yapı faktörü" olarak bilinir. Bu durumda bir atomdan saçılan X-ışınlarının genliği;

$$A_a = \frac{A_0}{R} \frac{e^2}{mc^2} f \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right\}^{1/2}$$

ile verilir. Bu eşitlik gerçekte nokta atom yaklaşımında doğrudur. Bu yaklaşımda, elektronların atom içinde tek bir noktaya yerleştiği ve atomik yapı faktörünün atom sayısına özdeş olduğu kabul edilir. Sonuç olarak, bir atomdan saçılan X-ışınının şiddeti,  $I \propto I_0 \sin^2 \phi$  olarak ifade edilebilir.  $\phi$ , gelen demetin elektriksel alan vektörü yönündeki kutuplanma ile saçılan demet arasındaki açıdır. Gelen demet kutuplanmamış ise, eşit şiddetli iki bileşene sahip olduğu düşünülebilir. Bunlar sırasıyla gelen ve saçılan demetleri içeren düzleme dik ( $E_{\perp}$ ) ve paralel ( $E_{\parallel}$ ) bileşenleridir.

Saçılan ışınının bileşenlerinin şiddetleri aşağıdaki gibi belirlenebilir;

$$I_{\perp} = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 \phi_{\perp} = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 90^{\circ} = \frac{c}{2} I_0$$

$$I = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 \phi = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 (90^{\circ} - 2\theta) = \frac{c}{2} I_0 \cos^2 2\theta$$

Bu eşitliklerde c orantı faktörüdür ve bu durumda toplam saçılan şiddet,

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = \frac{c}{2} I_0 (1 + \cos^2 2\theta)$$

büyükliğindedir. Burada,  $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$  faktörü, 'kutuplanma faktörü' olarak bilinir<sup>(14)</sup>.

Dört-eksen difraktometresinde, gelen demet kristalden yansıtılarak tek dalga boyu edildiği zaman, çalışılan kristal üzerine gelen demetin şiddeti;

$$I = \frac{c}{2} I_0 (1 + \cos^2 2\theta_m)$$

olur.  $2\theta_m$  monokromatörden kristale gelen ve kristalden yansıyan demetler arasındaki açıdır. Sonuç olarak, dört-eksen difraktometresinde monokromatize edilen ve gelen demetin aynı yatay düzlemde bulunduğu durumda kutuplanma faktörü;

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

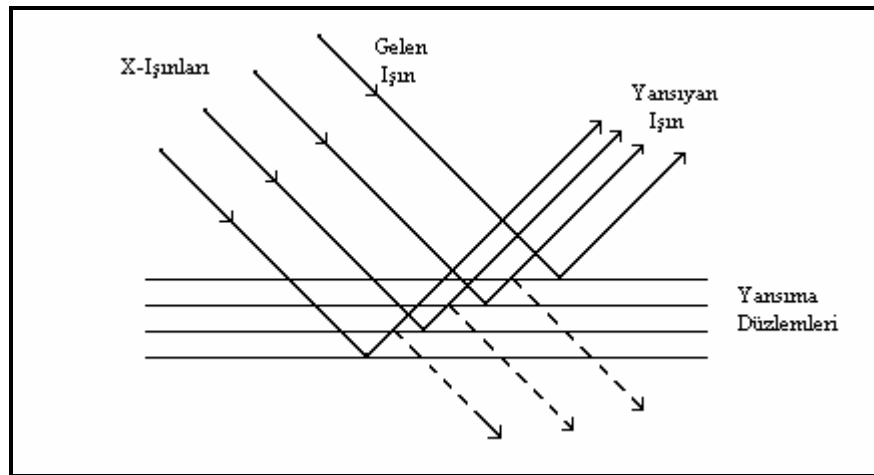
şeklini alır<sup>(6)</sup>.

### 2.5.1.3. Sönüm Etkisi

Kristallerde iki tür sönüm etkisi vardır. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır.

#### a.) Birincil Sönüm

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde, sönüm etkisi de göz önüne alınmalıdır<sup>(15)</sup>. Çünkü, bu tip kristallerde X-Işını demeti, kristalin birbirine paralel bir kaç düzleminden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan X-Işınları ile birinci düzlemde yansıyan X-Işınlarının fazları birbirinden farklıdır (Şekil 2.17). Bu farklılık, X-Işınlarının şiddetinde bir değişime neden olur. Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen X-Işınlarının şiddeti, yapıdaki atomların X-Işınlarını soğurmalarından dolayı da değişmektedir. Bunun sonucunda, ölçülen demetin şiddetinde azalmalar meydana gelir. Ancak şiddetteki bu değişim, ölçülen şiddetin yanında çok az olduğu için, yalnız çok duyarlılık gerektiren araştırmalarda göz önüne alınmaktadır. Sönüm etkisi nadiren kullanılmaktadır.



Şekil 2.17. Kristale Gelen ve Kristalden Yansıyan Işınlar.

Birincil sönüm etkisi, kristalin ideal kristal olarak oluşturulmaması veya kristal yüzeyinde çok küçük mozaik bloklarının oluşturulması ile azaltılabilir. Kristalin mozaik yapıya sahip olabilmesi için, sıvı azot içinde çok kısa süre için tutulur ve böylece ısısal bir şok uygulanması sağlanır.

### b.) İkincil Sönüm

X-Işınları kristali geçerken kristal tarafından, kristalin kalınlığına bağlı olarak soğurulurlar. Ayrıca, X-Işınlarının enerjisinin bir kısmı atomlar tarafından soğurularak ısısal enerjiye çevrilir. Böylelikle yansıyan X-Işınları şiddetlerinde bir azalma olur. Kristalin küçük mozaik bloklarından oluştuğunu kabul edelim. Gelen X-Işınının şiddeti  $I_0$ , kristal üzerindeki mozaik blokların yüzey alanı  $\alpha$  ve mozaik bloklarının kalınlığı  $t$  ise, X-Işını mozaik bloğunu geçtikten sonra şiddetindeki değişim  $-\mu I_0 \alpha t - P(\theta) I_0$  (üstel terim mozaik blokları için çok küçük olduğu için 1 alınmıştır) şeklinde olacaktır. Bu durumda çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu_1'(\theta) = \mu_1 + \frac{P(\theta)}{\alpha t} = \mu_1 + Q(\theta)$$

olarak değişecektir.  $P(\theta)I_0$  başka doğrultuda saçılan X-Işını şiddeti ve  $Q(\theta)$  her mozaik elemanın hacim başına saçma gücüdür. Çizgisel soğurma katsayısındaki bu artış, mozaik bloklarının birbirlerine paralel olmalarından kaynaklanmaktadır.



## 2.5.2. Fiziksel Etkenler ve Düzeltmeleri

### 2.5.2.1. Isısal Etki

Kristalde bulunan atomlar, ısısal etkiden dolayı ortalama konumları etrafında izotropik olmayan ısısal titreşim hareketi yaparlar. Isıdan dolayı oluşan bu titreşim hareketinin frekansı, X-Işını frekansının yanında çok küçüktür (X-Işınının kristali geçme süresine göre çok küçüktür) ve atomların ısısal titreşimleri X-Işınının frekansını etkilemez<sup>(16)</sup>. Bu ısısal titreşimler, atomların konumlarını değiştirmekte ve bu ise atomik saçılma faktörlerini etkilemektedir. Bu nedenle X-Işını şiddet verilerinde, ısısal hareketlerle ilgili düzeltmelerin yapılması gerekmektedir. Bir atomun, genel olarak anizotropik üç boyutlu bir elipsoid şekiller çizerek titreştiği kabul edilir. Farklı tür atomlar, farklı büyüklükteki elipsoidler içinde ısısal titreşim hareketleri yaptıkları gibi, elipsoidlerin birbirlerine göre yönelimleri de farklı da olabilir<sup>(12)</sup>. Debye-Waller tarafından tek tip atom içeren kübik kristaller için aşağıdaki yaklaşım formülü önerilmiştir<sup>(17,18)</sup> ;

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{Burada ;}$$

$\lambda$  : X-Işını dalga boyu,

$f$  : T sıcaklığındaki atomun saçılma faktörünü

$f_0$  : 0<sup>0</sup> Kelvin' deki atomun saçılma faktörünü

$B = 8\pi^2 \overline{U_{\perp}^2}$  ısısal etkiyi

$\overline{U_{\perp}^2}$  : Yansıma düzlemindeki atomların, yansıma düzlemine dik doğrultudaki yer değiştirmelerinin karesinin ortalamasının göstermektedir.

Yapı faktörü, ısısal titreşimlerin etkisi ile,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

şeklinde belirlenebilir. Ayrıca, deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, elde edilen mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. K skala faktörü (veya orantı katsayısı) ve B ısısal etkileri Wilson istatistiği kullanılarak bulunabilir<sup>(19)</sup>. Ölçülen şiddet ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır.

Orantı katsayısının K ile gösterirsek, hesaplanan yapı faktörü ile gözlenen yapı faktörü arasında,

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 &= FF^* = \left( \sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \right) \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \\ |F_{hkl}|^2 &= \sum_{j=1}^N f_j^2 + \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j e^{-2\pi i(h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j))} \right) \\ \langle |F_{ölç}|^2 \rangle &= K \langle |F_{hes}|^2 \rangle \end{aligned}$$

bağıntıları vardır. Burada  $F_{ölç}$  ve  $F_{hes}$ , sırasıyla ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleridir.

K'nın değeri;

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\left\langle \sum_j f_j^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right\rangle}$$

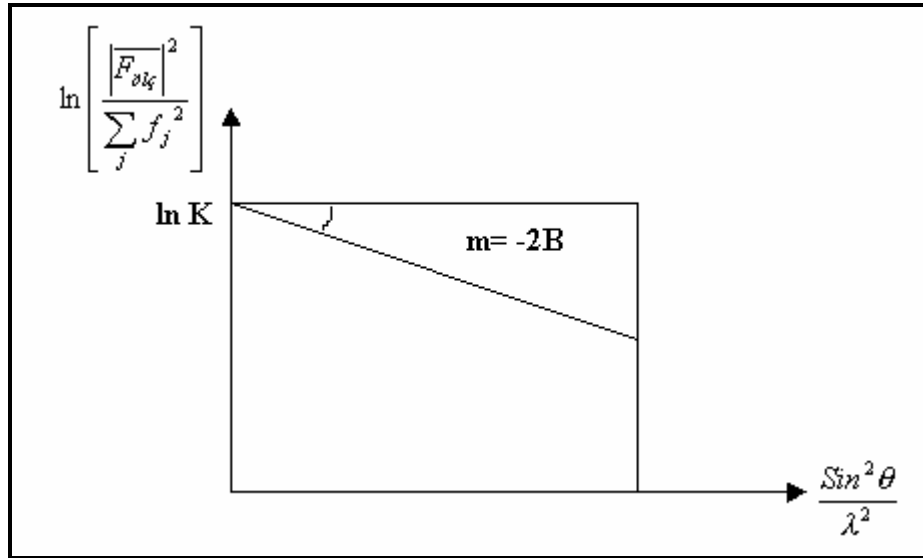
olup, her iki tarafın logaritması alınırsa,

$$\ln \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\langle \sum_j f_j^2 \rangle} = \ln K - \left( \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

elde edilir.

Ölçülen her yansıma için  $\ln \left[ \frac{|F_{ölç}|^2}{\sum_j f_j^2} \right]$  değerleri  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 'ye göre

çizilirse, bir doğru ortaya çıkar. Bu doğrunun eğiminden B'yi, y eksenini kestiği noktadan ise K skala faktörünü bularak sıcaklık düzeltmeleri yapılır. Bu çalışmada kullanılan deneysel verilere bu düzeltmeler uygulanmıştır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. K Skala Faktörünün Bulunması

### 2.5.2.2. Soğurma Etkisi

Kristal üzerine düşürülen X-Işınları, kristal tarafından soğurulurlar. X-Işınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan X-Işınlarının şiddetinde azalma olur. X-Işınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-Işınları arasındaki açığa bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-Işınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-Işını şiddetlerine farklı soğurma düzeltmesi uygulanmalıdır. Kalınlığı  $x$  olan bir kristalden geçen X-Işınlarının şiddeti, üstel olarak azalmaktadır<sup>(12)</sup>.

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

- $I_0$  : Kristale gelen X-Işınlarının şiddeti,
- $I$  : Kristali geçen X-Işınlarının şiddeti,
- $\mu$  : Çizgisel soğurma katsayısı
- $x$  : Kristal içinde X-Işınlarının aldığı yol miktarı

Denklemdaki çizgisel soğurma katsayısı, kristal yapı çözümlenmesinde çok önemlidir. X-Işını kırınım şiddeti verilerine soğurma düzeltmesinin gerekliliği çizgisel soğurma katsayısından anlaşılabilir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğu, X-Işını dalga boyu ve kristali oluşturan atomların kullanılan X-Işını için tanımlanan kütle soğurma katsayısından yararlanılarak hesaplanır<sup>(12)</sup>.

$$\frac{\mu_t}{D} = \sum_{i=1}^N P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

$\mu_t$  : Çizgisel soğurma katsayısı,

$D$  : Kristalin yoğunluğu,

$P_i$  : i.nci atomun moleküldeki yüzdesi,

$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  : i.nci atomun kütle soğurma katsayısı,

$N$  : Kristalin birim hücresindeki farklı atomların sayısı.

### 2.5.2.3. Anormal Dağılım Etkisi

Simetri merkezli kristaller için,  $(hkl)$  ve  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  düzlemlerinden gelen yansımalar difraktometre tarafından birbirinden ayırt edilemezler.  $(hkl)$  ve  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  düzlemlerinden gelen yansımaların şiddetleri de birbirine yakınsa, bunlar aynı düzlemlerden gelen yansımalar olarak kabul edilir ve ortalamaları alınır. Buna **Friedel yasası** denir<sup>(19)</sup>.

Bu durumda atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (2.5.2.3.1)$$

$f$  : Atomik saçılma faktörü,

$f_0$  : Normal atomik saçılma faktörü,

$f'$  : Anormal atomik saçılma faktörü (gerçek kısım),

$f''$  : Anormal atomik saçılma faktörü (sanal kısım).

şeklinde gerçek ve sanal kısımlar ayrılabilir.(2.5.2.3.1) Denkleminden de görüleceği gibi faz kaymalarının fazla olduğu durumlarda atomik saçılma

faktörünün değeri değişmekte ve simetri merkezi olmayan uzay grubuna sahip kristallerde  $(hkl)$  ve  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  yansımalarının şiddetleri çok farklı olabilmektedir. Bu yüzden kullanılan X-Işınının dalga boyu kristal içindeki atomların soğurma aralığına düşmemelidir. Faz farkının fazla olduğu yansımalarda ve simetri merkezi olmayan uzay gruplarında anormal saçılma daha fazla olmaktadır. Bu nedenle, anormal saçılma etkisi göz önüne alınmalıdır<sup>(19)</sup>.

## 2.6. X-IŞINI KIRINIM ŞİDDET VERİLERİ YARDIMI İLE KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

### 2.6.1. Faz Sorunu ve Yapı Çözümü

DeneySEL olarak  $I_{hkl}$  şiddet verileri doğrudan ölçülebilir ancak, toplanan yansımalar içindeki her yansımaya ait faz değerleri doğrudan belirlenemez. Ölçülen bu şiddet verileri üzerinde fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörleri elde edilir.

Yapı faktörleri önceden bilinirse ve, fazlar da doğrudan yöntemler aracılığı ile hesaplanırsa, birim hücredeki elektron yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.6.1.1)$$

Bu eşitliğe göre,  $\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğu;  $|F_{hkl}|$  genliği,  $h, k, l$  birim hücre içerisindeki düzlemleri belirleyen değerlerdir. Elektron yoğunluğu,

belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formulu, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuş yansılardan hesaplanabilir. Bu fonksiyonun maksimum olduğu yerler bize atomların koordinatlarını verir.

$\rho(x, y, z)$  elektron yoğunluğunu, Fourier toplamları ile gösterebilmek için,  $|F_{hkl}|$  ve  $\phi_{hkl}$  değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak bu verilerle, 'örnek elektron yoğunluğu' değerleri hesaplanabilir. Oysa, X-Işını kırınım yöntemi ile deneysel olarak elde edilebilen veriler,  $I_{hkl}$ , dolayısıyla  $|F_{hkl}|^2$  değerleridir. Yani eşitlikten elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için,  $\phi_{hkl}$  faz bilgisi eksik kalmaktadır. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin, bazı yollardan türetilmeleri gerekmektedir. Kristallografide bu problem 'faz sorunu' olarak bilinir. Yapı çözümü için başka yöntemler de vardır. Örneğin ağır atom modeli, Patterson fonksiyonları vs. eğer yapı faktörlerinin genlikleri gibi fazlar da deneysel olarak elde edilebilseydi, yapı ne kadar karmaşık olursa olsun kristal yapı analizi çok basit olacaktı. Bu nedenle, bu sorunun çözümünü temel alan, pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi ve en sık kullanılan doğrudan yöntemlerdir.

## 2.6.2. Eşitsizlikler

### 2.6.2.1. Birimsel Yapı Faktörü

Harker ve Kasper, Cauchy-Schwartz

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left( \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right)$$

$$\left| \int fg d\tau \right|^2 \leq \left( \int |f|^2 d\tau \right) \left( \int |g|^2 d\tau \right)$$

eşitsizliklerinden yararlanarak, simetrik kristallerde yapı faktörlerinin genlikleri ve fazları arasında bir ilişki kurarak bilinmeyen fazların işaretlerini araştırmışlardır.

Yapı faktörü, denklem (2.6.1.1) ile verilen elektron yoğunluğu fonksiyonunun ters Fourier dönüşümü olduğundan şu şekilde yazılabilir:

$$F_{hkl} = \frac{V}{abc} \iiint \rho(XYZ) e^{2\pi i \left( h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right)} dXdYdZ$$

Burada,  $\frac{X}{a} = x, \frac{Y}{b} = y, \frac{Z}{c} = z$  kesirsel koordinatlar kullanırsa yapı faktörünü;

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i (hx+ky+lz)} dx dy dz$$

şeklinde bulabiliriz. Bu ifadeye Schwartz eşitsizliğini uygulamak için;

$$f = (V\rho(xyz))^{\frac{1}{2}}$$

$$g = (V\rho(xyz))^{\frac{1}{2}} e^{2\pi i (hx+ky+lz)}$$

$$d\tau = dx dy dz$$



dönüşümlerini yaparak,

Schwartz eşitsizliğini uygularsak;

$$|F_{hkl}|^2 \leq V^2 \left[ \iiint \rho(xyz) dx dy dz \right] \left[ \iiint \rho(xyz) \left| e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right|^2 dx dy dz \right]$$
$$|e^{ix}|^2 = 1$$

olduğundan,

$$|F_{hkl}|^2 \leq V^2 \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz \right]^2 \quad (2.6.1.2)$$

olarak yazabiliriz.

$V dx dy dz$  çarpımı,  $xyz$  koordinat sisteminin hacim elemanı olduğundan,

$$V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz = F_{000} = Z$$

bulunur.

Bu nedenle, (2.6.1.2) eşitsizliği,

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2$$

şekline dönüşür. Burada,  $Z$ , birim hücredeki toplam elektron sayısıdır.

Bu eşitliğe göre, hiçbir yapı faktörünün genliği birim hücredeki elektron sayısından büyük olamaz. Genlikleri daha uygun kullanmak için maksimum değeri 1 olacak şekilde normalize edersek,

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (2.6.1.3)$$

birimsel yapı faktörünü elde ederiz. Denklem (2.6.1.3) bu durumda

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq 1$$

şekline gelir.

Birimsel yapı faktörünün Fourier gösterimi ise;

$$\hat{U}_{hkl} = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz$$

olarak yazılabilir<sup>(20)</sup>.

### 2.6.2.2. Simetrinin Etkisi

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq 1 \text{ ifadesi bize } hkl \text{ düzlemine ait } \phi_{hkl} \text{ fazı hakkında bilgi vermez.}$$

Ancak kristal simetri elemanlarına sahipse, Schwartz eşitsizliğinden fazlar hakkında bilgi elde edebiliriz<sup>(21)</sup>.

Kristalde simetri merkezi varsa;

$$\hat{U}_{hkl} = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cos 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \quad (2.6.2.2.1)$$

şeklinde olur ve bunu Schwartz eşitsizliğinde;

$$f = \left( \frac{V}{Z} \rho(xyz) \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$g = \left( \frac{V}{Z} \rho(xyz) \right)^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$d\tau = dx dy dz$$

alıp, yerine yazarsak

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq \left[ \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz \right] \left[ \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cos^2 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \right] \quad (2.6.2.2.2)$$

elde edilir.

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$$

bağıntısı denklem ( 2.6.2.2.2)' de kullanılırsa;

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq \left[ \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz \right]^2 + \frac{V}{2Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cos 2\pi(2hx + 2hy + 2lz) dx dy dz$$

Burada, denklem (2.4) kullanılırsa şu sonuç elde edilir;

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{U}_{2h,2k,2l} \quad (2.6.2.2.3)$$

Elde edilen eşitsizlik, fazların belirlenmesi için kullanılır. Örnek olarak

Denklem (2.6.2.2.3)'da bir hkl yansıması için  $\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2$  belirlenmiş olsun. Burada,

$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \geq \frac{1}{2}$  ise (2.6.2.2.3) eşitsizliğinin sağlanması için  $\hat{U}_{2h,2k,2l}$  'nin işaretinin

artması gerekmektedir. Fazların yapı faktörüne katması  $e^{i\phi}$  şeklinde olduğundan, bu fazlar yapı faktörünün yalnızca işaretini değiştirir. Bu da simetri merkezine sahip kristaller için fazın 0 olmasına karşılık gelir.  $U_{hkl}$  'nin değeri 0.5'ten küçükse  $\hat{U}_{2h,2k,2l}$  hem artı hem de eksi olabileceğinden faz hakkında bir yorum yapılamaz.

### 2.6.2.3. Atomik Saçılma Faktörünün Etkisi

Harker-Kasper eşitsizliklerinin kullanımındaki zorluklardan birisi,

atomik saçılma faktörünün  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ile azalması, dolayısıyla ile yansıma

genliklerinin  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  ile azalmasıdır. Bu problemi çözebilmek için  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ , dan bağımsız,

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_j f_j} \quad (2.6.2.3.1)$$

normalize edilmiş birimsel yapı faktörleri tanımlanmıştır. Bir atoma ait atomik saçılma faktörünün  $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ 'da bire normalize edilmiş  $\hat{f}$  ile gösterilen birimsel atomik saçılma faktörü cinsinden,

$$f_j = z_j \hat{f}$$

şeklinde yazabiliriz.

Bu eşitliği denklem (2.7)'de yerine yazarsak;

$$U_{hkl} = \frac{\hat{f} \sum_{j=1}^N z_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}}{\hat{f} \sum_{j=1}^N z_j}$$

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N \frac{z_j}{z} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad \text{ve} \quad n_j = \frac{z_j}{z}$$

olarak alınırsa;

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

bulunur. Burada;

$n_j$ : birim hücredeki j'inci atoma ait elektronların katkısıdır.

Bu tanımladığımız normalize birimsel yapı faktörü elektronların, atomların merkezinde toplandığı gerçek olmayan bir kristalden elde edilen

yapı faktörlerine dönüştürülmesi anlamına gelir. Burada yapılan yaklaşım gerçek olmayan ama eşitsizlikleri kuvvetlendiren bir yaklaşımdır<sup>(21)</sup>.

Cauchy eşitsizliği uygulandığında;

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N n_j \right) \left( \sum_{j=1}^N n_j |e^{2\pi i(hx+ky+lz)}|^2 \right)$$

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1$$

olduğundan,

$$|U_{hkl}|^2 \leq 1$$

sonucu elde edilir.Yapı faktörleri arasındaki eşitsizlikler normalize birimsel yapı faktörleri için geçerlidir.

#### 2.6.2.4. Tek İndisli Fazların Bulunması için Türetilen Eşitsizlikler

Buraya kadar bulunan eşitsizliklerden Miller indisleri çift olan yansımaların fazları bulunmuştur<sup>(21)</sup>. Miller indisleri tek olan yansımaların fazlarını bulabilmek için iki yansımanın birimsel yapı faktörlerinin toplamı alınarak Cauchy eşitsizliği uygulanır.

$Hx = hx + ky + lz$  gösterimi ile

$$U_H = \sum_j n_j \cos 2\pi Hx, U'_H = \sum_j n_j \cos 2\pi H'x$$

$$\begin{aligned} U_H + U'_H &= \sum_j n_j \cos 2\pi Hx + \sum_j n_j \cos 2\pi H'x \\ &= \sum_j 2n_j \cos \frac{2\pi(H + H')x}{2} \cdot \cos \frac{2\pi(H - H')x}{2} \end{aligned}$$

$$= \sum_j 2n_j \left( \frac{1 + \cos 2\pi(H + H')x}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1 + \cos 2\pi(H - H')x}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$U_H + U_{H'} = \sum_j (n_j + n_j \cos 2\pi(H + H')x)^{\frac{1}{2}} (n_j + n_j \cos 2\pi(H - H')x)^{\frac{1}{2}}$$

eşitliğini bulup, Cauchy eşitsizliği uygulandığı zaman;

$$|U_H + U_{H'}|^2 \leq \left\{ \sum_j [n_j + n_j \cos 2\pi(H + H')x] \right\} \left\{ \sum_j [n_j + n_j \cos 2\pi(H - H')x] \right\}$$

bulunur.

$$\sum_j n_j = 1$$

eşitliğinden de yararlanarak son olarak,

$$|U_H + U_{H'}|^2 \leq (1 + U_{H+H'}) (1 + U_{H-H'})$$

sonucu ile tek indisli fazlarında bulunabileceği gösterilmiştir. Miller indisli tek ve çift olan iki yansımanın toplamından yararlanarak Miller indisleri tek olan bir yansımanın fazını bu şekilde bulabiliriz<sup>(21)</sup>.

### 2.6.3. Yapı Değişmezleri ve Yapı yarı Değişmezleri

#### 2.6.3.1. Yapı Değişmezleri

Doğrudan yöntemlerin amacı, gözlenen genliklerden fazların elde edilmesidir. Deneysel olarak elde edilen genlikler, seçilen başlangıç noktasına göre fazlar değişebilir. Bazı fazların çizgisel birleşimleri, başlangıç noktasının ötelenmesinden bağımsızdır. İşte başlangıç ötelemelerine bağlı olmayan ve sadece kristal yapıya bağlı olan bu faz bileşimlerine yapı değişmezleri denir<sup>(22)</sup>.

$$h_1 + h_2 + \dots + h_m = 0 \quad (2.6.2.3.2)$$

koşulu sağlandığında;

$$F_{h_1} \cdot F_{h_2} \dots F_{h_m} = |F_{h_1} \cdot F_{h_2} \dots F_{h_m}| e^{i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \dots + \phi_{h_m})}$$

şeklindeki çarpım bir yapı değişmezdir. Seçilen bir başlangıç noktasına göre

yapı faktörü,  $\vec{h} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$  olmak üzere,

$$F_h = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \cdot \rho_j}$$

olsun. Başlangıç noktasına  $\rho$  kadar ötelenğinde, bütün atomların koordinatları,

$$\rho'_j = \rho_j - \rho$$

olur ve yeni yapı faktörü,

$$F_{h'} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h (\rho_j - \rho)} = F_h e^{-2\pi i h \cdot \rho}$$

olarak bulunur.

Bu sonucu  $F_{h'_1} F_{h'_2} \dots F_{h'_m}$  çarpımında kullanırsak;

$$F_{h'_1} F_{h'_2} \dots F_{h'_m} = (F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m}) e^{i\Delta\phi}$$

bulunur. Burada;

$$\Delta\phi = -2\pi r \sum_{i=1}^m h_i$$

şeklindedir.

Eski başlangıç noktasına göre m tane yapı faktörünün çarpımı olan,

$$F_{h_1} \cdot F_{h_2} \dots F_{h_m}$$

çarpımı ile başlangıcın  $\rho$  kadar ötelenmesinden sonra elde edilen

$$F_{h_1'} F_{h_2'} \dots F_{h_m'}$$

çarpımının eşit olması için;

$$\Delta\phi = 0$$

olması gerekir. Bu ise daha önce denklem (2.6.2.3.2)' de belirtildiği gibi,

$$\sum_{i=1}^m \rho_{h_i} = 0$$

olması ile sağlanır.

Bu sonuca göre Miller indisleri toplamı sıfır olan m tane fazın çarpımı şeklindeki terimler, başlangıç noktasının ötelenmesinden etkilenmedikleri için yapı değişmezi olurlar.

Miller indisleri toplamı sıfır olan  $-h, k$  ve  $h-k$  düzlemlerine ait yapı faktörlerinin çarpımı,

$$F_{\bar{h}} F_k F_{h-k} = \left| F_{\bar{h}} F_k F_{h-k} \right| e^{i(\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_{h-k})} \quad (2.6.2.3.3)$$

şeklindedir ve buradan *triplet değişmezi* olarak bilinen,

$$\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_{h-k} = 0 \quad (2.6.2.3.4)$$

bağıntısını elde ederiz.

Benzer şekilde *kuartet değişmezi* denilen ,

$$\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_l + \phi_{h-k-l} = 0$$

eşitliği çıkarılabilir. Faz sayısını artırmakla benzer diğer bağıntılar da türetilebilir.



### 2.6.3.2. Yapı Yarıdeğişmezleri

Başlangıç noktasının seçiminden bağımsız olarak ancak başlangıç ötelemelerinden etkilenen faz bileşimlerine yapı yarı değişmezleri denir<sup>(22)</sup>. Yapı yarı değişmezlerinin temel bir özelliği, yapı değişmezlerine dönüştürülebilmeleridir. Herhangi bir uzay konumunda  $\varphi_H$  fazı bir yapı değişmezi olsun.  $F_0$  konumundaki simetri merkezi,

$$F_0' = R F_0 + T$$

olarak ötelendiğinde;

$$H - h + hr = 0$$

şeklinde öyle bir h yansıması bulunabilir ki;

$$\phi = \varphi_H - \varphi_h + \varphi_{hR} \quad (2.6.3.2.1)$$

fazı yapı değişmezi olur.

Ötelemekten dolayı oluşan,

$$\varphi_{hR} = \varphi_h - 2\pi hT$$

büyüklüğü denklem (2.6.2.3.2)'de yerine konulursa;

$$\phi = \varphi_H - 2\pi hT$$

yapı değişmezi elde edilir<sup>(35)</sup>.

Burada,  $\varphi_H$  ve T başlangıçın seçimine bağlı olduğu halde  $\phi$  başlangıçın seçiminden bağımsızdır.

## 2.6.4. Yapı Arıtım Yöntemleri

### 2.6.4.1. Fark Fourier Yöntemleri

Arıtım işlemi için en yaygın kulanıma sahip '*en küçük kareler*' yönteminden başka *Fourier sentezi* de bu amaçla kullanılmaktadır.

Arıtım işleminde, hidrojen atomu dışında, konumları belirlenemeyen atomlar varsa, öncelikle bu atomlar belirlenmeye çalışılır. Bu atomların konumları belirlendikten sonra yapı arıtılır. Daha sonra hidrojen atomlarının konumları belirlenerek tekrar arıtım işlemi uygulanır. Yapı çözümünde doğrudan bulunamayan, hidrojen atomları gibi atomların konumlarını belirlemede  $\Delta F$ , '*Fark Fourier*' sentezi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde, gerçek yapı ile örnek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir. Bu incelemenin yapılabilmesi için Fark Fourier haritası oluşturulur. Örnek yapı, gerçek yapı ile tamamen uyum içinde ise  $\Delta F$  haritasında hiç bir pik gözlenmeyecektir. Ancak, bazı pikler bulunursa, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların varlığından şüphe edilir. Bu pikler incelenerek, yapıda olmasın mümkün olan atomların konumları belirlenebilir. Ayrıca bu yöntemle yaklaşık konumları belirlenen atomlar için arıtım işlemi de yapılabilir.

Hafif atomların bulunması için, kristal yapının doğrudan elektron yoğunluğu haritasını veren üç boyutlu Fark Fourier Sentezi yapılır. Simetri merkezi olmayan bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_{hes}(hkl)| \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

gözlener elektron yoğunluğu;

$$\rho_{goz}(r) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_{goz}(hkl)| \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

bağıntılıyla verilir. Burada  $x,y,z$  kesirsel koordinatlarđ göstermektedir ve  $V$  ise birim hücrenin hacmidir.

Gözlener ve hesaplanan yapı sabitleri arasındaki fark,

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} [F_{goz}(hkl) - F_{hes}(hkl)] \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

şeklinde verilir. Bu eşitlik kullanılarak oluşturulan yoğunluk dağılımı haritasına Fark Fourier Sentezi denir.  $F_{hes}$ , gerçekte atomların bulunduğu yerde değerlere sahip ve  $F_{goz}$  ise tasarlanan yapı modelindeki atomların bulunduğu yerlerdeki değerlere sahiptir. Tasarlanan yapı modelindeki atom gerçek yapıdaki ile çakışıyor ise,  $\Delta F = F_{goz} - F_{hes}$ 'nin katsayısı olarak alındığı Fourier sentezinde tepeleri kaybolur. Bu işlemlerde  $\Delta F$ 'ye  $F_{hes}$ 'nin fazı verilir. Kristal yapıda mevcut bazı atomlar  $\rho_{hes}$  sentezinde ortaya çıkarlar ve atomik koordinatları doğrudan doğruya Fourier haritalarından elde edilebilir.

#### 2.6.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Deneysel verilere ilişkin en uygun modeli belirleme de yaygın olarak kullanılan en küçük kareler yönteminden, kristalografide de arıtma işlemi sırasında yararlanır. Böylesi bir arıtma işlemi, yapı arıtma programları olan sözgelimi SHELXL-97<sup>(2)</sup> ve teXsan<sup>(23)</sup> gibi bilgisayar programları kullanılarak yapılır.

Bir kristal yapı analizi çalışmasında, ilk aşamada, moleküler yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapı ile gerçek yapının biribiri ile uyuşumu, çalışmanın doğruluğunu gösterir. Bu durumda, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörü genlikleri ile gerçek yapıya karşılık gelen gözlenen yapı faktörü genliklerinin, mümkün olan en iyi uyumu göstermesi gerekir. Bu durumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılmaları yoluna gidilir. Yapı çözümünde bu aşama 'artım' aşaması olarak bilinir.

En küçük kareler yönteminde önerilen yapının  $F_{hes}$  değerleri ile gerçek yapının  $F_{goz}$  değerleri arasındaki farkı belirleyen fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyon değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. Ancak, yapı faktörü fonksiyonu çizgisel olmadığı için çizgisel hale şu şekilde getirilir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

En küçük kareler yöntemini kullanarak yürütülen bir arıtma işleminde;

- Atomik koordinatlar,
- Isısal titreşim genlikleri,
- Atomların işgal parametreleri
- Sönüm faktörü, skala faktörü, artılabilir.

DeneySEL nedenlerden dolayı gözlenen bazı veriler diğerlerine göre daha güvenilirdir. Örnek olarak, herhangi bir hkl düzleminden yansıyan X-ışını şiddeti, farklı bir hkl düzlemine geldiğimizde (soğurmadan dolayı)

değişecektir. Bu durumda, gözlenen her değer için bir  $\{w_j\}$  ağırlık fonksiyonu ya da parametresi verilebilir; böylece,

$$F_c = \sum_{r=1}^n f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

olur. Buradaki denklem,  $f_r$  atomik saçılma faktörü,  $(hkl)$  Miller indislerinin tanımladığı düzlem,  $\{x_r, y_r, z_r\}$  atomik koordinatlar olan çizgisel olmayan bir denklemdir. Bu denklemi çizgisel denklem haline şu şekilde getiririz<sup>(22)</sup>;

$$\Delta F = F_0 - F_c = \sum_{r=1}^n \left( \varepsilon_{x_r} \frac{\partial F_c}{\partial x_r} + \varepsilon_{y_r} \frac{\partial F_c}{\partial y_r} + \varepsilon_{z_r} \frac{\partial F_c}{\partial z_r} \right)$$

Elde edilen denklemi minimum yapabilmek için denklemdeki bilinmeyenleri ( $\varepsilon$ ) bulmak gerekir;

$$\varepsilon_{x_r} = \frac{\sum_j w_j \left( \frac{\partial F_{c_j}}{\partial x_r} \right) \Delta F_j}{\sum_j w_j \left( \frac{\partial F_{c_j}}{\partial x_r} \right)^2}$$

denklemi ile verilir. Denklemdeki  $w_j$  değerleri gözlenen yapı faktörlerinin  $F_0$  duyarlılığını belirleyen ağırlık fonksiyonudur. İşleme yeni  $F_c$  değerini kullanarak devam edilir. Böylece yeni atom koordinatı  $x_r + \varepsilon_r$  olarak hesaplanır.

Burada kullanılan ağırlık fonksiyonu;

$$w = \frac{1}{\sigma(F_0)}$$

şeklindedir.

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o| - |kF_c|)^2$$

Her bir parametre için  $D$  minimize edilerek, yani;

$$\sum w \left( |F_o| - |kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)| \right) \frac{\partial |kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)|}{\partial p_j} = 0; \quad j=1,2,\dots,n$$

Bu çizgisel olmayan denklemleri çözmek için Taylor açılımı yapılır ve ilk iki terim alınır<sup>(22)</sup>.

$$|kF_c(p_1, p_2, \dots, p_n)| = |kF_c(a_1, a_2, \dots, a_n)| + \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_1} \Delta p_1 + \dots + \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_n} \Delta p_n$$

Burada  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$  ler skala faktörü, atomik koordinatlar veya ırsal parametreler olabilir.  $\Delta p_j = p_j - a_j$

Buradan;

$$\sum_{hkl} w_{hkl} \left( |F_o| - |kF_c(a_1, a_2, \dots, a_n)| - \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_1} \Delta p_1 - \dots - \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_n} \Delta p_n \right) \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_j} = 0 \quad ;j=1,2,\dots,n$$

$$\sum_{hkl} w_{hkl} \left( \Delta F - \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_1} \Delta p_1 - \dots - \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_n} \Delta p_n \right) \frac{\partial |kF_c|}{\partial p_j} = 0 \quad ;j=1,2,3,\dots,n$$

$$\sum_{r=1}^N w_r \left( \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1} \right)^2 \Delta p_1 + \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \Delta p_2 + \dots$$

$$+ \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \Delta p_n = \sum_{r=1}^m w_r \Delta F_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1}$$

$$\sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1} \Delta p_1 + \sum_{r=1}^m \left( \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \right)^2 \Delta p_2 + \dots$$

$$\dots + \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_n} \Delta p_n = \sum_{r=1}^m w_r \Delta F_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2}$$

⋮

$$\begin{aligned}
& \vdots \\
& \vdots \\
& \vdots \\
& \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_n} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_1} \Delta p_1 + \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_n} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_2} \Delta p_2 + \dots \\
& \dots + \sum_{r=1}^m w_r \left( \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_n} \right)^2 \Delta p_n = \sum_{r=1}^m w_r \Delta F_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_n}
\end{aligned}$$

Bu denklemleri daha açık bir olarak şu şekilde yazabiliriz<sup>(22)</sup>;

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = v_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = v_2$$

•  
•  
•

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = v_n$$

Burada;

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |F_{c,r}|}{\partial p_i} \frac{\partial |F_{c,r}|}{\partial p_j}$$

$$x_i = \Delta P_j$$

$$v_i = \sum_{r=1}^m w_r (\Delta F_r) \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial p_i}$$

şeklindedir.

Buradaki denklemler matris formunda şu şekilde yazılabilir;

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdot & \cdot & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n \end{bmatrix}$$

Yukardaki matrisden görüldüğü gibi,  $a_{ij}$  elemanlarından oluşan matris simetrik ( $a_{ij}=a_{ji}$ ) ve kare matrisdir ve matris gösterimi ile

$$Ax=V$$

elde edilir.

Bulunması istenilen değerler,  $x$  değerleri, dolayısıyla  $p$  değerleri olduğu için,

$$A^{-1}Ax = A^{-1}v$$

$$x = A^{-1}v$$

işlemi bizi sonuca götürür.  $A^{-1}$  matrisi,  $A$  matrisinin özelliklerine sahiptir. Bilgisayar programlarında, bu yöntem kullanıldığında, matris hesabı uzun olur. Bu sorunların önüne geçebilmek için,  $A^{-1}$  matrisinin diyagonal terimlerin dışında kalan eleman değerleri, diyagonal terimlere göre ihmal edilebildiğinde '*diyagonal en küçük kareler teorisi*' yaklaşımı yapılır.

Bunun dışında bir başka yaklaşım yöntemi olarak, '*blok diyagonal en küçük kareler teorisi*' de kullanılmaktadır. Bu yöntemde, aynı atoma ait skala, sıcaklık ve konum parametrelerini kapsayan diyagonal bloklar hesaplama işlemine katılır. Matris bloklar, dışında kalan elemanların değeri sıfır alınır ve işleme konulmaz.

Sonucun güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü



olan  $R$  residü değerleri hesaplanır. X-ışını kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirlenen residü değerleri;

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$R_w = \frac{\sum (w_{hkl})^{1/2} |F_o| - |F_c|}{\sum (w_{hkl})^{1/2} |F_o|}$$

şeklinde tanımlanır.

## 2.7. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Tek kristal yapı analizi, numune kristalin tek kristal difraktometreye yerleştirilip, kırınım şiddet verilerinin toplanması ile başlar. Kristal yapı analizi temel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. İlki; kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanlar SHELXS-97<sup>(1)</sup> ve SHELXL-97<sup>(2)</sup> 'dir. Diğer temel kristal yapı analizi programlarında olduğu gibi, bu programlar da kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, matematiksel yaklaşımlarla, kristal yapıyı çözüp, arıtımını sağlar.

### 2.7.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları

Kristal yapı çözümlerinde kullanılan çeşitli programlar gibi, SHELXS-97<sup>(1)</sup> programı tek kristal difraktometre sonuçlarını kullanarak, kristal yapıyı doğrudan veya Patterson yöntemleriyle çözer, Fortran-77

programlama dilinde yazılmış SHELXL-97<sup>(2)</sup> programı ise SHELXS-97<sup>(1)</sup> programından elde edilen atomik parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arar. Bu programların çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren 'hkl' uzantılı bir dosya (isim.hkl) ile komut deyimlerini içeren 'ins' uzantılı bir dosya (isim.ins) gerekmektedir .

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

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97<sup>(1)</sup> program parçası, birim hücrelerinde maksimum 200 atom bulunduran yapılar için kullanılır. Kristal yapı çözümünde en çok kullanılan "Patterson Tekniği" ve "Doğrudan Yöntemler" SHELXS-97<sup>(1)</sup> yapı çözümünün temelini oluşturur. Patterson Tekniği genellikle içerisinde en az bir ağır atomdan oluşan yapılarda kullanılmaktadır<sup>(24,25)</sup> .

SHELXS-97<sup>(1)</sup> programının çalıştırılması için, aşağıda detaylı olarak verilmiş olan komutların bazılarından oluşan ve dosya ismi uzantısı INS olan bir metin dosyası ile içeriği aşağıda verilmiş olan HKL uzantılı dosyaya ihtiyaç duyulmaktadır.

SHELXS-97<sup>(1)</sup> programının çalıştırılması için komut satırına

**SHELXS dosyaismi**

yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır.

Bu komut, “*dosyaismi.HKL*” dosyasının içerisindeki yansıma verilerini kullanarak, “*dosyaismi.INS*” dosyasında bulunan kristal verileri ve komutlar doğrultusunda kristal yapı çözümünü gerçekleştirir. Şimdi bu dosyaların içeriklerini ve örneklerini açıklayalım.

#### 2.7.1.1.1. “*Dosyaismi.HKL*” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapı analizinde yapı çözümü öncesi elde edilen parametreler tek kristal difraktometresinde toplanan yansıma verilerinin içinde toplanacağı “*dosyaismi.HKL*” isimli dosyaya kaydedilir

Bu dosya içerisinde; sırasıyla  $h$ ,  $k$  ve  $l$  indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti ( $F$ ) ve bu yansıma şiddetinin standart sapması ( $\sigma(F)$ ) bulunmaktadır (Çizelge 2.20).

Çizelge 2.20. “*dosyaismi.HKL*” Dosya İçeriği.

$h$	$k$	$l$	$F$	$\sigma F$
1	-1	1	2632.24	10.11
1	2	0	982.13	10.65
1	-2	0	675.23	4.34
1	0	1	986.29	3.22
0	-1	0	178.11	1.49
0	1	0	213.64	2.61
			.	
			.	
			.	

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

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

SHELXS-97 ile yapı çözümleri ve SHELXL-97 ile yapı refinmanı esnasında kullanılan “***dosyaismi.INS***” dosyası içerisinde yapı çözümleri ve refinmanı için kullanılan değişik komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97 ile kristal yapı çözümleri sırasında kullanılan ve “***dosyaismi.INS***” dosyası içerisinde bulunan komutlar şunlardır;

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

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

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

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

N= 1 için Basit Yapı ( P tipi )

N= 2 için Hacim Merkezli Yapı ( I Tipi )

N= 3 için Rombohedral Yapı

N= 4 için Yüzey Merkezli Yapı ( F tipi )

N = 5 için A Yüzey Merkezli Yapı

N = 6 için B Yüzey Merkezli Yapı

N = 7 için C Yüzey Merkezli Yapı

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

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

\* **SFAC [ Elementler ]**: Kristal yapı içerisinde bulunan atomların çeşitleri belirtilir. Periyodik cetvelde bulunan ilk 94 atom tanımlıdır. Organik yapılar için SFAC karakteri C ve H olmalıdır.

\* **UNIT [ Sayılar ]**: SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede buldukları sayı (yani Z değeri ile ) ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.

\* **TREF**: Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.

\* **PATT**: Yapı çözümünde kullanılacak olan metodlardan bir tanesi olan Patterson metodunu (ağır atomlar için kullanılan) uygulamaktadır.

\* **HKLF [ 4 veya 3 ]**: X-Işınları tek kristal difraktometresinden elde edilen yansıma şiddetinin  $F^2$  veya F olarak seçilmesini sağlar.  $F^2$ , yansıma şiddetinin karesidir ve "HKLF 4" komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen – (negatif) değer alabilir, "HKLF 3" komutu ile ifade edilir.

\* **END**: Komutlardan oluşan kısmın sona erdiğini ifade eder.

Çizelge 2.21. SHELXS çalıştırılmadan önce, “**dosyaismi.INS**” içeriği

```
TITL *** IZ1 ***
CELL 0.71069 11.8926 10.6567 12.2207 90.000 106.623 90.000
ZERR 8 0.0017 0.0009 0.0012 0.0 0.0085 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC NA B O H
UNIT 16 16 72 80
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

Çizelge 2.21'deki komutlardan oluşan “**dosyaismi.INS**” dosyası, içerisinde “**dosyaismi.HKL**” , **SHELXS.EXE** ve **SHELXL.EXE** dosyaları da bulunan bir dizin içerisinde ;

**SHELXS dosyaismi**

satır komut olarak yazılarak yapı çözme programı ENTER veya RETURN tuşuna basılarak başlatılır. Bu komut çalıştırdıktan sonra, içerikleri aşağıda detaylı olarak verilen “**dosyaismi.RES**” ve “**dosyaismi.LST**” dosyaları çıktı olarak elde edilir. Elde edilen bu dosyalardan “**dosyaismi.RES**” dosyasında, komutların yanı sıra, sırasıyla, atom cinsi, SFAC sıra numarası, x, y ve z koordinatları, konum işgal parametresi (sof) ve U11, U22, U33, U23, U13 ve U12 atomik ısısal koordinat değerleri bulunmaktadır (Çizelge 2.22) .

Çizelge 2.22. SHELXS-97 Sonrası “*dosyaismi.RES*” İçeriği

```
TITL *** IZ1 ***
CELL 0.71069 11.8926 10.6567 12.2207 90.000 106.623 90.000
ZERR 8 0.0017 0.0009 0.0012 0.0 0.0085 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC NA B O H
UNIT 16 16 72 80
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 1.82423
NA1 1 0.000000 0.152892 0.250000 10.50000 0.04627
NA2 1 0.000000 0.000000 0.000000 10.50000 0.04407
O8 3 0.019484 -0.434726 0.123567 11.00000 0.03723
O9 3 0.000000 -0.267536 0.250000 10.50000 0.03389
O7 3 0.154878 -0.419676 0.315172 11.00000 0.03740
O1 3 -0.338037 0.228959 0.168342 11.00000 0.04138
O2 3 0.124044 0.154317 0.449089 11.00000 0.04729
O3 3 -0.162610 -0.516440 0.010756 11.00000 0.04501
O4 3 0.123682 -0.000217 0.195948 11.00000 0.04606
O5 3 0.117956 0.294823 0.171655 11.00000 0.05256
O6 3 -0.119956 0.165840 0.538154 11.00000 0.05063
B1 2 -0.415055 0.154466 0.214026 11.00000 0.03366
B2 2 -0.098421 -0.457233 0.108474 11.00000 0.03549
HKLF 4

REM IZ1
REM R1 = 0.1653 for 2112 Fo > 4sig(Fo) and 0.2468 for all 4772 data
REM 46 parameters refined using 0 restraints

END
```

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

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

#### 2.7.1.2. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtım

Doğrudan yöntemler, bazı faz bağıntılarını yardımı ile, şiddet verilerinden 'doğrudan', matematiksel yollarla,  $\phi_{hkl}$  fazların hesaplamaya çalışır.

Özetle bu yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların, yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılarının sayısı ne kadar fazla olursa, sonuca o denli kolay ulaşılır. Daha sonraki adımda, birkaç uygun yansıma seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta, elde edilen faz bağıntılarını kullanarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Genelde, başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz kümesinin elde edilmesi sağlanabilir.

SHELXS-97<sup>(1)</sup> alt programı ile kristal yapı kabaca çözöldükten sonra, bu alt programın ürünleri olan “**dosyaismi.RES**” ve “**dosyaismi.LST**” dosyaları ve içerikleri kullanılarak kristal yapı arıtımına geçilir. SHELXL-97<sup>(2)</sup> alt programını çalıştırılmadan önce, “**dosyaismi.RES**” dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak “**dosyaismi1.INS**” gibi yeni bir isimli dosya oluşturulur (izelge 2.23) . SHELXS-97<sup>(1)</sup> 'de kullanılan komutlara ek olarak aşağıda detayları verilen bazı komutlar ile birlikte SHELXL-97<sup>(2)</sup> ile kristal yapı arıtımına geçilir. Kristal yapı arıtım esnasında SHELXL-97<sup>(2)</sup> alt programını kullanırken, her yeni **INS** uzantılı dosya isimi mutlaka **HKL** uzantılı



ve aynı isimli dosya ile beraber çalıştırılmaya dikkat edilmesi gerekir. Kristal yapı arıtımı sadece bir basamaktan oluşmaz. Her basamak sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-97<sup>(2)</sup> 'de kullanılan komutlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Bu komutlardan bazıları SHELXS-97<sup>(2)</sup> 'de açıklandığı için geriye kalan komutlar açıklanacaktır.

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

\* **PLAN [N]** : Bu komut, her basamak sonrası, elektron yoğunluklarına göre bir liste hazırlanmasını sağlar. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerlerine göre, daha önceki basamaklarda belirlenemeyen atomlar belirlenebilir. Bu elektron yoğunlukları Fourier metodu ile belirlenir. N sayısı, belirlenmiş olan elektron yoğunluklarının kaç tanesinin listeleneceğini gösterir.

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

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

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

- \* **PHAN** : Kaç tane faz seçileceğini gösterir. 10 döngü sonucunda seçtiği fazları arııp en uygun değerleri bulmaya çalışıyor.
- \* **MORE** : Fazla bilgilerinin çıktı dosyasına eklenmesini sağlar.
- \* **TIME** : İşin başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar

SHELXL-97<sup>(2)</sup> ile kristal yapı arıtımında, yukarıda belirtilen komutların yanısıra, kristal yapının özelliklerine bağlı olarak bazı özel komutlarda bulunmaktadır. Bu komutlar tez çalışması sırasında karşılaşıldığında detaylı olarak açıklanacaktır.

Çizelge 2.23. SHELXL ile başlangıç "**dosyaismi1.INS**" dosyası içeriği

```

TITL *** IZ1 ***
CELL 0.71069 11.8926 10.6567 12.2207 90.000 106.623 90.000
ZERR 8 0.0017 0.0009 0.0012 0.0 0.0085 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC NA B O H
UNIT 16 16 72 80

TEMP -50

L.S. 4
BOND
ANIS
EXTI
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 1.32702
NA1 1 0.000000 0.152014 0.250000 10.50000 0.03702
O7 3 0.018222 -0.435197 0.123176 11.00000 0.05368
NA2 1 0.000000 0.000000 0.000000 10.50000 0.03362
O8 3 0.000000 -0.267385 0.250000 10.50000 0.05096
O9 3 0.153644 -0.420963 0.314405 11.00000 0.05331
O1 3 -0.339831 0.229740 0.169145 11.00000 0.02889
O2 3 0.123733 0.153540 0.448829 11.00000 0.03621
O3 3 -0.163551 -0.516284 0.010534 11.00000 0.03782
O4 3 0.122391 -0.002371 0.195723 11.00000 0.03687
O5 3 0.115307 0.294718 0.169445 11.00000 0.04467
O6 3 -0.120586 0.164661 0.537032 11.00000 0.04315
B1 2 -0.4137 0.1557 0.2166 11.00000 0.05 9.15
B2 2 -0.0975 -0.4572 0.1085 11.00000 0.05 8.43
HKLF 4
END

```

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve bir sonraki basamakta

bu değerlere göre strateji incelenmeli veya uygun değerler elde edildiğinde ise yapı arıtımı sonlandırılmalıdır. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda açıklanmıştır.

### 1. Residüel İndeksler ve Uygunluk Değeri ( $R$ , $wR$ ve $GOOF$ ) :

$R$  ve  $wR$  en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtım› sonrasında elde edilen yapıyı, deneysel olarak X-Işını kırınım şiddet verileri ile elde edilen ve elektron yoğunluğu ile belirlenen yapıya olan uygunluğunu ifade ederler. Bu değerlerin ideal olarak 0,0 a eşit olması gerekmektedir. Fakat, hiçbir zaman deneysel çalışmalardan dolayı sıfır olamaz. Uluslararası ve kristalografi konulu bilimsel dergilerde, bu değerlerin kabul edilebilirlik değeri maksimum 10,0 dır. **GOOF** değeri, ingilizce “Goodness of Fit” ifadesinin kısaltımıdır ve “Uygunluk Kalitesi” olarak çevirilebilir. Kristal yapı arıtımı esnasında çalışılan her basamak sonrası, elde edilen yapının deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğu ile olan uyumunu gösteren başkaber değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olmas› istenilir<sup>(9)</sup>.

### 2. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri

Kristal yapı arıtım› esnasında her basamak sonrasında, “**dosyaismi.RES**” dosyas› içerisinde,  $Q$  ile ifade edilen ve elektron yoğunlukları verilen potansiyel atomların bir listesi bulunmaktadır. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerleri 0,9 ve çok yakın civarında olmalıdır. Bu değer, elektron yoğunluğunu verdiği için, bu değerin yüksek çıkması demek,

H (hidrojen) atomu dışında tanımlanmamış başka bir atomu belirtmektedir. Dolayısıyla ile verilen listede belirtilen elektron yoğunluğu değerleri yaklaşık olarak 0,9 civarında olmalıdır.

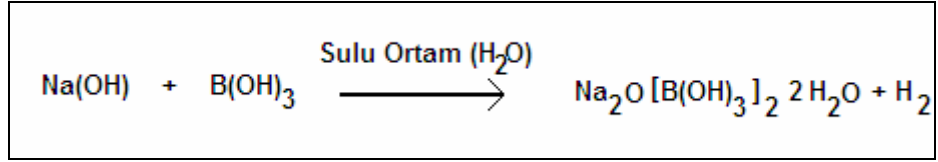
Her atomun bulunduğu çevreye bağlı olarak, ısıdan dolayı titreştiği bilinmektedir. Her atom kendine has olarak bu titreşimi gerçekleştirir. Kristal yapı artımı sırasında, özellikle yakın atom numarasına sahip atomlar, yapıda yanlış yerleştirilmiş ise, ona ait ısıl titreşimin diğerlerinden çok farklı olduğu görülebilir<sup>(9)</sup>.

Bu değerler, kristal yapı artımında her basamak sonrasında kontrol edilmelidir. Uygun değerler elde edildiğinde kristal yapı artımı sonlandırılabilir.

### 3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Bu tez çalışması sırasında kullanılan tek kristallerin hepsi Kırıkkale Üniversitesi Kimya Bölümü, Fizik Bölümü ve X-Işınları Laboratuvarlarında üretilmiş, RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi kullanılarak analizleri yapılmıştır.

#### 3.1. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ KRİSTALİNİN SENTEZİ



Şekil 3.1.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristali için Reaksiyon Şeması

Bu kristalin sentezi için, şekil 3.1’de gösterilen reaksiyon doğrultusunda, 0,05 mol – 2,01 gr. sodyum hidroksit (NaOH- [Merck]) ve 0,01 mol – 0,62 gr. borik asit ( $\text{B}(\text{OH})_3$  [Merck]), 10 ml. distile su içerisinde manyetik balık kullanılarak, manyetik karıştırıcı içerisinde 60 °C sıcaklığında 45 dakika karıştırılmıştır. Karışım kontrollü olarak pH değeri ölçülerek takip edilmiştir. Karışımın pH değeri 7,5 ile 9 arasında tutulmaya çalışılmıştır. Karıştırma işlemi başladığında Hidrojen gaz çıkışı gözlenmiştir. Aynı sıcaklık korunarak, 7 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlemler sonucu elde edilen katı madde su/aseton (1:3) ile tekrar çözülmüş ve faz farkı oluşturularak oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakılmıştır.

Kristallendirilmeye bırakıldıktan 4 gün sonra renksiz X-ışınları kristalografisine uygun prizmatik kristaller elde edilmiştir.

### **3.2. SENTEZLENEN $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ TEK KRİSTALİNİN X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİNDE İNCELENMESİ**

Bu tez çalışması esnasında, Bölüm 3.1’de detaylı olarak açıklandığı gibi sentezlenen bor içerikli tek kristalİN X-ışınları tek kristal difraktometresinde (RIGAKU AFC7S – Sealed Tube); ölçüm öncesi, ölçüm sırasındaki ve sonrasında yapı çözümü ve arıtımına geçmeden yapılan tüm aşamalar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

#### **3.2.1. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar**

##### *3.2.1.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar*

Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristali, X-ışınları difraktometresine yerleştirilmek için, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,4 mm x 0,4 mm x 0,5 mm boyutlarında, dikdörtgenler prizması şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kuruması beklenmiştir.

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

Deyatlı açıklamalar bölüm 2.3.3'de verilen, X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında<sup>(10)</sup> (RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] – CTR),  $[C_4O_7K_2H_5B]$  tek kristali için ayarlamalar aşağıdaki Çizelge 3.1'de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 3.1.  $Na_2O[B(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$  Kristali için Ayarlar

<b>Cihaz Üzerindeki Ayarlar</b>		
	Ayarlanan Değer	
X-Işınları Şiddet Seçimi	Akım (mA)	Gerilim (kV)
	38	48
X-Işınları Kaynak Seçimi	Molibden (Mo) ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ )	
Toplayıcı (kolimatör) Seçimi	0,7 mm	
<b>Veri Toplama Programındaki Ayarlar</b>		
	Ayarlanan Değer	
Tarama Açılar ve Limit Değerleri	$22.00 < 2\theta < 44.00$ $-20.00 < \chi < 70.00$ $-90.00 < \psi < 90.00$	
Veri Toplama Hızı	4 derece / dakika	
Omega ( $\omega$ ) Tarama Aralığı	0,49 – 0,56 aras	
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	25	

Hem numune kristal  $Na_2O[B(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$ , hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

### 3.2.1.2. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinden Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

Numune kristalin ölçümleri, RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometesi için yazılmış olan ve basamaklarının detaylı açıklamaları bölüm 2.4.4'de yapılan bilgisayar programı RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] - CTR ile yapılmıştır.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

#### 3.2.1.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen  $2\theta$  açısı için,  $22^\circ - 44^\circ$ ,  $\chi$  açısı için,  $-20^\circ - 70^\circ$ ,  $\Phi$  açısı için  $-90^\circ - 90^\circ$  aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 12 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indislenerek yönelim matrisi ve tahmini birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 13 yansıma da bulunarak, ortalama şiddet değeri  $16344 \text{ sayım}$  olan toplam 25 adet yansıma bulunmuştur (Çizelge 3.2).



Çizelge 3.2. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Tarama Basamağı

<b>Yönelim Matrisi:</b>								
	-0.0012520	-0.0251464	.0442606					
	.0019965	-0.0029805	-0.0057458					
	.0207901	-0.0157850	.0308463					
<b>Birim Hücre Parametreleri ve Hatalar (Å ve Å<sup>3</sup>):</b>								
<b>a:</b>	<b>11.8926</b>	<b>σa:</b>	<b>0, .0017</b>					
<b>b:</b>	<b>10.6567</b>	<b>σb:</b>	<b>0.0009</b>					
<b>c:</b>	<b>12.2207</b>	<b>σc:</b>	<b>0.0012</b>					
<b>α:</b>	<b>90.000</b>	<b>σα:</b>	<b>0.00</b>					
<b>β:</b>	<b>106.623</b>	<b>σβ:</b>	<b>0.009</b>					
<b>γ:</b>	<b>90.000</b>	<b>σγ:</b>	<b>0.00</b>					
<b>V(Hacim):</b>	<b>1489.09</b>	<b>σV:</b>	<b>0.28</b>					
	<b>2θ</b>	<b>ω</b>	<b>χ</b>	<b>Φ</b>	<b>Sayım</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
1:	5.230	2.405	-1.910	4.740	5172	.1279156	.0101343	-.0042791
2:	5.230	2.410	-.950	-81.440	5412	.0186529	-.1270077	-.0021286
3:	5.670	2.525	33.800	-4.500	14974	.1152396	-.0098249	.0774244
4:	8.370	4.080	-25.420	-31.240	79228	.1583874	-.0965142	-.0881499
5:	7.120	3.990	-.720	51.040	74130	.1088363	.1366792	-.0021956
6:	7.620	4.010	-1.990	-38.760	7848	.1461263	-.1164837	-.0064930
7:	8.400	4.105	13.530	-83.800	1877	.0213004	-.1992379	.0482163
8:	7.120	4.180	8.680	.720	1296	.1726835	.0040610	.0263683
9:	7.820	4.000	56.030	-16.280	16828	.1030030	-.0297672	.1591363
10:	6.800	3.980	28.440	-88.160	14116	.0064001	-.1466105	.0794747
11:	8.360	4.090	21.520	-45.440	75137	.1336565	-.1361844	.0752408
12:	10.350	5.700	-19.850	-78.580	19999	.0495475	-.2335405	-.0861825
13:	12.220	5.690	-17.640	-51.140	7132	.1773717	-.2236328	-.0907615
14:	12.790	5.765	-17.280	-16.140	3186	.2865120	-.0865019	-.0930962
15:	11.640	5.720	-18.510	8.700	4374	.2675503	.0404371	-.0905901
16:	12.930	5.775	48.940	-57.120	1449	.1097721	-.1768403	.2388921
17:	10.320	5.580	38.350	-52.660	28679	.1218571	-.1566702	.1570254
18:	11.630	5.730	33.400	26.860	1803	.2125319	.1071630	.1569453
19:	11.610	5.720	35.000	73.680	1774	.0659193	.2236321	.1632497
20:	10.350	5.565	16.710	-.320	20060	.2431001	.0003700	.0729780
21:	11.640	5.685	15.720	-84.620	4390	.0250845	-.2735298	.0773116
22:	11.380	5.590	.010	71.180	7055	.0904644	.2639242	.0000487
23:	11.380	5.585	-1.380	31.980	7191	.2368569	.1472869	-.0067192
24:	12.010	5.555	-2.180	-20.780	2763	.2742101	-.1065261	-.0111979
25:	12.010	5.575	-1.740	-55.440	2738	.1650961	-.2435729	-.0089386
Ortalama şiddet sayımı : 16344 sayım								

### 3.2.1.2.2. İndeks

Bu basamakta, Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için *tarama* basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için İndeks Basamağı

<b>Yönelim Matrisi:</b>		
-0.0012520	-0.0251464	.0442606
.0019965	-0.0029805	-0.0057458
.0207901	-0.0157850	.0308463
<b>Birim Hücre Parametreleri ve Hatalar› (Å ve Å<sup>3</sup>):</b>		
a:	11.8926	σa: 0, .0017
b:	10.6567	σb: 0.0009
c:	12.2207	σc: 0.0012
α:	90.000	σα: 0.00
β:	106.623	σβ: 0.009
γ:	90.000	σγ: 0.00
V(Hacim):	1489.09	σV: 0.28

### 3.2.1.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

Bu basamakta, birim hücre parametreleri en uygun yüksek simetriye uygun olarak dönüşüm matrisi kullanarak indirgenmiş ve yeniden hesaplanmıştır (Çizelge 3.4). Bu basamakta *Bravais Örgü'süde monoklinik* olarak alınmıştır.

Çizelge 3.4. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Birim Hücre İndirgenmesi

### Basamağı

<b>Birim Hücre Parametreleri ve Hatalar› (Å ve Å<sup>3</sup>):</b>		
a:	11.8926	σa: 0, .0017
b:	10.6567	σb: 0.0009
c:	12.2207	σc: 0.0012
α:	90.000	σα: 0.00
β:	106.623	σβ: 0.009
γ:	90.000	σγ: 0.00
V(Hacim):	1489.09	σV: 0.28

### 3.2.1.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan ortorombik Bravais örgüsü baz alınarak, bu örgüye ait sistematik

simetri özelliklerini kullanarak (yani eş yansımalar kullanılarak) Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristali için Laue Simetri Hesaplanma Basamağı

<b>Laue Grubu =</b> 2 / M	
<b>Sistem =</b> 2	
<b>Örgü Tipi =</b> 4	
<i>Kristal Sistemi ve Örgü Tipleri:</i>	
Sistem = 1 TRİKLİNİK	Örgü Tipi = 1 P
<b>Sistem = 2 MONOKLİNİK</b>	Örgü Tipi = 2 A
Sistem = 3 ORTOROMBİK	Örgü Tipi = 3 B
Sistem = 4 TETRAGONAL	<b>Örgü Tipi = 4 C</b>
Sistem = 5 TRİGONAL	Örgü Tipi = 5 I
Sistem = 5 HEXAGONAL	Örgü Tipi = 6 F
Sistem = 6 KÜBİK	Örgü Tipi = 7 R

### 3.2.1.2.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi

Bu basamakta  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için, veri toplama parametrelerinden birisi olan *Standart Yansımalar*'ın *Miller* indis karşılıkları belirlenmiş ve bir önceki basamakta hesaplanan Laue grubu baz alınarak veri toplama sınırları ve tahmini yansımalar sayıları belirlenmiştir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Limitler Basamağı

Standart Yansımalar:			
	h	k	l
1:	1	1	-2
2:	0	2	-2
3:	0	2	-1
<b>Kabuk # 1: 2-teta Sınırları :</b> 4,00 – 40,00			
<b>Yansıma Sayısı :</b> 805			
<i>d-aralığı</i> 10,1825 1,0390			
<b>Kabuk # 2: 2-teta Sınırları :</b> 40,00 – 60,00			
<b>Yansıma Sayısı :</b> 1590			
<i>d-aralığı</i> 1,0390 0,7107			
<b>Kabuk # 3: 2-teta Sınırları :</b> 60,00 – 80,00			
<b>Yansıma Sayısı :</b> 2593			
<i>d-aralığı</i> 0,7107 0,5528			
<b>Kabuk # 4: 2-teta Sınırları :</b> 80,00 – 120,00			
<b>Yansıma Sayısı :</b> 6983			
<i>d-aralığı</i> 0,5528 0,4103			
<b>Toplam Yansıma Sayısı: 11971</b>			

### 3.2.1.2.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplaması

Bu basamakta, veri toplamaya geçmeden, yüksek açılardaki yansımalarından faydalanarak, birim hücre parametrelerini ve yönelim matrisini tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Birim Hücre Parametreleri Basamağı

<b>Yönelim Matrisi:</b>		
.0546131	.0733664	.0121458
.0686779	-.0584005	.0201768
-.0011541	-.0034974	-.0820856
<b>Birim Hücre Parametreleri ve Hatalar (Å ve Å<sup>3</sup>):</b>		
a:	11.8926	σa: 0, .0017
b:	10.6567	σb: 0.0009
c:	12.2207	σc: 0.0012
α:	90.000	σα: 0.00
β:	106.623	σβ: 0.009
γ:	90.000	σγ: 0.00
V(Hacim):	1489.09	σV: 0.28

3.2.1.2.7. Parametre Listesi

Bu basamakta, veri toplama öncesi elde edilen deneysel parametrelerin tamamı listelenmiş ve ölçüm sırasında kullanılacak olan diğer parametreler Çizelge 3.8'de gösterilmiştir.

### Çizelge 3.8. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Parametre Basamağı

Dalga Boyu = 0,710730 Å	
Monokromatör Açısı (2-theta) = 12.10	
Veri Toplama Tipi = 2 teta – omega	
Veri Toplama Hızı = 4,000 Derece / Dakika	
Sistemik Sönüm Kodları	
(HKL) (HK0) (H0L) (0KL) (HHL) (H-HL) (H00) (0K0) (00L)	
1 0 0 0 0 0 0 0 0	
Gözlenemeyen Veri Tanımlama Yapılacak Faktör = < 6,00	
Maksimum Tarama Sayısı = 3	
F / σ(F) Sınır Katsayısı = 15,00	
Miller İndisleri Sınırları	
H(min) H(max) K(min) K(max) L(min) L(max)	
0 29 0 26 -30 30	
Kabuklar:	
# 2 teta-0 2 teta-1 2teta-2 2teta-3 2teta-4	
4 4.00 40.00 60.00 80.00 120.00	
Kabukların Ölçümü (0 = Hayır, 1 = Evet) 1 1 1 1	
Her bir kabukdaki verilerin kaydedilme şartı 2= Hepsi; 1=F>0; 0=F>sig(F) : 2 2 2 2	
Kabuktaki veri toplamının durduracak F=0,0 yansıma sayısı: 200 200 200 200	
Attenuator Faktörleri (0-3) = 1,000 8,490 8,490 8,490	
Otonatör için minimum I(göz) : 0 0 0 0	
Otonatör :	Şiddet Kesme Değeri : 500
	Sayış zamanı (dak) : 0,20
	Maksimum 2-Teta Değeri: 10,00
Standart Yansımalar	
	Ölçüm Aralığı : 150
	Standart Yansıma Sayısı: 3
	Yansımalar
	1. Yansıma (h , k , l) : 1 1 -2
	2. Yansıma (h , k , l) : 0 2 -2
	3. Yansıma (h , k , l) : 0 2 -1

#### 3.2.1.2.8. Veri Toplama

Veri toplama basamağında, Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplama işlemine başlanmıştır. Gonyometre başlığına yerleştirilen kristal için, yönelim matrisi yardımı ile daha önceden sınırları belirlenen *h*, *k* ve *l* indislerinden oluşan düzlemlere giderek yansıma şiddetleri ölçülmüş ve toplam 5250 adet yansıma elde edilmiştir (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Veri Toplama Basamağı

Veri Toplama Hızı	=	4																			
Kabuk Numarası	=	0																			
Başlangıç İndisleri	=	0 0 0																			
Veri Toplama Başlangıcı																					
N	#	h	k	l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #
0	1	1	1	-2	34.94	.07	0	1	70912	15	9	.02	.00	7.85	3.92	55.91	-16.18	4	1845	453	0
del-omega= .00( .20) del-chi= -.04( 1.16)																					
0	2	0	2	-2	53.98	.08	0	1	127781	21	8	.03	.00	10.35	5.17	38.27	-52.08	4	1860	453	0
del-omega= .00( .20) del-chi= .01( .88)																					
0	3	0	2	-1	76.94	.07	0	1	320775	25	20	.05	.00	8.40	4.20	21.36	-45.50	4	1852	453	0
del-omega= .01( .20) del-chi= -.04( 1.09)																					
Şiddet Kontrol Yansımaları için																					
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																					
100.00 100.00 100.00																					
N	#	h	k	l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #
2	4	0	0	-11	.00	.00	0	1	48	18	27	.05	.00	39.00	19.50	73.99	-121.05	4	1995	453	0
3	5	0	0	-10	8.43	.22	0	2	1139	109	36	.07	.00	35.33	17.67	73.99	-121.05	4	3960	906	0
2	6	0	0	-9	.00	.00	0	1	34	10	11	.08	.00	31.70	15.85	73.99	-121.05	4	1957	453	0
1	7	0	0	-8	4.13	.26	0	3	511	86	32	.10	.00	28.10	14.05	73.99	-121.05	4	5826	1359	0

Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur(Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için Veri Toplama Basamağı (devam)

Standart Yansımalar																					
0	613	1	1	-2	35.01	.07	0	1	71196	16	17	6.55	.00	7.85	3.92	55.91	-16.18	4	1845	453	0
del-omega= .03( .20) del-chi= .10( 1.16)																					
0	614	0	2	-2	54.25	.08	0	1	129113	24	20	6.57	.00	10.35	5.17	38.27	-52.08	4	1860	453	0
del-omega= -.05( .20) del-chi= .13( .88)																					
0	615	0	2	-1	77.19	.07	0	1	322799	31	18	6.58	.00	8.40	4.20	21.36	-45.50	4	1852	453	0
del-omega= -.01( .20) del-chi= .12( 1.09)																					
Şiddet Kontrol Yansımaları için																					
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																					
100.19 100.51 100.31																					

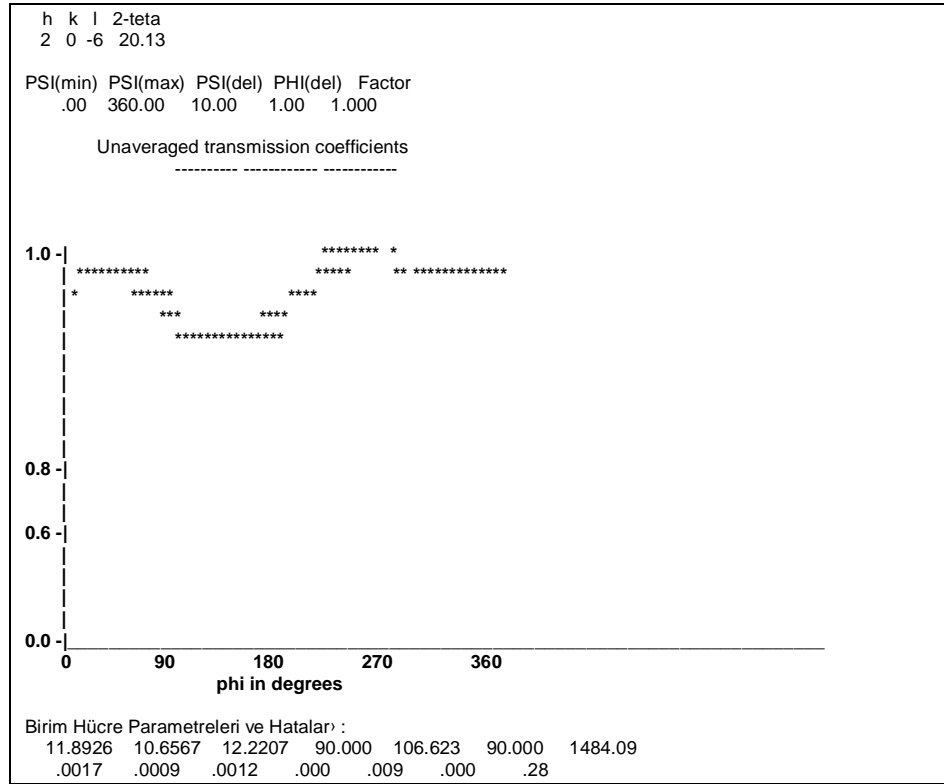
### 3.2.1.2.9. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan  $h = 2$ ,  $k = 0$  ve  $l = -6$  düzlemi kullanılarak, soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzleme getirilen kristal,

kendi ekseninde (phi açısı)  $0^{\circ} - 360^{\circ}$  değerlerini alarak döndürülerek soğurma düzeltmesi için gerekli olacak olan değerler elde edilmiştir (Çizelge 3.11) .

$\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalinin birim hücre parametreleri son düzeltmelerden sonra tekrar verilerek veri toplama işlemi bitirilmiştir.

Çizelge 3.11.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristali için Soğurma Düzeltmesi Basamağı





### 3.2.1.2.10. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra,  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

#### a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmalar ile birlikte)

Birim Hücre Parametreleri ve Hatalar (Å ve Å <sup>3</sup> ):			
a:	12.2638	$\sigma_a$ :	0, .0041
b:	8.0018	$\sigma_b$ :	.0020
c:	8.0021	$\sigma_c$ :	.0022
$\alpha$ :	83.728	$\sigma_\alpha$ :	.022
$\beta$ :	102.299	$\sigma_\beta$ :	.026
$\gamma$ :	102.287	$\sigma_\gamma$ :	.024
V(Hacim):	747.9	$\sigma_V$ :	.3

#### b) Yönelim Matrisi

Yönelim Matrisi		
.0546130	.0733665	.0121466
.0686778	-.0584003	.0201762
-.0011538	-.0034980	-.0820856

#### c) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan,

$\phi$  (derece) açısı-Şiddet Grafiği (Çizelge 3.11)

d) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen  $F^2$  (veya  $F$ ) değerleri ve bunların geri plan değerleri (Çizelge 3.12)

Çizelge 3.12.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristaline ait  $F$  ve  $\sigma(F)$  Değerleri

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F</b>	<b><math>\sigma(F)</math></b>
0	2	0	74,95	0,24
0	0	1	1,67	1,25
0	1	1	5,35	0,27
1	2	0	30,02	0,22
1	0	1	70,90	0,22
2	0	0	94,18	0,24
1	1	1	30,06	0,21
2	1	0	29,82	0,22
0	2	1	76,75	0,24
		.		
		.		
		.		
		.		
13	13	12	9,55	2,82
8	2	15	6,93	2,63
3	30	6	,0099999	0,00
4	32	2	5,83	3,89
16	19	8	,0099999	0,00
16	17	9	4,43	6,32
18	2	11	4,69	5,39

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

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

### 3.3. SENTEZLENEN $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ TEK KRİSTAL YAPISININ ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali, önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ölçüme hazırlanmış ve ölçüm sırasında ve sonrasında elde edilen sonuçlar detaylı olarak önceki bölümde verilmiştir.

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, SHELXS 97<sup>(1)</sup> bilgisayar programı ile yapıyı çözülmüş ve SHELXL 97<sup>(2)</sup> programı ile arıtılmıştır.

#### 3.3.1. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır.

Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

1. Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR - PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 8 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır.

2. Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerektiğini Bölüm 2.5'de bahsetmiştik.

$\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristali için Lorentz kutuplanma etkisi dikkate alınmıştır.

Bu etki, belirtilen açı değerleri arasında;

$$L_p = 0.975 - 0.988 (2,12^0 < \theta < 59,99^0)$$

olarak bulunmuştur (Burada  $L_p$  , yapı çözümünde kullanılan ham şiddet verileri için 0.975 ile 0.988 arasında değişen değerler almaktadır).

Ayrıca bu ham şiddet verileri indirgenirken izotropik olan ve olmayan etkiler dikkate alınmıştır.

Burada çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

$$\frac{\mu}{D} = \sum_{i=1}^N P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

$$D = 1.489 \text{ gr/cm}^3$$

Formül: **[Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub> B<sub>2</sub>H<sub>10</sub>]**

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık.Kesri
2 Na	21,994	43,988	0,2002
10 H	1,0079	10,079	0,0450
2 B	10,8110	21,622	0,0984
9 O	15,9994	143,9946	0,6554
		Toplam = 219,6836	Toplam =1.000 (% 100)

Mo  $K_{\alpha}$  için;

Atom	$(\mu/\rho)$ kütlesel	P. $(\mu/\rho)$
Na	3,36	0,672670
H	0.0435	0,001957
B	0,45	0,044280
O	1,50	0,983100

Bu durumda  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tek kristali için çizgisel soğurma katsayısı,  $D = 1,489 \text{ gr/cm}^3$  alındığı zaman;

$$\sum p \left( \frac{\mu}{\rho} \right) = 1,702007 \text{ cm}^{-1} \text{ olduğundan}$$

$$\mu = D \cdot \sum p \left( \frac{\mu}{\rho} \right) = 2,53428 \text{ cm}^{-1}$$

bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır.

3. Bir başka bilgisayar programı olan teXsan for Windows<sup>(36)</sup> programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan yöntem kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan sönüm düzeltmeleri yanısıra yapıldığı çözümünde ve arıtımında kullanılacak olan  $h, k, l$  düzlemleri ve bunlara ait  $F^2, \sigma F^2$  değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir.

4. İçeriği bölüm 2.7.1'de açıklanmış olan 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu

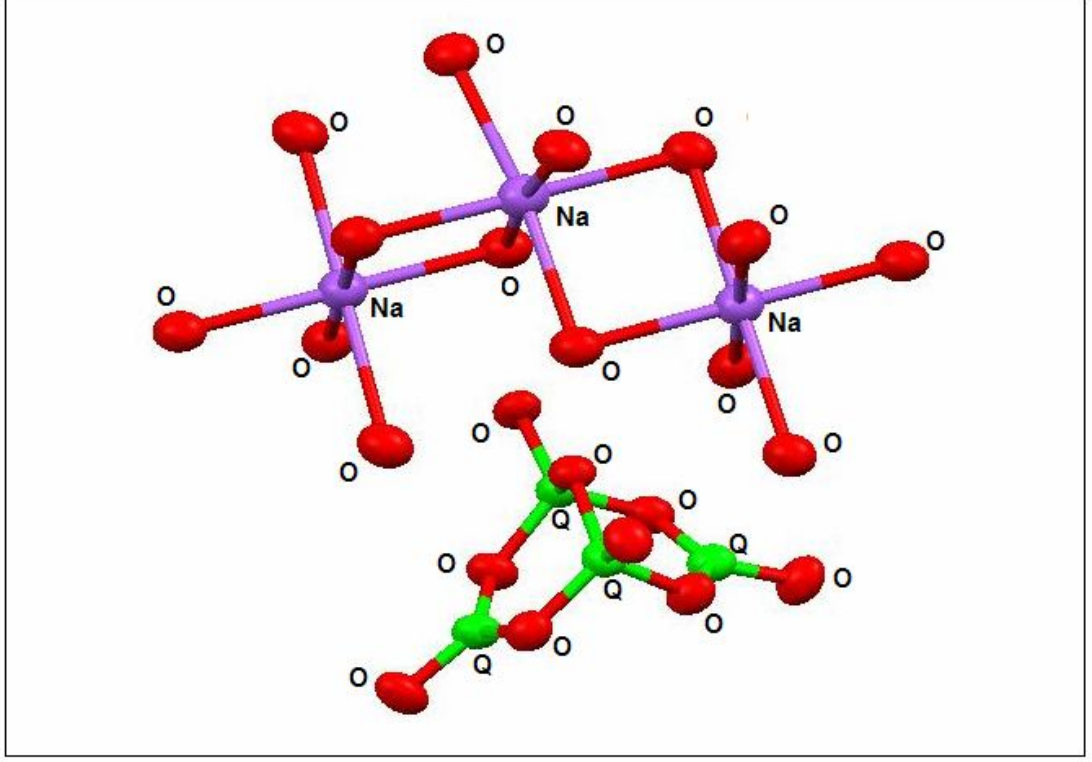
parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur  
(Çizelge 3.37)

Çizelge 3.37. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL IZ1
CELL 0.71069 11.8926 10.6567 12.2207 90.000 106.623 90.000
ZERR 8 0.0017 0.0009 0.0012 0.0 0.0085 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC NA B O H
UNIT 16 16 72 80
TEMP -50
TREF
HKLF 4
ENDEND
```

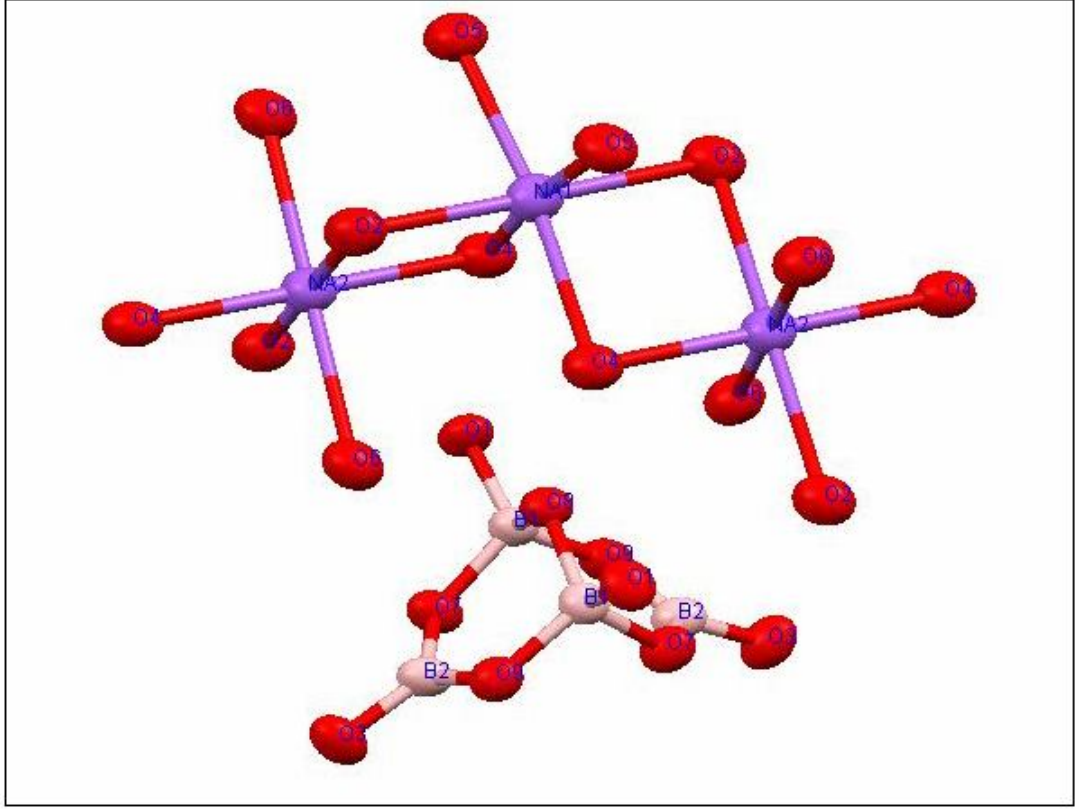
5. Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine *SHELXS-97.EXE*, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir.

6. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir (Bakınız Bölüm 2.7.1.1). Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli ORTEP-III<sup>(26)</sup> bilgisayar programı ile elde edilmiştir (Şekil 3.4). Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan sodyum atomlarının ve oksijen atomlarından bazıların yerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.4.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin 1. Döngü sonrası Kaba Şekli  
(Kırmızı: Oksijen; Mavi: Sodyum ve Yeşil: Q –elektron yoğunluğu)

Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenerek, Q ile ifade edilen yoğunlukların bor atomlarına, ait olduğu kabul edilmiş ve isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapı Arıtımı Öncesi Şekli

### 3.3.1.2 $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Arıtım

Kristal yapı çözümü sonucu elde edilen RES uzantılı dosya kullanılarak, içerisine yapı arıtımında kullanılacak olan yeni komutlar eklenerek 2.INS uzantılı yeni bir dosya oluşturulmuştur (Çizelge 3.38). Bölüm 2.7.1'de açıklanan komutlara ek olarak, yapı arıtımının bu basamağında kullanılan **BOND** komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, **WGHT** komutu; ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve son olarak da **FVAR** komutu; anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmaya yardımcıdır.



Çizelge 3.38. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristali için “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL IZ1
CELL 0.71069 11.8926 10.6567 12.2207 90.000 106.623 90.000
ZERR 8 0.0017 0.0009 0.0012 0.0 0.0085 0.0
LATT 7
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC NA B O H
UNIT 16 16 72 80
TEMP -50
L.S. 4
BOND
ANIS
EXTI
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 1.32702
NA1 1 0.000000 0.152014 0.250000 10.50000 0.03702
O7 3 0.018222 -0.435197 0.123176 11.00000 0.05368
NA2 1 0.000000 0.000000 0.000000 10.50000 0.03362
O8 3 0.000000 -0.267385 0.250000 10.50000 0.05096
O9 3 0.153644 -0.420963 0.314405 11.00000 0.05331
O1 3 -0.339831 0.229740 0.169145 11.00000 0.02889
O2 3 0.123733 0.153540 0.448829 11.00000 0.03621
O3 3 -0.163551 -0.516284 0.010534 11.00000 0.03782
O4 3 0.122391 -0.002371 0.195723 11.00000 0.03687
O5 3 0.115307 0.294718 0.169445 11.00000 0.04467
O6 3 -0.120586 0.164661 0.537032 11.00000 0.04315
B1 2 -0.4137 0.1557 0.2166 11.00000 0.05 9.15
B2 2 -0.0975 -0.4572 0.1085 11.00000 0.05 8.43

HKLF 4
END
```

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve “SHELXL 2” komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Çıktı olarak elde edilen 2.RES ve 2.LST dosyaları incelendiğinde, elektron yoğunluğu 1,00’den büyük değerlere rastlanmış ve bunun sebebinin anizotropik inceltme yapılmamasından kaynaklandığı bilindiği için 2.RES dosyasındaki komutlara **ANIS** (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 3” komutu kullanılarak yapı arıtım bir

basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

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

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında üretilen ve X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapılar› çözülüp ar›tılan tek kristallerin sonuçlar› her bir kristal için ayr› ayr› aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

#### 4.1.1. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Tek Kristali Sonuçlar›

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapı›s› çözülen ve ar›tılan Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.1.a, 4.1.b., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6, 4.7., 4.8. ve Şekil 4.1.).

Çizelge 4.1.a. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:	Na <sub>2</sub> O[B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	
Kimyasal Formül Ağırlığı	:	332.78	
Uzay Grubu	:	C2 / c (# 15)	
Laue Grubu	:	2 / m	
Bravais Örgü Tipi	:	C – Monoklinik	
Simetri Elemanlar›	:	x, y, z -x, y, -z+1/2 x+1/2, y+1/2, z -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 -x, -y, -z x, -y, z-1/2 -x+1/2, -y+1/2, -z x+1/2, -y+1/2, z-1/2	
Birim Hücre Parametreleri (Å ve °)	:		
a:	11.8926	σa:	0, .0017
b:	10.6567	σb:	0.0009
c:	12.2207	σc:	0.0012
α:	90.000	σα:	0.00
β:	106.623	σβ:	0.009
γ:	90.000	σγ:	0.00
V(Hacim):	1489.09	σV:	0.28
Birim Hücredeki Molekül Say›s›	:	8	

Çizelge 4.1.b Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Sonuç Verileri

Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	:	25
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	:	293 <sup>0</sup> K (20 <sup>0</sup> C)
Numune Kristalin Dış Yapısı	:	Diktörögenler Prizma
Numune Kristalin Rengi	:	Renksiz (Saydam)
Numune Kristalin Boyutları (mm)	:	0,4 x 0,4 x 0,5
Numune Kristalin Yoğunluğu (d <sub>hes</sub> )	:	1,489 gr/cm <sup>3</sup>
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı	:	1,016
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	:	PSI (Ψ)-Tarama
Veri Toplama Sıcaklığı	:	293 <sup>0</sup> K (20 <sup>0</sup> C)
Kullanılan Dalga Boyu	:	0,71069 Å
Kullanılan X-Işınları Kaynağı	:	Molibden K <sub>α</sub> (Normal Odaklı)
Kullanılan Monokromatör Tipi	:	Grafit Kristal
Kullanılan Difraktometre	:	RIGAKU AFC7-S
Kullanılan Ölçüm Metodu	:	ω-2θ (Omega - Teta)
Standart Yansıma Sayısı	:	3
		1. Yansıma (h, k, l) : 1, 1, -2
		2. Yansıma (h, k, l) : 0, 2, -2
		3. Yansıma (h, k, l) : 0, 2, -1
Standart Yansıma Ölçüm Aralığı	:	150 (Yansıma)
Standart Yansımalarındaki Bozunmalar (Bozunma Düzeltmesi Yapılmamıştır)	:	1. Yansıma : % – 5,05 2. Yansıma : % – 5,01 3. Yansıma : % – 4,56
Yansıma Miller Indis Sınırları	:	h <sub>min</sub> = 0, h <sub>maks</sub> = 21 k <sub>min</sub> = 0, k <sub>maks</sub> = 24 l <sub>min</sub> = -28, l <sub>maks</sub> = 28
Yansıma Sayısı (Toplam)	:	4772
Yansıma Sayısı (I > 2σI)	:	2112
Veri Toplama Programı	:	MSC / AFC Diffractometer Control Software
Kristal Yapı Çözüm Programı	:	SHELXS-97
Kristal Yapı Arzım Programı	:	SHELXL-97
Kristal Yapı Grafik Programı	:	ORTEP-3 for Windows, Ver. 1,08
Yapı Çözüm Metodu (İlk)	:	Doğrudan Yöntem
Yapı Çözüm Metodu (İkincil)	:	Elektron Yoğunluk Haritası
Yapı Çözüm Metodu (Hidrojenler)	:	Geometrik
Yapı Arzım Parametre Sayısı	:	147
R <sub>Tüm</sub>	:	0,1128
R <sub>Büyük</sub> (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için):	:	0,0404
R <sub>wTüm</sub> (Ağırlıklı)	:	0,0880
R <sub>wBüyük</sub> (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için):	:	0,0382
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	:	1,068
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	:	0,650
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	:	- 0,235

Çizelge 4.2. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin İzotropik İncelenmesi Sonuçları

$$U_{eq} (x10^4 \text{ \AA}^2) \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_izo_eş
Na1	0.0000	0.1529(2)	0.2500	0.0471(5)
Na2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0445(5)
B1	-0.4151(2)	0.1547(3)	0.2148(3)	0.0342(6)
B2	-0.0979(2)	-0.4572(3)	0.1091(3)	0.0370(7)
O1	-0.33875(18)	0.2291(2)	0.1681(2)	0.0428(6)
O2	0.1236(2)	0.1536(2)	0.4492(2)	0.0479(6)
O3	-0.16243(19)	-0.5166(3)	0.0110(2)	0.0459(6)
O4	0.1230(2)	-0.0004(2)	0.1957(3)	0.0469(6)
O5	0.1175(2)	0.2948(3)	0.1717(2)	0.0519(7)
O6	-0.1192(2)	0.1652(3)	0.5375(2)	0.0509(6)
O7	0.01954(17)	-0.4349(2)	0.1237(2)	0.0395(5)
O8	0.0000	-0.2673(3)	0.2500	0.0360(6)
O9	0.15426(17)	-0.4194(2)	0.3147(2)	0.0380(5)
H1	-0.2709	0.2260	0.2114	0.064
H2	0.1919	0.1967	0.4894	0.057
H3	-0.2334	-0.5052	0.0027	0.069
H4	0.1917	-0.0434	0.2350	0.056
H7	0.0587	-0.4755	0.0769	0.047
H9	0.2336	-0.4391	0.3244	0.046

Çizelge 4.3. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Anizotropik İncelenmesi sonuçları (Å<sup>2</sup>)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0.0398(10)	0.0438(10)	0.0605(12)	0.000	0.0188(8)	0.000
Na2	0.0380(9)	0.0392(9)	0.0578(12)	0.0001(8)	0.0162(8)	-0.0012(7)
B1	0.0238(10)	0.0318(12)	0.0474(16)	0.0004(11)	0.0109(10)	-0.0023(9)
B2	0.0236(10)	0.0319(13)	0.0572(19)	-0.0006(12)	0.0144(11)	-0.0028(9)
O1	0.0278(9)	0.0435(12)	0.0578(13)	0.0070(10)	0.0135(8)	-0.0080(8)
O2	0.0319(10)	0.0460(13)	0.0654(15)	-0.0051(11)	0.0132(10)	-0.0015(9)
O3	0.0294(9)	0.0526(14)	0.0581(15)	-0.0173(11)	0.0164(9)	-0.0087(9)
O4	0.0340(11)	0.0382(11)	0.0690(17)	0.0005(10)	0.0155(10)	0.0002(8)
O5	0.0446(13)	0.0418(12)	0.0673(17)	0.0060(12)	0.0129(11)	-0.0003(10)
O6	0.0398(11)	0.0469(13)	0.0658(16)	-0.0109(12)	0.0149(11)	-0.0019(10)
O7	0.0228(7)	0.0402(10)	0.0574(13)	-0.0089(9)	0.0147(8)	-0.0051(7)
O8	0.0274(11)	0.0296(12)	0.0522(16)	0.000	0.0131(10)	0.000
O9	0.0249(8)	0.0375(10)	0.0534(12)	0.0050(9)	0.0140(7)	0.0033(6)

Çizelge 4.4 Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalindeki  
Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları (Å)

Atom	Atom	Uzunluk (Å)
O1	H1	0.8300
O3	H3	0.8300
O7	H7	0.9400
O9	H9	0.9400
O2	H2	0.9400
O4	H4	0.9400
B2	O9	1.356(4)
O7	B2	1.377(3)
O3	B2	1.378(4)
O1	B1	1.440(4)
B1	O8	1.464(3)
B1	O9	1.489(4)
B1	O7	1.503(4)
Na2	O6	2.385(3)
Na2	O2	2.397(2)
Na1	O4	2.409(3)
Na2	O4	2.420(3)
Na1	O5	2.433(3)
Na1	O2	2.458(3)
Na1	Na2	3.4625(8)

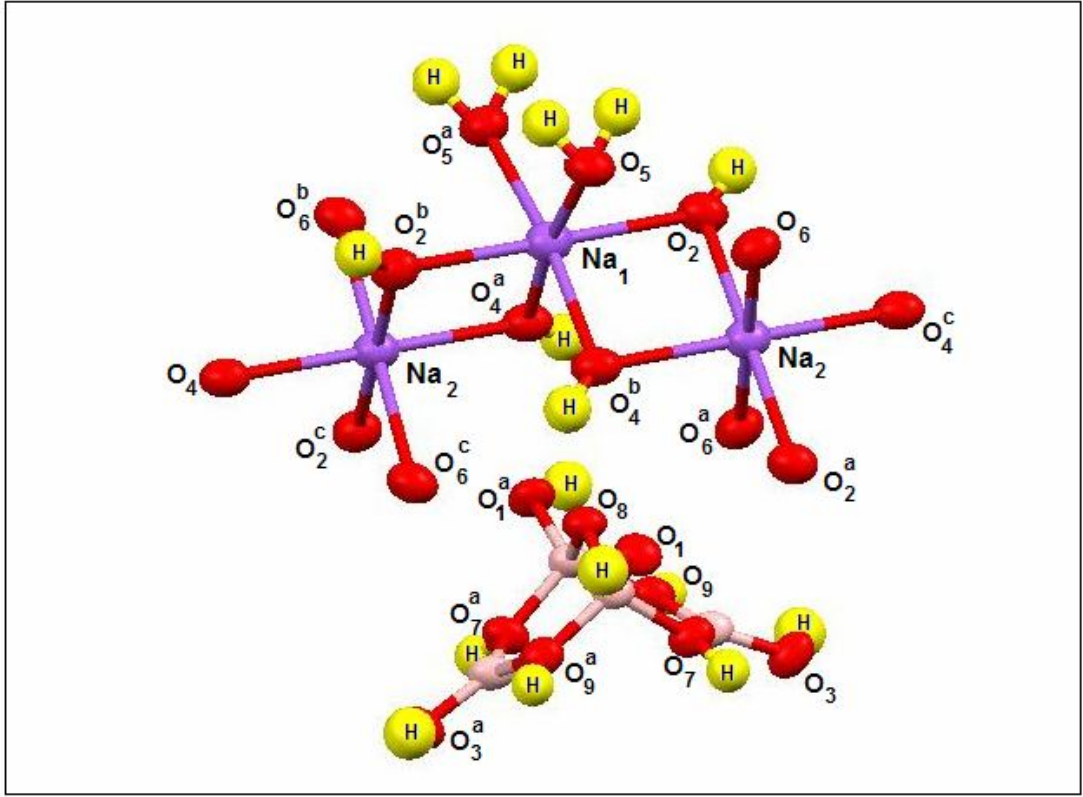
Çizelge 4.5. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Kristalindeki Atomlar Aras› Bağ Aç›lar›  
ve Standart Sapmalar›(°)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı
B1	O1	H1	109.5
B1	O8	B1	110.9(3)
B2	O9	B1	117.0(2)
B2	O7	B1	119.8(2)
Na1	Na2	Na1	180.00(6)
Na1	O4	Na2	91.61(9)
Na2	Na1	Na2	123.85(6)
Na2	O2	Na1	90.98(9)
O1	B1	O7	107.9(2)
O1	B1	O9	110.7(2)
O1	B1	O8	111.7(3)
O2	Na2	Na1	134.78(7)
O2	Na1	Na2	136.42(7)
O2	Na1	Na2	136.42(7)
O2	Na1	O2	179.67(14)
O2	Na2	O2	180.00(16)
O2	Na1	Na2	43.80(6)
O2	Na1	Na2	43.80(6)
O2	Na2	Na1	45.22(7)
O2	Na2	O4	89.28(9)
O2	Na2	O4	90.72(9)
O4	Na2	Na1	135.93(6)
O4	Na1	O5	172.75(11)
O4	Na2	O4	180.0
O4	Na2	Na1	44.07(6)
O4	Na1	Na2	44.32(7)
O4	Na1	O5	81.42(9)
O4	Na1	O2	88.12(10)
O4	Na1	O2	92.10(10)
O4	Na1	Na2	94.43(9)
O4	Na1	O4	94.60(14)
O5	Na1	O5	103.16(16)
O5	Na1	Na2	141.67(7)
O5	Na1	Na2	78.48(7)
O5	Na1	O2	81.75(9)
O5	Na1	O2	98.04(9)
O6	Na2	O4	88.11(9)
O6	Na2	O4	88.11(9)
O6	Na2	Na1	88.42(8)
O6	Na2	O2	89.32(9)
O6	Na2	O2	90.68(9)
O6	Na2	Na1	91.58(8)
O6	Na2	O4	91.89(9)
O7	B2	O3	119.0(3)
O8	B1	O7	108.88(19)
O8	B1	O9	109.1(2)
O9	B1	O7	108.5(2)
O9	B2	O3	118.2(2)
O9	B2	O7	122.8(3)

Çizelge 4.6. Na<sub>2</sub>O[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Kristalinin Torsiyon Açılar› ve Standart Sapmalar›(°)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsiyon Açıs›
B1	O7	B2	O9	-11.9(5)
B1	O7	B2	O3	165.9(3)
Na1	Na2	O4	Na1	180.0
Na2	Na1	Na2	O6	-145.28(6)
Na2	Na1	Na2	O2	124.11(8)
Na2	Na1	Na2	O4	123.63(9)
Na2	Na1	O2	Na2	-94.11(11)
Na2	Na1	O4	Na2	136.09(6)
O2	Na1	Na2	O6	-89.04(13)
O2	Na1	Na2	O2	-179.65(15)
O2	Na1	Na2	O4	179.87(12)
O2	Na1	Na2	Na1	56.23(9)
O2	Na1	O2	Na2	133.07(7)
O2	Na1	O4	Na2	179.91(8)
O2	Na2	O4	Na1	0.34(9)
O4	Na1	Na2	O6	-88.91(11)
O4	Na1	Na2	O2	-179.52(12)
O4	Na1	Na2	O4	180.0
O4	Na1	Na2	Na1	56.37(10)
O4	Na1	O2	Na2	-94.20(10)
O5	Na1	Na2	O6	97.27(16)
O5	Na1	Na2	O2	6.66(16)
O5	Na1	Na2	O4	6.19(19)
O5	Na1	Na2	Na1	-117.4(2)
O5	Na1	O2	Na2	81.93(9)
O5	Na1	O4	Na2	148.0(8)





Şekil 4.1.  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Kristalinin Yapısı

## 4.2. TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan numune tek kristal, literatür çalışması sonucu elde edilen çeşitli sentez yöntemleri ve bu yöntemlerin deneysel çalışma sırasında ilerletilmesi ile üretilmiştir. Üretilen bu kristalin yapısı çözülüp arıtılmış ve literatürde bulunan benzerleri ile karşılaştırılmıştır.

### 4.2.1. $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali Üzerine Tartışmalar

Bazı bor bileşiklerinin, asitlerle reaksiyonlarında, karışımın pH değerinin yaklaşık olarak  $\text{pH}=8$  olması gerektiği bilinmektedir<sup>[9,27,28]</sup>. Bu amaçla, borik asitin ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ), NaOH ile reaksiyonu sonucu elde edilen  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali sentezlenirken, reaksiyon ortamının pH değerinin yaklaşık olarak  $\text{pH}=8$  olması sağlanmıştır. Bu yöntem uygulanırken, kristalin sentezlenmesi sırasında, karışımın pH değeri kontrollü ve anlık olarak ölçülmüştür.

Kristal yapısı analizi sonrası  $\text{Na}_2\text{O}[\text{B}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde; tetraborat yapısı oluşturan B-O bağ uzunlukları  $1,356(4) \text{ \AA} - 1,503(4) \text{ \AA}$  aralığında ve bağ açıları ise  $107,9(2)^\circ - 119,8(3)^\circ$  aralığında değişmektedir ve literatürdeki diğer örneklerle uyum içerisindedir<sup>[32-35]</sup>. Bu kristal yapısı içerisinde bulunan Na - O bağ uzunluğu değerleri,  $2,385(3) \text{ \AA}$  ile  $2,458(3) \text{ \AA}$  arasında değişmektedir ve literatürde bulunan benzer yapıdaki Na - O bağ uzunlukları ile uyum sağlamaktadır<sup>(32-35)</sup>.

Kristal yapının düzlemselliği incelendiğinde, yapının düzlemsel olmadığı ancak yapı içerisinde yer alan ve Na1-Na2-O2-O4<sup>a</sup> atomlarından oluşan düzlemin kendi içerisinde düzlemsel olduğu bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

1. G. M. Sheldrick, SHELXS-97 – Program for The Solution of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
2. G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Program for The Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
3. Mehmet Kabak, X-Işınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 2004.
4. W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., **17**, 43(1913).
5. H. George, H. Stout and L. Jensen, X-Ray Structure Determination. The McMillan Company, London, 1989.
6. M. Von Laue, Sitz. Math. Phys. Klasse Bayer. Akad. Wiss., 303 (1912).
7. ENRAF NONIUS , Diffractometer Control Software Release 5.1., Enraf Nonius, Delft. , The Netherlands, 1993
8. Instruction Manual for Sealed X-ray Tubes, Manual No: ME 910BE8, Rigaku Corporation, 2000.

9. Kutalmış Güven, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2005.
10. RIGAKU-AFC7S – MSC Diffractometer Control Software, Molecular Structure Corporation, Teksas, USA, 1997.
11. M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Structural Determination By X-Ray Crystallography, Plenum, 1985.
12. M. J. Buerger, X-Ray Crystallography, Kreiger, 1960.
13. L. V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1968.
14. L. Marton, Methods of Experimental Physics: Molecular Physics, Vol.3., Academic Press, New York and London, 1985.
15. M. M. Woolfson, Acta Cryst. , **A26**, 167 (1970).
16. J. W. Jeffery, Methods in X-ray Crystallography, Academic Press, London and Newyork, 1971.
17. P. Debye, Verhand Deutschen Physik. Gesell., **15**, 678(1913).
18. I. Waller, Z. Physik, **17**, 398(1923).
19. B. T. M. Willis and A. W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge University Press. Cambridge, 1975.

20. D. Harker, and J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **15**, 882 (1947).
21. Erdem Yaşar, Bis [N-(2-bromo-4-metilfenil)-naphthaldimato]Cu[II]'nin Kristal Yapısı Üzerine Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
22. H. Hauptman and J. Karle, The Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal, ACA Monograph, No.3, Polycrystal Book Service, New York. 1953.
23. teXsan for Windows, Ver. 1,03 (c), Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1997.
24. J. W. Richardson and R. A. Jacobson, Patterson and Pattersons, edited by J. P. Glusker, B. K. Patterson, M. Rossi, I.U.Cr. and O.U.P., Oxford, 1987.
25. G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope and L. C. Sieker, Acta Cryst. **D49**, 18 (1993).
26. Louis J. FARUGIA, J. of Appl. Cryst. , **30**, 565 (1997).
27. Klaus Benner and Peter Klüfers, Carbohydrate Research, **327**, 287 (2000).
28. I. Zviedre, S. Belyakov and J. Schwartz, Acta Cryst. **A60**, 293 (2004).

29. Lin-Yan Li, Guo-Bao Li, Ming Xiong, Ying-Xia Wang and Jian-Hua Lin, Acta Cryst. Sec. C, **C59**, i115 (2003).
30. M. David, D. Schubert, Z. Mandana, L. Visi and Carolyn B. Knobler, Inorg. Chem., **39**, 2250 (2000).
31. R. Angharad Baber, Jonathan P. H. Charmant, Nicholas C. Norman and A. Guy Orpen, Jean Rossi, Acta Cryst. Sec. E, **E60**, o1086 (2004).
32. A. Hyman, A. Perloff, F. Mauer and S. Block, Acta Cryst. **22**, 815-821(1967).
33. J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **10**, 435(1957).
34. J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **B28**, 1571-1576 (1972).
35. J. Krogh-Moe, Acta Cryst. **B30**, 747-752 (1974).