

**KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2BOYUTLU KAFES YAPIDAKI  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  TEK KRİSTALININ  
SENTEZİ VE KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ**

**IHDAA MOHAMMAD HASAN GHAREEB**

**HAZİRAN 2016**

**Fizik Anabilim Dalında** IHDA MOHAMMAD HASAN GHAREB tarafından hazırlanan “**2BOYUTLU KAFES YAPIDAKI  $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$  TEK KRISTALININ SENTEZİ VE KRISTAL YAPISININ ANALİZİ**” adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Doç.Dr.KUTALMIŞ GÜVEN  
Danışman

Jüri Üyeleri

Üye (Danışman): Doç.Dr.KUTALMIŞ GÜVEN .....

Üye: Doç.Dr.HAKAN GÜNGÜNEŞ .....

Üye: Yrd.Doç.Dr.NERMİN KAHVECİ YAĞCI .....

.... /.../ 2016

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

Prof. Dr. MUSTAFA YİĞİTOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### 2BOYUTLU KAFES YAPIDAKI $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$ TEK KRISTALININ SENTEZİ VE KRISTAL YAPISININ ANALIZI

GHAREEB IHDA A

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Gözetmen: Doç. Dr. KUTALMIŞ GÜVEN

HAZİRAN 2016, 71 SAYFA

Bu tezde, metaller de dahil olmak üzere tek kristallerin, sentez yöntemleri, uluslararası literatürde araştırılmıştır. Yeni metalik tek kristal  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$  sentez edilmiştir ve bu kristalin kırınım şiddetleri verisi toplanmıştır. Difraksiyon yoğunluğu verileri tarafından toplanan bu kristalin yapısı çözülmüş ve rafine edilmiştir, SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programcılar tarafından. Atomların hücre parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, termal parametreler ve uçaklar arasındaki mesafe koordinatları hesaplanmıştır.  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$  tek kristalinin optik özellikleri Raman, FT-IR, UV-Vis ve Fotoluminesans spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir. Sonuçlar literatürdeki aynı yapılar ile karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Tek Kristal Sentezi , X-ışınları , Difraktometre Arıtma , RAMAN , FT-IR , UV-VIS , Fotoluminesans , SHELXS - 97 , SHELXL – 97

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND STRUCTURE ANALYSIS OF $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$ SINGLE CRYSTAL FORMED IN 2D FRAMEWORK STRUCTURE

GHAREEB IHDAÄ

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master's Degree Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. KUTALMIŞ GÜVEN

Jun 2016, 76 pages

In this thesis, the synthesis methods of single crystals, including metals, have been researched in international literature. A new metallic single crystal  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$  has been synthesized and the diffraction intensities data of this crystal have been collected. The structure of this crystal has been solved and refined by using the computer programmers SHELXS-97 and SHELXL-97 where by the collected diffraction intensities data. The coordinates of atoms, cell parameters, bond lengths, bond angles, thermal parameters and distances between the planes have been calculated. The optical properties of  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{CL}_2]$  single crystal has been investigated by Raman, FT-IR, UV-Vis and Photoluminescence spectroscopic methods. The results have been compared with the same structures in literature.

**Key Words:** Single Crystal Synthesis, X-rays, Diffractometer Refinement, RAMAN, FT-IR, UV-VIS, PHOTOLUMINESCENCE, SHELXS-97, SHELXL-97

## TEŞEKKÜR

Bana bu tezimde yardımcı olan herkese teşekkür etmek istiyorum. İlk ve en önemlisi desteği, rehberliği, projemin ve eğitimimin her adımındaki değerli önerilerinden dolayı Doç.Dr. Kutalmış Güven'e derin Őükranlarımı sunmak istiyorum. Fizik Ana Bilim Dalı'ndaki Prof.Dr. Saffet Nezir, Prof.Dr. Sedat Ağan, Prof.Dr. Abdullah Aydın ve Doç.Dr. Erdem Yaőar'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, aileme teşekkür etmek istiyorum. Annem ve Babam her zaman destekleyicim oldular, eőime desteği ve cesaretlendirmesinden dolayı minnettarım. Sen hayatımın en değerli servetisin.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
TABLOLAR.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
KISALTMALAR.....	ix
1.KRİSTAL YAPISI.....	1
1.1. GİRİŞ.....	1
1.2. Kristalografik Tarihi.....	2
1.3. Katı Çeşitleri.....	3
1.3.1 Amorf.....	3
1.3.2. Polikristal.....	3
1.3.3. Tek kristal.....	4
1.4. Kristal Katılar.....	5
1.4.1. İyonik katı.....	5
1.4.2. Metalik kristal.....	7
1.4.3 Ağ Kovalent Kristali.....	7
1.4.4. Moleküler Kristal (Van der Waals).....	8
1.5. Kristal Yapısı.....	9
1.5.1. Örgü.....	10
1.5.2. Birim Hücre.....	10
1.5.3. İlkel Birim Hücreleri.....	11
1.5.4. Bravais Kafes.....	12
1.5.5. Kristal simetrisi.....	12
1.5.6. Kristal Sistemleri.....	14
1.5.7. Kübik Kristal Sistem.....	15
1.5.8. Kristallerin Vektörel Özellikleri.....	17
1.5.9 Miller endeksleri.....	17
1.5.10. Atom Dizilim Göstergesi.....	18
1.6. Elektron yoğunluğu.....	18

1.7. Faz Problemi .....	20
1.7.1. Faz Sorununu Çözme .....	21
1.8. Lineer Yoğunluk .....	21
1.9. Düzlemsel Yoğunluk.....	22
1.10. X Işını Kristallografisi ve Kırınımı .....	22
1.10.1. X-Ray Kırınımı (XRD) .....	22
1.10.2. Bragg Kanunu .....	23
1.10.3. Kırınım Metodları .....	24
1.10.3.Toz X Işını Kırınımı.....	26
1.11. Elektromanyetik Spektrum.....	27
1.11.1 UV-VIS spektroskopisi .....	29
1.11.2. İnfrared Spektroskopi.....	30
1.12 Raman Spektroskopisi.....	32
1.12.1 Teori .....	33
1.13. Fotolüminesans Spektroskopisi.....	34
1.13.1 Flöresans .....	34
1.13.2 Fosforesans.....	34
2. MATERYAL VE METOT .....	36
2.1 SHELX – 97 Genel Tanıtımı.....	36
2.1.1 SHELXL Yapı Arıtcısı .....	36
2.1.2 SHELXS Kullanımı .....	37
2.2. Bakır (II) Klorit .....	38
2.3. 2,2 Bipiridin .....	38
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	40
3.1. Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ] Sentezi.....	40
3.2. Sonuçlar .....	40
3.2.1. Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ]'nin kristal yapı analiz sonuçları .....	41
3.2.2. Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ]nin RAMAN, UV-Vis, FT-IR ve Fotolüminesans Spektroskopisi sonucu.....	47
3.3. Tartışma.....	50
3.3.1. Cu [C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ] 'nin Yapısal Özellikleri.....	50
REFERANSLAR .....	53
ÖZGEÇMİŞ .....	60

## TABLÖLAR

<b><u>TABLO</u></b>	<b><u>SAYFA</u></b>
3.1 kristal Yapı Analizi.....	41
3.2. Birim Hücree Parametreleri.....	41
3.3. Arıtmaa Parametreleri.....	42
3.4. Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ] İıçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları.....	43
3.5. Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ] İıçin Seçilmiş Bağ Aaçıları ve Standart Sapma...	44



## ŞEKİLLER

<b><u>ŞEKİLLER</u></b>	<b><u>SAYFA</u></b>
1.1 YAPISAL POLİKRİSTAL.....	4
1.2 KATI YAPI TÜRÜ.....	5
1.3 NaCl 'NİN ELEKTROSTATİK ÇEKİMİ.....	6
1.4 NaCl KRİSTALİ.....	6
1.5 SERBEST ELEKTRONLARA SAHİP METALİK KRİSTAL KAFES POZİTİF METAL ATOMLARI ARASINDA SERBESTÇE HAREKET EDEBİLİR.....	7
1.6 KARBONUN LEWİS YAPISI.....	8
1.7 BUZUN KRİSTAL YAPISI.....	8
1.8 KRİSTAL YAPI TABAN VE KAFES İÇERİR.....	9
1.9 EĞİK DÜZLEM KAFESİ.....	10
1.10 3D KRİSTALLERİNE ÖRNEK.....	11
1.11 TRANSLASYON SİMETRİSİ.....	12
1.12 DÖNME SİMETRİSİ.....	13
1.13 AYNA SİMETRİSİ.....	13
1.14 KENDİ HÜCRE BOYUTLARINDA YEDİ KRİSTAL SİSTEM VE KISITLAMALAR.....	14
1.15 YEDİ SİSTEMDE BRAVAİS KAFES GRUBUNUN ONDÖRT TİPİ.....	15
1.16 BASİT KÜBİK YAPI.....	16
1.17 HACİM MERKEZLİ KÜBİK YAPI (FCC).....	16
1.18 YÜZEY MERKEZLİ KÜBİK YAPI.....	17
1.19 ÜÇ KAFES DÜZLEMİ: (a) (100) DÜZLEM, (b) (110) DÜZLEM, (c) (111) DÜZLEM.....	18
1.20 DİMETOKSİ-3,3'-DİAMİN-2,2'-BİPİRİDİN YOLUYLA EN KÜÇÜK KARE DÜZLEMDEKİ ELEKTRON YOĞUNLUĞUNUN KONTUR GRAFİĞİ.....	19
1.21 FAZ SORUNU.....	21

1.22 DHKL UZAKLIĞI İLE BİR DİZİ KRİSTAL DÜZLEMEN BRAGG YANSIMASI.....	23
1.23 FARKLI KRİSTAL SİSTEMLERDEKİ D-ARALIĞI.....	24
1.24 SXR D VERİLERİNDEN RAFİNE KRİSTAL YAPILARI VE GENEL PROSEDÜR ÇÖZÜMÜ VE TEK KRİSTAL XRD'NİN ŞEMASI.....	26
1.25 BİR TOZ KIRINIM DENEYİ TARAFINDAN ÜRETİLEN KONİLER; (B) DEBYE-SCHERRER FOTOĞRAFI İÇİN DENEY DÜZENEGİ.....	27
1.26 ELEKTROMANYETİK SPEKTRUMU DALGA BOYLARI DÜŞÜK ENERJİLİ RADYO DALGARANDAN YÜKSEK ENERJİLİ GAMA IŞINLARINA KADAR SÜREKLİ BİR ARALIĞI KAPSAR.....	29
1.27 RAMAN SAÇILMASI İÇİN ENERJİ SEVİYESİ DİYAGRAMI....	32
1.28 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ TEORİSİ.....	33
1.29 FOSFORESANS VE FLORESANS ARASINDAKİ ENERJİ DURUMU FARKLARI.....	35
2.1 BAKIR(II)KLORÜR.....	38
2.2: BİPİRİDİN BİLEŞİK.....	39
3.1. EKSENEL SİMETRİKTEN $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ 'NİN KRİSTALOGRAFİK YAPISI.....	46
3.2. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ 'NİN BİRİM HÜCRESİ.....	46
3.3. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ 'NİN SIKI KRİSTALOGRAFİK YAPISI (B EKSENİ BOYUNCA GÖRÜNÜMÜ).....	47
3.4. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ İÇİN RAMAN SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI..	48
3.5. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ İÇİN UV-VİS SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI...	48
3.6. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ İÇİN FT-IR SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI.....	49
3.7. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ İÇİN FOTOLÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI.....	49
3.8. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ 'NİN 2D YAPISI.....	51

## SİMGELER VE KISALTMALAR

SC	BASİT KÜBİK
BCC	HACİM MERKEZLİ KÜBİK
FCC	YÜZEY MERKEZLİ KÜBİK
Hkl	MİLLER ENDEKSLERİ
$d_{hkl}$	PARALEL YÜZEYLER ARASI UZAKLIK
$\lambda$	DALGA BOYU
P(xyz)	ELEKTRON YOĞUNLUĞU
$F_{hkl}$	YAPI FAKTÖRÜ
$\emptyset$	FAZ AÇISI

## KISALTMALAR

APF	ATOMİK YOĞUNLUK FAKTÖRÜ
LD	LİNER YOĞUNLUK
PL	DÜZLEMSEL YOĞUNLUK
XRD	X-IŞINI DİFRAKSİYONU
SXRD	TEK X-IŞINI KIRINIMI
PXRD	TOZ X-IŞINI KIRINIMI
MAD	ÇOKLU DALGA BOYU ANORMAL KIRINIM
MIR	ÇOKLU İZOMORF REPLASMAN
MR	MOLEKÜLER DEĞİŞTİRME
CIF	KRİSTALOGRAFİ BİLGİ DOSYASI
UV-VIS	ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ
FTIR	KIZILÖTESİ SPEKTROMETRE FOURİER DÖNÜŞÜMÜ

# 1.KRİSTAL YAPISI

## 1.1. GİRİŞ

Katılar, kristal veya amorf saf maddeler veya bunların karışımları da olabilirler. Katı kristal, atomları düzenli bir şekilde dizilmiş maddedir. Kristal katılar, kendi içlerinde düzenli bir dizilim veya kafes fırsatına sahiplerken atomlar, iyonlar ve moleküller üretirler. Verilen katının molekülleri ve atomları arasında güçlü bir bağ vardır (sıcaklık, basınç ve hacim), bu yüzden, bağı kırmak için katının daha fazla enerjiye ihtiyacı vardır. Madde bilimi ve mühendisliğin en önemli özelliklerinden biridir kristal yapı, çünkü maddenin özellikleri kristalin yapısına bağlıdır ve genellikle X-ışını tekniği ile tespit edilir. Atom pozisyonları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve atomların uzamsal yakınlığını üretebilen Kristalografik kırınım metodu maddeleri kristal katı formuna dönüştürebilir. İki metodumuz vardır; X ışını difraksiyonu ve toz X ışını difraksiyonu. Tek kristal maddenin fiziksel özellikleri sadece kimyasal birleşimi ile belirlenmez ayrıca atomların katıdaki sıralanışı ile de belirlenir. Ben bu tezimde tek kristalin fiziksel özelliklerini ele alacağım.

Bu tez üç bölümden oluşuyor. Birinci bölüm kristal yapı, ikinci bölüm madde ve metod, üçüncü bölüm ise ayrıntılı olarak ele alacağım her iki deneysel bölümü ve sonucunu içeriyor.

## 1.2. Kristalografik Tarihi

Kristalografi bilim dalı, röntgen'in X-ışınlarını keşfetmesi ile başladı. X ışını fotoğraflaması tıp alanında kendi ismi ile anılır (Hauptman 1990). 1895 yılında Wilhelm Röntgen x-ışınlarını keşfetti, bu keşif ile, x-ışını kristalografisinin modern bilimde gelişim alanı kuruldu ve bu keşfi için 1901'de (Mauskopf, 2012) Nobel fizik ödülüne layık görüldü. 1912 yılında Peter Paul Ewald kristallerin varsayımsal uzaysal örgülerindeki uzun elektromanyetik dalgalarının davranışı hakkında von Laue den tavsiye istedi. Max von Laue cevap vermedi fakat oda merak etmeye başladı,anında zihninde bir şey belirdi. Işığın dalga boyu bir optik ağız yarık genişliğine benzer boyutta olduğunda kırınım ve girişim ortaya çıkarsa, ve aslında, X ışınları görünür ışıktan en az on bin kat daha kısa dalga boyuna sahip dalgalar olsalardı, kristaldeki atomlar arası uzaklık teorisindeki doğru boyutta ışın yayma olabilirdi, Eğer bunların hepsi doğru olsaydı,von Laue şöyle düşünecekti; fotoğrafik plaka üzerinde parlak noktalar karakteristik girişim deseni oluşturan X ışınları demetinin bir kristal boyunca geçişi yayılacaktı. (Hauptman,1990). Max von Laue X ışını tüpü ve fotoğrafik plaka arasında bakır sülfat kristali yerleştirdiği bir deney tasarladı.Kristal boyunca geçen X ışınları parlak noktalar modelini oluşturdu ve hipotezinin doğru olduğunu kanıtladı.Bu deneyden, bakır sülfat kristalinden X ışını kırınımını keşfeden ilk kişi oldu. (Hasegawa,2012).

1913 yılında,William Henry ve onun oğlu William Lawrence Bragg x ışınının, bir kristaldeki atomların yerlerini bile tam olarak tanımlayabileceğini göstermişlerdir.Böylece üç boyutlu yapıyı tanımladılar(Greuel, 2014).Her ikisinde bu keşiften dolayı 1915 de Nobel fizik ödülünü kazandılar.1910 yılında X ışını şifreleme yöntemiyle yapısında sodyum klörür bulunan inorganik bir maddede mineral ve elmas belirlenmiştir. (Hasegawa,2012).120 ve 1960 arasında, X ışını kristalografisi hayatın yapısındaki bazı gizemleri ortaya çıkarmada yardımcı oldu ve sağlığa büyük yansımaları oldu. Dorothy Hodgkin bir takım biyolojik moleküllerin yapısını çözmüştür. Bunlar; kolesterol(1932),penisilin (1946), B12 vitamini (1956) ve insülin(1969). 1964'de Nobel kimya ödülünü kazanmıştır. (Schneegans,2014). Sir John Kendrew ve Max Perutz, bir proteinin kristalyapısı üzerinde çalışan ilk

kişilerdir, bu çalışma onlara 1962'de Nobel kimya ödülünü kazandırmıştır. Bu atılımdan sonra, X ray kristalografisi kullanılarak 90.000'in üzerinde protein, nükleik asit ve diğer biyolojik moleküller belirlenmiştir.

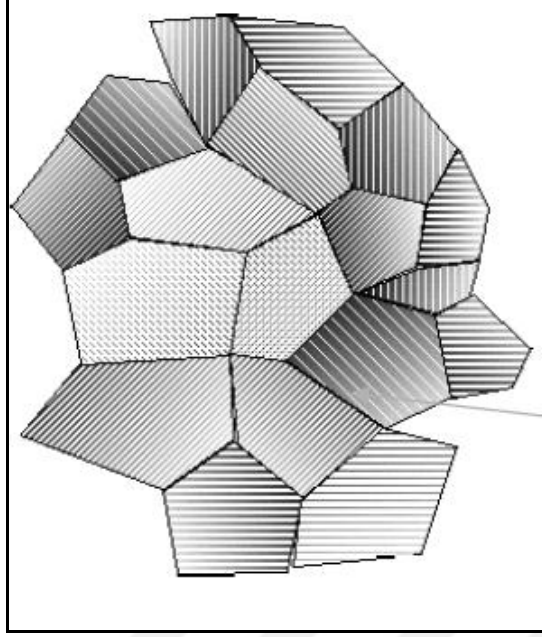
### **1.3. Katı Çeşitleri**

#### **1.3.1 Amorf**

Atomların rastgele düzenlenmesi, kristalli olmayan katılar hatırı sayılır derecede kendi yapılarında karışıktır katı içerenler gibi (silikon, cam). Düzenin amorf derecesi sadece bir kaç atomik veya moleküler boyut içerir, ve herhangi uzun vadede bir düzenleri yok fakat kısa vadeli düzenin değişenleri var. Amorf silisyum güneş pilleri ve ince film transistörlerinde kullanılabilir.

#### **1.3.2. Polikristal**

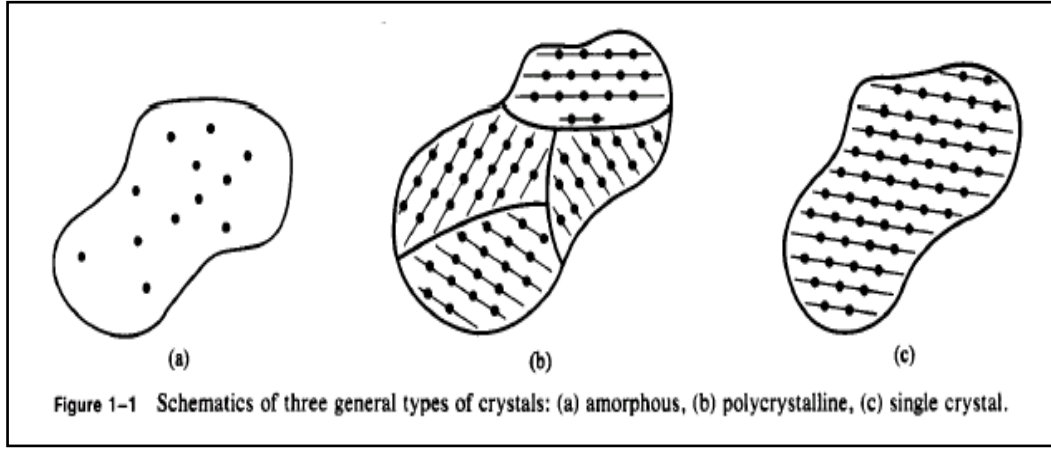
Bir çok tanelerden veya küçük kristallerden oluşmuş, atomik veya moleküler boyutta, yüksek dereceye sahip düzen. Metali oluşturan küçük Taneler farklı kristalografik oryantasyona sahipler. Tanelerin karşılaştığı yerlerde atomik uyumsuzluklar mevcuttur. Bu bölgeler tane sınırları olarak adlandırılır. (Bastawros, 2001).



**Şekil 1.1.** Kristal Yapısı

### **1.3.3. Tek kristal**

Atomlar, yenilenen yada maddenin tümü üzerinde uzanan periyodik diziliştir. Hatta sonsuz uzunluktaki ölçekte, yapısal olarak her atom eşdeğer diğer bir atomla translasyon simetrisi ile bağlıdır. Her biri maddenin diziliş bölgesindeki büyüklük ile karakterize edilir. Maddenin birçok karakteristik özelliği; örneğin mekanik, optik, manyetik, elektronik davranışlar, katının bu 3 hali arasındaki yapısal farklılıklara atıfedilir. Kristal katılardaki atomların tekrarlanması, örgü olarak adlandırılan uzaydaki ağ bağlantıları tarafından tanımlanabilir. (Chen,2006).



**Şekil 1.2.** Katı yapısı çeşidi

Kristal diziliş sırası, tek kristaller, polikristal ve amorf katılar olarak ayrılır. Şekil gösteriyor ki; Madde karşılaştırmasının her çeşidinin atomik yapısının nasıl tekrarlandığıdır.

#### **1.4. Kristal Katılar**

Kristal katılar kendi arasında 4 ana türe ayrılır:

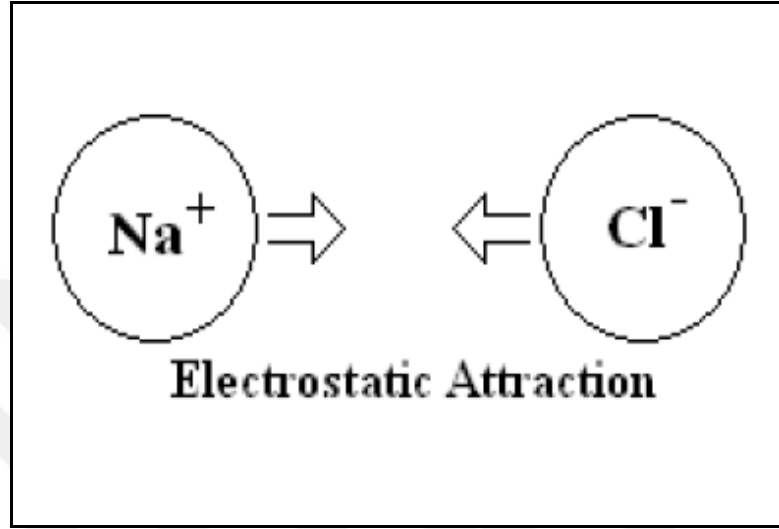
- İyonik kristal
- Metalik kristal
- Kovalent ağ
- Moleküler kristaller

##### **1.4.1. İyonik katı**

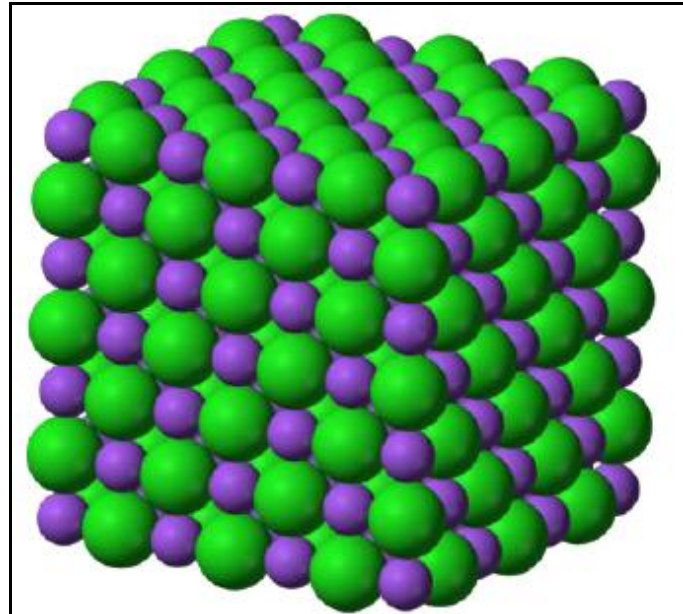
İyonik kristal yapısı zıt yüklü iyonlardan oluşur. Pozitif yüklü katyon ve negatif yüklü anyon dan oluşur, zıt yüklülerin elektriksel hareketleri tarafından birbirlerini



çekerler.Çok yüksek erime noktası ve kırılgenlikle karakterize edilirler,katı halde elektriği iletmede yetersiz iken çözeltili yada sıvı halde elektrik iletirler.İyonik kristaller suda çözünelirler.Ortak tipik bir örnek tuzdur yada NaCl. katyonlar ( $Na^+$ ) ve anyonlar ( $Cl^-$ ) içe doğru yüzeysel örgü kubik olarak billurlaşır. (Ibach and Luth,1993)(Filebrew, 2015).



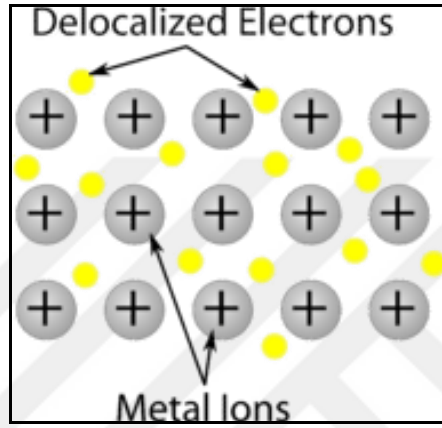
Şekil 1.3 : NaCl 'nin elektrostatik çekimi



Şekil 1.4. NaCl (yeşil= ( $Cl^-$ ) ve mavi 'nin kristali = ( $Na^+$ ))

### 1.4.2. Metalik kristal

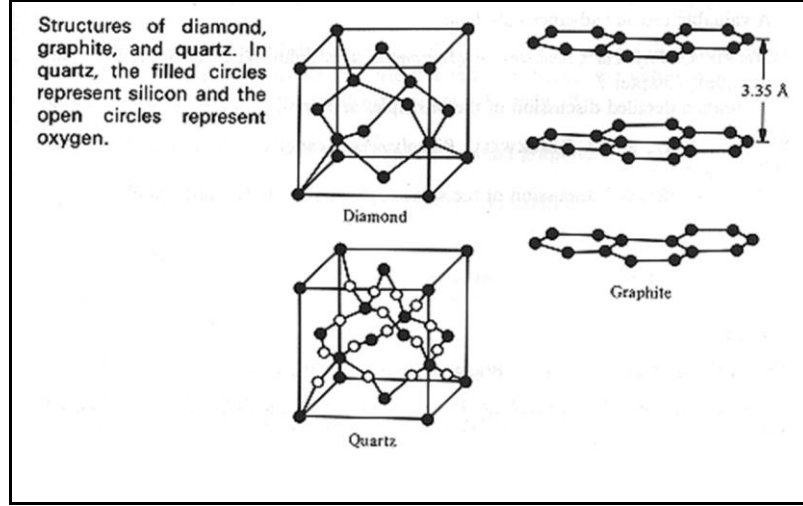
Metalik kristal, elektronik değerler tarafından çevrelenen metalden meydana gelir. Bu elektronlar bütün kristal içinde ve serbest elektronların deniz sathında kolayca hareket ederler, metalik bağlar tarafından metal atomları birbirini eker. Zayıf iletkenlik, esneklik, düşük erime noktası ile karakterize edilirler. Katı metale en iyi örnek bakırdır. (Sheng, 2013).



**şekil 1.5.** zgr elektronlara sahip metalik kristal örgü pozitif metal atomları arasında hareket edebilir.

### 1.4.3 Ağ Kovalent Kristali

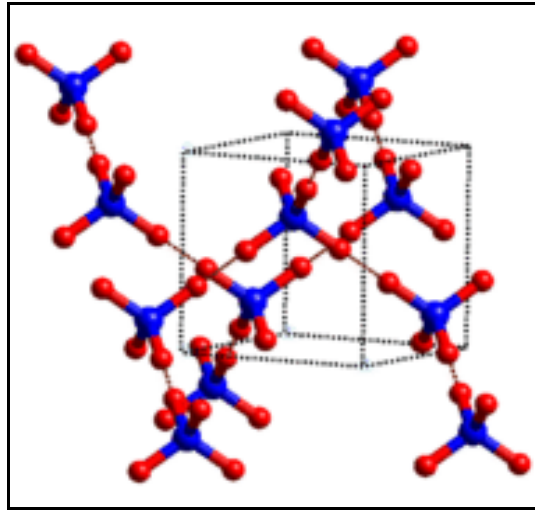
Ağ kovalent kristali, kristalin örgü noktasındaki atomlardan meydana gelir, katı içindeki bütün atomlar birbirlerini kovalent bağ yolu ile çekerler; Bu bağlar büyük bir ağ oluştururlar. (Pilkington, 2015). Kovalent bağ açı 3 boyutludur ve yüksek miktarda atom içerir. Kovalent kristaller, katıdır ve yüksek erime noktasına sahiptir. Elektrici iletmede zayıflardır. Buna rağmen, yüksek kaynama ve erime noktası vardır, sert ve kırılındırlar, en yaygın örnekler; elmas, grafit ve karbondur.



Şekil 1.6. Ağ kovalent kristali örneği

#### 1.4.4. Moleküler Kristal (Van der Waals)

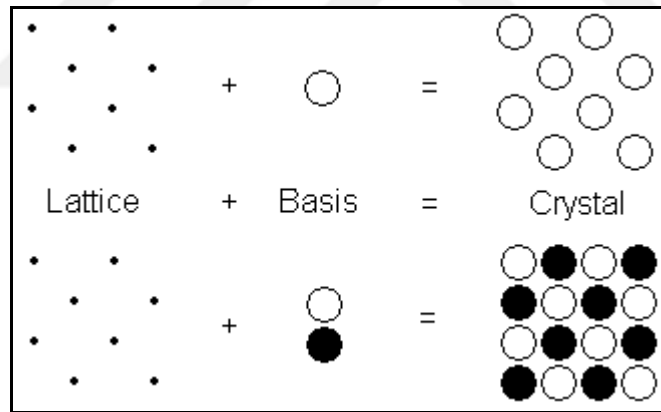
Kristalin örgü noktasındaki moleküllerinden oluşur, zayıf moleküller arası kuvvetlerle birbirlerini çekerler. Bu kuvvetler genel olarak Van der Waals kuvvetleri olarak bilinir. Dipole dipole hidrojen bağı içerir, ve london bozulma kuvvetleri polar olmayan kristal olması durumunda, moleküler kristal, Düşük erime ve kaynama noktası, esneklik ve zayıf iletkenlik ile karakterize edilir. Örnek olarak buz kristal yapısı. ( Yadevol,2008).



Şekil 1.7. Buzun kristal yapısı

## 1.5. Kristal Yapısı

“Kristal” (açık şeffaf buz) ( “buz” anlamına gelir) Yunan "krystallos" den türetilmiştir ve kaya kristalleri ile bağlantılı olarak ilk kez kullanıldı. İnsanlar muhtemelen kristallerin doğru olmadığını aslında aşırı soğukda oluştuğunu düşündü(Greuel, 2014). Kristal, kimyasal bir bileşiktir kesin yüzeyleri ile sınırlı çokgen şekli vardır. (Tareen, 2011) en çok kristal mineraller yüksek sıcaklıklarda ve yerin içinden gelen magmanın soğuma işlemi sırasında aşırı basınçta oluşurlar. Bir kristal yapısı, bir kristal içinde atomları (molekülleri yada iyonları), özellikle tekrar eden düzenleme olarak tanımlanır. kristal yapısı bağlama atomu ile elde edilebilir, Kristal örgü yapısı atomların bağlanmasıyla elde edilebilir. Örgü noktasının tarafı kafes temel olarak adlandırılan atomlar veya moleküller grubudur.Örgü noktasına atom ve moleküllerin yerleştirilmesi esastır.Kristal yapı, X-ışını saçılım modelinde kırınım tepe noktalarının konumunu ve yoğunluğunu belirler. Bir kristal iki parçadan oluşur : bir örgü ve şekil1.8 gibi bir baz.



**Şekil 1.8.** Örgü ve temel içeren kristal yapı (Cook,2013)

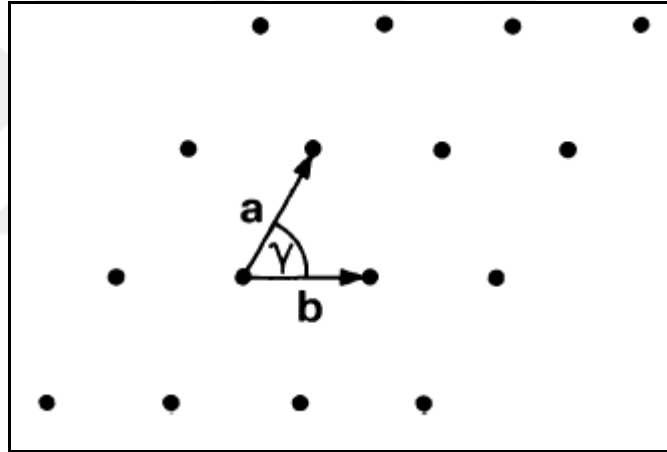
Yapı, iç parçacıkları arasında olup kristalin dış görünüşünü belirtmektedir. Ancak, bu tamamen bağımsız değildir, bir kristalin dış görünümü genellikle iç düzenlemesi ile ilgilidir. Kristalin anlamı, kesin mesafeden sonra katının 3 boyutlu değişimi vardır. her yapı, her yönlendirmede kendini tekrar eder. Kristal yapı tekrarlanan 3 boyutlu atom desenleri, iyonlar veya moleküllerden oluşur.

### 1.5.1. Örgü

Bir örgü, düzenli bir geometriksel nokta sırasıdır,hepsi aynı çevreye sahiptir ve 3D sıralanması ,uzayda a ve b vektörleri tarafından dizilmiş pozisyonudur. Kafes üzerindeki her nokta kafe vektörü tarafından ulaşılabilir formda :

$$r_n = n_1 a + n_2 b \dots\dots\dots (1.1)$$

A ve B tam sayısı var. Rasyon, A ve B vektörlerinin aralarındaki uzunluğunun ve aralarındaki  $\gamma$  açısına bağlıdır,Çeşitli geometrik örgü ilave simetrisine sahip en genele kafes inşa edilebilir,  $a \neq b$  ve  $\gamma \neq 90^\circ$  (Ibach and Luth, 2009)(Morris,2007)

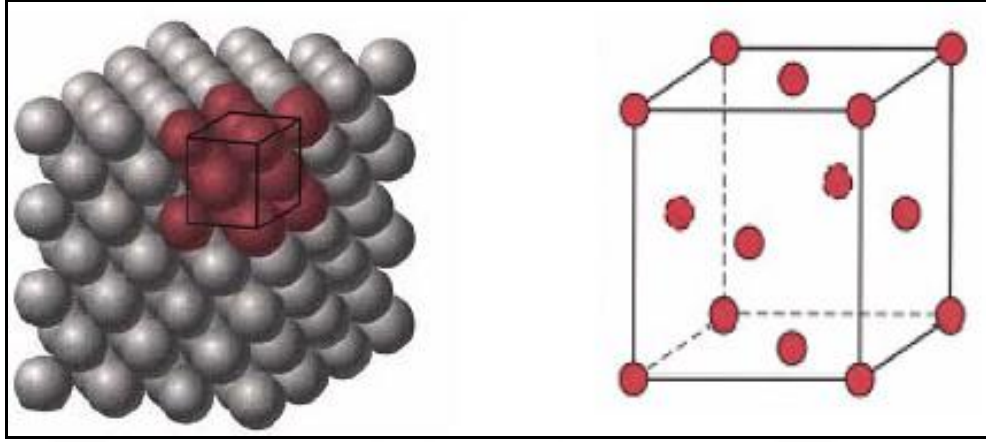


Şekil 1.9. Eğik kafes yüzeyi

### 1.5.2. Birim Hücre

Bir kristalde tekrarlanan en küçük birime brim hücre denir.birim hücrenin zıt yüzeyleri paraleldir. Birim hücre bir yapı birimidir veya tek kristalin bloklarını inşa eder ve birim hücrenin tek kristali vardır.Birim hücrenin tekrarı bütün kristali üretir.

Bir kristaldeki titreşime özgü parçacıklar olan her bir birim hücre uzayda örgü noktalarının açısından tanımlanır. Kristalin temeli, Birim hücredeki atomların türleri, numaraları, dizilişleri, tarafından tanımlanır. (Kooijman,2005).



Şekil 1.10. 3D kristal yapısına örnek

Hücre yoğunluğunun bulunması formülü:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \dots\dots\dots(1.2)$$

### 1.5.3. İlkel Birim Hücreleri

İlkel birim hücreleri, örgünün en küçük birim hücreleridir,sadece bir örgü içerir ve en az yoğunluktaki birim hücredir.İlkel birim hücrelerinin yoğunluğunun bulunması formülü eksen a1 ,a2 ve a3

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \dots\dots\dots (1.3)$$

Atomik olmayan ilkel birim hücreleri , en kısa ve neredeyse en eşit örgü vektörlerini bağlar.İlkel birim hücreesindeki her eşdeğer nokta üç eksilme için şu formül ile bulunur:

$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + s\vec{c} \dots\dots\dots (1.4)$$

Kafes, geometri tarafından ilkel hücre olarak tanımlanır. (Bloss,1994).

#### 1.5.4. Bravais Kafes

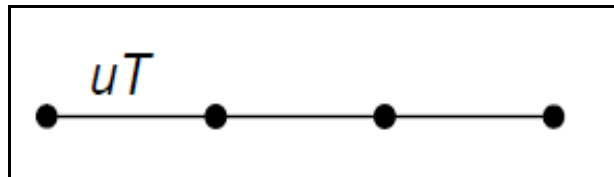
Kafes numarası 2 veya 3 boyutlu uzayı periyodiksel olarak doldurabilir. Hücreler boşluk bırakmadan veya çakışmalardan sınırlıdır. Bu yüzden farklı kristal yapıların sonsuz numarası vardır ve aynı modele göre farklı kristal katılar belki billurlaşır. Belki kafesin metrikleri farklıdır fakat simetri burumda aynıdır. Boşluksuz Uzayı dolduran kafes Bravais kafes olarak adlandırılır.

#### 1.5.5. Kristal simetrisi

Bir kristalin şekli, birim hücredeki simetri elemanlarının varlığını yada yokluğunu gösterir.

##### 1.5.5.1. Translasyon simetrisi

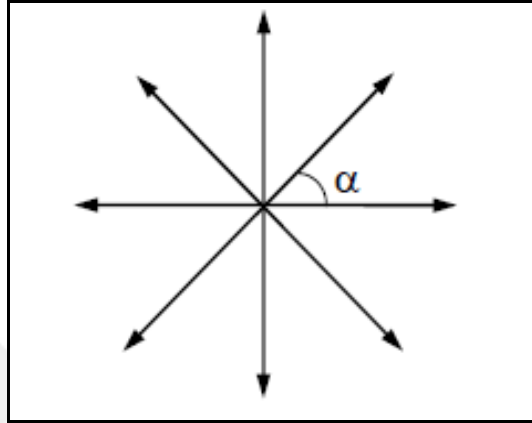
Bir Hücre hareketli her 3 eksenindeki yapıyı onarır. Translasyon  $uT$  si tarafından Birinci uzaklık, bir hat boyunca eşit uzaklıklarda tekrarlanır.  $T$  translasyon vektörü,  $u$  tamsayıdır.



Şekil 1.11. Translasyon Simetrisi

### 1.5.5.2. Dönme Simetrisi

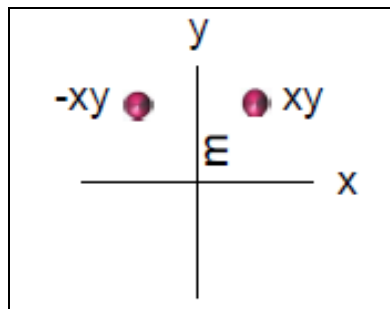
Belirli bir açı oranı (90 , 120 , 180 ) yapıyı düzenler(Loren,2008). 2 boyutlu uzayda, saat yönünde yada saat yönünün tersinde eşit  $\alpha$  açısı boyunca Translasyon vektörü T deki bir dönme bütün yönlerine uygulanabilir.



Şekil 1.12. Dönme Simetrisi

### 1.5.5.3. Ayna (Yansıma) Simetrisi

Yansıma simetrisi ile bir nesnenin kendisinin çapraz yüzeyde yansıması ayna yüzeyi olarak adlandırılır (m) yansıma formülü:  $xyz \rightarrow -x y z (\bar{x}yz)$  çapraz ayna dik açısı yüzeyi x (Loren,2008).



Şekil 1.13. Ayna Simetrisi



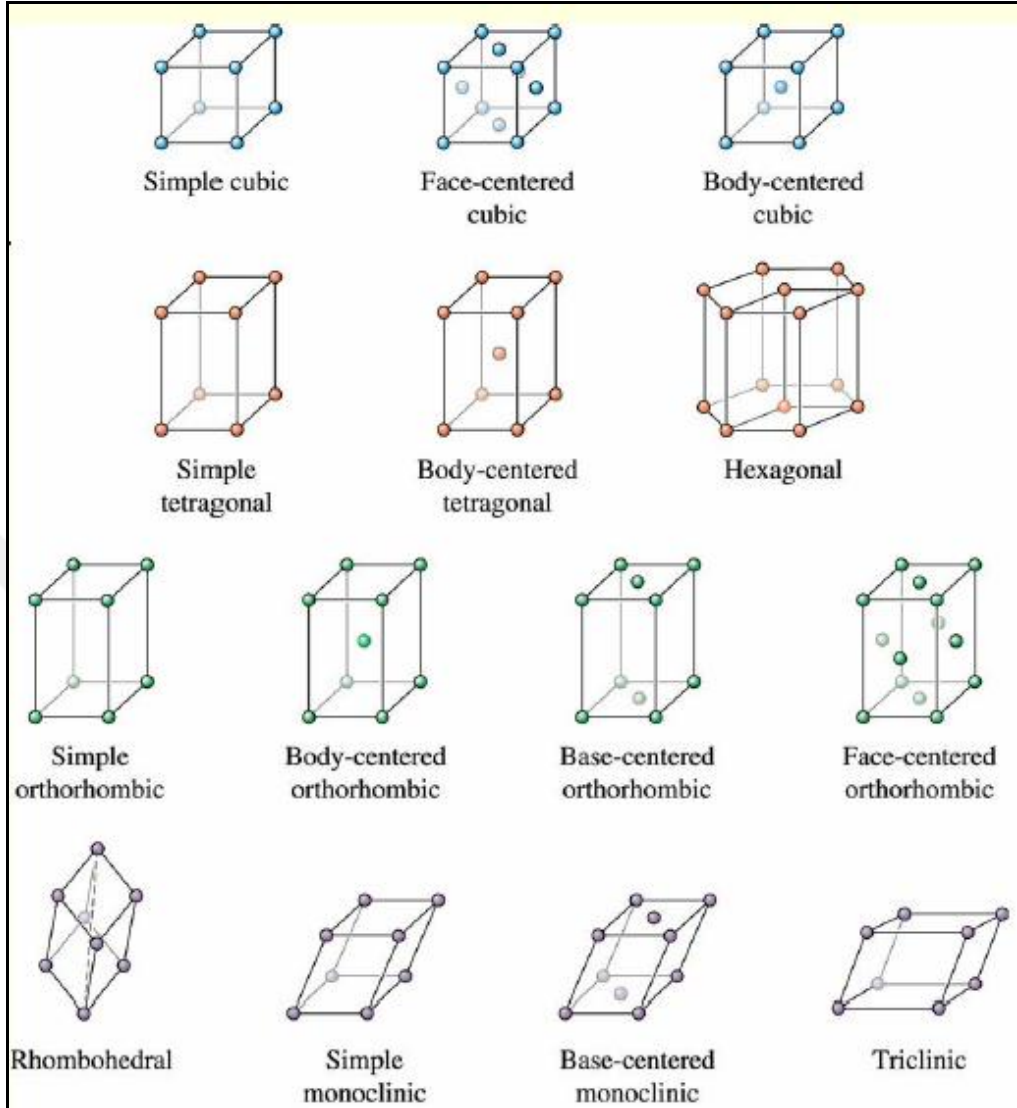
### 1.5.6. Kristal Sistemleri

Kristal sistemler, Kristal yapıların kafesi olarak adlandırılan axial sisteme göre gruplandırılır. 7 kristal sistemine ait, 14 tane üç boyutlu Bravais kafes vardır. Her kristal sistem geometriksel düzenleme parçalarındaki 3 açıdan oluşur. 7 gerekli kristal sistem, artan simetri dizilişi listesi:

- 1 İso metrik Sistemi.
- 2 Altıgen Sistemi
- 3 Tetragonal Sistemi
- 4 Rhombohedric ( Trigonal ) Sistem
- 5 Ortorombik Sistemi
- 6 Monoklinik sistemi .
- 7 Triklinik Sistemi

System	Unit cell	Minimum symmetry requirements
Triclinic	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	None
Monoclinic	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	One twofold axis or one symmetry plane
Orthorhombic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Any combination of three mutually perpendicular twofold axes or planes of symmetry
Trigonal/rhombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	One threefold axis
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	One sixfold axis or one sixfold improper axis
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	One fourfold axis or one fourfold improper axis
Cubic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Four threefold axes at $109^\circ 28'$ to each other

Şekil 1.14. Yedi kristal sistemleri ve bunların hücre boyutları ile ilgili kısıtlamalar (Smart, 2005)

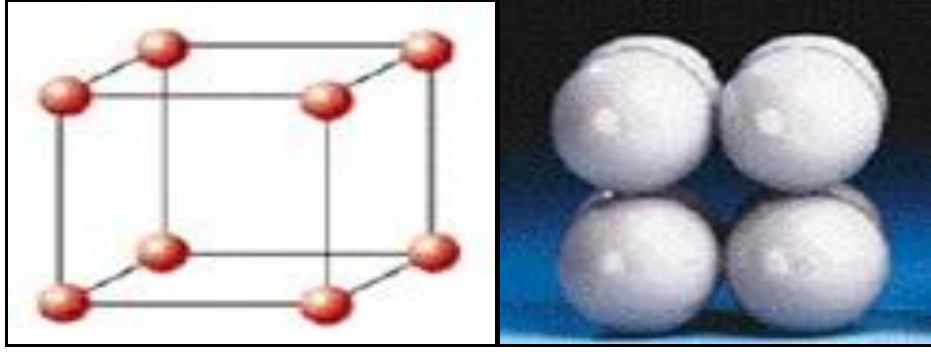


Şekil1.15. 7 sistem de gruplandırılmış Bravais kafe sisteminin 14 tipi (Smart,2005)

### 1.5.7. Kübik Kristal Sistem

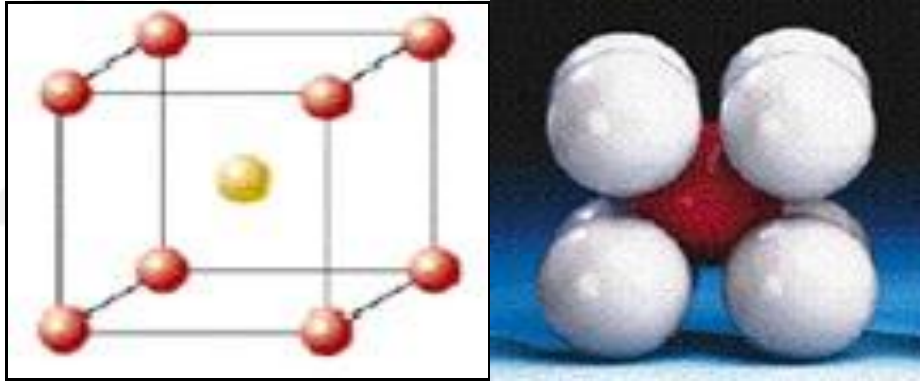
Kübik kristal sistem ayrıca izometrik sistem olarakta bilinir.Kübik (izometrik) kristal sistem total simetri ile karakterize edilir.Kübik birim hücreye dayalıdır.

1- Basit kübik (SC): Her köşesinde bir atom vardır ve koordinasyon sayısının 6 sı.



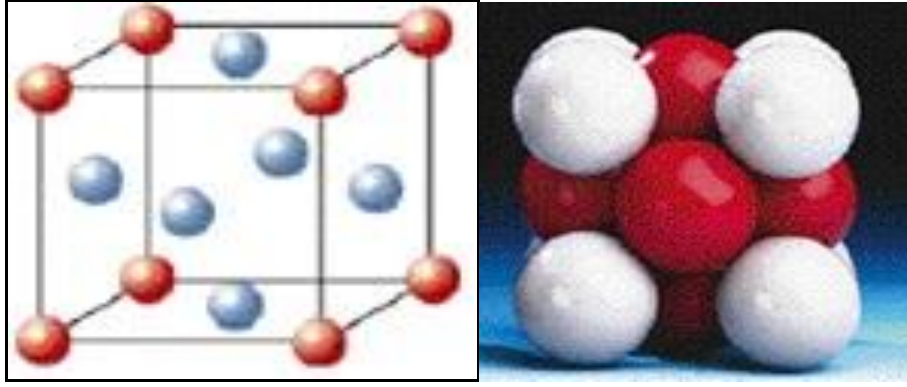
**Şekil 1.16.** Basit kübik yapı (Dikici,1993)

2- Gövde merkezli kübik (BCC): Bütün atomlar özdeştir, merkez atomun gölgesi izlenim için farklıdır ve 8 koordinat numarası vardır.



**Şekil 1.17.** Merkez kübik yapısı (fcc) (Dikici,1993)

3-Yüzey merkezli kübik (fcc):Bütün atomlar özdeştir;Yüzey merkezli kübik atomlar,görüntüyü kolaylaştırmak için farklı gölgelenir.Koordinasyon numarası 12 dir.



Şekil 1.18. Yüzey merkezli kübik yapısı(Dikici,1993)

### 1.5.8. Kristallerin Vektörel Özellikleri

Kafeste atomların düzenli bir dizilimler bir kristal yapıdır, Farklı atomik düzenlemeler yüzey ve yol boyunca atomik çevrelerde bir yapı farklılıklar verir. Ve kristalin fiziksel yapısında bazı önemli değişiklikler yapabilir.

#### **Kristalin vektörel özellikleri:**

**Sürekli vektör yönü ile sürekli değişir** (Klein,2005)

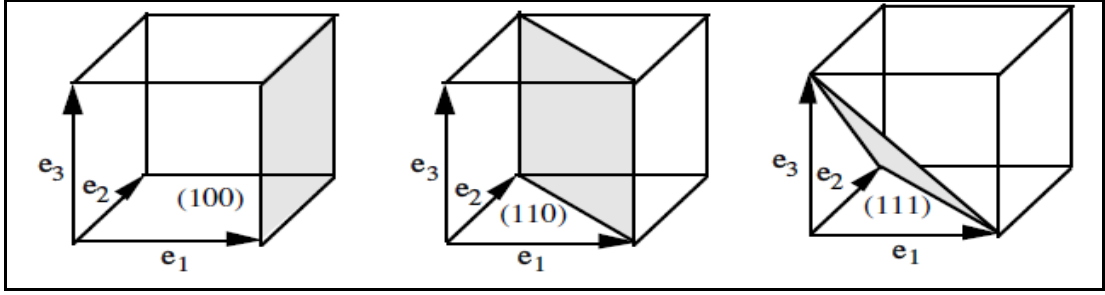
Sertlik, iletkenlik, elektrik ve sıcaklık için, termal genişleme ve ışık hızı

#### **Sadece belirli yüzey ve yönler için süreksiz**

Büyüme hızı , Çözüm oranı ve X-ışını kırınımı

### 1.5.9 Miller endeksleri

Bir kristaldeki yüzeyler gösterimler tarafından Miller endeksleri olarak tanımlanmışlardır. Notlar kafes yüzeyi ve yönleri işaret eder. Yüzey olarak işaret edilmiş yönler ve yüzeyler için Miller endeksleri  $h, k, l : [hkl]$  ,şekilde gösterilen kübik sistemdeki diğer bazı yüzeylerin miller endeksi (Morris,2007).



**Şekil 1.19.** 3 kafes yüzeyi: (a) (100) yüzey, (b) (110) yüzey, (c) (111) yüzey

Mühendislikte en yaygın durum olan ,yapı kübik ise, aynı miller endeksdine sahip paralel yüzeyler arasındaki normal mesafe miller endeksi açısından verilen basit formül:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (1.5)$$

Bir birim hücrenin yan uzunluğu.

### 1.5.10. Atom Dizilim Göstergesi

Atom dizilim göstergesi (APF) veya verimlilik göstergesi dizilimi bir birim hücredeki dizilmiş atomlara çok yakındır, ve birim hücrenin hacmi ve birim hücredeki atomların yoğunluğunu verir. Her zaman boyutsuz ve birimden daha azdır.

$$APF = \frac{\text{volume of atoms in unit cell}}{\text{total cell volume}} \dots \dots \dots (1.6)$$

### 1.6. Elektron yoğunluğu

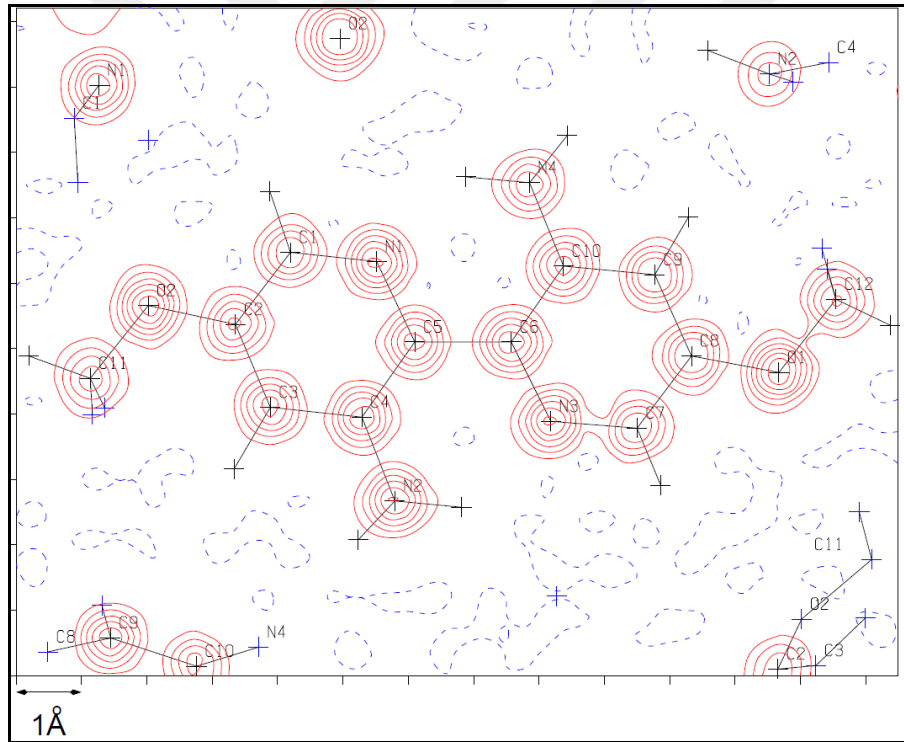
Bir kristal yapıdaki elektron yoğunluğunun bir üç boyutlu tanımı, X ışık kırınımı tarafından belirlenir.Kristal kafes içindeki atomların elektron bulutlarından X ışını

dağılımı, yapı faktörleri  $F_{hkl}$  tarafından tanımlanır kırılan dalgaların yüzeye saçılması h,k,l. Elektron yoğunluğu x,y,z nin pozisyonu bir faktör olarak yapı faktörünün fourier transformasyonudur:

$$P(xyz) = 1/V \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \dots\dots\dots(1.7)$$

Kristaldeki elektron yoğunluğunu tanımlar P(XYZ).(Wiener,2015)

X radyasyonu elektronlar tarafından saçılır. Elektron dağılımınının kırınım modelinin yoğunluğunu hesaplamak için, elektron yoğunluğu faktörü  $\rho(x, y, z)$  tarafından tanımlanmasına ihtiyacı vardır .



**Şekil 1.20.** 5,5' dimetoksi- 3,3'- diamin - 2,2'- bipyridin boyunca en küçük kare yüzeydeki elektron yoğunluğunun kontur grafiği. Çizgiler A -3 ° 2.0 e aralıklarla çizilir ;kesik çizgi A -3 ° 0.0 e düzeyini temsil eder. A + yüzeyinin 1.0 ° A içinde bir atomunun konumunu gösterir.

## 1.7. Faz Problemi

X ışını kırılma deneylerinde sadece kırılmaları toplarız, fazları değil. X ışını kırınımının salınımını bilmeye ihtiyacımız vardır, ve bunun yanısıra fourier transformasyonunu hesaplamak için eş fazlarına. X ışını deneyi sadece toplamı ölçer. (Yasıma toplamı, fourier toplamın çemberidir.) (Ellenberger,2006). Neyazık ki, sadece denek tarafından model kırınım noktalarının toplamını ölçmek mümkündür, bunun anlamı, faz bilgisi eksiktir, bu X ışını kristallografisinin faz problemidir, çünkü, faz bilgisi olmadan, birim hücredeki elektronları yeniden inşa etmek imkansızdır. (Cowtan,2001).

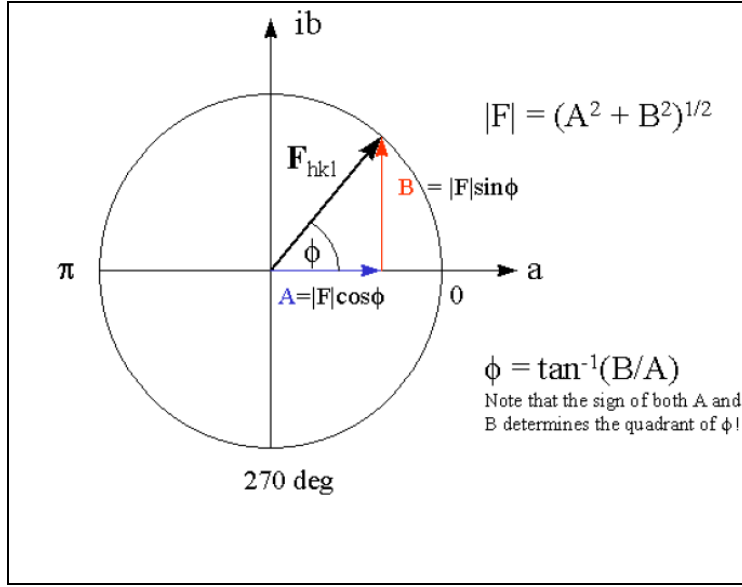
$F_{hkl}$  kompleksdir ve argan diyagramı ile gösterilebilir.

$$F_{hkl} = A + iB \dots \dots \dots (1.8)$$

$|F_{hkl}|$  i deneyde ölçebiliriz fakat  $\varphi_{hkl}$  e faz probleminde hala ihtiyaç duyuyoruz. Kırınım modelinin analizinde, birim hücredeki elektron yoğunluğu  $\rho(x,y,z)$  dir.

$$P(xyz) = 1/V \sum_{hkl} F(hkl) \exp(i\varphi(hkl) - 2\pi i(hx + ky + lz)) \dots (1.9)$$

V:birim hücredeki yoğunluk, F(hkl): hkl göstergesi ile yoğunluk, h,k,l: kırınım göstergesi (Miller indeksi). Kafes, I: atom türü,  $\Phi(hkl)$ : veriden bilinmeyen faz (Wiener, 2015).



**Şekil 1.21.** Faz sorunu

### 1.7.1. Faz Sorununu Çözme

- Moleküler değiştirme (MR): Kolay benzer bir protein ile daha önce çözülmüş yapının varlığına dayanarak . bilinmeyen proteinin tahmininde bilinen benzer proteinin fazını kullanmak.( Schultz, 2011)
- Anormal Saçılma (MAD): Çoklu dalga boyu anormal kırınım
- Çoklu izomorf değiştirme (MIR) (Ellenberger,2006).

### 1.8. Lineer Yoğunluk

Lineer yoğunluk: ilgi yönünden birim uzunluğunun (kafes parametresi) başına kafes noktalarının sayısı.

Atomların lineer yoğunluğu:

$$(LD) = \frac{\text{The number of atoms centered on a direction vector}}{\text{length of direction vector}} \dots(1.10)$$



## 1.9. Düzlemsel Yoğunluk

Belirli bir kristalografik düzlemde merkezli birim alan başına atom sayısı.

$$(PD)=\frac{\text{The number of atoms centred on plane}}{\text{Area of palne}} \dots\dots\dots(1.11)$$

Lineer ve düzlemsel yoğunluklar, atom dizilim göstergesinin bir veya iki boyutlu analogudur.

## 1.10. X Işını Kristallografisi ve Kırınımı

Kristalografiğin temel bilgisi katı hal fizikçileri için temeldir, Herhangi bir kristal yapısını belirlemek için ve sahip oldukları simetrilere göre farklı katı türlerini sınıflandırmak için. Kristalografi kristalleri atomların düzenlemelerine ilişkin bir konudur,ayrıca Kristalografi ve kırınım yapısını incelemek için bilim baştan sona kullanılır.

### 1.10.1. X-Ray Kırınımı (XRD)

Bir kristalin atomik yüzeyleri, birbirlerine müdahale etmek için X ray in ışın olaylarına sebep olur kristalden ayrıldıkları gibi.Olgu X ışınıkırınımıolarak adlandırılır. monokromatik x - ışınlarını kullanan bir tekniktir ve uzun menzilli emri ile numunelere uygulanabilir.1912 de X ray kırınım olgusu kristal tarafından keşifedilmiştir. Katı hal kimyacıların kullandığı en önemli tanımlama aracı ve madde bilimidir. (HookandHall,1991).X ray kırınımı iki ana alanda kullanılır, kristal maddelerin iz tanımlamalarında ve yapılarının belirlenmesinde.X ışını hem yansıma yapılandırmalarında hemde transmisyonda kullanılabilir. (Kriste,2013). herhangi bir bileşik için en kolay X-ışını difraksiyonu kullanarak birim hücrenin şeklini ve büyüklüğünü belirleyebiliriz.

### 1.10.2. Bragg Kanunu

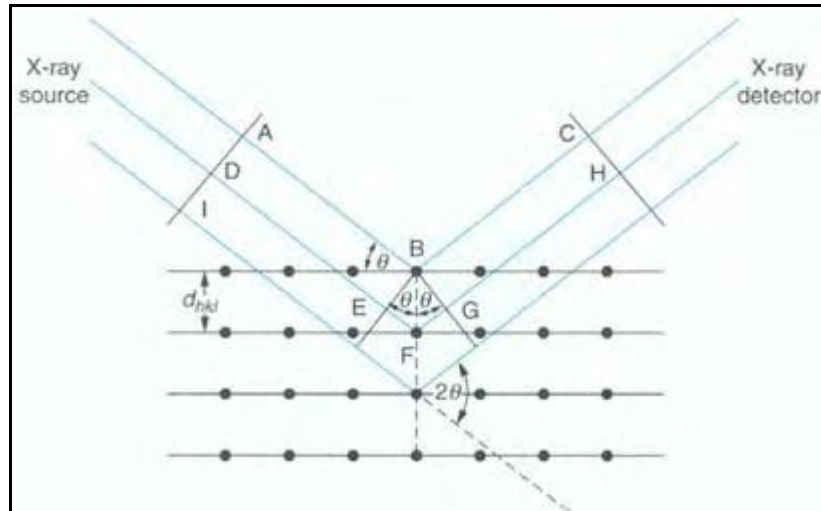
Nezaman bir paralel ışın, Bir kristaldeki paralel kafes yüzeylerinin, çift x ışını çubuklarının her atomu bir saçılma merkezi olarak hareket eder ve ikincil dalga yayar. Bütün ikincil dalgalar bir ışın hüzmesi üretmek için birbirlerine müdahale ederler. Sir W.H. Bragg ve oğlu Sir W.L. Bragg 1913 de bir denklem türetmişlerdir, neden kristallerin bölünme yüzleri insidansı belli açılarda röntgen ışınlarını yansıtmak için görünür ? sorusunu açıklamak için. (teta,  $\theta$ ). Kafesteki yüzeyden yansıma olarak işlenen kırınım ve dizilim yansıması için kırınımın benzerliklerini not ettiler. Bragg's law, kristal tarafından X ışınları saçılımlarının girişim modelinin açıklar.

$$x = d \sin \theta \dots \dots \dots (1.12)$$

İki dalga arasındaki yol farkı:

$$2 \times \text{wave length} = 2d \sin(\theta) \dots \dots (1.13)$$

$$\text{Bragg Equation: } n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (1.14)$$



Şekil 1.22.  $d_{hkl}$  boşluğu ile kristal düzlemler kümesinden bragg yansıması (Moore and Smart, 2005)

Bragg yasası kristal yapısının periyodik bir sonucudur ve sadece  $d \leq \lambda$  ise tutar .

* Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
* Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
* Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
* Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
* Monoclinic	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
* Triclinic -	

Şekil 1.23. Farklı kristal sistemlerdeki d-aralığı.(loay,2013)

### 1.10.3. Kırınım Metodları

Yapı nitelermeleri için çeşitli metodlar kullanılır.bu metodlar; tek kristal X ışını kırınımı(SXRD), toz X ışını kırınımı (PXRD).

#### 1.10.3.1. Tek Kristal X Işını Kırınımı (SXRD)

XRD tek kristaller üzerinde gerçekleştirilebilir ve teknik tek kristal XRD ( SCXRD ) olarak adlandırılır ve çok sayıda özdeş molekül sıralı bir dizi ( tek kristal ) tarafından X-ışınlarının kırınım model analizi ile gerçekleştirilir. X -ışını tek kristal noktalar

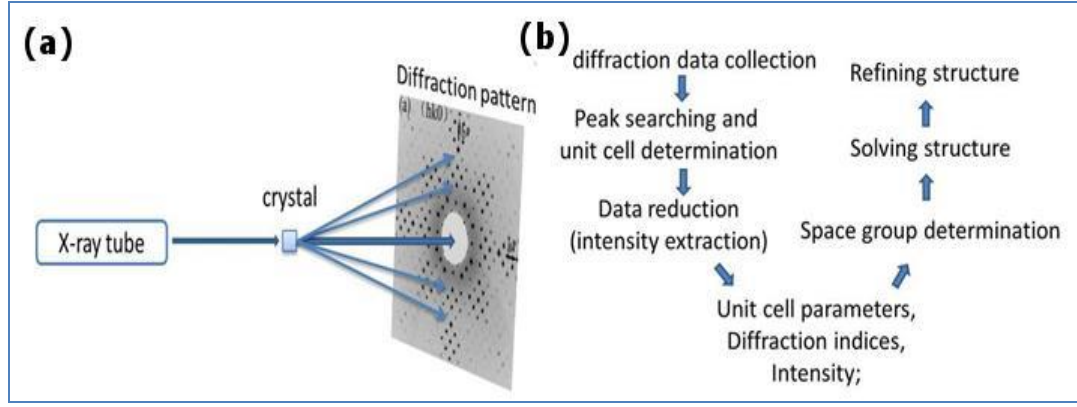
oluşacaktır kırınım. Bu kristal için hesaplanan difraksiyon paterni aynı açı ile döndürülür. ( Vakiti , 2012)

Tek kristal X ışını kırınımı bir malzemenin yapısının belirlenmesini sağlamak için ayrıntılı bilgi sağlayan yıkıcı olmayan analitik bir tekniktir. Toplanan bilgiler ; kristal simetrisi , birim hücre boyutları , site siparişi , atomik pozisyonları ve uzay grubunun ayrıntılarını içerir. Simetri sınıflandırılması, basitleştirme ve örgü tarifinde ve yapıların da çözme sürecinde çok yararlıdır. Bazı simetri kristal yapısında mevcut ise , yapı bire bir ilgili simetri işlemi takip ederek, kendisini yerleştirilebilir. (Liu , 2014)Bu kolay erişilebilir haldede olan çok olgun bir tekniktir ve bu erişilebilirlikle ilgili enstrümantasyona engin gelişmeler eşlik ediyor . ( Gandaraand Bennett2014

Tek kristal X-ışını kırınımı , tam Atomik pozisyonlar belirlemek için kullanılır ve bu nedenle, bir bağ pikometre ve bağı açılarının birkaç on uzunlukları birim hücre içinde . Ayrıca SCXRD örgü tipi ve kristal sistemleri bulmak için çok yararlıdır , ancak gürültü sinyali azaltmak için uzun süre tarama gerektirir ve prosedürleri zaman monokrom X-ışınlarının çıkarım ve bir kristal örneğe dayalı olan .IN ek alıcısıdır. SXRD elde edilen sonuçlar , yüksek atom pozisyonlardaki doğruluğu , doluluk ve hatta yük yoğunluğu haritaları gösterir.

#### **1.10.3.1.1. Alet ve Temel Prensipler**

Tek kristal X ışını difraktometresi üç ana parça X-ışını kaynağından oluşur, bunlar; kaynak, örnek aşaması ve detektördür. Bu röntgen konsantre paralelleştirilmiş, monokromatik radyasyon üretir ve doğru yönlendirmek için , bir katod ışın tüpü ile süzülür. Örnek aşamasında kristal dönmesini kontrol eder. Ve dedektör kırınım noktası pozisyonlarını ve yoğunluklarını kaydeder. Aynı zamanda, bir bilgisayar kristal yönünü kaydeder. ( Kirste , 2013)



**Şekil 1.24.** Tek kristal XRD ve SXR D verilerinden çö zme ve rafine kristal yapıları genel prosedür Şeması.

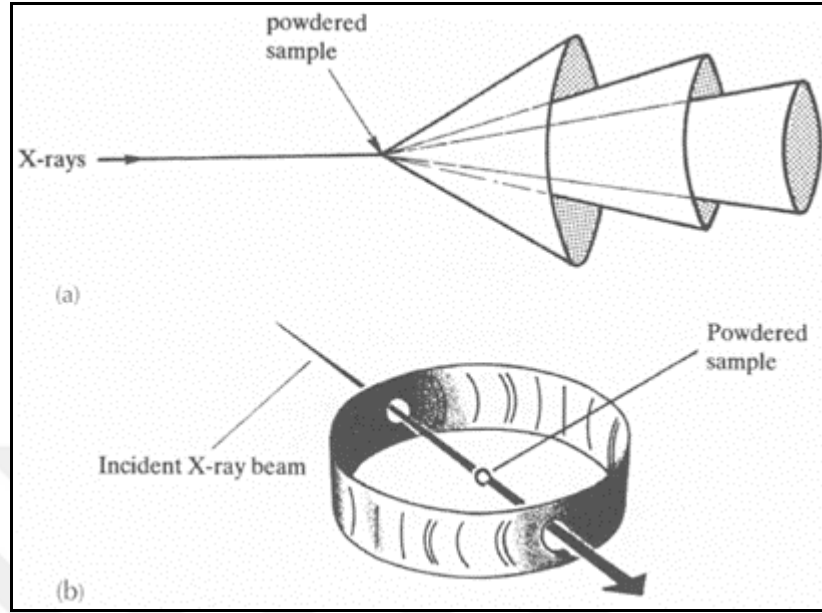
Çeşitli bilgisayar programları SXR D'nin veri yapılarını çö zmek için kullanılmıştır. program paketi SHLEX -97'yi çö zmek ve kristal yapıları sınırlandırmak için kullanılmıştır. Bir kırılma deneyi başarısı, çalışılan numunenin kalitesine neredeyse tamamen bağlıdır.

### 1.10.3.Toz X Işını Kırınımı

Örnek, bir boyut aralığı içindeki rasgele yönelimli kristallerin oluşturduğu bir toz olabilir . X -ışını toza yöneldiğinde , teknik adı X-ışını toz kırınımı olarak adlandırılır. hızlı bir analitik teknik olan PXR D öncelikle bir kristal malzemenin faz tespiti için kullanılır ve birim hücre boyutları hakkında bilgi verebilir . analiz malzemesi ince öğütülmüş , homojen hale getirilir ve ortalama yığın bileşimi ( Vakiti , 2012) tayin edilir Bu metod da nokta yerine kırınım, gözlemlene konileri veya çemberler vardır ve bunun sebebi toz içindeki her kristal ışına yönelir ve rastgele yönelimden dolayı noktaların yönü rastgeledir ve onlar çember veya koni olacaktır ş ekil 1.25 de görüldüğü gibi.

Bragg halini yerine getirmek için doğru açıda yönlendirilmiş kristallerdir. kırınım kırı ş leri ışın ile  $2\theta$  bir açı yapar . Bragg durumu korunarak kristalitler her yöne uzanır çünkü , yansımalar 1.25 Şekildeki gibi  $2\theta$  yarı tepe açıları sapma açısının eşit koni yüzeyinde yer alır : ( a ) . Debye - Scherrer çekim yönteminde, film ş eridi X ışını

kameranın içine sarılmıştır bir delik ile, ve paralel ışın olayındaki izin için ve ışın kırılmamış ışını absorbe etmek için. (Şekil 1.25 , (b) sarılı , 2005).



**Şekil 1.25.** Bir toz kırınım deneyi tarafından üretilen Koniler ; (B) bir Debye-Scherrer fotoğrafı için deney düzeneği

PXRD bir numune farklı kristalografik fazları tespit için çok yararlıdır. Farklı fazlar , farklı kafes yapısı , kristal sistemleri ve böylece farklı hücre parametreleri vardır , çünkü çok sayıda faz ile örneklerde gelen difraktogramı , farklı fazların tüm kırılma tepelerini oluşturacaktır.

### 1.11. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik radyasyonun enerji, dalgaboyu ve frekansa göre dağılmasına elektromanyetik spektrum denir. Radyasyon enerjinin uzay veya diğer boyutlardaki yolculuğu olarak adlandırılır. Isı, ışık ve kablosuz iletişim bağlantıları radyasyonun tüm formlarıdır. Elektromanyetik radyasyonunun diğer tipi ise elektromanyetik spektrumlarından oluşturulan mikrodalgalar, infrared ışık, ultraviyole ışık, x ışınları ve gama ışınlarıdır.

Elektromanyetik radyasyon dalga – parçacık ikilemi olarak bilinen ışığın hem dalga hemde parçacık özelliklerini gösterir. Dalga modelinde, elektromanyetik radyasyonun ; frekans, m, dalgaboyu, k ve hızı,c özellikleriyle karakterize edilir. Bu üç değer aşağıdaki denklemle anlatılır. (Stedwell, 2013)

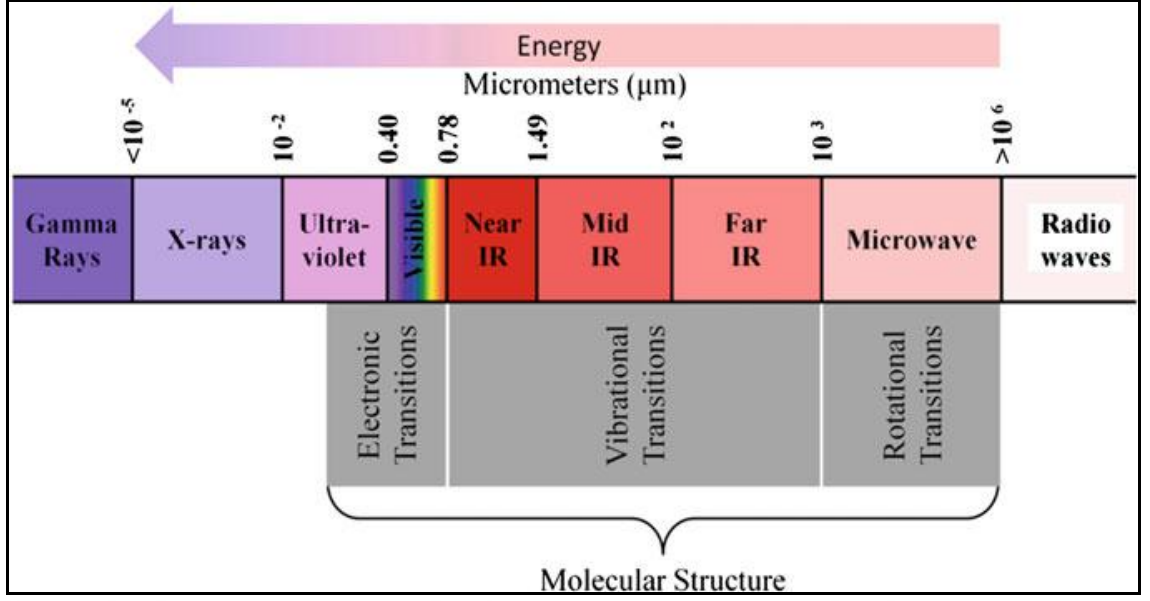
$$c = \lambda \nu \dots\dots\dots(1.15)$$

Burada c değeri verilen boyuttaki sabit bir değer iken ( Vakum ortamında bu değer  $2.99 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}$  dir) ışığın dalga boyu ve frekansı birbirleriyle ters orantılıdır. Dalga boyu ( $\lambda$ ) birimi genellikle santimetreler kullanılarak tanımlanır, farklı birimler ile elektromanyetik spektrumun farklı kısımlarındaki dalga boyları tanımlanır. Örneğin; ultraviyole ve görünür bölgede, angstrom ( $\text{\AA}$ ) ve nanometre (nm) birim olarak kullanılır. İnfrared bölgede ise birim santimetre başına düşen dalga sayısını veren dalgasayısı (wavenumber) kavramı sıklıkla kullanılır. Bu kavramda  $1 \text{ cm} = 107 \text{ nm} = 108 \text{ \AA}$  şeklindedir.( Stuart, 2004)

Fotonun enerjisi (elektromanyetik radyasyonun kuantumu) yalnızca dalga boyuna veya frekansına bağlıdır ve bu aşağıdaki gibi tanımlanır (Planck formülü)

$$E = h\nu \dots\dots\dots(1.16)$$

Burada h Planck sabitidir ( $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) ve  $\nu$  ise frekanstır. Denklemden enerji direkt olarak frekans ve dalga sayısı ile doğru orantılı iken dalga boyu ile ters orantılıdır. Görünür ışık, mikrodalgalar, X- ışınları ve benzerleri elektromanyetik radyasyonun tüm farklı çeşitleridir. Şekil 1.26 da toplu olarak oluşturulan elektromanyetik spektrum gösterilmektedir (Stedwell,2013).



**Şekil 1.26.** düşük enerjili radyo dalgalarından başlayıp yüksek enerjili gama (c) ışınlarında biten devamlı dalga boyu aralığındaki elektromanyetik spektrum yelpazesi.

### 1.11.1 UV-VIS spektroskopisi

Çalışmalar bağ yapmayan veya  $\pi$  orbitallerindeki elektronların transferine bağlı olarak oluşan moleküldeki elektronik enerji seviyelerini değiştirdi. Bu genellikle  $\pi$  elektron, aromatik bileşikler ve bağ yapmayan konjüge elektron sistemleri gibi sistemler hakkında bilgi verir. UV – VIS spektroskopi aralığı ultraviyole (UV, 190-400 nm) ve görünür (VIS, 400-800 nm) bölgede tanımlanır. UV – görünür bölge spektroskopisinde, dalga boyu nanometreler ile tanımlanır (1 nm =  $10^{-9}$  m) (Kumar, 2006). UV – görünür bölge spektroskopisinde, düşük dalga boylu UV ışıkları en yüksek enerji seviyelerine sahiptir. Bazı durumlarda bu enerji fotokimyasal reaksiyonlarda, malzeme spektumları hafızaları ölçümü yapılırken istenmeyen sonuçlara sebebiyet verir, bu şşe ışığın UV bileşenindeki güneşyanığına sebebiyet veren bileşenidir (Owen,1996). Ultraviyole – Görünür bölge (UV-VIS) spektroskopisi absorpsiyon, iletim ve çeşitli bileşiklerin ve pigmentler, kaplamalar ve benzeri gibi teknolojik materyallerin yansıtıcılığının karakterizasyonunda



kullanışlıdır, UV – VIS spektrumu geniş bir aralığı içermektedir ki bu bazı materyallerin tanımlanmasında kullanılır ve ayrıca nicelik ölçümleri için de bir hayli kullanışlıdır.

#### 1.11.1.1. Transmittans ve Absorbsiyon

Işık bir malzemenin içerisinden geçerken veya malzemeden yansırken absorbe olmuş ışık miktarı, ilk radyasyon ( $I_0$ ) ve iletilen radyasyon ( $I$ ) oranından farklıdır. Absorbe olmuş ışığın miktarı ne absorbans ne de transmittans olarak tanımlanır. Transmittans genellikle verilen terimin 1 sayısına bölümü olarak veya bir yüzdelik sayı olarak aşağıda verilen denklemdeki gibi tanımlanır.

$$T = I/I_0 \dots\dots\dots(1.17)$$

Transmittans ışığın örneği geçme oranıdır. Absorbans ise aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$A = -\log T = -\log I/I_0 \dots\dots\dots(1.18)$$

Bu denklem absorptivite (emici) elektromanyetik radyasyonun konsantrasyonuyla absorbans arasındaki lineer ilişkiyi tanımlayan Beer-Lambert yasasıdır. Çoğu uygulama için absorbans değerleri, absorbans ile hem konsantrasyon hem de normal uzunluğu lineer olan yollar arasındaki ilişki için kullanılır (Owen,1996).

#### 1.11.2. İnfrared Spektroskopi

1 - 100  $\mu\text{m}$  aralığı dalga boyu bölgesindeki absorpsiyon metodu, yüksek dalga boylu, düşük frekanslı ve düşük enerjili görünür ışığın geniş bölgelerindedir. Buna binaen tipik IR spektrumları 4000 ile 10000  $\text{cm}^{-1}$  (üst limit) ile 100-800  $\text{cm}^{-1}$  (alt limit) aralığında kaydedilir. Bu teknik moleküllerin titreşim ve dönme hareketlerini temel

alır. Bu sıklıkla C=O, NH<sub>2</sub>, OH, CH, C-O gibi spesifik titreşim frekanslarına sahip olan fonksiyonel grupların var olup olmadığını göstermekte kullanılır (Stuart,2004).

### **1.11.2.1 Infrared Absorpsiyon**

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi materyalin titreşimsel özelliklerinin irdelenmesinde kullanılan bir metottur. Bir molekül için gösterilen infrared absorpsiyon spesifik özellikleri itmek mecburiyetindedir. Molekülün elektriksel dipol momenti titreşim boyunca değişmelidir. Birbirine kimyasal bağ ile bağlanmış iki atom (tekli, çiftli veya üçlü bağ olabilir) makroskopik olarak bir yay ile birleşmiş iki top olarak kompoze edilebilir. Böyle bir molekülün dipol momenti bağı genişletir veya kısaltır. Buna kıyasla olarak infrared – inaktif molekül örneği homonükleer diatomik moleküldür çünkü dipol momenti bağı uzunluğuna bakılmaksızın sıfır kalır. IR absorpsiyonu moleküldeki kovalent bağların genişlemesi ve kısılmasında gözlemlenir. IR absorpsiyonunda beraberinde gelen uzama veya bükülme muhakkak molekül dipol momentini değiştirmelidir. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> veya F<sub>2</sub> gibi simetrik bağlı moleküllerin bağ uzunlukları molekül dipol momentlerini değiştirmediklerinden infrared absorpsiyon yapmazlar (Stuart,2004).

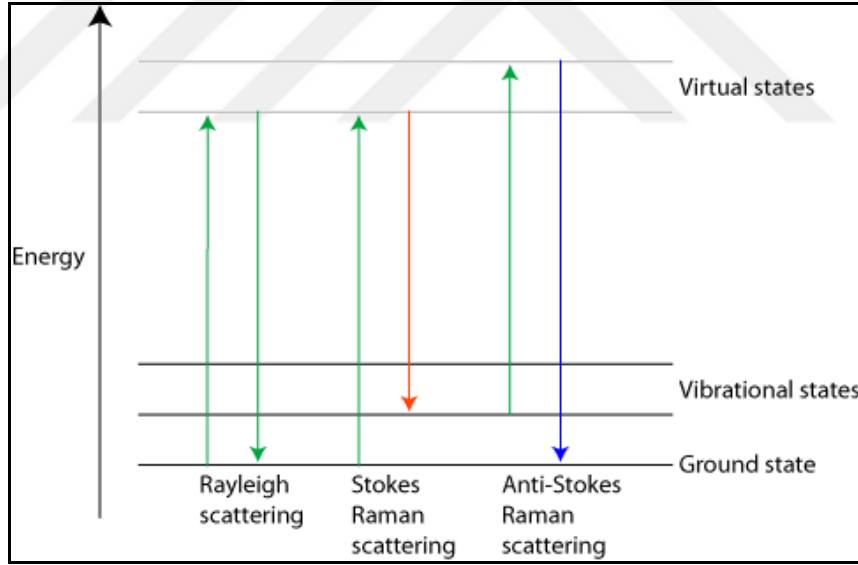
### **1.10.2.2 İnfrared Spektroskopisinin Fourier-Dönüşümü (FTIR)**

Bu kısımda infrared spektrum elde edilmesinde bir çok çeşit cihazlar kullanılır. Bunlardan bir tanesi dağıtıcı cihazlar ile karşılaşılmış kısıtlamaları çözümlenmek amacıyla geliştirilen İnfrared Spektroskopisinin Fourier-Dönüşümü (FTIR)'dür. Bu metotta tek tek infrared frekanslardan ziyade eş zamanlı infrared frekanslara ihtiyaç duyulur. Bu çözüm ise girişimölçer adı verilen kullanımı çok basit bir optik cihaz ile geliştirildi. Bunda spektrum, frekans yerine zamanın fonksiyonu olarak elde edilir. Fourier dönüşümü frekans boyutundan zaman boyutuna dönüştürmek için kullanılır (Stuart, 2004). Genellikle Michelson tipi olan FTIR cihazında, girişimölçer sayesinde monokromatör ve yarıklar değiştirilir. Girişimölçerde ışın demeti bölücüsü

vasıtasıyla, radyasyon demeti iki ayrı demete ayrılır. FTIR iki ışın demeti arasındaki girişim ve girişim eğrisi olan radyasyon girişim fikrini temel alır (Amandand Tullin, 1997).

## 1.12 Raman Spektroskopisi

Raman saçılımı ilk kez C.V tarafından gözlemlenmiştir. Raman 1922 yılındaki bir sıvıda bulundu ki onun vasıtasıyla atomlar ve moleküller tarafından fotonlar inelastik olarak saçıldı. Raman saçılımının kademeli olarak keşfedilmesi ile katı, sıvı ve gaz kompozitlerinin belirlenmesi için Raman spektroskopisi örneklerindeki gibi günümüz uygulamalarında yerini almıştır. Raman saçılımı inelastik saçılım örneğidir. Aşağıda Stokes saçılımı ve anti – Stokes saçılımı olarak adlandırılan iki Raman saçılımı gösterilmektedir.



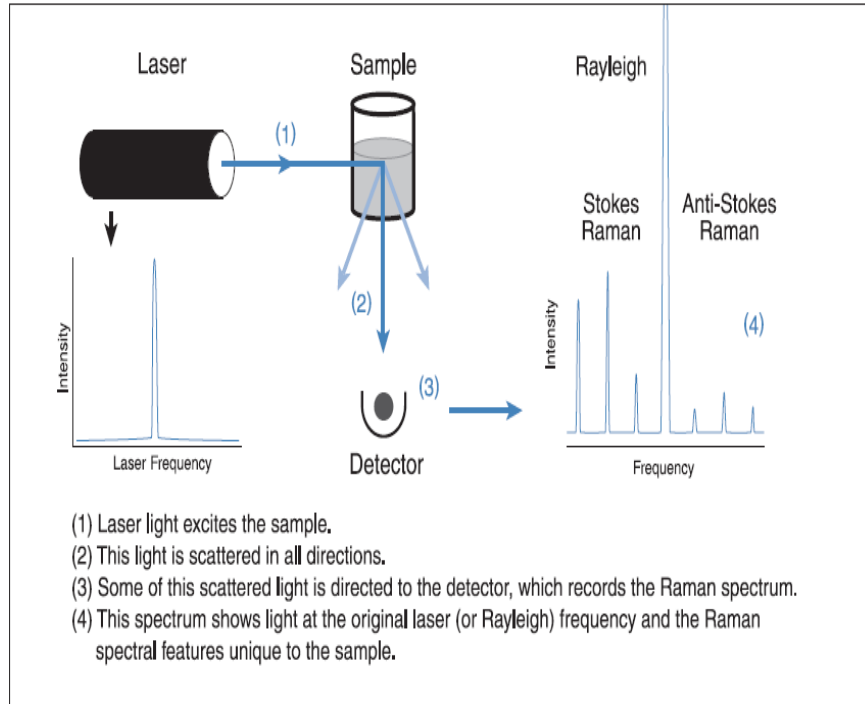
**Figure 1.27.** Raman saçılımı için enerji diyagramı

Raman spektroskopisi, genellikle bir lazer kaynağından gelen monokromatik bir ışığın inelastik saçılımını temel alır. Raman spektroskopisi bir numunenin atomik ve moleküler sistemlerinin düşük frekans modundaki çalışmalarında ve böyle düşük

frekanslı sistemlerdeki rotasyonel, titreşimsel ve elektronik geçiş seviyeleriyle ilişkili olarak sıralanmasında sıklıkla kullanılır (Tec,2003).

### 1.12.1 Teori

Raman spektroskopisinde numune güçlü bir monokromatik ışık kaynağı (genellikle lazer) tarafından uyarılmıştır. Rayleigh saçılım prosesi olarak bilinen bu durumda gelen radyasyonun çoğu numunenin üzerinden gelen lazerin dalga boyuyla saçılır. Ancak saçılım olurken dalga boyu bir fotonun milyonda birinden daha küçük bir oranında (0.0001%) değişecek ve lazer ışığının dalga boyundan bu miktar ile farklı olacaktır. Raman spektroskopisi tipik olarak ultraviyole yakınındaki ışık demetleri ve görünür ışık demetleri kullanılarak yapılır. Numunedeki atom ve moleküllerle etkileşime geçen lazerden gelen fotonlar, inelastik olarak saçılan fotonların dalga boylarının değişmesine (örneğin enerji değişimi) sebebiyet verir ki bu Raman spektrumu vasıtasıyla numunedeki sistemin çeşitli düşük frekanslı modları hakkında bilgi verir (Han,2007).



Şekil 1.28 Raman spektroskopisi teorisi (TEC,2003).

### 1.13. Fotolüminesans Spektroskopisi

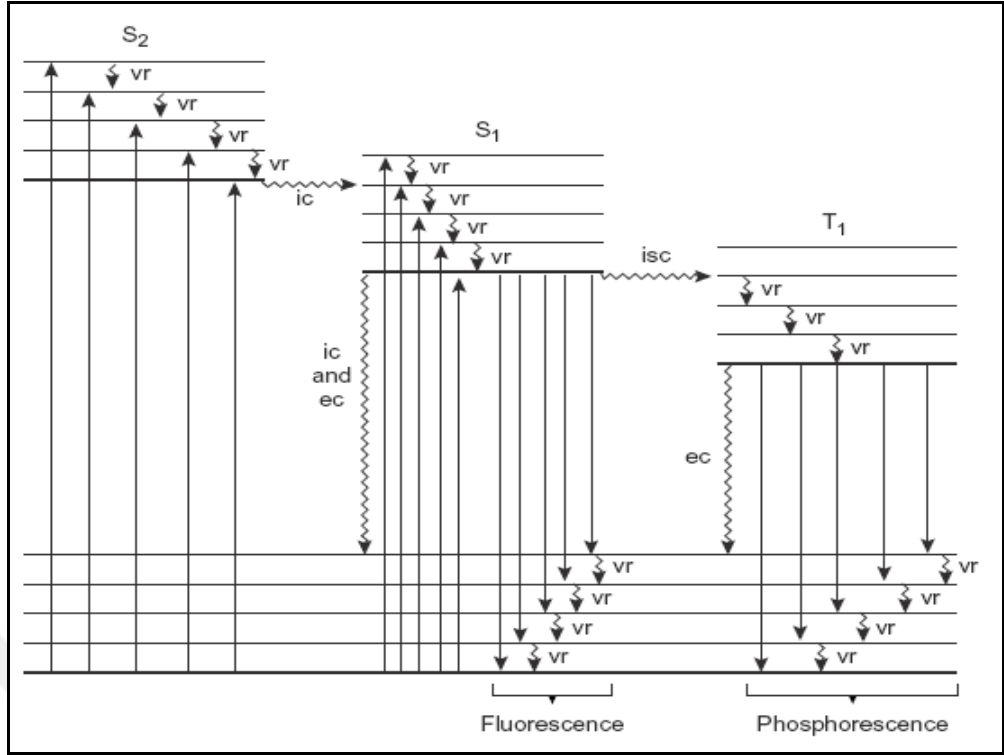
Bu fenomen enerji absorpsiyonunu ve akabinde gelen jenerik olarak fotolüminesans terimi altında sınıflandırılan ışığın emisyonunu içerir. Fotolüminesans; flüoresans ve fosforesans olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Bunlar moleküler moleküler relaksasyondan elektronik uyarılmış duruma kadar gözlenen fotonların emisyon sürecidir. Bu fotonik süreç poliatomik flüoresans moleküllerin elektronik ve titreşimsel durumları arasındaki geçişi içerir (So ve Dong,2002).

#### 1.13.1 Flöresans

UV radyasyonunun absorpsiyonu ile uyarılmış elektronik seviyesindeki birçok titreşim seviyesindekilerden bir tanesi olan elektronik taban durumunda titreşim seviyesindeki molekül uyarılır. Bu uyarılmış seviye genellikle yarı ömrü kısa olan birinci uyarılmış seviyesi tekli olanlardır ( $10^{-8}$  den  $10^{-4}$  s). Yayımlanan foton ile uyarılmış seviyeden daha düşük enerjiye dönüşen en düşük titreşim enerjisi seviyesindeki molekülde flöresans gözlemlenir. Moleküller en hızlı bir mekanizma ile en düşük enerji seviyesine geri döndükleri için flöresans yalnızca relaksasyonun, iç konversiyon ve titreşimsel relaksasyon kombinasyonundan daha etkili olduğu durumlarda gözlemlenir (Hodak,2008).

#### 1.13.2 Fosforesans

Fosforesans, enerji absorbeli sistemlerin farklı spinli durumlarındaki dönüşümünde olan radyasyonel bir geçiştir. Fosforesansın yarı ömrü genellikle  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  s şeklindedir ki bu değer flöresandan fazladır. Fosforesans meydana gelen foton emisyonu sonucundaki relaksasyon esnasında gözlemlenir. Şekil 1.2 de dalga boyu belirli bir aralığın üzerinde olan fosforesans gösterilmektedir (Hodak,2008).



Şekil 1.29. Enerji merkezindeki phosphorescence ve Fluorescence arasındaki farklar

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1 SHELX – 97 Genel Tanıtımı

SHELX, 1970 li yıllarda Cambridge UK 'de lokal kullanım için yazılmıştır, başlarda yazarın IBM370'deki delikli kart operasyonu için uygun Fortran programıyla Titan Otokod içerisindeki ilk program denemelerinin yerine 1972 yılında geçmeye başlamıştır (Sheldrick,2007). Değişmeden kalan SHELX76, teorinin direkt metotlarında büyük ilerlemeler sağlayan güncelleme olan yapı çözümlenmesinin gerektiği SHELXS 86' ya kadar son derece yereldi ve global optimize düzenlemelerde kanıtlanması zordu. SHELXL içerisindeki son gelişmeler ile H atomu üzerindeki işlemlerde nötron difraksiyon verilerine karşı gelişimini, mutlak yapının belirlenmesini, kısmi yapı faktörlerinin girdilerini ve çiftlenmiş ve düzensiz yapıların belirlenmesini kolaylaştırdı ( Sheldrick,2014).

SHELX – 97 Aşağıdaki 6 uygulanabilir programı muhteva eder

- SHELXS - Patterson and direkt metotlarla yapı çözümlenmesi
- SHELXL - Yapı geliştirme (SHELXH çok uzun yapıların geliştirilmesi için).
- CIFTAB - CIF format yoluyla yayın için tablolar.
- SHELXA – Emilim sonrası düzeltmeler (Yalnızca tehlike için).
- SHELXPRO – SHELX protein interfazı.
- SHELXWAT - Makromoleküller için otomatik su getiricisi.

#### 2.1.1 SHELXL Yapı Arıtcısı

SHELXL difraksiyon verilerinden itibaren kristal yapıların arıtılması için kullanılan bir yöntemdir, ve ilk başlarda küçük yapı gruplu yapıların tekli kristallerinin X ışını veilerine yöneliktir, buna rağmen o ayrıca 2,5 Å veya daha iyi verilere karşı makromoleküllerin saflaştırılmasında da kullanılabilir. Ayrıca konvensiyonel yapı

faktörü toplanmasında kullanılır, ancak standart makromolekülleri temel alan FFT lerden daha yavaştır (lakin küçük bir oran ile daha doğrudur). Kristal yapı saflaştırıcısı SHELXL deki gelişmeler kristal yapılarını doğrulamak ve arşivlemek için olan CIF (Crystallographic Information Framework) formatının öneminin ve gelişmesinin artmasıyla yakından ilgilidir (Sheldrick,2014).

SHELXL arıtma programı, makromoleküllerde kullanımı kolay bir çok yeni özelliği yapmıştır, ki bu orta çözünürlükte bile geçerlidir (2,5 Å dan daha iyi). O ayrıca SHELXL-93 ün küçük molekül kullanıcıları tarafından önerilen çok sayıdaki küçük ilerlemeyi içerir ( Müller,2007). Arıtma programı her bir düzensiz atom ve göreceli doluluklarının yerine her bir düzensiz atomdaki iki koordinat kümesi için iki veya daha fazla pozisyona ihtiyaç duyar.

### **2.1.2 SHELXS Kullanımı**

SHELXS çok otomatik bir kara kutudur. SHELXS faz için ne direkt metotunu ne de Patterson metotunu kullanır. SHELXS talimat dosyası TREF veya PATT komutlarını muhteva etmelidir. PATT komutu Patterson metoduyla yapılan çözümdür ve bu bir çok hafif atomun bir araya gelerek oluşturduğu ağır atomlar için en iyi yöntemdir. Sentrosimetrik uzay gruplarında çok iyi çalışan Patterson metodu yalnızca ağır atomları içeren yapılarda duyarlıdır. Bu gibi durumlarda bazen direkt metot daha üstündür (Sheldrick,2009).

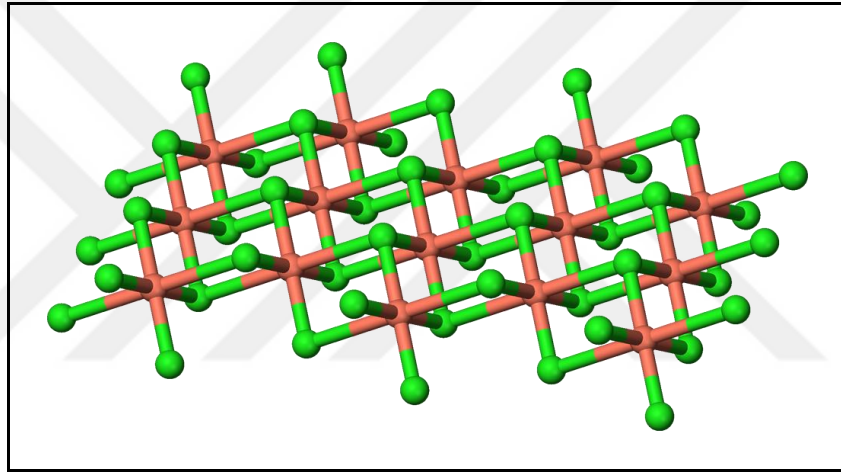
TREF atomik çözünürlüğü 1,2 Å veya daha iyisini gerektiren direkt metotlarda kullanılır. Direkt metot tüm küçük moleküller için genellikle tavsiye edilir. Bunun da örnek olarak sentrosimetrik olmayan uzay grupları gibi nadir durumlarda problemleri vardır.



## 2.2. Bakır (II) Klorit

Bakır (II) Klorit  $\text{CuCl}_2$  kimyasal formülü olan kimyasal bir bileşiktir. Bu nemi yavaş yavaş nemi emen mavi – yeşil dihidrat formu olan hafif kahverengi bir katıdır. Bakır (II) Kloritler, en yaygın Bakır (II) bileşiklerinin bazılarıdır, diğerleri sülfattır. Bakır (II) klorit paramanyetik malzemeler diye karakterize edilir.

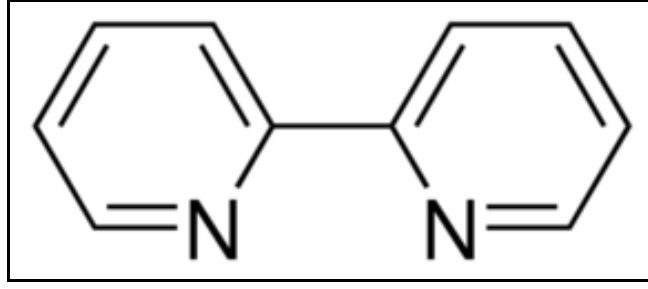
Bakır (II) Klorit için en büyük endüstriyel uygulamalar Wacker sürecinde kokatalist (Paladyum (II) kloritle birlikte) şeklindedir ve organik sentezlerdeki çeşitli uygulamalara sahiptir (Bales and Kodama, etall, 2005).



Şekil 2.1 Bakır (II) Klorit

## 2.3. 2,2 Bipiridin

2,2'-Bipiridin (2,2'-bipy) N N 2,2'-Bipiridin klasik bir N-heteroklik ligand (merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon) olan renksiz bir katıdır. 2,2'-Bipiridin ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) formülü olan bir organik bileşiktir. O ayrıca bir çok geçiş metalli kompleks formu olan iki dişli bir kısaçlayıcı ligandır. 2,2'-Bipyridyl, Bakır(II) bipiridin – naringenin kompleksinin hazırlanmasında kullanılır.



**Şekil 2.2.** Bipyridin bileşği

Ayrıca 2,2'-bipyridin olarak bilinen 2,2'-Bipiridil ki simetrik bipyridin genellikle, metal iyonları ile kıskaçlayıcı için nötral legandlar olarak kullanılır.

### 3. SONUÇLER VE TARTIŞMA

#### 3.1. $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$ Sentezi

2,2Bipyridy ( $C_{10}H_8N_2$ ) den (0.089gr) kullanırız, formül ağırlığı (156.18 g/mol)[sigma-Aldrich –CAS Numarası (366-178) 10 dakika için şeffaf bir beher 10 ml etanol içinde ısıtılarak eritilir daha sonra da o renksiz görülmektedir. Bakır ( II) klorür (  $CuCl_2$ ) kullandığımız ( 0.077gr ), formül ağırlığına ( 134.45g / mol) [ Aldrich , Sigma CAS Numarası ( 7447-39-4 ) bundan sonra etanol içinde eritildi ve 10 dakika süre ile ısıtıldı , 2,2 Bipyridy biz beher hafif yeşil renk gözlendi ( II ) bakır karışık . Yine, soğuk takımı kullanılarak, 120 ° C'de 3 gün boyunca ısıtıldı. çözeltinin sonucu daha sonra oda sıcaklığında soğutuldu, kağıt filtre ile filtre edilmiştir. çözüm bej renk oldu son renk .

#### 3.2. Sonuçlar

Bu tezde , amacımız yeni bir bakır bazlı tek kristal sentez ve onun ' bazı fiziksel özelliklerini araştırmak oldu . Bizim amaçlarımıza göre , öncelikle  $Cu[C_{10}N_2H_8Cl_2]$  sentezledik kimyasal reaksiyonlar ve kırınım yoğunlukları toplanarak.. Bu kristalin yapısı çözüldü ve rafine edildi SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programcılar tarafından. atomlar , hücre parametreleri , bağ uzunlukları , bağ açıları , termal parametreler ve uçaklar arasındaki mesafeleri koordinatları hesaplanmıştır. Cu tek kristali optik özellikleri Raman , FT -IR , UV-Vis ve Fotolüminesans spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir. Sonuçlar aynı yapıları ile karşılaştırılmıştır .

### 3.2.1. Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]'nin kristal yapı analiz sonuçları

Aşağıda Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] 'nin kristalografik sonuçlarını elde ettik (Tablo 3.1., Tablo 3.2. ve Tablo3.3.)

**Table 3.1.** Kristal yapı analiz raporları

Chemical formulaweight	290.62
Crystal Structure Solution Program	SHELXL-97
Chemical formula	Cu[C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ]
Crystal density diffraction	0.942
Crystal_F_000	290
Absorption coefficient mu ( $\mu$ )	1.307
Absorption correction type	$\omega$ -scan
Computing structure solution	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Computing structure refinement	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

**Table. 3.2.** Birim hücre parametreleri

Unit cell length a	8.989 (Å)
Unit cell length b	17.850 (Å)
Unit cell length c	7.230 (Å)
Angle alpha $\alpha$	90.00
Angle beta $\beta$	118.02
Angle gamma $\gamma$	90.00
Unit cell volume	1024.2 (Å <sup>3</sup> )
Unit cell formula units Z	2
Unit cell measurement temperature	298 K

**Table. 3.3.** Aritma Parametreleri

Refinement structure factor coefficient	Fsqd
Refine is weighting scheme	Calc
Atoms sites solution primary	Direct
Atom sites solution secondary	Difmap
Atom sites solution hydrogen's	Geom
Refine is hydrogen treatment	Mixed
Refine is extinction method	SHELXL
Refine is extinction coefficient	0.049(3)
abs structure Flac	0.96(2)
Number reflections	2735
Number parameters	138
Number restraints	2
R factor all	0.1090
R factor gt	0.0503
WR factor ref	0.1402
WR factor gt	0.1059
Goodness of fit ref	1.034
Restrained S all	1.034
Shift/su max	0.000
Shift/su mean	0.000

Aşağıda standart sapma ile açıları ve bağ uzunluklarını elde ettik (Tablo 3.4. ve tablo 3.5.).

**Tablo 3.4** Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için seçilmiş bağ uzunlukları

Atom 1	Atom 2	Bond Lengths (Å)
Cu1	N1	2.037(5)
Cu1	N2	2.040(5)
Cu1	Cl2	2.253(2)
Cu1	Cl	2.286(2)
Cu1	Cl1	2.669(3)
Cl1	Cu1	2.286(2)
C5	N1	1.349(8)
C5	C4	1.364(9)
C5	C6	1.470(10)
N2	C10	1.318(9)
N2	C6	1.360(8)
C4	C3	1.374(9)
C4	H4	0.9300
N1	C1	1.338(8)
C6	C7	1.379(9)
C7	C8	1.375(11)
C7	H7	0.9300
C2	C1	1.364(10)
C2	C3	1.392(11)
C2	H2	0.9300
C8	C9	1.368(11)
C8	H8	0.9300
C1	H8	0.9300
C10	C9	1.380(10)
C10	H10	0.9300
C9	H9	0.9300
C3	H3	0.9300

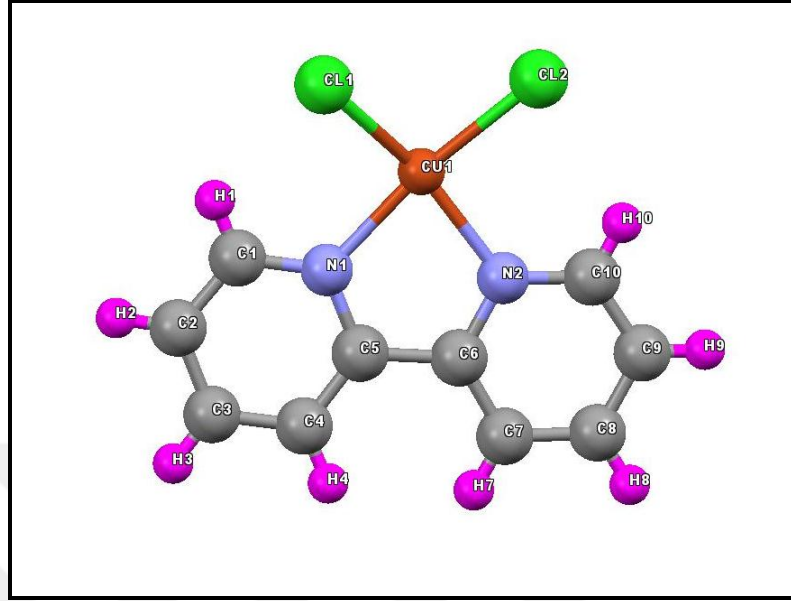
**Tablo 3.5.** Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için seçilmiş bağ açıları ve standart sapmalar.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle (°) Degree
N1	Cu	N2	79.82(2)
N1	Cu1	Cl2	171.71(17)
N2	Cu1	Cl2	93.31(18)
N1	Cu1	Cl1	92.36(16)
N2	Cu1	Cl1	158.77(17)
Cl2	Cu1	Cl1	92.45(9)
N1	Cu1	C11	90.88(18)
N2	Cu1	Cl1	98.80(16)
Cl2	Cu1	Cl1	94.81(7)
Cl1	Cu1	Cl1	101.05(7)
Cu1	Cl1	Cu1	107.50(80)
N1	C5	C4	121.0(6)
C4	C5	C6	124.0(6)
C10	N2	C6	118.4(6)
C10	N2	Cu1	126.8(5)
C6	N2	Cu1	114.7(4)
C5	C4	C3	120.0(7)
C5	C4	H4	120.0
C3	C4	H4	120.0
C1	N1	C5	119.5(6)
C1	N1	Cu1	125.3(4)
C5	N1	Cu1	115.2(4)
N2	C6	C7	121.6(7)
N2	C6	C5	115.1(5)
C7	C6	C5	123.3(6)
C8	C7	C6	11804(7)
C8	C7	H7	120.8

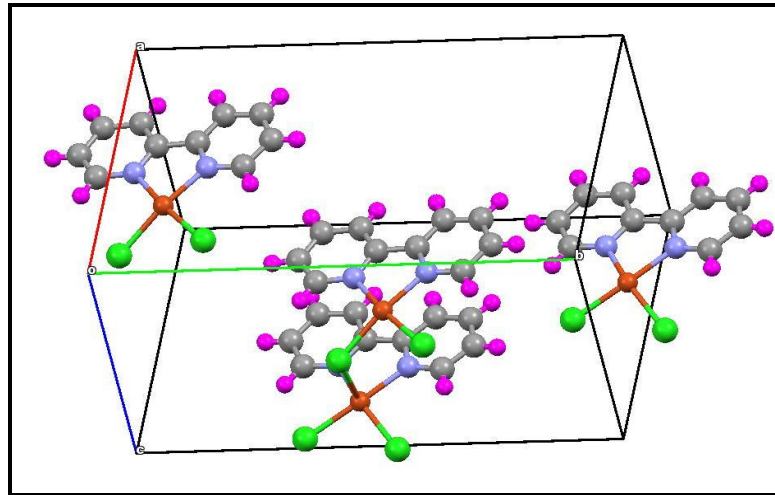
C6	C7	H7	120.8
C1	C2	C3	118.8(7)
C3	C2	H2	120.6
C9	C8	C7	120.2(7)
C1	C2	H2	120.6
C9	C8	H8	119.9
C8	C7	H8	119.9
N1	C1	C2	122.0(7)
N1	C1	H1	119.0
C2	C1	H1	119.0
N2	C10	C9	123.1(7)
N2	C10	H10	118.4
C9.	C10	H10	118.4
C8	C9	C10	118.2(7)
C8	C9	H9	120.9
C10	C9	H9	120.9
C4	C3	C2	118.7
C4	C3	H3	120.6
C2	C3	H3	120.6



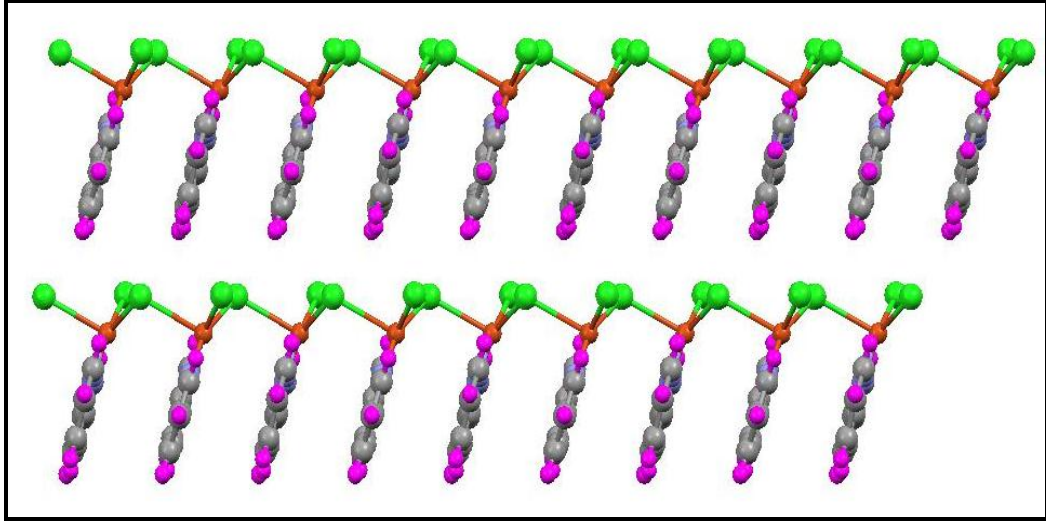
Kristallografin yapısı  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  keşfedilmiş ve sonuç yapısı altta gösterilmiştir. (Şekil 4.1.,4.2. ve 4.3).



Şekil 3.1. Bir eksenden  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  nin kristalografik yapısı



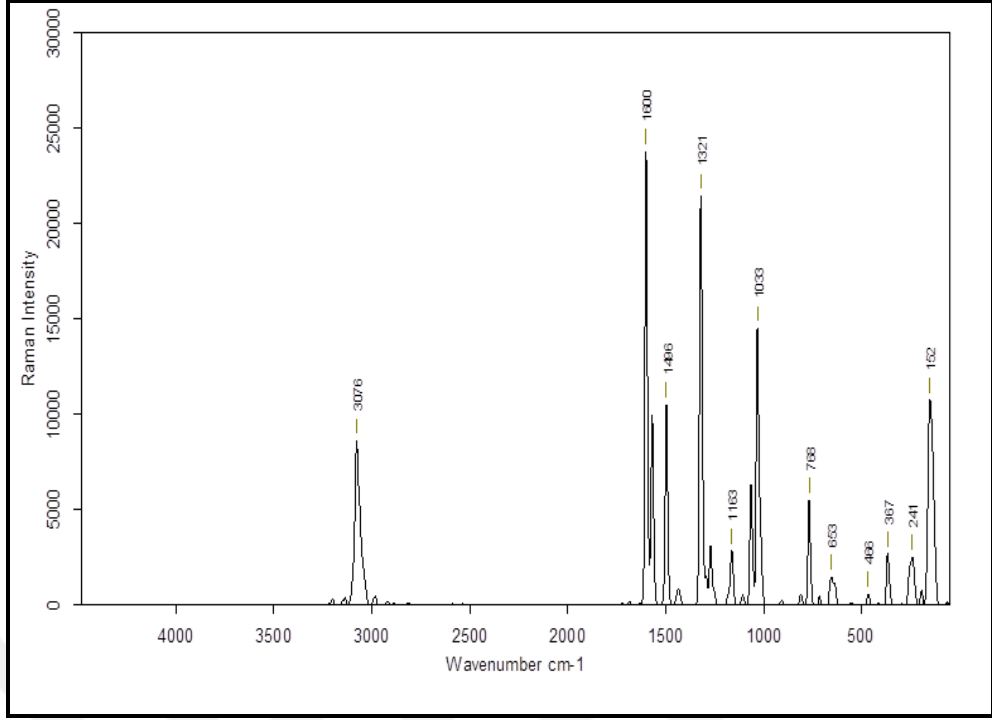
Şekil 3.2.  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  nin birim hücresi



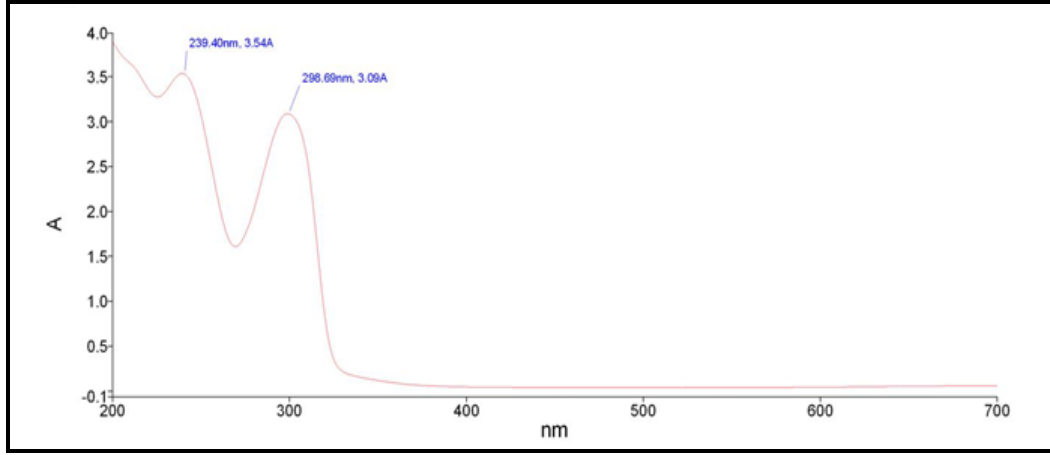
**Şekil 3.3.**  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  nin kristalografik dizilim yapısı( b eksenini boyunca görüntüsü)

### 3.2.2. $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$ nin RAMAN, UV-Vis, FT-IR ve Fotolüminesans Spektroskopisi sonucu

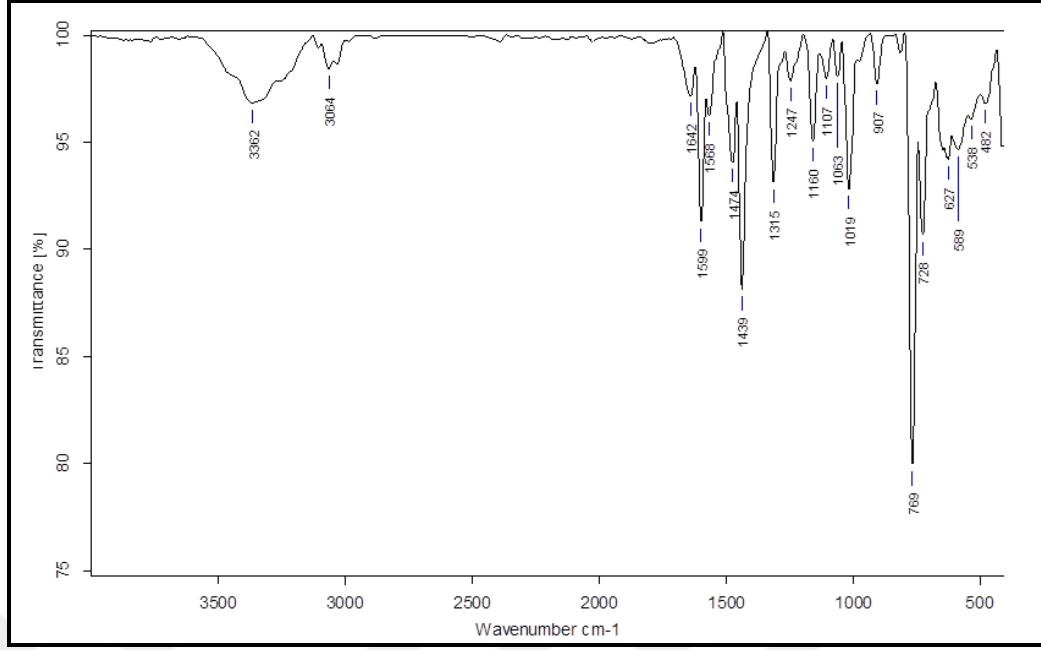
$\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$  tek kristal yapısı RAMAN, UV-Vis, FT-IR ve Fotolüminesans Spektroskopisi tarafından çalışılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi. (Şekil 3.4., Şekil 3.5., Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.)



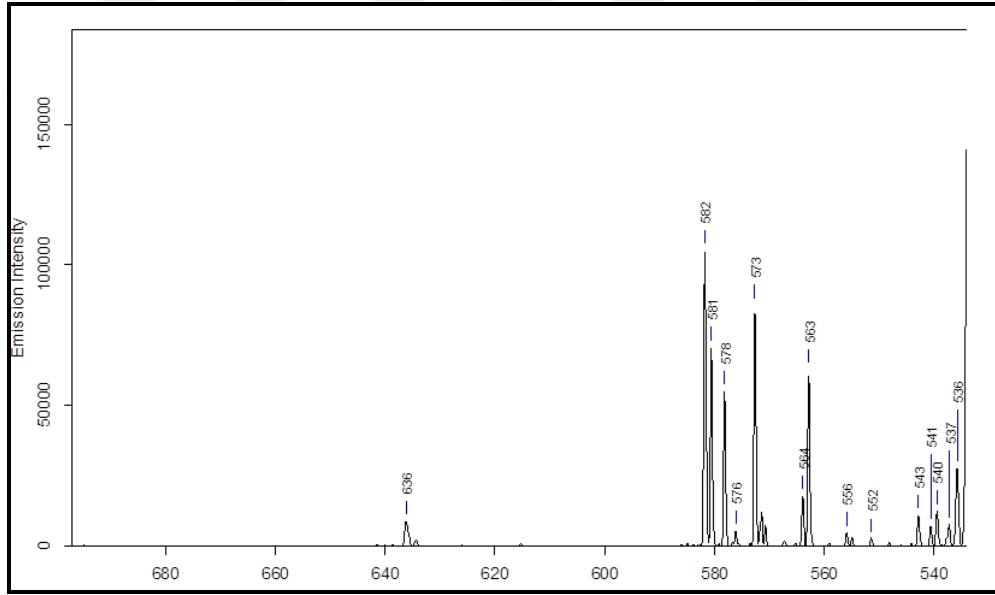
Şekil 3.4. Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için RAMAN spektroskopisi sonuçları.



Şekil 3.5. Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için UV-Vis spektroskopisi sonuçları.



Şekil 3.6. Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için FT-IR spektroskopi sonuçları.



Şekil 3.7. Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] için fotolimünesans spektroskopi sonuçları

### 3.3. Tartışma

Bu tezde Cu[C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2</sub>] tek kristali literatürde verilen metodla sentezlenmiştir. Yapı çözülmüş ve rafine edilmiştir. RAMAN, FT-IR, UV-Vis ve fotolimünesans sonuçları elde edilmiştir. Bütün sonuçlar literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırılmıştır.

#### 3.3.1. Cu [C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] 'nin Yapısal Özellikleri

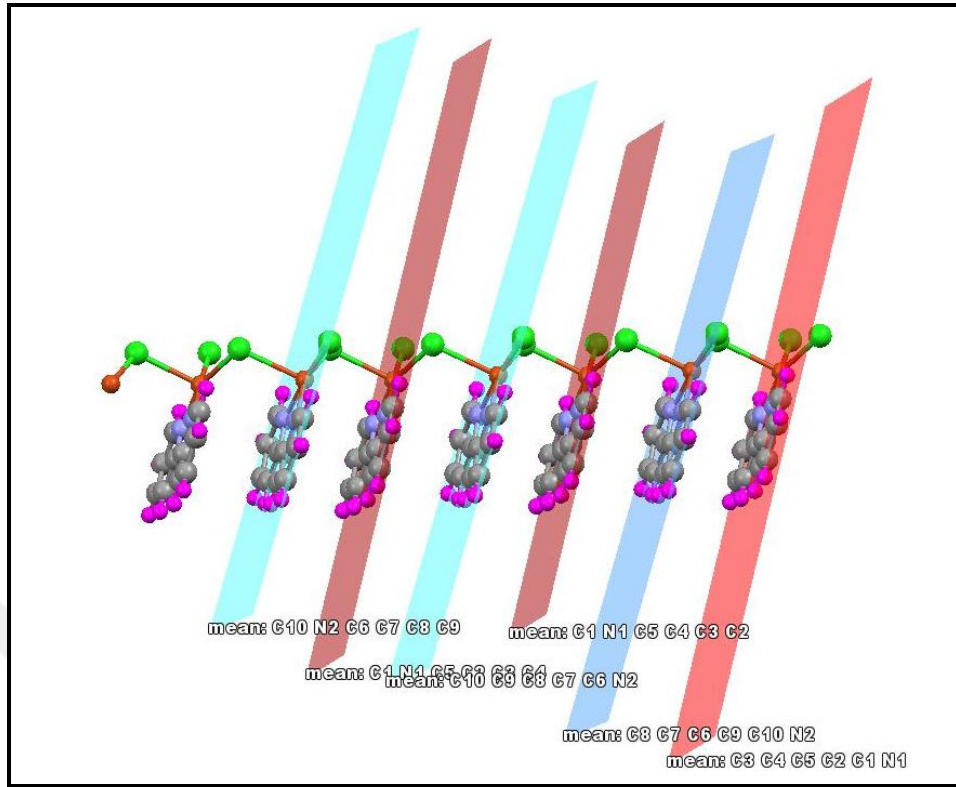
1. Bakır atomunun 5 koordinasyon bağı vardır (Cl<sub>1</sub>, Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>1</sub> (simetrik), N1 ve N2). Bu yapısal özellikler literatürdeki diğer yapılarla benzerdir. Bakırın bağ uzunluğu (Cu1) ve 2,037(5)Å den 2,669(3)Å'e cesitli atomların etrafında bulunur. Bu bağ uzunlukları literatürdeki benzer yapılardaki değerlerle tutarlıdır.

2. Bağ açıları bakırın çevresindeki atomlar arasındadır ve 79,82 (2)<sup>o</sup> ve 158,77 (17)<sup>o</sup> den bakır (Cu1) çeşitleri. Bu bağ uzunlukları, literatürdeki benzer yapılar için değerlerle istikrarlıdır.

3. Cu [C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] kristali düzlemsel olmayan yapıdır.

4. Cu [C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>] kristali 2D iskelete sahiptir. (Şekil 3.3. ve Şekil 3.9.).

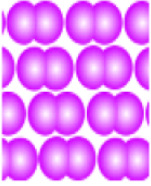
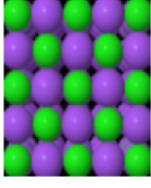
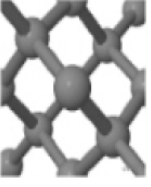
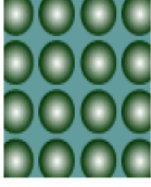
Cl1 H4-C4 atomları arasında bir moleküller arası hidrojen bağı vardır.



Şekil 3.8.  $\text{Cu}[\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2]$ 'nin 2D iskeleti

## EKLER

### Ek 1: Katı kristallerin özeti

Interaction Type	Constituent Particles	Melting Point	Attractive Forces	Schematic Diagram	Examples
Van derWaals	Molecules	Moderate to low	Dipole H-bonds Dispersion		Iodine (I <sub>2</sub> ) Sucrose (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )
Ionic	Ions	High to very high	Ion-ion		NaCl K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Covalent	Covalent Network	Very high	Covalent bonds		Diamond (C) SiO <sub>2</sub>
Metallic	Metal atoms	Variable	Metallic bonds		Na W

Ek şekil 1. Katı kristallerin özellikleri

## REFERANSLAR

Amand ,E.,L, Tullin,J.,C, The Theory Behind FTIR analysis ,Application Examples From Measurement at the 12 MW Circulating Fluidized Bed Boiler at Chalmers, Chalmers University of Technology, CECOST Sweden,1997

Bales, B.C.; Kodama, T.; Weledji, Y.N.; Pitié, M.; Meunier, B.; Greenberg, M.M. Mechanistic studies on DNA damage by minor groove binding copper-phenanthroline conjugates. *Nucleic Acids Res.* 33: 5371–5379,2005

Bastawros,A, Crystal Structure, Material Sciences and Engineering,2001.

Bloss, F.D., Crystallography and Crystal Chemistry: An Introduction, ,Mineralogical Society of America, Washington, DC, P543, 1994.

Braggs W.L.W.H Solids ,Crystal Structure And Solution, Peer-led Team Learning.

Castillo,O.,Muga,I.,Luque,A.,Zorrilla,G.M.J.,Sertucha,J.,Vitoria,P.,Roman,.Synthesis, chemical characterization, X-ray crystal structure and magnetic properties of oxalato-bridged copper(II) binuclear complexes with 2,29-bipyridine and diethylenetriamine as peripheral ligands, *Polyhedron* 18: 1235–1245, Spain,1999.

Chen,L.J., Xiao,L.Y., Xia,Y., Qiu,L., He,H.L., Liu,J.S., Wen,R.H., Effects of substituents and phosphine auxiliaries on the structures of Cu (I) clusters with functionalized 2,20-bipyridyl tetrazole ligands *Polyhedron* 112 :130–136, China ,2016.

Chen.W.k., ,Electrophysics,, The crystal structure of solid ,NCTU,22,2006.



Cowtan,K ,Phase Problem in X-ray Crystallography, and Its Solution, Encyclopedia of life sciences,5, 2001.

Ellenberger ,T, X-ray Crystallography Lectures, Bio 532546 ,2006

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

Dixit,N., Koiri,R.K., Maurya,B.K., Trigun ,S.k.,Höbartner,C., Mishra,L., One pot synthesis of Cu(II) 2,2'-bipyridyl complexes of 5-hydroxy-hydurilic acid and alloxanic acid: Synthesis, crystal structure, chemical nuclease activity and cytotoxicity, Journal of Inorganic Biochemistry , India,105:256–267 , 2011.

Filho,C Sarria,F.,A, Becceneri,B.,A, Fuzer,M.,A, Batalhão,R.,J , da Silva,P.M.C., Carlos,M.R., Vieira,C.,P., Fernandes, B.J.,Cominetti R.M.,, Copper (II) and 2,2'-bipyridine complexation. improves chemopreventive effects of naringenin against breast tumor cells.2014

Filebrew, The Structure Of Crystalline Solids, chem 121L General Chemistry,Laboratories,<http://filebrew.com/detail/fnghyvznfrzovynaqhnxbfbatyvzn.html> ( asses time :30.4.2015.)

Gandaraa.,F., Bennett, D.Th .,Crystallography of metal–organic frameworks, 2014.

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

Hahn,W.D., Raman Scattering Theory, University of Florida ,P13,2007

Hasegawa,k, Introduction to single crystal x-ray analysis,Rigaku Journal ,28.1.2012.

Hauptman, H.A., History of X-Ray Crystallography, Medical Foundation of Buffalo, High Street, Buffalo, D.10,pp22,1990

Hodak,J, Introduction to Fluorescence and Phosphorescence, Spectroscopy for Chemistry ,BSAC program ,13, 2008

Hook,J.R., Hall,H.E., solid state physics, university of Manchester,19,1991

Ibach ,H., Luth,H , Solid-State Physics ,An Introduction to Principles of Materials Science, P 22, Springer Dordrecht Heidelberg, London New York, 2009

Ibach,H & Luth,H , Solid-State Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,1993

Joseph Cook, Fundamentals of Crystallography University of Bristol, <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/home.htm>, ( asses time :2003)

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

Klein,M ,Crystal Morphology: External Form, Lewis Page,<https://www.hitpages.com/doc/5482124106792960/1>, 189-192, ( asses time: 2005)

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

Kumar,S, Organic Chemistry ,Spectroscopy of Organic Compounds, Guru Nanak Dev University ,Amritsar 143005:36 ,26.10.2006

Liu,L.,Inorganic and Metal-Organic Framework Materials, Stockholm university ,2014

Liu, L., Li, M., Gao, W., Åkermark, B. & Sun, J. Structure determination of [3Fe<sub>2</sub>S] complex with complicated pseudo-merohedric twinning. Z. Für Krist. Cryst. Mater. 227:221–226,2012

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

Long. The Raman Effect. John Wiley & Sons, New York, 2002

Loye,Z.H., X-Ray Diffraction, university of south Carolina ,2013

Mauskopf S,Seeds to Symmetry to Structure: Crystallography and the Search for Atomic-Molecular Arrangement, University of Illinois ,30.4.2012

Hahn,W.D., Raman Scattering Theory, University of Florida ,P13,2007

MSE 2090, Introduction to Materials Science, Thermal Properties ,University of Virginia,2015

TEC(thermo Electron corporation , introduction to Raman spectroscopy, P/N 169-718000,P12,2003

Long. The Raman Effect. John Wiley & Sons, New York, 2002

M. et al. Pushing X-ray Electron Densities to the Limit: Thermoelectric CoSb<sub>3</sub> Angewm Chem,52 :1503–1506,2013

Michael Wiener, Two Lectures in X-ray Crystallography, Biochemistry 503, 12 .6 2015

Mit Open Course Ware, Introduction to Solid State Chemistry ,The Nature Of Crystalline Solids,2009

Moore,Z , Application of X-ray Diffraction Methods and Molecular Mechanics Simulations to Structure Determination and Cotton Fiber Analysis, theses, University of New Orleans,2008

Moore,A.E.,smart,E.I., Solid state Chemistry, Taylor & Francis,P94,2005.

Morris, J.W., A Survey of Materials Science Structure, University of California, Berkeley, 2007

Müller, P., Refinement of Disorder with SHELXL, Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL, MIT, P36, 2007

Munno, D.G., Lombardi, G.M., Julve M., Lloret, F., Faus, J., Crystal structures and magnetic properties of uniform and alternating azido-bridged (2,2'-bipyridyl)copper(II) chains, *Inorganica Chimica Acta*, 282 :82-89, 1998.

Neville, S.N., Leverett, P.; Hibbs, D.E.; Yang, Q., Bulanadi, C., Wu, M.J., Aldrich-Wright, J.R. The antimicrobial properties of some copper(II) and platinum(II) 1,10-phenanthroline complexes. *Dalton Trans*, 42:3196–3209, 2013

Owen, T., Fundamentals of UV-visible spectroscopy, Copyright Hewlett-Packard Company, Germany, P10-14, 1996

Scapozza, L., X-ray Crystallography, University of Geneva, D7, P30, 2005

Schultz, J.A., Single Crystal Diffraction, Argonne National Laboratory, P39, 2011

Schneegans, S., Crystallography matters, unesco, P20, France, 2014

Sheng, J., Classes of Crystalline Solids, ck12.org, <http://www.ck12.org/chemistry/Classes-of-Crystalline-Solids/lesson/Classes-of-Crystalline-Solids-CHEM/>, 29.3 2013

Sheldrick, M.G., Introduction to SHELX, structure solution with the new SHELXT, SHELX small molecule workshop, IUCr Montreal, 2014

Sheldrick, M.G., Introduction to SHELXL Refinement : Restraints, Constraints and Esds, SHELX Workshop, Göttingen University, Salt Lake City, 2007

Sheldrick ,M.G., Crystal structure refinement with SHELXL,Georg-August  
Universität Go ttingen, Tammannstraße 4, Gttingen 37077, Germany, 2014

Sheldrick, M.G ,The SHELXhomepage,<http://shelx.uniuc.gwdg.de/SHELX/shelx97>,(  
asses time :19.4.2016)

Sheldrick, G. M., Dauter, Z., Wilson, K. S., Hope, H. & Sieker, L. C. *Acta Cryst.*  
D.49:1–23, 1993.

Sgarabotto, P., Bisceglie ,F., Pelosi,G. , Rahman ,A.I., Synthesis, X-ray crystal  
structures and characterization of copper(II)-2,2'-bipyridyl derivatives of (4-amino)-  
hippuric acid and of L-proline, University of Parma,Italy *Polyhedron* 18:2505–2510,  
1999

Smart,E.L., Moore,A.E., *Solid State Chemistry, An Introduction*, Taylor & Francis  
Group ,Boca Raton London New York Singapore,2005.

So,Tc,P,Dong,Y,C, *Fluorescence Spectrophotometry* , *ENCYCLOPEDIA OF LIFE  
SCIENCES*, P4,2002

Stedwell,N.,C, Polfer C.N, *Spectroscopy and the Electromagnetic Spectrum* , *Laser  
Photodissociation and Spectroscopy of Mass-separated Biomolecular Ions*, FL  
32611, Springer International Publishing Switzerland , Gainesville ,2013.

Stuart ,B, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*,ANTS,2004.

Sun, G.Y., Li,L.K., , Xu,H.Z., Lv,Y.T., Wang,J.S., You,L.X., Fu Ding,F., Synthesis,  
characterization, and interaction with DNA of Cu(II) and Zn(II) complexes with 2,2'-  
bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid, *Journal of Coordination Chemistry*,14: 2455–2464,  
China 2013

Pilkington,M.,*Principles of Inorganic Chemistry*, 2P32 Winter Term,P13,2015

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

Wang, W.X., Liu, M.X., Jiang, J.W., Cai, J.T., Deng, Q., Structure and Magnetic Properties of a Two-dimensional Metal-Organic Framework  $[\text{Cu}_3(\text{bpdc})_4/2(\text{pdon})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{ClO}$ , Z. Naturforsch., 64:1016–1020, 2009

Yadav, Classes of Crystalline Solids, ck12.org, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Iceviistrukture.gif>, (access time: 19.2.2008)

Zhang, Liao, P.J., Lin, Q.P., Biao, R., Chen, Xiao-Ming, X., Single-crystal X-ray diffraction studies on structural transformations of porous coordination polymers, 000129, 2014.

Ziman, J.M. Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1972.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ihdaa Mohammad Hasan Ghareeb

Doğum Tarihi : 19/07/1991

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu : (Kurum ve Yıl)

Lisans : Uygulamalı Fizik-2013

Yüksek Lisans : Katıhal Fiziği-2016

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:-

Yayınları (SCI) :-

Yayınları (Diğer) :-

Araştırma Alanları