

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe (DEMİR) İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ,
KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ

VE

MÖSSBAUER SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemalettin KARAPIÇAK

MAYIS 2016

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe (DEMİR) İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ, KRİSTAL YAPISININ
ANALİZİ VE MÖSSBAUER SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemalettin KARAPIÇAK

MAYIS 2016

Fizik Anabilim Dalında Cemalettin KARAPIÇAK tarafından hazırlanan "Fe (DEMİR) İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ, KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ VE MÖSSBAUER SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" 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. Kutalmış GÜVEN
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ _____

Üye (Danışman) : Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN _____

Üye : Doç. Dr. Erdem YAŞAR _____

...../...../.....

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

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Fe (DEMİR) İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ, KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ VE MÖSSBAUER SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KARAPIÇAK, Cemalettin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN

Mayıs 2016, 77 sayfa

Bu tez çalışmasında, Fe(Demir) içerikli tek kristallerin sentez yöntemleri uluslararası literatürde araştırılmıştır. Yeni metal içerikli(Fe - demir) $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2 \cdot H_2O$ tek kristali sentezlenmiş, farklı manyetik alanlar içerisinde büyütülmüş ve elde edilen bu kristale ait kırınım şiddet verileri üniversitemizdeki tek kristal difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan kırınım şiddet verileri yardımı ile elde edilen tek kristalin yapısı SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları ile çözülmüş ve artırılmıştır.

Elde edilen tek kristale ait atomların konumları, birim hücre parametreleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, ısısal parametreleri, düzlemler arası uzaklıkları hesaplanmıştır. Farklı manyetik alanlarda büyütülen bu tek kristale ait manyetik özellik ölçümleri yapılmış, birbirleriyle karşılaştırılarak sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, üniversitemiz Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde Yüksek Lisans bitirme tezi olarak sunulmak üzere hazırlanmış olup ve savunma aşamasındadır.

Anahtar Kelimeler: Tek kristal sentezi, X-Işınları, Bragg Yansıması, SHELXS-97

SHELXL-97, Arıtım, Diffraktometre, Mössbauer Spektroskopisi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW SINGLE CRYSTAL INCLUDING Fe (Iron) , AND ANALYSIS OF ITS CRYSTAL STRUCTURE AND INVESTIGATION OF ITS MAGNETIC PROPERTIES BY USING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY METHOD

KARAPIÇAK, Cemalettin

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Kutalmış GÜVEN

May 2016, 77 pages

In this thesis, the synthesis methods of single crystals, including metals, have been researched in international literature. A new metallic single crystal $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and then grown in different magnetic field and the diffraction intensities data of this crystal have been collected by using the diffractometer located in our university. The structure of this crystal has been solved and refined by using the computer programmes 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 Mössbauer Spectroscopic measurements of these single crystals grown in external magnetic field have been made and the results have been examined.

The experiments and their results have been represented as a master thesis to our Natural Sciences Institute and it has been approved as a master thesis.

Key Words: Single Crystal Synthesis, X-rays, Bragg reflection, SHELXS-97

SHELXL-97, Refinement, Diffractometer, Mössbauer Spectroscopy,

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç.Dr. Kutalmış GÜVEN'e, manevi desteğini daim e üzerimde hissettiğim Anneme, Aileme ve teknik desteklerinden dolayı Erdinç Dönmez hocama teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. X-Işını ve tek kristal yapı analizi	2
1.2. Difraktometre	3
1.2.1. X-ışını Kaynağı	4
1.2.2. Gonyometre.....	6
1.2.3. X-ışını Detektörü.....	7
1.3. Bragg yansıması	7
1.3.1. Bragg Yansıma ve Yapı Faktörü.....	8
1.3.2. Şiddet İfadesi.....	10
1.4. Tek Kristalin Seçilmesi ve Takılması	14
1.5. Birim Hücrenin Belirlenmesi	15
1.6. Tüm Kristal Verilerinin Toplanması	18
1.7. Kristal Yapının Arıtımı	18
1.7.1. En Küçük Kareler Yöntemi.....	18
1.7.2. Fourier Sentezi	20
1.8. Faz Sorunu.....	21
1.8.1. Faz sorunu nedir?	21
1.8.2. Patterson Yöntemi.....	21

1. 9. Mössbauer Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgiler	22
1.9.1. Mössbauer Spektrometresi	25
1.9.2. Aşırı İnce Etkileşimler ve İlgili Mössbauer Parametreleri.....	37
2. MATERYAL YÖNTEM	39
2.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar	39
2.1.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sentezi	39
2.2. Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin X-Işınları Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması.....	39
2.2.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar	39
2.2.2. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali Ölçümü	41
2.3. Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı	46
2.3.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü	46
2.4. Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalin Mössbauer Spektroskopisi Ölçümü	50
3. SONUÇ ve TARTIŞMA	522
3.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları	522
3.1.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Mössbauer Ölçüm Sonuçları	577
3.2. Tartışmalar.....	599
3.2.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar	599
3.2.2. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Mössbauer Ölçümleri Üzerine Tartışmalar.....	60
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Karakteristik X-ışınları eğrisi[32].....	4
1.2. X-ışınları tüpü [34].	6
1.3. İki eksenli gonyometre sistemi [35]	7
1.4. Bragg yansıması [36].....	8
1.5. Pin ve üzerine takılı örnek [40]	15
1.6. Bravais Örgüleri (7 uzay sistemine ait birim hücreler)[41].....	17
1.7. Serbest hareket eden atomlar ve moleküllerdeki gama ışınları	23
1.8. Mössbauer'in "Gama ışınlarının geri tepmesiz nükleer rezonansı"	24
1.9. (a) Oda sıcaklığında Fe_2O_3 ü ^{57}Fe Mössbauer spektroskopisi (b)Demir metaline bağlı (solda), Fe_2O_3 'e bağlı (ortada), paslanmaz çeliğe bağlı (sağda) ^{57}Fe in 14,4 keV uyarılmış ve temel hallerinin şematik gösterimi [45]..	26
1.10. Mössbauer spektrometresi şeması.[45]	27
1.11. ^{57}Fe olarak ^{57}Co Mössbauer etkisinin nükleer bozunma şeması [45]	28
1.12. Uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş [45]	29
1.13. γ fotonu yayınlayan bir çekirdeğin eşit momentumla geri tepmesi	30
1.14. Doppler kayması sonucu spektrum çizgisi rezonansı[45]	32
1.15. Çekirdek enerji seviyelerinin değişimi [45].....	33
1.16. Mössbauer Spektroskopi çizgisinin yer değiştirmesi.....	33
1.17. ^{57}Fe 'nin çekirdek düzeylerinin magnetik dipol yarılması [45].....	35
1.18. Yarılmalar sonucu Mössbauer spektrumunda oluşan çizgiler[45]	35
1.19. "Mössbauer-aktif"elementler periyodik tabloda beyazla gösterilmiştir.Bu etki 44 elemente ait 80 nüklitte yaklaşık 100 nükleer geçiş gözlemlenmiştir.[45].	36
3.1. $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2.H_2O$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm)	56
3.2. $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2.H_2O$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm).....	56
3.3. $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2.H_2O$ Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm)	57
3.4. $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2.H_2O$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonuçları (B=0 – Dış Manyetik alan Yok)	58
3.5. $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2.H_2O$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonuçları (B=2500 Gauss – Dış Manyetik Alan).....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.Kristal Sistemleri	16
Çizelge 1.2.Aşırı ince etkileşimler, bunları gözlemlemek için gerekli nükleer ve elektronik koşullar, ilgili Mössbauer parametreleri ve bunlardan elde edilen bilgiler hakkında genel bir bakış sunmaktadır. [45].....	38
Çizelge 2.1. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali için Ayarlar.....	40
Çizelge 2.2. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali İçin İndeks Basamağı Birim..... Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³)	42
Çizelge 2.3. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali İçin Laue Simetri Hesaplanması Basamağı.....	43
Çizelge 2.4. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali İçin Soğurma Düzeltmesi..... Basamağı.....	44
Çizelge 2.6. Formül Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O.....	47
Çizelge 2.7. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği	48
Çizelge 2.8. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği	49
Çizelge 3.1. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristalinin Sonuç Verileri	53
Çizelge 3.2. Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ. Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å).....	54
Çizelge 3.3 Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂ .H ₂ O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ. Açıları ve Standart Sapmaları(Å).....	55

SİMGELER DİZİNİ

λ	Dalga boyu
K_α ve K_β	Elektron kabukları
e	Elektron yükü
V	Uygulanan hızlandırma gerilimi
h	Planck sabiti
γ	Ortaya çıkan ışınımın frekansı
c	Işık hızı
ε	Enerji aralığı
d	kristal düzlemleri arasındaki uzaklık,
$I(hkl)$	Bragg yansıma şiddeti
$F(hkl)$	Yapı faktörü
$\rho(x, y, z)$	Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
E_γ	Emisyon çizgisi geçiş enerjisi
E_R	Geri tepme enerjisi
Γ_0	Doğal çizgi genişliği
$\hbar\omega$:Kristal titreşimsel enerjisi
f	Lamb–Mössbauer çarpanı

(ΔE)	İzomer kayma enerji aralığı
(ε)	Kuadrapol ayrılma
(g)	Manyetik ayrılma
ν	Doppler hızı
I	Nükleer spin kuantum numarası
α	İç dönüşüm katsayısı
δ	İzomer kayması
ΔE_Q	Kuadrupol ayrılması
ΔE_M	Manyetik ayrılma

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmamızda öncelikli amacımız demir içerikli yeni tek kristal sentezlemektir. Bunun için yapmış olduğumuz literatür çalışmasında şu bulguları elde ettik: Demir atomu kristal yapı içerisinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} formlarında yer almaktadır [1-22,24]. Bu yapıları meydana getirebilmek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğu pahalı ve zahmetli yöntemlerdir. Elde edilen kristallerin ekonomik değeri göz önüne alındığında bu pahalı yöntemler yerine, daha ucuz olan tek kristal üretme (reaksiyon) yöntemleri tezimizde denenecektir. Bu ucuz yöntemlerden en yaygın olanı ligand ve reaksiyona sokulmak istenen (tez çalışmamızda Fe-demir- atomudur) atom veya molekülün ortak çözücüsü içerisinde uygun ortamda (sıcaklık, basınç veya pH değeri vb.) bir araya getirilerek tepkimeye sokulması yöntemidir. Bu şekilde sentezlenen ve özellikleri uluslararası literatüre sunulan birçok örnek halihazırda mevcuttur[1-24]. Fe (demir) atomunun N – H ve O – H yapısına sahip ligandlarla, metanol veya etanol çözücülerinde reaksiyon örnekleri ve bu reaksiyonlar sonucu elde edilen kristal yapıları incelendiğinde; Fe (demir) atomunun genellikle 6'lı bağ yaptığı gözlenmiştir[1-7,9-22]. Bu tez çalışmasında ligand olarak kullanılmış olan 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine($C_{18}H_{12}N_6$) [SigmaAldrich – Cas No: 3682-35-7] maddesi özellikle demir (Fe) ile hızlı reaksiyona girmesi yönü ile ve demir (Fe) tayininde kullanılması sebebi ile tercih edilmiştir.

Üretilen tek kristallerin kristal yapılarının analizi için X-Işınları tek kristal difraktometresi kullanılmıştır. Elde edilen X-ışınları kırınım şiddet ve yansıma verileri girdi olarak kullanılarak SHELXS-97[25]ve SHELXL-97[26]gibi bilgisayar programları yardımı ve Patterson Metodu [26]gibi metotlarla kristal yapı çözülmüş ve en küçük kareler[26] gibi metotlarla arıtımı yapılmıştır. Arıtılan kristal yapıya ait, birim hücre parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, elde edilen kristal yapının düzlemsel olup olmadığı gibi veriler değerlendirilmiştir.

İlgili tez çalışmasında; yeni ve orijinal demir (Fe) içerikli tek kristal $Fe[(C_{18}H_{15}N_6)(BF_4)]_2 \cdot H_2O$ sentezinin yanı sıra, kristalin büyümesi sırasında

uygulanacak olan manyetik alanın kristalin bazı fiziksel özellikleri üzerindeki değişiklikleri de araştırılmış ve incelenmiştir.

Üretilen tek kristale ait bazı fiziksel özelliklerin (foto iletkenlik, manyetik, ısısız vb) incelenebilmesi için elde edilen kristal uygun boyutta olmayabilir. Bunun için bazı kristal büyütme yöntemleri kullanılmaktadır[27]. Bu yöntemlerden mali açıdan en uygun olanı yavaş buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak belirli bir boyuta getirilen tek kristallerin bazı fiziksel özellikleri ölçülebilir. Bu tez çalışmasında $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristalini büyütme için yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, reaksiyon sonrası süzülen çözelti bulunduğu beher kabın üzeri yavaş bir şekilde buharlaşmasını sağlayacak şekilde parafilm ile kapatılmıştır.

Mössbauer spektroskopisi, Fe (demir) içerikli malzemelerin karakterizasyonunda, quadropol yarılma, izomer kayma, spin çalışmaları (spinstate splitting, spin crossover vb) gibi kuantum fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde, manyetik özelliklerinin karakterizasyonunda (ferromanyetik, paramanyetik ve diamanyetik) kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da özellikle Mössbauer Spektroskopi yöntemi kullanılarak farklı manyetik alan içerisinde büyütülen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristaline ait Mössbauer Spektroskopi ölçümleri alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu spektroskopik yöntem sayesinde, Fe içeren bir malzeme içerisindeki demirin değerliğine (Fe^{+2} veya Fe^{+3}), demir atomu etrafındaki farklı atomların varlığına bağlı olarak manyetik özellikleri hakkında (ferromanyetik, paramanyetik ve diamanyetik) bilgi elde edilebilmektedir. Mössbauer spektroskopisi sonucu elde edilen verilerin değerlendirilmesi üzerine birçok çalışma mevcuttur[28-30].

1.1. X-Işını ve tek kristal yapı analizi

X-ışını kırınımı kullanılarak bilinmeyen kristal yapı hakkında sağlıklı bilgiler edinmek mümkündür. Öncelikli amaç molekül içerisindeki atomların türlerini ve konumlarını belirlemektir. Böylelikle kısmen moleküler yapı oluşturulmuş olunur. Bu başlangıç işleminden sonra, kristal yapıdaki bir molekülün diğeriyle olan ilişkisi, molekül içerisindeki atomların diğer atomlara göre konumları ile titreşim

parametrelerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu doğrultuda yapılması gereken işlemleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

1. Hakkında bilgi edinilecek kristal difraktometreye takıldıktan sonra cihazdan birkaç ölçüm alınarak kristale ait atomik parametrelerden a, b, c uzunlukları ile bu uzunluklar arasındaki açı değerleri olan α , β , γ belirlenir.
2. Difraktometre, bilinmeyen kristale ait şiddet ve yansıma değerlerini ölçmek üzere ayarlanır.
3. Difraktometreden alınan bilgiler ışığında, kristale ait yansıma ve şiddet verilerini içeren dosyalar oluşturulur.
4. Elde edilen bu veriler doğrultusunda gereken yollarla çözüme gidilerek kristal yapıdaki atomların konumları kabaca belirlenir.
5. Elde edilen model ile mutlak yapı uyum içerisinde ise bir sonraki adım olan arıtım işlemine geçilir. Arıtımın amacı modeli mükemmel yapı değerlerine yaklaştırmaktır.
6. Arıtım işlemi tamamlanıp en doğru yaklaşım elde edildikten sonra, molekül içerisindeki atomların birbirleriyle olan ilişkisi, molekülün geri kalan kısmına göre yönelimi ve titreşim hareketleri yorumlanabilir.

Sonuç olarak, X-ışınlarının kristal içerisindeki kırınımının, kristalin iç dünyasını öğrenmemize yarayan çok önemli bir yol olduğunu söyleyebiliriz.

1. 2. Difraktometre

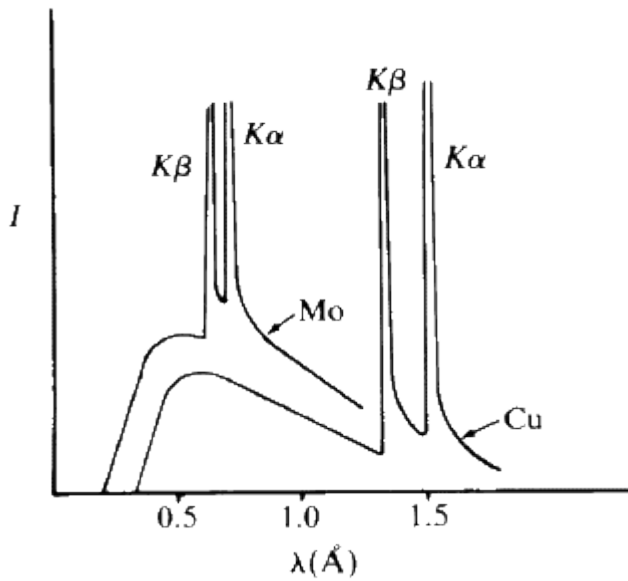
Kullanıldıkları amaç ve teknolojik olarak farklılıkları bulunan difraktometreleri üç ana kısım altında toplamak mümkündür.

- X- Işınları Kaynağı
- Gonyometre
- X-Işını Dedektörü

1. 2. 1. X-ışını Kaynağı

X ışınları ilk olarak 1895'te Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları kısa dalga boylu ($\lambda = 0.1-100 \text{ \AA}$) elektromanyetik ışınımlardır. Vakumlu ortam içerisinde metal hedeflere hızlandırılmış elektronların yollanması ile elde edilirler. X-ışınları elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve iç yörünge elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkmaktadır. Bu sebepten ötürü, X-ışınlarının sahip olduğu iki tür spektrum söz konusudur. Üst üste binmiş durumda olan bu spektrumlar, elektronların metal hedef tarafından yavaşlatılması ile oluşan sürekli ve hedef metalin kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir. Sürekli spektrumun bir diğer adı da "beyaz ışınım" dır. Enerji hedef metalin atom ağırlığı ile elektronları hızlandırmak için kullanılan gerilimin büyüklüğünün karesi ile orantılıdır. Hedef metalin karakterini ortaya koyan ışınım ise ancak belirli hızlandırma gerilim değerleri üzerine çıkıldığı takdirde elde edilir, bunun içinde hızlandırıcı gerilim değeri atomun iç yörünge elektronlarından herhangi birini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır.[31]

Şekil 1.1 'de molibden ve bakır hedefler ile belirli bir hızlandırıcı gerilim altında elde edilen X-ışınları spektrumu görülmektedir. Sürekli spektrumda görülen keskin pikler K_{α} ve K_{β} çizgilerine karşılık gelmektedir.



Şekil 1.1.Karakteristik X-ışınları eğrisi[32]

X-ışınlarının oluşumu sırasında ortaya çıkan ışınımın frekansı;

$$eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada;

e: elektron yükü

V: uygulanan hızlandırma gerilimi

h: Planck sabiti

ν : ortaya çıkan ışınımın frekansdır

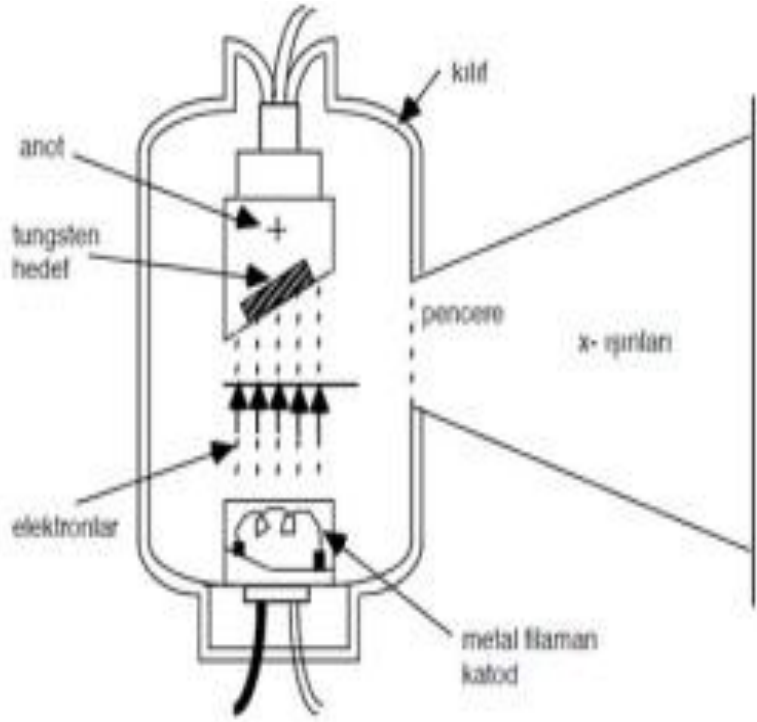
c ışık hızı olmak üzere ışınımın dalga boyu

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12.4}{\varepsilon(\text{keV})} \quad (1.2)$$

olarak bulunur. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X-ışınları enerji aralığı ε ;

10-50 keV mertebesindedir.

X-ışınları ile kristalin atomlarının etkileşmesinde, ışın atoma geldiğinde ışığın elektrik alanı atomun elektronları ile etkileşerek onların bir tür titreşim hareketi yapmalarına neden olur. Bilindiği üzere, yüklü cisimler ivmelendikleri sürece elektromanyetik ışınım yayarlar. Tüm elektronlardan çıkan ışınım bir araya gelecek olursa, tek bir kaynaktan çıkan ışınım oluşur. Bu olay tüm atomlar için düşünülürse, her bir atomdan gelen ışınım üst üste binerek kırımın olayını gerçekleştirebilirler.[33]. (Şekil 1.2).

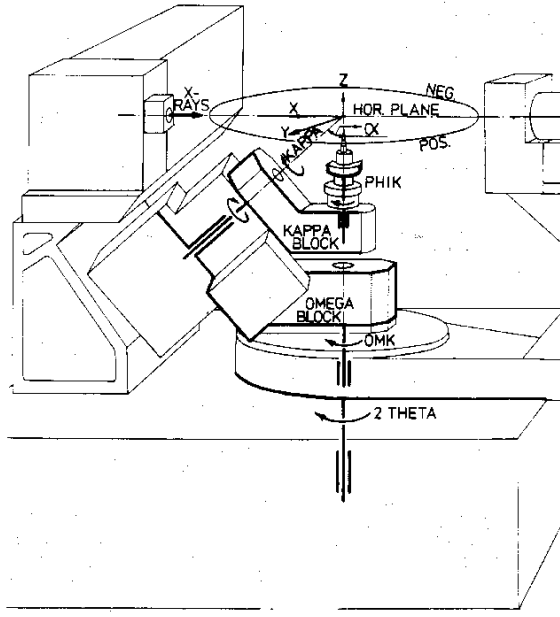


Şekil 1.2. X-ışınları tüpü[34].

1.2.2. Gonyometre

Kristalografide , gonyometreler kristal yüzleri arasındaki açılar ölçmek için kullanılır . Ayrıca, X-ışını kırınımında numuneyi birkaç eksende döndürmek için kullanılır. 1912 yılındaMax von Laue ve meslektaşlarının, kristallerin atomik yapısına ait çığır açan araştırmalarının temelinde gonyometre ile yapılan çalışmalar yatmaktadır.

Gonyometreler, numuneyi farklı açılar altında sabit bir nokta etrafında döndürmeye yarayan iki, üç yada dört çemberli sistemlerdir. Bu Çemberler Φ ve ω dönem eksenlerine sahip olmakla, kristal düşey ω ekseni etrafında 0° den 180° ye kadar dönebilir . Φ çemberi ω çemberi üzerine onunla 45° eğimli olacak şekilde vidalanmış olup, Φ çemberi 0° den $+360^\circ$ ye kadar dönebilir.



Şekil 1.3. İki eksenli gonyometre sistemi [35]

1.2.3. X-ışını Detektörü

X-ışını kırınım deneyleri için geliştirilmiş çok sayıda detektör mevcuttur. Bunlardan bazıları; nokta detektörler, optik detektörler, elektronik algılayıcı detektörler vs... Alan detektörleri, protein ve diğer makro moleküllü kristallerden veri toplamak için kullanılan, görüntü plakalı çok telli orantılı sayıcılar, TV kameralı ve CCD detektörleri içerir.

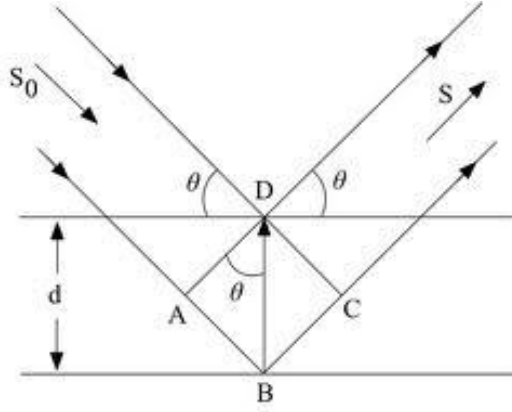
1.3. Bragg yansıması

Kristallerde, kırınım olayını fiziksel açıdan yorumlamamızı sağlayan kanunlardan biri de Bragg yasasıdır. Bu kanunun açıklanmasında şekilde görüldüğü gibi Miller indisleri ile temsil edilen, birbirine paralel atomik düzlemlerden yararlanılır.

Şekil 1.4 'te, düzlemler üzerindeki B ve D noktalarına gelen her iki ışın arasındaki yol farkı AB ve bu noktalardan yansiyarak yollarına devam eden ışınlar arasındaki

optik yol farkı is BC olsun. Bu yol farkları iki düzlem arasındaki d uzaklığı ve gelme açısı θ cinsinden ifade edilecek olursa;

$$AB=BC=d\sin\theta \quad (1.3)$$



Şekil 1.4.Bragg yansıması [36].

bulunur. İki düzlemden gelen ışınların birbirlerini kuvvetlendirme şartları;

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.4)$$

olacaktır. n burada 0,1,2,3,gibi bir tam sayı, d kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık, λ ışının dalga boyudur. Bu bağıntı Bragg kanunu olarak bilinir.[37]

1.3.1. Bragg Yansıma ve Yapı Faktörü

Kristalin yapının çözümü, kristalin yapıyı meydana getiren molekülün sahip olduğu birim hücre içerisindeki atomların koordinatlarının belirlenmesi, söz konusu atomların bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açılarının hesaplanması ve bu atomların termal titreşim değerlerinin belirlenmesini içermektedir. Kristalin yapı çözümlerinin deneysel kısımlarının içeren çalışmalar ise kristale gönderilen X-ışınlarının, Bragg yansıma şartının sağlandığı θ açılarının detekte edilmesi ile gerçekleşir. Deneysel süreçten sonra, elde edilen verilerin değerlendirilip işlendiği sürece geçilir. Bu süreçte, kristal yapısının çözümlerine uygun teorilere dayanarak

algoritması oluşturulmuş bilgisayar programları kullanılarak yapı çözümlerine ulaşılması amaçlanır. Kristal yapı çözümünde başlangıç noktasını oluşturan temel ilke Bragg yansımasının deneysel olarak ölçülen birim hücreden saçılan dalga şiddeti $I(hkl)$ nin yapı faktörü olan $F(hkl)$ ile arasındaki ilişkinin belirlenmesidir [38]

$$I(hkl) \propto F(hkl)^2 \quad (1.5)$$

Tanım olarak yapı faktörü; birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin , tek bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır. Kristal yapıya ait birim hücrede bulunan N tane atomdan her biri ve çevresindeki elektron bulutu birer saçıcı merkez konumunda olur. Bu durum yapı faktörü ifadesini, elektron yoğunluğu ifadesi ile birleştirmeyi mümkün kılar. $\rho(x, y, z)$ herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu olmak üzere, dV hacmindeki elektron yoğunluğu ;

$$\rho(x, y, z)dV \quad (1.6)$$

olarak elde edilir. Belirlenen hacim elemanından saçılan net dalga fonksiyonunu üstel formda

$$\Psi = \rho(x, y, z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (1.7)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Elde edilen bu denklem, kristal yapıdaki birim

hücrenin tüm hacmi üzerinden alınacak olunursa, yapı faktörünü elektron yoğunluğu cinsinden;

$$F_{hkl} = \int \rho(x, y, z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dV \quad (1.8)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Şu durumda $I(hkl) \propto F(hkl)^2$ bağıntısından, bağıntının eşitlik haline dönüştürülmesi ile ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki ilişkiye ulaşılabilir.

1.3.2. Şiddet İfadesi

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için verilerin toplandığı geometrik ve fiziksel faktörlerde düşünülerek şiddet eşitliği üzerinde bazı düzeltmelere ihtiyaç duyulur (Stout & Jensen, 1985). Bu faktörlerin yardımıyla elde edilen şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = L.P.S.A.T.K.D. |F(hkl)|^2 \quad (1.9)$$

şekline dönüşür. Şiddet ifadesinde yer alan düzeltme faktörlerini iki ana grup altında birleştirmek mümkündür.

Geometrik Düzeltme Faktörü:

- L: Lorentz Faktörü

Fiziksel Düzeltme Faktörleri:

- P: Kutuplanma Faktörü
- S: Sönüm Faktörü
- A: Soğurma Faktörü
- T: Sıcaklık Faktörü
- K: Skala Faktörü
- D: Anormal Saçılma Faktörü şeklindedir.

Bu alanda geliştirilen bilgisayar programları aracılığı ile kırınım cihazında toplanan yansıma verileri, gerekli hesaplamalar yapılarak daha anlaşılır sayısal değerleri içerecek şekilde düzenlenir. Bu düzeltmeler sonucunda toplanan verilere ait yansıma koordinatlarının (Miller indisleri) ve bunlara karşı gelen şiddet değerlerini içeren bir liste elde edilir.

Lorentz Faktörü: Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir faktördür. Veri toplama süresince şiddete katkı getiren düzlemlerin sayısını artırmak amacıyla kristal ω eksenine etrafında döndürülür. Bu esnada gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri hkl ile temsil edilen tüm düzlemler için aynı değildir. Böyle bir durum şiddet değerlerinin olması gerekenden farklı olarak ortaya çıkmasına neden olur. Bu sorunu gidermek için elde edilen şiddet düzeltme terimi olan;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (1.10)$$

ile çarpılması gerekir. Burada, L , Lorentz faktörü olmak üzere, $2\theta_{hkl}$ gelen ve kırılan X-ışını arasındaki açı değeridir.

Kutuplanma Faktörü: Bilindiği üzere, kristal üzerine düşürülen X-ışını ile yansıyan X-ışını arasındaki en belirgin fark kutuplanmadır. Kristal üzerine düşürülen X-ışını kutuplanmadığı halde yansıyan ışın kutuplanmıştır. Bu durumda ışının kısmen de olsa kutuplanması, şiddetinde bir miktar azalmaya neden olur. Kutuplanma faktörü (P) kullanılan yöntemden bağımsız olup sadece yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanma için düzeltme terimi;

$$P = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (1.11)$$

bağıntısı ile verilir.

Sönüm Faktörü: Genelde ideal kristal tanımına uygun yapılarda gözlemlenen düzeltme faktörüdür. İdeal kristal üzerine düşürülen ışınım, kristalin birbirine paralel olan düzlemlerinden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansımaya uğrayan bu ikincil ışınların, ilk yansıyan ışınlarla göre farklı fazda olması beklenir, bu da gözlenen şiddet değerinde bir azalmaya neden olur.

Soğurma Faktörü: Kristalden geçen X-ışınlarının belirli bir kısmı kristal tarafından soğrulur. Bu soğurma miktarı, kristalin kalınlığı t ve kristalin bir karakteristiği olan çizgisel soğurma katsayısına bağlı olarak;

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1.12)$$

bağıntısı ile verilir. Çizgisel soğurma katsayısı olan μ , molekül içerisindeki atomların kütle soğurma katsayılarına, kristal içerisindeki her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdelerine ve kristalin yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir.

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_n \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte;

ρ_x , kristale ait yoğunluğa,

P_n , her bir atomun molekülündeki ağırlık yüzdesine,

$(\mu / \rho)_n$, atomların kütle soğurma katsayılarına karşılık gelmektedir.

Kütle soğurma katsayısı, kullanılan X-ışınının dalga boyuna bağlı olup $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

boyutundadır.

Soğurma düzeltmesi iki şekilde uygulanabilir;

- Sayısal düzeltme
- Yarı- Ampirik düzeltme

Sayısal düzeltme için gerek ve yeter şart, kristalin boyutlarının bilinmesidir. Yarı ampirik düzeltmede ise farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalara ihtiyaç duyulur.

Sıcaklık Faktörü: Kristali oluşturan atomlar, ortalama konumları etrafında titreşim hareketi yaparlar. Hareketin genliği her bir atom için farklı değerlerdedir. Bu titreşim

hareketi üç boyutlu olup elipsoidal bir hacim içerisinde gerçekleşir fakat elipsoidal hacimler her atom için aynı değerde değildir. Kısacası farklı büyüklüklerde ve farklı yönlerde olabilme imkanları söz konusudur. Böyle bir durum yapı faktörünün hesaplanan değerinden daha küçük olarak ortaya çıkmasına neden olur. Isısal titreşim hareketinin şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilebilir. Debye ve Waller tek tip atom içeren kübik kristaller için sıcaklık faktörü üzerindeki düzeltmeyi;

$$f = f_0 e^{\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (1.14)$$

eşitliği ile vermiştir. Burada;

f , deneyin gerçekleştiği ortamdaki saçılma faktörü (genliği)

f_0 , mutlak sıfırdaki saçılma faktörü

B , atomun ortalama konumundan ayrılması ile ilgili olan “sıcaklık katsayısı”dır. B atomun cinsine ve sıcaklık değerine bağlı olarak değişim gösterir .Burada belirtilmesi gereken diğer faktörlerde izotropiklik ve anizotropiklik ifadeleridir. Atomların uzayda ortalama konumları etrafında aynı genlikli titreşimler yaptığını kabul eden yaklaşım “izotropik inceleme” olarak tanımlanır fakat atomların titreşim genlikleri seçilen doğrultuya bağlı olarak değişim gösteriyorsa bu yaklaşım “anizotropik inceleme” adı altında tanımlanır.

Skala Faktörü: Skala faktörü, ölçülen yansıma şiddetlerinin mutlak skalaya getirilmesi gerektiği için uygulanan düzeltme faktörüdür. Buna göre;

$$|F_c hkl|^2 = K |F_0 hkl|^2 \quad (1.15)$$

olmalıdır. Burada;

K ; skala faktörü F_c ; hesaplanan yapı faktörü F_0 ; gözlenen yapı faktörü

Anormal Saçılma Faktörü: Kristal üzerine gelen X-ışınlarının, elektronlar tarafından saçılması atomik saçılma faktörü ile ilişkilidir. Bu saçılma faktörü elektronun serbest elektron ya da bağlı elektron olmasına göre değişim gösterdiği

için, anormal saçılma faktörünün de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Kullanılan X-ışınının dalga boyu kristaldeki atomların soğurma kenarına eşdeğer ise bu faktör önem kazanır.

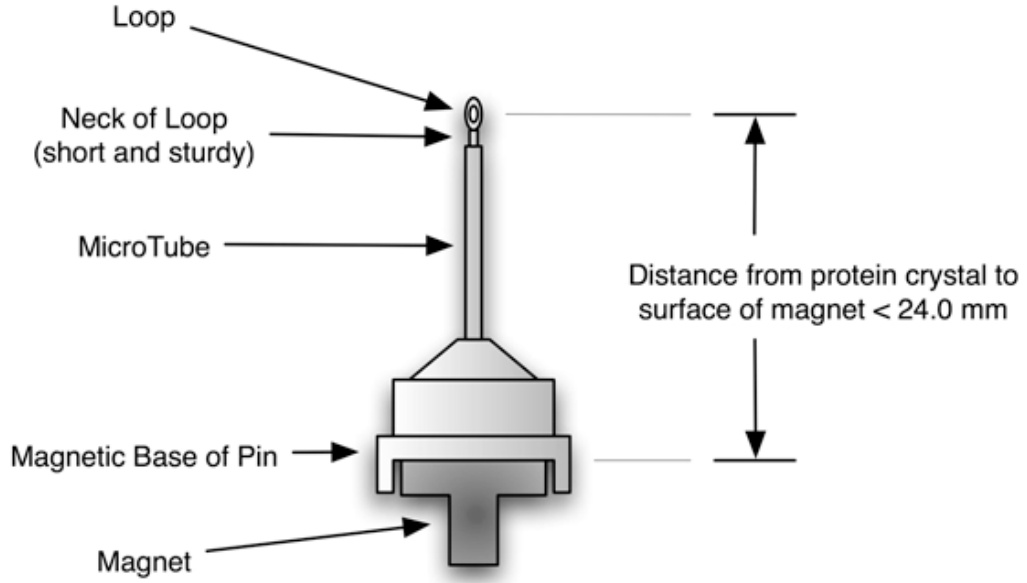
1.4. Tek Kristalin Seçilmesi ve Takılması

Bir kristalin tanımı ile ilgili ilk bilgiler dış şeklini inceleyerek elde edildi. Kristali makroskopik anlamda incelerken, belirli sayıda atomdan oluşmuş bir hacminin fiziksel özelliklerini dikkate alırız ve bu özelliklerin ötelemelere göre değişmez ancak bir dönmeye göre değişir olduklarını göz önünde tutarız [39].

Kristalografide başlangıçta tüm çalışmalar tek kristal üzerinde yapıldı. Bilindiği gibi tek kristallerde, düzlem yüzeylerinde birbirini takip eden atomların üç boyut içindeki dağılımlarının da düzenli olduğu kabul edilir. Ancak birçok madde vardır ki bunlar ya asla tek kristal halde bulunmazlar veya tek kristallerinin elde edilmesi çok zordur. Örneğin pirinç ve çelik gibi bazı metaller değişik şekil ve hacimde keyfi yönelmiş kristallerdir. Kil mineralleri gibi bazı minerallerde yalnız polikristal (toz) şeklinde kalırlar ve bunların tek kristalini yapmak mümkün değildir.[39]

Yapısı hakkında bilgimizin olmadığı bir kristali analiz ederken dikkat etmemiz gereken noktalardan biride kristalin boyutlarıdır. Kristalin üzerine gönderilen X-ışınları demetine maruz kalması için uygun boyutlarda olması gerekmektedir. Herhangi bir şekilde kristalin boyutları, gönderilen ışınların dışında olursa, uygun ölçümler almak için kristalin kesilerek küçültülmesi gerekmektedir. Kullanılan kolimatörlerin 0.5mm yada 0.8mm olduğu göz önünde bulundurulursa ideal bir kristalin boyutları 0.2-0.3mm civarında olmalıdır.

Seçilen tek kristalin uygun boyutları elde edildikten sonra gonyometre başlığına takılacak olan metal iğneye ince bir cam çubuk vasıtası ile montajı sağlanır. Numunenin cam çubuğa yapıştırılması, soğuk nitrojen gazı altında ani dondurma, mühür mumu yada cam çubuğa kristali tamamen yapıştırmak gibi birçok yol ile gerçekleştirmek mümkündür. Şekil 1.5 'te pin ve pinli gonyometre başlığı gösterilmektedir.



Şekil 1.5.Pin ve üzerine takılı örnek [40]

1.5. Birim Hücrenin Belirlenmesi

Kristaller bir takım yapı birimlerinin düzenli ve kurallı tekrarlanmaları ile meydana gelmektedir. Kristali meydana getiren bu yapı birimine birim hücre denir.

Kristal yapının birim hücresinin belirlenmesi bu çalışmaların önemli bir adımını oluşturmaktadır. Çünkü birim hücresi yanlış belirlenmiş bir yapının çözümü de tamamen yanlış olacaktır. Birim hücrenin boyutları birkaç Angström mertebesinde birkaç yüz Angströme kadar çıkabilmektedir. Üç boyutlu birim hücrelerin yapısı prizmatiktir. Bu prizmanın geometrik şekline göre birim hücrelerin oluşturduğu kristal yedi sistemden birine dahil olur.

Birim hücre küp şeklinde ise kristal “kübik”.

Birim hücre kare prizma şeklinde ise kristal “Tetragonal”

Birim hücre dikdörtgen prizma şeklinde ise kristal “Ortorombik”

Birim hücre altıgen prizma biçiminde ise kristal “Heksagonal”

Birim hücre paralel kenar dik prizma biçiminde ise kristal “Monoklinik”

Birim hücre hiçbir simetriye sahip değil ise kristal “Triklinik”

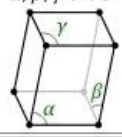
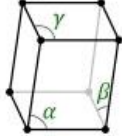

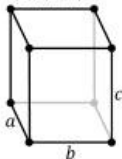
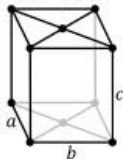
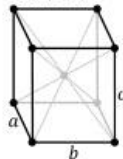
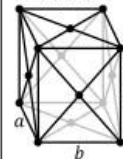
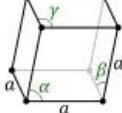
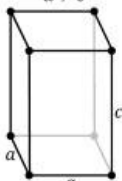
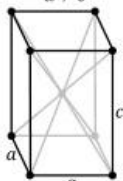
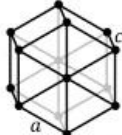
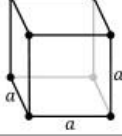
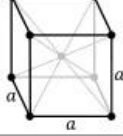
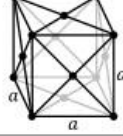
Birim hücre eşkenar prizma biçiminde ise kristal “Rombohedral”

kristal sistemi dahilinde bulunur. Çizelge 1.1 ’de bu kristal sistemlerine ait bilgiler görülmektedir.

Çizelge 1.1.Kristal Sistemleri

Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal (Trigonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Aynı zamanda, birim hücreler ait oldukları kristal sistemleri içerisinde sahip oldukları örgü noktalarının buldukları konumlara göre P (yalın), C(taban merkezli), F (yüz merkezli) ve I (hacim merkezli) olmak üzere çeşitlilik gösterirler. Şekil 1.6 ’da 14 uzay örgüsüne ait birim hücre modelleri verilmektedir.[42]

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli		
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli
	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
	a b c	a b c	a b c	a b c
4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit	Hacim merkezli		
	$a \neq c$	$a \neq c$		
				
	a a c	a a c		
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)	
	a	a	a	
				
	a	a	a	

Şekil 1.6.Bravais Örgüleri (7 uzay sistemine ait birim hücreler)[41]

1.6. Tüm Kristal Verilerinin Toplanması

Tek kristalden saçılan X-ışınları, Bragg yasasına uygun olacak şekilde kırınımına uğrar. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddet verileri kullanılarak birim hücre parametreleri elde edildikten sonra tüm verilerin eldesi için ölçüm işlemine başlanır.

Kırınımına maruz kalan x-ışınlarının alan detektöründe kırınım deseni oluşturması sağlanır. Daha sonra bu kırınım deseni lazer tarafından okunur ve işlenmek üzere ham datalar halinde kaydedilir.[42]

1.7. Kristal Yapının Arıtımı

Herhangi bir kristal yapının analizi çalışmasında, ilk aşamalarda atomlarının birçoğunun yeri kısmen belirlenerek model yapı oluşturulur. Fakat önemli olan, üzerinde çalışılan numune ile elde edilen model yapının gerçek yapıya uygun olmasıdır. Bu uyumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilerek yorumlanması gerekmektedir. Yapı analizi çalışmasının bu bölümü arıtım olarak isimlendirilir. Arıtım aşaması “En küçük kareler metodu” ve “Fourier sentezi” olmak üzere iki ana yöntemden oluşur. Arıtım işlemi süresince, hidrojen dışında hidrojen gibi hafif atomların konumları belirlenmeye çalışılır, bu başarıldıktan sonra tekrar arıtım yapılmalıdır. Bir sonraki adım hidrojen atomlarının konumlarının tespit edilmesi ve model yapı ile gerçek yapı arasındaki uyumun maksimum seviyede elde edilmesidir.[42]

1.7.1. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemi, örnek yapıya ait F_c değeri ile gerçek yapıya ait F_o değerlerinin arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon olarak tanımlanır. Yöntemin amacı fonksiyon değerini minimum yapan parametre değerlerine ulaşmaktır. X-ışını kırınımı için yapı faktörüne bağlı fonksiyonel ifade, Taylor serisine bağlı olarak;

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} (|F_o| - k|F_c|)^2 \quad (1.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada W , $F_o(hkl)$ için ağırlık faktörü, k , $F_c(hkl)$ için skala faktörüne karşılık gelmek üzere, eşitlikte toplam, tüm yansıma değerleri üzerinden alınır. Yukarıda belirtilen denklemi minimum yapan parametrik değerlere ulaşmak için bu ifadenin değişken parametrelere göre türevinin alınıp sıfıra eşitlenmesi gerekmektedir. Bu işlem yapılacak olunursa;

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= V_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= V_2 \\ \dots & \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_n &= V_n \end{aligned} \quad (1.17)$$

denklemini elde edilir. Burada;

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m W_r \frac{\delta |kF_{c,r}|}{\delta P_i} \frac{\delta |kF_{c,r}|}{\delta P_j}, x_j = \Delta P_j, V_i = \sum_{r=1}^m W_r (\Delta F_r) \frac{\delta |F_{c,r}|}{\delta P_i} \quad (1.18)$$

olarak ifade edilir .m: indis ölçüm sayısının: parametre sayısı P: skala, sıcaklık ve konum parametreleridir.

Taylor serisinden elde edilen denklemin hızlı ve kolay çözümü için matris temsili kullanılmaktadır. Bu denklemin matris formu;

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_n \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

şeklinde ifade edilir. a_{ij} elemanlarından oluşan matris, simetrik ($a_{ij}=a_{ji}$) ve kare matristir. Matris gösterimi ile;

$$Ax = V \quad (1.20)$$

elde edilir. Bulunması istenilen değerler x ve dolayısıyla P değerleridir. Bunun için ;

$$A^{-1}Ax = A^{-1}V \quad (1.21)$$

$$x = A^{-1}V \quad (1.22)$$

işlemi bizi sonuca götürür. A^{-1} matrisinin köşegen terimleri dışında kalan eleman değerleri köşegen terimlerine göre ihmal edilebildiği takdirde “köşegen en küçük kareler matrisi” yaklaşımına gidilir. Bunun dışındaki diğer bir yöntemde “blok köşegen en küçük kareler matrisi”dir. Bu yöntemin diğerinden farkı, aynı atoma ait sıcaklık, skala ve konum parametrelerini kapsayan bloklar hesaba katılır. Belirtilen bloklar dışında kalan eleman değerleri sıfır alınır.

Arıtım sonrasında gerçek yapıya ulaşılması için bazı kriterlerin sağlanması gerekecektir. Bunları sıralayacak olursak;

1. Güvenirlilik sabitinin; $R < 0.07$ olması
2. Atomların konumlarındaki standart sapma değerinin $R_w < 0.1$ olması
3. Bağ açılarındaki standart sapmanın 1° 'den, bağ uzunluklarındaki standart sapmanın 0.01 \AA 'den küçük olması
4. Isısal titreşim parametrelerinin normal düzeyde çıkması (0.03-0.5) ve bunların standart sapmalarının 0.01 'den küçük olması

5. Goof (Goodness of fit) = $S = \left[\frac{\sum w(|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2)}{N - N_p} \right]^{\frac{1}{2}} \approx 1$ olması gereklidir.

Burada (yerleşim) uyum faktörü olarak adlandırılan S eşitliğinde N toplam yansıma sayısı, N_p ise arıtıma tabi tutulmuş (bağımsız) yansıma sayısını ifade eder. S değerinin 1'e gitmesi yapıdaki uyumun bir işaretidir.

1.7.2. Fourier Sentezi

Kristal yapıda bulunan hafif atomların koordinatları fark Fourier sentezi kullanılarak, elektron yoğunluğu haritalarından hesaplanır. Yapı çözümünün ilk aşamalarında moleküler yapıdaki atomların konumları yaklaşık olarak belirlenerek bir deneme yapı oluşturulur. Arıtımın ilk aşamalarında da, konumları yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları fark Fourier sentezi ile belirlenebilir.

1.8. Faz Sorunu

1.8.1. Faz sorunu nedir?

X-ışını kırımında kristal yapıyı analiz etmekteki amaç, elde edilen verilerden yararlanarak atomik konumları belirlemektir. Bu amaca ulaşmak istenirken karşılaşılan problemlerden en zorlu olanı ise “faz sorunu” adı altında karşılaşılan güçlülüdür. Bilindiği üzere, deneysel verilerden yapı faktörlerine ulaşmak mümkündür, buna karşın bu faktörlerin sahip olduğu faz değerlerine tek bir yolla ulaşmak mümkün değildir. O halde öncelikli olarak elde edilen yapı faktörlerine ait faz değerlerine ulaşılması gerekmektedir(Ladd&Palmer, 1986).

Kristal yapıya ait yapı faktörleri ve fazlar arasındaki ilişki biliniyorsa birim hücredeki atomların konumlarını dolayısıyla elektron yoğunluğunu aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplamamız mümkündür

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (1.23)$$

Buna göre, ρ elektron yoğunluğu, $|F(hkl)|$ genlikli, h,k,l ile belirlenen dalga boyuna sahip Φ_{hkl} fazları ile belirlenen ve orijininde maksimum değere ulaşan kosinüs formülü düzlem dalgaların üst üste binmeleriyle oluşur. X-ışınları kırımınıyla deneysel olarak elde edilen veriler $I(hkl)$ ve $|F(hkl)|^2$ değerleri olmak üzere elde edilen elektron yoğunluğu $\rho(x, y, z)$ 'nin hesaplanması için eksik kalmaktadır. Yani deneysel veriler Φ_{hkl} faz bilgisine sahip değildir. Direkt yöntemler ve Patterson yöntemi bu faz problemini ortadan kaldırmak için geliştirilmiş yöntemlerdir.

1.8.2. Patterson Yöntemi

Ağır atom içeren kristal yapı çözümlerinde Patterson fonksiyonu atomik koordinatları elde etmekte başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. İlk kez adını aldığı Patterson tarafından kullanılan bu yöntemde, verilen kristal yapısı için atomlar arası uzaklık ifadesi vektörel olarak yer almaktadır. Herhangi bir A noktasında yer alan elektron yoğunluğu ile bu noktadan u, v, w vektörel ifadeleri ile belirlenmiş

uzaklıktaki B noktasında oluşan elektron yoğunluğunu düşünüp birim hücre üzerinden integrasyonu göz önüne alınacak olursa;

$$P(u,v,w)=\int_0^a\int_0^b\int_0^c\rho(x,y,z)\rho(x+u,y+v,z+w)dx dy dz \quad (1.24)$$

yazılabilir. Burada; $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x + u, y + v, z + w)$ ifadeleri sırasıyla A ve B noktalarındaki elektron yoğunluklarına karşılık gelmektedir. Denklem 1.24'ü $F(hkl)$ ile temsil edilen Fourier eşitliği ile göstermek mümkündür.

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (1.25)$$

Eşitlik yalnızca $|F(hkl)|^2$ değerlerini içerdiği için bu eşitliğin hesaplanmasında faz açılarının bilinmesine ihtiyaç yoktur. Bu yöntem dâhilinde molekül içerisinde ağır atomlar bulunursa bu atomlardan saçılan dalga fazları molekül içerisindeki diğer atomlardan farklı olacağı için Patterson yöntemindeki ağır atom pikleri hemen fark edilir. Ağır atomların konumları tespit edildikten sonra bu atomun fazı tüm kristalin fazı olarak kabul edilir. Bu durumda fazı belirlemek için gerek şart, ağır atomların atom numaraları karelerinin toplamının, hafif atomların atom numaraları kareleri toplamına oranının 1'e yakın olması gerektiğidir.

$$\frac{\sum Z_A^2}{\sum Z_H^2} \approx 1 \quad (1.26)$$

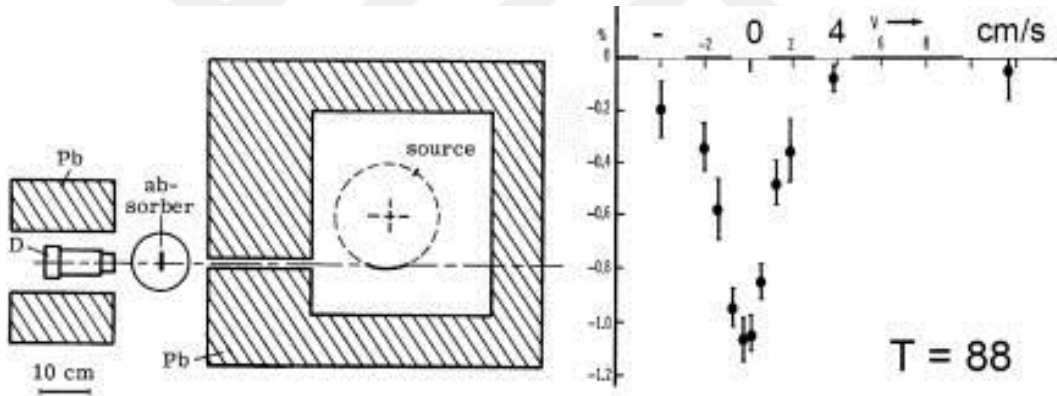
Bu durum göz önünde bulundurulursa Patterson yöntemi kristal yapı tayinindeki faz sorununu sınırlı yapılar için çözüme kavuşturur (Ladd&Palmer, 1986).

1. 9. Mössbauer Spektroskopisi Hakkında Genel Bilgiler

“Geri tepmesiz nükleer rezonans absorpsiyonu” fenomeni *Mössbauer etkisi* olarak yerleşmiştir. Bu olağanüstü başarısından dolayı Rudolf L. Mössbauer 32 yaşında Nobel Fizik Ödülü almıştır.

Gama ışınlarının emisyon ve absorpsiyonuyla birlikte olan geri tepme etkisi, emisyonun oluştuğu enerjiyi düşürmek için nükleer geçiş enerjisi E_γ ile geri tepme enerjisi E_R 'nin ve absorpsiyondan oluşan enerjiyi yükseltmek için de aynı miktarda E_R 'nin emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin yerini değiştirir ve gama ışınlarının rezonans absorpsiyonunun gözlenmesini imkansız hale getirir.

Mössbauer deneyinde kaynağı kurşun bir kalkanla çevrili bir kriyostatın içindeki döner bir diske monte etti (Şekil 1.8). Kurşun kalkandaki bir yarık anlık gama ışınlarının geçmesini ve kurşun kalkanın dışında bir kriyostatta soğutulmuş bir absorplayıcıya çarpmasını sağlıyordu. Rezonant olmayan absorplayıcıyla ilgili sayım oranı döner disk hızının bir işlevi olarak kaydedildi. Teorik tahminlerin tamamen aksine ve kesinlikle beklenmeyen biçimde, 88 K'de (sıvı oksijenle soğutulmuş) kaydedilen nükleer rezonans absorpsiyonu muazzamdı, yani yüzde 1-2 aralığındaydı (Şekil 1.8) [44]



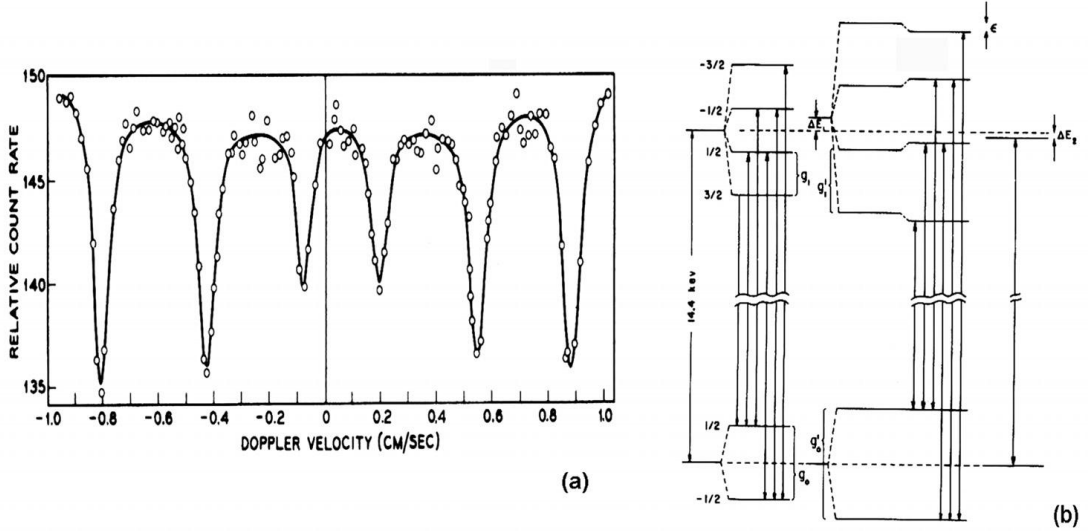
Şekil 1.8.Mössbauer'in “Gama ışınlarının geri tepmesiz nükleer rezonansı”

Mössbauer'in “Gama ışınlarının geri tepmesiz nükleer rezonansı”nın (Mössbauer etkisi) keşfine yol açan deneyinin şeması Döner bir diske monte edilmiş kaynak farklı hızda hareket ediyordu. Kaynak da absorplayıcı da kriyostatta sıvı oksijen sıcaklığına kadar soğutuldu (88K). Bu sıcaklıkta, rezonans absorpsiyon etkisi yüzde birkaç aralığında kaydedildi.[43]

Mössbauer bu son derece beklenmedik gözlemi kuantum mekaniği temelinde açıklayabilecek durumdaydı. Temel fikir şudur; katı halde, geri tepme enerjisi E_R , $E_R = E_{\text{transl}} + E_{\text{vib}}$ denkleminde göre iki kısma ayrılıyordu. İlk kısım E_{transl} kütleli (M) bütün parçacığına (kristal) katılan lineer momentuma işaret ediyordu. M tek bir atom/çekirdeğin kütlesinden çok daha büyük olduğundan, E_{transl} çizgi genişliğinden (Γ_0) çok daha küçüktü ve ihmal edilebilirdi. E_{vib} , geri tepme enerjisinin temel kısmıydı, fononlara dönüşüyordu, yani örgü titreşimlerini uyarmak için kullanılıyordu. Bir kristal titreşimsel enerjilerini $0, \pm\hbar\omega, \pm2\hbar\omega, \dots$, gibi kesintili miktarlarda değiştirebilen kuantize tek tek osilatörler grubu içerir, burada ω titreşimsel frekansa işaret eder, en basit kuantum mekaniği tanımında, Einstein modelinin karakteristik frekansı veya Debye modeli osilatörlerinin frekans spektrumu olabilir. Titreşimsel enerjideki bir değişim bu tanımlamada osilatörlerin popülasyon sayılarında bir değişiklik olduğu anlamına gelir. Bundan çıkan sonuç kristal fonon sisteminin kuantum mekanik hali gama kuantumlarının emisyon ve/veya absorpsiyonuyla değişmediğinin mümkün olduğudur. Böyle *sıfır-fonon proseslerinin* ortaya çıkma olasılığı *Lamb-Mössbauer çarpanı* f anlamına gelmektedir. Bu çarpan kapsamında nükleer gama geçişleri tamamen geri tepmesiz sayılır ve böylece nükleer rezonans absorpsiyonunu gözlemeye yarar.[45]

1.9.1. Mössbauer Spektrometresi

Mössbauer keşfinden kısa bir süre sonra nükleer absorpsiyon ya da floresans çizgi genişliklerinin nükleer moment ile elektrik-manyetik alanlar arasındaki aşırı ince etkileşimlerin elektrik monopol, elektrik kuadrapol, manyetik dipol etkileşimleri gibi etkileşim enerjilerine oldukça benzer olduğunu fark etti. Bu da Mössbauer deneylerinde fiziksel ve kimyasal etkilere bağlı olarak ortaya çıkan aşırı ince etkileşimlerdeki enerji değişimlerinin ölçülmesinin mümkün olduğunu gösterdi.[45]

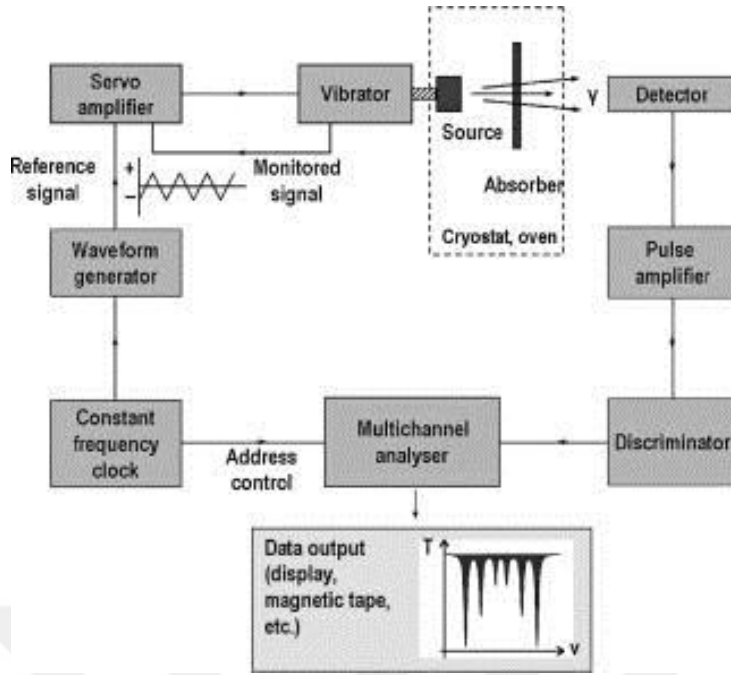


Şekil 1.9.(a) Oda sıcaklığında Fe_2O_3 ün ^{57}Fe Mössbauer spektroskopisi
 (b) Demire bağlı (solda), Fe_2O_3 'e bağlı (ortada), paslanmaz çeliğe bağlı (sağda) ^{57}Fe in 14,4 keV uyarılmış ve temel hallerinin şematik gösterimi [45]

Örnek olarak şekil 1.9.(a) da gösterilen Mössbauer spektrumu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ için gözlenebilen tüm aşırı ince etkileşimleri: izomer kaymayı(ΔE) netice veren elektrik monopol etkileşimi, kuadrupol ayrılmaya(ϵ) sebep olan elektrik kuadrupol etkileşimi ve dejenere nükleer seviyelerin manyetik ayrılmasına (g) sebep olan manyetik dipol etkileşiminin üçünü de yansıtmaktadır. Bu durum sadece manyetik ayrılmanın gözlenebildiği demir ile ve sadece izomer kaymanın gözlenebildiği paslanmaz çelikle kıyaslanabilir.[45]

Bir Mössbauer spektrometresinin temel unsurları karakteristik γ -ışını yayan radyoaktif kaynak (Mössbauer kaynağı olarak adlandırılır), analiz edilecek örnek (Mössbauer absorplayıcı) ve detektör sistemidir (Şekil 1.10). Kaynak, ^{57}Fe spektroskopisi için genelde piyasada bulunabilen $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ kullanılır, bir vibratörün miline monte edilir. Kaynak ve absorplayıcı birbirleriyle bağlantılı olarak Doppler hızıyla hareket ederler.[45]

$$v = c \left(\frac{\Gamma_0}{E_\gamma} \right) \quad (1.27)$$



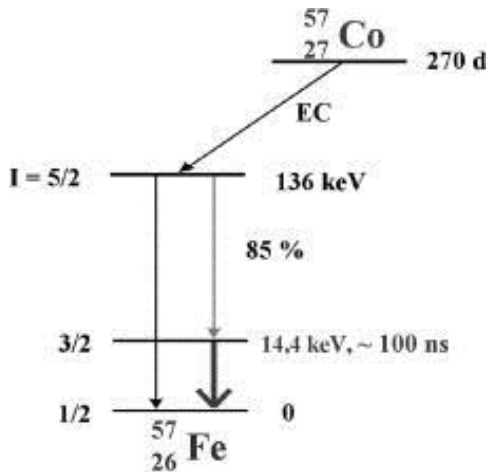
Şekil 1.10. Mössbauer spektrometresi şeması.[45]

Fe için, $T_0 = 4,7 \times 10^{-9}$ eV, $E_\gamma = 14400$ eV ve $v = 0.096 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ dir. Bu Doppler hızı doğal çizgi genişliğini işaret eder. Ancak, manyetik olarak sıralanmış bir maddenin ^{57}Fe Mössbauer spektrumundaki rezonans piklerinin $\pm 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ Doppler hız aralığı üzerinde yayılacağı anlaşılmaktadır.

Kaynak genelde oda sıcaklığında tutulduğunda, absorplayıcının (üzerinde çalışılan örnek) ısısı kriyostatta sıvı azot veya sıvı helyum sıcaklıklarına kadar soğutulmuş veya bir fırında kontrollü olarak ısıtılarak denetlenebilir. γ -ışınları sintilasyon sayacı, gaz orantılı sayaç veya yarı iletken detektörle saptanır. Detektörün sinyalleri yükseltilir ve rezonant olmayan arka plan radyasyonunun çoğunun geri çevrildiği bir diskriminatörden geçirilir, sonunda geri besleme kontrolü denen sistemden yararlanan vibratörle senkronize edilmiş yüzlerce kanalı olan birçok kanallı analizörün (örn. bilgisayar) açık kanal adresine yüklenir. Bir sabit frekans saati elektromekanik vibratörü kontrol eden servo amplifikatöre referans sinyali göndermeye yarayan (genellikle lineer bir Doppler hız ölçeğine yol açan üçgen şekilli) bir gerilim dalga şeklini senkronize eder. İzlenen sinyal ile referans sinyali

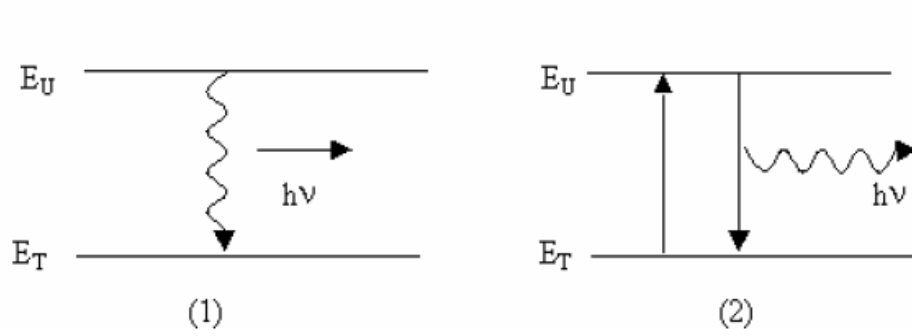
arasındaki fark arttırılır ve kanal adresi yaklaştıkça vibratörü aynı frekansa (genelde 50 Hz) getirir. Her kanal belli bir bağıl hıza tekabül eder ve frekans ve kanal sayısına bağlı olarak sabit bir zaman aralığında açık tutulur. Gelen γ sayıları, yeterli ayırışma sağlanana kadar, örneğin sırasal erişimi saniyede 50 kereye ulaşırken ilgili kanallarda toplanır. Ölçülen Mössbauer spektrumu özel en küçük karelere uydurma programı kullanılarak analiz edilir.[45]

^{57}Fe Mössbauer spektroskopisinde, siklotronda oluşturulabilen ve radyum gibi bir asal metalle karıştırılabilen 270 gün yarı ömürlü ^{57}Co , gama radyasyon kaynağı olarak kullanılır. ^{57}Co izotopu elektron yakalamasıyla bozunur (K-kabuğundan elektron yakalama, böylece proton sayısı ^{57}Fe 'e tekabül edecek şekilde 27'den 26'ya düşer; Şekil 2.11) ve ilk olarak nükleer spin kuantum numarası $I=5/2$ ile 136 keV ^{57}Fe nükleer düzeyine yerleşir. Bu uyarılmış hal yaklaşık 10 ns sonra bozunur ve %85 olasılıkla, 122 keV γ -kuantumları yayarak 14,4 keV düzeyine, %15 olasılıkla doğrudan ^{57}Fe temel haline bozunan 136 keV düzeyine yerleşir. 14,4 keV nükleer halin yarı ömrü yaklaşık 100 ns'dir. 14,4 keV enerjinin hem yarı ömrü hem de yayılan γ -kuantumları ^{57}Fe Mössbauer spektroskopisi için idealdir. Nükleer spin kuantum numaraları uyarılmış hal (14,4 keV) ve temel hal için $I = 3/2$ ve $I = 1/2$ 'dir. İç dönüşüm katsayısı α (= K-kabuğu ile etkileşimde bulunan her γ -kuantumu için fırlatılan K-kabuğu elektronu sayısı) 9,7'dir.[45]



Şekil 1.11 . ^{57}Fe olarak ^{57}Co Mössbauer etkisinin basitleştirilmiş nükleer bozunma şeması[45]

Uyarılmış bir çekirdek, E_U uyarılmış enerji durumundan E_T taban enerji durumuna geçerken $h\nu = E_U - E_T$ bağıntısına göre, ν frekanslı bir γ fotonu yayınlar. Bu fotonun aynı çekirdeğin taban durumu tarafından soğurulması olayına *rezonans* adı verilir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12.Uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş [45]

Rezonansla soğurma olayının meydana gelmesi için, birinci çekirdeğin yayınladığı fotonun ν frekansının ikinci çekirdek için;

$$\nu = \frac{E_U - E_T}{h} \quad (1.28)$$

bağıntısı ile verilen ν frekansına tam eşit olması gerekir. Yani, rezonans olayının olabilmesi için yayınlanan bu γ enerjisinin başka bir çekirdek tarafından alınması gerekir. Bunun için en uygun çekirdek ise taban durumundaki bir başka ${}^{57}_{26}\text{Fe}$ çekirdeğidir. Gerçekte, birinci çekirdek bir γ fotonu yayınlarken, momentumun korunumu kanununa göre, çekirdek de, Şekil 1.13 'te görüldüğü gibi; aynı momentumla zıt yönde geri teper. E_G ile göstereceğimiz geri tepme enerjisini bu olayda ortaya konulan $E_U - E_T$ enerjisinden alacağı için, yayınlanan fotonun enerjisi, kütle merkezi sisteminde $E_U - E_T$ olduğu halde, laboratuvar sisteminde;

$$h\nu_{\text{yay}} = h\nu_0 - E_G \quad (1.29)$$

olur ki buradahi $\nu_0 = E_U - E_T$, geri tepme olmadığında yayınlanması beklenen foton enerjisidir. Aynı şekilde, ikinci çekirdek gelen fotonu soğurduğunda yine

momentumun korunumu kanununa göre, E_G enerjisi ile geri tepeceğinden, bu çekirdeğin uyarılması için gerekli enerji;

$$h\nu_{soğ} = h\nu_0 + E_G \quad (1.30)$$

dir. Bu sebeple, yayınlama ve soğurma çizgileri arasındaki frekans farkı;

$$\Delta U = \nu_{soğ} - \nu_{yay} = \frac{2E_G}{h} \quad (1.31)$$

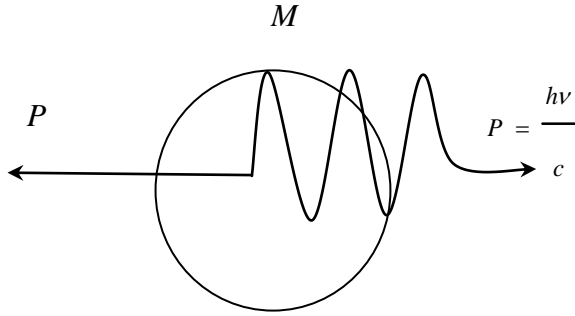
olur. İkisi arasındaki enerji farkı ise;

$$h\Delta\nu = 2E_G \quad (1.32)$$

olacaktır.

Atomun kütesini M ile gösterirsek, P geri tepme momentumu γ fotonunun ν_0/c momentumuna eşit olacağından E_G geri tepme enerjisi;

$$E_G = \frac{P^2}{2M} \quad (1.33.)$$



Şekil 1.13. γ fotonu yayınlayan bir çekirdeğin eşit momentumla geri tepmesi

Uyarılmış bir seviyenin enerjisinde daima bir yayılma, bir belirsizlik vardır, fakat belli bir genişliğe sahiptir. Enerji seviyesinin genişliği;

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (1.34)$$

Heisenberg belirsizlik ilkesinden bulunabilir. Burada ΔE , enerjideki belirsizliği, Δt ise çekirdeğin uyarılmış seviyede kalma süresidir. Bu kalma süresi, enerji seviyesinin ortalama ömrü olan τ mertebesinde dir. Enerji seviyesinin genişliği $\Gamma = \Delta E$ olur. Böylece Heisenberg belirsizlik ilkesine göre;

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (1.35)$$

yazılır. Yayınlanan γ -ışınları enerjisi, Lorentzyen biçiminde bir dağılım gösterir. Bu dağılımın yarı yükseklikteki genişliği ise Γ 'dir.

Spektral çizgi genişliği geri tepme enerjisine göre çok küçük olduğunda gama- ışını yayınlama ve soğurulma çizgileri üst üste gelmez ve rezonansla soğurulma olayı gözlenmez. Gama ışınlarının rezonansla soğurulmasını gerçekleştirmek için, iki eğrinin üst üste gelmesini sağlamak üzere, genellikle Doppler kaymasından faydalanılır. Doppler kayması, kaynağın ya da soğurucunun birbirine göre hareket ettirilmesiyle elde edilir. Doppler kayması için çoğu zaman kaynağı soğurucuya göre hareket ettirmek tercih edilir. Eğer kaynak çizgisel hızı v olan bir hızda soğurucuya yaklaştırılırsa ya da uzaklaştırılırsa Doppler olayı sonucu ışınının frekansı;

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (1.36)$$

bağıntısına göre artar, (Sekil 1. 14). Böylece, gelen fotonların frekansında;

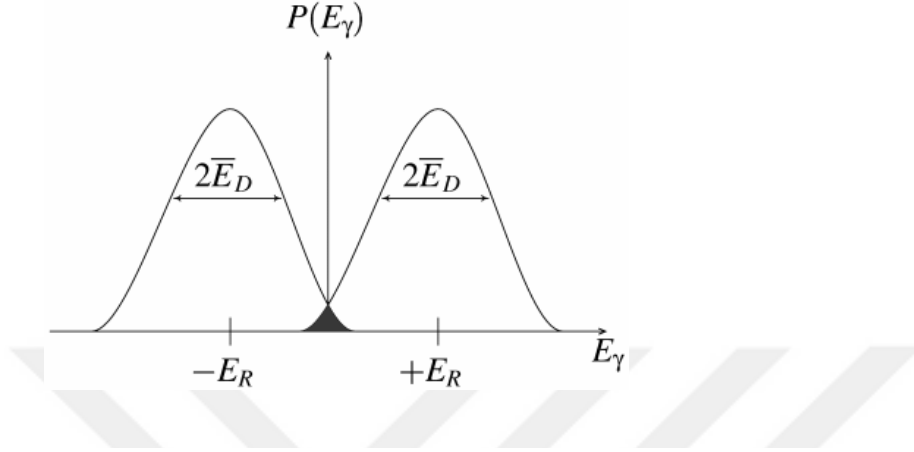
$$\Delta \nu_D = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \quad (1.37)$$

kadar bir artma ve dolayısıyla enerjilerin de;

$$(\Delta E)_D = h(\Delta \nu_D) = h \nu_0 \frac{v}{c} = E_0 \frac{v}{c} \quad (1.38)$$

değerinde bir artma sağlanmış olur.

$(\Delta E)_D = 2E_G$ olacak şekilde v hızı ayarlanırsa, geri tepme sonucu azalan enerji Doppler enerji artması ile karşılanmış olur ve böylece yayınlama çizgisi ile soğurma çizgisinin üst üste gelmesi sonucu rezonansla soğurma mümkün olur.



Şekil 1.14. Doppler kayması sonucu spektrum çizgisi rezonansı [45]

Kaynak ve soğurucudaki Mössbauer atomları aynı kimyasal ortama sahipse rezonans etkilenmez, fakat soğurucudaki ve kaynaktaki atomlar farklı bir kimyasal kombinasyonda ise, rezonans olayını gözlemek için, kaynak ya da soğurucu birbirine göre bağıl olarak biraz kayar. Bunun Mössbauer spektrumuna etkisi yukarıdaki şekilde olduğu gibidir. Bu etki rezonansın merkezini sıfır hızından öteye kaydırmaktadır. Bu olaya *izomer kayma* denir.

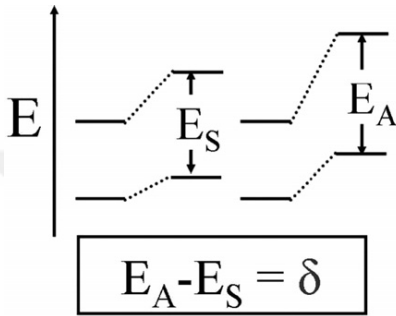
İzomer kayma kendini Mössbauer spektrumunda $v = 0$ (çizgisel hız) 'da olması gereken maksimum rezonansa bir kayma olarak gösterir.

Mössbauer spektral çizgisinin izomer kayması ilk kez Kistner ve Sunyar tarafından gözlenmiştir [46].

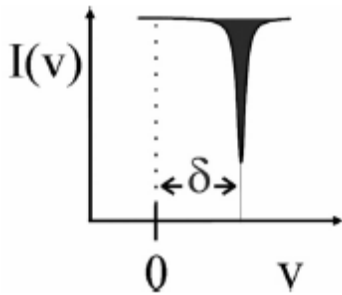
Değişik materyallerde taban ve uyarılmış durumlar elektron dalga fonksiyonlarının çekirdekle örtüşmesinden dolayı farklı kaymalar gösterir. Bunun rezonans üzerindeki etkisi, onu sıfır bağıl hızdaki yerinden kaydırmaktır. İzomer kayma;

$$\Delta E_{YD} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 \left[|\Psi_s(0)|^2 - |\Psi_u(0)|^2 \right] (R_{uy}^2 - R_{ta}^2) \quad (1.39)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada 0 E taban seviyesinin enerjisi $\Psi_s(0)^2$ ve $\Psi_u(0)^2$ sırasıyla soğurucu maddenin ve gama kaynağının elektron yoğunluğu fonksiyonu, R_{uy} ve R_{ta} sırasıyla çekirdeğin uyarılmış ve taban durumlarında yarıçapları, e elektron, Ze çekirdeğin yükleri ve ΔE_{YD} de Mössbauer spektrum çizgisinin yer değiştirme miktarını gösterir.



Şekil 1.15. Çekirdek enerji seviyelerinin değişimi [45]



Şekil 1.16. Mössbauer Spektroskopi çizgisinin yer değiştirmesi

Bir atomun kimyasal değerliliğin değişmesi sonucunda bu atomun s- elektron yoğunluğunun da değişeceği gerçektir. Bu sebepten dolayı, sıfırdan farklı bir değerlikte olan atomun çekirdeği ile s- elektronları arasındaki Coulomb çekim kuvveti etkileşmesi sonucu atomun çekirdek enerji seviyeleri bir değişime uğrar. Bu olayda Mössbauer spektrumunda çizginin yer değiştirmesi şeklinde kendini gösterir.

Şekil 1. 15.'de Fe⁵⁷ çekirdeğinin durumu, Şekil 1. 16.'da ise Mössbauer spektrumu gösterilmiştir.

Mössbauer spektrumlarından izomer kayma değerinin ölçülmesiyle Mössbauer izotopunun bağ durumları hakkında çeşitli bilgiler elde edilir[47].

Mössbauer atomun çekirdek elektrik kuadrapol momenti ile kristaldeki diğer elektriksel yüklerden gelen elektrik alanı gradiyentinin girişimi sonucunda nükleer spinlerin ayrılmasıyla çekirdek seviyeleri de farklı şekilde yeni seviyelere bölünür. Bunun sonucunda da Mössbauer spektrumunda bu seviyelere karşı gelen iki veya daha çok rezonans çizgisi görülür.

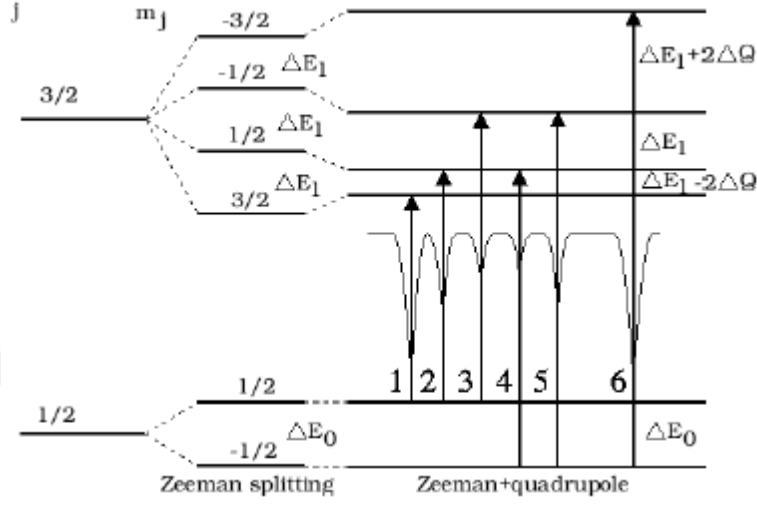
Mössbauer spektrumunda bu durumun incelenmesiyle atomlara ilişkin çeşitli magnetik momentler, spin durulma zamanları, Curie sıcaklıkları gibi magnetik özellikler tespit edilebilmektedir.

Nükleer quadrapol moment bir elektrik quadrapol yarılmaya verecek şekilde bir elektrik alan gradienti ile etkileşebilir. Bu yarılmaya m^2 ile orantılıdır ve m ile $-m$ arasında bir ayırım yapılamaz. Ayrıca $I=1/2$ ise yarılmaya kaybolur. Fe⁵⁷ 'de elektrik quadrapol etkileşmesi durumunda iki çizgi, magnetik dipol halinde altı çizgi görülür. Taban durum ve uyarılmış durum spini farklı olan diğer izotoplar için çizgilerin sayısı farklı olur.

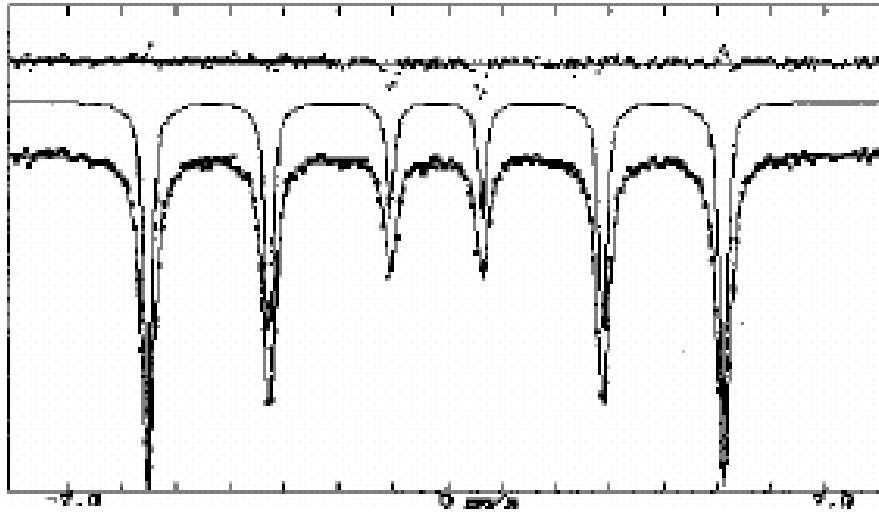
Taban ve uyarılmış durum farklı nükleer magnetik dipol momentine sahipse ΔE enerji yarılmaya farklı olur. Burada momentler ters işaretlidir. Dipol momentleri için yalnız $\Delta m_1 = 0$ veya ± 1 olabilir. Bu nedenle Şekil 1. 17'de gösterildiği gibi altı bileşen görülür[48].

Aşırı ince yapı bağlaşımının diğer bir türü de, çekirdek düzeylerin bir magnetik alanda yarılmayadır. Magnetik alanın spektral çizgiler üzerine etkisi *Zeeman olayı* adını alır ve açısal momentumu I olan bir düzeyin magnetik alanda m dejenereliğinin kalkmasını ifade eder; alan, düzeyi eşit aralıklı $2I+1$ alt düzeye ayırır. Taban ve uyarılmış durumun magnetik momentleri farklıdır. Taban durum kararlı ise ve magnetik momenti tam olarak bilinirse Mössbauer spektrumu uyarılmış durumun

magnetik momentini gerçekten büyük bir hassasiyetle verilebilir. Alanın belirlenmesi ise atomik yapı hakkında önemli ipuçları verebilir.



Şekil 1.17. ^{57}Fe 'nin çekirdek düzeylerinin magnetikdipol yarılmaları [45]



Şekil 1.18. Yarılmalar sonucu Mössbauer spektrumunda oluşan çizgiler[45]

uzun süre açık kaldığından, zaman açısından bu mümkündür. Farklı enerjilerin elektronları veya X ışınları ölçülebilir ve absorplayıcıyla farklı derinliklere inilebilir. Geri saçılım geometrisinde, absorplayıcının yeterince ince hazırlanmasına gerek yoktur. Geri saçılım ölçümleri, tahribatsız analizde kullanılacak örnek iletim geometrisi için çok kalınsa, özel yüzey araştırmaları için veya iletim ölçümleri için örnek hazırlamanın mümkün olmadığı durumlarda yapılır; bu sonuncu durumun en olağandışı örnekleri 2003 yılında başlayan NASA Mars görevinin bir parçası olarak Mars gezegeninde yapılan yerinde Mössbauer ölçümleridir.[45]

1.9.2. Aşırı İnce Etkileşimler ve İlgili Mössbauer Parametreleri

Mössbauer spektrumunda üç çeşit aşırı ince etkileşim gözlenmiştir:

Elektrik monopol etkileşimi çekirdeğin protonları ve çekirdek alanına giren elektronlar (çoğunlukla *s*-elektronları) arasındaki etkileşimdir. Gözlenebilir Mössbauer parametresi “ δ izomer kayması”dır. İzomer kayması değerleri oksidasyon hali, spin hali, ortak değerlilik ve elektronegativite gibi bağlanma özellikleri konusunda bilgi verirler.

Elektrik kuadrupol etkileşimi çekirdekteki nükleer kuadrupol momenti ve homojen olmayan bir elektrik alanı arasındaki etkileşimdir. Gözlenebilir Mössbauer parametresi “ ΔE_Q kuadrupol ayrılması”dır. Kuadrupol ayrılmasından elde edilen bilgi oksidasyon hali, spin hali ve simetriye işaret etmektedir.

Manyetik dipol etkileşimi çekirdekteki nükleer manyetik dipol momenti ve manyetik bir alan arasındaki etkileşimdir. Gözlenebilir Mössbauer parametresi “ ΔE_M manyetik ayrılma”dır. Bu miktar üzerinde çalışılan maddenin manyetik özellikleri konusunda bilgi verir.

Mössbauer spektroskopisi katı hal araştırmasında mükemmel ve çok yönlü bir analitik cihaz geliştirmiştir. Pek çok durumda ilgilenilen maddedeki bir Mössbauer atomunun valans hali (oksidasyon hali, spin hali), lokal simetrisi veya manyetik özellikleri hakkında hemen cevap verebilir. Bunun aynı zamanda çeşitli faz geçişi çalışmalarında, hatta maddenin bileşen olarak bir Mössbauer aktif nükleit içermediği,

ancak onunla düşük konsantrasyonlarda uyarılabileceği durumlarda bile çok değerli olduğu kanıtlanmıştır. Çoğu zaman Mössbauer spektroskopisi özel araştırmalar ve bilgiler için kullanılan tek teknik haline gelmiştir. Jeokimya ve mineraloji laboratuvarları bu cihazı minerallerin tanınması için kullanmaktadırlar.[45]

Çizelge 1.2. Aşırı ince etkileşimler, bunları gözlemlemek için gerekli nükleer ve elektronik koşullar, ilgili Mössbauer parametreleri ve bunlardan elde edilen bilgiler hakkında genel bir bakış sunmaktadır. [45]

Etkileşim Türü	Çekirdek Koşulları	Elektronik Koşullar	Sonuçlar; Mössbauer Parametreleri	Bilgi
Çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrik monopol (coulombic) etkileşimleri	Temel (g) ve uyarılmış (e) halin farklı çekirdek çapları $R_e^2 \neq R_g^2$	Kaynak (S) ve absorptördeki (A) farklı elektron yoğunluğu $ \Psi(0) _A^2 \neq \Psi(0) _S^2$	Kaynak ve absorptör çekirdeklerindeki nükleer düzeylerin farklı kaymaları → izomer kayması δ	Ligandların oksidasyon durumu, spin durumu (HS, IS, LS) elektronegativitesi, bağ karakteri
Nükleer kvadrupol momenti ve homojen olmayan elektrik alanı arasındaki elektrik kvadrupol etkileşimi	Elektrik kvadrupol momenti $eQ \neq 0$ $(I > 1/2$ için gerçekleşir)	Çekirdekteki elektrik alanı gradiyenti (EAG) $EFG \neq 0$	Nükleer haller $I + 1/2$ alt hale bölünür $ I, \pm m_I\rangle$ (iki kere bozunmuş) → kvadrupol ayrılması ΔE_Q	Molekül simetrisi, oksidasyon durumu, spin durumu (HS, IS, LS), bağ karakterleri
Nükleer manyetik dipol etkileşimi ve manyetik alan arasındaki manyetik dipol etkileşimi	Manyetik dipol momenti $\mu \neq 0$ $(I > 0$ için gerçekleşir)	Çekirdekteki manyetik alan $H \neq 0$	Nükleer haller $ I\rangle$, $2I + 1$ alt hale bölünür $ I, m_I\rangle$ ile $m_I = +I, +I-1, \dots, -I \rightarrow$ manyetik dipol ayrılması ΔE_M	Manyetik etkileşimler örn. ferromanyetizm, antiferromanyetizm, H büyüklük ve yönü

2. MATERYAL YÖNTEM

2.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

2.1.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sentezi

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz kristalimizin sentezi için, 1 mmol (0,312 gr) 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6$) [SigmaAldrich – Cas No: 3682-35-7]) 10 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözülmüş ve yine ısıtılarak 20 ml metanol içerisinde çözülmüş olan 1 mmol (0,338 gr) Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ [SigmaAldrich – Cas No: 13877-16-2]) behere yavaşça eklenmiştir. Her iki beherde bulunan şeffaf (saydam) renkteki çözeltiler karıştırıldığında koyu mavi renk aldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun olduğu gözlemlendikten sonra, karışımın üzerine 10 ml daha metanol eklenerek, 30 dakika manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 60°C 'de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, yavaş süzme özelliğine sahip filtre kâğıdı kullanılarak süzülüş ve oda sıcaklığında 2 farklı behere ayrılarak (bunlardan ilki kontrol grubu olarak manyetik alansız, diğeri 2500 Gauss manyetik alan içerisinde) kristalleşmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 30 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun ince plaka şeklinde mavi renkte tek kristaller elde edilmiştir.

2.2. Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin X-Işınları Kristal Difraktometresinde Kırınım Şiddet Verilerinin Toplanması

2.2.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar

Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,4 mm x 0,4 mm x 0,15 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, gonyonometre başlığına yerleştirilerek, gelen X-Işınlarının tümünün üzerinden geçmesini sağlamak için cihazdaki optik ayar bölümünde merkezlendirilmiştir.

X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında (RIGAKU – MolecularStructureCoorporation [MSC] – CTR), numune tek kristal için ayarlamalar aşağıdaki Çizelge 2.1’de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 2.1. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali için Ayarlar

Cihaz Üzerindeki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
X-Işınları Şiddet Seçimi	Akım(mA)	Gerilim (kV)
	40	50
X-Işınları Kaynak Seçimi	Molibden (Mo) ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)	
Toplayıcı (kolimatör) Seçimi	0,5 mm	
Veri Toplama Programındaki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
Tarama Açılı ve Limit Değerleri	5.00<2 θ <70.00	
	-20.00< χ <70.00	
	-90.00 < Ψ < 90.00	
Veri Toplama Hızı	4 derece / dakika	
Omega (ω) Tarama Aralığı	0,05 – 0,56 arası	
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	25	

Hem numune kristal $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

2.2.2. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali Ölçümü

Numune kristalin ölçümleri, RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometesi için yazılmış olan bilgisayar programı RIGAKU – MolecularStructureCoorporation [MSC] - CTR ile yapılmıştır. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için, ölçüm basamakları sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

2.2.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen 2θ açısı için, $5,0^{\circ} - 70^{\circ}$, χ açısı için, $-20^{\circ} - 70^{\circ}$, Φ açısı için $-90^{\circ} - 90^{\circ}$ aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 10 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indekslenerek yönelim matrisi ve tahmini birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 15 yansıma da bulunarak, toplam 25 adet yansıma elde edilmiştir.

2.2.2.2. İndeks

Bu basamakta, $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için tarama basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali İçin İndeks Basamağı Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³)

a:	21.154	σa:	0.005
b:	10.938	σb:	0.006
c:	16.346	σc:	0.007
α:	90.000	σα:	0.00
β:	76.940	σβ:	0.00
γ:	83.591	σγ:	0.00
V(Hacim):	3782	σV:	0.20

2.2.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

Bu basamakta, birim hücre parametreleri en uygun yüksek simetriye uygun olarak dönüşüm matrisi kullanarak indirgenmiş ve yeniden hesaplanmıştır. Bu basamakta Bravais Örgüsü' de ortorombik olarak alınmıştır.

2.2.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan ortorombik Bravais örgüsü baz alınarak Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali İçin Laue Simetri Hesaplanması
Basamağı

Kristal Sistemi:
Sistem = 1 TRIKLİNİK
Sistem = 2 MONOKLİNİK
Sistem = 3 ORTOROMBİK
Sistem = 4 TETRAGONAL
Sistem = 5 TRİGONAL
Sistem = 6 HEXAGONAL
Sistem = 7 KÜBİK

2.2.2.5. Veri Toplama

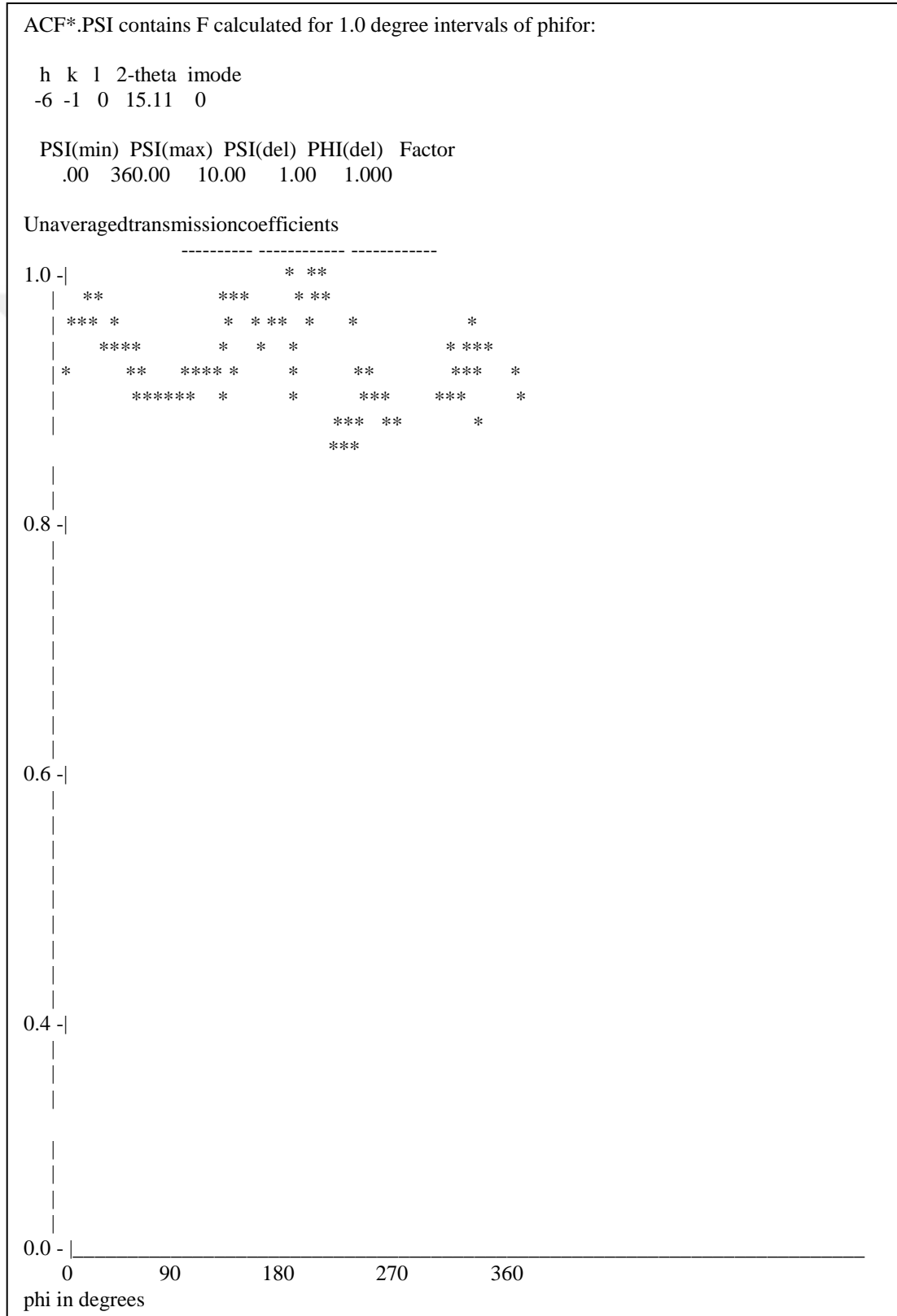
Veri toplama basamağında, Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplama işlemine başlanmıştır. Gonyometre başlığına yerleştirilen kristal için, yönelim matrisi yardımı ile daha önceden sınırları belirlenen h , k ve l indislerinden oluşan düzlemlere giderek yansıma şiddetleri ölçülmüş ve toplam 6374 adet yansıma elde edilmiştir. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur.

2.2.2.6. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan $h = -6$, $k = 1$ ve $l = 0$ düzlemi kullanılarak, soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzleme getirilen kristal, kendi eksenini etrafında (ϕ açısı 0° – 360° değerlerini alarak) döndürülerek soğurma düzeltmesi için gerekli olacak olan değerler elde edilmiştir.

Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristalinin birim hücre parametreleri son düzeltmelerden sonra tekrar verilerek veri toplama işlemi bitirilmiştir.

Çizelge 2.4. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali İçin Soğurma Düzeltmesi Basamağı



2.2.2.7. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Çizelge 2.5 Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³):

a:	21.154	σa:	0.005
b:	10.938	σb:	0.006
c:	16.346	σc:	0.007
α:	90.000	σα:	0.00
β:	76.940	σβ:	0.00
γ:	83.591	σγ:	0.00
V(Hacim):	3782	σV:	0.20

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

c) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen F² (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri;

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

2.3. Sentezlenen Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O 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(1) bilgisayar programı ile yapısı çözülmüş ve SHELXL 97(2) programı ile arıtılmıştır.

2.3.1. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır. Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir:

Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR - PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır. Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerekmektedir. Buna göre çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

$$\frac{\mu}{D} = \sum_{i=1}^N P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.1)$$

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.2)$$

Çizelge2.6. Formül Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık Kesri
1 Fe	55,847	55,847	0,064
32 H	1,0079	32,252	0,037
36 C	12,011	432,396	0,493
12 N	14,0067	168,080	0,190
2 B	10,8110	21,622	0,024
8 F	18,9984	151,987	0,174
1 O	15,9994	15,999	0,018
		Toplam = 878,183	Toplam =1.000 (% 100)

Bu durumda Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O tek kristali için $\mu = D \cdot \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-1}$ bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır. Bir başka bilgisayar programı olan texpwin Windows(25) programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan yöntem kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan sönüm düzeltmeleri yanı sıra yapı çözümünde ve arıtımında kullanılacak olan h, k, l düzlemleri ve bunlara ait F², σF² değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir. Bununla birlikte 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 2.5.)

Çizelge 2.7. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL CEMALETTINI
CELL 0.71069 21.1541 10.9381 16.3460 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0045 0.0064 .00070 0.0 0.0 0.0
LATT 1
SYMM .50-X, -Y, +Z
SYMM .50+X, -Y, .50-Z
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC C H N O B F FE
UNIT 144 112 48 8 8 16 4
TEMP -50
TREF
HKL 4
END
```

Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine SHELXS-97.EXE, 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli Mercury 3.5. (35) bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Elde edilen bu kaba yapıda, diğer atomlara göre daha ağır olan demir (Fe) atomunun ve oksijen atomlarından bazılarının yerleri belirlenmiştir. Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenmiş ve yapıyı oluşturan hidrojen atomları hariç diğer atomların (C-Karbon, N-Azot, B-Bor, ve F-Flor) konumları belirlenmiştir. Bu atomlar isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır.

2.3.1.1Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristalinin Yapı Arıtımı

Kristal yapı çözümü sonucu elde edilen RES uzantılı dosya kullanılıp, içerisine yapı arıtımında kullanılacak olan yeni komutlar eklenerek 2.INS uzantılı yeni bir dosya oluşturulmuştur (Çizelge 2.6.). 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 yaramaktadır.

Çizelge 2.8. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O]Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL CEMALETTIN1
CELL 0.71069 21.1541 10.9381 16.3460 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0045 0.0064 .00070 0.0 0.0 0.0
LATT 1
SYMM .50-X, -Y, +Z
SYMM .50+X, -Y, .50-Z
SYMM -X, +Y, .50-Z
SFAC C H N O B F FE
UNIT 144 112 48 8 8 16 4
TEMP -50
ANIS
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0
FVAR 0.46201
Fe1 7 0.25000 0.00000 0.19246 11.00000 0.04110
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C1 1 0.16039 0.31756 0.23715 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
N1 3 0.19279 0.12954 0.19089 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
B1 5 0.75000 0.50000 0.95937 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C2 1 0.22584 -0.30086 0.35227 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
F1 6 0.73672 0.40562 0.91780 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C3 1 0.24863 -0.21424 0.29240 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
F2 6 0.79907 0.47046 1.01111 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
N2 3 0.31135 0.06094 0.10634 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C5 1 0.11992 0.32233 0.18134 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C6 1 0.16788 -0.28876 0.39208 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C7 1 0.13423 -0.18220 0.37898 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
N3 3 0.21202 -0.11071 0.28135 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
C9 1 0.19937 0.23066 0.24097 11.00000 0.03215
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
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. Anizotropik inceltme için, 2.RES dosyasındaki komutlara ANIS (Anizotropik inceltme) komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 3” komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 3.RES ve 3.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Kristal yapı arıtımında, X-Işınları ile elde edilen veriler kullanılarak hidrojen atomlarının yerlerinin tespiti zor olmaktadır. Genel olarak, özel hidrojen atomları (hidrojen bağının olabileceği yerler) dışındaki hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmektedir. Bundan dolayı $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 3.RES dosyası içerisine HFIX komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur. Sonra, 4.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 4” komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 4.RES ve 4.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu çıktı dosyaları incelenerek $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristaline ait elde edilen sonuç verileri, SONUÇ ve TARTIŞMA bölümünde açıklanmıştır.

2.4. Sentezlenen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalin Mössbauer Spektroskopisi Ölçümü

Bu tez çalışmasının maçlarından bir tanesi de üretilen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin büyütülmesi sırasında uygulanan manyetik alan şiddetinin, ilgili kristalin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi olarak belirlenmişti. Bu kapsamda, elde etmiş olduğumuz $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin iki farklı Mössbauer ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden ilki $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristaline manyetik alan uygulanmadan (tezin bundan sonraki bölümünde $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[1]}$ olarak ifade edilecektir) yapılmıştır.

Diğeri ise yaklaşık olarak 2500 Gauss manyetik alan uygulanan $(\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ kristalinin spektroskopi ölçümüdür. Tezin bundan sonraki bölümünde $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[2]}$ olarak ifade edilecektir

Bu iki kristale ait Mössbauer Ölçümleri sonucunda elde edilen veriler aşağıda verilmiştir. İlgili ölçümler için detaylı bilgi bu tezin TARTIŞMA ve SONUÇ bölümünde ele alınmıştır.



3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması; Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenen BAP-2011/22 numaralı proje ile birlikte yürütülmüştür.

Tezimizde amaç olarak; demir (Fe) içerikli yeni tek Kristal üretmek ve bu kristali bir manyetik alan içerisinde büyütürken fiziksel özelliklerinin değişimini incelemek şeklinde belirlenmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda ürettiğimiz $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalinin X-Işınları tek kristal difraktometresinde elde ettiğimiz yansıma şiddet verileri kullanılarak yapılan arıtım ve kristal yapı çözümleri, buna ek olarak tez çalışmamızda üretilen ve yaklaşık olarak 2500 Gauss manyetik alan içerisinde büyütülen $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristaline ait Mössbauer Spektroskopi ölçümleri elde edilen veriler ışığında değerlendirilmiştir.

3.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 3.1.a, 3.1.b., ve Şekil 3.1.).

Çizelge 3.1. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristalinin Sonuç Verileri

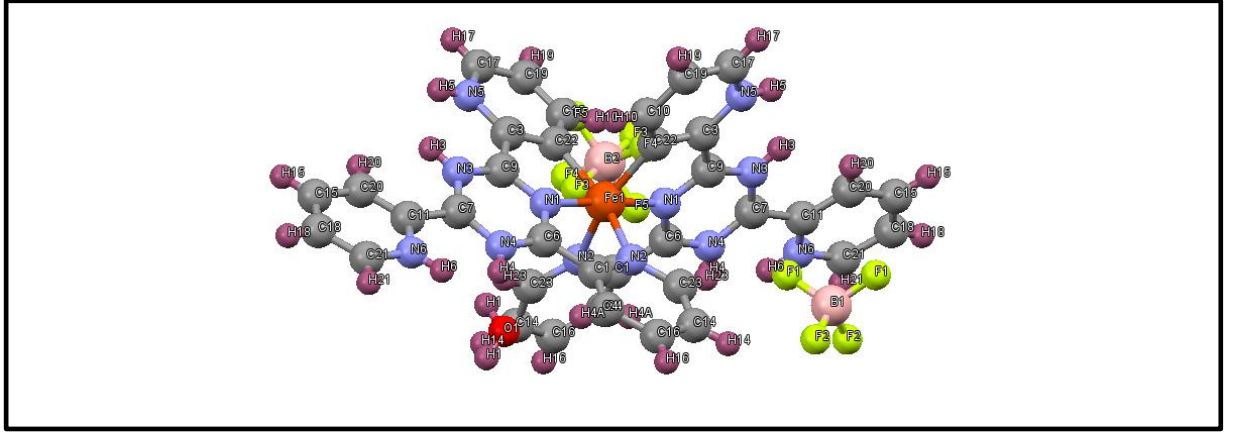
Kimyasal Formül	: Fe[(C ₁₈ H ₁₅ N ₆)(BF ₄) ₂].H ₂ O		
Kimyasal Formül Ağırlığı	: 878,17		
Uzay Grubu	: -P 2 _a 2 _a c		
Bravais Örgü Tipi	: Ortorombik		
a:	21.154	σ _a :	0.005
b:	10.938	σ _b :	0.006
c:	16.346	σ _c :	0.007
α:	90.000	σ _α :	0.00
β:	76.940	σ _β :	0.00
γ:	83.591	σ _γ :	0.00
V(Hacim):	3782	σ _V :	0.20
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	: 4		
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	: 25		
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	: 293K (20 ⁰ C)		
Numune Kristalin Dış Yapısı	: Dikdörtgen Prizma		
Numune Kristalin Rengi	: Koyu Mavi(Lacivert)		
Numune Kristalin Boyutları (mm)	: 0,4 x 0,4 x 0,15		
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	: 10,341		
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	: PSI (Ψ)-Tarama		
Veri Toplama Sıcaklığı	: 293K (20 ⁰ C)		
Kullanılan Dalga Boyu	: 0,71069 Å		
Kullanılan X –Işınları Kaynağı	: Molibden K _α (Normal Odaklı)		
Kullanılan Monokromatör Tipi	: Grafit Kristal		
Kullanılan Difraktometre	: RIGAKU AFC7-S		
Kullanılan Ölçüm Metodu	: ω-2θ (Omega – Teta)		
Standart Yansıma Sayısı	: 3		
Standart Yansıma Ölçüm Aralığı	: 150 (Yansıma)		
Yansıma Sayısı(Toplam)	: 6374		
Yansıma Sayısı (I > 2σI)	: 2465		
Veri Toplama Programı	: MSC / AFC		
Diffraction Control Software			
Kristal Yapı Çözüm Programı	: SHELXS-97		
Kristal Yapı Arıtım Programı	: SHELXL-97		
Kristal Yapı Grafik Programı	: Mercury3.5 (CCDC)		
Yapı Çözüm Metodu (İlk)	: Doğrudan Yöntem		
Yapı Çözüm Metodu (İkincil)	: Elektron Yoğunluk Haritası		
Yapı Çözüm Metodu (Hidrojenler)	: Geometrik		
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	: 288		
R _{Tüm}	: 0.1934		
R _{Büyük} (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	: 0.0759		
R _{wTüm} (Ağırlıklı)	: 0.3310		
R _{wBüyük} (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	: 0.2414		
Yapımın Uygunluk Değeri (GooF)	: 0.984		
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	: 0.001		
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	: 0.000		

Çizelge 3.2. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å)

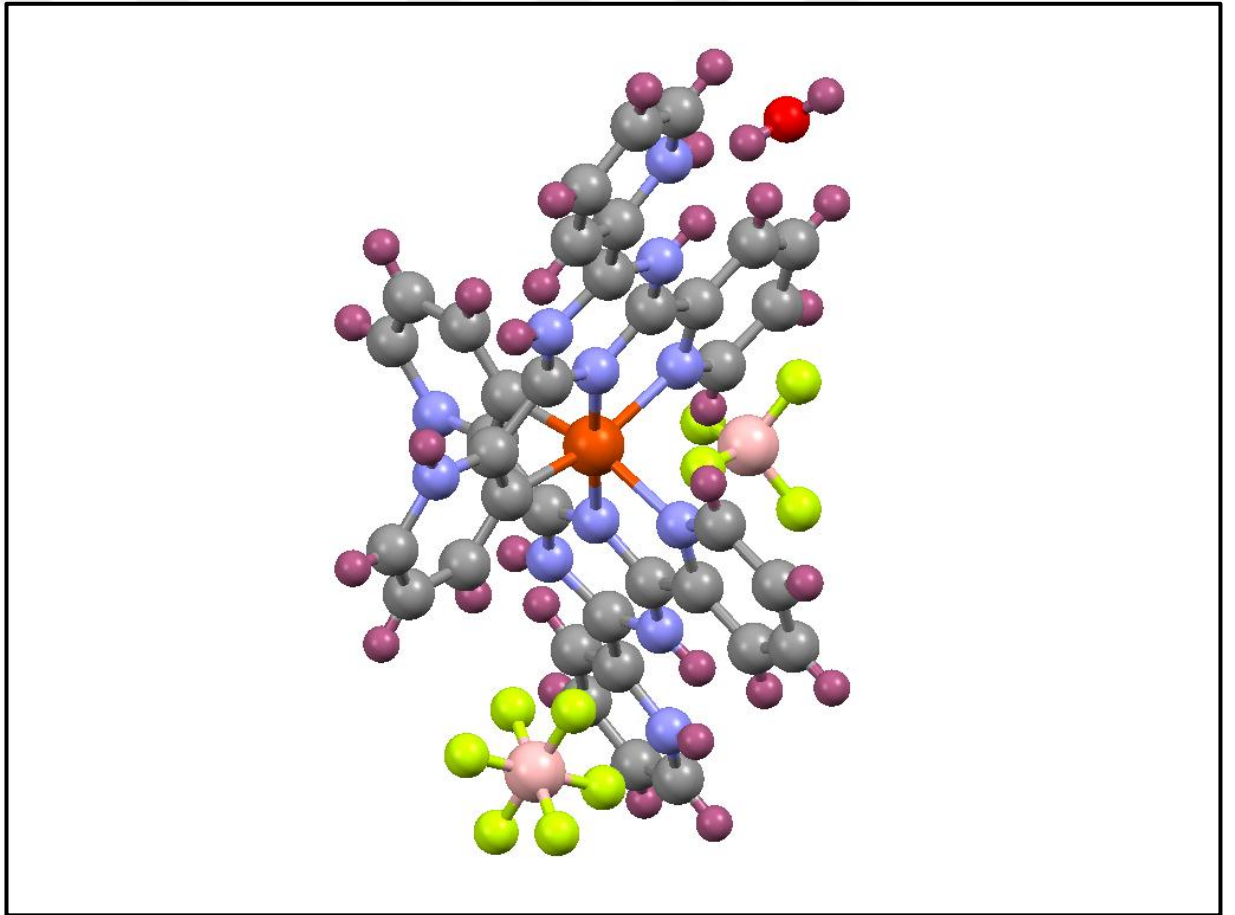
Atom1	Atom 2	Bağ Uzunluğu (Angström)
Fe1	N1	1.885(3)
Fe1	N2	2.007(3)
Fe1	C22	2.013(4)
N1	C9	1.329(5)
N1	C6	1.348(5)
N2	C23	1.338(5)
N2	C1	1.371(5)
N4	C6	1.306(5)
N4	C7	1.344(5)
C3	N5	1.372(6)
N3	C9	1.322(5)
N3	C7	1.336(5)
C11	N6	1.333(6)
N6	C21	1.334(6)
N5	C17	1.401(7)
B1	F1	1.352(7)
B1	F2	1.372(8)
B2	F5	1.349(9)
B2	F3	1.365(8)
B2	F4	1.430(9)

Çizelge 3.3 Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂].H₂O Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılırları ve Standart Sapmaları(Å)

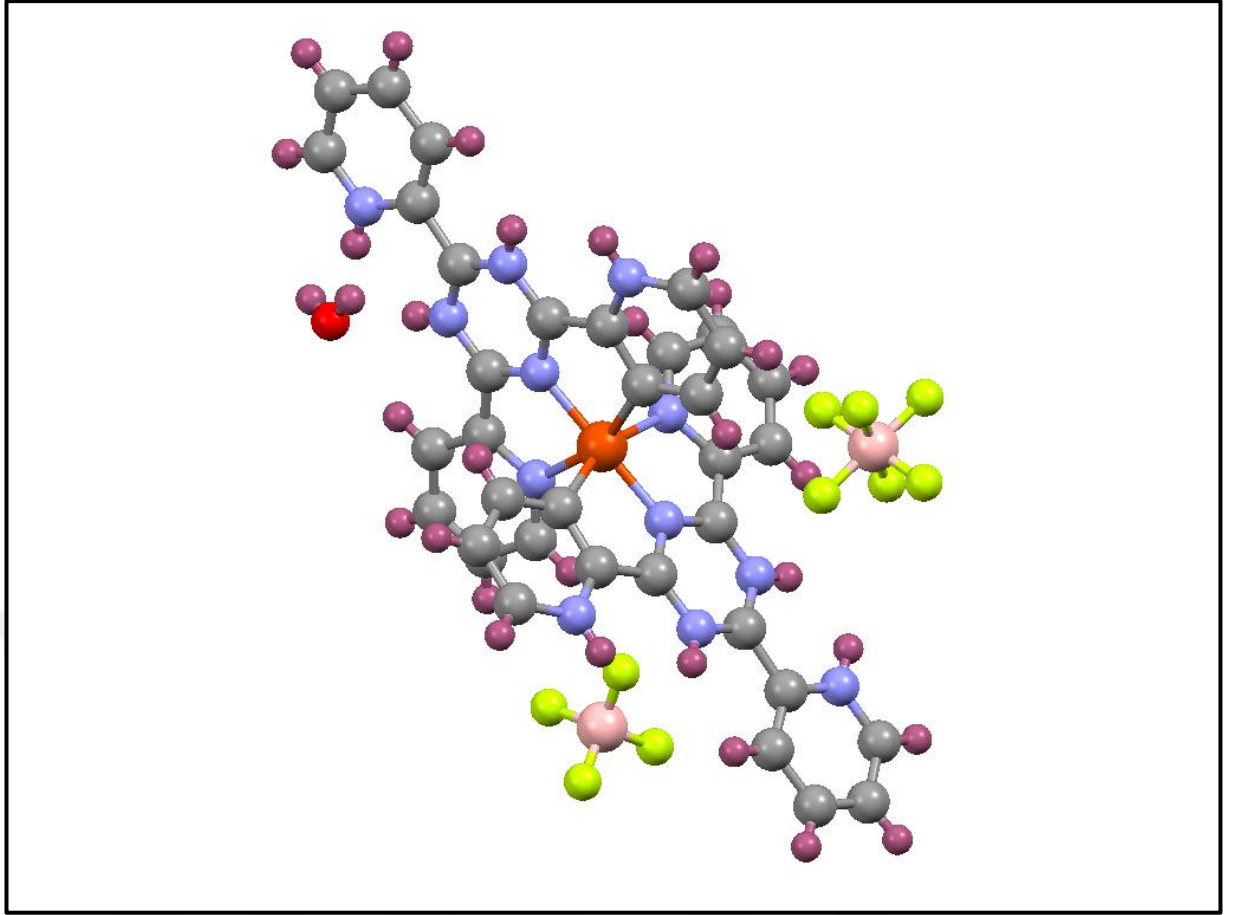
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Açı (°) (Derece)
N1	Fe1	N2	79.61(13)
N1	Fe1	C22	102.21(15)
N2	Fe1	C22	92.26(15)
C9	N1	Fe1	121.0(3)
C6	N1	Fe1	120.6(3)
C23	N2	Fe1	128.3(3)
C1	N2	Fe1	114.6(3)
C10	C22	Fe1	128.3(3)
C3	C22	Fe1	114.6(3)
N4	C6	N1	122.1(4)
N4	C6	C1	126.2(4)
N1	C6	C1	111.7(3)
N3	C7	N4	124.0(4)
N3	C7	C11	117.4(4)
N4	C7	C11	118.5(4)
N2	C23	C14	122.5(4)
N3	C9	N1	122.5(4)
N3	C9	C3	125.0(4)
N1	C9	C3	112.5(3)
N6	C11	C20	121.2(4)
N6	C11	C7	116.4(4)
C20	C11	C7	122.4(5)
C11	N6	C21	117.9(5)
C3	N5	C17	118.1(5)
C16	C14	C23	119.4(4)
C18	C15	C20	118.9(6)
C14	C16	C4	119.8(5)
C19	C17	N5	118.8(5)
C11	C20	C15	120.0(6)
N6	C21	C18	123.1(6)
F1	B1	F2	109.7(3)
F5	B2	F3	92.1(5)
F5	B2	F4	89.1(6)
F3	B2	F4	87.3(5)



Şekil 3.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (a ekseninden görünüm)



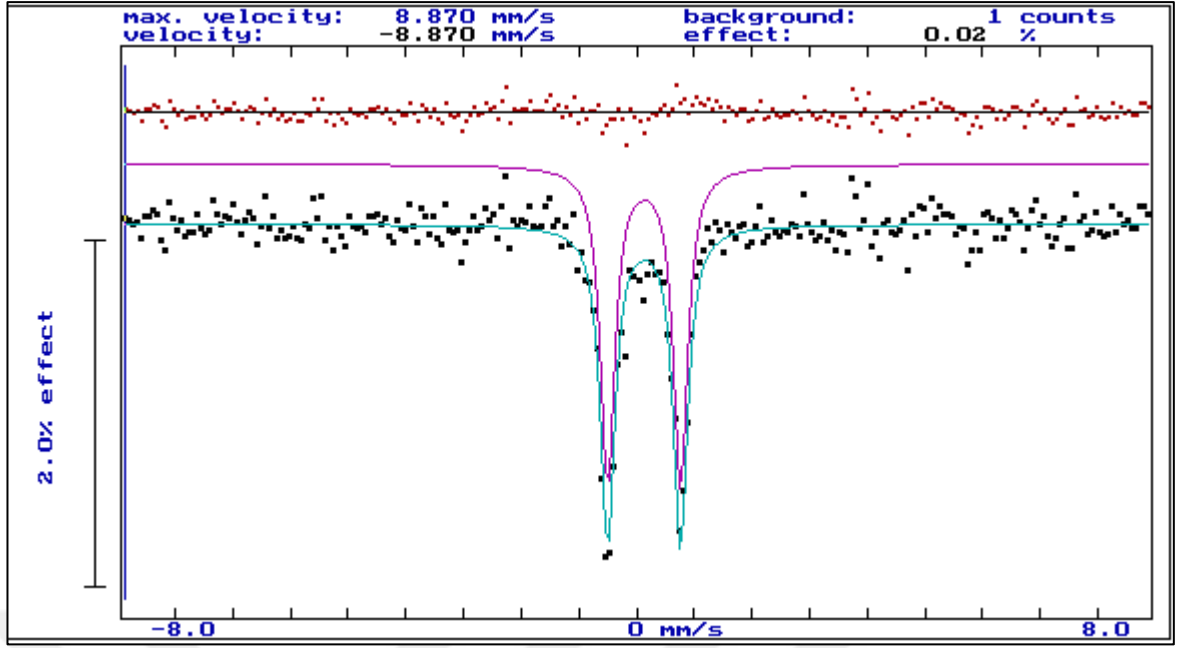
Şekil 3.2. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı (b ekseninden görünüm)



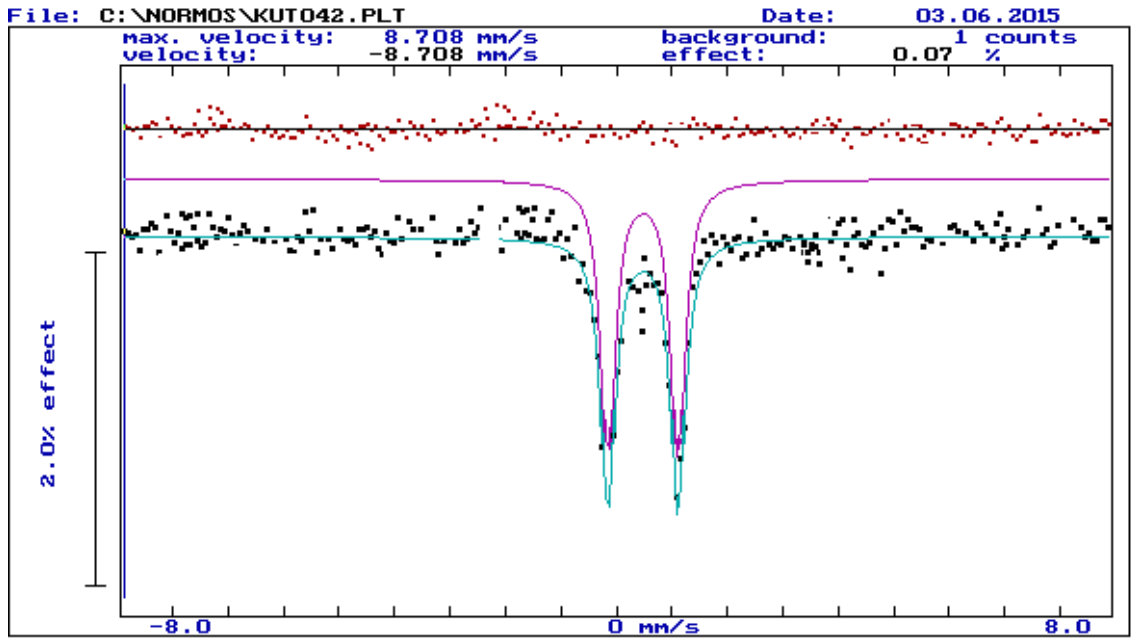
Şekil 3.3.Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O Kristalinin Yapısı (c ekseninden görünüm)

3.1.1. Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O Kristaline Ait Mössbauer Ölçüm Sonuçları

Bölüm 2’de detayları verilen kimyasal reaksiyon sonucu üretilen Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O tek kristaline ait iki farklı Mössbauer Ölçümü alınmıştır. Bu ölçümlerden ilki ([1]: Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O) manyetik alan uygulanmadan büyütülen kristale ait, diğeri ise ([2]: Fe[(C₁₈H₁₅N₆)(BF₄)₂.H₂O) manyetik alan uygulanarak büyütülen kristale aittir (Şekil 3.4.a ve Şekil 3.4.b).



Şekil 3.4. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonuçları (B=0 – Dış Manyetik alan Yok)



Şekil 3.5. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Mössbauer Spektroskopi Sonuçları (B=2500 Gauss – Dış Manyetik Alan)

3.2. Tartışmalar

Bu tez çalışmasında kullanılan numune tek kristal $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, literatür çalışması sonucu elde edilen sentez yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen bu kristalin yapısı çözümlenmiş ve literatürde bulunan benzerleri ile karşılaştırılmıştır. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristali orijinal bir yapıya sahiptir. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristaline ait Mössbauer Spektroskopi ölçümleri yapılmış ve incelenmiştir.

3.2.1. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar

Kristal yapı analizi sonrası, $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için elde edilen sonuçlar incelendiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Fe (Demir) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 6'lı koordinasyon yapısındadır. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalinin olduğu gibi N (azot) atomu ve C (karbon) atomu ile yaptığı bağlar literatürde bulunan benzer yapılarla uyum içerisindedir.
2. Fe (Demir) atomunun etrafındaki C (Karbon) ve N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunlukları Fe – N için $1,885 (3) \text{ \AA}$ ve $2,007 (3) \text{ \AA}$, Fe – C için ise $2,013 (3) \text{ \AA}$; olarak bulunmuş ve literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.
3. Fe (Demir) atomunun etrafındaki C (Karbon) ve N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ açıları $79,61 (13)^\circ - 128,3 (3)^\circ$ aralığında değişmektedir ve literatürdeki diğer örneklerle uyum içerisindedir.
4. Kristal yapının düzlemselliği incelendiğinde, Fe (demir) atomunun etrafında yer alan 6'lı koordinasyondan dolayı yapının düzlemsel olmadığı bulunmuştur. Bu düzlemsel olmayan yapı, ilerideki çalışmalarda optikçe aktiflik incelemelerinde temel oluşturacaktır.

5. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 1 adet su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su moleküllerinin kaynağı, reaksiyona sokulan Demir(II) tetrafloroborat heksahidrat $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısından kaynaklanmaktadır.

3.2.2. $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Mössbauer Ölçümleri Üzerine Tartışmalar

2.Bölümde bahsedilen kimyasal reaksiyon sonucu elde etmiş olduğumuz $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin, dış manyetik alan altında büyütülmüş olan ve dış manyetik alan uygulanmadan büyütülmüş olan kristalleri Mössbauer Spektroskopisi ile incelenmiş olup aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Her iki durumda da ilgili yapının Mössbauer sonuçlarında quadropol yarılma gözlemlenmiştir. Quadropol yarılma demir atomlarının çekirdek enerji seviyelerinin onu çevreleyen diğer komşu atomlarının elektrik alan gradyanından kaynaklandığı bilinmektedir. Deneylerimizde kullandığımız $\text{Fe}[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_6)(\text{BF}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristaline ait bu yarılma Fe atomunun etrafında yer alan diğer komşu atomların (C-Karbon ve N-Azot) sahip olduğu net elektrik yük dağılımlarından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan manyetik alan uygulandığında quadropol yarılma değerinin sağa doğru kayması ise uygulanan manyetik alanın Fe (demir) atomu çevresindeki karbon ve azot atomlarının net yük dağılımlarını değiştirdiğini ve dolayısıyla Fe (demir) atomunun çekirdeğinin bu değişimden etkilendiğini göstermektedir.

Elde ettiğimiz sonuçlar, yeni üretilecek Fe içerikli özellikle MOF – Metal Organik Kafes yapıya sahip kristallerde uygulanacak farklı manyetik alanların Fe atomu ve çevresindeki komşu atomlarla olan ilişkilerinin üzerine çalışmaların yapılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kinler, Colin, A., Halcrow, Malcolm A., An unusual example of a linearly coordinated acetone ligand in a six-coordinate iron(II) complex Acta Crystallographica Section C, C62, m437-m439, 2006.
- [2] Miao, Z.-X., Shao, M., Liu, H.-J., Li, M.-X., Diazidobis, (1,10-phenanthroline)iron(II), Acta Cryst. E62, m2170-m2172, 2006.
- [3] Onggo, D., Martak, F., Ismunandar, B., Yamin, M., Ng, S. W., Hemi{tris(picolinicacid-2N,O)iron(II)/tris(picolinato-2N,O)iron(II)} hemi(tetrafluoroborate), Acta Cryst. E62, m1112-m1113, 2006.
- [4] Callejo, L. N., Pinta, De la., Madariaga, G., Fidalgo, M. L., and Cortés, R., Bis(2,3,5,6-tetra-2-pyridylpyrazine-3N2,N1,N6)iron(II) bis(dicyanamidate) 4.5-hydrate, Acta Cryst. E66, m249-m250, 2010.
- [5] Hoshina, G., Ohba, S., Tsuchiya, N., Isobe, T., and Senna, M., Tris(1,10-phenanthroline-N,N')iron(II) dithiocyanate trihydrate, Acta Cryst. C56, e191-e192, 2000.
- [6] Uçar, I., Pasaoglu, H., Büyükgüngör, O., and Bulut, A., Tris(1,10-phenanthroline-2N,N')iron(II) squarate octahydrate, , Acta Cryst. E61, m1405-m1407, 2005.
- [7] Aparici Plaza, L., Baranowska, K., and Becker, B., Tris(1,10-phenanthroline-2N,N')iron(II) dichloride methanol hexasolvate, Acta Cryst. E63, m1537-m1539, 2007.
- [8] Zhang, X.-M., Fang, R.-Q. and Ng, S. W., Rerefinement of poly[[tetra- μ -oxo-dioxobis(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N) dimolybdenum (VI)iron(II)]-di- μ -oxo] in the centrosymmetric space group $P2_1/m$, Acta Cryst. E60, m1049-m1050, 2004.

- [9] Zhang, Y., Yuan, A.-H., Zhou, H., Guo, J.-X., and Liu, L., Di- μ -cyanido-1:2 κ^2 C:N,2:3 κ^2 N:C-hexacyanido-1 κ^3 C,3 κ^3 C-tetrakis(1,10-phenanthroline) -1 κ^2 N,N';2 κ^4 N,N'; 3 κ^2 N,N'-1,3-dicobalt(III)-2- iron(II) tetrahydrate, Acta Cryst. E65, m1033-m1034, 2009.
- [10] Ma, F.-X., Chen, Y.-G., and Shi, D.-M., Tris[tris(1,10-phenanthroline-2N,N')iron(II)] dodecatungstoferrate dihydrate, Acta Cryst. E64, m672, 2008.
- [11] Yang, M.-X., Lin, S., Shen, H.-Y., and Chen, L.-J., Di- μ -sulfato-bis[*diaqua*(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline)iron(II)] dihydrate, Acta Cryst. E66, m1129-m1130, 2010.
- [12] Feng, S., μ -Aqua-bis(μ -4-methylbenzoato- κ^2 O:O')bis[(4-methylbenzoato- κ O)(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')iron(II)], Acta Cryst. E64, m817-m818, 2008.
- [13] Fu, X.-C., Li, M.-T., and Wang, C.-G., *cis*-Dichlorobis (1,10-phenanthroline) iron(II), Acta Cryst. E61, m1221-m1222, 2005.
- [14] Li, Z.-X., Yu, M.-M., Zhang, Y.-N., and Wei, L.-H., Tris(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')iron(II) μ -oxido-bis[trichloridoferrate(III)] ethanol hemisolvate, Acta Cryst. E64, m1514, 2008.
- [15] Cheng, L., Zhang, Y.-W., Sun, Y.-Y., and Wang, J.-Q., *catena*-Poly[bis[(1,10-phenanthroline)iron(II)]-bis(μ -5-carboxybenzene-1,3-dicarboxylato)], Acta Cryst. E65, m14, 2009.
- [16] Wang, S., Li, Y.-Z., Zuo, J.-L., Li C.-H., and You, X.-Z., Tris{bis[hydrotris(1-pyrazolyl)borato-3N2,N2',N2'']iron(III)} hexaisothiocyanatoiron(III), Acta Cryst. C60, m258-m260, 2004.
- [17] Hong, C.-G., Zhou, A.-J., and Tong, M.-L., Bis[hydrotris(1-pyrazolyl)borato-3N,N',N'']iron(III) tetrachloroferrate(III) acetonitrile solvate, Acta Cryst. E61, m1774-m1776, 2005.
- [18] Odoko, M., and Okabe, N., Tris(1,10-phenanthroline-2N,N')iron(III) trinitrate monohydrate, Acta Cryst. E60, m1822-m1824, 2004.

- [19] Zhao, J., Zhang, H., and Ng, S. W., Oxo-di--sulfato-bis[aqua(1,10-phenanthroline-2N,N')iron(III)] tetrahydrate, *Acta Cryst. E*62, m1890-m1891, 2006.
- [20] Odoko, M., and Okabe, N., μ -Oxo- $\kappa^2O:O$ -bis[bis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')(sulfato- κO)iron(III)] octahydrate, *Acta Cryst. E*61, m587-m589, 2005.
- [21] Onggo, D., Mimin, A., Yamin, B., M., and Ng, S., W., Bis[di-2-pyridyl(hydroxy)methanolato- κ^3O,N,N']iron(III) tetrafluoroborate trihydrate, *Acta Cryst. E*61, m387-m388, 2005.
- [22] Feng, Y.Y., Ong, S.-L., Hu, J.-Y., and Ng, W.-J., Aqua(nitrilotriacetato)(1,10-phenanthroline)iron(III) monohydrate: a seven-coordinate iron(III) complex, *Acta Cryst. C*58, m34-m35, 2002.
- [23] Reger, Daniel L., et al, *Inorg. Eur. J.*, A study of the Electronic Spin-state Crossover in $\text{Fe}[\text{HC}(3,4,5\text{-Me}_3\text{pz})_3]_2\text{BF}_4$, *Chem.*, 3345 – 3352, 2004.
- [24] Eike, Daneil Plaul., Spielberg, T., *Anorg. Z.*, 2,6-Bis(pyrazol3-yl)pyridine as Meridional Capping Ligand: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of the First Corresponding Hexanuclear Iron (III) Complex. *Allg. Chem.*, 636, 1268-1274, 2010.
- [25] Sheldrick, G. M., *SHELXS-97 – Program for The Solution of Crystal Structures*, Univ. Of Göttingen, Germany, 1997.
- [26] Sheldrick, G. M., *SHELXL-97 – Program for The Refinement of Crystal Structures*, Univ. Of Göttingen, Germany, 1997.
- [27] Dost, S., Liu, Y., Lent, B., A numerical simulation study for the effect of applied magnetic field in liquid phase electroepitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Volume 240, Issues 1-2, Pages 39-51, April 2002,
- [28] Tereshina, I.S., et. Al, Structure and magnetic properties of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ ($x=0;3$) single crystals , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259, 427-429, 2003.

- [29] Aarholt, E., Flinn, E A., and Smith, C W., Effects of low-frequency magnetic fields on bacterial growth rate , *Phys. Med. Biol.* 26 613, 1981.
- [30] Tung, L. D., . Thuy, N. P., Franse, J. J. M., Brommer, P. E., Colpa, J. H. P., Klaasse, J. C. P., de Boer, F. R., Menovsky, A. A., . Buschow, K. H. J., Study of the specific heat of a CeCoAl₄ single crystal in high magnetic fields, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 281, Issue 2, 18 Pages 108-111 December 1998,
- [31] Michette, A.G. & Buckley, C., *X-Ray Science and Technology*, Bristol; Philadelphia: IOP Pub. c., 1993.
- [32] Anonim, <http://www.mx.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets/2/node1.html> (Eriřim tarihi: 11.02.2013)
- [33] Guinier, A., *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies/ New York Pover Pub.*, 1994.
- [34] Anonim, <https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/x-isini-cesitleri/> (Eriřim tarihi: 11.02.2013)
- [35] Anonim, <http://www.nonius.nl/cad4/manuals/user/chapter02> (Eriřim tarihi: 11.02.2013)
- [36] Anonim, http://pms.iitk.ernet.in/wiki/index.php_ (Eriřim tarihi: 11.02.2013)
- [37] Kittel, Charles., *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition John Wiley&Sons, 2005
- [38] Cullity, B.D. & Stock, S.R., *Elements of X-Ray Diffaction*, N.J. Pearson Prentice Hall, 2001.
- [39] Durlu, T.N., *Metal Fizigi'ne Giris, Ders Notu*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Ankara, 1991.
- [40] Anonim, <http://kiemlicz.med.virginia.edu/mcsg/pages/technology> (Eriřim tarihi: 11.02.2013)

- [41] Anonim, <http://www.kuark.org/2013/05/kristal-yapilar/> (Eriřim tarihi: 11.02.2013)
- [42] Köysal, Yavuz., “Tek Kristal X-Işınları Yöntemi İle $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$, $C_{19}H_{20}FN_3O_2$ ve $C_{19}H_{20}FN_3O_2(II)$ Kristallerinin Yapı Analizleri” Yüksek lisans tezi On dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2005
- [43] Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. X., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2011.
- [44] Mössbauer, R. L., *Naturwissenschaften*, 45, 538., 1958
- [45] Gütlich, Philipp., Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research –Remarkable Achievements, Future Perspectives. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012
- [46] Kistner O. C., and Sunyar, A. W., Phys. Rev. Letters, 4, 412, 1960.
- [47] Gonser, U., Topics in Applied Physics, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1975.
- [48] Krane, K. S., Introductory Nuclear Physics, John Wiley and Sons Inc., New York, 1998.