

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metal İçerikli Yeni Tek Kristal Sentezi, Kristal Yapısının Analizi ve
Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer EREK

HAZİRAN 2010

Fizik Anabilim Dalında Ömer EREK tarafından hazırlanan “ METAL İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ, KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı Yüksek Lisans Tezinin, Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sedat AĞAN
Anabilim Dalı Başkanı
Vekili

Bu tezi okudum ve tezin Yüksek Lisans Tezi olarak bütün gereklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sedat AĞAN _____

Üye : Doç. Dr. Uğur SARI _____

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

..... / /

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

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

METAL İÇERİKLİ YENİ TEK KRİSTAL SENTEZİ, KRİSTAL YAPISININ ANALİZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EREK, Ömer

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Kutalmış GÜVEN

Haziran 2010, 76 sayfa

Bu tez çalışmasında, X-Işınları ve kristalografik temel bilgiler verilmiş, Tek Kristal X-Işınları Difraktometresi'ni oluşturan kısımlar açıklanmış ve kırınım şiddet verilerinin toplanması öncesi ve sonrası basamakları açıklanmıştır. Tek kristal özelliğine sahip $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]_2\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali sentezlenmiş ve tek kristal difraktometresinden sağlanan x-ışınları kırınım şiddet verileri yardımı ile incelenmiştir. Bu şiddet verilerinin toplanması işlemleri de açıklanmıştır.

Sentezlenmiş olan tek kristalin yapısı doğrudan yöntemleri içeren SHELXS-97 ve SHELXL-97 bilgisayar programları kullanılarak çözümlenmiş ve arıtılmıştır.

Numune $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]_2\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristali için; bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmış ve sonra uluslar arası literatürde bulunan benzer yapılardaki değerlerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan bu sonuçların literatürle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]_2\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristaline ait fotoiletkenlik ölçümleri yapılmış ve uluslar arası literatürdeki benzerleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Tek Kristal Yapı Analizi, X-Işınları Veri Toplama, Fotoiletkenlik, Karanlık Akım, Foto Akım, SHELXS-97, SHELXL- 97

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF A NEW METALLIC SINGLE CRYSTAL, ANALYSIS OF ITS CRYSTAL STRUCTURE AND INVESTIGATION ON ITS SOME PHYSICAL PROPERTIES

EREK, Ömer

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Msc. Thesis

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Kutalmış GÜVEN

June 2010, 76 pages

In this thesis, information about X-ray and crystallographic basis have been represented. The parts which constitute Single Crystal X-ray Diffractometer have been explained and steps in data collection including not only before measurement but also after measurement have been investigated. A single crystal $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and examined by using the X-ray diffraction intensities obtained from single x-ray diffractometer. The processes in collection of diffraction intensities have also been explained.

The structure of synthesized single crystal has been solved and then refined by using computer programs SHELXS-97 and SHELXL-97 including direct methods.

For the sample $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystal, bond lengths and angles have been calculated and then compared to the values of the similar structures in the literature. It has been confirmed that calculated values are compatible and in a good agreement with the literature.

The photoconductive properties of $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystal have been measured experimentally. It has been confirmed that measured values are compatible and in a good agreement with the literature.

Key Words: Single Crystal Structure Analysis, X-Ray Data Collection, Photoconductivity, Dark Current, Photo Current, SHELXS-97 SHELXL-97.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımcı esirgemeyen, tez yöneticisi hocam, Sayın Yrd.Doç Dr. Kutalmış GÜVEN'e, ve son olarak bana birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da yardımlarını esirgemeyen Babama, Anneme ve Kardeőlerime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	2
2.1. Fotoiletkenlik	2
2.2. X-Işınları	3
2.2.1. X-Işınlarmın Elde Edilmesi	3
2.2.2. X-Işınlarmın Özellikleri	5
2.3. X Işınları Ve Tek Kristaller	6
2.3.1. Kristal Nedir?	6
2.3.2. Kırınım Olayı	8
2.3.2.1. Bragg Yasası	8
2.3.3. Ters Örgü	9
2.4. Kırınım Yöntemleri Ve Tek Kristal Difraktometresi	13
2.4.1. X Işını Kırınımı Verilerinin Toplanması	13
2.4.2. Difraktometre İle Şiddet Ölçme Yöntemi	13

2.4.2.1. Euler Geometrisi Ve Tarama Yöntemi	15
2.4.2.2. Kappa Geometrisi Ve Tarama Yöntemi	15
2.4.3. Tek Kristal Difraktometresi	15
2.4.3.1. Dört Eksenli Gonyometre	16
2.4.3.2. X Işınları Tüpü	17
2.4.3.3. Monokromatör / Toplayıcı- Odaklayıcı	18
2.4.3.4. Optik Ayar- Merkezlendirme	20
2.4.3.5. Sayaç	22
2.5. Tek Kristal Difraktometresinde Veri	
Toplama İşlemi.....	22
2.5.1. Örnek Kristalin Ölçüme Hazırlanması	22
2.5.2. Ölçüm Öncesi Cihaz Üzerindeki Ayarlamalar	24
2.5.3. Tek Kristalin Birim Hücre Parametrelerinin Belirlenmesi	25
2.5.3.1. Tarama Açılırları Ve Limit Değerleri	25
2.5.3.2. Veri Toplama Hızı	25
2.5.3.3. Omega(ω) Tarama Aralığı	26
2.5.3.4. Maksimum Şiddet Tarama Aralığı.....	26
2.5.4. Veri Toplama İşleminin Basamakları	26
2.5.4.1. Tarama	27
2.5.4.2. İndisleme	28
2.5.4.3. Birim Hücrenin Elde Edilmesi	29
2.5.4.4. Laue Simetri Hesaplama	29
2.5.4.5. Limitler- Veri Toplama Parametrelerinin	
Hesaplanması	29

2.5.4.6. Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplanması	30
2.5.4.7. Parametre Listesi	30
2.5.4.8. Veri Toplama	31
2.5.4.9 Soğurma Düzeltmesi	32
2.6. X-Işını Kırınım Verilerine Etkileyen Geometrik Ve Fiziksel Etkenler Ve Ham Verilerin İndirgenmesi	34
2.6.1. Geometrik Etkiler Ve Bunların Düzeltmesi	35
2.6.1.1. Lorentz Etkisi	35
2.6.1.2. Kutuplanma Etkisi	37
2.6.1.3. Sönüm Etkisi	38
2.6.2. Fiziksel Etkenler Ve Düzeltmeleri	40
2.6.2.1. Isısal Etki	40
2.6.2.2. Soğurma Etkisi	42
2.7. X Işını Kırınım Şiddet Verileri Yardımı İle Kristal Yapı Çözümü Ve Arıtımı.....	43
2.7.1. Faz Sorunu Ve Yapı Çözümü	43
2.7.2. Yapı Arıtım Yöntemleri	44
2.7.2.1. Fark Fourier Yöntemleri	44
2.7.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi	46
2.8. Kristal Yapı Analizi	47
2.8.1. SHELXS-97 Ve SHELXL-97 Programları	47
2.8.1.1. SHELXS-97 İle Kristal Yapı Çözümü	47
2.8.1.1.1. “ Dosya ismi.HKL” Dosya Ve İçeriği	48
2.8.1.1.2. “ Dosya ismi.INS” Dosyası Ve İçeriği	49
2.8.2.2 SHELXL-97 İle Kristal Yapı Arıtımı	50

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	55
3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Sentezi	55
3.2. Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin X Işınları Tek Kristal Difraktometresinin Ölçümü	55
3.2.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar	56
3.2.1.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar	56
3.2.1.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali Ölçümü	57
3.2.1.2.1. Tarama	57
3.2.1.2.2. İndeks	57
3.2.1.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi	58
3.2.1.2.4. Laue Simetri Hesaplanması	58
3.2.1.2.5. Veri Toplama	59
3.2.1.2.6. Soğurma Düzeltmesi	59
3.2.1.2.7. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Veri Toplama Sonuçları	61
3.3. Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü Ve Arıtımı	62
3.3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü	62
3.3.1.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapı Arıtımı	64
3.4. Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalin Fotoiletkenlik Ölçümü	66

4. SONUÇ VE TARTIŞMA	67
4.1. Sonuçlar	67
4.1.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristal Yapı Analizi	
Sonuçları	67
4.1.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Fotoiletkenlik	
Ölçüm Sonuçları	71
4.2. Tartışmalar	72
4.2.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı Üzerine	
Tartışmalar	72
4.2.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Fotoiletkenlik	
Özelliği Üzerine Tartışmalar	73
KAYNAKLAR	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Örnek Başlığının Özellikleri	21
2.2. Tarama Basamağı	28
2.3. Soğurma Düzeltmesi	33
2.4. “ dosyaismi.HKL” Örnek Dosya İçeriği	48
2.5. SHELXS Öncesi, “dosyaismi.INS” İçeriği	50
2.6. SHELXS-97 Sonrası “dosyaismi.RES” İçeriği	51
3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Ayarlar	56
3.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin İndeks Basamağı	58
3.3. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Laue Simetri Hesaplaması Basamağı	58
3.4. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Soğurma Düzeltmesi Basamağı	60
3.5. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği	64
3.6. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği	65
4.1.a. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Sonuç Verileri	67
4.1.b. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Sonuç Verileri	68
4.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları	69
4.3. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılımları ve Standart Sapmaları	70
4.4. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Fotoiletkenlik Ölçümleri	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fotoiletkenlik Ölçüm Devresi	3
2.2. K,L ve M Tabakaları Arası İzinli Geçişler	4
2.3. Karakteristik Çizgiler	5
2.4. Bravais Örgüleri	7
2.5. Bragg Yasası	9
2.6. w Taraması	14
2.7. w-2 θ Taraması	14
2.8. RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difaktometresi	16
2.9. Dört Eksenli Gonyometre	17
2.10. X Işımları	18
2.11. Monokromatör ve Grafit Kristali	19
2.12. Toplayıcı- Odaklayıcı	20
2.13. Gonyometre Başlığı	20
2.14. Optik Ayar	21
2.15. Optik Ayardan Kristalin Görünümü	22
2.16. Yapıştırılmış Örnek Kristal	23
2.17. Dört Eksen Difraktometresinde Lorentz Etkisi	36
2.18. Kristale Gelen Ve Kristalden Kırınımına Uğrayan Işımlar	39
2.19. K Skala Faktörünün Bulunması	42
3.1. [Fe(C ₉ H ₈ NO ₂) ₂]BF ₄ .3H ₂ O Kristali İçin Reaksiyon Şeması	55

4.1. [Fe(C ₉ H ₈ NO ₂) ₂]BF ₄ .3H ₂ O Kristalinin Yapısı	70
4.2. [Fe(C ₉ H ₈ NO ₂) ₂]BF ₄ .3H ₂ O Tek Kristaline Ait Karanlık Ve Foto Akım Grafiği	72

SİMGELER DİZİNİ

I	Madde içerisinden geçtikten sonraki X- Işınının şiddeti
I_0	Gelen X-Işınının Şiddeti
x	X-Işınının madde içerisinde izlediği yol miktarını
μ	Maddenin çizgisel soğurma katsayısı
L	Lorentz Etkisi
P	Kutuplanma Etkisi
T	Debye-Waller Sıcaklık Etkisi
A	Soğurma Etkisi
λ	X-Işını Dalga Boyu
f	T Sıcaklığındaki Atomun Saçılma Faktörü
f_0	0° Kelvin'deki Atomun Saçılma Faktörü
D	Kristalin Yoğunluğu
N	Kristalin Birim Hücreindeki Farklı Atomların Sayısı

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristali sentezlenmiş, bu kristalin X-Işınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanarak incelenmiş ve SHELXS-97(1) ve SHELXL-97(2) bilgisayar programları ile kristal yapısının çözümü ve arıtımı yapılmıştır. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait fotoiletkenlik özellikleri Tek Işın Sistemi ile incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristal, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında hazırlanmış ve tek kristal X-Işını kırınımı şiddet verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Laboratuvarında, RIGAKU AFC7-S tek kristal difraktometresi ile ve fotoiletkenlik ölçümleri ise Tek Işın sistemi ile ölçülmüştür.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

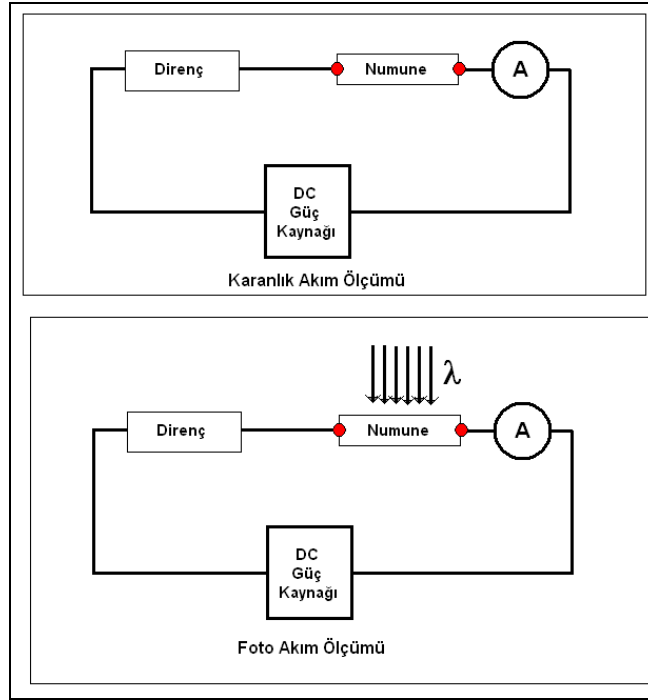
2.1. Fotoiletkenlik

Fotoiletkenlik bir maddenin morötesi ışık, gamma ışınları veya görünür ışık gibi elektromanyetik ışınımları soğurarak elektrik iletkenliğinin değişmesine verilen isimdir. İlk olarak, 1873 yılında Willoughby Smith, selenyum çubuklarını kapalı bir kutunun içerisine koyarak dirençlerinin çok yüksek ve sabit olduğunu tespit etmiş ve kutunun kapağının açılmasından sonra selenyum çubuklarındaki iletkenliğin üzerine düşen ışık şiddetine göre %15 ile %20 arasında yükseldiğini bulmuştur(3). Devam eden çalışmalar sonucunda ilk selenyum fotopil 1876 da Adams ve Day tarafından üretilmiştir. Fotoiletkenlik metodunun incelenmesi 1920 lerde Gudden, Pohl'un çinkosülfid ve elmas üzerine yaptıkları çalışmalar ile fotoiletkenliğin ilk sistematik etkileri belirlenmiştir (4-7). Fotoiletkenlik özelliği üzerine yapılan bu ilk çalışmaların ardından günümüze kadar yapılan araştırmalar ve çalışmalar sonucu; yarı iletken, alaşım ve tek kristal malzemelerin fotoiletkenlik özellikleri incelenmiş ve günümüzde ışık dedektörleri, fotodiyotlar, fotoelektrik otomatik sistem cihazları, fototransistörler, doğru ve alternatif akım devrelerinde kullanılan fotorezistörler, fotopiller gibi bir çok yerde kullanılmaktadır.

Fotoiletkenlik malzemenin kendi asal özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Böyle malzemelerde kristal tarafından enerji soğurulduğunda fotoiletkenlik gözlenir. Fakat genelde serbest elektron üretimine gereken minimum enerjiye karşılık gelen dalga boyunda maksimum foto duyarlık gösterirler.

Fotoiletkenlik özelliğinin ölçülmesinde kullanılan metotların hemen hepsinde yapılan işlem aynıdır. İlk önce karanlık ortamda (üzerine herhangi bir ışınım – elektromanyetik dalga - uygulanmadan) numune üzerinden geçen akım şiddeti ölçülür. Bunun için numune iletken bir malzeme ile (gümüş pasta vb) kontaklanır. Devreye bağlanan direnç ile birlikte numuneye kademeli olarak DC gerilim uygulanır. Elde edilen akım – gerilim grafiği elde edilir. Elde edilen bu grafik, birim uzunluğa düşen gerilim cinsinden düzenlenir (uygulanan elektrik alan) ve numune için karanlık akım (dark current) denilen eğri elde edilir. İkinci aşamada ise, aynı devre kullanılarak, bu sefer numune üzerine farklı dalga boyunda (kristalin soğurma

özelliğine bağlı olarak) ışığa uygulanır. (Şekil2.1.) Elde edilen akım – gerilim grafiği sonucunda numunenin sahip olduğu fotoakım (photocurrent) eğrisi elde edilir.



Şekil 2.1. Fotoiletkenlik Ölçüm Devresi

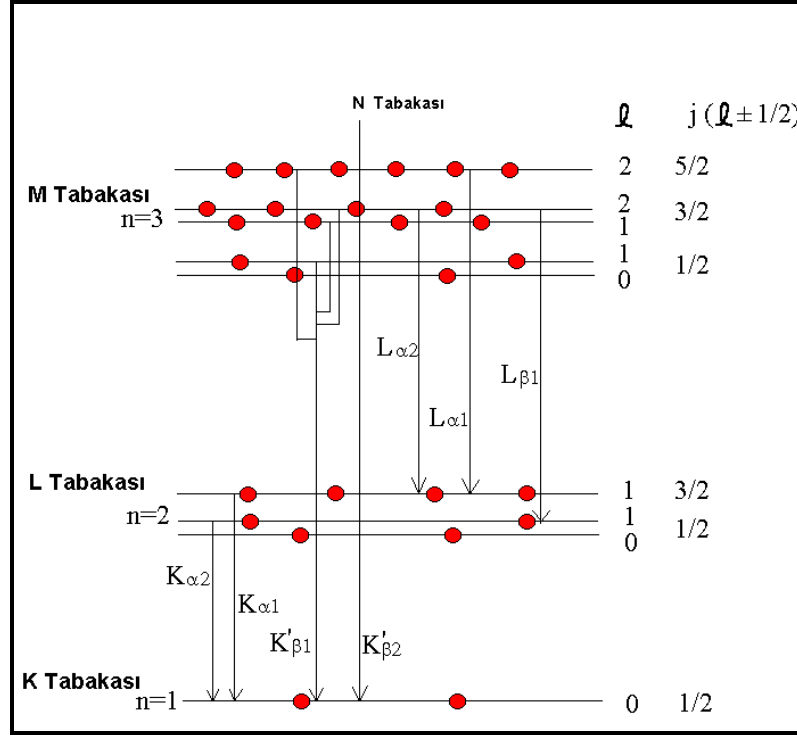
Genel anlamda bir çok kristalde fotoakımın, karanlık akımdan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat bunun tersi durumlarda mevcuttur. Karanlık akım değerinin foto akımdan yüksek olmasına negatif foto iletkenlik denir. Negatif foto iletkenlik Stockman modeli ile başarılı bir şekilde açıklanmıştır(8).

2.2. X-Işınları

2.2.1. X-Işınlарının Elde Edilmesi

Havası boşaltılmış X-Işınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hıza ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında, hedefin türüne göre (Mo, Fe, Cu, Cr, vs.) hedefi oluşturan atomların alt tabakalarında bulunan elektronlar (K tabakası) üst tabakalara çıkarlar (L, M, N,...). Elektronlar bu yeni

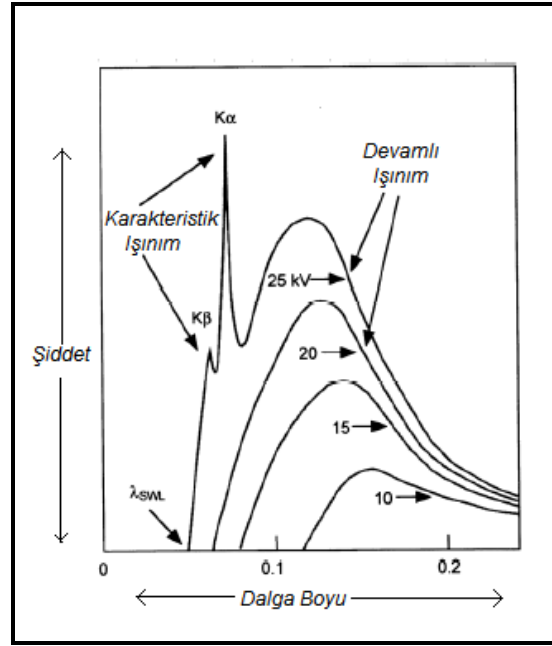
enerji seviyelerinde fazla duramayacakları için kısa sürede izinli alt enerji tabakasına (K,L,M..) inerler (Şekil 2.2.). Bu olay esnasında dışarıya elektromagnetik dalgalar salınır, salınan bu elektromagnetik dalgalara X-Işınları denir. Böylece anot hedef X-Işını kaynağı haline gelir. X-Işınları çarpışma noktasında oluşurlar ve her doğrultuda yayımlanırlar. Bu sırada elektronun enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı X-Işınlarına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya çevirilir.



Şekil 2.2. K,L ve M Tabakaları arası İzinli Geçişler

2.2.2. X-Işınlarnın Özellikleri

Hedeyten gelen ışınlar analiz edildiği zaman, ışınların farklı dalga boylarında (sürekli spektrum) olduğu ve şiddetin dalga boyu ile değişiminin tüp gerilimine bağlı olduğu görülür. Bir X-Işınları tüpünde gerilim hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üstüne yükseltirse belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar çok dar ve dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan bunlara karakteristik çizgiler denir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak)

Bu çizgiler K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında muhtelif takımlara ayrılırlar ve çizgilerin hepsi birden kullanılan hedef metalin karakteristik spektrumunu oluşturur. Daha uzun dalga boylu çizgiler örnek tarafından kolayca soğuruldukları için, X-Işınlarının kırınım deneylerinde genelde hep K çizgileri kullanılır. K takımında çeşitli çizgiler vardır. Fakat normal bir kırınım çalışmasında yalnız en kuvvetli üç çizgi kullanılır.

Bu çizgiler $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ dir ve bir molibden kaynak için bunların dalga boyları;

$K_{\alpha 1}$: 0,70926 Å

$K_{\alpha 2}$: 0,71354 Å

$K_{\beta 1}$: 0,63225 Å

olarak bilinir.

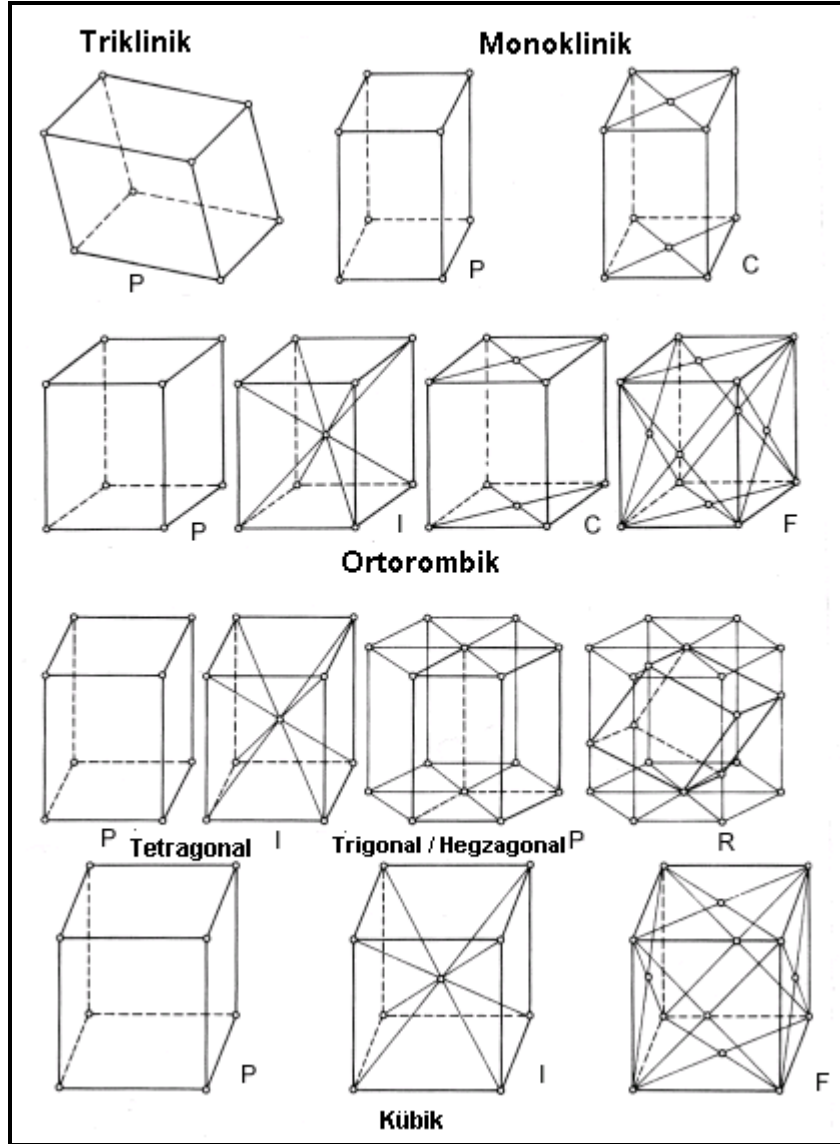
X – ışınları kırınım deneyinde kullanılmak istenen K çizgileri dışında kalan ışınlar çeşitli yöntemlerle filtrelenir. Bu tez çalışmasında kullanılan RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometresindeki X-Işınlarının filtreleme yöntemi ilerideki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3. X-Işınları Ve Tek Kristaller

2.3.1. Kristal Nedir ?

İdeal olarak bir "kristal" kendisini üç boyutta tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine veya düzenli yansıma deseni veren bir malzemeye denir. Bu atom grubuna "yapı birimi" ya da "baz" denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez tekrarlayamaz. Sınırlı bir sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi durur. Çok küçük (X-Işınları kırınımını aşırı etkilemeyecek kadar) deformasyonlar göz önüne alınmazsa ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale "Tek Kristal" denir. Bütün bir tek kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılımı ile elde edilen katı maddeye "Poli-Kristal" yapılu madde denir. Bir tek kristali veya poli kristali öğütürerek elde edilen kristale "Toz Kristal" denir(9). Kristalin toz veya tek kristal olması ölçüm yöntemlerini de değiştirir. Kristalografide, kristalin geometrik özellikleri önemli bir yer kaplar. Bu yüzden her atom, o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalin geometrisi ile aynı geometrik özelliklere sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya kısaca örgü adı verilir. İdeal bir kristal, kristal örgü noktalarına yerleştirilen atomlar veya "baz" tarafından oluşturulur. Üç boyutta, toplam 14 çeşit örgü tipi vardır. Bunlar Bravais Örgüleri olarak adlandırılırlar. 14 Bravais Örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip 7 kristal sistemi olarak gruplandırılırlar.

Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hegzagonal kristal sistemleridir (Şekil 2.4.). Bu Bravais örgülerinden simetri yardımı ile toplam 32 çeşit Kristalografik Nokta Grubu elde edilebilir. Bu nokta grupları üçüncü boyutta birim hücreye taşınacak olursa, 230 çeşit Kristalografik Uzay Grubu elde edilir.



Şekil 2.4. Bravais Örgüleri

2.3.2. Kırınım Olayı

2.3.2.1. Bragg Yasası

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

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

Ancak optik yansıma yasasına uyan doğrultuda girişim olabilir, Artarda iki tabakadan gelen X-Işınlarının maksimum genlikli bir girişim meydana getirebilmeleri için bunların yol farkının, demetin dalga boyunun tam katı olması gerekir (Şekil 2.5.).

Bunların yardımı ile, ikinci kuralı kullanarak;

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

olması gerekir.

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

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

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

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

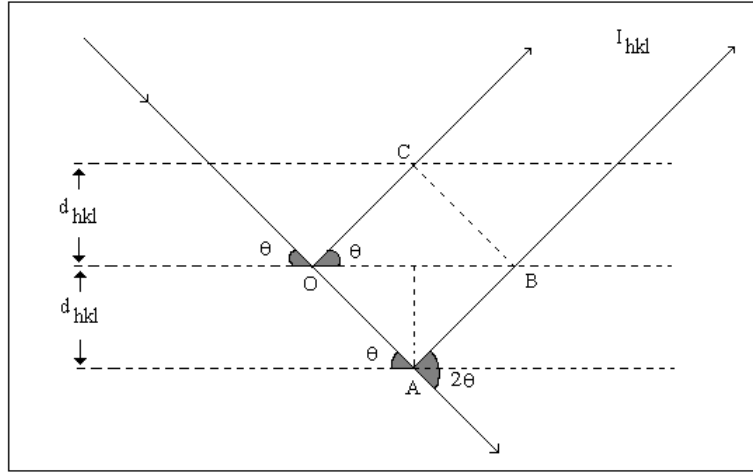
Bulduğumuz bu değerleri yerlerine koyacak olursak;

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

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

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

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



Şekil 2.5. Bragg Yasası

Bu bağıntı Bragg tarafından şekillendirilmiş olup Bragg Yasası(10) olarak bilinmektedir. Bu bağıntı kırınımın olabilmesi için gerekli olan esas şartı ifade eder. Bu formülde “ n ” yansımanın mertebesidir. $\sin\theta$ 'nın 1 den büyük olmaması şartı ile uyuşan herhangi bir tam değer alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkı dalga boyu sayısına eşittir. Düzlemler arası uzaklık d_{hkl} ve ışının dalga boyu λ dır.

Bragg Yasası, kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur. Yasa örgü noktalarını dikkate alır. Örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen burada önemli değildir. Bu yüzden yalnızca ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde göreceli bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda görülebileceği gibi Bragg yansıması $2d \geq \lambda$ olması halinde söz konusudur. Bir diğer deyişle, moleküler boyutlardaki düzenli sistemlerden, ölçülebilecek kırınım desenleri elde edebilmek için, bu boyutlarla uyumlu dalga boylarında ışınım gerekmektedir.

2.3.3. Ters Örgü

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$$

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

Ters örgüde her bir nokta kristal içerisindeki bir düzlem takımına denk gelir ve denk geldiği düzlem takımının yönlenmesini ve aralarındaki uzaklığı gösterir. Bu yüzden yukarıda tanımlandığı şekilde kristal örgüye karşılık gelen bir ters örgüyü kullanarak kristali kolayca basit bir çizimle gösterebiliriz ve çalıştığımız sistem üzerinde daha kolay ölçümler yapabiliriz.

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

Dikkate aldığımız düzlemler, a eksenini 000 ve $\frac{a}{h}$ de keser ve bunların uzunlukları

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

$\frac{\rho_{hkl}^*}{|\rho_{hkl}^*|}$ birim vektörü skaler olarak çarpılarak yapılabilir;

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

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

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

olacaktır. İşte bu büyüklük 2π 'nin tam katları olunca saçılan ışınımın birbirlerini kuvvetlendirir ve maksimum şiddette kırınım olur.

Şimdi S ve S_0 vektörleri yansıtma düzlemi ile eşit açılar yapacak şekilde olsun. S ve S_0 vektörü, yansıtma düzlemini ters örgüde temsil eden ρ_{hkl}^* vektörüne paralel olur. Bragg Yasası'nı veya yansıma olayını bu vektörlerle açıklamak mümkündür. S ve S_0 doğrultusunda ve $1/\lambda$ boyunda iki vektör düşünelim. $(S - S_0) / \lambda$ vektörü başlangıçtan hkl 'ye giden vektör ise (hkl) düzleminde yansıma için gerekli şart sağlanmış olacaktır. ρ_{hkl}^* vektörünün bileşenleri, h^*a, k^*b, l^*c olduğu için,

$$\rho_{hkl}^* = \frac{S - S_0}{\lambda} = h^*a + k^*b + l^*c$$

olur ve θ ile birlikte düşünülürse,

$$\theta = 2\pi(u\mathcal{P} + v\mathcal{B} + w\mathcal{C}) \cdot (h\mathcal{A}^* + kb^* + l\mathcal{E}^*)$$

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

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

Bragg Yasası'nın yukarıda açıklanan şarta özdeş olduğu da kolayca gösterilebilir. \mathcal{S} ve \mathcal{S}_0 vektörlerinin yansıma düzlemi ile θ açısı yaptıkları durum göz önüne alınırsa,

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

veya

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

olacaktır.

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

ve

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

olduğundan,

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

şeklinde Bragg Yasası'nı ortaya koyan bağıntı bulunacaktır. Buradan, mesela \mathcal{A} eksenini boyunca saçıcıların bulunması sırasında, saçılan ışınların birbirlerini kuvvetlendirme şartını;

$$\frac{\mathcal{A} \cdot (\mathcal{S} - \mathcal{S}_0)}{\lambda} = a \cdot (h\mathcal{A}^* + kb^* + l\mathcal{E}^*)$$

ve buradan da;

$$\mathcal{A} \cdot (\mathcal{S} - \mathcal{S}_0) = h\lambda$$

olarak bulabiliriz. \mathcal{B} ve \mathcal{C} eksenleri için de benzer şekilde yazabileceğimiz bu eşitlikler Laue Denklemleri veya Laue Kırınım Koşulları olarak bilinirler (11).

2.4. Kırınım Yöntemleri Ve Tek Kristal Difraktometresi

2.4.1. X-Işını Kırınımı Verilerinin Toplanması

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

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

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

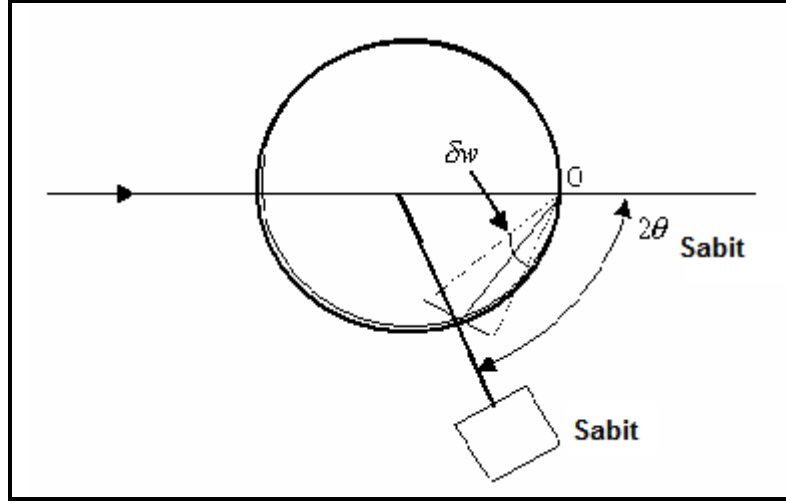
şeklinde verilebilir. Şiddet verileri üzerinde gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra, yapı faktörleri elde edilmektedir. Yapı faktörleri ise atomik saçılma faktörleri cinsinden yazılabilmektedir.

2.4.2. Difraktometre İle Şiddet Ölçme Yöntemi

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır:

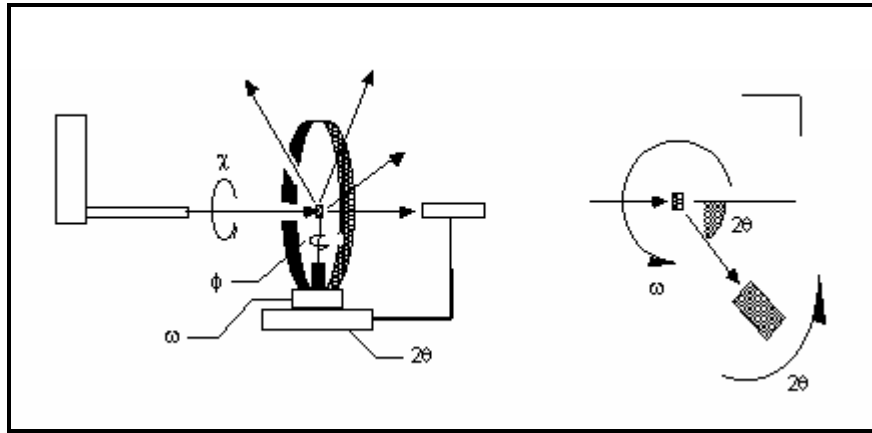
i- Duran kristal-duran sayaç yöntemi: (hkl) yansıma konumu ayarlanarak yansıyan X-Işınları, 2θ konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır.

ii- Dönen kristal-duran sayaç yöntemi (ω -taraması): Kristal difraktometrenin ω -ekseni etrafında yansıma konumundan geçirilirken, yansıyan demetler 2θ konumundaki duran sayaçla sayılır(Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. ω Taraması (Dönen Kristal – Duran Sayaç)

iii- Dönen kristal-dönen sayaç yöntemi (ω - 2θ taraması): Kristal ω -ekseni etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketini 2:1 oranında bağlı olarak dönen sayaç da, 2θ konumundaki yansımaları sayar(Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. ω - 2θ Taraması

Tek kristal difraktometreleri iki ayrı tür geometriye sahiptirler ve bunlar Euler ve Kappa geometrileri olarak bilinirler(12).

2.4.2.1. Euler Geometrisi ve Tarama Yöntemi

Euler geometrisinde kristal, ϕ -ekseni üzerindedir. Bu eksen, χ -dönüşünü yapan, χ -ekseni boyunca hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine oturtulmuştur. ϕ -ekseni, χ -dönüşüne dik olup tabanına göre ω -ekseni etrafında döner. ω -ekseni ϕ -eksenine diktir. χ 'nin sıfır konumu, ϕ ve ω -eksenlerinin çakıştığı andaki nokta olarak tanımlanmıştır.

2.4.2.2. Kappa (κ) Geometrisi ve Tarama Yöntemi

Kappa (κ) geometrisine sahip difraktometreler klasik dört çember difraktometrelerinden farklıdır. Kappa (κ) geometrisine sahip difraktometrenin temeli, gonyometre başlığını taşıyan κ bloğudur. κ geometrisi üç dönme eksenine sahip olan, üç kesimin birleşmesinden oluşmuştur. Bütün eksenler difraktometre merkezinde kesişirler. Gonyometre başlığı, κ bloğu ile desteklenen, ϕ eksenı üzerindedir. κ bloğu, ω bloğunun taşıdığı κ eksenı etrafında döndürülebilir. ω eksenı ile κ eksenı arasındaki α -açısı 50° dir. κ ve ϕ eksenleri arasındaki açı da 50° dir. Bundan dolayı; gonyometre, sıfır konumundan başlayarak 100° lik bölge içerisindeki bütün yönlerle hareket edebilir. Bu gonyometre, geleneksel Euler tipi gonyometreye göre son derece geniş bir ayarlanabilme ve hareket edebilme esnekliğine sahiptir(12).

Kappa geometrisinde gonyometre başlığının merkezinden X-Işını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör, X, Y, Z kartezyen koordinat sisteminin X-ekseni olarak tanımlanmıştır. Z-ekseni, ω -ekseni boyunca yukarıya yönelmiştir. Y-ekseni ise sağ-el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar.

2.4.3. Tek Kristal Difraktometresi (RIGAKU AFC7S)

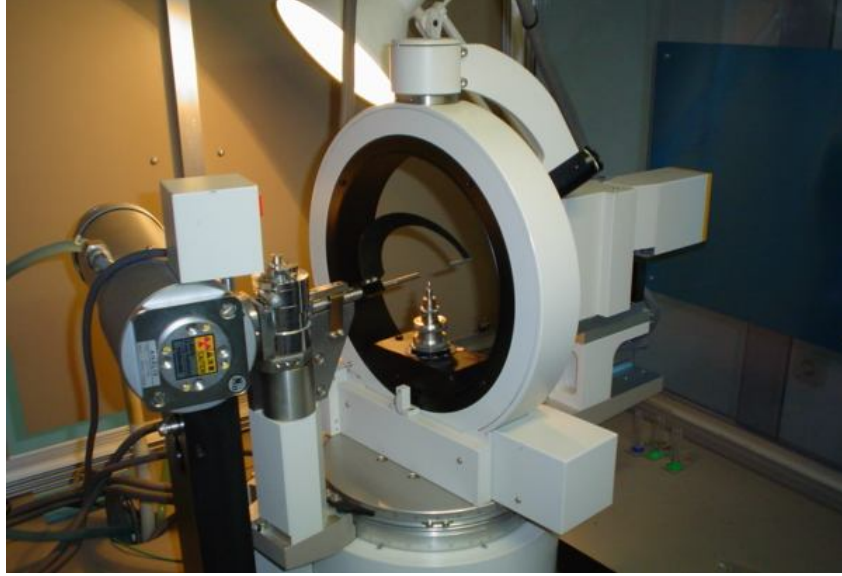
Çalışma süresince Rigaku AFC7S tek kristal difraktometresi kullanılmış olup, bu cihaz (Şekil 2.8.) genel olarak beş ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; a) dört eksenli gonyometre, b) X-Işınları tüpü, c) monokromatör/toplayıcı-odaklayıcı, d) örnek takma/optik ayar ve e) sayaç(13).



Şekil 2.8. RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi

2.4.3.1. Dört-Eksenli Gonyometre

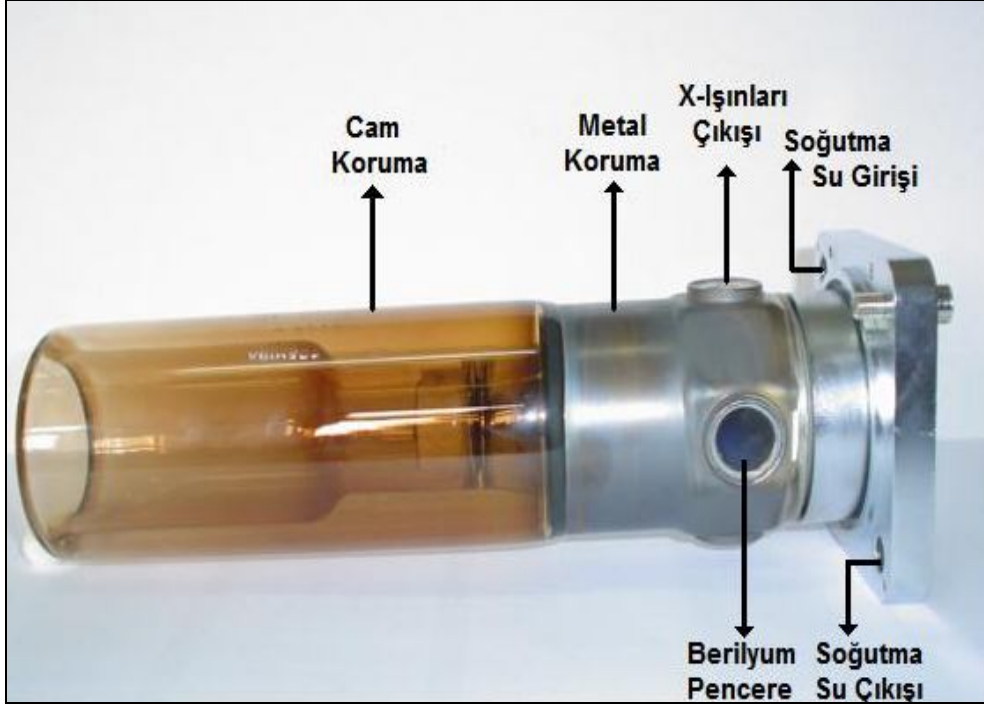
Bu bölümde bahsi geçen dört eksen; 2θ , ω , ϕ ve χ eksenleridir. Gonyometre koordinat sistemi sağ-el kuralına dayalıdır ve buna göre, Y eksenine gelen X-Işını doğrultusunu, Z eksenine dikey doğrultuyu X eksenine ise 2θ doğrultusunu göstermektedir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Dört Eksenli Gonyometre

2.4.3.2. X-Işımları Tüpü

Kullanılan X-Işımları tüpü normal odaklamalı (●) filamanlı tiptedir (Şekil 2.8.). Tüpün havası boşaltılmış ve ucundaki anot ise diğer uçtaki katottan yalıtılmıştır. Katot, bir tungsten filaman ve anot ise bir ucuna metal hedef (söz gelimi Mo (Molibden)) yerleştirilmiş ve su ile soğutulan bakır bir bloktan oluşmaktadır. Hedef metalin soğutma işlemi kapalı devre su sistemi ile yapılmaktadır. Suyun sıcaklığı 20⁰C- 22 ⁰C arasındadır. Suyun pH değeri yaklaşık olarak 6 - 8 arasında, su sertliği 80 ppm'in altında ve suyun içerisindeki parçacık büyüklüğü 0,1mm veya daha az (bu değer, kapalı su devresinin çıkışına yerleştirilen bir filtre ile sağlanır) olmalıdır (13). X-Işımlarının çıktığı pencere 0,3mm kalınlığında Berilyum folyo ile kaplıdır. Filamana uygulanacak gerilim 10,8 Volt ve akım ise 3,8 Amper büyüklüğündedir. X-Işımları demetinin, standart odaklanma boyutları (hedef metal üzerindeki) 0,4mm x 8mm, hedeften ayrıldıktan sonra berilyum pencereden (pencereye dik doğrultudan 6⁰ lik açı ile) geçişinde ise, 0,4mm x 0,8mm dir (14).



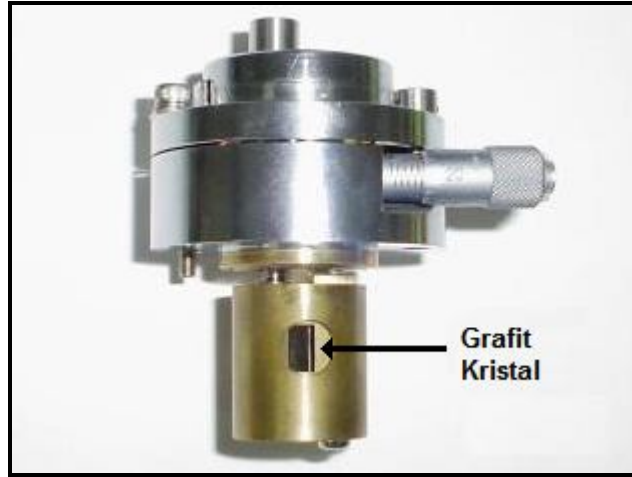
Şekil 2.10. X-Işınları Tüpü (Toshiba)

2.4.3.3. Monokromatör /Toplayıcı-Odaklayıcı

Örnek kristalin dış morfolojik (fiziksel) yapısına bağlı olarak toplayıcı-odaklayıcı seçimi yapılır. Her ne kadar ölçüm için uygun kristalin boyutlarının 0,5mm - 1mm düzeyinde olması istense de, bazı kristallerin boyutları daha küçük ölçülerde de olabilir. Gelen X-Işınları demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine dağılmadan eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için, örnek kristalin boyutları ile orantılı toplayıcı-odaklayıcı kullanılır. İncelenecek örnek kristalin boyutlarına göre, ölçüm öncesi toplayıcı-odaklayıcı seçimi yapılmalıdır. Uygun seçim yapılmaz ise; kristalden yansıyan maksimum şiddetlerin merkezlenmesinde, dolayısıyla birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde problemler ortaya çıkar ve bunun sonucu olarak da elde edilen birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin standart sapmaları büyük çıkacaktır(13).

Pek çok durumda, X-Işınları kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalgaboylu (monokromatik) olan ışımaya ihtiyaç duyar. Belirli bir gerilimin üzerinde çalıştırılan X-Işınları tüpü, yalnız kuvvetli K_{α} çizgisini değil aynı zamanda K_{β}

çizgisini ve sürekli spektrumu da içerir ve bu istenmeyen bir durumdur. Bir tek kristal bir X-Işını tütünün verdiği genel ışımının kuvvetli K_{α} ışımını yansıtacak şekilde konulur ve bu yansıyan demet X-Işınları kırınımında gelen demet olarak kullanılırsa sürekli spektrum ve K_{β} ışınları monokromatör aracılığı ile soğurulur. Böylece ayrı bir kristalle tek dalgaboylu ışınım elde edilmiş olur. Bu düzeneğin bulunduğu bölüm monokromatördür (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Monokromatör ve Grafit Kristali

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

Monokromatörden çıkan X-Işınları, Şekil 2.12 'de gösterilen toplayıcı-odaklayıcı ile belirli çaplarda inceltilerek toplanır. Toplayıcı-odaklayıcının görevi monokromatörden çıkan X-Işınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Test kristalinin şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S difraktometresinde; 0,3mm, 0,5mm, 0,7mm ve 1,0mm çaplarında dört değişik toplayıcı mevcuttur. Toplayıcı seçilirken, numune kristalin boyutlarından en büyüğü baz alınarak, en az % 20 daha fazla büyüklükteki toplayıcı seçilmelidir. Bunun amacı, numune kristalin, gelen X-Işınları demeti içerisinde tamamen kalmasıdır (15).



Şekil 2.12. Toplayıcı-Odaklayıcı

2.4.3.4. Optik Ayar – Merkezlendirme

Örnek, kristal gonyometre başlığına yerleştirilir (Şekil 2.13). Gelen X-Işınının başlığın ucundaki kristale tam olarak düşmesi için başlık oynar şekildedir. Örnek test kristalinin şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S difraktometresinde kullanılan başlığın özellikleri aşağıdaki çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.13. Gonyometre Başlığı

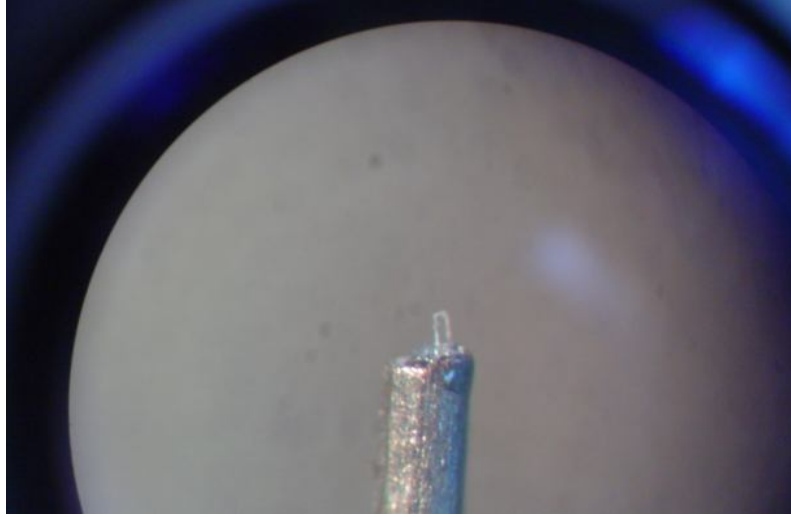
Çizelge 2.1. Örnek Başlığının Özellikleri.

Ayarlar	IUCR (Standartı)
X, Y (mm) Maksimum Yer Değişirme	± 1
Z (mm) Maksimum Yer Değişirme	± 2

Optik ayarlama, difraktometrenin χ eksenine tutturulmuş ve ω ekseninde dönebilen bir çeşit büyüteç yardımı ile yapılmaktadır (Şekil 2.14). Büyütecin baş kısmında odaklayıcı hedefi gösteren skalalar vardır. Kristalin konumunun dürbün ile ayarı yapılırken, dürbün içerisindeki "+" işaretinin kristalin dödürülmesi esnasında daima kristalin merkezinde olmalıdır ve bu işaret X-Işınının örnek kristal üzerine düşeceği noktayı göstermektedir (Şekil 2.13) (15).



Şekil 2.14. Optik Ayar (Merkezlendirici)



Şekil 2.15. Optik Ayardan Kristalin Görünümü

2.4.3.5. Sayaç

Sayaç olarak sintilasyon sayacı kullanılmaktadır. Sintilasyon tipi sayaçlar, X-Işınlarının bazı cisimlere floresans ile görünür ışık verdirebilme özelliğinden faydalanır. Ortaya çıkan ışık miktarı X-Işını şiddeti ile orantılıdır ve bir fototüp yardımı ile ölçülebilir. Ortaya çıkan ışık miktarı az olduğundan ölçülebilir bir çıkış akımı elde edebilmek için fotoçoğaltıcı denilen özel bir tür fototüp kullanılır (15).

Sayacın, incelenecek kristalden uzaklığı önemlidir. Çünkü, incelenen kristalden yansıyan X-Işınları hava içerisinde geçerek sayaca ulaşmaktadır. Hava içerisinde yol alan X-Işınları belirli ölçüde hava tarafından soğurulur. Bu yüzden sayaç, kristalin hareketini engellemeyecek minimum uzaklıktadır. Bu uzaklık, kullanılan cihazda 235mm dir (15).

2.5. Tek Kristal Difraktometresinde (Rıgaku Afc7-S) Veri Toplama İşlemi

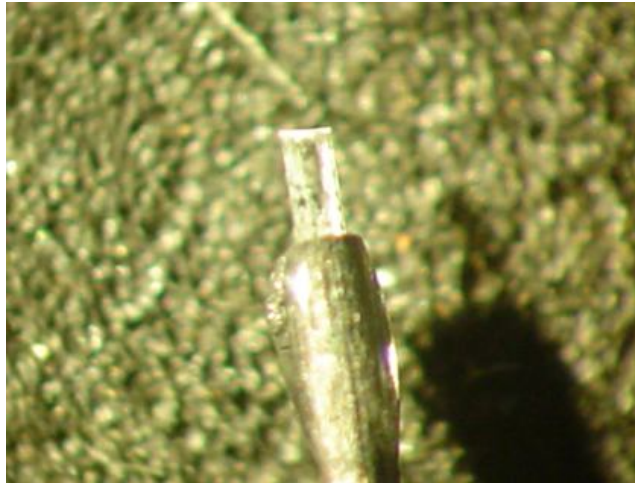
2.5.1. Örnek Kristalin Ölçüme Hazırlanması

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi, X-Işınları difraktometresinde kullanılacak tek kristalin boyutları genelde 0,1mm ile 1mm arasında olması ölçüm için daha uygundur. İdeal veri toplanması için uygun olan kristalin

boyutlarının 0,3mm - 0,5mm arasında olması gerekmektedir. Bu yüzden verilen örnekler arasından dikkatli bir şekilde uygun boyutlardaki kristal seçilir (13).

Kristalin X-Işınları ile veya hava ile bozulup bozulmadığına bağlı olarak ön hazırlık işlemleri değişmektedir. Örnek hava ile etkileşerek bozuluyor ise, kristal kapiler tüpe (ince cam tüpe) yerleştirilmelidir. Kapiler tüpe örnek kristal yerleştirdikten sonra, tüpün iki ucu dikkatli bir biçimde yakılarak kapatılır ve böylece kristalin hava ile teması kesilir. Kapiler tüp gonyometre başlığına yerleştirilerek ölçüme hazır hale getirilir (13).

Kristal hava ile bozulmuyor ise, gerekli koşullara (şeklinin simetrik olması, yüzeylerin pürüzsüz olması, tek kristal özelliği taşıması, ikizlenme olmaması vb.) uygun olarak seçilen kristal, ince cam çubuğun ucuna yapıştırılır (13) (Şekil 2.16.). Yapıştırma işlemi, kristal ile tepkimeye girmeyecek bir yapıştırıcı ile yapılır. Bazı çalışmalarda kristalin yapıştırıcı tarafından bozulması sebebi ile az yoğunluktaki yağ ile inceltilmiş yapıştırıcılar da kullanılmaktadır. Cam çubuk üzerine yapıştırılan kristal uygun bir süre hareket etmeyecek şekilde, yapıştırıcının kuruması için bekletilir. Bunun sebebi örnek kristalin ölçüm esnasında belirlenen konumundan kaymasını veya düşmesini önlemektir (13).



Şekil 2.16. Yapıştırılmış Örnek Kristal

Uygun bir süre cam çubuk üzerine yapıştırılan kristal bekletilir ve daha sonra kristal, gonyometre başlığına takılır. Gelen X-Işını demetinin tamamen kristalin içerisinden (ölçüm esnasında kristalin döndüğünü unutmayalım) geçebilmesi için,

kristali merkezlemek gerekmektedir. Bu işlem gonyometre başlığının üzerine yerleştirilen ve kristali doğrudan olarak gören bir dürbün yardımı ile yapılır. Bu işleme kristalin merkezlendirilmesi denir. Örnek kristalin merkezlenme işlemi, ileri aşamadaki işlemlerin gidişatını etkilediği için büyük önem taşımaktadır (13).

2.5.2. Ölçüm Öncesi Cihaz Üzerindeki Ayarlamalar

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

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

yazabiliriz. Burada;

I : Madde içerisinden geçtikten sonraki X-Işınının şiddetini,

I₀: Gelen X-Işınının şiddetini,

x: X-Işınının madde içerisinde izlediği yol miktarını,

μ_l : madde' nin çizgisel soğurma katsayısını, göstermektedir.

Maddenin çizgisel soğurma katsayısı, kütle soğurma katsayısına $\mu_l = \rho \mu_m$ eşitliği ile bağlıdır. Burada ρ ; maddenin yoğunluğunu, μ_m ise maddenin kütle soğurma katsayısını göstermektedir. Maddenin kütle soğurma katsayısı, maddenin yapısına ve uygulanan X-Işınlarının kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, örnek kristalinin içerisindeki atom çeşitleri biliniyor veya kestirilebiliyor ise, buna göre uygun kaynağa sahip X-Işını tüpü seçilebilir. Numune kristalin dış (fiziki) yapısına bağlı olarak da toplayıcı – odaklayıcı seçimi yapılır (13). Her ne kadar ölçüm için uygun kristalin boyutlarının 0,3mm – 0,5mm civarlarında olması istense de, bazı kristallerin boyutları daha küçük mertebelerde de olabilir. Gelen X-Işınları demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine dağılmadan eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için, numune kristalin boyutları ile orantılı toplayıcı – odaklayıcı kullanılır. İncelenecek numune kristalin boyutlarına göre, ölçüm öncesi toplayıcı seçimi yapılmalıdır. Uygun seçim yapılmaz ise;

kristalden yansıyan maksimum şiddetlerin merkezlenmesinde, dolayısıyla birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde problemler ortaya çıkmaktadır (13).

2.5.3. Tek Kristalin Birim Hücre Parametrelerinin Belirlenmesi

Örnek kristalin ölçüm parametreleri birim hücrenin belirlenmesi, yönelim matrisinin bulunması ve veri toplama işlemlerinin nasıl yapılacağını belirten parametrelerdir. Veri toplama işlemi RIGAKU – MSC (Molecular Structure Corporation) CTR(15) programı yardımı ile yapılmaktadır. Bu parametrelerden önemlileri kısaca aşağıda verilmiştir.

2.5.3.1. Tarama Açıları ve Limit Değerleri

Dört-Eksenli Euler geometrisine sahip difraktometreler için bu açılar sırasıyla ω , θ , χ ve ϕ açılarıdır. Bu açılarının sınırlarının belirlenmesi veri toplama öncesi birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Burada kristalden gelecek en şiddetli ve dar yansımalarının oluşabilecekleri 2θ açısının sınırlarının bilinmesi, hem zaman kazandırır hem de daha sonra birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin daha incelikli olarak belirlenmesinde kullanılabilir (13).

Yansıma tarama çeşidine göre verilen açı limitleri, veri toplamanın gidişatını değiştirebilir. Uygun değerler verilmez ise elde edilen sonuçlar yetersiz veya ölçüm yarım kalabilir. Mesela verilen 2θ açısının sınırları arasında yeteri kadar şiddetli ve dar yansımalar elde edilemez ise birim hücre parametreleri yanlış hesaplanabilir. Kristalin iç yapısı karmaşık ise 2θ tarama aralığı geniş verilmeli, aynı yaklaşım ile , iç yapısı basit ise de 2θ tarama aralığı dar verilmelidir (13).

2.5.3.2. Veri Toplama Hızı

Veri toplama hızı önemli parametrelerden birisidir. Hız olarak tanımladığımız büyüklük, örnek kristalinin belirlenen (hkl) düzleminde durma süresini gösterir. Kristal üzerine gönderilen X-Işınları, düzlem üzerinde ne kadar uzun kalırsa, sayaç

bu düzlemden yansıyan X-Işınlarının şiddetini yüksek ölçer. Bu hız, kristal yapılarının çözümünde kullanılan (*hkl*) düzlemlerinden yansıyan X-Işınlarının şiddetlerinin büyüklüklerini ve sayılarını etkiler (13). Ölçüm uygun hızda yapılmaz ise, toplanan verilerdeki şiddetlerin değerleri düşük ve yapı çözümünde kullanılacak olan şiddetlerin sayısı az olur (13).

2.5.3.3. Omega (ω) Tarama Aralığı

Tarama aralığı parametresi olan ω , kristalden yansıyan şiddetlerin maksimumlarının tanımlanmasında kullanılır. Birim hücre parametrelerinin ve (*hkl*) düzlemlerinin sınırlarının belirlenmesi için bulunması gereken şiddetlerin merkezlenmesinde verilen ω tarama aralığı önemli bir yer tutmaktadır. Verilen aralık olması gerektiğinden daha büyük olursa şiddetin FWH (Full Width at half Height) (Yarı yükseklikte tam genişlik) değerinin geniş olmasına sebep olur. Bu da birim hücre parametreleri üzerindeki hata oranını artırır (13).

2.5.3.4. Maksimum Şiddet Tarama Sayısı

Kristalin, birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde kullanılacak olan bu değer, verilen tarama açısı aralıklarında kaç adet maksimum şiddet bulunduğunu göstermektedir. Burada belirtilecek miktardaki yansıma şiddeti, birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin bulunmasında kullanılacaktır. Bu yüzden verilen değer, örnek kristalinin iç yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Yapının karmaşık veya büyük olması durumunda hesaplamaların yeterli ve duyarlı olması için, bu değer yüksek girilmesi gerekmektedir (13).

2.5.4. Veri Toplama İşleminin Basamakları

Numune kristalin ölçüme hazırlanmasından sonra, yukarıda belirttiğimiz ölçme öncesi parametreler belirlenir. X-Işınları tüpünden gelen ışınım toplayıcı – odaklayıcı ve monokromatörden çıktıktan sonra gonyometre başlığına yerleştirilen merkezlenmiş (odaklanmış) numune kristalin üzerine düşürülür (13,15). Bundan sonra ölçme başlamış olur. Ve sırasıyla aşağıdaki basamaklar takip edilir.

2.5.4.1. Tarama (SEARCH)

Tarama basamağı veri toplamının ilk basamağıdır. Bu basamağın amacı, numune kristalin birim hücre parametrelerinin ham olarak hesaplanması ve yönelim matrisinin (orientation matrix) çıkarılmasıdır. Bu basamakta elde edilecek olan parametrelerin, ölçümün diğer basamaklarını da etkilediğinden, dikkatli ve hassas olarak yürütülmelidir (13).

Ölçme öncesi belirlenen ω (omega), 2θ (iki theta), χ (csi) ve ϕ (phi) tarama açısı aralıkları doğrultusunda numune kristal dönmeye başlar. Gönderilen X-Işınları, numune kristalden Bragg Yasasına uygun şekilde yansır. Yansımalar, dedektör yardımı ile toplanır. Toplanan yansımalar ters uzayda tanımlanmıştır(15). Maksimum şiddet tarama adedi, 25'dir. Yani 25 adet yansıma, verilen Tarama açıları aralıklarında (Search Limits) birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin bulunmasında kullanılmaktadır.

Bulunan yansıma şiddeti daha sonra merkezlendirilmektedir. Bunun için, maksimum şiddetin bulunduğu 2θ açısı sabit tutularak, verilen omega tarama genişliği kadar omega açısı taranmakta ve her omega değeri için şiddet bulunur.

Bu şekilde daha önceden belirlenen sayı kadar (Maksimum Şiddet Tarama Adedi) şiddet maksimumları bulunur. Bu basamağın sonunda, bulunan 25 adet maksimum şiddetin hepsi, "Peak Search Results " başlığı altında sıralanır. Bu sıralamanın sonunda, yansıma şiddetlerinin ortalaması da belirtilir(13) (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Tarama Basamağı

Peak search results:

1 :	5.990	2.455	2.790	2.300	11830	.1467851	.0045087	.0071564
2 :	5.980	2.470	4.140	-46.720	8573	.0993929	-.1074901	.0105964
3 :	7.680	4.095	44.170	5.280	1942	.1345224	.0132742	.1313125
4 :	7.130	4.090	44.060	72.780	5582	.0356915	.1205741	.1216761
5 :	7.700	4.010	45.670	-48.540	1972	.0878139	-.0985984	.1351573
6 :	12.550	5.725	-20.760	-81.400	5917	.0400856	-.2847978	-.1090154
7 :	10.690	5.720	-25.050	-74.860	2483	.0636783	-.2287800	-.1109867
8 :	12.530	5.725	-20.300	-35.100	2979	.2339617	-.1679685	-.1065338
9 :	12.550	5.705	-21.010	-10.620	3263	.2816287	-.0559202	-.1102689
10 :	11.640	5.645	63.880	10.540	15255	.1236655	.0221228	.2562075
11 :	11.370	5.635	67.760	-18.580	6114	.0999281	-.0338473	.2580160
12 :	11.650	5.645	65.560	-49.180	10632	.0765613	-.0900072	.2600027
13 :	12.410	5.625	59.290	-68.920	8224	.0529920	-.1460351	.2614880
14 :	11.340	5.720	3.250	-84.140	2068	.0285811	-.2760978	.0157617
15 :	11.990	5.625	3.930	-46.880	4504	.1990270	-.2153127	.0201428
16 :	11.990	5.725	2.600	2.020	5404	.2934602	.0089646	.0133320
17 :	11.340	5.730	.360	38.380	2185	.2177578	.1728404	.0017468
18 :	12.680	5.620	51.930	76.720	1680	.0478124	.1855777	.2446178
19 :	12.420	5.640	56.810	28.980	8648	.1472290	.0780815	.2547270
20 :	10.430	5.640	32.860	-79.560	1673	.0407969	-.2109439	.1387764
21 :	12.830	5.720	26.080	4.380	4550	.2818398	.0177626	.1382110
22 :	9.930	5.720	-1.490	66.400	2851	.0945206	.2243650	-.0063322
23 :	15.840	7.335	-17.330	18.320	2322	.3526071	.1125800	-.1154928
24 :	13.450	7.300	-23.860	63.860	2330	.1297975	.2719882	-.1332899
25 :	15.830	7.215	-15.150	-63.400	2143	.1632308	-.3365372	-.1012643

Average reflection intensity is 5004 counts

Tarama basamağı, daha önceden belirtilen, Maksimum Şiddet Tarama sayısı kadar şiddet bulduktan sonra (veya bazı durumlarda verilen açı aralıklarında yapılan tarama sonucunda yeteri kadar şiddet elde edilemeyebilir. Bu durumda elde edilen şiddetler üzerinden işlemler sürdürülür. Tabii ki bu durum birim hücre parametrelerindeki standart sapmayı arttırır.) tarama açıları limitlerine ulaştığında sona erer (Çizelge 2.2) (13,15) .

2.5.4.2. İndisleme (INDEX)

Bu aşamada maksimum şiddet eğrilerinden birim hücre örgü parametreleri hesaplanır. Birim hücre parametrelerini hesaplamak için hepsi aynı düzlem içerisinde olmayan üç vektör kullanılır ve geri kalan yansımalar işaretlenir. Birim hücre parametreleri en küçük kareler metodu ile inceltir. İlk olarak, yönelim matrisi verilir. Bunu, ilk matrise bağlı bütün yansımalar için indis listesi takip eder (13,15).

Diğer bütün yansımalar, yeni matrisi hesaplamaya dahil edilir. Sonuçta yeni yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri standart hataları ile birlikte yazılır (13,15). Bunlara ek olarak, difraktometre koordinatları (x,y,z) herbir yansıma için hesaplanır ve deneyden elde edilen değerler ile karşılaştırılır. Son matris kullanılarak hesaplanan yansıma indisleri sıralanır.

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

Birim hücre bir önceki basamakta (Indisleme) hesaplandıktan sonra, bu basamakta uygun indirgenme yapılır. Bu basamağın amacı, indirgenmiş birim hücreyi hesaplamak ve Bravais Örgü'yu hesaplamaktır. Bu basamakta, başlangıç birim hücre parametreleri, dönüşüm matrisi ile dönüştürülür. Dönüştürülmüş birim hücrenin Laue grubu bir sonraki aşamada hesaplanacak olan Laue grubu ile uyuşmaz ise, ters dönüşüm matrisi ile başlangıç hücre parametrelerine dönülür. Bu basamağın sonunda dönüştürülmüş yansıma indisleri, dönüştürülmüş birim hücre parametreleri ve yeni yönelim matrisi yer alır (13,15).

2.5.4.4. Laue Simetri Hesaplama (LAUE)

Bu basamakta, birim hücrenin metrik simetrisinden çıkartılan Laue şiddet simetrisi inşa edilir. Bu işlem için indislerin eş yansımalarından faydalanılır. İlk önce bu indislerin şiddetleri ölçülür ve daha sonra bu şiddetlerden istatistiksel olarak uyumluluk hesaplanır. Bu basamağın sonunda numune kristalin Laue grubu, kristal sistemi ve Bravais örgüsü elde edilir (13,15).

2.5.4.5. Limitler – Veri Toplama Parametrelerinin Belirlenmesi (LIMITS)

Bu basamağın amacı, veri toplama parametrelerinin belirlenmesidir. Bu aşamada belirlenecek parametreler sayesinde veri toplama işlemi yürütülür. Şimdi bu parametreleri inceleyelim. İlk parametre Standart Yansıma dır. Bu yansımalar, tarama işlemi sırasında bulunan yansımalar arasından, şiddeti en yüksek ve aynı zamanda en iyi dağılıma sahip olan üç yansımadır. Fakat, uzaysal olarak iyi bir χ dağılımı elde edilemez ise, seçim sadece en şiddetli olanları arasından yapılır. Bir

diğer parametre ise, veri toplanacak sınırlardır. Bu sınırlar deneysel olarak hesaplanmış Laue grubuna bağlı olarak seğıilirler (13,15).

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

Bu aşamanın amacı, veri toplamaya geçmeden, yüksek açılardaki (Tarama Basamağındakilere göre) yansımalarından faydalanarak, birim hücre parametrelerini ve yönelim matrisini hesaplamaktır.

Bunun için, daha önceden belirlenmiş açılarda şiddetli yansımalar taranır ve bu yansımalar kullanılarak, en küçük kareler metodu ile birim hücre parametreleri tekrar inceltir ve yeniden yönelim matrisi hesaplanır (13,15).

2.5.4.7. Parametre Listesi (OUT – Parameter Listing)

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

Veri toplama esnasında, kristalin iç simetrisine bağlı olarak bazı konumlardan (özel hkl düzlemlerinden) yansıma gelmez. Bu sönümler, sistematik sönümler olarak bilinirler(13).

Yansıma şiddetleri yapı faktörünün genliğı, F cinsinden toplanır. Bunların standart sapmaları $\sigma(F)$ hesaplanarak yazılır. Veri toplama esnasında bazı yansımalar gözlenemeyen (unobserved) diye adlandırılırlar. Bu yansımaların gözlenemeyen diye adlandırılması $F < n\sigma(F)$ eşitsizliğı sağlandığında gerçekleşir. Buradaki n , "yapı faktörünün gözlenemeyen veri tanımlama katsayısı" olarak bilinir. Bunun anlamı, $F < 6\sigma(F)$ dir, (buda $I < 3\sigma(I)$ değerine eşittir). Bu , toplanan gözlenebilir verilerin $3\sigma(I)$ ' dan büyük olduğunu gösterir.

Numune kristalden veri toplama aşamasında, daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz gibi; kontrol edilmelidir. Bu deneysel olarak, önceden belirlenen 3 adet standart yansıma ile yapılır. Üç adet standart yansımanın ölçüm sırasında belirli

aralıklarla (ölçüm frekansı) şiddetlerinin ölçümü yapılır ve ilk ölçüm değeri ile karşılaştırılır (13).

Yukarıda belirtilen ölçüm frekansı sonrası (burada 150 yansımada standart ölçümler tekrar edilir), tekrar ölçülen standart yansımalarındaki açısal (konum) değişimleri belirli değerlerin üzerinde ise, numune kristalin konumunda kayma olduğunu veya kristalin bozulmaya başladığını anlayabiliriz. Herhangibir kayma sözkonusu ise, yeniden yönlendirilmesi (reorientation) gerekmektedir (13,15).

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

2.5.4.8. Veri Toplama (COLLECT – Data Collection)

Bu aşamaya gelinceye kadar numune kristalin, ölçüm öncesi bütün parametreleri belirlenmiştir. Veri toplama işlemi ilk önce Standart Yansımalar dan başlar. Üç adet standart yansımanın şiddetleri ölçülür. Elde edilen ölçümler soldan sağa doğru sırasıyla, Yansıma Çeşidini (0=Standart Yansıma, 1=Genel Yansıma, 2=Gözlenemeyen Yansıma ve 3=Asimetrik Geri Yansıma), Yansıma Sayısını, h,k ve l indislerini, Yapı Faktörü Genliğini (F), Yapı Genliğinin Standart Sapmasını ($\sigma(F)$), Attenuator Numarasını, Toplam Tarama Adedini, Ham Peak Sayımını (şiddetini), 1.Arka Plan Sayımını(şiddetini), 2. Arka Plan Sayımını, Toplam (X-Işınına) Maruz Kalma Zamanı, Tarama İçin ψ Değerini, 2θ Açı Değerini, ω Açı Değerini, χ Açı Değerini, ϕ Açı Değerini, Veri Toplama Hızını (ω^0 /dakika), Şiddetin Ölçüm Süresini (x 100 saniye), Arka Plan ölçüm Süresini (x 100 saniye) ve Basamak Sayısını göstermektedir (13,15).

Standart Sapmaların ölçülmesinden sonra, şiddetlerin ilk değerine göre yüzde değişimleri verilir. Bu yüzde değişimlerden kristalin hava veya X-Işımları ile bozulup bozulmadığını, aynı zamanda kristalin konumunun değişip değişmediğini anlayabiliriz. IUCr kriterlerine göre, bu yüzde değişimlerin ortalaması yaklaşık olarak %0 - %7 arası kabul edilebilir niteliktedir (13).

Bunların yanısıra; omega (ω) ve chi(χ) açıları için hesaplanan ile ölçülen arasındaki sapma (hata) gösterilmektedir. Parantez içerisinde verilen değerler maksimum tolerans değerleridir. Ölçüm esnasında, numune kristalde bir bozulma

veya konumunda bir kayma olması durumunda sapma değerleri, tolerans değerlerini aşacak ve numune kristal yeniden yönlendirilir (13).

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

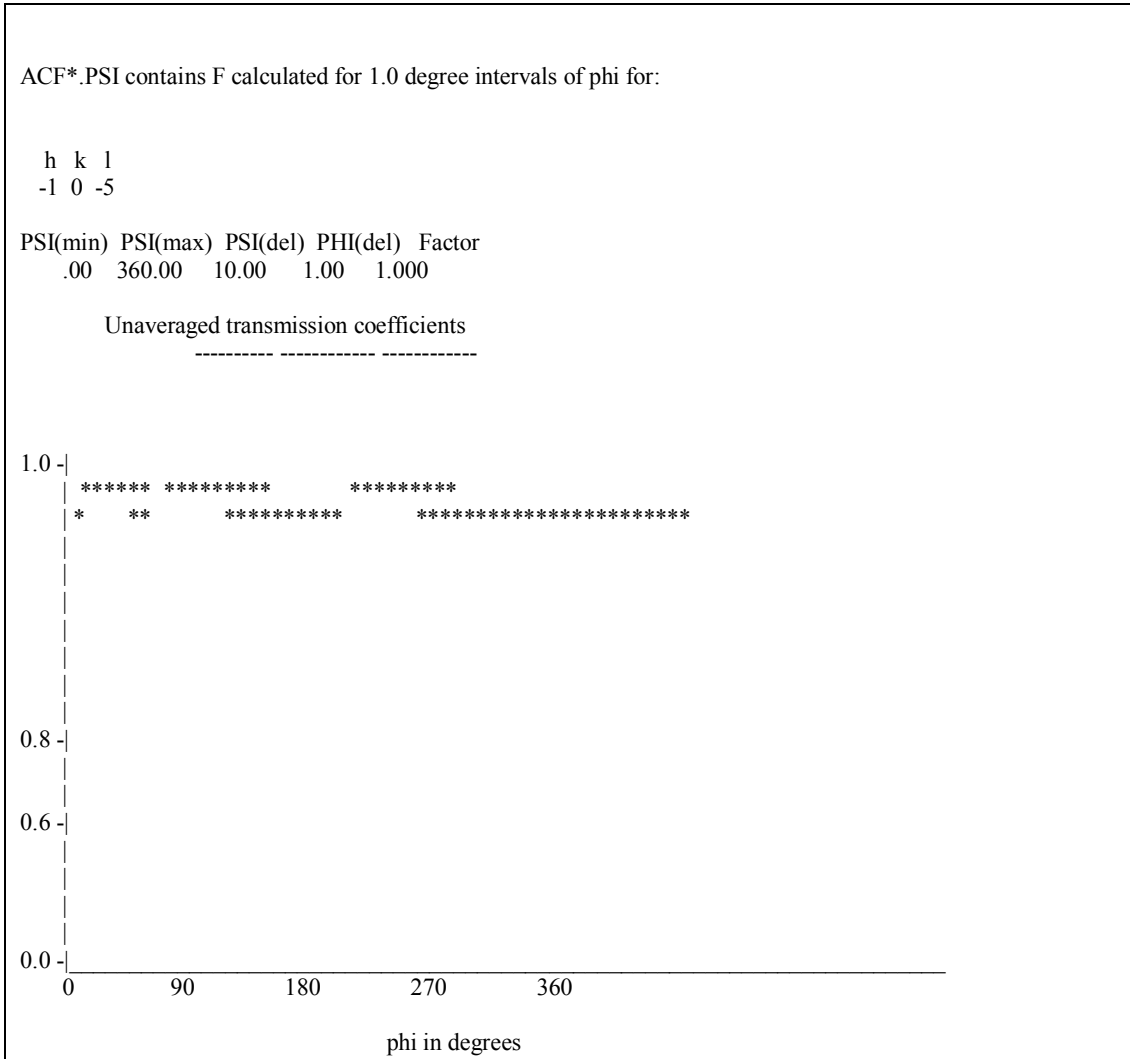
Önceden belirlenen adet kadar (IUCr kriterlerine göre 120 veya 150 adet) lmden sonra, o ana kadar llen tüm yansımaların istatistik bilgisini verir. Bu bilgiler; llen Yansıma Sayısını, llen Yansımalarından Gzlenelilenleri, Gzlenemeyenleri ve Asimetrik olanları içerir. Sonra tekrar standart yansımalar llr. Standart yansımalaradaki ilk lme göre yüzde değişimlerini hesaplar. Yüzde değişimler, önceden belirtilen toleranslardan büyük ise yeniden yönelim yapılır. En son olarak, ölümün ne kadar sürdüğü (dakika), yansıma başına geçen süreyi (saniye), gözlenen yansımaların yüzde olarak oranını gösterir istatistiksel bilgiler verir.

Bu aşamanın sonunda, tekrar istatistiksel bilgiler verilir ve toplam kaç adet yansıma lldğn gösterir. Ve standart yansımalar son olarak tekrar llr ve değerlendirilir (13).

2.5.4.9. Soğurma Düzeltmesi (PSI - ψ Scan Measurment)

Bilindiği zere, X-Işınları numune kristalinin içerisinden geçerken kırınımına uğrar, kırınım sonucu kristal içerisinden farklı yollar izleyerek dışarı çıkar. Bunun anlamı, $I = I_0 e^{-\mu_t x}$ formülünden de anlaşılacağı üzere numunenin kalınlığı şiddette değişime sebep olur (13,15). Dolayısıyla bir soğurma düzeltme faktörünün hesaplanmasını gerektirir. Bu aşamanın amacı, soğurmanın kırınım şiddetlerine etkisini ölçmek ve soğurma düzeltme faktörünü hesaplamaktır. Bunun için, χ açısının 90^0 yakın değerlerde, değişik ψ değerlerinde yansıma şiddetleri llr. (değişik ψ değerleri için, X-Işınları kristal içerisinde farklı yollar izler). Soğurma önemli derecede fazla ise, llen şiddet değerleri, ψ değerleri ile sistematik değişiklik gösterecektir. Buna bağlı olarak, bu aşama sonunda istenen soğurma düzeltme faktörü hesaplanmaktadır.

Çizelge 2.3. Soğurma Düzeltmesi



Çizelge 2.3. daki grafikten, soğurma düzeltme faktörünün yanısıra, önemli sonuçlar çıkartılabilir. Bilindiği üzere bu grafik, numune kristalin kendi ekseninde 360⁰ derece döndürülmesi ile elde edilmiş olup, her derece için ölçülen şiddet değerlerini göstermektedir. Şiddetteki değişimin sebebi, numune kristal kendi etrafında dönerken (ϕ phi açısı değiştirilerek) X-Işınlarının numune kristal içerisinden geçerken izlediği yolların değişmesidir. Kristal numune her 180⁰ için yaklaşık olarak aynı değeri veriyor ise (bunun anlamı, her 180⁰ sonunda, X-Işınları numune kristal içerisinden aynı yolu izliyor olmasıdır) bu ; kristalin mükemmel yerleştirildiğini, ölçüm esnasında herhangi bir kaymanın gerçekleşmediğini, toplayıcı-odaklayıcı seçiminin doğru yapıldığını veya yönelim matrisinin yeteri kadar duyarlı olarak hesaplandığını gösterir (13).

2.6. X-Işını Kırınım Verilerine Etkiyen Geometrik Ve Fiziksel Etkenler Ve Ham Verilerin İndirgenmesi

Difraktometrede, X-Işınları, tek kristalden kırınımına uğrarken, çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Elde edilen şiddet verileri üzerinde kristalin geometrisinden, fiziksel özelliklerinden ve kullanılan X-Işınlarının yansıma açılarına bağlı olarak çeşitli düzeltme etkenleri uygulanmalıdır (13).

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

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

ile verilir⁽¹¹⁾. Burada;

K: Ölçülen şiddet ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz etkisi

P: Kutuplanma etkisi

T: Debye-Waller sıcaklık etkisi

A: Soğurma etkisi'dir.

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

2.6.1. Geometrik Etkenler ve Bunların Düzeltmeleri

2.6.1.1. Lorentz Etkisi

Lorentz etkisi, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili geometrik bir etkidir (16).

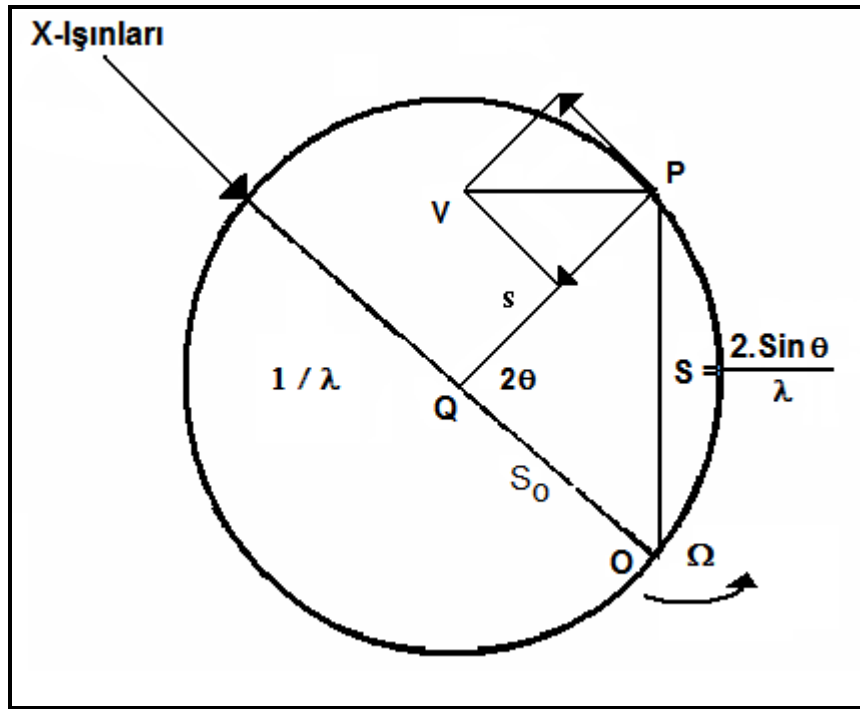
Bragg yansıma koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Öte yandan, Bragg açısının değeri (2θ), yansıma düzleminin yansıma konumunda kalış süresini etkiler.

Her (hkl) düzlemi için 2θ açısı farklı olduğundan her yansıma düzlemi, yansıma konumunda farklı sürelerde kalmaktadır. Bu nedenle meydana gelecek şiddet farklılıklarının düzeltilmesi gerekir. Bu düzeltme katsayısı "Lorentz Etkisi" olarak bilinir ve değeri şiddet ölçme tekniğine bağlıdır (16).

Dört-eksen difraktometresinde gelen ve yansıyan demetler ω eksenine diktir. Şiddet ölçümü esnasında kristal bu eksen etrafında döndürülür. Kristal sabit bir Ω açısal hızı ile hareket ederse, ω eksenine dik düzlemdeki P ters örgü noktası $|S| \cdot \Omega$ çizgisel hızına sahiptir. Ters örgü noktasının yansıma küresinden geçiş hızı, ters örgü noktasının yansıma küresinin QP yarıçapı boyunca olan hız bileşeni ile verilir. P ters örgü noktası yansıma konumunda iken; $\widehat{OQP} = 2\theta$ ve $\widehat{QOP} = \widehat{QPO} = 90^\circ - \theta$ olur. Bu durumda yansıma küresi içinden geçen P ters örgü noktasının hızı $|S| \cdot \Omega \cdot \cos \theta$ şeklini alır. Saçılma vektörünün büyüklüğü $|S| = (2 \sin \theta) / \lambda$ olduğundan, P ters örgü noktasının hızı;

$$\frac{2\Omega \sin \theta \cos \theta}{\lambda} = \frac{\Omega \sin 2\theta}{\lambda}$$

ile verilir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Dört-Eksen Difraktometresinde Lorentz Etkisi.

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

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

Lorentz etkisi kullanılan deneysel yöntemeye bağlıdır (17). Örneğin, dört-eksenli difraktometre teknikleri için,

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

olarak verilir.

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

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

2.6.1.2. Kutuplanma Etkisi

Kutuplanma etkeni, X-Işınının elektromagnetik bir dalga olması nedeni ile ortaya çıkar. I_0 şiddetinde düzlemsel olarak kutuplanmış bir elektromagnetik teori dalganın serbest elektrondan saçılan şiddetinin, elektrondan R uzaklığındaki değeri, klasik elektrodinamik yardımı ile bulunabilir (18).

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

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

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

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

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

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

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

Saçılan ışınının bileşenlerinin şiddetleri aşağıdaki gibi belirlenebilir;

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

$$I_{\parallel} = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 \phi_{\parallel} = \frac{c}{2} I_0 \sin^2 (90^\circ - 2\theta) = \frac{c}{2} I_0 \cos^2 2\theta$$

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

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

büyükliğindedir. Burada, $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ faktörü, 'kutuplanma faktörü' olarak bilinir (18).

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

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

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

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

şeklini alır (18).

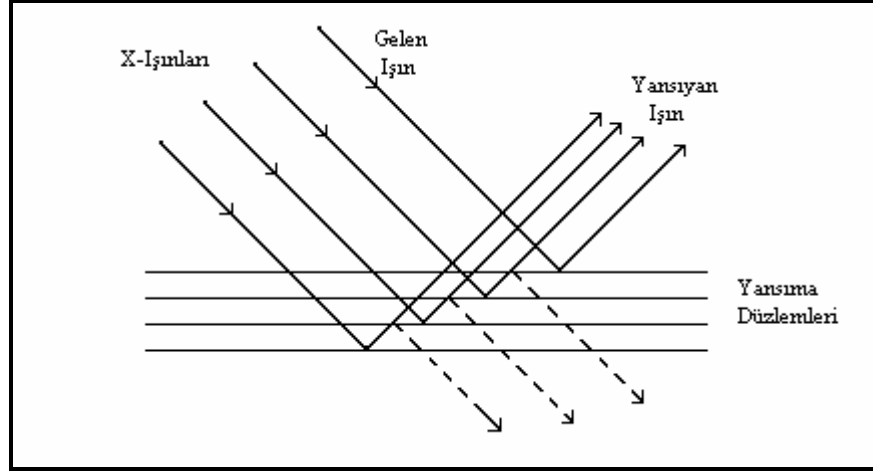
2.6.1.3. Sönüm Etkisi

Kristallerde iki tür sönüm etkisi vardır. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır.

a.) Birincil Sönüm

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde, sönüm etkisi de göz önüne alınmalıdır (19). Çünkü, bu tip kristallerde X-Işını demeti, kristalin birbirine paralel bir kaç düzleminden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan X-Işınları ile birinci düzlemde yansıyan X-Işınlarının fazları birbirinden farklıdır (Şekil 2.18.). Bu farklılık, X-Işınlarının şiddetinde bir değişime neden olur.

Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen X-Işınlarının şiddeti, yapıdaki atomların X-Işınlarını soğurmalarından dolayı da değişmektedir. Bunun sonucunda, ölçülen demetin şiddetinde azalmalar meydana gelir. Ancak şiddetteki bu değişme, ölçülen şiddetin yanında çok az olduğu için, yalnız çok duyarlılık gerektiren araştırmalarda göz önüne alınmaktadır. Sönüm etkisi nadiren kullanılmaktadır (13,15).



Şekil 2.18. Kristale Gelen ve Kristalden Kırınımına Uğrayan Işımlar.

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

b.) İkincil Sönüm

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

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

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

2.6.2. Fiziksel Etkenler ve Düzeltmeleri

2.6.2.1. Isısal Etki

Kristalde bulunan atomlar, ısısal etkiden dolayı ortalama konumları etrafında izotropik olmayan ısısal titreşim hareketi yaparlar. Isıdan dolayı oluşan bu titreşim hareketinin frekansı, X-Işını frekansının yanında çok küçüktür (X-Işınının kristali geçme süresine göre çok küçüktür) ve atomların ısısal titreşimleri X-Işınının frekansını etkilemez (20). Bu ısısal titreşimler, atomların konumlarını değiştirmekte ve bu ise atomik saçılma faktörlerini etkilemektedir. Bu nedenle X-Işını şiddet verilerinde, ısısal hareketlerle ilgili düzeltmelerin yapılması gerekmektedir. Bir atomun, genel olarak anizotropik üç boyutlu bir elipsoid şekiller çizerek titreştiği kabul edilir. Farklı tür atomlar, farklı büyüklükteki elipsoidler içinde ısısal titreşim hareketleri yaptıkları gibi, elipsoidlerin birbirlerine göre yönelimleri de farklı da olabilir⁽¹²⁾. Debye-Waller tarafından tek tip atom içeren kübik kristaller için aşağıdaki yaklaşım formülü önerilmiştir (21,22) ;

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

λ : X-Işını dalga boyu,

f : T sıcaklığındaki atomun saçılma faktörünü

f_0 : 0° Kelvin' deki atomun saçılma faktörünü

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

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

Yapı faktörü, ısısal titreşimlerin etkisi ile,

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

şeklinde belirlenebilir. Ayrıca, deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, elde edilen mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. K skala faktörü (veya orantı katsayısı) ve B ısısal etkileri Wilson istatistiği kullanılarak bulunabilir (23). Ölçülen şiddet ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır.

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

$$|F_{hkl}|^2 = FF^* = \left(\sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \right) \left(\sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right)$$

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j e^{-2\pi i(h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j))} \right)$$

$$\langle |F_{ölç}|^2 \rangle = K \langle |F_{hes}|^2 \rangle$$

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

K'nın değeri;

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

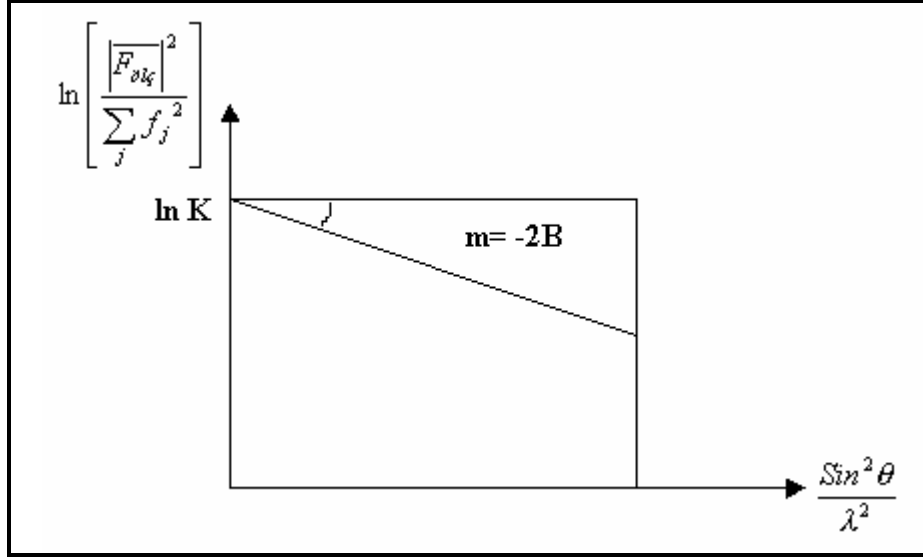
olup, her iki tarafın logaritması alınır,

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

elde edilir.

Ölçülen her yansımaya ait $\ln \left[\frac{|F_{ölç}|^2}{\sum_j f_j^2} \right]$ değerleri $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 'ye göre çizilirse, bir

doğru ortaya çıkar. Bu doğrunun eğiminden B'yi, y eksenini kestiği noktadan ise K skala faktörünü bularak sıcaklık düzeltmeleri yapılır. Bu çalışmada kullanılan deneysel verilere bu düzeltmeler uygulanmıştır (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. K Skala Faktörünün Bulunması

2.6.2.2. Soğurma Etkisi

Kristal üzerine düşürülen X-Işınları, kristal tarafından soğurulurlar. X-Işınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan X-Işınlarının şiddetinde azalma olur. X-Işınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-Işınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-Işınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-Işını şiddetlerine farklı soğurma düzeltmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen X-Işınlarının şiddeti, kalınlığı x olan bir madde içinden geçerkenki durumda olduğu gibi üstel olarak azalmaktadır (24).

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

I_0 : Kristale gelen X-Işınlarının şiddeti,

I : Kristali geçen X-Işınlarının şiddeti,

μ : Çizgisel soğurma katsayısı

x : Kristal içinde X-Işınlarının aldığı yol miktarı

Denklemdaki çizgisel soğurma katsayısı, kristal yapı çözümlenmesinde çok önemlidir. X-Işını kırınım şiddeti verilerine soğurma düzeltmesinin gerekliliği

çizgisel soğurma katsayısından anlaşılabilir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğu, X-Işını dalga boyu ve kristali oluşturan atomların kullanılan X-Işını için tanımlanan kütle soğurma katsayısından yararlanılarak hesaplanır (24).

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

μ_l : Çizgisel soğurma katsayısı,

D : Kristalin yoğunluğu,

P_i : i.nci atomun moleküldeki yüzdesi,

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

N : Kristalin birim hücresindeki farklı atomların sayısı.

2.7. X-Işını Kırınım Şiddet Verileri Yardımı İle Kristal Yapı Çözümü Ve Arıtımı

2.7.1. Faz Sorunu ve Yapı Çözümü

Deneysel olarak I_{hkl} şiddet verileri doğrudan ölçülebilir ancak, toplanan yansımalar içindeki her yansıma ait faz değerleri doğrudan belirlenemez. Ölçülen bu şiddet verileri üzerinde fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörleri elde edilir (13,15).

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

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

Bu eşitliğe göre, $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğu; $|F_{hkl}|$ genliği, h, k, l birim hücre içerisindeki düzlemleri belirleyen değerlerdir. Elektron yoğunluğu, belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formulu, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuş yansımalarından hesaplanabilir. Bu fonksiyonun maksimum olduğu yerler bize atomların koordinatlarını verir.

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

2.7.2. Yapı Arıtım Yöntemleri

2.7.2.1. Fark Fourier Yöntemleri

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

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

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

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

gözlenen elektron yoğunluğu;

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

bağıntılarıyla verilir. Burada x, y, z kesirsel koordinatları göstermektedir ve V ise birim hücrenin hacmidir.

Gözlenen ve hesaplanan yapı sabitleri arasındaki fark,

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

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

2.7.2.2. En Küçük Kareler Yöntemi

DeneySEL verilere ilişkin en uygun modeli belirleme de yaygın olarak kullanılan en küçük kareler yönteminden, kristalografide de arıtma işlemi sırasında yararlanılır. Böylesi bir arıtma işlemi, yapı arıtma programları olan sözgelimi SHELXL-97(2) ve TEXSAN(25) gibi bilgisayar programları kullanılarak yapılır.

Bir kristal yapı analizi çalışmasında, ilk aşamada, moleküler yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapı ile gerçek yapının birbiri ile uyumu, çalışmanın doğruluğunu gösterir. Bu durumda, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörü genlikleri ile gerçek yapıya karşılık gelen gözlenen yapı faktörü genliklerinin,

mümkün olan en iyi uyumu göstermesi gerekir. Bu durumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılmaları yoluna gidilir. Yapı çözümünde bu aşama 'arıtım' aşaması olarak bilinir (26).

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

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

En küçük kareler yöntemini kullanarak yürütülen bir arıtma işleminde;

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

Sonucun güvenilirliğini artırmak için birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde , sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R residü değerleri hesaplanır. X-Işını kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirlenen residü değerleri;

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

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

şeklinde tanımlanır.

2.8. Kristal Yapı Analizi

Tek kristal yapı analizi, numune kristalin tek kristal difraktometreye yerleştirilip, kırınım şiddet verilerinin toplanması ile başlar. Kristal yapı analizi temel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. İlki; kristal yapının çözümü, ikinci ise kristal yapının arıtımıdır. Kristal yapının çözümü ve arıtımı için çeşitli bilgisayar

programlama dillerinde yazılmış olan programlar kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanları SHELXS-97(1) ve SHELXL-97(2) 'dir. Diğer temel kristal yapı analizi programlarında olduğu gibi, bu programlar da kristal yapının çözümünde ve yapı analizinde bazı kristalografik yöntemlerden yola çıkarak, matematiksel yaklaşımlarla, kristal yapıyı çözüp, arıtımını sağlar.

2.8.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları

Kristal yapı çözümlerinde kullanılan çeşitli programlar gibi, SHELXS-97(1) programı tek kristal difraktometre sonuçlarını kullanarak, kristal yapıyı doğrudan veya Patterson(27) yöntemleriyle çözer, Fortran-77 programlama dilinde yazılmış SHELXL-97(2) programı ise SHELXS-97(1) programından elde edilen atomik parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtır. Bu programların çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren, 'hkl' uzantılı bir dosya ile komut deyimlerini içeren 'ins' uzantılı bir dosya gerekmektedir.

2.8.1.1. SHELXS-97 ile Kristal Yapı Çözümü

Kristal yapı analizinde ilk aşama olan kristal yapının çözümü aşamasında kullanılan SHELXS-97(1) program parçası, birim hücreinde maksimum 200 atom bulduran yapılar için kullanılır(1). Kristal yapı çözümünde en çok kullanılan “Patterson Tekniği” ve “Doğrudan Yöntemler” SHELXS-97(1) yapı çözümünün temelini oluşturur. Patterson Tekniği genellikle içerisinde en az bir ağır atomdan oluşan yapılarda kullanılmaktadır (27,28).

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

SHELXS-97(1) programının çalıştırılması için komut satırına

SHELXS dosyaismi

yazılıp klavye üzerindeki ENTER veya RETURN tuşuna basılır.

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

2.8.1.1.1. “Dosyaismi.HKL” Dosyası ve İçeriği

Kristal yapı analizinde yapı çözümü öncesi, tek kristal difraktometresinden toplanan yansıma verilerinin bulunduğu “dosyaismi.HKL” dosyası içerisinde yer alır. Bu dosya içerisinde; sırasıyla h, k ve l indisleri, bu indisler tarafından ifade edilen ters örgü noktasından gelen yansıma şiddeti (F) ve bu yansıma şiddetinin standart sapması ($\sigma(F)$) bulunmaktadır (Çizelge 2.20).

Çizelge 2.4. “dosyaismi.HKL” Örnek Dosya İçeriği.

h	k	l	F	σF
4	0	0	4555.39	50.07
1	1	0	8209.74	86.57
0	0	1	6.04	5.79
0	0	-1	0.11	5.38
2	0	-1	-10.67	5.95
2	0	1	-3.11	6.57
3	1	0	147.00	7.48.
.				
.				

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

2.8.1.1.2. “Dosyaismi.INS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97(1) ile yapı çözümü ve SHELXL-97(2) ile yapı arıtımı esnasında kullanılan “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde yapı çözümü ve arıtımı için kullanılan değişik komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97(1) ile kristal yapı çözümü sırasında kullanılan ve “dosyaismi.INS” dosyası içerisinde bulunan komutlar şunlardır;

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

* CELL [λ a b c α β γ] : Sırasıyla, tek kristal difraktometresinde, veri toplama esnasında kullanılan X-Işını dalgaboyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β ve γ) bilgileri bulunur. Bu değerler angstrom ve derece cinsindedir.

* ZERR [z σ_a σ_b σ_c σ_α σ_β σ_γ] : Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur.

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

N= 1 için Basit Yapı (P tipi)

N= 2 için Hacim Merkezli Yapı (I Tipi)

N= 3 için Rombohedral Yapı

N= 4 için Yüzey Merkezli Yapı (F tipi)

N = 5 için A Yüzey Merkezli Yapı

N = 6 için B Yüzey Merkezli Yapı

N = 7 için C Yüzey Merkezli Yapı

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

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

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

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

* TREF : Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.

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

* HKLF [4 veya 3] : X-Işınları tek kristal difraktometresinden elde edilen yansıma şiddetinin F^2 veya F olarak seçilmesini sağlar. F^2 , yansıma şiddetinin karesidir ve

“HKLF 4” komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen – (negatif) değer alabilir, “HKLF 3” komutu ile ifade edilir.

* END : Komutlardan oluşan kısmın sona erdiğini ifade eder.

Çizelge 2.5. SHELXS öncesi, “dosyaismi.INS” içeriği

```
TITL OMER1
CELL 0.71069 8.652 11.052 18.317 87.605 76.940 83.591
ZERR 2 0.006 0.012 0.0035 0.004 0.008 0.002 0.005
LATT 1
SFAC C F E N B F O H
UNIT 36 2 4 2 8 14 48
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

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

SHELXS dosyaismi

satırı komut olarak yazılarak yapı çözme programı ENTER veya RETURN tuşuna basılarak başlatılır. Bu komut çalıştırdıktan sonra, içerikleri aşağıda detaylı olarak verilen “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları çıktı olarak elde edilir. Elde edilen bu dosyalardan “dosyaismi.RES ” dosyasında, komutların yanısıra, sırasıyla, atom cinsi, SFAC sıra numarası, x, y ve z koordinatları, konum işgal parametresi (sof) ve U11, U22, U33, U23, U13 ve U12 atomik ısısal koordinat değerleri bulunmaktadır (Çizelge 2.6) .

Çizelge 2.6. SHELXS-97 Sonrası “dosyaismi.RES” İçeriği

```
TITL OMERI
CELL 0.71069 8.652 11.052 18.317 87.605 76.940 83.591
ZERR 2 0.006 0.012 0.0035 0.004 0.008 0.002 0.005
LATT 1
SFAC C FE N B F O H
UNIT 36 2 4 2 8 14 48
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 1.82423
FE1 2 -0.360215 0.429326 0.175001 11.00000 0.02864
O1 6 0.278394 0.385261 0.587487 11.00000 0.03098
O2 6 -0.665584 0.419084 0.043468 11.00000 0.02911
N1 3 -0.405673 0.215431 -0.053568 11.00000 0.02794
O3 6 -0.070736 0.324413 0.248423 11.00000 0.03140
C1 1 -0.626823 0.074492 -0.226347 11.00000 0.02238
C2 1 -0.579128 0.192896 -0.106745 11.00000 0.02037
O4 6 -0.415208 0.314937 0.426175 11.00000 0.03672
N2 3 -0.508472 -0.027275 -0.283159 11.00000 0.02787
O5 6 -0.139226 0.397298 0.710585 11.00000 0.03561
C3 1 -0.283901 0.115804 -0.116895 11.00000 0.02687
C4 1 -0.714897 0.300597 -0.023615 11.00000 0.02470
O6 6 -0.863363 0.263675 -0.027004 11.00000 0.04634
C5 1 -0.336908 -0.004693 -0.228067 11.00000 0.03121
O7 6 -0.881242 0.138488 -0.409256 11.00000 0.04765
C6 1 -0.816032 0.050628 -0.313864 11.00000 0.03567
C7 1 0.254031 0.275459 0.218233 11.00000 0.01096
C8 1 0.366710 0.332194 0.296324 11.00000 0.00938
C9 1 0.566001 0.228661 0.357377 11.00000 0.02293
C10 1 0.447159 0.171413 0.293474 11.00000 0.02300
C11 1 0.083108 0.300343 0.114264 11.00000 0.01108
C12 1 0.315725 0.420887 0.322225 11.00000 0.01009
F1 5 -0.059769 0.632273 0.423338 11.00000 0.01608
B1 4 -0.074279 0.455041 0.250743 11.00000 0.06813
C13 1 0.433082 0.235825 0.171746 11.00000 0.06093
C14 1 0.430478 0.362799 0.308696 11.00000 0.06147
C15 1 0.398485 0.166850 0.099348 11.00000 0.07189
C16 1 0.394860 0.412181 0.376545 11.00000 0.07422
C17 1 0.357785 0.336939 0.314823 11.00000 0.07475
C18 1 0.359618 0.205074 0.187809 11.00000 0.07577
F2 5 0.500000 0.307898 0.250000 10.50000 0.03797
HKLF 4

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

END
```

SHELXS komutu sonrası oluşan bir diğer dosya olan “dosyaismi.LST” dosyasında ise, birim hücre parametreleri, atomların x,y ve z koordinatları, bağ açıları, bağ uzunlukları ve programın her basamağında yapılan işlemler ve bu işlemler sonucu elde edilen değerler bulunmaktadır. İlk basamak olan SHELXS programının çalıştırılmasından sonra elde edilen dosyalardaki değerler kullanılarak, artık yapı arıtımına geçilmelidir.

2.8.1.2. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtımı

Doğrudan yöntemler, bazı faz bağıntıları yardımı ile, şiddet verilerinden 'doğudan', matematiksel yollarla, ϕ_{hkl} fazlarını hesaplamaya çalışır(29).

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

SHELXS-97(1) alt programı ile kristal yapı kabaca çözüldükten sonra, bu alt programın ürünleri olan “dosyaismi.RES” ve “dosyaismi.LST” dosyaları ve içerikleri kullanılarak kristal yapı arıtımına geçilir. SHELXL-97(2) alt programı çalıştırılmadan önce, “dosyaismi.RES” dosyasının içerisindeki atomlar ve ilgili değerleri kullanılarak “dosyaismi1.INS ” gibi yeni bir isimli dosya oluşturulur. SHELXS-97(1) 'de kullanılan komutlara ek olarak aşağıda detayları verilen bazı komutlar ile birlikte SHELXL-97(2) ile kristal yapı arıtımına geçilir. Kristal yapı arıtımı sadece bir basamaktan oluşmaz. Her basamak sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-97(2) 'de kullanılan komutlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Bu komutlardan bazıları SHELXS-97(2) 'de açıklandığı için geriye kalan komutlar açıklanacaktır.

* L.S. [N]: En küçük kareler yöntemi ile kristal yapı en uygun hale getirilir. En küçük kareler yönteminde önerilen yapı ile, deneysel olarak elde edilen elektron

yoğunlukları karşılaştırılarak deneyden elde edilen uygun yapı bulunmaya çalışılır. Bu komut, en küçük kareler yöntemindeki işlem sayısını göstermektedir.

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

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

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

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

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

* MORE : Fazla bilgilerinin çıktı dosyasına eklenmesini sağlar.

* TIME : İşin başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar

SHELXL-97(1) ile kristal yapı arıtımında, yukarıda belirtilen komutların yanısıra, kristal yapının özelliklerine bağlı olarak bazı özel komutlarda bulunmaktadır. Bu komutlar tez çalışması sırasında karşılaşıldığında detaylı olarak açıklanacaktır.

SHELXL-97(2) ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve bir sonraki basamakta bu değerlere göre strateji incelenmeli veya uygun değerler elde edildiğinde ise yapı arıtımı sonlandırılmalıdır. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda açıklanmıştır.

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

R ve wR en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtımı sonrası elde edilen yapının, deneysel olarak X-Işını kırınım şiddet verileri ile elde edilen ve elektron yoğunluğu ile belirlenen yapıya olan uygunluğunu ifade ederler. Bu değerlerin ideal olarak 0,0 a eşit olması gerekmektedir. Fakat, hiçbir zaman deneysel çalışmalardan dolayı sıfır olamaz. Uluslararası ve kristalografi

konulu bilimsel dergilerde, bu değerlerin kabul edilebilirlik değeri maksimum 10,0 dır. GOOF değeri, ingilizce “Goodness of Fit” ifadesinin kısaltımıdır ve “Uygunluk Kalitesi” olarak çevirilebilir. Kristal yapı arıtımı esnasında çalışılan her basamak sonrası, elde edilen yapının deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğu ile olan uyumunu gösteren başkaber değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olması istenilir(13).

2. Elektron Yoğunluğu ve Isısal Titreşim Değerleri

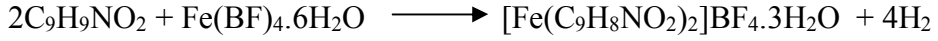
Kristal yapı arıtımı esnasında her basamak sonrasında, “dosyaismi.RES” dosyası içerisinde, Q ile ifade edilen ve elektron yoğunlukları verilen potansiyel atomların bir listesi bulunmaktadır. Bu listede bulunan elektron yoğunluk değerleri 0,9 ve çok yakın civarında olmalıdır. Bu değer, elektron yoğunluğunu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

Her atomun bulunduğu çevreye bağlı olarak, ısıdan dolayı titreştiği bilinmektedir. Her atom kendine has olarak bu titreşimi gerçekleştirir. Kristal yapı arıtımı sırasında, özellikle yakın atom numarasına sahip atomlar, yapıda yanlış yerleştirilmiş ise, ona ait ısısal titreşimin diğerlerinden çok farklı olduğu görülebilir(13).

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

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Sentezi



Şekil 3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Reaksiyon Şeması

Literatürde yer alan benzer Fe içerikli kristallerin sentezlerinde kullanılan reaksiyonlar incelenmiştir(30). Bu kristalin sentezi için, şekil 3.1’de gösterilen reaksiyon doğrultusunda, 0,001 mol – 1,6318 gr. 2,6-Diacetylpyridine ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$) (Sigma), 10 ml etanol içerisinde manyetik karıştırıcı ile çözülmüştür (4 saat) . Bir başka beher içerisinde, 0,005 mol – 1,688 gr. Demir(II) tetrafloroborat heksahidrat ($\text{Fe}(\text{BF})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Sigma]), 10 ml. methanol içerisinde yine manyetik karıştırıcı ile çözülmüştür (4 saat) . Bu iki çözelti karıştırılarak içerisinde manyetik balık kullanılarak, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı içerisinde 60°C sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında hidrojen gaz çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen karışımda renk farklılığı gözlenmiş ve süzülerek yeni bir beher içerisine alınarak kristallendirilmeye bırakılmıştır. Kristallendirilmeye bırakıldıktan 6 gün sonra koyu turuncu renkte X-ışınları kristalografisine uygun prizmatik kristaller elde edilmiştir.

3.2. Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalinin X-İşınları Tek Kristal Difraktometresinde Ölçümü

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

3.2.1. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.2.1.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar

Sentezlenen [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,35 mm x 0,30 mm x 0,20 mm boyutlarında, dikdörtgenler prizması şeklinde bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için kuruması beklenmiştir.

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

Deyatlı açıklamaları bölüm 2.4.3.'de verilen, X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında(15) (RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] – CTR), numune tek kristal için ayarlamalar aşağıdaki Çizelge 3.1'de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 3.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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
	$5.00 < 2\theta < 70.00$
Tarama Açılırları ve Limit Değerleri	$-20.00 < \chi < 70.00$ $-90.00 < \Psi < 90.00$
Veri Toplama Hızı	4 derece / dakika
Omega (ω) Tarama Aralığı	0,05 – 0,56 arası
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	25

Hem numune kristal $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.2.1.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali Ölçümü

Numune kristalin ölçümleri, RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometesi için yazılmış olan ve basamaklarının detaylı açıklamaları bölüm 2.4.4’de yapılan bilgisayar programı RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] - CTR ile yapılmıştır. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

3.2.1.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen 2θ açısı için, $5,0^0 - 70^0$, χ açısı için, $-20^0 - 70^0$, Φ açısı için $-90^0 - 90^0$ aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 9 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indislenerek yönelim matrisi ve tahmini birim

hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 16 yansıma da bulunarak, toplam 25 adet yansıma bulunmuştur.

3.2.1.2.2. İndeks

Bu basamakta, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için tarama basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin İndeks Basamağı

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å^3):

a:	8.652	σ_a :	0.006
b:	11.052	σ_b :	0.012
c:	18.317	σ_c :	0.004
α :	87.605	σ_α :	0.008
β :	76.940	σ_β :	0.002
γ :	83.591	σ_γ :	0.005
V(Hacim):	1530.40	σ_V :	0.52

3.2.1.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

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

3.2.1.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan triklinik Bravais örgüsü baz alınarak Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Laue Simetri Hesaplanması Basamağı

Kristal Sistemi:

Sistem = 1 TRIKLİNİK
Sistem = 2 MONOKLİNİK
Sistem = 3 ORTOROMBİK
Sistem = 4 TETRAGONAL
Sistem = 5 TRİGONAL
Sistem = 5 HEXAGONAL
Sistem = 6 KÜBİK

3.2.1.2.5. Veri Toplama

Veri toplama basamağında, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplama işlemine başlanmıştır. Gonyometre başlığına yerleştirilen kristal için, yönelim matrisi yardımı ile daha önceden sınırları belirlenen h , k ve l indislerinden oluşan düzlemlere giderek yansıma şiddetleri ölçülmüş ve toplam 6523 adet yansıma elde edilmiştir.

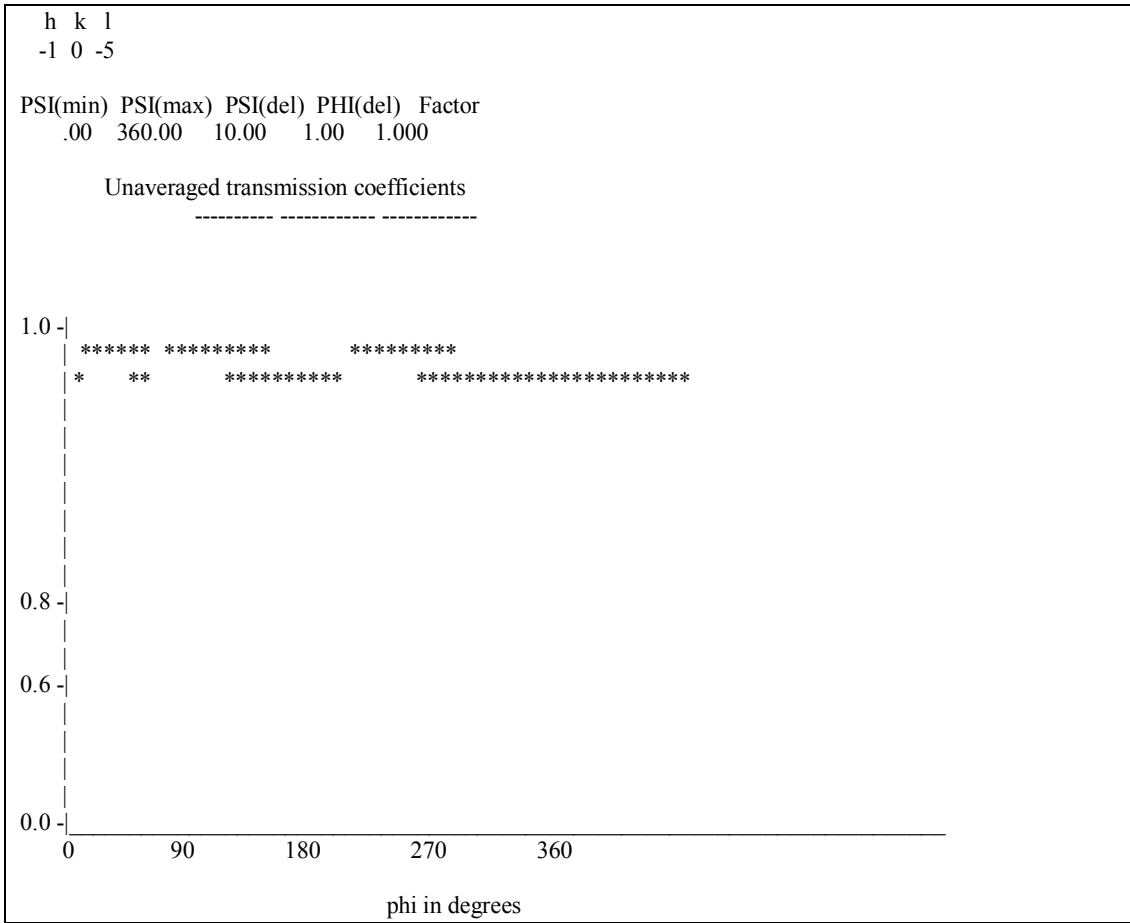
$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur.

3.2.1.2.6. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan $h = -1$, $k = 0$ ve $l = -5$ 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.

$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristalinin birim hücre parametreleri son düzeltmelerden sonra tekrar verilerek veri toplama işlemi bitirilmiştir.

**Çizelge 3.4. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄. 3H₂O Kristali İçin Soğurma Düzeltmesi
Basamağı**



3.2.1.2.7. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³):

a:	8.652	σa:	0.006
b:	11.052	σb:	0.012
c:	18.317	σc:	0.004
α:	87.605	σα:	0.008
β:	76.940	σβ:	0.002
γ:	83.591	σγ:	0.005
V(Hacim):	1530.40	σV:	0.52

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.

3.3. Sentezlenen [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O Tek Kristal Yapısının Çözümü ve Arıtımı

Sentezlenen [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O 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.

3.3.1. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O 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 2 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır.

Toplanan ham şiddet verilerini yapı çözümünde kullanabilmemiz için şiddet verileri üzerinde birtakım etkileri dikkate almamız gerektiğini Bölüm 2.6.'de bahsetmiştik.

Buna göre çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

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

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

Formül: [[Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O]

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık.Kesri
2 Fe	55,847	111,6940	0,1930
22 H	1,0079	22,1738	0,0418
18 C	12,011	216,1980	0,3735
2 N	14,0067	28,0134	0,0484
1 B	10,8110	10,8110	0,0186
4 F	18,9984	75,9936	0,1312
7 O	15,9994	111,9958	0,1935
		Toplam = 578,8954	Toplam =1.000 (% 100)

Bu durumda $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristali için

$$\mu = D \cdot \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = 4,2568 \text{ cm}^{-1}$$

bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır.

Bir başka bilgisayar programı olan texpas for 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 F^2 , σF^2 değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir.

İçeriği bölüm 2.8.1.'de açıklanmış olan 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 3.5.)

Çizelge 3.5. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL OMER1
CELL 0.71069 8.652 11.052 18.317 87.605 76.940 83.591
ZERR 2 0.006 0.012 0.0035 0.004 0.008 0.002 0.005
LATT 1
SFAC C FE N B F O H
UNIT 36 2 4 2 8 14 48
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

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

Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli ORTEP-III(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.

3.3.1.2 [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄.3H₂O 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 3.6.). Bölüm 2.8.1’de açıklanan komutlara ek olarak, yapı arıtımının bu basamağında kullanılan BOND komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, WGHT komutu; ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve son olarak da FVAR komutu; anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmaya yaramaktadır.

Çizelge 3.6. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL OMER1
CELL 0.71069 8.652 11.052 18.317 87.605 76.940 83.591
ZERR 2 0.006 0.012 0.0035 0.004 0.008 0.002 0.005
LATT 1
SFAC C FE N B F O H
UNIT 36 2 4 2 8 14 48
TEMP -50
L.S. 4
BOND
ANIS
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 1.32702
FE1 2 -0.360215 0.429326 0.175001 11.00000 0.02864
O1 6 0.278394 0.385261 0.587487 11.00000 0.03098
O2 6 -0.665584 0.419084 0.043468 11.00000 0.02911
N1 3 -0.405673 0.215431 -0.053568 11.00000 0.02794
O3 6 -0.070736 0.324413 0.248423 11.00000 0.03140
C1 1 -0.626823 0.074492 -0.226347 11.00000 0.02238
C2 1 -0.579128 0.192896 -0.106745 11.00000 0.02037
O4 6 -0.415208 0.314937 0.426175 11.00000 0.03672
N2 3 -0.508472 -0.027275 -0.283159 11.00000 0.02787
O5 6 -0.139226 0.397298 0.710585 11.00000 0.03561
C3 1 -0.283901 0.115804 -0.116895 11.00000 0.02687
C4 1 -0.714897 0.300597 -0.023615 11.00000 0.02470
O6 6 -0.863363 0.263675 -0.027004 11.00000 0.04634
C5 1 -0.336908 -0.004693 -0.228067 11.00000 0.03121
O7 6 -0.881242 0.138488 -0.409256 11.00000 0.04765
C6 1 -0.816032 0.050628 -0.313864 11.00000 0.03567
C7 1 0.254031 0.275459 0.218233 11.00000 0.01096
C8 1 0.366710 0.332194 0.296324 11.00000 0.00938
C9 1 0.566001 0.228661 0.357377 11.00000 0.02293
C10 1 0.447159 0.171413 0.293474 11.00000 0.02300
C11 1 0.083108 0.300343 0.114264 11.00000 0.01108
C12 1 0.315725 0.420887 0.322225 11.00000 0.01009
F1 5 -0.059769 0.632273 0.423338 11.00000 0.01608
B1 4 -0.074279 0.455041 0.250743 11.00000 0.06813
C13 1 0.433082 0.235825 0.171746 11.00000 0.06093
C14 1 0.430478 0.362799 0.308696 11.00000 0.06147
C15 1 0.398485 0.166850 0.099348 11.00000 0.07189
C16 1 0.394860 0.412181 0.376545 11.00000 0.07422
C17 1 0.357785 0.336939 0.314823 11.00000 0.07475
C18 1 0.359618 0.205074 0.187809 11.00000 0.07577
F2 5 0.500000 0.307898 0.250000 10.50000 0.03797
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 $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait elde edilen sonuç verileri, SONUÇ ve TARTIŞMA bölümünde açıklanmıştır.

3.4. Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristalin Fotoiletkenlik Ölçümü

Sentezlenen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin fotoiletkenlik ölçümünün gerçekleştirilmesi için, üretilen kristaller arasında en büyük boyuta sahip olan tek kristal seçilmiştir. Seçilen kristalin boyutları 2,05 mm x 1,2 mm x 0,5mm dir. Bu kristale ilk önce mikroskop altında (NİKON Stero Mikroskop x 40) gümüş pasta (EMS) ve incelticisi ile birlikte en uzun boyutu üzerinden kontak yapılmıştır. Karanlık akım değerini ölçebilmek için siyah bir kutu ile muhafaza edilen numune kristalden oluşan devreye koruma amaçlı 100M Ω 'luk direnç (etalon direnç) bağlanarak, 5V – 60V aralığında 5V kademelerle DC gerilim uygulanmıştır. Elde edilen değerler uygulanan elektrik alan (V/cm) ve ölçülen akım olarak kaydedilmiştir. İkinci aşamada, fotoakım değerlerini ölçmek için, aynı devredeki numune kristalin siyah koruması kaldırılarak bu sefer 100W'lık halojen lamba kaynağı ile aydınlatılmış ve uygulanan elektrik alan (V/cm) ve ölçülen akım olarak

kaydedilmiştir. Numune tek kristalin kontak yapılan boyutu 2,05 mm için uygulanan DC gerilim değerleri $E=V/d$ kullanılarak elektrik alana çevrilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında üretilen ve X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapıları çözümlenip arıtılan $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinine ait fotoiletkenlik ölçümleri ve dielektrik sabitinin ölçümlerine ait sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

4.1.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Tek Kristali Yapı Analizi Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözümlenip ve arıtılan $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.1.a, 4.1.b., ve Şekil 4.1.).

Çizelge 4.1.a. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:	$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kimyasal Formül Ağırlığı	:	498,791
Uzay Grubu	:	P(-1)
Bravais Örgü Tipi	:	Triklinik
Birim Hücre Parametreleri (Å ve °)	:	
a:	8.652	σ_a : 0.006
b:	11.052	σ_b : 0.012
c:	18.317	σ_c : 0.004
α :	87.605	σ_α : 0.008
β :	76.940	σ_β : 0.002
γ :	83.591	σ_γ : 0.005
V(Hacim):	1530.40	σ_V : 0.52
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	:	2

Çizelge 4.1.b. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄. 3H₂O Kristalinin Sonuç Verileri Devamı

Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	:	25
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	:	293 ⁰ K (20 ⁰ C)
Numune Kristalin Dış Yapısı	:	Diktörögenler Prizma
Numune Kristalin Rengi	:	Koyu turuncu
Numune Kristalin Boyutları (mm)	:	0,35 x 0,30 x 0,20
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı	:	4,2568
Numune Kristalin Düzeltme Tipi	:	PSI (Ψ)-Tarama
Veri Toplama Sıcaklığı	:	293 ⁰ K (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)
Standart Yansımalarındaki Bozunmalar (Bozunma Düzeltmesi Yapılmamıştır)	:	1. Yansıma : % - 1,21 2. Yansıma : % + 2,35 3. Yansıma : % - 2,21
Yansıma Sayısı (Toplam)	:	6523
Yansıma Sayısı (I > 2σI)	:	3217
Veri Toplama Programı	:	MSC / AFC Diffractometer
Control Software	:	
Kristal Yapı Çözüm Programı	:	SHELXS-97
Kristal Yapı Arıtım Programı	:	SHELXL-97
Kristal Yapı Grafik Programı	:	ORTEP-3 for Windows Ver. 1,08
Yapı Çözüm Metodu (İlk)	:	Doğrudan Yöntem
Yapı Çözüm Metodu (İkincil)	:	Elektron Yoğunluk Haritası
Yapı Çözüm Metodu (Hidrojenler)	:	Geometrik
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	:	121
R _{Tüm}	:	0,0982
R _{Büyük} (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	:	0,0392
R _{wTüm} (Ağırlıklı)	:	0,0856
R _{wBüyük} (I > 2σI Şartındaki Yansımalar için)	:	0,0298
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	:	1,026
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	:	0,713
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	:	- 0,685

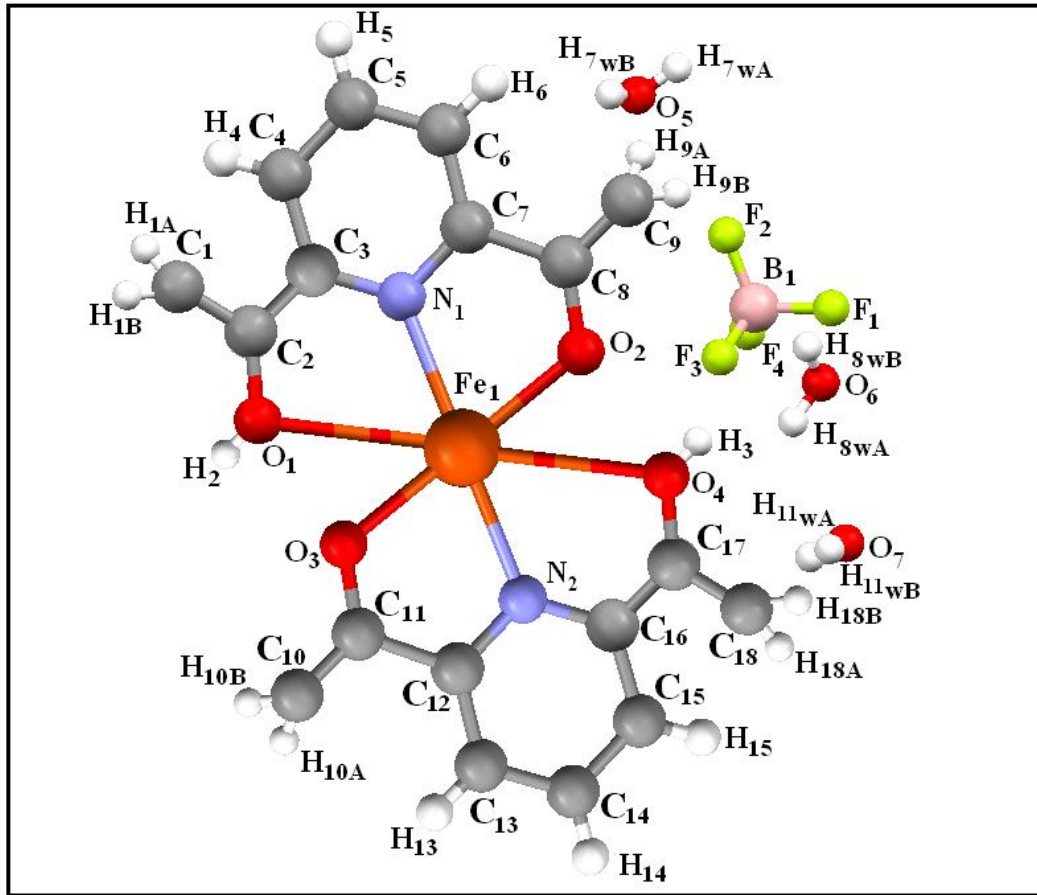
Çizelge 4.2 [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O Kristalindeki Seçilmiş

Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å)

Atom	Atom	Uzaklık (Å)
Fe1	O1	2,463(2)
Fe1	O2	2,121(3)
Fe1	O4	2,463(2)
Fe1	O3	2,121(3)
Fe1	N2	2,161(5)
Fe1	N1	2,161(5)
O1	C2	1,236(4)
O2	C8	1,260(5)
C1	C2	1,512(3)
C2	C3	1,500(3)
C3	C4	1,366(4)
C4	C5	1,385(5)
C5	C6	1,351(4)
C6	C7	1,380(2)
C7	C8	1,498(4)
C8	C9	1,508(6)
B1	F1	1,440(4)
B1	F2	1,440(4)
B1	F3	1,451(3)
B1	F4	1,451(3)
N1	C3	1,333(6)
N1	C7	1,326(4)

Çizelge 4.3. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalindeki Seçilmiş Atomlar Arası Bağ Açılı ve Standart Sapmaları($^\circ$)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı
N1	Fe1	O2	94,30 (2)
N1	Fe1	O1	91,12 (5)
N2	Fe1	O3	94,30 (2)
N2	Fe1	O4	91,12 (5)
O1	Fe1	O2	162,17 (2)
O3	Fe1	O4	162,17(2)



Şekil 4.1. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Yapısı

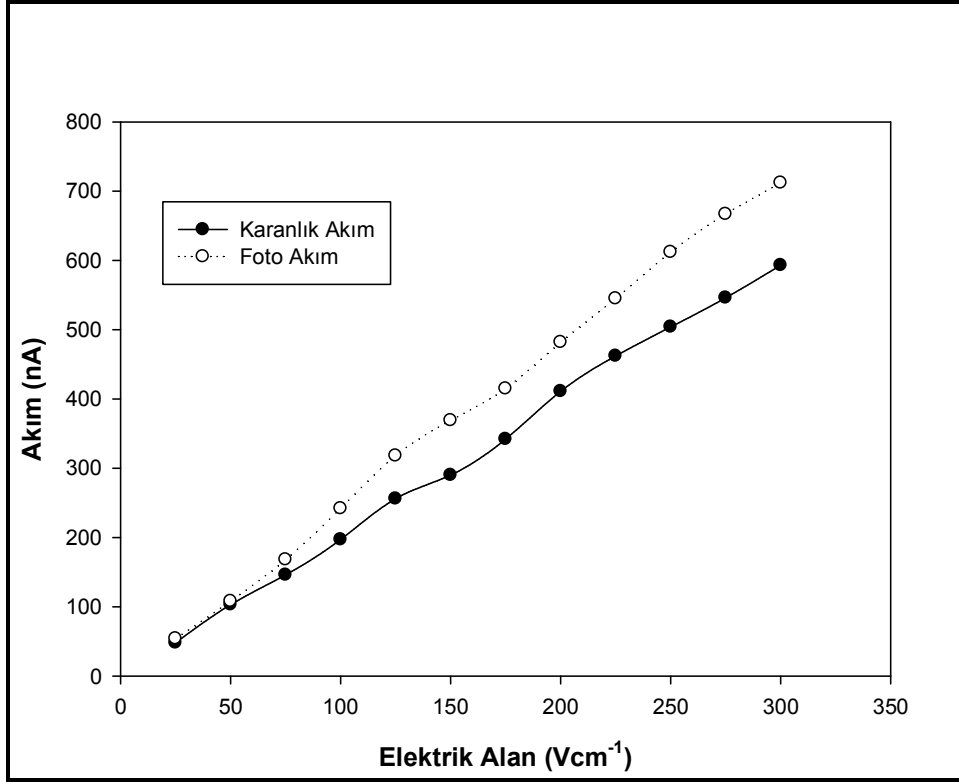
4.1.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Fotoiletkenlik Ölçüm Sonuçları

$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristaline ait yapılan fotoiletkenlik ölçümü sonrası elde edilen değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Çizelge 4.2.). Bu tablo hazırlanırken, uygulanan DC gerilim ve numune tek kristalin en uzun boyu kullanılarak Elektrik alan değeri hesaplanmıştır. Numune tek kristalin kontak yapılan boyutu 2,05 mm için uygulanan DC gerilim değerleri $E=V/d$ kullanılarak elektrik alana çevrilmiştir.

Çizelge 4.4. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristaline Ait Fotoiletkenlik Ölçümleri

Uygulanan DC Gerilim (Volt)	Elektrik Alan ($E=V/d$) $d=2,05\text{mm}$ (Volt/cm)	Karanlık Akım (nA)	Foto Akım (nA)
5	25	48	54
10	50	103	108
15	75	146	168
20	100	197	242
25	125	256	318
30	150	290	369
35	175	342	415
40	200	411	482
45	225	462	545
50	250	504	612
55	275	546	667
60	300	593	712

Bu değerler kullanılarak, $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait, karanlık akım ve foto akım grafikleri elde edilmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O Tek Kristaline Ait Karanlık Ve Foto Akım Grafiği

4.2. Tartışmalar

Bu tez çalışmasında kullanılan numune tek kristal [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O, literatür çalışması sonucu elde edilen sentez yöntemi ile üretilmiştir (30-34). Üretilen bu kristalin yapısı çözümlenmiş ve literatürde bulunan benzerleri ile karşılaştırılmıştır. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O tek kristaline ait fotoiletkenlik ölçümleri yapılmış ve incelenmiştir.

4.2.1. [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O Kristalinin Yapısı Üzerine Tartışmalar

Kristal yapı analizi sonrası, [Fe(C₉H₈NO₂)₂]BF₄·3H₂O kristali için elde edilen sonuçlar incelendiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

1. Fe (Demir) atomu, literatürde bulunan benzer yapılar gibi 6'lı koordinasyon yapısındadır.
2. Fe (Demir) atomunun etrafındaki O (Oksijen) ve N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ uzunluklarının, Fe – O için 2,121 (3) Å – 2,463 (2) Å aralığında ve Fe – N için ise 2,161 (4) Å dur ve literatürdeki benzer yapılarla uyum içerisindedir.(30-34)
3. Fe (Demir) atomunun etrafındaki O (Oksijen) ve N (Azot) atomlarıyla yaptığı bağ açıları $91,12 (5)^0 - 162,17 (2)^0$ aralığında değişmektedir ve literatürdeki diğer örneklerle uyum içerisindedir(30-34).
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. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristal yapısının çözülüp arıtılmasından sonra, yapıda 3 ayrı su molekülünün olduğu tespit edilmiştir. Bu su moleküllerinin kaynağı, reaksiyona sokulan Demir(II) tetrafloroborat hekzahidrat $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısından kaynaklanmaktadır.

4.2.2. $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Fotoiletkenlik Özelliği Üzerine Tartışmalar

$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tek kristalinin fotoiletkenlik ölçümleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan grafik incelendiğinde; uygulanan ışık sonrası numune tek kristalin akım iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Yani, elde ettiğimiz numune tek kristali geleneksel fotoiletken malzeme özelliği göstermektedir.

KAYNAKLAR

- (1) Sheldrick G. M., SHELXS-97 – Program for The Solution of Crystal Structures, Univ. Of Göttingen, Germany (1997).
- (2) Sheldrick G. M., SHELXL-97 – Program for The Refinement of Crystal Structures, Univ. Of Göttingen, Germany
- (3) Smith Willoughby ,Effect of light on selenium during the passage of an electric current , Nature 7, 303 (1873)
- (4) Gudden B. and Pohl R.,“Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung“, Volume 17, Number 1 / December, 1923
- (5) Gudden B. and Pohl R., “Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden“ Volume 2, Number 2 / April, 1920
- (6) Gudden B. and Pohl R.,”Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden”, Volume 2, Number 4 / August, 1920
- (7) Gudden B. and Pohl R., “Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit“, Volume 7, Number 1 /December, 1921
- (8) Stöckmen F., “Zeitschrift für Physik A Handrons and Nuclei, Negative Photoeffekte in Halbleitern“, Volume 143, Number 3, June 1955,
- (9) Kabak Mehmet, X Işınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi , Ankara.
- (10) Bragg W. L., The Structure of Some Crystals as indicated by Their Diffraction of Xrays
- (11) Von Laue M., Sitz. Math. Phys. Klasse Bayer. Akad. Wiss., 303 (1912)
- (12) NONIUS ENRAF, Diffractometer Control Software Release 5.1., Nonius Enraf, Delft., The Netherlands, 1993
- (13) Güven Kutalmış, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2005
- (14) Instruction Manual for Sealed X-ray Tubes, Manual No: ME 910BE8, Rigaku Corporation, Teksas, USA,2000
- (15) RIGAKU-AFC7S-MSC Diffractometer Control Software, Molecular Structure Corporation, Teksas, 1997
- (16) Bouman, J., and de Jong, W. F.,” Die Intensitäten der Punkte einer photographierten reziproken Netzebene, “ Physica, V,9, 817-832 (1938).

- (17) Azaroff L. V, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1968.
- (18) Cox, E.G., and Shaw, W. F. B. , “ Correction Factors in the Photographic Measurement of X-Ray Intensities in Crystal Analysis , “ Proc. Roy. Soc.,(A) 127, 71-88 (1930).
- (19) Woolfson M.M., Acta Cryst. , A26,167 (1970)
- (20) Jeffery, J.W. Methods in X-Ray Crystallography, Academic Press, London and New York, 1971.
- (21) Debye P., Verhand Deutschen Physik. Gesell., 15,678 (1913)
- (22) Waller I., Z Physik. , “ Debye-Waller Factor”, 17,398 (1923)
- (23) Willis B.T.M and Pryor A.W., Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge University Press. Cambridge, 1975.
- (24) Buerger M. J., X-ray Crystallography, Kreiger, 1960.
- (25) Texsan for Windows, Ver. 1,03 (c), Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1997.
- (26) Ladd M.F.C and Palmer R.A., Structural Determination By X-Ray Crystallography, Plenum, 1985
- (27) Richardson J.W. and Jacobson R.A., Patterson and Pattersons, edited by Glusker J.P., Patterson B.K. M. Rossi, I.U.Cr. and O.U.P. , Oxford, 1987.
- (28) Sheldrick G.M., Dauter Z., Wilson K.S., Hope H. and Sieker L.C., The Application of Direct Methods and Patterson Interpretation to High-Resolution Native Protein Data, Acta Cryst. D49,18 (1993).
- (29) Hauptman H. and Karle J., The Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal, ACA Monograph, No.3, Polycrystal Book Service, New York. 1953.
- (30) Hao Lu-Jiang and Liu Tian -Tian, College of Food and Biological Engineering, Poly [bis(μ^3 -pyridine-2-carboxylato) iron. Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, People's Republic of China..
- (31) Xia Guohua and Sun Zexi Institute of Applied Materials, Diaquabis(pyridine-2-carboxylato- μ^2 N,O) Iron, College of Resource & Economics, Nanchang, Jiangxi 330013, People's Republic of China.

- (32) Onggo Djulia, Mimin Aminah, Yamin Bohai M. and Weng Ng Seik. Bis[di-2-pyridyl(hydroxy) methanolato- μ^3 O,N,N]-Iron tetrafluoroborate trihydrate, Department of Chemistry, Institut Teknologi Bandung 40132, Indonesia.
- (33) Onggo Djulia, Martak Fatimah, Ismunandar, Yamin Bohari M. and Weng Ng.Seik, Hemi{tris(picolinic acid- \square^2 N,O) iron / tris(picolin-ato- \square^2 N,O) iron} hemi (tetrafluoroborate).
- (34) Liang Yong, Li Wei and Guo Bao-Jing, Tetraaquabis(pyridine-3-carboxylato- \square N) iron College of Life Sciences, South China Normal University Guangzhou 510631, People's Republic of China.
- (35) J.FARUGIA Louis, J.of. Appl.Cryst. , 30, 565 (1997)