

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, bazı bor bileşiklerinin alkoller ve organik asitler ile reaksiyonları sonucu yeni tek kristaller sentezlenmiş, bu kristaller X-Işınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verileri toplanarak incelenmiş ve bunların kristal yapılarının çözümü ve arıtımı yapılmıştır. Herbir tek kristal için elde edilme yöntemleri, bu kristallerin X-Işınları tek kristal difraktometresi ile veri toplama işlemleri açıklanmış ve herbir kristal için ayrı ayrı SHELXS-97⁽¹⁾ ve SHELXL-97⁽²⁾ bilgisayar programı kullanılarak, ölçüm sonrası toplanan şiddet verileriyle söz konusu kristallerin yapısı doğrudan yöntemler kullanılarak çözülmüş ve kristal yapıdaki atomların konum parametreleri ile ısısal parametreleri arıtılmıştır. Atomların birbirleriyle nasıl bir koordinasyona girdiği, bu koordinasyonun düzlemsel olup olmadığı, molekülün geometrisi, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları ve hidrojen bağları belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan tek kristaller, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü ve Kimya Bölümü laboratuvarlarında hazırlanmış ve tek kristal X-Işını kırınımı şiddet verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Laboratuvarında, RIGAKU AFC7-S tek kristal difraktometresi ile toplanmıştır.

Bu tez çalışması, Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen "***Bor Bileşiklerinin Amin, Amit ve Organik Asitlerle olan Reaksiyonları Sonucu Elde Edilen Tek Kristallerin X-Işınları Tek Kristal Difraktometresi ile İncelenmesi***" (Proje Kodu: 02/03.05.02) başlıklı proje paralelinde yürütülmüştür.

1.2. BOR ELEMENTİ

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal sembolü (B) olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir⁽³⁾. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Bor içeren, saf bornitrür (BN) bileşiği teknolojide elmasın sonra en sert bileşik olması ve kesici v.b. birçok kullanım alanı bulunmasından dolayı oldukça önemli bir maddedir⁽⁴⁾. Ayrıca çeşitli borazın bileşiklerinden çıkılarak elde edilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır⁽⁵⁻¹⁰⁾.

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genellikle ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır⁽³⁾.

Çizelge 1.1.' de bor elementinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan ve oksijene karşı afinitesi çok yüksek olan bir elementtir.

Çizelge 1. 1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri⁽¹¹⁾

Özellik	Değeri
Atom Ağırlığı	10,811 ± 0,005 veya 0,007
Ergime Noktası	2190 ± 20 °C
Kaynama Noktası	3360 °C
Isıl Genleşme katsayısı (25-1050 °C arası, 1°C için)	5 x 10 ⁶ – 7 x 10 ⁶
Knoop Sertliği	2100 – 2580 HK
Mohs Sertliği (Elmas = 15)	11
Vickers Sertliği	5000 HV

Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıf, fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir. Proton ve elektron sayısı 5, nötron sayısı 6 (diğer izotopunda 5), atom çapı 1.78 Å dır. Bor'un nükleon başına bağlanma enerjisi 6,9 MeV'dur. Bor 2,33 gr/cm³ yoğunluklu kristal ve 2,3 gr/cm³ yoğunluklu amorf olmak üzere iki şekilde bulunur⁽¹²⁾. Bor yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkartmaması gibi bir takım özelliklere sahip olması dolayısı ile katı yakıt hücresi olarak da kullanılmaktadır⁽¹³⁾.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik / hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijenle reaksiyona girerek bor oksit (B₂O₃), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrat (BN) ve titanyum diyorit (TiB₂) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir⁽¹⁴⁾.

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutlarındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristal bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit veya diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur⁽¹¹⁾. Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250'den fazla minerale bileşik halinde bulunmaktadır. Bor cevherinin yapısındaki kil bileşiklerinden arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen ürün, hamlar olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri kullanıma ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor olarak sunulmakta, fakat genel olarak rafine bor bileşiklerine dönüştürülerek kullanılabilir⁽¹⁵⁾.

Bor mineralleri de kendi aralarında alt bileşiklere ayrılarak sınıflandırılabilirler⁽⁴⁾;

1. Kristal suyu içeren boratlar,
2. Bileşik boratlar,
3. Borik asit,
4. Susuz boratlar,
5. Borofluoritler,
6. Borosilikat

Bor mineralleri bazı alanlarda ham olarak kullanıldıkları gibi, genel olarak rafine bor bileşiklerine uç ürünlere dönüştürüldükten sonra geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Cam endüstrisinden sabun ve deterjanlara, gübre ve tarımsal ilaçlardan aleve dayanıklı malzemelere, uçak ve roket

yakıtlarına, nükleer uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı olan bor ürünleri günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Bor ve ürünleri dünyada gelişmiş endüstri ve teknolojiye sahip ülkelerde 250 çeşide ulaşan uç ürünleri ile sanayinin temel girdisi durumundadır.

Bor elementi, cam sanayiinde, ısıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve darbelere karşı dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks olarak kullanılmaktadır. Pencere camı, şişe camı sanayisinde ise ender olarak kullanılır. Seramik sanayiinde; yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını arttırıp, yoğunluklarını ve doygunlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır. Temizlik sanayiinde; sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 arasında sodyum perborat katılır. Yanmayı önleyici maddelerde; borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Tarım sanayiinde; bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre üretiminde, borik asit ve boraksın bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında ve istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır. Metal ürünlerinde Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise, kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak, çeliğin sertliğinin arttırılmasında ise ferrobör kullanılır. Ahşaplarda ise; malzemelerin

kullanım sürelerinin uzatılması için, borik asit ve borakstan elde edilen % 30 luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir

Özellikle uçak ve uzay sanayilerine yönelik ağırlıklı olarak ABD, Avrupa, Rusya ve Japonya'da yapılmakta olan araştırma ve uygulamalar dikkat çekicidir. Bu araştırmalar daha çok yapı elemanları ve yakıtlara yöneliktir. Son yıllarda, uçaklarda pentaboran ve etil boran olarak isimlendirilen bor katkılı yakıt kullanılarak uçakların hem hızları hemde uçuş mesafeleri arttırılmıştır. Aerodinamikteki gelişmeler, yüksek hız kanat uygulamaları, yüksek ısıya dayanımlı gövde, düşük ağırlık – yüksek kapasite ve benzeri uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım ve geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayiinde kompozit malzeme kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Radarlarda görünmezliği sağlamak amacıyla geliştirilen bazı füzelerde ve uçaklarda yapı elemanları ağırlıklı olarak bor katkılı kompozitlerden yapılmaktadır⁽¹⁶⁾.

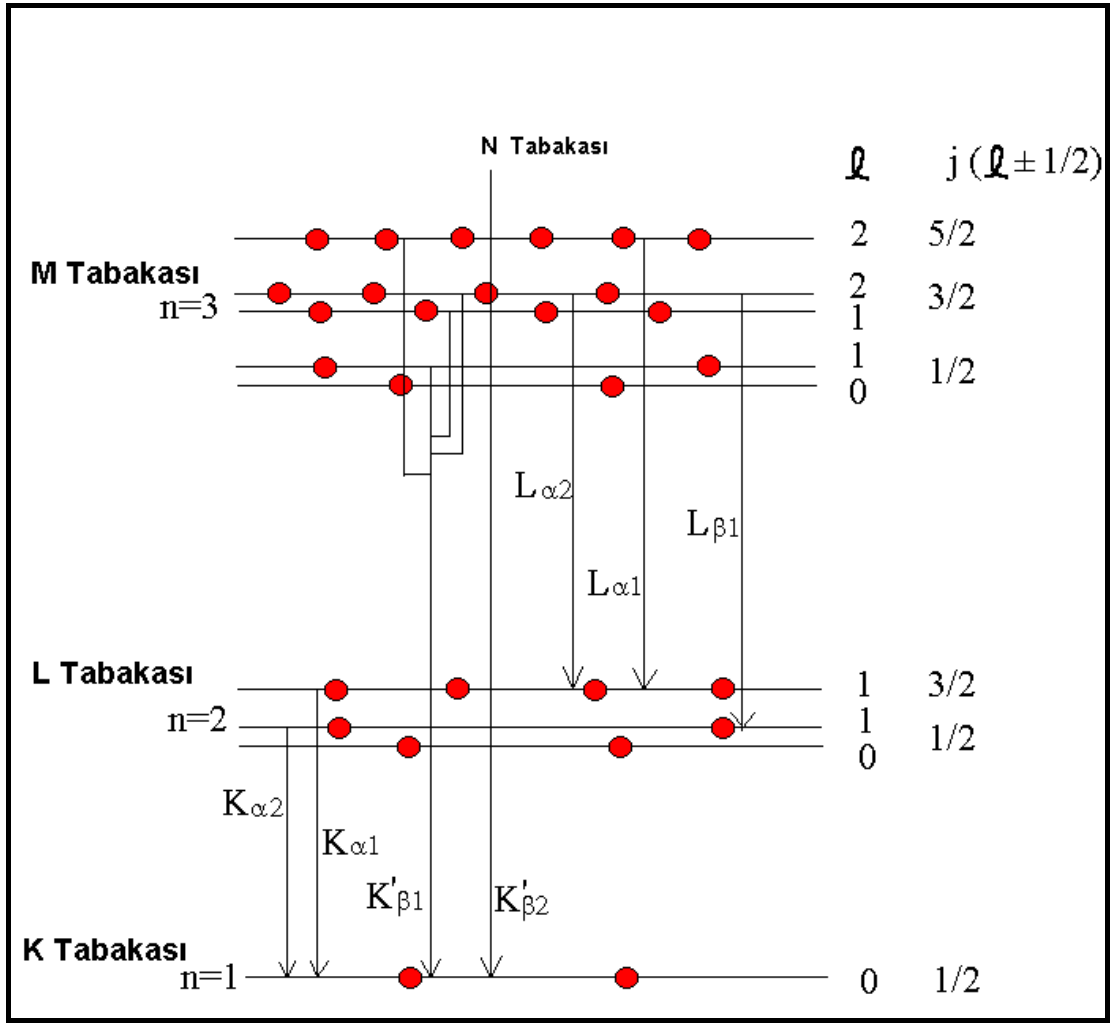
Bu denli büyük bir öneme sahip olan bu mineralin dünyadaki üretimine iki ülke hakimdir. Dünya rezervinin %63'üne Türkiye, %10'una ise ABD sahiptir. Türkiye tek başına dünyanın 200 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek bir potansiyele sahiptir. Türkiye'de bor üretimini ETİ HOLDİNG, ABD'de ise USBORAX şirketi gerçekleştirmektedir. Dünya çapında üretimin %31'i ETİ HOLDİNG'e, %37'si ise USBORAX'a aittir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. X-IŞINLARI

2.1.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi

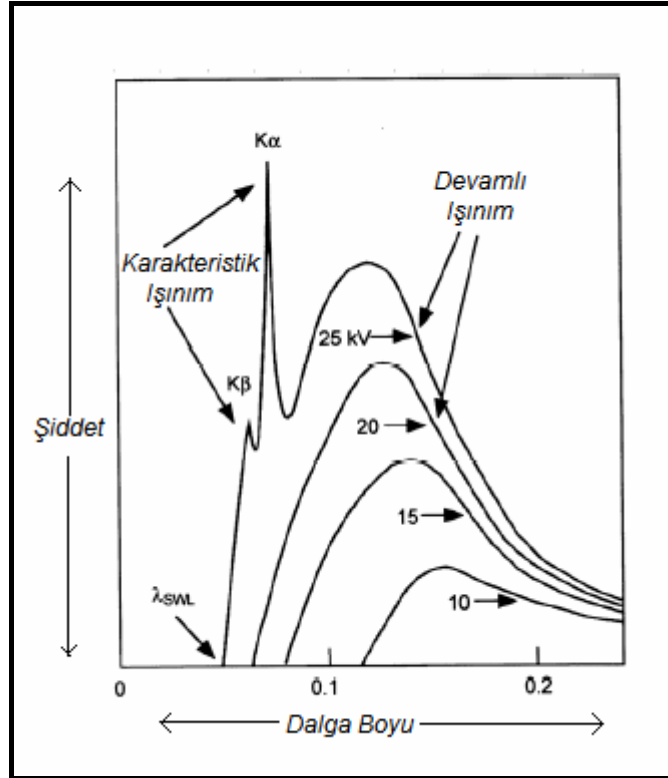
Havası boşaltılmış X-Işınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hıza ulaşırlar. Bu hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında, hedefin türüne göre (Mo, Fe, Cu, Cr, vs.) hedefi oluşturan atomların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



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

2.1.2. X-Işınlarının Özellikleri

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



Şekil 2.2. Karakteristik Çizgiler (Mo Kaynak)

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

spektrumunu oluşturur. Daha uzun dalgaboylu 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;

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

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

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

olarak bilinir.

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

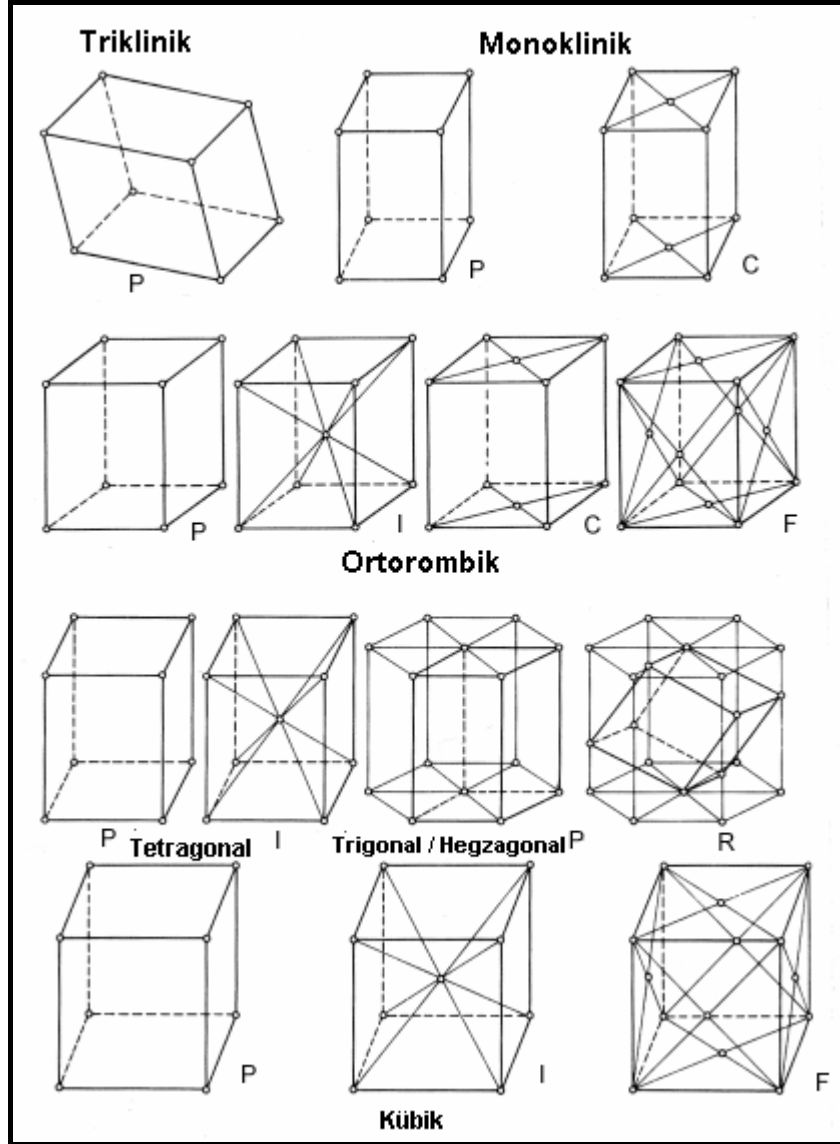
2.2. X-IŞINLARI VE TEK KRİSTALLER

2.2.1. Kristal Nedir ?

İdeal olarak bir "kristal" kendisini üç boyutta tekrar eden atom veya atom gruplarının düzenlenişine veya düzenli yansıma deseni veren bir malzemeye denir. Bu atom grubuna "yapı birimi" ya da "baz" denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez tekrarlayamaz. Sınırlı bir sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi durur. Çok küçük (*X-Işınları kırınımını aşırı etkilemeyecek kadar*) deformasyonlar göz önüne alınmazsa ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale "*Tek Kristal*" denir. Bütün bir tek kristal içerisinde bazların diziliş düzeni (yani iç simetri) bozulmadan devam eder. Tek kristallerin düzensiz yığılımı ile elde edilen katı maddeye "Poli-Kristal" yapıllı madde denir. Bir tek kristali veya poli kristali öğüterek elde edilen kristale "Toz Kristal" denir⁽¹⁷⁾. Kristalin toz veya tek kristal olması ölçüm yöntemlerini de değiştirir. Ölçüm yöntemlerinin bazıları bölüm 2.3.2'de detaylı olarak açıklanmıştır.

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

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



Şekil 2.3. Bravais Örgüleri

2.2.3. Kırınım Olayı

2.2.3.1. Bragg Yasası

Bir X-Işınları veya uygun hızda parçacık demeti bir kristal üzerine düşünce atomlar tarafından her doğrultuda saçılmaya uğratılırlar. Saçılan ışıklardan dalgaboyu değişmemiş olanlar kırınım yoluyla girişim olayını meydana getirirler.

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

- Ancak optik yansıma yasasına uyan doğrultuda girişim olabilir,
- Ardarda iki tabakadan gelen X-Işınlarının maksimum genlikli bir girişim meydana getirebilmeleri için bunların yol farkının, demetin dalgaboyunun tam katı olması gerekir⁽¹⁸⁾ (Şekil 2.4.).

Bunların yardımı ile, ikinci kuralı kullanarak;

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

olması gerekir.

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

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

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

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

Bulduğumuz bu değerleri yerlerine koyacak olursak;

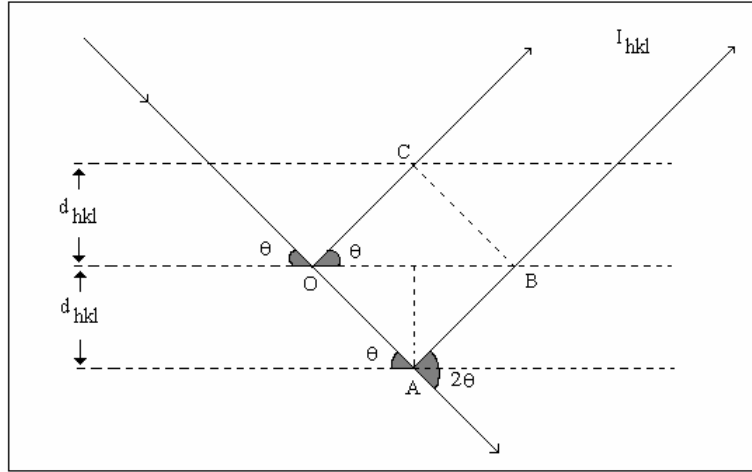
$$\frac{d_{hkl}}{\sin \theta} + \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} - \frac{2d_{hkl}}{\tan \theta} \cos \theta = n\lambda$$

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

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

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

bulunur.



Şekil 2.4. Bragg Yasası

Bu bağıntı Bragg tarafından şekillendirilmiş olup *Bragg Yasası*⁽¹⁸⁾ olarak bilinmektedir. Bu bağıntı kırınımın olabilmesi için gerekli olan esas şartı ifade eder. Bu formülde “n” yansımanın mertebesidir. Sinθ 'nın 1 den büyük olmaması şartı ile uyuşan herhangi bir tam değer alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkı dalgaboyu sayısına eşittir. Düzlemler arası uzaklık d_{hkl} ve ışının dalgaboyu 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 dalgaboylarında ışınım gerekmektedir.

2.2.3. Ters Örgü

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ örgü öteleme vektörleri ile belirlenmiş bir normal 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 örgüde kenar uzunlukları 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. Aynı uzaklığı ters örgü uzayında tanımlayacak olursak, ters örgünün 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 yönelmesini ve aralarındaki uzaklığı gösterir. Bu yüzden yukarıda tanımlandığı şekilde kristal örgüye karşılık gelen bir ters örgü kullanarak kristali kolayca basit bir çizimde 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 $\frac{\vec{a}}{h}$ de keser ve bunların uzunlukları

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

$\frac{\vec{a}}{h}$ vektörü ile $\frac{\vec{r}_{hkl}^*}{|\vec{r}_{hkl}^*|}$ birim vektörü skaler olarak çarpılarak yapılabilir;

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{r}_{hkl}^*}{|\vec{r}_{hkl}^*|} = \frac{1}{|\vec{r}_{hkl}^*|}$$

Şimdi kırınımın ne şekilde oluştuğunu görelim. Birbirinden \vec{r} 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 'ya eşit 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 \vec{S}_0 vektörü ile, kırınıma uğrayan ışınımınki de \vec{S} vektörü ile belirlenirse,

$$\theta = \frac{\vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) 2\pi}{\lambda}$$

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

Şimdi \vec{S} ve \vec{S}_0 vektörleri yansıtma düzlemi ile eşit açılar yapacak şekilde olsun. \vec{S} ve \vec{S}_0 vektörü, yansıtma düzlemini ters örgüde temsil eden \vec{r}_{hkl}^* vektörüne paralel olur. Bragg Yasası'nı veya yansıma olayını bu vektörlerle açıklamak mümkündür. \vec{S} ve \vec{S}_0 doğrultusunda ve $1/\lambda$ boyunda iki vektör düşünelim. $(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$ vektörü başlangıçtan hkl 'ye giden vektör ise

(hkl) düzleminde yansıma için gerekli şart sağlanmış olacaktır.

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

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

olur ve θ ile birlikte düşünülürse,

$$\begin{aligned}\theta &= 2\pi(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \cdot (\vec{h}^* a + \vec{k}^* b + \vec{l}^* c) \\ \theta &= 2\pi(hu + kv + lw)\end{aligned}$$

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

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

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

veya

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

olacaktır.

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

ve

$$|\vec{r}^*| = 1 / d_{hkl}$$

olduğundan,

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

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

$$\frac{\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda} = a \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

ve buradan da;

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda$$

olarak bulabiliriz. \vec{b} ve \vec{c} eksenleri için de benzer şekilde yazabileceğimiz bu eşitlikler *Laue Denklemleri* veya *Laue Kırınım Koşulları* olarak bilinirler⁽¹⁹⁾.

2.3. KIRINIM YÖNTEMLERİ ve TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİ

2.3.1. X-Işını Kırınım Verilerinin Toplanması

X-ışını kırınım şiddetleri, bilgisayarla kontrol edilen, kısa sürede ölçüm alınabilen ve çok duyarlı ölçüm 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-ışını 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-ışını kırınımına uğratılır. Sayaç 2θ konumuna hareket ederse, kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir. X-ışını kırınımı şiddeti yapı faktörüne bağlı olarak,

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

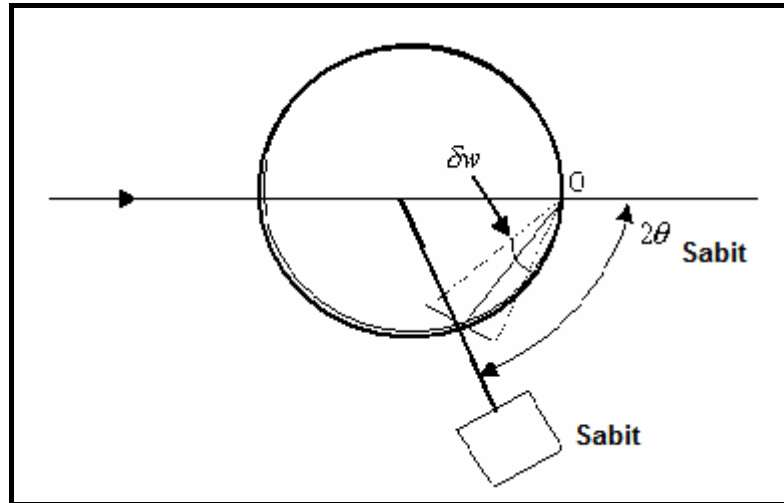
şeklinde verilebilir. Şiddet verileri üzerinde gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra, yapı faktörleri elde edilmektedir. Yapı faktörleri ise atomik saçılma faktörleri cinsinden yazılabilmektedir.

2.3.2. Difraktometre Yöntemi

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır:

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

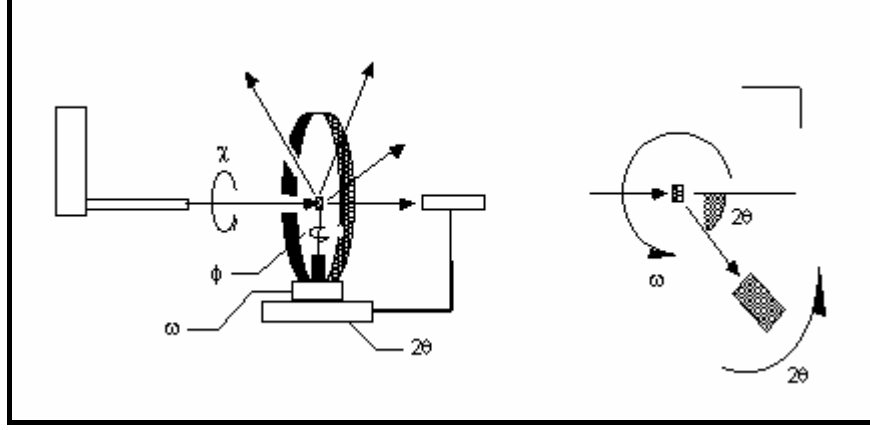
ii- Dönen kristal-duran sayaç yöntemi (ω -taraması): Kristal difraktometrenin ω -ekseni etrafında yansıma konumundan geçirilirken, yansıyan demetler 2θ konumundaki duran sayaçla sayılır(Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. 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 bağı olarak dönen sayaç da, 2θ konumundaki yansımaları sayar(Şekil 2.6.).



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

Tek kristal difraktometreleri iki ayrı tür geometriye sahiptirler ve Euler ve Kappa geometrisi olarak bilinirler⁽¹⁹⁾.

2.3.2.1. 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.

2.3.2.2. 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 eksenini üzerindedir. κ bloğu, ω bloğunun taşıdığı κ eksenini etrafında döndürülebilir. ω eksenini ile κ eksenini 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⁽²¹⁾.

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

2.3.3. Tek Kristal Difraktometresi (RIGAKU AFC7S)

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



Şekil 2.7. RIGAKU AFC7S Tek Kristal Difraktometresi

2.3.3.1. Dört-Eksenli Gonyometre

Bu bölümde bahsi geçen dört eksen; 2θ , ω , ϕ ve χ eksenleridir. Gonyometre koordinat sistemi sağ-el kuralına dayalıdır ve buna göre, Y eksenine gelen X-ışını doğrultusunu, Z eksenine dikey doğrultuyu X eksenine ise 2θ doğrultusunu göstermektedir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Dört Eksenli Gonyometre

2.3.3.2. X-Işınları Tüpü

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



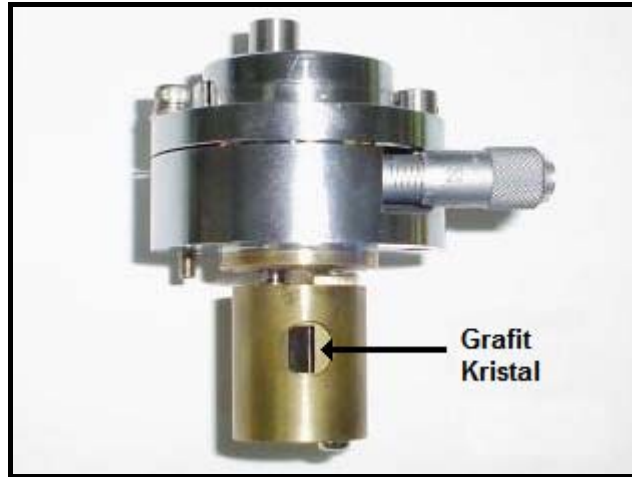
Şekil 2.9. X-Işınları Tüpü (Toshiba)

2.3.3.3. Monokromatör /Toplayıcı-Odaklayıcı

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

ıkacaktır. Elde edilen birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin standart sapmaları büyük çıkacaktır.

Pek çok durumda, X-ışınları kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalgaboylu (monokromatik) olan ışımaya ihtiyaç duyar. Belirli bir gerilimin üzerinde alıştırılan X-ışınları tüpü, yalnız kuvvetli K_{α} çizgisini değil aynı zamanda K_{β} çizgisini ve sürekli spektrumu da içerir ve bu istenmeyen bir durumdur. Bir kırınım deneyinde kullanılacak en yalın ışınım, kendisi kırınıma uğramış ışınımıdır, ve tümü ile tek dalgaboyludur. Bir tek kristal bir X-ışını tüpünün verdiği genel ışımının kuvvetli K_{α} ışımmasını yansıtacak şekilde konulur ve bu yansıyan demet X-ışınları kırınımında gelen demet olarak kullanılırsa sürekli spektrum ve K_{β} ışımları monokromatör aracılığı ile soğurulur. Böylece ayrı bir kristalle tek dalgaboylu ışınım elde edilmiş olur. Bu düzeneğin bulunduğu bölüm monokromatrdr (şekil 2.10).



şekil 2.10. Monokromatör ve Grafit Kristali

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

Monokromatörden ıkan X-Işınları, Şekil 2.11 ' de gösterilen toplayıcı-odaklayıcı ile belirli çaplarda inceltilerek toplanır. Toplayıcı-odaklayıcının görevi monokromatörden çıkan X-Işınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Test kristalinin Şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S difraktometresinde; 0,3 mm, 0,5 mm, 0,7 mm ve 1,0 mm çaplarında dört değişik toplayıcı mevcuttur. Toplayıcı seçilirken, numune kristalin boyutlarından en büyüğü baz alınarak, en az % 20 daha fazla büyüklükteki toplayıcı seçilmelidir. Bunun amacı, numune kristalin, gelen X-Işınları demeti içerisinde tamamen kalmasıdır.



Şekil 2.11. Toplayıcı-Odaklayıcı

2.3.3.4. Optik Ayar - Merkezlendirme

 rnek, kristal gonyometre başlığına yerleştirilir (Şekil 2.12). Gelen X-Işınının başlığın ucundaki kristale tam olarak düşmesi için başlık oynar Őekildedir.  rnek test kristalinin Şiddet verilerinin toplandığı Rigaku AFC7-S

difraktometresinde kullanılan başlığın özellikleri aşağıdaki çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.12. Gonyometre Başlığı

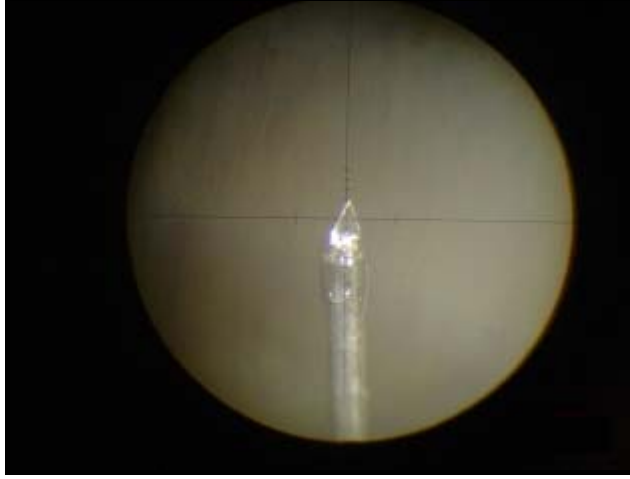
Çizelge 2.1. Örnek Başlığının Özellikleri.

Ayarlar	IUCR (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 2.13). Büyüteçin baş kısmında odaklayıcı hedefi gösteren skalalar vardır. Kristalin konumunun dürbün ile ayarı yapılırken, dürbün içerisindeki "+" işaretinin kristalin dödürülmesi esnasında daima kristalin merkezinde olmalıdır ve bu işaret X-ışınının örnek kristal üzerine düşeceği noktayı göstermektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.13. Optik Ayar (Merkezlendirici)



Şekil 2.14. Optik Ayardan Kristalin Görünümü

2.3.3.5. Sayaç

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

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

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

2.4.1. Örnek Kristalin Ölçüme Hazırlanması

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

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. Bunun için önceden hazırlanmış kapiler tüp içerisine kolayca yerleşebilecek büyüklükte kristal seçilir ve tüpün içerisine kristale zarar vermeden yerleştirilir. Kapiler tüpe örnek kristali yerleştirdikten sonra, tüpün iki ucu dikkatli bir biçimde yakılarak kapatılır ve hava ile teması kesilir. Kapiler tüp gonyometre başlığına yerleştirilerek ölçüme hazır hale getirilir.

Kristal hava ile bozulmuyor ise, gerekli koşullara (şeklinin simetrik olması, yzeylerin pürüzsüz olması, tek kristal özelliği taşıması, ikizlenme olmaması vb.) uygun olarak seçilen kristal, ince cam çubuğun ucuna yapıştırılır(Şekil 2.15). Yapıştırma işleminde, kristal ile tepkimeye girmeyecek bir yapıştırıcı ile yapılır. Bazı çalışmalarda kristalin yapıştırıcı tarafından bozulması sebebi ile az yoğunluktaki yağ ile inceltiilmiş 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.



Şekil 2.15. Yapıştırılmış Örnek Kristal

Uygun bir süre cam çubuk üzerine yapıştırılan kristal bekletilir ve daha sonra kristal, gonyometre başlığına takılır. Gelen X-ışını 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 merkezleştirilmesi denir. Örnek kristalin merkezlenme işlemi, ileri aşamadaki işlemlerin gidişatını etkilediği için büyük önem taşımaktadır (Euler geometrisine sahip olan difraktometrelerde örnek kristal tam merkezde ve hareketsiz olmalıdır).

2.4.2. Ölçüm Öncesi Cihaz Üzerindeki Ayarlamalar

Ölçüme hazırlanan örnek kristalin hem dış (fiziki) yapısı hem de iç yapısına (tahmin edilen) bağlı olarak, ölçüm öncesinde X-Işınları difraktometre 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. Soğurma şiddette belirli oranda azalmaya sebep olmaktadır. Bunu bir eşitlik ile göstermek istersek;

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

ile verilmiş olup,

I : Madde içerisinden geçtikten sonraki X-Işınının şiddetini,

I_0 : Gelen X-Işınının şiddetini,

x : X-Işınının madde içerisinde izlediği yol miktarını,

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

2.4.3. Tek Kristalin Birim Hücre Parametrelerinin Belirlenmesi

Örnek kristalin ölçüm parametreleri birim hücrenin belirlenmesi, yönelim matrisinin bulunması ve veri toplama işlemlerinin nasıl yapılacağını belirten parametrelerdir. Veri toplama işlemi RIGAKU – MSC (Molecular Structure Corporation) CTR⁽²³⁾ programı yardımı ile yapılmaktadır. Bu parametrelerden önemlileri kısaca aşağıda verilmiştir.

2.4.3.1. Tarama Açılı ve Limit Değerleri

Dört-Eksenli Euler geometrisine sahip difraktometreler için bu açılar sırasıyla 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.

Yansıma tarama çeşidine göre verilen açı limitleri, veri toplamanın gidişatını göre 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.

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

2.4.3.2. Veri Toplama Hızı

Veri toplama hızı önemli parametrelerden birisidir. Hız olarak tanımladığımız büyüklük, örnek kristalinin belirlenen (hkl) düzleminde durma süresini gösterir. Kristal üzerine gönderilen X-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. Ölçüm uygun hızda yapılmaz ise, toplanan verilerdeki

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

2.4.3.3. 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 arttırır.

2.4.3.4. Maksimum Şiddet Tarama Sayısı

Kristalin, birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin belirlenmesinde kullanılacak olan bu değer, verilen tarama açısı aralıklarında kaç adet maksimum şiddet bulunmasını göstermektedir. Burada belirtilecek adet kadar 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.

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

2.4.4. Veri Toplama İşlemi Basamakları

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

2.4.4.1. Tarama (SEARCH)

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

Ölçüm öncesi belirlenen ω (omega), 2θ (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.

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

Çizelge 2.2. Tarama Basamağı

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

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

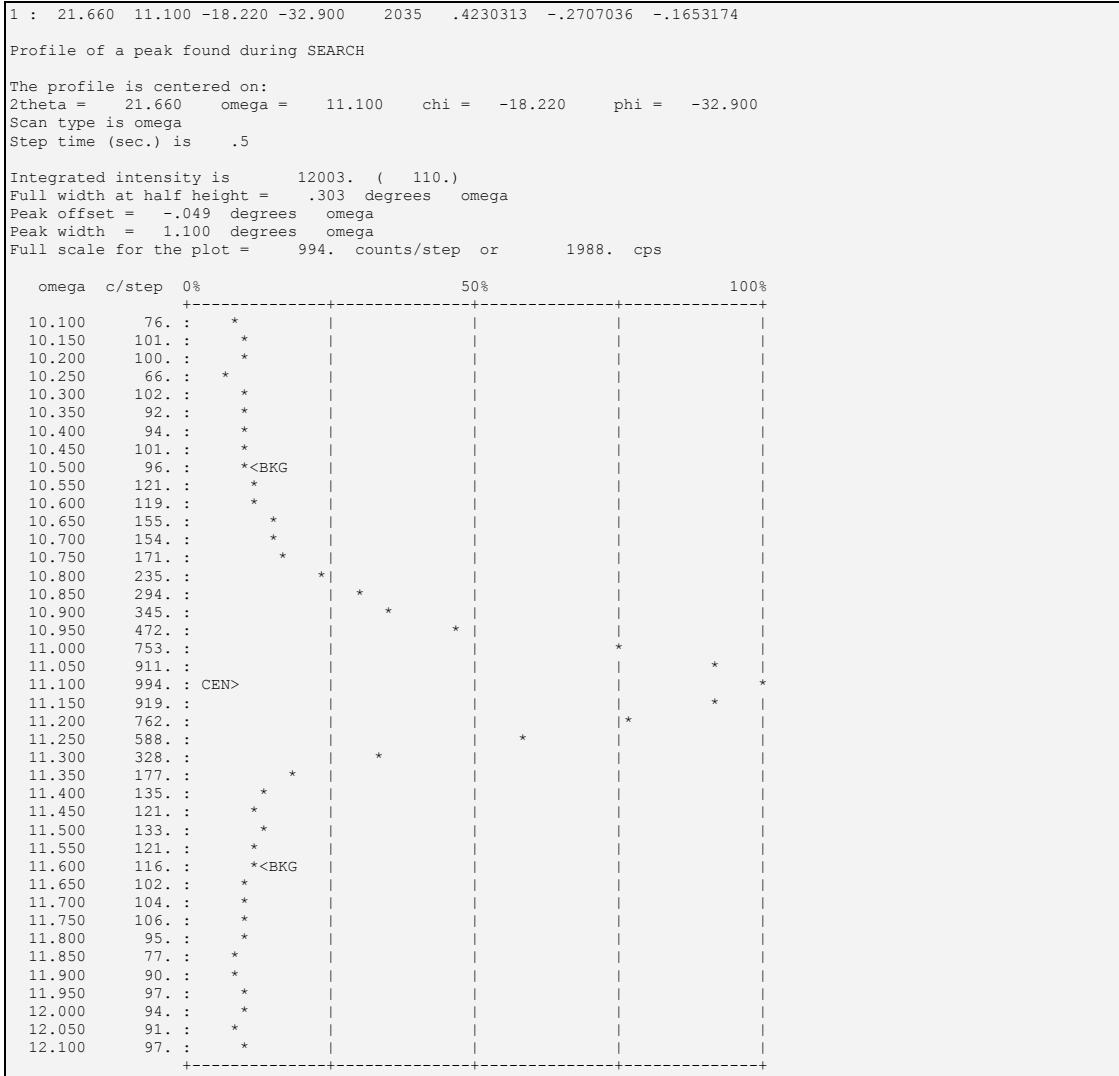
Search limits:  2-theta  22.00  to  44.00
                 chi    -20.00  to  70.00
                 phi    -90.00  to  90.00

ZIGZAG search will be used
```

Maksimum şiddet tarama adedi, çizelge 2.2'de görüldüğü gibi 25'dir. Yani 25 adet yansıma, verilen Tarama açıları aralıklarında (Search Limits) birim hücre parametrelerinin ve yönelim matrisinin bulunmasında kullanılacak. Son satırda yazılı olan " ZIGZAG search will be used" tarama yöntemini göstermektedir. Bu yöntemde, belirtilen 2θ açısı aralığının alt ve üst sınırlarından değerler alınarak işlem yapılmaktadır.

Bulunan ilk maksimum şiddetin parametreleri çizelge 2.3'de verilmektedir. Soldan sağa doğru sırasıyla, şiddet numarasını, 2θ değerini, ω değerini, χ değerini, ϕ değerini, eğrinin (peak) merkezindeki şiddetinin saniye başına sayısını (şiddet değerini), yansımanın geldiği düzlemin difraktometreye göre x konumunu, y konumunu ve z konumunu göstermektedir.

Çizelge 2.3. Tarama Basamağı (Devam)



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

Çizelge 2.4. Tarama Basamağı (Devam)

```
Intermediate search list indexing...

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

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

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

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

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

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

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

Çizelge 2.5. Tarama Basamağı (Devam)

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

Average reflection intensity is 3989 counts

Tarama basamağı, daha önceden belirtilen, Maksimum Şiddet Tarama sayısı kadar şiddet bulduktan sonra (veya bazı durumlarda verilen 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 artırır.) tarama açıları limitlerine ulaştığında sona erer (Çizelge 2.5).

2.4.4.2. İndis (INDEX)

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

dahil edilir. Sonuçta yeni yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri standart hataları ile birlikte yazılır (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. İndeks Basamağı

```

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

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

Last updated: 1 Jul 93

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

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

1 : 10.12  -3.08  1.01
2 : 10.13  -3.09  .01
3 : 11.15  -3.10  -1.00
4 : 10.14  -3.11  -2.00
5 : 2.93   10.16  .02
6 : 1.93   9.14   -0.99
7 : 1.92   10.16  -0.98
8 : .91    10.17  -0.98
9 : -0.96  -2.07  -5.04
10 : 11.13  -2.08  1.01
11 : 10.11  -2.07  2.02
12 : 9.11   -2.07  2.02
13 : 9.10   -2.06  3.02
14 : 1.92   8.15  2.04
15 : 2.93   8.14  2.04
16 : 3.96   9.13  -0.98
17 : 1.93   7.13  3.04
18 : 2.93   8.14  3.04
19 : 6.07   -2.05  4.02
20 : 7.08   -2.05  4.02
21 : 8.09   -2.06  3.02
22 : -2.00  -.02   -5.03
23 : .02    -.02   -5.03
24 : 2.04   -0.3  -5.03
25 : 6.07   -0.5  -4.02

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

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

```

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

Çizelge 2.7. İndeks Basamağı (Devam)

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

2.4.4.3. Birim Hücre İndirgenmesi (DELAUNAY – Unit Cell Reduction)

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

dönüştürülmüş yansıma indisleri, dönüştürülmüş birim hücre parametreleri ve yeni yönelim matrisi yer alır (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8. Birim Hücre İndirgenme Basamağı

```

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

Delaunay reduction by TRACER-II.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

```

2.4.4.4. Laue Simetri Hesaplama (LAUE)

Bu basamakta, birim hücrenin metrik simetrisinden 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.

2.4.4.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri 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 yansımadır¹. 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 seçilirler (Çizelge 2.9).

¹ Standart Yansımaların veri toplamadaki fonksiyonu Veri Toplama Basamağında anlatılacaktır.

Çizelge 2.9. Limitler-Veri Toplama Parametreleri Basamağı

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

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

Standards are:

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

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

Shell # 1: 2-theta limits    4.00  40.00 # reflections    3620
            d-space         10.1825 1.0390

Shell # 2: 2-theta limits    40.00  45.00 # reflections    1391
            d-space         1.0390  .9286

Shell # 3: 2-theta limits    45.00  50.00 # reflections    1698
            d-space         .9286  .8409

Shell # 4: 2-theta limits    50.00  55.00 # reflections    1976
            d-space         .8409  .7696

Total number of reflections to collect is 8685
```

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

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

2.4.4.7. Parametre Listesi (OUT – Parameter Listing)

Bu aşamada, veri toplama öncesi elde edilen deneysel ve diğer parametrelerin tamamı listelenmektedir. Bu parametrelerden bir kısmı, daha önceden belirlenen ve sadece bilgi vermek amacıyla tekrar yazılmıştır.

Bunlar; kristalin rengi, dış fiziki yapısı (morfolojisi), yerleştirilme biçimi, kimyasal kapalı formülü ve ortamın sıcaklığıdır (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10. Parametre Listesi

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

*****

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

Project title: tz49b

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

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

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

Çizelge 2.11. Parametre Listesi (Devam)

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

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

Dalgaboyu, attenuator faktörü ve monokromatörün 2θ açısı, veri toplama tipi, ve veri toplama hızı değerleri de belirtilir(Çizelge 2.12).

Çizelge 2.12. Parametre Listesi (Devam)

```
Wavelength = .710730
Attenuator Factors (0-3) = 1.000 8.210 8.210 8.210
Monochromator angle (2-theta) = 12.10

Data collected with 2theta-omega scans (no profile)
Data collection speed = 4.000 degrees/minute
```

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

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

Çizelge 2.13. Parametre Listesi (Devam)

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

Numune kristalden 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 (Çizelge 2.14).

Çizelge 2.14. Parametre Listesi (Devam)

```
Standards:
Frequency of measurement = 150
Number of standards = 3

      H   K   L
1 :  -2  -9  -2
2 :  -2  -2   8
3 :   0 -10  -3
```

Yukarıda belirtilen ölçüm frekansı sonrası (burada 150 yansımada standart ölçümler tekrar edilir), tekrar ölçülen standart yansımalarındaki açılal (konum) değışmeleri belirli değerlerin üzerinde ise, numune kristalin konumunda kayma olduğunu veya kristalin bozulmaya başladığını anlayabiliriz. Herhangibir kayma sözkonusu ise, yeniden yönlendirilmesi (reorientation) gerekmektedir (Çizelge 2.15).

Çizelge 2.15. Parametre Listesi (Devam)

```
Reorientation if error greater than tolerance

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

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

2.4.4.8. Veri Toplama (COLLECT – Data Collection)

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

(F), Yapı Genliğinin Standart Sapmasını ($\sigma(F)$), Attenuator 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 Açısı Değerini, ω Açısı Değerini, χ Açısı Değerini, ϕ Açısı Değerini, Veri Toplama Hızını (ω^0 /dakika), Şiddetin Ölçüm Süresini (x 100 saniye), Arka Plan ölçüm Süresini (x 100 saniye) ve Basamak Sayısını göstermektedir.

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

Çizelge 2.16. Veri Toplama Basamağı

```

*****
      CCC      OO      L      L      EEEE      CCC      TTTTT
      C      O      O      L      L      E      C      T
      C      O      O      L      L      EEE      C      T
      C      O      O      L      L      E      C      T
      CCC      OO      LLLL      LLLL      EEEE      CCC      T

*****
A new data file has been created

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

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

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

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

```

Bunların 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 yönlendirilecektir (Çizelge 2.16).

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

Çizelge 2.17. Veri Toplama Basamağı (Devam)

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

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

Çizelge 2.18. Veri Toplama Basamağı (Devam)

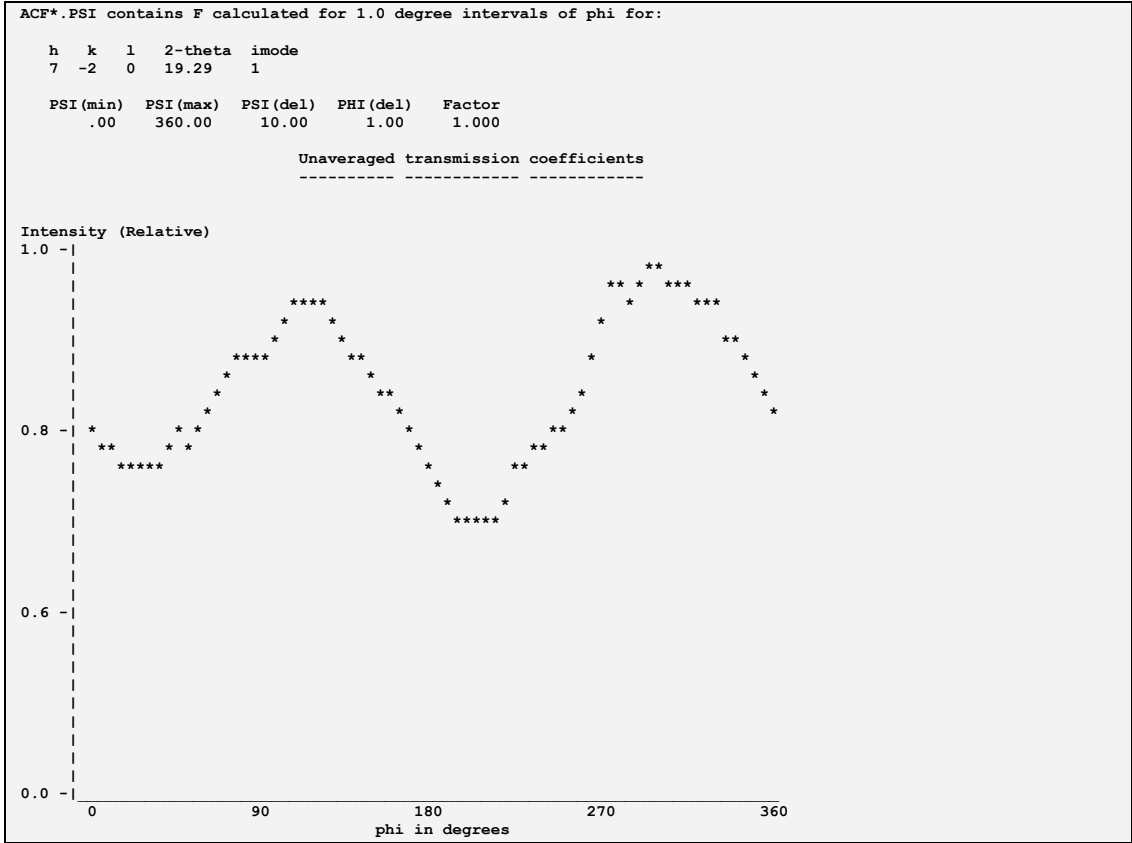
Data collection statistics:		Measured	Obsvd.	Weak	Asym.																
		150	89	52	9																
0	154	-2	-9	-2	47.62	.11	0	1	49120	175	173	2.25	.00	20.62	10.31	-11.54	-45.23	4	2692	650	0
						del-omega=		-.09(.20)				del-chi=		.20(.44)							
0	155	-2	-2	8	43.04	.11	0	1	40831	202	117	2.27	.00	20.32	10.16	66.21	-73.81	4	2692	650	0
						del-omega=		-.10(.20)				del-chi=		.23(.45)							
0	156	0	-10	-3	40.31	.11	0	1	34270	163	145	2.29	.00	21.21	10.61	-20.20	-20.16	4	2700	650	0
						del-omega=		-.09(.20)				del-chi=		.17(.43)							
Intensity control reflection(s)																					
% magnitude relative to the initial measurement:																					
99.58 98.79 98.92																					
Block statistics:																					
	#	time(m)	time/ref(s)	block	%obs.	shell	%obs.														
	156	159.1	61.18		66.7		66.7														
End of shell in 58.85 hours (3463 reflections)																					
End of data 144.94 " (8529 ")																					
Time accumulated so far for shell 2.65 hours																					
data 2.65 "																					

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

2.4.4.9. Soğurma Düzeltmesi (PSI - ψ Scan Measurement)

Bilindiği üzere, X-Işınları numune kristali içerisinde kırınımına uğrar, kırınım sonucu kristal içerisinde farklı yollar izleyerek dışarı çıkar. Bunun anlamı, $I = I_0 e^{-\mu_l x}$ formülünden de anlaşılacağı üzere numunenin kalınlığı şiddette değişime sebep olur. 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° ye yakın değerlerde, değişik ψ değerlerinde yansıma şiddetleri ölçülür. (değişik ψ değerleri için, X-Işınları kristal içerisinde farklı yollar izler). Soğurma önemli derecede fazla ise, ölçülen şiddet değerleri, ψ değerleri ile sistematik değişiklik gösterecektir. Buna bağlı olarak, bu aşama sonunda istenen soğurma düzeltme faktörü hesaplanmaktadır (Çizelge 2.19) .

Çizelge 2.19. Soğurma Düzeltmesi



Bu grafikten, soğurma düzeltme faktörünün yanısıra, önemli sonuçlar çıkartılabilir. Bilindiği üzere bu grafik, numune kristalin kendi eksenini etrafında 360° 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 180° için yaklaşık olarak aynı değeri veriyor ise (bunun anlamı, her 180° sonunda, X-Işınları numune kristal içerisinden aynı yolu izlemesidir), kristalin mükemmel yerleştirildiğini, ölçüm esnasında herhangi bir kaymanın gerçekleşmediğini, toplayıcı-odaklayıcı seçiminin doğru yapıldığını veya yönelim matrisinin yeteri kadar duyarlı olarak hesaplandığını gösterir.

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

Difraktometrede, X-Işınları, tek kristalden kırınımına uğrarken, çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Elde edilen şiddet verileri üzerinde kristalin geometrisinden, fiziksel özelliklerinden ve kullanılan X-Işınlarının yansıma açılarına bağlı olarak çeşitli düzeltme etkenleri uygulanmalıdır⁽¹⁹⁾.

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

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

ile verilir⁽²⁴⁾. 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,P geometrik etkenler ve T,A fiziksel etkenler olarak gruplanırlar.

2.5.1. Geometrik Etkenler ve Düzeltmeleri

2.5.1.1. Lorentz Etkisi

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

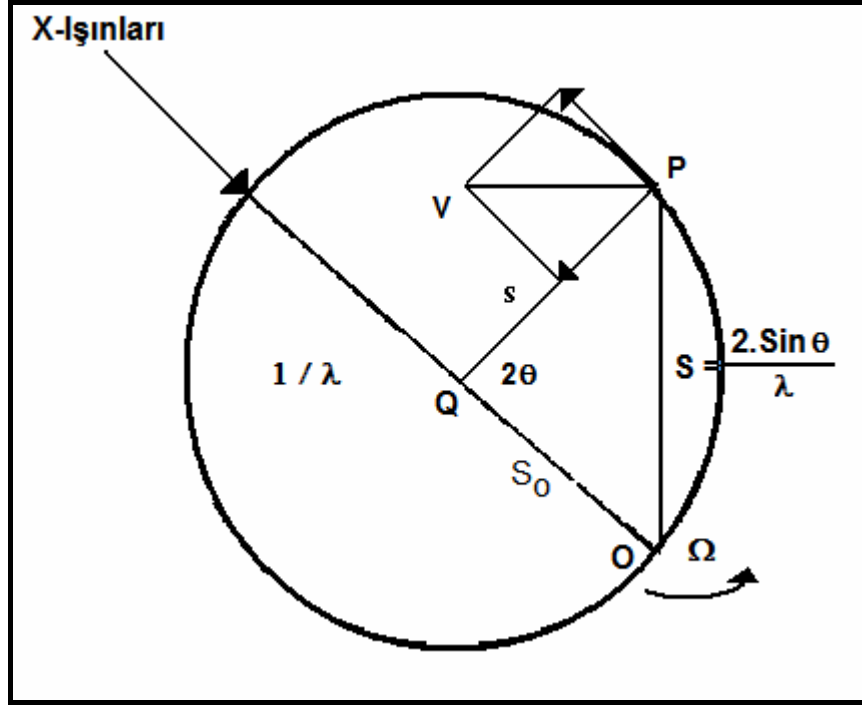
Bragg yansıma koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Öte yandan, Bragg açısının değeri (2θ), yansıma düzleminin yansıma konumunda kalış süresini etkiler. Her (hkl) düzlemi için 2θ açısı farklı olduğundan her yansıma düzlemi, yansıma 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⁽²⁵⁾.

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 $|S| = (2\text{Sin}\theta) / \lambda$ olduğundan, P ters örgü noktasının hızı;

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

ile verilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Dört-Eksen Difraktometresinde Lorentz Etkisi.

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

ile orantılı olduğunu gösterir. 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⁽²⁶⁾. 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;

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

2.5.1.2. Kutuplanma Etkisi

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

Dalga boyu λ 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.

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

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

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

ile verilir. Bu eşitlik gerçekte nokta atom yaklaşımında doğrudur. Bu yaklaşımda, elektronların atom içinde tek bir noktaya yerleştiği ve atomik yapı faktörünün atom sayısına özdeş olduğu kabul edilir. Sonuç olarak, bir atomdan saçılan X-ışınının şiddeti, $I \propto I_0 \sin^2 \phi$ olarak ifade edilebilir. 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, şekilde gösterildiği gibi gelen ve saçılan demetleri içeren düzleme dik (E_{\perp}) ve paralel (E_{\parallel}) bileşenleridir.

Saçılan ışınının bileşenlerinin şiddetleri aşağıdaki gibi belirlenebilir;

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

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

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

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

büyükliğindedir. Burada, $p = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$ faktörü, 'kutuplanma faktörü' olarak bilinir⁽²⁷⁾.

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;

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

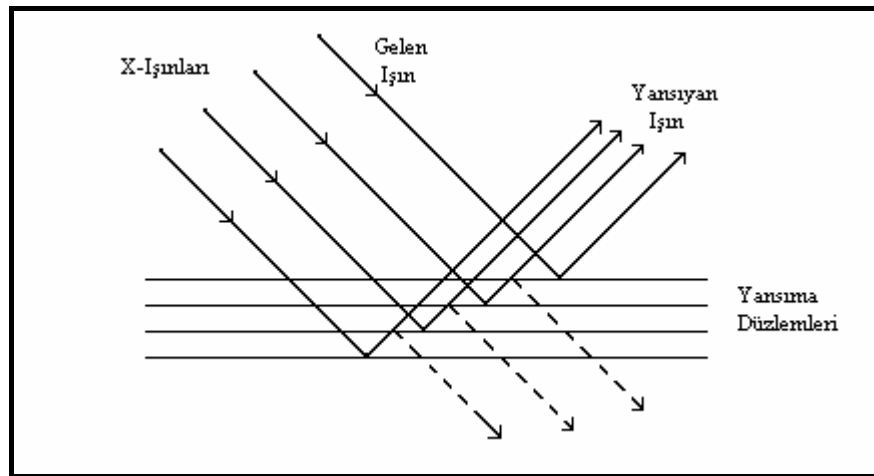
şeklini alır⁽¹⁹⁾.

2.5.1.3. Sönüm Etkisi

Kristallerde iki tür sönüm etkisi vardır. Bunlar aşağıda açıklanmaktadır.

a.) Birincil Sönüm

Çok düzgün yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde, sönüm etkisi de göz önüne alınmalıdır⁽²⁸⁾. Çünkü, bu tip kristallerde X-ışını demeti, kristalin birbirine paralel bir kaç düzleminden yansımaya uğrayabilir. İç düzlemlerden yansıyan X-ışınları ile birinci düzlemde yansıyan X-ışınlarının fazları birbirinden farklıdır (Şekil 2.17). Bu farklılık, X-ışınlarının şiddetinde bir değişime neden olur. Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen X-ışınlarının şiddeti, yapıdaki atomların X-ışınlarını soğurmalarından dolayı da değişmektedir. Bunun sonucunda, ölçülen demetin şiddetinde azalmalar meydana gelir. Ancak şiddetteki bu değişim, ölçülen şiddetin yanında çok az olduğu için, yalnız çok duyarlılık gerektiren araştırmalarda göz önüne alınmaktadır. Sönüm etkisi nadiren kullanılmaktadır.



Şekil 2.17. Kristale Gelen ve Kristalden 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 ısıl 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 ısıl 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.

2.5.2. Fiziksel Etkenler ve Düzeltmeleri

2.5.2.1. Isısal Etki

Kristalde bulunan atomlar, ısısal etkiden dolayı ortalama konumları etrafında izotropik olmayan ısısal titreşim hareketi yaparlar. Isıdan dolayı oluşan bu titreşim hareketinin frekansı, X-Işını frekansının yanında çok küçüktür (X-Işınının kristali geçme süresine göre çok küçüktür) ve atomların ısısal titreşimleri X-Işınının frekansını etkilemez⁽²⁹⁾. 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⁽²⁵⁾. Debye-Waller tarafından tek tip atom içeren kübik kristaller için aşağıdaki yaklaşım formülü önerilmiştir^(30,31);

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

λ : X-Işını dalga boyu,

f : T sıcaklığındaki atomun saçılma faktörü,

f_0 : 0⁰ Kelvin' deki atomun saçılma faktörü,

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

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

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⁽³²⁾. 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;

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

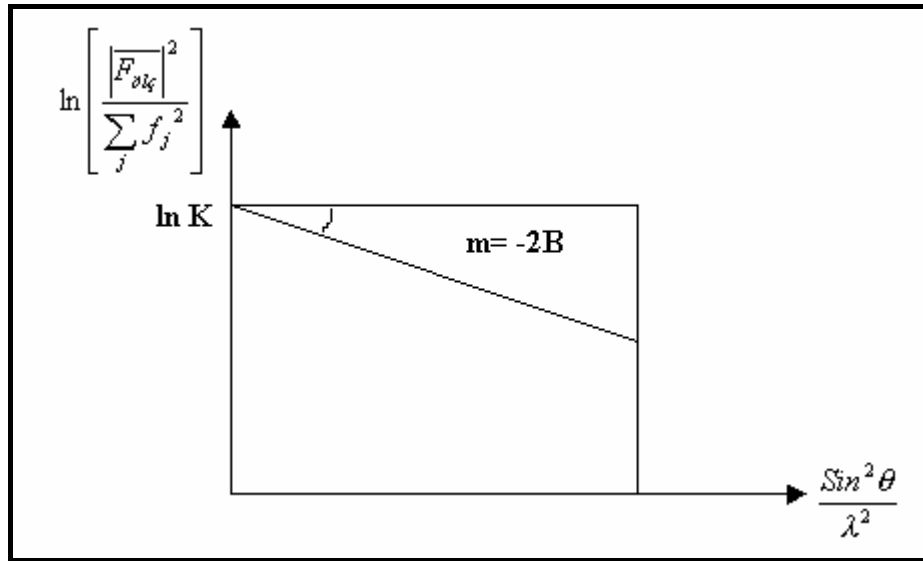
olup, her iki tarafın logaritması alınırsa,

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

elde edilir.

Ölçülen her 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 2.18).



Şekil 2.18. K Skala Faktörünün Bulunması

2.5.2.2. Soğurma Etkisi

Kristal üzerine düşürülen X-Işınları, kristal tarafından soğurulurlar. X-Işınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan X-Işınlarının şiddetinde azalma olur. X-Işınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-Işınları arasındaki açığa bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-Işınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-Işını şiddetlerine farklı soğurma düzeltmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen X-Işınlarının şiddeti, kalınlığı x olan bir madde içinden geçerkenki durumda olduğu gibi üstel olarak azalmaktadır⁽²⁵⁾.

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

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 şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin gerekliliği çizgisel soğurma katsayısından anlaşılabilir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan, X-Işını dalga boyundan ve kristali oluşturan atomların kullanılan X-Işını için tanımlanan kütle soğurma katsayısından hesaplanır⁽²⁵⁾.

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

μ_i : Çizgisel soğurma katsayısı,

D : Kristalin yoğunluğu,

P_i : i.nci atomun moleküldeki yüzdesi,

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

N : Kristalin birim hücresindeki farklı atomların sayısı.

2.5.2.3. Anormal Dağılım Etkisi

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

Bu durumda atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 + f' + if''$$

f : Atomik saçılma faktörü,

f_0 : Normal atomik saçılma faktörü,

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

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

şeklinde gerçek ve sanal kısımlar ayrılabilir. Denklemden de görüleceği gibi faz kaymalarının fazla olduğu durumlarda atomik saçılma faktörünün değeri

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

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

2.6.1. Faz Sorunu ve Yapı Çözümü

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

Yapı faktörleri biliniyor, fazlarda doğrudan yöntemler aracılığı ile hesaplanırsa, birim hücredeki elektron yoğunluğu, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanabilir;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.1)$$

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

dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuş 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 yöntemlerde 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.

2.6.2. Eşitsizlikler

2.6.2.1. Birimsel Yapı Faktörü

Harker ve Kasper, Cauchy-Schwartz

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

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

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

Yapı faktörü, denklem (2.1) ile verilen elektron yoğunluğu fonksiyonunun ters Fourier dönüşümü olduğundan şu şekilde yazılabilir:

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

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

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

şeklinde bulabiliriz. Bu ifadeye Schwartz eşitsizliğini uygulamak için;

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

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

$$d\tau = dx dy dz$$

dönüşümlerini yaparak,

Schwartz eşitsizliği uygularsak;

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

olduğundan,

$$|F_{hkl}|^2 \leq V^2 \left[\int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz \right]^2 \quad (2.2)$$

olarak yazabiliriz.

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

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

bulunur.

Bu nedenle, (2.2) eşitsizliği,

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

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

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

$$\hat{U}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (2.3)$$

birimsel yapı faktörünü elde ederiz. Denklem (2.3) bu durumda

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

şekline gelir.

Birimsel yapı faktörünün Fourier gösterimi ise;

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

olarak yazılabilir⁽³³⁾.

2.6.2.2. Simetrinin Etkisi

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

Ancak kristal simetri elemanlarına sahipse, Schwartz eşitsizliğinden fazlar hakkında bilgi elde edebiliriz⁽³⁴⁾.

Kristalde simetri merkezi varsa;

$$\hat{U}_{hkl} = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cos 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \quad (2.4)$$

şeklinde olur ve bunu Schwartz eşitsizliğinde;

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

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

$$d\tau = dx dy dz$$

alıp, yerine yazarsak;

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq \left[\frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy dz \right] \left[\frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cos^2 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \right] \quad (2.5)$$

elde edilir.

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

bağıntısı denklem 2.5' de kullanılırsa;

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

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

$$\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{U}_{2h,2k,2l} \quad (2.6)$$

Elde edilen eşitsizlik, fazların belirlenmesi için kullanılır. Denklem

(2.6)'da bir hkl yansıması için $\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2$ belirlenmiş olsun. Burada, $\left| \hat{U}_{hkl} \right|^2 \geq \frac{1}{2}$ ise

eşitsizliğin sağlanması için $\hat{U}_{2h,2k,2l}$ 'nin işaretinin artı olması gerekmektedir.

Fazların yapı faktörüne katkısı $e^{i\phi}$ şeklinde olduğundan, bu fazlar yapı faktörünün yalnızca işaretini değiştirir. Bu da simetri merkezine sahip

kristaller için fazın 0 olmasına karşılık gelir. U_{hkl} 'nin değeri 0.5'ten küçükse

$\hat{U}_{2h,2k,2l}$ hem artı hem de eksi olabileceğinden faz hakkında bir yorum yapamayız.

2.6.2.3. Atomik Saçılma Faktörünün Etkisi

Harker-Kasper eşitsizliklerinin kullanımındaki zorluklardan birisi,

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

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

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_j f_j} \quad (2.7)$$

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

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

şeklinde yazabiliriz.

Bu eşitliği denklem (2.7)'de yerine yazarsak;

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

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

olarak alınırsa;

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

bulunur. Burada;

n_j : birim hücredeki j'inci atoma ait elektronların bölümüdür.

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

yapı faktörlerine dönüştürülmesi anlamına gelir. Burada yapılan yaklaşım gerçek olmayan ama eşitsizlikleri kuvvetlendiren bir yaklaşımdır⁽³⁴⁾.

Cauchy eşitsizliği uygulandığında;

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

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

olduğundan,

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

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

2.6.2.4. Tek İndisli Fazların Bulunması için Türetilen Eşitsizlikler

Buraya kadar bulunan eşitsizliklerden Miller indisleri çift olan yansımaların fazları bulunmuştur⁽³⁴⁾. Miller indisleri tek olan yansımaların fazlarını bulabilmek için iki yansımanın birimsel yapı faktörlerinin toplamı alınarak Cauchy eşitsizliği uygulanır.

H=hkl gösterim ile;

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

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

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

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

eşitliğini bulup, Cauchy eşitsizliği uygulandığı zaman;

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

bulunur.

$$\sum_j n_j = 1$$

eşitliğinden de yararlanarak son olarak,

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

sonucu ile tek indisli fazlarında bulunabileceği gösterilmiştir. Miller indisli tek ve çift olan iki yansımanın toplamından yararlanarak Miller indisleri tek olan bir yansımanın fazını bu şekilde bulabiliriz⁽³⁴⁾.

2.6.3. Yapı değişmezleri ve yapı yarı değişmezleri

2.6.3.1. Yapı Değişmezleri

Doğrudan yöntemlerin amacı, gözlenen genliklerden fazların elde edilmesidir. Deneysel olarak elde edilen genlikler, seçilen başlangıç noktasına ve başlangıç noktasının değiştirilmesinden bağımsız olmasına karşın, fazlar bu seçime göre değişebilir. Bazı fazların çizgisel birleşimleri, başlangıç noktasının ötelenmesinden bağımsızdır. İşte başlangıç ötelemelerine bağlı olmayan ve sadece kristal yapıya bağlı olan bu faz bileşimlerine yapı değişmezleri denir⁽³⁵⁾.

$$h_1 + h_2 + \dots + h_m = 0 \quad (2.8)$$

koşulu sağlandığında;

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

şeklindeki çarpım bir yapı değişmezidir. Seçilen bir başlangıç noktasına göre yapı faktörü, $h=hkl$ olmak üzere,

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

olsun. Başlangıç noktasına \bar{r} kadar ötelendiğinde, bütün atomların koordinatları,

$$\bar{r}'_j = \bar{r}_j - \bar{r}$$

olur ve yeni yapı faktörü,

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

olarak bulunur.

Bu sonucu $F_{h_1'} \cdot F_{h_2'} \dots F_{h_m'}$ çarpımında kullanırsak;

$$F_{h_1'} \cdot F_{h_2'} \dots F_{h_m'} = (F_{h_1} \cdot F_{h_2} \dots F_{h_m}) e^{i\Delta\phi}$$

bulunur. Burada;

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

şeklinde dir.

Eski başlangıç noktasına göre m tane yapı faktörünün çarpımı olan,

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

çarpımı ile başlangıcın r kadar ötelenmesinden sonra elde edilen

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

çarpımının eşit olması için;

$$\Delta\phi = 0$$

olması gerekir. Bu ise daha önce denklem (2.8)' de belirtildiği gibi,

$$\sum_{i=1}^m \vec{h}_i = 0$$

olması ile sağlanır.

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

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

$$F_{\vec{h}} F_k F_{h-k} = |F_{\vec{h}} F_k F_{h-k}| e^{i(\phi_{\vec{h}} + \phi_k + \phi_{h-k})}$$

şeklinde ve buradan *triplet değişmezi* olarak bilinen,

$$\phi_{\vec{h}} + \phi_k + \phi_{h-k} = 0$$

bağıntısını elde ederiz.

Benzer şekilde *kuartet değişmezi* denilen ,

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

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

2.6.3.2. Yapı Yarıdeğişmezleri

Başlangıç noktası seçiminden bağımsız ancak başlangıç ötelemelerinden etkilenen faz bileşimlerine yapı yarı değişmezleri denir⁽³⁵⁾. Yapı yarı değişmezlerinin temel bir özelliği, yapı değişmezlerine dönüştürülebilmeleridir. Herhangi bir uzay konumunda φ_H fazı bir yapı değişmezi olsun. \vec{r}_0 konumundaki simetri merkezi,

$$\vec{r}'_0 = R\vec{r}_0 + \vec{T}$$

konumunda ötelendiğinde;

$$H - h + hr = 0$$

şeklinde öyle bir h yansıması bulunabilir ki;

$$\phi = \varphi_H - \varphi_h + \varphi_{hR} \quad (2.9)$$

fazı yapı değişmezi olur.

Ötelemekten dolayı oluşan,

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

büyüklüğü denklem (2.8)'de yerine konulursa;

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

yapı değişmezi elde edilir⁽³⁵⁾.

Burada, φ_H ve T başlangıç seçimine bağlı olduğu halde ϕ başlangıç seçiminden bağımsızdır.

2.6.4. Yapı Arıtım Yöntemleri

2.6.4.1. Fark Fourier Yöntemleri

Arıtım işlemi için en yaygın kulanıma sahip '*en küçük kareler*' yönteminden başka *Fourier sentezleri* 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 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.

2.6.4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

DeneySEL verilere ilişkin en uygun modeli belirleme de yaygın olarak kullanılan en küçük kareler yönteminden, kristalografide de arıtma işlemi sırasında yararlanılır. Böylesi bir arıtma işlemi, yapı arıtma programları olan sözgelimi SHELXL-97⁽²⁾ ve teXsan⁽³⁶⁾ gibi bilgisayar programları kullanılarak yapılır.

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

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

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

En küçük kareler yöntemini kullanarak yürütülen bir arıtma işleminde;

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

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

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

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

olur. Buradaki denklem, f_r atomik saçılma faktörü, (hkl) Miller indislerinin tanımladığı düzlem, $\{x_r, y_r, z_r\}$ atomik koordinatlar olan çizgisel olmayan bir denklemdir. Bu denklemi çizgisel denklem haline şu şekilde getiririz⁽³⁴⁾;

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

Elde edilen denklemi minimum yapabilmek için denklemde ki bilinmeyenleri (ε) bulmak gerekir;

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

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

Burada kullanılan ağırlık fonksiyonu;

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

şeklindedir.

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

Her bir parametre için D minimize edilerek, yani;

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

Bu çizgisel olmayan denklemi çözmek için Taylor açılımı yapılır ve ilk iki terim alınır.

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

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

Buradan;

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

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

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

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

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

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

⋮

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

Bu denklemleri daha açık bir olarak şu şekilde yazabiliriz⁽³⁴⁾;

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

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

•
•
•

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

Burada;

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

$$x_i = \Delta P_j$$

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

şeklindedir.

Buradaki denklemler matris formunda şu şekilde yazılabilir;

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

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

$$Ax=V$$

elde edilir.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

şeklinde tanımlanır.

2.7. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

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

2.7.1. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları

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

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

2.7.1.1. 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 bulunduran yapılar için kullanılır. 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^(37,38) .

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

SHELXS-97⁽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. Şimdi bu dosyaların içeriklerini ve örneklerini açıklayalım.

2.7.1.1.1. “*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 2.20. “*dosyaismi.HKL*” Dosya İçeriği.

h	k	l	F	σF
0	-2	1	1062.36	12.71
0	2	-1	1098.09	12.98
1	-2	0	300.89	6.19
1	0	1	241.92	5.41
0	-2	0	298.13	6.30
0	2	0	293.84	6.27
2	-1	0	186.38	4.81
2	-1	-1	977.71	12.17
2	0	0	643.46	9.50
1	1	-2	11.81	0.87
1	-2	1	111.29	3.95

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

2.7.1.1.2. “Dosyaismi.INS” Dosyası ve İçeriği

SHELXS-97 ile yapı çözümü ve SHELXL-97 ile yapı arıtımı esnasında kullanılan “***dosyaismi.INS***” dosyası içerisinde yapı çözümü ve arıtımı için kullanılan değişik komutlar bulunmaktadır. SHELXS-97 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-ışını dalga boyu (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 2.21. SHELXS öncesi, “*dosyaismi.INS*” içeriği

```
TITL *** KUTALMIS1 ***
CELL 0.71069 14.1094 14.1302 12.1523 105.624 113.753 98.779
ZERR 4 0.0094 0.0002 0.0023 0.04 0.03 0.09
LATT -1
SYMM 0,5 + X , Y - 0,5 , Z
SFAC C H N O
UNIT 96 100 4 12
PATT (veya 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 2.22) .

Çizelge 2.22. SHELXS-97 Sonrası "**dosyaismi.RES**" İçeriği

```
TITL *** KUTALMIS1 ***
CELL 0.71069 14.1094 14.1302 12.1523 105.624 113.753 98.779
```

```

ZERR 4 0.0086 0.0077 0.0056 0.0493 0.0384 0.0461
LATT 1
SFAC C H N O
UNIT 96 100 4 12
TEMP -50
L.S. 3
PLAN 20
FMAP 2
WGHT 0.000000
FVAR 0.30420
O1 4 0.360666 1.135911 -0.120350 11.00000 0.07090 0.13912 0.07268
-0.01027 0.02288 0.04031
O2 4 0.198935 1.192675 -0.382655 11.00000 0.11878 0.07368 0.09907
0.01919 0.05077 -0.00496
O3 4 0.107362 0.933992 -0.254438 11.00000 0.14185 0.08024 0.06841
0.03262 0.04208 -0.00160
O4 4 0.856587 1.347115 -0.092281 11.00000 0.08869 0.08788 0.16017
0.05770 0.06950 0.04176
O5 4 0.679659 1.389283 -0.358878 11.00000 0.11227 0.07241 0.06465
0.00861 0.02914 -0.00740
O6 4 0.874257 1.636075 0.042239 11.00000 0.09256 0.07476 0.06822
0.00766 0.03516 0.01397
N1 3 0.152342 1.081779 -0.291375 11.00000 0.05235 0.06482 0.05606
0.03070 0.01622 0.00731
N2 3 0.768704 1.496537 -0.143612 11.00000 0.07006 0.05006 0.05874
0.00884 0.02380 0.01904
C1 1 0.182811 1.156035 -0.162554 11.00000 0.04212 0.07973 0.03186
-0.01532 -0.00352 0.01121
C2 1 0.167376 1.104196 -0.386967 11.00000 0.04318 0.06130 0.08585
0.01610 0.01641 -0.01312
C3 1 0.121401 0.974409 -0.323905 11.00000 0.07099 0.05187 0.06558
0.02568 0.02400 0.01198
C4 1 0.109935 0.927299 -0.460455 11.00000 0.04623 0.06151 0.04795
0.00589 0.01469 0.01361
C5 1 0.077917 0.822219 -0.536696 11.00000 0.09335 0.06539 0.05306
0.00311 0.00607 0.02649
C6 1 0.079613 0.804797 -0.653988 11.00000 0.06354 0.12412 0.05966
0.00821 0.01855 0.03314
C7 1 0.109834 0.884723 -0.694253 11.00000 0.10052 0.14621 0.07885
0.02231 0.06391 0.04308
HKLF 4
END

```

SHELXS komutu sonrası oluşan bir diğer dosya olan

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

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

2.7.1.2. SHELXL-97 ile Kristal Yapı Arıtımı

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

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 (Çizelge 2.23) . 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 esnasında SHELXL-97⁽²⁾ alt programı kullanılırken, her yeni **INS** uzantılı dosya isimi mutlaka **HKL** uzantılı

ve aynı isimli dosya ile beraber çalıştırılmaya dikkat edilmesi gerekir. Kristal yapı arıtımı sadece bir basamaktan oluşmaz. Her basamak sonrası elde edilen veriler değerlendirilerek arıtma işlemi sona yaklaştırılır ve istenilen durumda da sonlandırılır. SHELXL-97⁽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 arıtip en uygun değerleri bulmaya çalışıyor.
- * **MORE** : Fazla bilgilerinin çıktı dosyasına eklenmesini sağlar.
- * **TIME** : İşin başlangıcından itibaren saniyelerle ölçüm yapar

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

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

TITL *** KUTALMIS1 ***
CELL 0.71069 14.1094 14.1302 12.1523 105.624 113.753 98.779
ZERR 4 0.0086 0.0077 0.0056 0.0493 0.0384 0.0461
LATT 1
SFAC C H N O
UNIT 96 100 4 12
TEMP -50
L.S. 3
ANIS
PLAN 20
FMAP 2
WGHT 0.000000
FVAR 0.29533
O1 4 0.360126 1.134985 -0.120907 11.00000 0.09424
O2 4 0.197555 1.192691 -0.383643 11.00000 0.10117
O3 4 0.107346 0.934377 -0.254378 11.00000 0.09411
O4 4 0.856590 1.347405 -0.092796 11.00000 0.09797
O5 4 0.680105 1.389236 -0.358495 11.00000 0.08983
O6 4 0.874347 1.635310 0.042731 11.00000 0.08385
N1 3 0.152941 1.081995 -0.291108 11.00000 0.05305
N2 3 0.768475 1.496271 -0.143442 11.00000 0.05836
C1 1 0.183250 1.155574 -0.163054 11.00000 0.05823
C2 1 0.169942 1.102755 -0.386136 11.00000 0.07123
C3 1 0.122191 0.974360 -0.324584 11.00000 0.06651
C4 1 0.111344 0.928250 -0.459657 11.00000 0.05228
C5 1 0.077591 0.821893 -0.535928 11.00000 0.07830
C6 1 0.081926 0.804938 -0.653062 11.00000 0.07828
C7 1 0.109826 0.882393 -0.691360 11.00000 0.09175
HKLF 4
END

SHELXL-97 ile kristal yapı arıtımında, her basamak sonrası fiziksel anlamları olan bazı sayısal değerler kontrol edilmeli ve bir sonraki basamakta bu değerlere göre strateji incelenmeli veya uygun değerler elde edildiğinde

ise yapı arıtımı sonlandırılmalıdır. Bu değerler ve kısaca fiziksel anlamları aşağıda açıklanmıştır.

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

R ve wR en önemli istatistiksel değerlerdendir. Bu değerler, kristal yapı arıtımı sonrası elde edilen yapının, deneysel olarak X-ışını 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, İngilizce "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 başkibir değerdir. GOOF değeri 1,0 değerine yakın olması istenilir.

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 değer 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.

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

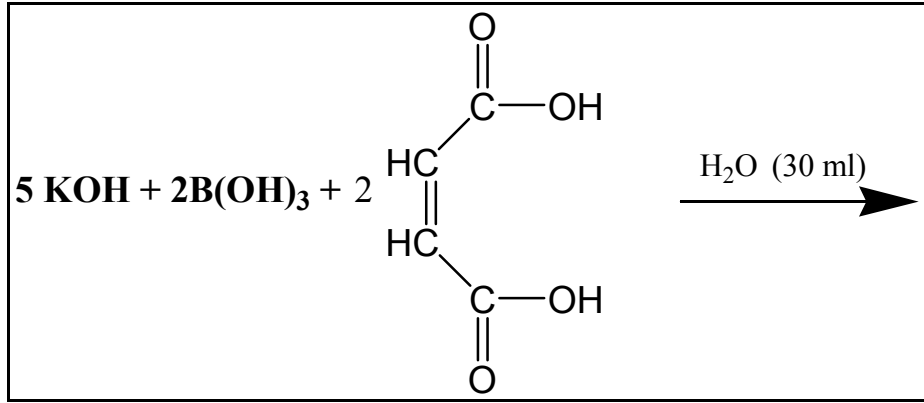
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

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

3.1. BOR İÇERİKLİ TEK KRİSTALLERİN SENTEZLERİ

Bu tez çalışmasında kullanılan tek kristaller çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenme aşamaları detaylı olarak her kristal için ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.1.1. [C₄O₇K₂H₅B] Tek Kristalinin Sentezlenmesi



Şekil 3.1. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için Reaksiyon Şeması

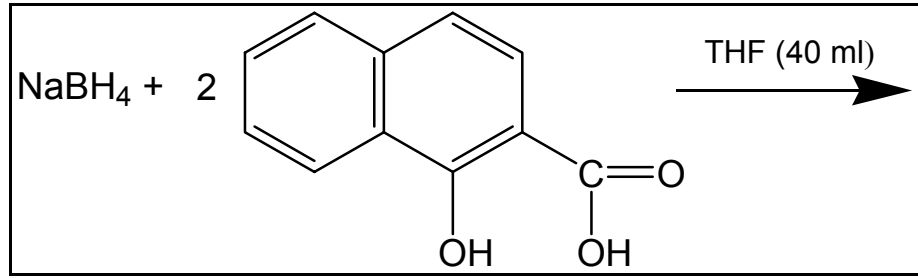
Bu kristalin sentezi için, şekil 3.1’de gösterilen reaksiyon doğrultusunda, 0,05 mol – 2,8 gr. potasyum hidroksit (KOH- [Merck]) ve 0,01 mol – 0,62 gr. borik asit (B(OH)₃ [Merck]), 10 ml. distile su içerisinde

manyetik balık kullanılarak, ısıtıcı manyetik karıştırıcı içerisinde oda sıcaklığında ($\sim 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$) karıştırılmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda⁽³⁹⁾ reaksiyonun pH değerinin önemli bir etken olduğu bilindiğinden bu karışımın pH değeri, maddelerin çözülmesi ardından ölçülmüş ve pH=14,2 olarak not edilmiştir.

Ayrı bir beher içerisinde 0,02 mol – 2,32 gr. maleik asit ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), 20 ml. distile su ile çözülmüştür. Hazırlanan bu ikinci çözeltinin sıcaklığı ve pH değeri ölçülerek not edilmiştir ($\sim 21,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH = 1,12).

İlk hazırlanan potasyum hidroksit ve borik asit çözeltisi, ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilip, ısıtmaya başlanarak, içerisine çözülmüş maleik asit bulunan ikinci çözeltiden 1'er ml olmak şartıyla damla damla eklenmiştir. Her iki çözeltinin karışımı anlık olarak pH – sıcaklık ölçer ile takip edilmiş ve bu tip reaksiyonlar için ideal olan pH = 7 ile pH = 9 değerleri arasında bulunan pH = 8,71 değeri elde edildiğinde maleik asit çözeltisi eklenmesi durdurulmuştur. Sıcaklık arttırılarak istenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar karıştırılmaya devam edilmiştir ($\sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Ortak çözelti yaklaşık olarak 9 saat karıştırılarak beyaz katı madde elde edilmiştir. Elde edilen katı beyaz madde, ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek 10 ml. distile su içerisinde $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılıp karıştırılarak çözülmüştür. Çözünen yeni çözelti filtre kağıdı kullanılarak süzölmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Yaklaşık 6 gün sonunda X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun ince plaka şeklinde renksiz tek kristaller elde edilmiştir.

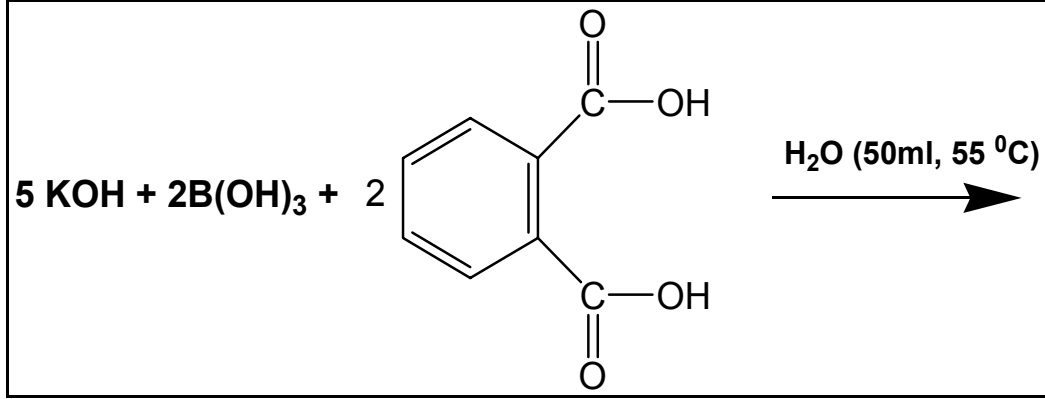
3.1.2. [C₂₇O₆H₁₇BNa] Tek Kristalinin Sentezlenmesi



Şekil 3.2. [C₂₇O₆H₁₇BNa] Kristali için Reaksiyon Şeması

Bu kristalin sentezi için, yukarıda gösterilen reaksiyon doğrultusunda ilk olarak, 0,005 mol – 0,19 gr. sodium borhidrür (NaBH₄) 40 ml. tetrahidrofuran (THF) içerisinde tamama yakını çözünecek şekilde oda sıcaklığında (~22 °C) , ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu çözelti içerisinde 0,01 mol–1,88 gr., 1–hidroksinaptalen–2–karboksilik asit (C₁₁O₃H₈) yavaş yavaş eklenmiş ve hidrojen gazı (H₂) çıkışı gözlenmiştir. Çözelti geri soğutucu kullanılarak, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda, ısıtılıp (~ 65 °C) karıştırılmaya başlanmıştır. Bu çözelti 26 saat karıştırıldıktan sonra kremi bir ürün vermiştir. Bu kremi çözelti, vakum ile kurutulduktan sonra sarı katımsı bir madde elde edilmiştir. Elde edilen bu madde, 5 ml. piridin (C₅H₅N) ve 3 ml. distile su (H₂O) çözgenleri karışımı kullanılarak çözülmüş ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Kristallendirilmeye bırakılan çözültiden, 7 günün ardından X-Işınları tek kristal difraktometresinde veri toplanmaya uygun ince plaka şeklinde küçük, renksiz tek kristaller elde edilmiştir.

3.1.3. [K₂B₄O₁₁H₈] Tek Kristalinin Sentezlenmesi



Şekil 3.3. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali için Reaksiyon Şeması

Bu kristalin sentezi için, yukarıda gösterilen reaksiyon doğrultusunda ilk olarak, $8,6 \times 10^{-4}$ mol – 0,053 gr. borik asit (B(OH)₃) ve $4,3 \times 10^{-3}$ mol – 0,24 gr. potasyum hidroksit (KOH), 50 ml. distile su içerisinde eklenmiş ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda pH ve sıcaklık kontrol edilerek çözülmüştür (~ 24,8 °C , pH = 12,74). Ayrı bir beher içerisinde $1,72 \times 10^{-3}$ mol – 0,285 gr fitalik asit (C₈O₄H₆) , 50 ml. distile suda, ısıtılarak çözülmüş ve pH ile sıcaklık değeri not edilmiştir (~ 45 °C , pH = 2,42). Çözünen fitalik asit, ilk çözeltinin içerisinde damla damla eklenmiş, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ısıtılıp karıştırılmaya devam edilmiş ve yeni çözeltinin pH ile sıcaklık değeri ölçülüp not edilmiştir (~ 50 °C , pH = 8,52). Geri soğutucu kullanılmadan, yaklaşık olarak 52 °C'de 7 saat tutularak beyaz katı madde elde edilmiştir. Elde edilen beyaz katı madde 10 ml. distile suda çözülerek, oda sıcaklığında (~ 22 °C) kristallendirilmeye bırakılarak, 6. günün sonunda X-Işınları difraktometresinde

veri toplanmaya uygun, dikdörtgenler prizması şeklinde renksiz kristaller elde edilmiştir.

3.2. SENTEZLENEN BOR İÇERİKLİ TEK KRİSTALLERİN X-IŞINLARI TEK KRİSTAL DİFRAKTOMETRESİNDE ÖLÇÜMÜ

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

3.2.1. [C₄O₇K₂H₅B] Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.2.1.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar

Sentezlenen [C₄O₇K₂H₅B] tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmek için, stero mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,5 mm x 0,03 mm x 0,05 mm boyutlarında, ince plaka şeklindeki bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için yaklaşık olarak 4 saat 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 2.3.3'de verilen, X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında⁽²³⁾ (RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] – CTR), [C₄O₇K₂H₅B] tek kristali için ayarlamalar aşağıdaki Çizelge 3.1'de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 3.1. [C₄O₇K₂H₅B] 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	0,7 mm	
Veri Toplama Programındaki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
Tarama Açılırları ve Limit Değerleri	22.00 < 2 θ < 44.00 -20.00 < χ < 70.00 -90.00 < ψ < 90.00	
Veri Toplama Hızı	8 derece / dakika	
Omega (ω) Tarama Aralığı	0,49 – 0,56 arası	
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	25	

Hem numune kristal [C₄O₇K₂H₅B], hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.2.1.2. [C₄O₇K₂H₅B] 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. [C₄O₇K₂H₅B] kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

3.2.1.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen 2θ açısı için, $22^{\circ} - 44^{\circ}$, χ açısı için, $-20^{\circ} - 70^{\circ}$, Φ açısı için $-90^{\circ} - 90^{\circ}$ aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 12 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indirilerek yönelim matrisi ve tahmini birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 13 yansıma da bulunarak, ortalama şiddet değeri 5780 sayım olan toplam 25 adet yansıma bulunmuştur (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Tarama Basamağı

Yönelim Matrisi:								
-0,0061342	0,0581580	-0,1225691						
0,0743535	0,0051557	-0,0096987						
0,0003827	-0,0775489	-0,0923709						
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (\AA ve \AA^3):								
a:	13.4036		σ_a :	0,0062				
b:	10.3018		σ_b :	0,0039				
c:	6.5026		σ_c :	0,0021				
α :	89.942		σ_α :	0,028				
β :	89.977		σ_β :	0,032				
γ :	89.976		σ_γ :	0,037				
V(Hacim):	897.88		σ_V :	0,61				
2 θ	ω	χ	Φ	Sayım	x	y	z	
1:	22.940	11.100	-22.680	51.500	5973	.3242308	.4018092	-.2157602
2:	22.830	10.880	-15.820	82.660	2233	.0736116	.5307580	-.1518219
3:	22.760	10.900	-14.380	61.580	4080	.2600618	.4707997	-.1378916
4:	20.420	10.805	-16.110	55.540	4820	.2668684	.3980315	-.1384011
5:	23.730	11.035	-12.400	37.520	6649	.4532463	.3374725	-.1242281
6:	22.560	10.940	67.950	26.040	2830	.1870944	.0877785	.5101613
7:	22.340	10.940	69.200	4.620	2808	.1931258	.0134110	.5095989
8:	22.560	10.905	67.770	-15.960	2657	.1992203	-.0607220	.5095077
9:	22.270	11.120	65.400	-81.980	1303	.0314219	-.2240330	.4941199
10:	23.170	11.090	64.240	-32.160	3096	.2053096	-.1348573	.5089346
11:	21.750	11.120	-8.640	-79.160	4866	.1009424	-.5150878	-.0797556
12:	20.970	11.090	-7.300	-57.700	6207	.2759727	-.4264266	-.0650646
13:	20.940	11.110	-6.740	65.920	6168	.2019727	.4659379	-.0600119
14:	21.740	11.110	-8.020	88.100	4967	.0152006	.5252591	-.0740377
15:	20.690	10.890	58.800	19.720	1197	.2447869	.0928489	.4322176
16:	20.490	10.920	59.800	2.940	15005	.2511067	.0188002	.4325333
17:	20.720	10.950	58.690	-13.260	1036	.2571485	-.0552441	.4323300
18:	21.230	11.070	53.530	-72.700	14940	.0955536	-.2929446	.4168392
19:	22.450	11.105	51.930	-36.880	2481	.2694952	-.2036299	.4312443
20:	23.140	10.885	-4.670	46.960	3956	.3888274	.4064969	-.0459476
21:	21.220	10.925	-5.140	39.760	18806	.3948675	.3322299	-.0464178
22:	21.250	10.975	-5.480	-30.900	18557	.4447894	-.2625072	-.0495481
23:	23.130	10.890	-5.080	-36.080	3837	.4502078	-.3362799	-.0499502
24:	23.150	11.125	47.540	-73.840	3081	.1018247	-.3673314	.4165437
25:	23.130	11.075	48.090	84.660	2947	.0398725	.3747334	.4198229
Ortalama şiddet sayımı : 5780 sayım								

3.2.1.2.2. İndeks

Bu basamakta, $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristali için *tarama* basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için İndeks Basamağı

Yönelim Matrisi:		
0,0061541	0,0581726	0,1225516
-0,0743059	0,0051872	0,0097345
-0,0003954	-0,0775880	0,0924193
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å^3):		
a:	13,4118	σ(a): 0,0035
b:	10,2973	σ(b): 0,0033
c:	6,5019	σ(c): 0,0015
α:	90,035	σ(α): 0,022
β:	89,972	σ(β): 0,030
γ:	90,026	σ(γ): 0,024
V(Hacim):	897,94	σ(V): 0,42

3.2.1.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

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

Çizelge 3.4. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Birim Hücre İndirgenmesi Basamağı

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å^3):		
a:	10,2973	σ(a): 0,0033
b:	13,4118	σ(b): 0,0035
c:	6,5019	σ(c): 0,0015
α:	90,028	σ(α): 0,020
β:	90,035	σ(β): 0,022
γ:	89,974	σ(γ): 0,024
V(Hacim):	897,94	σ(V): 0,42

3.2.1.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan ortorombik Bravais örgüsü baz alınarak, bu örgüye ait sistematik simetri özelliklerini kullanarak (yani eş yansımalar kullanılarak) Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Laue Simetri Hesaplanması Basamağı

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

3.2.1.2.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi

Bu basamakta $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristali için, veri toplama parametrelerinden birisi olan *Standart Yansıma*'ların *Miller* indis karşılıkları belirlenmiş ve bir önceki basamakta hesaplanan Laue grubu baz alınarak veri toplama sınırları ve tahmini yansıma sayıları belirlenmiştir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için Limitler Basamağı

Standart Yansımalar:		
h	k	l
1:	3 4 2	
2:	3 -4 2	
3:	-2 0 3	
Kabuk # 1: 2-teta Sınırları : 5,00 – 40,00		
Yansımaya Sayısı : 528		
<i>d-aralığı</i> 8,1470 1,0390		
Kabuk # 2: 2-teta Sınırları : 40,00 – 60,00		
Yansımaya Sayısı : 1017		
<i>d-aralığı</i> 1,0390 0,7107		
Kabuk # 3: 2-teta Sınırları : 60,00 – 80,00		
Yansımaya Sayısı : 1615		
<i>d-aralığı</i> 0,7107 0,5528		
Kabuk # 4: 2-teta Sınırları : 80,00 – 120,00		
Yansımaya Sayısı : 4333		
<i>d-aralığı</i> 0,5528 0,4103		
Toplam Yansımaya Sayısı: 7493		

3.2.1.2.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplaması

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

Çizelge 3.7. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için Birim Hücre Parametreleri Basamağı

Yönelim Matrisi:		
0,0581280	-0,0061749	0,1225049
0,0052340	0,0742760	0,0097704
-0,0777614	0,0003938	0,0921950
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):		
a:	10.2852	σ(a): 0,0058
b:	13.4168	σ(b): 0,0039
c:	6,5091	σ(c): 0,0021
α:	90,028	σ(α): 0,028
β:	90,011	σ(β): 0,035
γ:	89,994	σ(γ): 0,034
V(Hacim):	898,2	σ(V): 0,64

3.2.1.2.7. Parametre Listesi

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

Çizelge 3.8. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için Parametre Basamağı

Dalga Boyu = 0,710730 Å									
Monokromatör Açısı (2-theta) = 12.10									
Veri Toplama Tipi = 2 teta – omega									
Veri Toplama Hızı = 8,000 Derece / Dakika									
Sistemik Sönüm Kodları									
(HKL)	(HK0)	(H0L)	(OKL)	(HHL)	(H-HL)	(H00)	(OK0)	(00L)	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Gözlenemeyen Veri Tanımı Yapılacak Faktör = < 6,00									
Maksimum Tarama Sayısı = 3									
F / σ(F) Sınır Katsayısı = 15,00									
Miller İndisleri Sınırları									
H(min)	H(max)	K(min)	K(max)	L(min)	L(max)				
0	25	0	33	0	16				
Kabuklar:									
#	2 teta-0	2 teta-1	2teta-2	2teta-3	2teta-4				
4	5.00	40.00	60.00	80.00	120.00				
Kabukların Ölçümü (0 = Hayır, 1 = Evet) 1 1 1 1									
Her bir kabuktaki verilerin kaydedilme şartı 2= Hepsi; 1=F>0; 0=F>sig(F) : 2 2 2 2									
Kabuktaki veri toplamını durduracak F=0,0 yansıma sayısı: 200 200 200 200									
Attenuator Faktörleri (0-3) = 1,000 8,490 8,490 8,490									
Otanatör için minimum I(göz) :0 0 0 0									
Otonatör :	Şiddet Kesme Değeri	:	500						
	Sayış zamanı (dak) :	0,20							
	Maksimum 2-Teta Değeri:	10,00							
Standart Yansımalar									
	Ölçüm Aralığı	:	150						
	Standart Yansıma Sayısı:	3							
	Yansımalar	1. Yansıma (h , k , l) : 3 , 4 , 2							
		2. Yansıma (h , k , l) : 3 , - 4 , 2							
		3. Yansıma (h , k , l) : -2 , 0 , 3							
Yeniden yönelim için maksimum tolerans değerleri									
	Omega Tolerans:	0,200							
	Chi tolerans (2t=30):	0,309							
Sıfır pozisyonu hataları:									
2-teta	omega	chi	phi						
-.050	-.105	.020	.000						
Yansıma Arıtım Toleransları									
	Şiddet Kesme Değeri:	200	600						
	Sayma Zamanı (dakika):	8,00	4,00	2,00					
Arıtım için Maksimum 2-teta değeri = 155,00									
Yeniden yönelim İndisleri :									
H	K	L	H	K	L	H	K	L	
0	6	2	0	-6	-2	0	4	3	
0	-4	-3	0	7	1	0	-7	-1	
0	5	3	0	-5	-3	5	5	2	
-5	-5	-2	0	3	4	0	-3	-4	
0	7	4	0	-7	-4	0	9	3	
0	-9	-3	6	0	1	-6	0	-1	
0	1	4	0	-1	-4	0	2	5	
0	-2	-5	0	2	4	0	-2	-4	
5	7	0							

3.2.1.2.8. Veri Toplama

Veri toplama basamağında, $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplanma 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 7523 adet yansıma elde edilmiştir (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Veri Toplama Basamağı

Veri Toplama Hızı	=	8
Kabuk Numarası	=	0
Başlangıç İndisleri	=	0 0 0
Veri Toplama Başlangıcı		
N	#	h k l F(Göz) sig-F A R Şiddet bg1 bg2 Süre psi 2theta omega chi phi sp pkt bgt Basamak #
0	1	3 4 2 69.64 .16 0 1 50572 64 133 .01 .00 21.22 10.61 -5.24 40.10 8 993 236 0
		del-omega= -.01(.20) del-chi= -.10(.43)
0	2	3 -4 2 69.19 .16 0 1 49978 66 145 .02 .00 21.22 10.61 -5.59 -30.53 8 993 236 0
		del-omega= .01(.20) del-chi= -.15(.43)
0	3	-2 0 3 60.19 .15 0 1 39248 66 78 .04 .00 20.48 10.24 59.75 4.29 8 993 236 0
		del-omega= -.05(.20) del-chi= -.04(.45)
Şiddet Kontrol Yansımaları için		
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)		
100.00	100.00	100.00
N	#	h k l F(Göz) sig-F A R Şiddet bg1 bg2 Süre psi 2theta omega chi phi sp pkt bgt Basamak #
2	4	0 0 1 .83 .51 0 1 489 129 99 .04 .00 6.26 3.13 36.88 4.56 8 960 236 0
1	5	0 0 2 7.69 .17 0 1 1402 100 63 .04 .00 12.54 6.27 36.88 4.56 8 975 236 0
2	6	0 0 3 .00 .00 0 1 230 59 67 .05 .00 18.85 9.43 36.88 4.56 8 990 236 0
1	7	0 0 4 9.02 .22 0 1 841 38 30 .05 .00 25.23 12.61 36.88 4.56 8 1005 236 0
2	8	0 0 5 .00 .00 0 1 146 33 37 .06 .00 31.68 15.84 36.88

$[C_4O_7K_2H_5B]$ kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur(Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Veri Toplama Basamağı (devam)

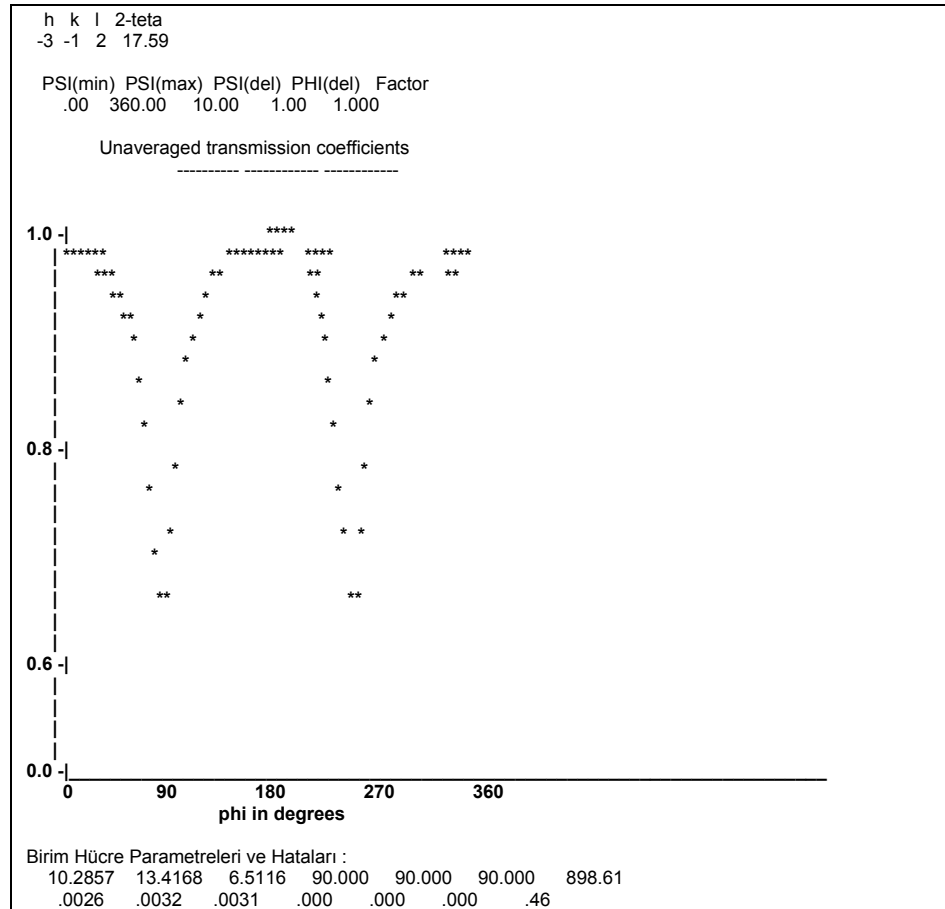
Standart Yansımalar		
0	497	3 4 2 69.98 .16 0 1 51185 85 169 2.64 .00 21.22 10.61 -5.24 40.10 8 993 236 0
		del-omega= .01(.20) del-chi= -.09(.43)
0	498	3 -4 2 69.37 .16 0 1 50277 96 136 2.65 .00 21.22 10.61 -5.59 -30.53 8 993 236 0
		del-omega= -.01(.20) del-chi= -.13(.43)
0	499	-2 0 3 60.02 .15 0 1 39127 94 99 2.66 .00 20.48 10.24 59.75 4.29 8 993 236 0
		del-omega= -.05(.20) del-chi= -.02(.45)
Şiddet Kontrol Yansımaları için		
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)		
100.49	100.26	99.71

3.2.1.2.9. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan $h = -3, k = -1$ ve $l = 2$ düzlemi kullanılarak, soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzleme getirilen kristal, kendi eksenini etrafında (ϕ açısı $0^\circ - 360^\circ$ değerlerini alarak) döndürülerek soğurma düzeltmesi için gerekli olacak olan değerler elde edilmiştir (Çizelge 3.11) .

$[C_4O_7K_2H_5B]$ kristalinin birim hücre parametreleri son düzeltmelerden sonra tekrar verilerek veri toplama işlemi bitirilmiştir.

Çizelge 3.11. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristali için Soğurma Düzeltmesi Basamağı



3.2.1.2.10. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, [C₄O₇K₂H₅B] kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):		
a:	10,2857	$\sigma(a)$: 0,0026
b:	13,4168	$\sigma(b)$: 0,0032
c:	6,5116	$\sigma(c)$: 0,0031
α :	90,000	$\sigma(\alpha)$: 0,00
β :	90,000	$\sigma(\beta)$: 0,00
γ :	90,000	$\sigma(\gamma)$: 0,00
V(Hacim):	898,61	$\sigma(V)$: 0,46

b) Yönelim Matrisi

Yönelim Matrisi		
0,0582497	-0,0064247	0,1222422
0,0051004	0,0742561	0,0105043
-0,0776730	0,0000580	0,0923636

c) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan,

ϕ (derece) açısı-Şiddet Grafiği (Çizelge 3.11)

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

Çizelge 3.12. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristaline ait F ve $\sigma(F)$ Değerleri Örneği

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

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

3.2.2. $[C_{27}O_6 NH_{17}BNa]$ Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

3.2.2.1. Ölçüm Öncesi Yapılan Çalışmalar

Sentezlenen $[C_{27}O_6 NH_{17}BNa]$ tek kristali, X-Işınları difraktometresine yerleştirilmeden önce, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,12 mm x 0,02 mm x 0,35 mm boyutlarında, ince plaka şeklindeki bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyometre başlığına

yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için yaklaşık olarak 4 – 5 saat 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 2.3.3' de verilen, X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında (RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] - CTR), $[C_{27}O_6 NH_{17}BNa]$ tek kristali için ayarlamalar aşağıdaki Çizelge 3.13'de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 3.13. $[C_{27}O_6 NH_{17}BNa]$ Kristali için Ayarlar

Cihaz Üzerindeki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
X-Işınları Şiddet Seçimi	Akım (mA)	Gerilim (kV)
	40	50
X-Işınları Kaynak Seçimi	Molibden (Mo) ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)	
Toplayıcı (kolimatör) Seçimi	0,5 mm	
Veri Toplama Programındaki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
Tarama Açılımları ve Limit Değerleri	5,00 < 2θ < 44,00 -20,00 < χ < 70,00 -90,00 < ψ < 90,00	
Veri Toplama Hızı	8 derece / dakika	
Omega (ω) Tarama Aralığı	0,42 – 0,54 arası	
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	25	

Hem numune kristal $[C_{27}O_6H_{17}BNa]$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.2.2.2. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali Ölçümü

Numune kristalin ölçümleri, RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometesi için yazılmış olan ve basamaklarının detaylı açıklamaları Bölüm 2.3.3'de yapılan bilgisayar programı ile yapılmıştır. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

3.2.2.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen 2θ açısı için, $5^{\circ} - 50^{\circ}$, χ için, $-20^{\circ} - 70^{\circ}$, Φ açısı için $-90^{\circ} - 90^{\circ}$ aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 12 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indislenerek yönelim matrisi ve tahmini birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 13 yansıma da bulunarak, ortalama şiddet değeri 2420 sayım olan toplam 25 adet yansıma bulunmuştur (Çizelge 3.14).

Çizelge 3.14. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Tarama Basamağı

Yönelim Matrisi:								
0,0312052	0,0246635	-0,0007526						
-0,0100533	0,0879174	-0,0012592						
0,0000371	0,0008449	0,1462954						
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):								
a:	30,5243	σ(a):	0,0181					
b:	10,9591	σ(b):	0,0072					
c:	6,8351	σ(c):	0,0049					
α:	89,973	σ(α):	0,069					
β:	89,935	σ(β):	0,053					
γ:	87,814	σ(γ):	0,060					
V(Hacim):	2284,81	σ(V):	2,60					
Şiddet								
No	2θ	ω	χ	Φ	Sayım	x	y	z
1:	6.100	2.520	77.490	-17.860	2408	.0304432	-.0112645	.1461650
2:	7.830	4.020	.460	54.240	1441	.1119899	.1561090	.0015425
3:	8.990	3.970	.490	38.400	6699	.1740771	.1353933	.0018860
4:	8.960	3.995	-.190	-41.900	5426	.1623543	-.1481719	-.0007289
5:	9.300	4.025	-.420	-70.100	3481	.0753036	-.2153346	-.0016722
6:	7.010	4.135	58.580	73.440	3066	.0237469	.0864978	.1468014
7:	7.180	3.980	56.210	-19.420	1035	.0928167	-.0314506	.1464355
8:	8.940	4.165	41.750	-52.040	1169	.0997238	-.1297225	.1460362
9:	9.790	4.150	37.330	-45.940	6470	.1305216	-.1393657	.1455971
10:	11.170	5.770	-.320	-59.900	1975	.1381088	-.2364870	-.0015295
11:	11.380	5.730	.560	60.700	5592	.1363602	.2433891	.0027268
12:	12.710	5.615	28.570	68.400	2315	.1044325	.2528387	.1489464
13:	10.230	5.585	36.230	44.860	4476	.1419935	.1442046	.1482739
14:	10.830	5.625	34.060	37.520	1769	.1738966	.1347591	.1487259
15:	12.580	5.595	70.980	-84.940	870	.0051361	-.1004069	.2914516
16:	10.780	5.605	34.090	37.520	1784	.1730205	.1341098	.1481559
17:	10.750	5.590	33.510	-42.980	1524	.1614670	-.1491130	.1455274
18:	13.290	7.325	-.240	-52.680	1740	.2004758	-.2565972	-.0013639
19:	14.550	7.190	23.990	-52.120	1426	.1994800	-.2572889	.1448807
20:	13.550	7.335	25.860	-56.380	1130	.1680942	-.2469506	.1447899
21:	18.770	8.945	18.300	-56.520	884	.2373873	-.3653131	.1440786
22:	20.520	10.310	-16.480	54.320	959	.2799742	.3906623	-.1421857
23:	21.660	10.495	.190	-7.620	1142	.5236489	-.0731747	.0017533
24:	20.520	10.320	17.510	54.280	997	.2786382	.3883796	.1508025
25:	21.160	10.515	57.800	-60.360	735	.1356515	-.2395874	.4372066
Ortalama şiddet sayımı : 2420 sayım								

3.2.2.2.2. İndeks

Bu basamakta, [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için *tarama* basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.15).

Çizelge 3.15. [C₂₇O₆H₁₇BNa]Kristali için İndeks Basamağı

Yönelim Matrisi:		
0,0311948	-0,0246594	0,0007364
0,0100529	-0,0879153	0,0011633
0,0000442	-0,0008605	-0,1462662
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³):		
a:	30,5337	σ(a): 0,0083
b:	10,9595	σ(b): 0,0033
c:	6,8366	σ(c): 0,0023
α:	90,021	σ(α): 0,029
β:	90,057	σ(β): 0,025
γ:	92,193	σ(γ): 0,024
V(Hacim):	2286,06	σ(V): 1,20

3.2.2.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

Bu basamakta, birim hücre parametreleri en uygun yüksek simetriye uygun olarak dönüşüm matrisi kullanarak indirgenmiş ve yeniden hesaplanmıştır (Çizelge 3.16). Bu basamakta aynı zamanda, *Bravais Örgü*'süde *monoklinik* olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.16. [C₂₇O₆H₁₇BNa]Kristali için Birim Hücre İndirgenmesi Basamağı

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³):		
a:	10,9595	σa: 0,0033
b:	6,8366	σb: 0,0023
c:	30,5337	σc: 0,0083
α:	89,943	σα: 0,025
β:	92,193	σβ: 0,024
γ:	89,979	σγ: 0,029
V(Hacim):	2286,06	σV: 1,20

3.2.2.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, [C₂₇O₆ NH₁₇BNa] kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan monoklinik Bravais örgüsü baz alınarak, bu örgüye ait sistematik

simetri özelliklerini kullanarak (yani eş yansımalar kullanılarak) Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 3.17).

Çizelge 3.17. $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ Kristali için Laue Simetri Hesaplama Basamağı

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

3.2.2.2.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi

Bu basamakta $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ kristali için, veri toplama parametrelerinden birisi olan *Standart Yansıma*'ların *Miller* indis karşılıkları belirlenmiş ve bir önceki basamakta hesaplanan Laue grubu baz alınarak veri toplama sınırları ve tahmini yansıma sayıları belirlenmiştir (Çizelge 3.18).

Çizelge 3.18. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Limitler Basamağı

Standart Yansımalar:			
	h	k	l
1:	1	-1	0
2:	-1	-1	-5
3:	2	-1	-3
Kabuk # 1: 2-teta Sınırları : 4,00 – 40,00			
Yansımaya Sayısı : 2552			
d-aralığı 10,1825 1,0390			
Kabuk # 2: 2-teta Sınırları : 40,00 – 45,00			
Yansımaya Sayısı : 943			
d-aralığı 1,0390 0,9286			
Kabuk # 3: 2-teta Sınırları : 45,00 – 50,00			
Yansımaya Sayısı : 1140			
d-aralığı 0,9286 0,8409			
Kabuk # 4: 2-teta Sınırları : 50,00 – 60,00			
Yansımaya Sayısı : 2899			
d-aralığı 0,8409 0,7107			
Toplam Yansımaya Sayısı: 7534			

3.2.2.2.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplaması

Bu basamakta, veri toplamaya geçmeden, yüksek açılardaki yansımalarından faydalanarak, birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.19).

Çizelge 3.19. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali Birim Hücre Hesaplanması Basamağı

Yönelim Matrisi:		
0,0245886	0,0007800	-0,0311878
0,0878330	0,0011571	0,0100347
0,0008543	-0,1462132	-0,0000640
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):		
a:	10,9713	σ(a): 0,0029
b:	6,8390	σ(b): 0,0025
c:	30,5452	σ(c): 0,0049
α:	89,960	σ(α): 0,023
β:	92,195	σ(β): 0,017
γ:	89,984	σ(γ): 0,027
V(Hacim):	2290,21	σ(V): 1,10

3.2.2.2.7. Parametre Listesi

Bu basamakta, veri toplama öncesi elde edilen deneysel parametrelerin tamamı listelenmiş ve ölçüm sırasında kullanılacak olan diğer parametreler Çizelge 3.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.20. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Parametre Listesi Basamağı

Dalga Boyu = 0,710730 Å		
Monokromatör Açısı (2-theta) = 12.10		
Veri Toplama Tipi = 2 teta – omega		
Veri Toplama Hızı = 8,000 Derece / Dakika		
Sistematik Sönüm Kodları		
(HKL)	(HK0)	(H0L)
(OKL)	(HHL)	(H-HL)
(H00)	(OK0)	(00L)
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
Gözlenemeyen Veri Tanımı Yapılacak Faktör = < 6,00		
Maksimum Tarama Sayısı = 3		
F / σF Sınır Katsayısı = 15,00		
Miller İndisleri Sınırları		
H(min)	H(max)	K(min)
K(max)	L(min)	L(max)
0	15	0
0	10	-43
0	43	
Kabuklar:		
#	2 teta-0	2 teta-1
	2teta-2	2teta-3
	2teta-4	
4	4.00	40.00
	45.00	50.00
	60.00	
Kabukların Ölçümü (0 = Hayır, 1 = Evet) 1 1 1 1		
Her bir kabukdaki verilerin kaydedilme şartı 2= Hepsi; 1=F>0; 0=F>sig(F) : 2 2 2 2		
Kabuktaki veri toplamını durduracak F=0,0 yansıma sayısı: 200 200 200 200		
Otonatör Faktörleri (0-3) = 1,000 8,490 8,490 8,490		
Otonatör için minimum I(göz) : 0 0 0 0		
Otonatör :	Şiddet Kesme Değeri :	500
	Sayış zamanı (dak) :	0,20
	Maksimum 2-Teta Değeri:	10,00
Standart Yansımalar		
	Ölçüm Aralığı :	150
	Standart Yansıma Sayısı:	3
Yansımalar		1. Yansıma (h , k , l) : 1 , -1 , 0
		2. Yansıma (h , k , l) : -1 , -1 , -5
		3. Yansıma (h , k , l) : 2 , -1 , -3
Yeniden yönelim için maksimum tolerans değerleri		
	Omega Tolerans:	0,200
	Chi tolerans (2t=30):	0,309
Sıfır pozisyonu hataları:		
2-teta	omega	chi
phi		
-.050	-.105	.020
		.000
Yansıma Arıtım Toleransları		
	Şiddet Kesme Değeri:	200 600
	Sayma Zamanı (dakika):	8,00 4,00 2,00
Arıtım için Maksimum 2-teta değeri = 155,00		
Yeniden yönelim İndisleri :		
H	K	L
H	K	L
H	K	L
4	0	10
-4	0	-10
0	3	10
0	-3	-10
6	2	0
-6	-2	0
3	3	6
-3	-3	-6
0	3	-10
0	-3	10
3	2	-11
-3	-2	11
-3	-2	-13
6	2	2

3.2.2.2.8. Veri Toplama

Veri toplama basamağında, [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplama işlemine başlanmıştır. Gonyometre başlığına yerleştirilen numune kristal için, yönelim matrisi yardımı ile daha önceden sınırları belirlenen *h*, *k* ve *l* indislerinden oluşan düzlemlere giderek toplam 7523 adet yansıma elde edilmiştir (Çizelge 3.21).

Çizelge 3.21. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Veri Toplama Basamağı

Veri Toplama Hızı	=	8																	
Kabuk Numarası	=	0																	
Başlangıç İndisleri	=	0 0 0																	
Veri Toplama Başlangıcı																			
N #	h k l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #	
0	1 1 -1	0	13.53	.09	0 1	6013	20	15	.01	.00	7.02	3.51	58.57	74.64	8	607	148	0	
0	2 -1 -1	-5	23.26	.11	0 1	12735	30	59	.02	.00	9.79	4.89	37.36	-46.82	8	611	148	0	
0	3 2 -1	-3	19.62	.11	0 1	8644	24	29	.03	.00	10.23	5.12	36.18	45.49	8	615	148	0	
Şiddet Kontrol Yansımaları için																			
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																			
100.00	100.00	100.00																	
N #	h k l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #	
2	4 0 0	-29	1.10	.60	0 1	20	2	4	.03	.00	39.47	19.74	.11	-17.84	8	686	148	0	
1	5 0 0	-28	2.75	.45	0 3	79	6	11	.04	.00	38.05	19.02	.11	-17.84	8	2046	444	0	
2	6 0 0	-27	.81	.60	0 1	22	6	2	.04	.00	36.64	18.32	.11	-17.84	8	678	148	0	
2	7 0 0	-26	1.20	.52	0 1	22	1	5	.05	.00	35.24	17.62	.11	-17.84	8	675	148	0	
2	8 0 0	-25	.00	.00	0 1	14	4	4	.05	.00	33.84	16.92	.11	-17.84	8	671	148	0	

[C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur (Çizelge 3.22).

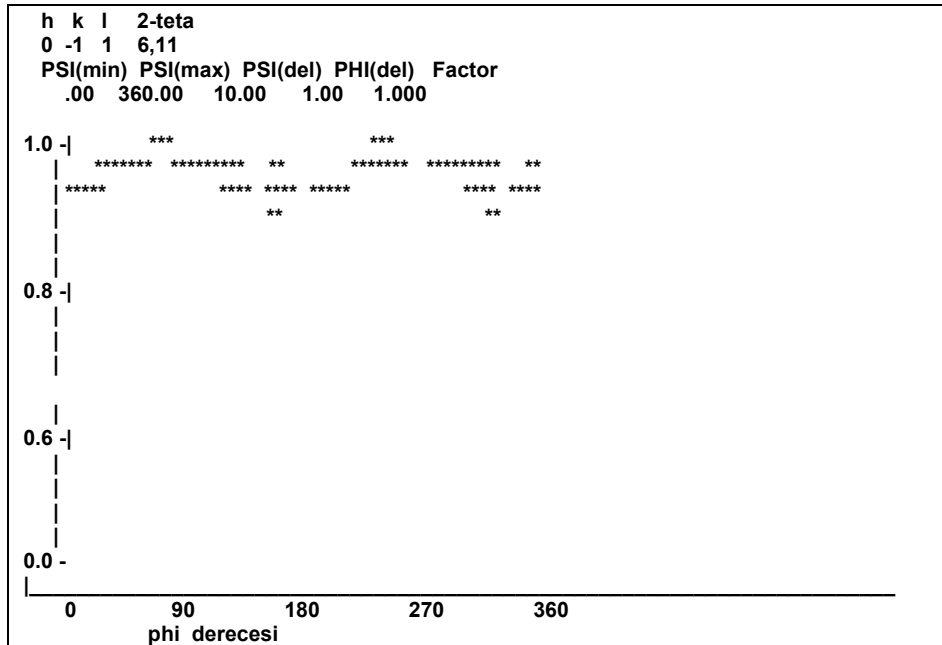
Çizelge 3.22. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Veri Toplama Basamağı (Devam)

Standart Yansımalar																					
0	307	1	-1	0	13.52	.09	0	1	6039	26	25	1.36	.00	7.02	3.51	58.57	74.64	8	607	148	0
					del-omega=		.01(.20)		del-chi=		.04(1.30)										
0	308	-1	-1	-5	23.28	.11	0	1	12718	22	50	1.37	.00	9.79	4.89	37.36	-46.82	8	611	148	0
					del-omega=		.00(.20)		del-chi=		.01(.93)										
0	309	2	-1	-3	19.69	.11	0	1	8695	22	23	1.38	.00	10.23	5.12	36.18	45.49	8	615	148	0
					del-omega=		.02(.20)		del-chi=		.04(.89)										
Şiddet Kontrol Yansımaları için																					
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																					
				99.94	100.07	100.40															

3.2.2.2.9. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan $h = 0$, $k = -1$ ve $l = 1$ düzlemi kullanılarak, soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzleme getirilen kristal, kendi eksenini etrafında (phi açısı $0^{\circ} - 360^{\circ}$ değerlerini alarak) döndürülerek soğurma düzeltmesi için gerekli olacak olan değerler elde edilmiştir (Çizelge 3.23).

Çizelge 3.23. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Soğurma Düzeltmesi Basamağı



3.2.2.2.10. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):		
a:	10.9713	$\sigma(a)$: 0,0029
b:	6,8390	$\sigma(b)$: 0,0025
c:	30,5452	$\sigma(c)$: 0,0049
α :	90,000	$\sigma(\alpha)$: 0,023
β :	92,195	$\sigma(\beta)$: 0,017
γ :	90,000	$\sigma(\gamma)$: 0,027
V(Hacim):	2290,21	$\sigma(V)$: 1,10

b) Yönelim Matrisi

Yönelim Matrisi		
0,0245886	0,0007800	-0,0311878
0,0878330	0,0011571	0,0100347
0,0008543	-0,1462132	-0,0000640

c) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan, ϕ (derece) açısı-Şiddet Grafiği (Çizelge 3.23)

d) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen F^2 (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri (Çizelge 3.24)

Çizelge 3.24. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için Şiddet Verileri

h	k	l	F	σF
0	0	3	-0.59	1.11
0	0	-3	0.16	1.00
1	0	-2	55.52	2.41
1	0	2	583.57	7.19
0	0	-4	93.78	3.37
0	0	4	101.32	3.42
1	0	-3	-1.60	1.54
1	0	3	0.58	1.48
0	1	0	-1.00	1.59
0	1	-1	570.96	8.30
0	1	1	573.03	8.24
1	0	-4	1.03	1.67
		.		
		.		
		.		
		.		
7	1	-31	4.42	7.46
7	2	-30	-9.18	8.43
8	6	-11	9.51	6.26
1	1	-36	3.96	4.45
0	1	36	11.99	6.61
0	1	-36	7.09	6.96
2	8	3	10.99	7.87
3	3	-33	10.44	7.22
1	8	-6	5.32	9.37
3	0	35	-3.87	7.62

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

3.2.3. [K₂B₄O₁₁H₈] Tek Kristali Üzerine Çalışmalar

Sentezlenen [K₂B₄O₁₁H₈] tek kristali, X-ışınları difraktometresine yerleştirilmeden önce, stereo mikroskop (NIKON – SMZ 1B / ESD) altında lam üzerine yerleştirilerek, 0,40 mm x 0,25 mm x 0,40 mm boyutlarında, dikdörtgenler prizması şeklindeki bir kristal seçilmiştir. Seçilen kristal, gonyometre başlığına yerleştirilmesi için, cam çubuğun ucuna dik gelecek

şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırılan kristalin, ölçüm sırasında oynamaması için yaklaşık olarak 4 – 5 saat 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 2.3.3' de verilen, X-Işınları tek kristal difraktometresinde ve veri toplama programında (RIGAKU – Molecular Structure Cooperation [MSC] - CTR), $[K_2B_4O_{11}H_8]$ tek kristali için ayarlamalar çizelge 3.25'de verildiği gibi yapılmıştır.

Çizelge 3.25. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Ayarlar

Cihaz Üzerindeki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
X-Işınları Şiddet Seçimi	Akım (mA)	Gerilim (kV)
	40	50
X-Işınları Kaynak Seçimi	Molibden (Mo) ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)	
Toplayıcı (kolimatör) Seçimi	0,5 mm	
Veri Toplama Programındaki Ayarlar		
	Ayarlanan Değer	
Tarama Açılırları ve Limit Değerleri	Ayarlanan Değer	
Veri Toplama Hızı	5,00 < 2θ < 45,00 -20,00 < χ < 70,00 -90,00 < Ψ < 90,00	
Omega (ω) Tarama Aralığı	8 derece / dakika	
Maksimum Şiddet Tarama Sayısı	0,41 – 0,50 arası	

Hem numune kristal $[K_2B_4O_{11}H_8]$, hem de cihaz üzerindeki ayarlamalar yapıldıktan sonra, veri toplama işlemi başlatılmıştır.

3.2.3.2. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali Ölçümü

Numune kristalin ölçümleri, RIGAKU AFC7S tek kristal difraktometesi için yazılmış olan ve basamaklarının detaylı açıklamaları bölüm 2.3.3'de yapılan bilgisayar programı ile yapılmıştır. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için, bu basamaklar sonucu elde edilen değerler kısaca aşağıda verilmiştir.

3.2.3.2.1. Tarama

Bu basamakta, önceden belirlenen 2θ açısı için, $5^0 - 45^0$, χ için, $-20^0 - 70^0$, Φ açısı için $-90^0 - 90^0$ aralık değerlerinde tarama yapılmış ve ilk olarak 12 adet yansıma bulunmuştur. Bu yansımalar indislenerek yönelim matrisi ve tahmini birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Tarama işlemine devam edilip, geri kalan 13 yansıma da bulunarak, ortalama şiddet değeri 11340 sayım olan toplam 25 adet yansıma bulunmuştur (Çizelge 3.26)

Çizelge 3.26. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Tarama Basamağı

Yönelim Matrisi:								
-0,0295951 -0,0736353 -0,0461061								
0,0705569 -0,0250500 -0,0421726								
0,0122349 -0,0339581 0,1313945								
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):								
a:	12,9058	σ(a):	0,0074					
b:	11,7828	σ(b):	0,0056					
c:	6,8731	σ(c):	0,0031					
α:	89,951	σ(α):	0,040					
β:	89,982	σ(β):	0,041					
γ:	89,968	σ(γ):	0,046					
V(Hacim):	1045,17	σ(V):	0,91					
2θ	ω	χ	Φ	Sayım	x	y	z	
1:	9.660	4.170	-18.680	6.300	6335	.2233861	.0219162	-.0758821
2:	9.090	4.135	-16.480	25.940	22400	.1929777	.0920971	-.0632557
3:	7.540	4.130	-27.350	56.400	27248	.0899756	.1375249	-.0850034
4:	9.330	4.175	-18.590	74.300	4319	.0605811	.2082910	-.0729572
5:	9.650	4.055	63.340	49.420	6684	.0714958	.0785848	.2115104
6:	9.120	4.055	63.010	5.540	21118	.1012451	.0078390	.1993479
7:	7.560	4.145	55.670	-57.580	27347	.0570870	-.0876810	.1531959
8:	9.640	4.155	52.250	-24.560	7366	.1305118	-.0626600	.1869451
9:	9.350	4.035	38.000	-60.460	4273	.0868720	-.1584920	.1411943
10:	9.360	4.170	10.870	-23.260	2273	.2063356	-.0909159	.0432959
11:	9.370	4.005	23.700	66.000	2466	.0880865	.1911391	.0923777
12:	7.620	4.035	25.360	45.440	7679	.1180322	.1209055	.0800860
13:	6.920	3.995	23.500	18.160	2319	.1474861	.0500458	.0677167
14:	7.630	4.030	17.310	-6.840	7002	.1775607	-.0205910	.0557084
15:	9.320	4.035	38.000	-60.460	4276	.0866462	-.1579555	.1407427
16:	7.190	4.180	19.190	84.420	1065	.0144098	.1660202	.0579957
17:	11.100	5.760	-18.990	-11.120	9032	.2527022	-.0486532	-.0885595
18:	11.700	5.605	-12.240	83.920	3916	.0309074	.2785872	-.0608065
19:	11.110	5.675	-8.300	59.960	9359	.1344419	.2336248	-.0393225
20:	11.970	5.615	-5.870	24.080	51968	.2672405	.1173552	-.0300070
21:	12.380	5.565	-8.020	9.600	3902	.2967819	.0468401	-.0423307
22:	12.770	5.725	65.380	-83.440	31748	.0113119	-.1299209	.2844741
23:	9.680	5.605	63.260	45.880	6233	.0720880	.0788906	.2120177
24:	11.120	5.630	55.250	74.120	9220	.0422023	.1495663	.2240168
25:	12.380	5.600	53.920	36.420	3962	.1456368	.1035684	.2452119
Ortalama şiddet sayımı : 11340 sayım								

3.2.3.2.2. İndeks

Bu basamakta, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için *tarama* basamağında elde edilen maksimum şiddet eğrileri kullanılarak birim hücre parametreleri ve yönelim matrisi tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.27).

Çizelge 3.27. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için İndeks Basamağı

Yönelim Matrisi:		
-0,0295904	0,0737086	0,0460649
0,0705581	0,0250772	0,0421334
0,0122750	0,0338934	-0,1315130
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å^3):		
a:	12,9049	$\sigma(a)$: 0,0049
b:	11,7765	$\sigma(b)$: 0,0036
c:	6,8692	$\sigma(c)$: 0,0024
α:	89,975	$\sigma(\alpha)$: 0,027
β:	89,977	$\sigma(\beta)$: 0,030
γ:	90,038	$\sigma(\gamma)$: 0,029
V(Hacim):	1043,94	$\sigma(V)$: 0,63

3.2.3.2.3. Birim Hücre İndirgenmesi

Bu basamakta, birim hücre parametreleri en uygun yüksek simetriye uygun olarak dönüşüm matrisi kullanarak indirgenmiş ve yeniden hesaplanmıştır (Çizelge 3.28). Bu basamakta aynı zamanda, *Bravais Örgü*'süde *ortorombik* olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.28. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Birim Hücre İndirgenmesi Basamağı

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å^3):		
a:	11,7765	$\sigma(a)$: 0,0036
b:	12,9049	$\sigma(b)$: 0,0049
c:	6,8692	$\sigma(c)$: 0,0024
α:	90,023	$\sigma(\alpha)$: 0,030
β:	90,025	$\sigma(\beta)$: 0,027
γ:	90,038	$\sigma(\gamma)$: 0,029
V(Hacim):	1043,94	$\sigma(V)$: 0,63

3.2.2.2.4. Laue Simetri Hesaplanması

Bu basamakta, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için, bir önceki basamakta hesaplanan monoklinik Bravais örgüsü baz alınarak, bu örgüye ait sistematik

simetri özelliklerini kullanarak (yani eş yansımalar kullanılarak) Laue grubu, örgü tipi hesaplanmıştır (Çizelge 3.29).

Çizelge 3.29 [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali için Laue simetri Hesaplanması Basamağı

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

3.2.3.2.5. Limitler – Veri Toplama Parametreleri Belirlenmesi

Bu basamakta [K₂B₄O₁₁H₈] kristali için, veri toplama parametrelerinden birisi olan *Standart Yansıma*'ların *Miller* indis karşılıkları belirlenmiş ve bir önceki basamakta hesaplanan Laue grubu baz alınarak veri toplama sınırları ve tahmini yansıma sayıları belirlenmiştir (Çizelge 3.30).

Çizelge 3.30. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali için Limitler Basamağı

Standart Yansımalar:		
h	k	l
1:	3	0 -1
2:	1	-1 2
3:	1	-1 1
Kabuk # 1: 2-teta Sınırları :	4,00 – 40,00	
Yansıma Sayısı :	608	
<i>d-aralığı</i>	10,1825	1,0390
Kabuk # 2: 2-teta Sınırları :	40,00 – 60,00	
Yansıma Sayısı :	1176	
<i>d-aralığı</i>	1,0390	0,7107
Kabuk # 3: 2-teta Sınırları :	60,00 – 80,00	
Yansıma Sayısı :	1876	
<i>d-aralığı</i>	0,7107	0,5528
Kabuk # 4: 2-teta Sınırları :	80,00 – 120,00	
Yansıma Sayısı :	5016	
<i>d-aralığı</i>	0,5528	0,4103
Toplam Yansıma Sayısı:	8676	

3.2.3.2.6. Ön Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplaması

Bu basamakta, veri toplamaya geçmeden, yüksek açılardaki yansımalarından faydalanarak, birim hücre parametrelerini ve yönelim matrisini tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 3.31).

Çizelge 3.31. $[K_2B_4O_{11}H_3]$ Kristali için Birim Hücre Hesaplanması Basamağı

Yönelim Matrisi:			
0,0738132	-0,0296377	-0,0458386	
0,0250611	0,0705196	-0,0422133	
0,0337003	0,0123208	0,1316580	
Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å³):			
a:	11,7752	σ(a):	0,0026
b:	12,9065	σ(b):	0,0044
c:	6,8653	σ(c):	0,0013
α:	90,019	σ(α):	0,021
β:	89,979	σ(β):	0,018
γ:	89,955	σ(γ):	0,026
V(Hacim):	1043,36	σ(V):	0,47

3.2.3.2.7. Parametre Listesi

Bu basamakta, veri toplama öncesi elde edilen deneysel parametrelerin tamamı listelenmiş ve ölçüm sırasında kullanılacak olan diğer parametreler Çizelge 3.32'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.32. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali için Parametre Listesi

Dalga Boyu = 0,710730 Å									
Monokromatör Açısı (2-theta) = 12.10									
Veri Toplama Tipi = 2 teta – omega									
Veri Toplama Hızı = 8,000 Derece / Dakika									
Sistematik Sönüm Kodları									
(HKL)	(HK0)	(H0L)	(0KL)	(HHL)	(H-HL)	(H00)	(0K0)	(00L)	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gözlenemeyen Veri Tanımı Yapılacak Faktör = < 6,00									
Maksimum Tarama Sayısı = 3									
F / σF Sınır Katsayısı = 15,00									
Miller İndisleri Sınırları									
H(min)	H(max)	K(min)	K(max)	L(min)	L(max)				
0	29	0	31	0	17				
Kabuklar:									
#	2 teta-0	2 teta-1	2teta-2	2teta-3	2teta-4				
4	4.00	40.00	60.00	80.00	120.00				
Kabukların Ölçümü (0 = Hayır, 1 = Evet) 1 1 1 1									
Her bir kabukdaki verilerin kaydedilme şartı									
2= Hepsi; 1=F>0; 0=F>sig(F) : 2 2 2 2									
Kabuktaki veri toplamını durduracak F=0,0 yansıma sayısı: 200 200 200 200									
Otonatör Faktörleri (0-3) = 1.000 8.490 8.490 8.490									
Otonatör İçin minimum I(göz) : 0 0 0 0									
Otonatör :	Şiddet Kesme Değeri :	500							
	Sayış zamanı (dak) :	0,20							
	Maksimum 2-Teta Değeri:	10,00							
Standart Yansımalar									
	Ölçüm Aralığı :	150							
	Standart Yansıma Sayısı:	3							
	Yansımalar	1. Yansıma (h , k , l) :	3 , 0 , - 1						
		2. Yansıma (h , k , l) :	1 , - 1 , 2						
		3. Yansıma (h , k , l) :	1 , - 1 , 1						
Yeniden yönelim için maksimum tolerans değerleri									
	Omega Tolerans:	0,200							
	Chi tolerans (2t=30):	0,309							
Sıfır pozisyonu hataları:									
2-teta	omega	chi	phi						
-.050	-.105	.020	.000						
Yansıma Arıtım Toleransları									
	Şiddet Kesme Değeri:	200	600						
	Sayma Zamanı (dakika):	8,00	4,00	2,00					
Arıtım için Maksimum 2-teta değeri = 155,00									
Yeniden yönelim İndisleri :									
H	K	L	H	K	L	H	K	L	
0	3	3	0	-3	-3	6	4	0	
-6	-4	0	0	4	3	0	-4	-3	
0	6	3	0	-6	-3	6	3	0	
-6	-3	0	6	3	1	-6	-3	-1	
0	1	4	0	-1	-4	6	2	1	
-6	-2	-1	6	1	3	-6	-1	-3	
6	1	2	-6	-1	-2	6	7	3	
-6	-7	-3	6	4	1	-6	-4	-1	
6	5	1							

3.2.3.2.8. Veri Toplama

Veri toplama basamağında, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için daha önceden belirlenmiş şartlarda veri toplanma işlemine başlanmıştır. Gonyometre başlığına yerleştirilen numune kristal için, yönelim matrisi yardımı ile daha önceden sınırları belirlenen h , k ve l indislerinden oluşan düzlemlere giderek toplam 1346 adet yansıma elde edilmiştir (Çizelge 3.23) .

Çizelge 3.33. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Veri Toplama Basamağı

Veri Toplama Hızı	=	8																			
Kabuk Numarası	=	0																			
Başlangıç İndisleri	=	0 0 0																			
Veri Toplama Başlangıcı																					
N #	h	k	l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #	
0	1	3	0	-1	75.16	.12	0 1	106723	33	13	.01	.00	11.97	5.99	-5.98	23.71	8	1286	315	0	
0	2	1	-1	2	64.34	.12	0 1	73155	25	17	.03	.00	12.78	6.39	65.39	-84.82	8	1290	315	0	
0	3	1	-1	1	43.17	.09	0 1	56262	27	20	.04	.00	7.56	3.78	55.57	-56.69	8	1278	315	0	
Şiddet Kontrol Yansımaları için																					
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																					
100.00	100.00	100.00																			
N #	h	k	l	F(Göz)	sig-F	A	R	Şiddet	bg1	bg2	Süre	psi	2theta	omega	chi	phi	sp	pkt	bgt	Basamak #	
2	4	0	0	1	.00	.00	0 1	132	36	35	.04	.00	5.93	2.96	64.67-137.36	8	1275	315	0		
1	5	0	0	2	25.02	.12	0 1	11971	16	14	.05	.00	11.88	5.94	64.67-137.36	8	1286	315	0		
2	6	0	0	3	.00	.00	0 1	45	16	11	.06	.00	17.87	8.94	64.67-137.36	8	1301	315	0		
1	7	0	0	4	19.68	.17	0 1	3567	10	14	.06	.00	23.90	11.95	64.67-137.36	8	1316	315	0		
2	8	0	0	5	.00	.00	0 1	41	9	12	.07	.00	30.00	15.00	64.67-137.36	8	1331	315	0		
2	9	0	0	6	1.56	.75	0 1	65	14	10	.07	.00	36.19	18.09	64.67-137.36	8	1346	315	0		

$[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için, standart yansımalar her 150 yansımadan sonra tekrar ölçülmüş ve yüzde olarak değişimleri bulunmuştur (Çizelge 3.34).

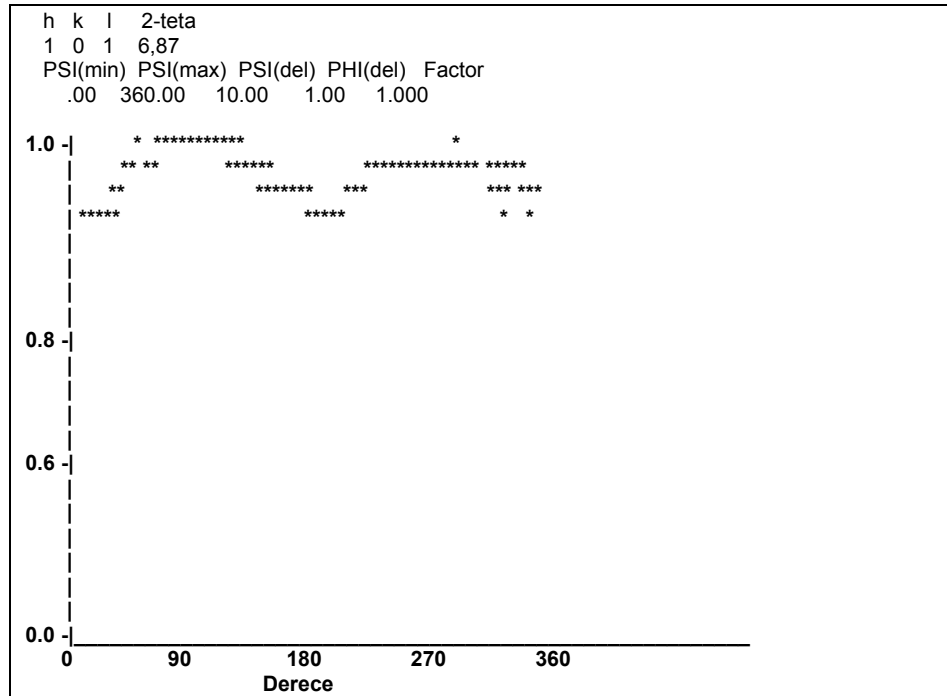
Çizelge 3.34. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Veri Toplama Bamağı (Devam)

Standart Yansımalar																					
0	1237	3	0	-1	75.06	.12	0	1	106452	29	25	11.05	.00	11.97	5.99	-5.98	23.71	8	1286	315	0
					del-omega=		.05(.20)		del-chi=		.18(.76)										
0	1238	1	-1	2	64.11	.12	0	1	72620	19	17	11.06	.00	12.78	6.39	65.39	-84.82	8	1290	315	0
					del-omega=		-.14(.20)		del-chi=		-.08(.71)										
0	1239	1	-1	1	43.00	.09	0	1	55861	33	25	11.07	.00	7.56	3.78	55.57	-56.69	8	1278	315	0
					del-omega=		-.09(.20)		del-chi=		.02(1.21)										
Şiddet Kontrol Yansımaları için																					
İlk ölçüme nazaran % değişim (Üç ayrı Standart Yansıma için)																					
			99.87			99.64			99.62												

3.2.3.2.9. Soğurma Düzeltmesi

Toplanan yansıma verilerinden sonra, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristalinin sahip olduğu şiddetli yansımalarından birisi olan $h=1$, $k=0$ ve $l=1$ düzlemi kullanılarak, soğurma düzeltmesi yapılmıştır. Bu düzleme getirilen kristal, kendi eksenini etrafında döndürülerek soğurma düzeltmesi için gerekli olacak olan değerler elde edilmiştir (Çizelge 3.35).

Çizelge 3.35. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Soğurma Düzeltmesi Basamağı



3.2.3.2.10. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Veri Toplama Sonuçları

Veri toplama işlemi bittikten sonra, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali için elde edilen değerleri özetleyecek olursak;

a) Birim Hücre Parametreleri (Standart Sapmaları ile birlikte)

Birim Hücre Parametreleri ve Hataları (Å ve Å ³):			
a:	11,7752	$\sigma(a)$:	0,0026
b:	12,9065	$\sigma(b)$:	0,0044
c:	6,8653	$\sigma(c)$:	0,0013
α :	90,019	$\sigma(\alpha)$:	0,021
β :	89,979	$\sigma(\beta)$:	0,018
γ :	89,955	$\sigma(\gamma)$:	0,026
V(Hacim):	1043,36	$\sigma(V)$:	0,47

b) Yönelim Matrisi

Yönelim Matrisi		
0,0738132	-0,0296377	-0,0458386
0,0250611	0,0705196	-0,0422133
0,0337003	0,0123208	0,1316580

c) Soğurma Düzeltme Faktörünün hesaplanmasında kullanılacak olan, ϕ (derece) açısı-Şiddet Grafiği (Çizelge 3.35)

d) Kristal yapının çözümünde ve arıtımında doğrudan olarak kullanılacak olan her düzlemden gelen F^2 (veya F) değerleri ve bunların geri plan değerleri (Çizelge 3.36)

Çizelge 3.36. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için Şiddet Verileri

h	k	l	F	σF
1	1	0	22.10	1.42
0	0	1	-1.22	2.16
0	2	0	4855.20	23.94
0	1	1	5480.66	26.72
1	0	1	10319.63	37.72
2	0	0	530.24	8.55
1	2	0	262.49	6.13
1	1	1	7667.51	33.21
2	1	0	2047.75	16.93
0	2	1	11.33	1.72
2	0	1	7521.66	36.75
1	2	1	1522.73	16.14
2	2	0	789.40	11.73
0	3	0	0.42	2.71
2	1	1	2363.12	20.47
1	3	0	699.61	11.55
3	0	0	0.25	3.33
	.	.		
		.		
		.		
10	9	6	-1.37	16.85
1	18	1	34.17	18.73
2	18	0	-11.76	15.67
7	16	2	41.28	10.34
10	6	7	-6.42	19.37
8	14	4	40.91	10.26
6	0	9	12.63	15.37
10	11	5	69.20	12.14
9	12	5	92.48	12.18
0	0	0	0.00	0.00

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

3.3. SENTEZLENEN BOR İÇERİKLİ TEK KRİSTALLERİN YAPILARININ ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

Sentezlenen bor içerikli tek kristaller, önceki bölümlerde anlatıldığı gibi ölçüme hazırlanmış ve ölçüm sırasında ve sonrasında elde edilen sonuçlar her bir kristal için ayrı ayrı detaylı olarak önceki bölümde verilmiştir.

Elde edilen kırınım şiddet verileri kullanılarak, SHELXS 97 bilgisayar programı ile yapıları çözülmüş ve SHELXL 97 programı ile arıtılmıştır. Her bir kristal için ayrı ayrı olmak üzere yapı çözümü ve arıtımı ile ilgili tüm basamaklar bu bölümde verilmiştir.

3.3.1. [C₄O₇K₂H₅B] Tek Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

3.3.1.1 [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen [C₄O₇K₂H₅B] kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır.

Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

1. Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR - PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır.

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

[C₄O₇K₂H₅B] tek kristali için Lorentz kutuplanma etkisi dikkate alınmıştır.

Bu etki, belirtilen açı değerleri arasında;

$$L_p = 0.635 - 0.998 (3,04^0 < \theta < 59,99^0)$$

olarak bulunmuştur (Burada L_p , yapı çözümünde kullanılan ham şiddet verileri için 0.635 ile 0.998 arasında değişen değerler almaktadır).

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

Burada çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

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

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

$$D = 1.707 \text{ gr/cm}^3$$

Formül: [C₄H₅O₇K₂B]

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık.Kesri
2 K	39,0983	78,1966	0,30776
4 C	12,0107	48,0428	0,18908
5 H	1,0079	5,0395	0,01983
1 B	10,8110	10,8110	0,04255
7 O	15,9994	111,9958	0,44078
		Toplam = 254,0857	Toplam =1.000 (% 100)

Mo K_α için;

Atom	(μ/ρ) kütlesel	P. (μ/ρ)
K	16,7	5,1396
C	0.70	0,1324
H	0.0435	0,0009
B	0,45	0,0192
O	1,50	0,6612

Bu durumda [C₄O₇K₂H₅B] tek kristali için çizgisel soğurma katsayısı, D =1,707 gr/cm³ alındığı zaman;

$$\sum p\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = 5,9533cm^{-1} \text{ olduğundan}$$

$$\mu = D.\sum p\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = 1,016cm^{-1}$$

bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır.

3. Bir başka bilgisayar programı olan teXsan for Windows⁽³⁶⁾ programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan yöntem kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan sönüm düzeltmeleri yanı sıra yapı çözümünde ve arıtımında kullanılacak olan *h*, *k*, *l* düzlemleri ve bunlara ait F², σF² değerlerinin içerisinde yer aldığı 1.hkl dosyası elde edilmiştir.

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

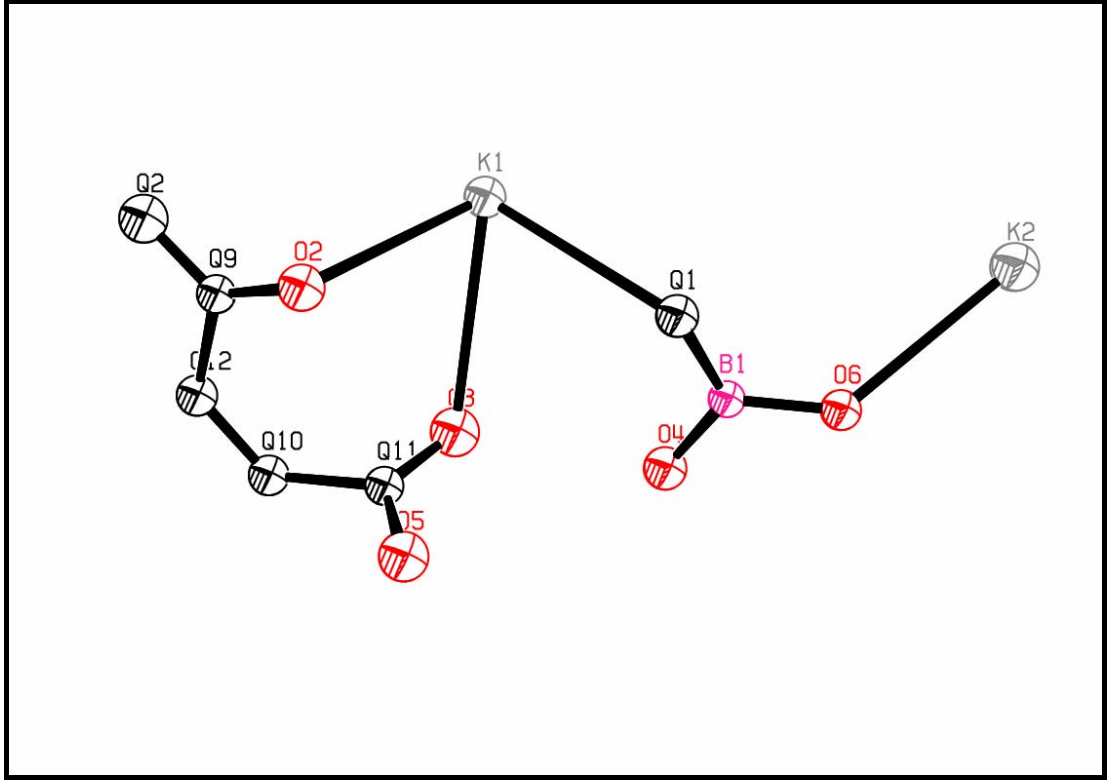
parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur
(Çizelge 3.37)

Çizelge 3.37. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için “1.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL KUT1
CELL 0.71069 10.2857 13.4168 6.5116 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0026 0.0032 0.0031 0.0 0.0 0.0
LATT -1
SYMM .50-X, -Y, .50+Z
SYMM .50+X, .50-Y, -Z
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC C H B O K
UNIT 16 16 4 20 8
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

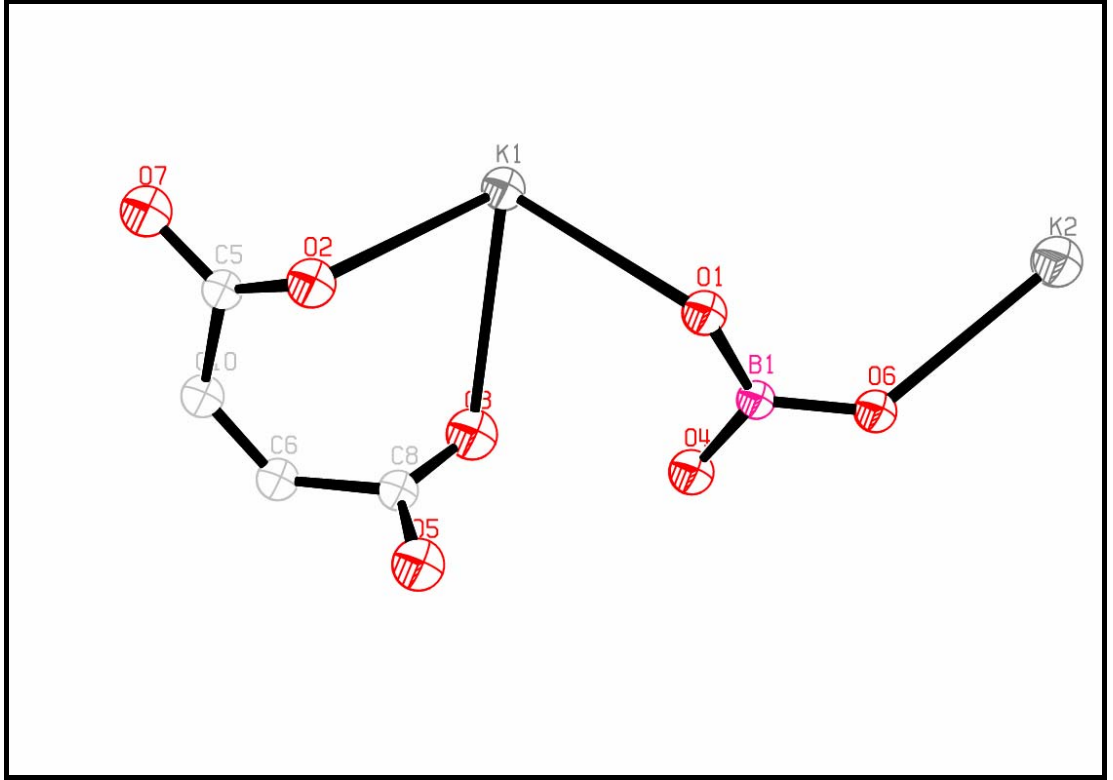
5. Bilgisayarda bir dizin oluşturulmuş ve bu dizinin içerisine *SHELXS-97.EXE* , 1.hkl ve 1.ins dosyaları yerleştirilmiştir.

6. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”, “1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir (Bakınız Bölüm 2.7.1.1). Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli ORTEP-III⁽⁴⁰⁾ bilgisayar programı ile elde edilmiştir (Şekil 3.4). Elde edilen bu kaba yapıda, karbon atomlarına göre daha ağır olan potasyum atomlarının ve oksijen atomlarından bazılarının yerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.4. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristalinin 1. Döngü sonrası Kaba Şekli

Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenerek, Q9, Q10, Q11 ve Q12 ile ifade edilen yoğunlukların karbon atomlarına, Q1 ve Q2 ile ifade edilen yoğunlukların ise oksijen atomlarına ait olduğu kabul edilmiş ve isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristalinin Yapı Arıtımı Öncesi Şekli

3.3.1.2 $[C_4O_7K_2H_5B]$ 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 3.38). Bölüm 2.7.1’de açıklanan komutlara ek olarak, yapı arıtımının bu basamağında kullanılan **BOND** komutu; küçük yapılar için bağ uzunluklarını ve açı değerlerini hidrojen atomları hariç tablolamaya, **WGHT** komutu; ağırlıklı arıtım değeri ile arıtmaya ve son olarak da **FVAR** komutu; anizotropik konum parametreleri için kullanılacak olan serbest değişken değerleri ile arıtmaya yaramaktadır.

Çizelge 3.38. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali için “2.INS” Dosyası İçeriği

```
TITL KUT1
CELL 0.71069 10.2857 13.4168 6.5116 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0026 0.0032 0.0031 0.0 0.0 0.0
LATT -1
SYMM .50-X, -Y, .50+Z
SYMM .50+X, .50-Y, -Z
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC C H B O K
UNIT 16 16 4 28 8
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 2.36520
K1 5 0.537718 0.197537 0.298802 11.00000 0.02671
K2 5 1.127170 0.080485 0.057073 11.00000 0.03587
O1 4 0.778904 0.252117 0.096934 11.00000 0.02630
O2 4 0.377651 0.358085 0.209034 11.00000 0.03143
O3 4 0.630931 0.386825 0.484113 11.00000 0.03828
C5 1 0.297237 0.378538 0.350481 11.00000 0.02214
C6 1 0.449370 0.489921 0.547042 11.00000 0.02564
C8 1 0.573194 0.465219 0.435492 11.00000 0.02296
C10 1 0.330971 0.453192 0.512749 11.00000 0.02601
O4 4 0.871239 0.348491 0.366486 11.00000 0.02923
O5 4 0.614770 0.528646 0.307376 11.00000 0.03677
B1 3 0.885069 0.286847 0.201815 11.00000 0.02025
O6 4 1.006207 0.260544 0.134061 11.00000 0.02452
O7 4 0.185283 0.341757 0.367117 11.00000 0.03531
HKLF 4

REM KUT1
REM R1 = 0.0763 for 2336 Fo > 4sig(Fo) and 0.2325 for all 7325 data
REM 57 parameters refined using 0 restraints

END
```

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

komutu eklenerek 3.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 3.HKL dosyası yardımı ile "SHELXL 3" komutu kullanılarak yapı 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, $[C_4O_7K_2H_5B]$ 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 $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır. $[C_4O_7K_2H_5B]$ kristaline ait elde edilen sonuç verileri, SONUÇ ve TARTIŞMA bölümünde açıklanmıştır.

3.3.2. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Tek Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

3.3.2.1 [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır.

Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

1. Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR - PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır.

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

[C₂₇O₆NH₁₇BNa] tek kristali için Lorentz kutuplanma etkisi dikkate alınmıştır.

Bu etki, belirtilen açı değerleri arasında;

$$L_p = 0,948 - 0,994 (2,00^0 < \theta < 50,00^0)$$

olarak bulunmuştur (Burada, L_p , yapı çözümünde kullanılan ham şiddet veriler için 0,948 ile 0,994 arasında değişen değerler almaktadır).

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

Burada çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

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

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

$$D = 1.413 \text{ gr/cm}^3$$

Formül: [C₂₇H₁₇O₆NaBN]

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık Kesri
1 Na	22.98977	22,9898	0,04738
27 C	12,0107	324,2889	0,66832
17 H	1,0079	17,1343	0,03531
1 B	10,8110	10,8110	0,02228
6 O	15,9994	95,9964	0,19784
1 N	14.00674	14,00674	0,02887
		Toplam = 485,22711	Toplam = 1.000 (% 100)

Mo K_α için;

Atom	(μ/ρ) kütleli	P. (μ/ρ)
Na	3,36	0.15920
C	0.70	0,46782
H	0.0435	0,00154
B	0,45	0,01003
O	1,50	0,29676
N	1,10	0,03176

Bu durumda [C₂₇O₆NH₁₇BNa] tek kristali için çizgisel soğurma katsayısı, D = 1,413 gr/cm³ alındığı zaman;

$$\sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = 0,96711 \text{ cm}^{-1} \text{ olduğundan}$$

$$\mu = D \cdot \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = 0,1367 \text{ cm}^{-1}$$

bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır.

3. teXsan for Windows⁽³⁶⁾ programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan metod kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan bozunma 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.

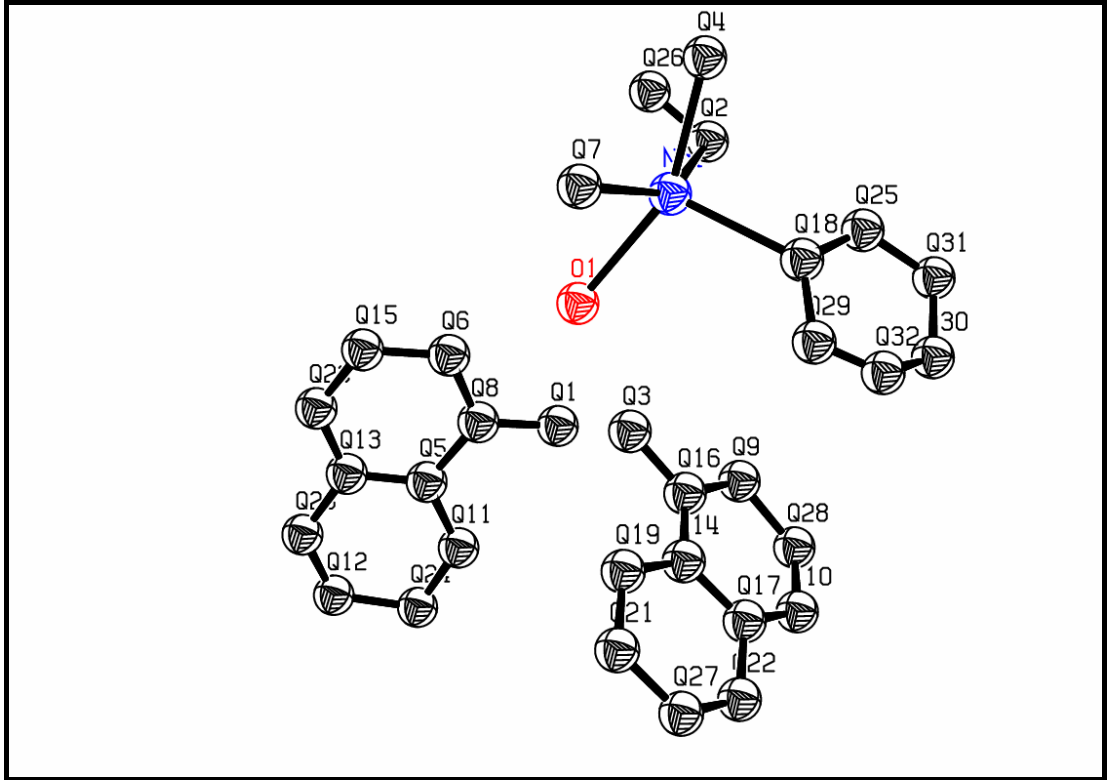
4. İçeriği, bölüm 2.7.1' de açıklanmış olan 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 3.39).

Çizelge 3.39. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için "1.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL KUT2
CELL 0.71069 10.9713 6.8390 30.5452 90.000 92.195 90.000
ZERR 4 0.0029 0.0025 0.0049 0.0 0.0170 0.0
LATT 1
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC C H B O N A N
UNIT 108 76 4 24 4 4
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

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

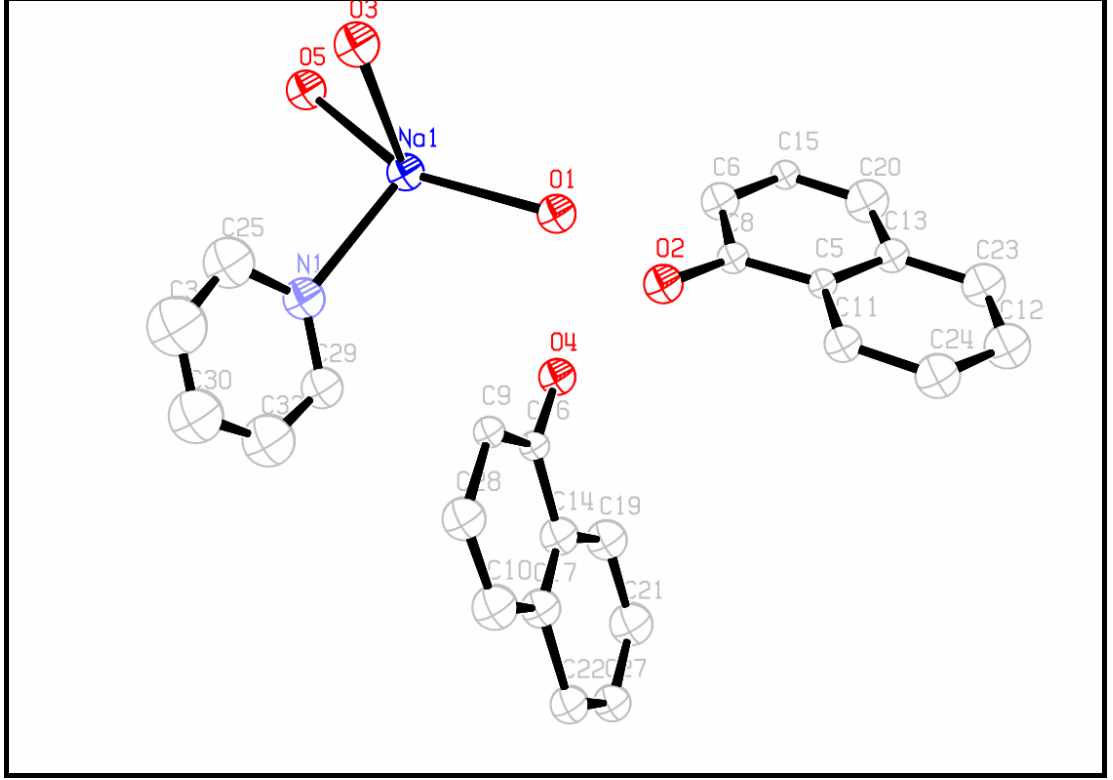
6. Oluşturulan dizin içerisinde “SHELXS 1” komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve “1.RES”,”1.LST” isimli iki dosya elde edilmiştir (bakınız bölüm 2.7.1). Bu dosyalardan, “1.RES” dosyası kullanılarak kristal yapının kaba şekli ORTEP – III⁽⁴⁰⁾ bilgisayar programı ile elde edilmiştir (Şekil 3.6). Elde edilen bu kaba yapıda, karbon atomlarına göre daha ağır olan sodyum (Na1) atomunun ve oksijen atomlarından O1 atomunun yerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.6. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin 1. Döngü sonrası Kaba Şekli

Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenerek, Q1, Q2, Q3 ve Q4 ile ifade edilen yoğunlukların oksijen atomlarına, Q5, Q6, Q8, Q9, Q10, Q11, Q12, Q13, Q14, Q15, Q16, Q17, Q19, Q20, Q21, Q22, Q23, Q24, Q25, Q27, Q28, Q29, Q30, Q31 ve Q32 ile

ifade edilen yoğunlukların ise karbon atomlarına ait olduğu ve son olarak da Q18 ile ifade edilen yoğunluğun azot atomuna ait olduğu kabul edilmiş ve isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ Kristali için Yapı Arıtımı Öncesi Şekli

3.3.2.2 $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ 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 3.40). Bölüm 2.7.1'de açıklanan komutlara ek olarak, yapı arıtımının bu basamağında kullanılan **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 3.40. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali için "2.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL KUT2
CELL 0.71069 10.9713 6.8390 30.5452 90.000 92.195 90.000
ZERR 4 0.0029 0.0025 0.0049 0.0 0.0170 0.0
LATT 1
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC C H B O N NA
UNIT 108 76 4 24 4 4
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 0.20939
NA1 6 0.413898 0.318287 0.488752 11.00000 0.04112
O1 4 0.576135 0.220196 0.438486 11.00000 0.04301
O2 4 0.679412 -0.015810 0.394309 11.00000 0.04100
O3 4 0.485746 0.107184 0.559111 11.00000 0.05491
O4 4 0.476986 0.076966 0.373432 11.00000 0.03827
O5 4 0.326390 0.503346 0.544261 11.00000 0.04827
C5 1 0.849987 0.074568 0.354420 11.00000 0.02325
C6 1 0.767764 0.298105 0.402686 11.00000 0.04097
C8 1 0.761380 0.120262 0.383311 11.00000 0.02770
C9 1 0.413532 -0.248082 0.381594 11.00000 0.02597
C10 1 0.323355 -0.410677 0.316335 11.00000 0.05296
C11 1 0.850463 -0.122855 0.335429 11.00000 0.03614
C12 1 1.022246 -0.020208 0.292375 11.00000 0.05529
C13 1 0.937458 0.207041 0.343757 11.00000 0.03285
C14 1 0.385009 -0.071810 0.311092 11.00000 0.04085
C15 1 0.850360 0.442126 0.392808 11.00000 0.02504
C16 1 0.424823 -0.079224 0.356728 11.00000 0.02482
C17 1 0.338844 -0.231113 0.293766 11.00000 0.04173
N1 5 0.230597 0.120309 0.464115 11.00000 0.05004
C19 1 0.407839 0.100766 0.287447 11.00000 0.04875
C20 1 0.932573 0.391931 0.364156 11.00000 0.05480
C21 1 0.370107 0.112030 0.242058 11.00000 0.05607
C22 1 0.298829 -0.228121 0.244692 11.00000 0.04066
C23 1 1.025322 0.158430 0.312993 11.00000 0.05177
C24 1 0.936162 -0.160419 0.303795 11.00000 0.05151
C25 1 0.190664 0.020436 0.500008 11.00000 0.07289
C27 1 0.317098 -0.059500 0.222746 11.00000 0.04047
C28 1 0.354098 -0.414597 0.360160 11.00000 0.04709
C29 1 0.193989 0.063087 0.423302 11.00000 0.04982
C30 1 0.085611 -0.209381 0.451028 11.00000 0.08047
C31 1 0.118032 -0.145469 0.490338 11.00000 0.09626
C32 1 0.123371 -0.092408 0.419447 11.00000 0.07716
HKL4
REM mt121_2
REM R1 = 0.2647 for 1154 Fo > 4sig(Fo) and 0.4681 for all 3806 data
REM 129 parameters refined using 0 restraints
END
```

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisinde yerleştirilmiş ve “SHELXL 2” komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Çıktı olarak elde edilen 2.RES ve 2.LST dosyaları incelendiğinde, elektron yoğunluğu 1,00’den büyük değerlere rastlanmış ve bunun sebebinin, yapıda eksik kalan 1 adet oksijen ve 1 adet bor atomlarından kaynaklandığı saptanmıştır. Bu atomları ifade eden elektron yoğunlukları, yukarıda açıklanan yöntemle oksijen ve bor olarak adlandırılmışlardır. Bu işlemler sonucu 2.RES dosyasından 3.INS dosyası elde edilmiş ve 3. HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 3” komutu kullanılarak arıtım bir basamak daha ilerletilmiştir. Çıktı olarak elde edilen 3.RES ve 3.LST dosyaları incelendiğinde, elektron yoğunluğu haritasında 1,00’ dan yüksek değerlere raslanılmış ve anizotropik inceltme yapılmamasından kaynaklandığı bilindiği için 3.RES dosyasındaki komutlara **ANIS** (anizotropik inceltme) komutu eklenerek 4.INS dosyası oluşturulmuştur. Bu dosyaya ek olarak 4.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 4” komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilmiş, 4.RES ve 4.LST çıktı dosyaları elde edilmiştir. Bu dosyalar incelendiğinde, atomlarda herhangi bir hata bulunmadığı ve hidrojen atomlarının yerleştirilerek arıtım işlemine son verilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

[C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali yapısında bulunan hidrojen atomlarını, kimyasal teorilere uygun, geometrik olarak yerleştirilmek amacıyla 4.RES dosyası içerisinde HFIX komutu eklenerek 5.INS dosyası oluşturulmuştur. Sonra, 5.HKL dosyası yardımı ile “SHELXL 5” komutu kullanılarak yapı arıtımı bir basamak daha ilerletilerek 5.RES ve 5.LST dosyaları çıktı olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu çıktı dosyaları incelenerek, [C₂₇O₆NH₁₇BNa]

kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır. $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ kristaline ait elde edilen sonuç verileri, SONUÇ ve TARTIŞMA bölümünde açıklanmıştır.

3.3.3. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

3.3.3.1 $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalinin Yapı Çözümü

Sentezlenen $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali, tek kristal difraktometresine yerleştirilip ölçüm sonrasında elde edilen veriler kullanılarak yapı çözümüne başlanmıştır.

Yapı çözümünde izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir;

1. Kristal yapının tahmini kapalı formülü bilgisayar programına (CTR - PROCMENU) girdi olarak girilmiş ve kendini tekrar eden ve en küçük yapı olan molekül veya molekül gruplarının birim hücrede 4 adet bulunduğu (Z değeri) hesaplanmıştır.

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

$[K_2B_4O_{11}H_8]$ tek kristali için Lorentz kutuplanma etkisi dikkate alınmıştır.

Bu etki, belirtilen açı değerleri arasında;

$$L_p = 0,942 - 0,999 (2,34^0 < \theta < 29,9^0)$$

olarak bulunmuştur (Burada, L_p , yapı çözümünde kullanılan ham şiddet veriler için 0,942 ile 0,999 arasında değişen değerler almaktadır).

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

Burada çizgisel soğurma katsayısı aşağıdaki gibi bulunabilir;

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

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

$$D = 1.919 \text{ gr/cm}^3$$

Formül: $[K_2O_{11}H_8B_4]$

Atom	Atom Ağırlığı (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Toplam Ağırlık Kesri
2 K	39.0983	78,1966	0,2560
8 H	1,0079	8,0632	0,0264
4 B	10,8110	43,244	0,1415
11 O	15,9994	175,9934	0,5761
		Toplam =305,4972	Toplam =1.000 (% 100)

Mo K_α için;

Atom	(μ/ρ) kütleli	P. (μ/ρ)
K	16,7	4,27520
H	0.0435	0,00115
B	0,45	0,06367
O	1,50	0,86415

Bu durumda $[K_2B_4O_{11}H_8]$ tek kristali için çizgisel soğurma katsayısı, $D = 1,919 \text{ gr/cm}^3$ alındığı zaman;

$$\sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = 0,05204 \text{ cm}^{-1} \text{ olduğundan}$$

$$\mu = D \cdot \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) = 0,0998 \text{ cm}^{-1}$$

bulunur.

Elde edilen bu sonuca göre şiddet verilerine soğurma düzeltmesi uygulanmıştır.

3. teXsan for Windows⁽³⁶⁾ programı kullanılarak, tek kristal difraktometresinden elde edilen kırınım şiddet verileri üzerinde yukarıda açıklanan metod kullanarak elde edilen soğurma düzeltmesi ve buna ek olarak hesaplanan bozunma 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.

4. İçeriği bölüm 2.7.1'de açıklanmış olan 1.ins dosyası, tek kristal difraktometresindeki ölçüm sonucu elde edilen birim hücre parametreleri, bu parametrelerin standart sapmaları ve Z değeri kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 3.41).

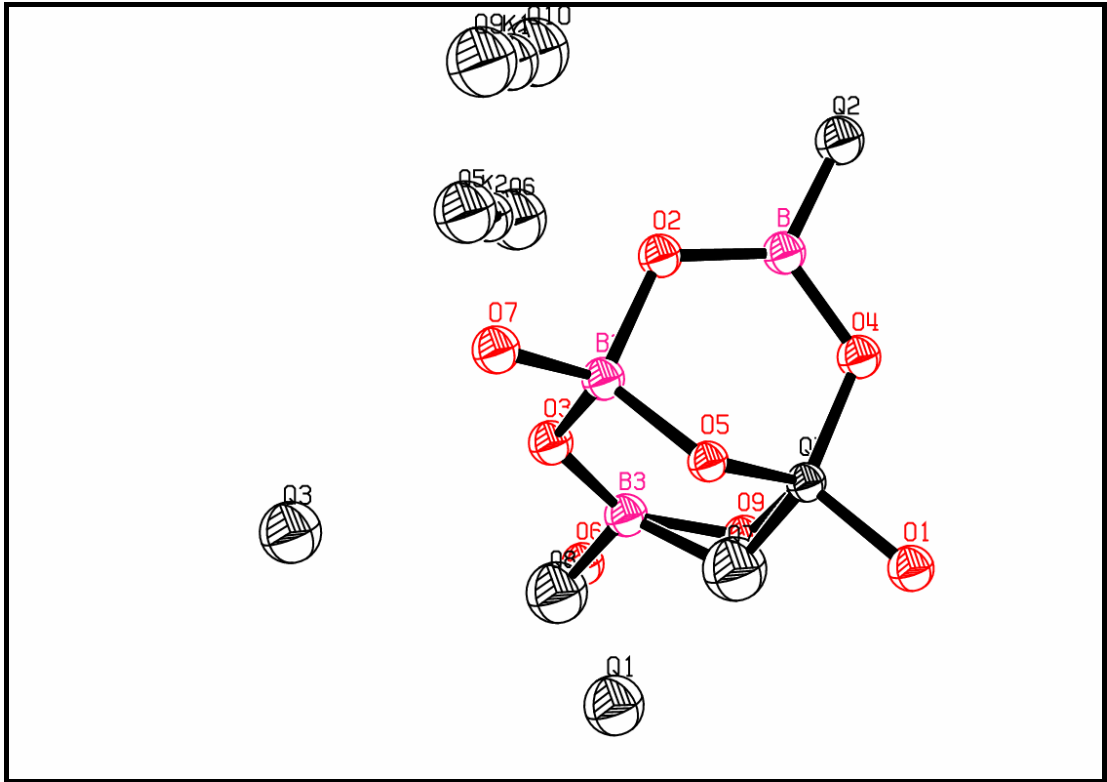
Çizelge 3.41. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristali için "1.INS" Dosyası İçeriği

```
TITL KUT3
CELL 0.71069 11.7752 12.9065 6.8653 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0026 0.0044 0.0013 0.0 0.0 0.0
LATT -1
SYMM .50-X, -Y, .50+Z
SYMM .50+X, .50-Y, -Z
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC K O B H
UNIT 8 44 16 32
TEMP -50
TREF
HKLF 4
END
```

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

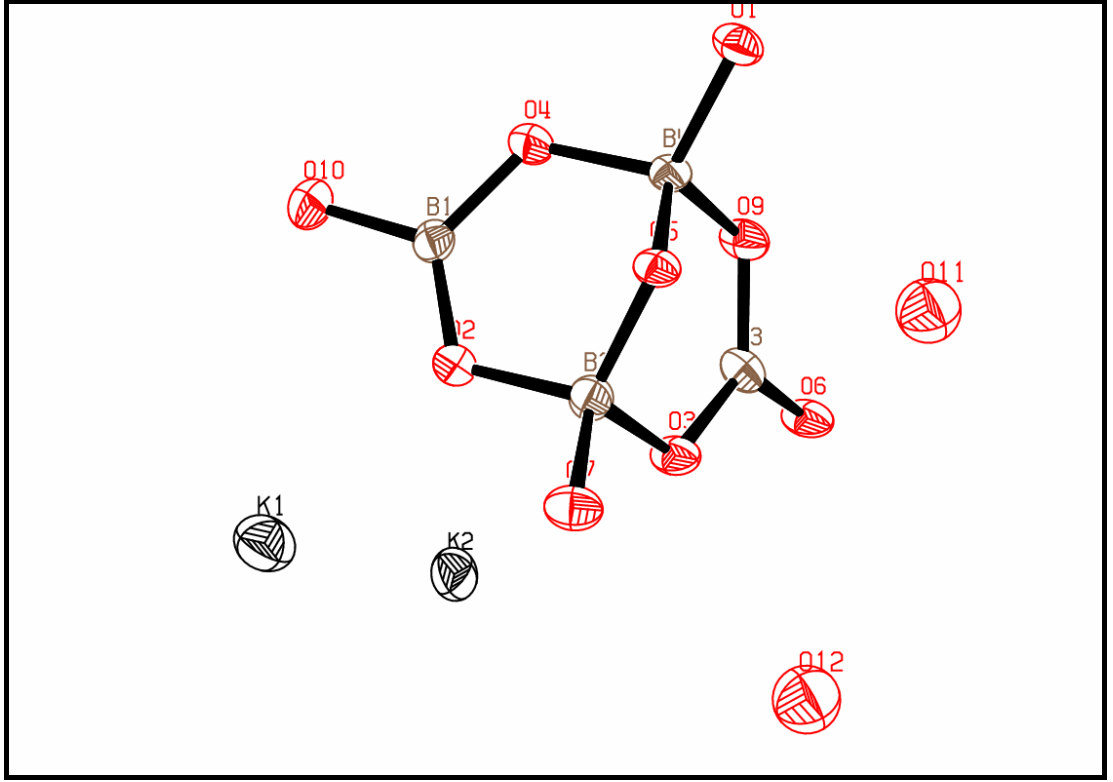
6. Oluşturulan dizin içerisinde "SHELXS 1" komutu yazılarak yapı çözme programı çalıştırılıp yapı kabaca çözülmüş ve "1.RES", "1.LST" isimli iki dosya elde edilmiştir. Bu dosyalardan, "1.RES" dosyası kullanılarak kristal

yapının kaba şekli ORTEP – III⁽⁴⁰⁾ bilgisayar programı ile elde edilmiştir (Şekil 3.8). Elde edilen bu kaba yapıda, karbon atomlarına göre daha ağır olan potasyum atomlarının (K1 ve K2), oksijen atomlarının bazıları (O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7 ve O9) ve bor atomlarının bazılarının (B1, B2, B3) yerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.8. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin 1. Döngü Sonrası Kaba Şekli

Program çıktısı içerisinde bulunan elektron yoğunluk değerleri incelenerek, Q1, Q2 ve Q3 ile ifade edilen yoğunlukların oksijen atomlarına, Q4 ile ifade edilen yoğunluğun ise bor atomuma ait olduğu kabul edilmiş ve isimlendirilerek yapı çözme işlemi sonlandırılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalinin Yapı Arıtımı Öncesi Şekli

3.3.3.2 $[K_2B_4O_{11}H_8]$ 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 3.42). Bölüm 2.7.1’de açıklanan komutlara ek olarak, yapı arıtımının bu basamağında kullanılan **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 3.42. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali için "2.INS" Dosyası İçeriği

```

TITL KUT3
CELL 0.71069 11.7752 12.9065 6.8653 90.000 90.000 90.000
ZERR 4 0.0026 0.0044 0.0013 0.0 0.0 0.0
LATT -1
SYMM .50-X, -Y, .50+Z
SYMM .50+X, .50-Y, -Z
SYMM -X, .50+Y, .50-Z
SFAC K O B
UNIT 8 44 16
TEMP -50
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.200000
FVAR 1.59760
K1 1 0.586250 0.608718 0.035811 11.00000 0.03324
K2 1 0.349742 0.462778 -0.220032 11.00000 0.03244
O2 2 0.588133 0.413095 -0.131899 11.00000 0.02140
O3 2 0.457827 0.289557 0.005401 11.00000 0.02350
O4 2 0.691112 0.278080 -0.293616 11.00000 0.02189
B1 3 0.651901 0.377209 -0.284084 11.00000 0.02095
B2 3 0.567250 0.344334 0.040910 11.00000 0.02003
O5 2 0.658742 0.267206 0.052780 11.00000 0.01740
B3 3 0.458799 0.198346 -0.097163 11.00000 0.02287
O6 2 0.358333 0.148078 -0.137835 11.00000 0.02414
O7 2 0.555410 0.407470 0.211888 11.00000 0.02360
O1 2 0.752059 0.125885 -0.120038 11.00000 0.02317
O8 2 0.645593 0.144619 0.384355 11.00000 0.03538
O9 2 0.554366 0.155170 -0.167065 11.00000 0.02154
B4 3 0.665550 0.205637 -0.129101 11.00000 0.01759
O10 2 0.684512 0.443778 -0.433600 11.00000 0.02793
O11 2 0.404740 0.327560 0.481810 11.00000 0.03988
HKLF 4
END

```

Elde edilen 2.INS dosyası, 2.HKL ve SHELXL-97.EXE dosyaları ile birlikte aynı dizin içerisine yerleştirilmiş ve "SHELXL 2" komutu ile yapı arıtımına başlanmıştır. Çıktı olarak elde edilen 2.RES ve 2.LST dosyaları incelendiğinde, elektron yoğunluğu 1,00'dan büyük değerlere rastlanmış ve bunun sebebinin, potasyum atomlarının ısısal titreşimlerinden kaynaklandığı saptanmıştır. Yapı arıtımının bir sonraki basamağında, 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.

[K₂B₄O₁₁H₈] 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 [K₂B₄O₁₁H₈] kristaline ait yapı arıtımının bittiği anlaşılmıştır. [K₂B₄O₁₁H₈] kristaline ait elde edilen sonuç verileri, SONUÇ ve TARTIŞMA bölümünde açıklanmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında üretilen ve X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapıları çözümlenip arıtılan tek kristallerin sonuçları her bir kristal için ayrı ayrı aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

4.1.1. [C₄O₇K₂H₅B] Tek Kristali Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözümlenip ve arıtılan [C₄O₇K₂H₅B] kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.1.a, 4.1.b., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6, 4.7., 4.8. ve Şekil 4.1.).

Çizelge 4.1.a. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:	C ₄ O ₇ K ₂ H ₅ B
Kimyasal Formül Ağırlığı	:	254.09
Uzay Grubu	:	P 21 21 21 (# 19)
Laue Grubu	:	mmm
Bravais Örgü Tipi	:	P – Ortorombik
Simetri Elemanları	:	x, y, z -x+1/2, -y, z+1/2 x+1/2, -y+1/2, -z -x, y+1/2, -z+1/2
Birim Hücre Parametreleri (Å ve °)	:	
	a:	10,2857 σ(a): 0,003
	b:	13,4168 σ(b): 0,003
	c:	6,5116 σ(c): 0,003
	α:	90,000 σ(α): 0,00
	β:	90,000 σ(β): 0,00
	γ:	90,000 σ(γ): 0,00
	V(Hacim):	898,61 σ(V): 0,46
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	:	4
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	:	293 ⁰ K (20 ⁰ C)
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	:	25
Birim Hücre Ölçüm Aralığı (2θ _{min})	:	22,26 ⁰ (derece)

Çizelge 4.1.b [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Sonuç Verileri

Birim Hücre Ölçüm Aralığı ($2\theta_{\text{mak}}$)	:	37,23 ⁰ (derece)
Numune Kristalin Dış Yapısı	:	İnce Plaka
Numune Kristalin Rengi	:	Renksiz (Saydam)
Numune Kristalin Boyutları (mm)	:	0,5 x 0,03 x 0,05
Numune Kristalin Yoğunluğu (d_{hes})	:	1,707 gr/cm ³
Numune Kristalin F(000)	:	512
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı	:	1,016
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 -2 θ (Omega - Teta)
Standart Yansıma Sayısı	:	3
		1. Yansıma (h , k , l) : 3 , 4 , 2
		2. Yansıma (h , k , l) : 3 , - 4 , 2
		3. Yansıma (h , k , l) : -2 , 0 , 3
Standart Yansıma Ölçüm Aralığı	:	150 (Yansıma)
Standart Yansımalarındaki Bozunmalar (Bozunma Düzeltmesi Yapılmamıştır)	:	1. Yansıma : % – 1,52
		2. Yansıma : % – 2,20
		3. Yansıma : % – 3,37
Yansıma Miller Indis Sınırları	:	
		$h_{\text{min}} = 0, h_{\text{maks}} = 22$
		$k_{\text{min}} = 0, k_{\text{maks}} = 32$
		$l_{\text{min}} = 0, l_{\text{maks}} = 15$
Yansıma θ (teta) Açısı Sınırları	:	$\theta_{\text{min}} = 3,04^0, \theta_{\text{maks}} = 59,99^0$
Yansıma Sayısı (Toplam)	:	7325
Yansıma Sayısı ($I > 2\sigma$)	:	2336
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 (E.K.) Flack Parametresi	:	- 0,09 (7)
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	:	147
$R_{\text{Tüm}}$:	0,1951
$R_{\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	:	0,0377
$R_{w\text{Tüm}}$ (Ağırlıklı)	:	0,2880
$R_{w\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	:	0,1382
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	:	0,768
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	:	0,465
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	:	- 0,637

Çizelge 4.2. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin İzotropik İncelenmesi Sonuçları

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

Atom	X/a	y/b	z/c	U_izo_eş
K1	0,4622(6)	0,8025(5)	0,7013(2)	0,0277(1)
K2	-0,1270(8)	0,9196(6)	0,9428(2)	0,0367(2)
O1	0,2220(2)	0,7472(2)	0,9032(4)	0,0280(4)
O2	-0,0062(2)	0,7393(2)	0,8662(3)	0,0259(3)
O3	0,1289(2)	0,6514(2)	0,6333(4)	0,0304(4)
O4	0,6229(2)	0,6419(2)	0,7904(4)	0,0330(4)
O5	0,8150(2)	0,6581(2)	0,6326(4)	0,0370(5)
O6	0,3706(2)	0,6135(2)	0,5147(5)	0,0377(5)
O7	0,3849(3)	0,4716(2)	0,6918(5)	0,0382(5)
B1	0,1150(2)	0,7129(2)	0,7987(4)	0,0212(4)
C1	0,7029(2)	0,6215(2)	0,6496(4)	0,0231(4)
C2	0,6687(2)	0,5469(2)	0,4882(5)	0,0286(5)
C3	0,5505(2)	0,5100(2)	0,4541(5)	0,0263(4)
C4	0,4271(2)	0,5346(2)	0,5658(4)	0,0233(4)

Çizelge 4.3. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Anizotropik İncelenmesi sonuçları(Å²)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K1	0.0281(2)	0.0298(2)	0.0252(2)	0.0024(1)	-0.0006(1)	-0.0003(2)
K2	0.0411(3)	0.0332(3)	0.0357(3)	0.0014(3)	0.0048(3)	0.0049(3)
O1	0.0179(6)	0.0379(8)	0.0283(8)	-0.0092(8)	-0.0017(6)	-0.0014(7)
O2	0.0178(6)	0.0332(9)	0.0267(8)	-0.0070(8)	0.0002(6)	0.0007(6)
O3	0.0197(6)	0.0433(8)	0.0282(9)	-0.0139(9)	0.0011(7)	-0.0006(8)
O4	0.0271(8)	0.0407(7)	0.0311(9)	-0.0149(9)	0.0014(8)	0.0027(8)
O5	0.0301(9)	0.0488(8)	0.0321(8)	-0.0015(9)	-0.0033(9)	-0.0169(9)
O6	0.0261(8)	0.0372(8)	0.0498(9)	0.0080(8)	0.0082(9)	0.0093(8)
O7	0.0355(7)	0.0382(7)	0.0408(6)	0.0097(9)	0.0064(9)	-0.0064(9)
B1	0.0173(7)	0.0254(9)	0.0210(8)	-0.0025(8)	-0.0002(8)	-0.0007(7)
C1	0.0195(7)	0.0243(9)	0.0255(9)	-0.0042(8)	-0.0043(7)	0.0003(7)
C2	0.0199(8)	0.0310(9)	0.0350(7)	-0.0144(8)	0.0045(9)	-0.0001(8)
C3	0.0225(8)	0.0254(9)	0.0310(9)	-0.0089(9)	0.0013(9)	-0.0022(7)
C4	0.0190(7)	0.0249(9)	0.0260(9)	-0.0019(8)	0.0013(8)	-0.0030(7)

Çizelge 4.4 [C₄O₇K₂H₅B] Kristalindeki
Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å)

Atom	Atom	Uzaklık (Å)
K1	O4	2,777(3)
K1	O1	2,895(2)
K1	O6	2,966(3)
K2	O2	2,765(2)
O1	B1	1,373(3)
O4	C1	1,262(4)
O6	C4	1,253(4)
C1	O5	1,258(3)
C1	C2	1,493(4)
C3	C2	1,332(4)
C3	C4	1,499(4)
C4	O7	1,255(4)
O3	B1	1,364(4)
B1	O2	1,368(3)

Çizelge 4.5. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalindeki Atomlar Arası Bağ Açılıarı
ve Standart Sapmaları(°)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı
O4	K1	O1	102.4(1)
O4	K1	O6	67.1(1)
O1	K1	O6	72.2(1)
O4	K1	C1	19.3(1)
O1	K1	C1	118.2(1)
O6	K1	C1	65.8(1)
B1	O1	K1	123.0(2)
C1	O4	K1	113.9(2)
C4	O6	K1	117.8(2)
O5	C1	O4	125.2(3)
O5	C1	C2	114.6(3)
O4	C1	C2	120.2(2)
O5	C1	K1	112.8(2)
O4	C1	K1	46.9(1)
C2	C1	K1	111.6(1)
C2	C3	C4	127.6(2)
O6	C4	O7	125.6(3)
O6	C4	C3	116.7(3)
O7	C4	C3	117.5(2)
C3	C2	C1	125.5(2)
O3	B1	O2	120.4(2)
O3	B1	O1	120.6(2)
O2	B1	O1	118.9(2)
B1	O2	K2	134.0(1)

Çizelge 4.6. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Torsiyon Açılı ve Standart Sapmaları(°)

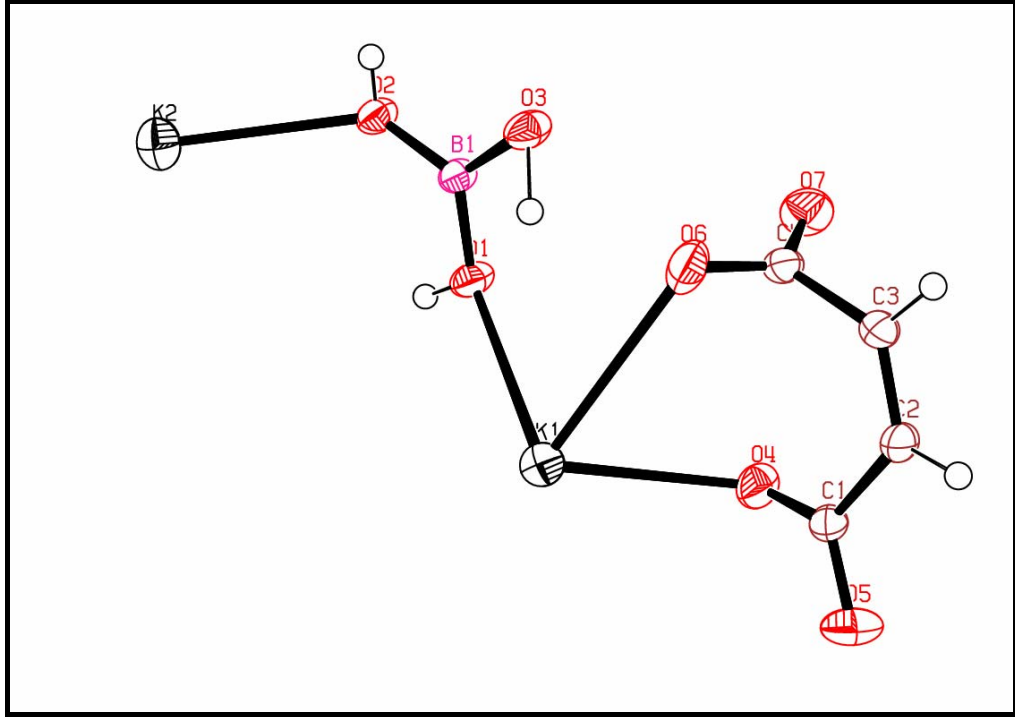
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsiyon Açısı
O4	K1	O1	B1	-104.4(2)
O6	K1	O1	B1	-43.6(2)
C1	K1	O1	B1	-92.5(2)
O1	K1	O4	C1	146.4(2)
O6	K1	O4	C1	81.9(2)
O4	K1	O6	C4	8.5(2)
O1	K1	O6	C4	-103.8(2)
C1	K1	O6	C4	29.5(2)
K1	O4	C1	O5	89.3(3)
K1	O4	C1	C2	-92.1(3)
O4	K1	C1	O5	-117.6(3)
O1	K1	C1	O5	-155.4(2)
O6	K1	C1	O5	152.8(2)
O1	K1	C1	O4	-37.8(2)
O6	K1	C1	O4	-89.6(2)
O4	K1	C1	C2	111.8(3)
O1	K1	C1	C2	74.0(2)
O6	K1	C1	C2	22.2(2)
K1	O6	C4	O7	101.8(3)
K1	O6	C4	C3	-83.3(3)
C2	C3	C4	O6	80.2(4)
C2	C3	C4	O7	-104.4(4)
C4	C3	C2	C1	0.4(6)
O5	C1	C2	C3	-168.7(3)
O4	C1	C2	C3	12.6(5)
K1	C1	C2	C3	-39.0(4)
K1	O1	B1	O3	37.8(4)
K1	O1	B1	O2	-143.9(2)
O3	B1	O2	K2	-126.3(2)
O1	B1	O2	K2	55.4(4)

Çizelge 4.7. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalinin Molekül Yapısında Seçilmiş Bazı Düzlemler, Atomların Düzlemlere olan Uzaklıkları(Å) ve Dihedral Açılar(°)

1. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	0.0088	0.0023
O1	-0.0029	0.0008
O2	-0.0029	0.0008
O3	-0.0030	0.0008
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0051</i>		
2. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
C1	-0.0006	0.0009
C2	0.0015	0.0021
C3	-0.0015	0.0021
C4	0.0007	0.0009
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0012</i>		
3. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
K1	0.0000	0.0000
O4	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0000</i> <i>(3 Farklı atomdan oluşan bir düzlem idealdir. Bu yüzden atomların düzleme olan uzaklıkları 0,0000 dir.)</i>		

Çizelge 4.8. [C₄O₇K₂H₅B] Kristalindeki Düzlemler Arası Açılar (°)
ve Standart Sapmaları

Düzlem	Düzlem	Açı (°)
1	2	12.62 (0.25)
2	3	54.82 (0.13)



Şekil 4.1. $[C_4O_7K_2H_5B]$ Kristalinin Yapısı (Ortep-III, %50 Oranlı)

4.1.2. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Tek Kristali Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan [C₂₇O₆NH₁₇BNa] kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.9.a, 4.9.b., 4.10., 4.11., 4.12., 4.13., 4.14, 4.15., 4.16. ve Şekil 4.2.).

Çizelge 4.9.a. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:	C ₂₇ O ₆ H ₁₇ BNa
Kimyasal Formül Ağırlığı	:	485,22
Uzay Grubu	:	P 21 /c (# 14)
Laue Grubu	:	2 / m
Bravais Örgü Tipi	:	P – Monoklinik
Simetri Elemanları	:	x, y, z -x, y+1/2, -z+1/2 -x, -y, -z x, -y-1/2, z-1/2
Birim Hücre Parametreleri (Å ve °)	:	
a:	10,9713	σ(a): 0,003
b:	6,8390	σ(b): 0,003
c:	30,5452	σ(c): 0,005
α:	90,000	σ(α): 0,0
β:	92,195	σ(β): 0,017
γ:	90,000	σ(γ): 0,0
V(Hacim):	2290,21	σ(V): 1,10
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	:	4
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	:	293 ⁰ K (20 ⁰ C)
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	:	25
Birim Hücre Ölçüm Aralığı (2θ _{min})	:	20,45 ⁰ (derece)
Birim Hücre Ölçüm Aralığı (2θ _{mak})	:	25,70 ⁰ (derece)
Numune Kristalin Dış Yapısı	:	İnce Plaka
Numune Kristalin Rengi	:	Renksiz (Saydam)
Numune Kristalin Boyutları	:	0,12 mm x 0,02 mm x 0,35 mm
Numune Kristalin Yoğunluğu (d _{hes})	:	1,413 gr/cm ³
Numune Kristalin F(000)	:	1000
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı	:	0,1367
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)

Çizelge 4.9.b [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Sonuç Verileri

Standart Yansima Sayısı	: 3
	1. Yansima (h , k , l) : 1 , -1 , 0
	2. Yansima (h , k , l) : -1 , -1 , -5
	3. Yansima (h , k , l) : 2 , -1 , -3
Standart Yansima Ölçüm Aralığı	: 150 (Yansima)
Standart Yansimalardaki Bozunmalar (Bozunma Düzeltmesi Yapılmamıştır)	:
	1. Yansima : % 0,39
	2. Yansima : % - 0,04
	3. Yansima : % - 0,10
Yansima Miller Indis Sınırları	:
	$h_{\min} = 0$, $h_{\max} = 11$
	$k_{\min} = - 1$, $k_{\max} = 8$
	$l_{\min} = - 36$, $l_{\max} = 36$
Yansima θ (teta) Açısı Sınırları	: $\theta_{\min} = 2,25^{\circ}$, $\theta_{\max} = 24,99^{\circ}$
Yansima Sayısı (Toplam)	: 3806
Yansima Sayısı ($I > 2\sigma$)	: 1154
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 (E.K.) Flack Parametresi	: - 0,09 (7)
Yapı Arıtım Parametre Sayısı	: 325
$R_{\text{Tüm}}$: 0,2800
$R_{\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	: 0,0519
$R_{w\text{Tüm}}$ (Ağırlıklı)	: 0,0962
$R_{w\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	: 0,0597
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	: 0,980
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	: 0,000
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	: - 0,000

Çizelge 4.10. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin İzotropik İncelenmesi Sonuçları

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

Atom	X/a	y/b	z/c	U_izo_eş
Na1	0,9136(2)	-0,3180(3)	0,9884(6)	0,046(1)
O1	0,8276(3)	-0,5024(6)	1,0427(1)	0,049(1)
O2	0,9206(3)	-0,6174(6)	0,9519(1)	0,054(1)
O3	1,0179(3)	0,1051(6)	0,9416(1)	0,041(1)
O4	0,9767(3)	-0,0825(5)	0,8752(1)	0,040(1)
O5	1,0745(3)	-0,2250(5)	0,9385(1)	0,040(1)
O6	1,1790(3)	0,0200(5)	0,8951(1)	0,037(1)
N1	0,7354(4)	-0,1213(7)	0,9650(1)	0,057(5)
B1	1,0624(6)	-0,0451(1)	0,9122(2)	0,041(2)
C1	0,6943(6)	-0,0150(1)	0,9971(2)	0,078(2)
C2	0,6235(6)	0,1508(1)	0,9913(3)	0,113(3)
C3	0,5911(7)	0,2029(1)	0,9494(3)	0,105(3)
C4	0,6283(6)	0,0922(1)	0,9157(2)	0,081(2)
C5	0,6989(5)	-0,0656(1)	0,9245(2)	0,062(2)
C6	0,9488(5)	0,2535(9)	0,9270(2)	0,041(2)
C7	0,9115(5)	0,2489(9)	0,8804(2)	0,039(2)
C8	0,8546(5)	0,4109(9)	0,8596(2)	0,056(2)
C9	0,8154(5)	0,4032(9)	0,8171(2)	0,056(2)
C10	0,8330(5)	0,2330(9)	0,7917(2)	0,043(2)
C11	0,7982(5)	0,2239(1)	0,7465(2)	0,056(2)
C12	0,8190(5)	0,0584(1)	0,7231(2)	0,063(2)
C13	0,8727(5)	-0,1057(1)	0,7426(2)	0,059(2)
C14	0,9069(4)	-0,1008(9)	0,7864(2)	0,045(2)
C15	0,8871(4)	0,0682(9)	0,8115(2)	0,035(2)
C16	0,9263(4)	0,0785(9)	0,8565(2)	0,036(2)
C17	1,1675(5)	-0,3511(9)	0,9350(2)	0,042(2)
C18	1,2605(5)	-0,2988(9)	0,9035(2)	0,036(2)
C19	1,3506(5)	-0,4373(8)	0,8937(2)	0,045(2)
C20	1,4393(5)	-0,3910(9)	0,8654(2)	0,053(2)
C21	1,4397(5)	-0,2101(9)	0,8443(2)	0,042(2)
C22	1,5243(5)	-0,1593(1)	0,8129(2)	0,063(2)
C23	1,5228(5)	0,0182(1)	0,7932(2)	0,064(2)
C24	1,4338(5)	0,1575(9)	0,8026(2)	0,054(2)
C25	1,3493(4)	0,1134(8)	0,8327(2)	0,046(2)
C26	1,3507(5)	-0,0689(8)	0,8540(2)	0,035(2)
C27	1,2600(5)	-0,1183(9)	0,8847(2)	0,033(2)

Çizelge 4.11. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Anizotropik

İncelenmesi sonuçları(⁰Å^{**2})

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0,055(2)	0,044(1)	0,040(1)	0,006(1)	0,010(1)	0,007(1)
O1	0,063(3)	0,045(3)	0,040(3)	0,019(2)	0,004(2)	-0,003(2)
O2	0,058(3)	0,051(3)	0,054(3)	-0,023(2)	0,007(2)	0,008(2)
O3	0,047(3)	0,043(3)	0,035(2)	-0,005(2)	0,007(2)	0,010(2)
O4	0,046(2)	0,033(3)	0,040(2)	0,002(2)	-0,006(2)	0,006(2)
O5	0,040(2)	0,045(3)	0,036(2)	0,012(2)	0,006(2)	0,000(2)
O6	0,044(2)	0,030(3)	0,036(2)	0,005(4)	0,006(2)	0,004(2)
N1	0,055(3)	0,068(4)	0,048(4)	0,005(3)	0,000(3)	0,008(3)
B1	0,043(5)	0,046(5)	0,035(4)	0,008(4)	0,008(4)	0,004(4)
C1	0,071(5)	0,107(7)	0,055(5)	-0,011(5)	-0,015(4)	0,010(5)
C2	0,092(6)	0,137(9)	0,108(7)	-0,073(7)	-0,038(5)	0,049(6)
C3	0,098(7)	0,085(7)	0,127(8)	-0,037(7)	-0,062(6)	0,031(5)
C4	0,065(5)	0,093(7)	0,083(6)	0,014(6)	-0,029(4)	0,003(5)
C5	0,063(5)	0,072(6)	0,050(5)	-0,004(4)	0,005(4)	-0,003(4)
C6	0,035(4)	0,044(5)	0,046(4)	-0,004(4)	0,004(3)	-0,005(3)
C7	0,042(4)	0,036(4)	0,039(4)	-0,004(4)	0,009(3)	0,001(3)
C8	0,070(5)	0,037(4)	0,061(5)	-0,005(4)	0,003(4)	0,011(4)
C9	0,054(4)	0,051(5)	0,062(5)	0,007(4)	-0,004(4)	0,010(4)
C10	0,032(4)	0,055(5)	0,043(4)	0,006(4)	-0,006(3)	-0,001(3)
C11	0,053(4)	0,061(5)	0,055(5)	0,029(4)	-0,007(4)	-0,002(4)
C12	0,061(5)	0,084(6)	0,044(4)	0,000(5)	-0,009(4)	-0,002(4)
C13	0,060(4)	0,074(6)	0,043(4)	-0,008(4)	0,000(3)	0,008(4)
C14	0,041(4)	0,054(5)	0,040(4)	0,004(4)	-0,006(3)	0,004(4)
C15	0,036(4)	0,039(4)	0,030(4)	0,007(3)	-0,005(3)	-0,001(3)
C16	0,026(3)	0,035(4)	0,047(4)	0,008(4)	-0,004(3)	0,000(3)
C17	0,049(4)	0,046(5)	0,029(4)	0,004(3)	-0,005(3)	-0,005(4)
C18	0,043(4)	0,033(4)	0,031(3)	0,006(3)	0,001(3)	0,001(3)
C19	0,059(4)	0,036(4)	0,040(4)	0,005(3)	-0,003(3)	0,001(4)
C20	0,053(4)	0,055(5)	0,051(4)	-0,006(4)	0,007(3)	0,015(4)
C21	0,046(4)	0,045(5)	0,036(4)	-0,010(4)	0,008(3)	-0,006(4)
C22	0,062(5)	0,069(6)	0,057(5)	-0,011(4)	0,019(4)	-0,002(4)
C23	0,065(5)	0,082(6)	0,049(5)	-0,016(5)	0,033(4)	-0,029(5)
C24	0,083(5)	0,044(4)	0,037(4)	0,002(4)	0,024(3)	-0,020(4)
C25	0,062(4)	0,044(4)	0,034(4)	-0,001(3)	0,011(3)	-0,006(4)
C26	0,044(4)	0,039(4)	0,022(3)	-0,004(3)	0,001(3)	-0,009(4)
C27	0,034(4)	0,039(5)	0,026(3)	-0,006(3)	-0,008(3)	0,001(3)

Çizelge 4.12 [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalindeki

Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å)⁰

Atom	Atom	Uzaklık (Å)		Atom	Atom	Uzaklık (Å)
Na1	O1	2.314(4)		C18	C19	1.410(6)
Na1	O2	2.334(4)		C18	C17	1.472(6)
Na1	N1	2.457(5)		C10	C9	1.416(7)
Na1	O5	2.460(4)		C10	C11	1.420(6)
O3	C6	1.334(6)		C15	C14	1.409(7)
O3	B1	1.462(7)		C19	C20	1.363(6)
O4	C16	1.349(5)		C16	C7	1.387(6)
O4	B1	1.464(6)		C24	C25	1.364(6)
O5	C17	1.343(6)		C24	C23	1.402(7)
O5	B1	1.472(7)		C21	C22	1.403(6)
O6	C27	1.344(5)		C23	C22	1.355(8)
O6	B1	1.469(6)		C21	C20	1.396(7)
N1	C1	1.316(7)		C13	C14	1.375(6)
N1	C5	1.339(6)		C15	C16	1.427(6)
C2	C3	1.362(9)		C15	C10	1.400(7)
C2	C1	1.382(9)		C7	C8	1.410(7)
C3	C4	1.355(8)		C9	C8	1.352(6)
C4	C5	1.350(8)		C26	C21	1.413(7)
C12	C11	1.361(7)		C26	C27	1.433(6)
C12	C13	1.391(7)		C27	C18	1.362(7)
C26	C25	1.407(7)		C6	C7	1.467(7)

Çizelge 4.13. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalindeki Atomlar Arası Bağ Açılı ve Standart Sapmaları(°)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı
O1	Na1	O2	83.5(2)	C15	C10	C11	118.6(6)
O1	Na1	N1	99.5(2)	C9	C10	C11	122.2(6)
O2	Na1	N1	112.4(2)	C16	C7	C8	118.8(5)
O1	Na1	O5	155.2(2)	C16	C7	C6	119.6(6)
O2	Na1	O5	83.9(1)	C8	C7	C6	121.5(6)
N1	Na1	O5	105.1(2)	C24	C25	C26	120.8(5)
C6	O3	B1	121.8(4)	O6	B1	O5	112.6(5)
C16	O4	B1	115.1(4)	C15	C10	C9	119.3(5)
C17	O5	B1	123.1(5)	C23	C22	C21	121.9(6)
C17	O5	Na1	116.6(3)	O3	B1	O5	106.1(5)
B1	O5	Na1	120.1(4)	O4	B1	O5	108.4(5)
C27	O6	B1	117.6(4)	C12	C11	C10	120.1(6)
C1	N1	C5	115.6(6)	O3	B1	O4	112.2(5)
C1	N1	Na1	112.1(5)	O3	B1	O6	108.8(5)
C5	N1	Na1	129.1(5)	C19	C20	C21	120.9(6)
C3	C2	C1	117.3(7)	O4	B1	O6	108.8(5)
C14	C13	C12	119.4(6)	C8	C9	C10	120.9(6)
N1	C1	C2	124.4(7)	C9	C8	C7	121.3(6)
C22	C23	C24	120.9(6)	C18	C27	C26	119.9(5)
C4	C3	C2	119.6(8)	C10	C15	C14	119.8(5)
C25	C24	C23	119.0(6)	C10	C15	C16	118.9(6)
C5	C4	C3	118.7(7)	C14	C15	C16	121.2(6)
C20	C19	C18	120.2(5)	C20	C21	C22	123.3(6)
N1	C5	C4	124.2(7)	C20	C21	C26	119.6(5)
C11	C12	C13	121.6(6)	C22	C21	C26	117.1(6)
C13	C14	C15	120.5(6)	O4	C16	C7	121.2(5)
O5	C17	C18	116.3(5)	O4	C16	C15	118.1(5)
C25	C26	C21	120.2(5)	C7	C16	C15	120.7(6)
C25	C26	C27	121.1(5)	O3	C6	C7	116.3(5)
C21	C26	C27	118.7(5)	C27	C18	C19	120.7(5)
O6	C27	C18	122.0(5)	C27	C18	C17	120.3(5)
O6	C27	C26	118.1(5)	C19	C18	C17	119.0(6)

Çizelge 4.14. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Torsiyon Açılımları
ve Standart Sapmaları(°)

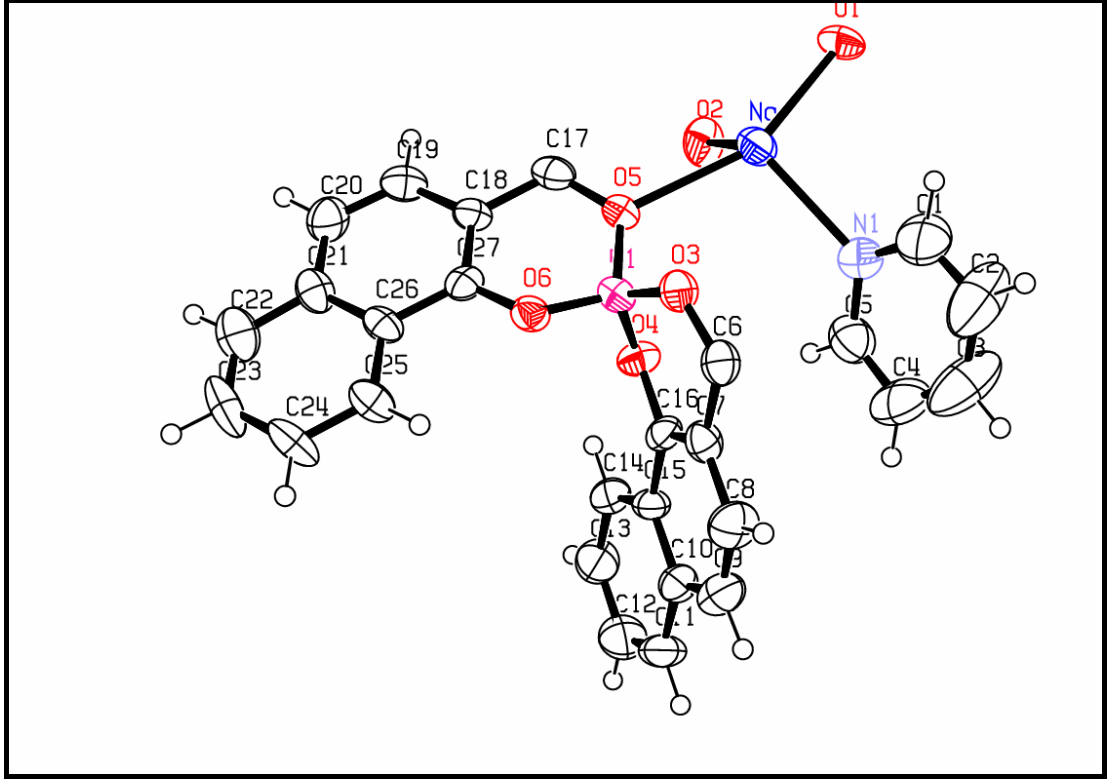
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsiyon Açısı	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsiyon Açısı
O1	Na1	O5	C17	11.6(5)	C15	C10	C11	C12	-0.8(8)
O2	Na1	O5	C17	-48.2(3)	C9	C10	C11	C12	178.8(6)
N1	Na1	O5	C17	-159.8(3)	C18	C19	C20	C21	-2.7(8)
O1	Na1	O5	B1	-172.2(4)	C22	C21	C20	C19	-176.0(5)
O2	Na1	O5	B1	128.1(4)	C26	C21	C20	C19	3.3(8)
N1	Na1	O5	B1	16.4(4)	C15	C10	C9	C8	2.7(9)
O1	Na1	N1	C1	60.0(5)	C11	C10	C9	C8	-176.9(5)
O2	Na1	N1	C1	146.8(4)	C10	C9	C8	C7	-1.6(9)
O5	Na1	N1	C1	-123.7(5)	C16	C7	C8	C9	-0.5(9)
O1	Na1	N1	C5	-141.2(5)	C6	C7	C8	C9	-177.0(5)
O2	Na1	N1	C5	-54.4(6)	C6	O3	B1	O4	-32.4(7)
O5	Na1	N1	C5	35.1(6)	C6	O3	B1	O6	88.0(6)
C5	N1	C1	C2	-3.4(10)	C6	O3	B1	O5	-150.6(4)
Na1	N1	C1	C2	158.4(6)	C16	O4	B1	O3	42.9(6)
C3	C2	C1	N1	2.2(12)	C16	O4	B1	O6	-77.5(6)
C1	C2	C3	C4	0.3(13)	C16	O4	B1	O5	159.7(4)
C2	C3	C4	C5	-1.4(13)	C27	O6	B1	O3	150.5(4)
B1	O6	C27	C18	-25.0(7)	C27	O6	B1	O4	-87.0(6)
B1	O6	C27	C26	157.3(4)	C27	O6	B1	O5	33.2(7)
C25	C26	C27	O6	-5.0(7)	C17	O5	B1	O3	-140.6(5)
C21	C26	C27	O6	177.3(4)	Na1	O5	B1	O3	43.4(6)
C25	C26	C27	C18	177.3(5)	C17	O5	B1	O4	98.8(6)
C21	C26	C27	C18	-0.4(7)	Na1	O5	B1	O4	-77.2(5)
C25	C26	C21	C20	-179.4(5)	C17	O5	B1	O6	-21.7(7)
C27	C26	C21	C20	-1.7(7)	Na1	O5	B1	O6	162.3(3)
C25	C26	C21	C22	-0.1(8)	C17	C18	C19	C20	-178.6(5)
C27	C26	C21	C22	177.7(5)	C25	C24	C23	C22	1.2(9)
B1	O4	C16	C7	-27.5(7)	C11	C12	C13	C14	-0.6(9)
B1	O4	C16	C15	153.2(5)	C12	C13	C14	C15	0.5(8)
C10	C15	C16	O4	179.1(4)	C10	C15	C14	C13	-0.5(8)
C14	C15	C16	O4	-3.8(7)	C16	C15	C14	C13	-177.5(5)
C10	C15	C16	C7	-0.2(8)	O4	C16	C7	C8	-177.9(4)
C14	C15	C16	C7	176.9(5)	C15	C16	C7	C8	1.4(8)
B1	O3	C6	C7	5.0(7)	O4	C16	C7	C6	-1.3(8)
O6	C27	C18	C19	-176.6(4)	C15	C16	C7	C6	177.9(5)
C26	C27	C18	C19	1.0(8)	O3	C6	C7	C16	13.3(8)
O6	C27	C18	C17	2.6(8)	O3	C6	C7	C8	-170.2(5)
C26	C27	C18	C17	-179.8(4)	C23	C24	C25	C26	-0.1(8)
B1	O5	C17	C18	1.1(7)	C21	C26	C25	C24	-0.4(8)
Na1	O5	C17	C18	177.2(3)	C27	C26	C25	C24	-178.1(5)
C27	C18	C17	O5	9.8(7)	C24	C23	C22	C21	-1.7(10)
C19	C18	C17	O5	-171.0(4)	C20	C21	C22	C23	-179.5(6)
C14	C15	C10	C9	-179.0(5)	C26	C21	C22	C23	1.2(9)
C16	C15	C10	C9	-1.8(8)	C13	C12	C11	C10	0.8(10)
C14	C15	C10	C11	0.6(8)	Na1	N1	C5	C4	-155.9(5)
C16	C15	C10	C11	177.8(5)	C3	C4	C5	N1	0.1(11)
C1	N1	C5	C4	2.3(9)	C27	C18	C19	C20	0.5(8)

Çizelge 4.15. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Molekül Yapısında Seçilmiş Bazı Düzlemler, Atomların Düzlemlere olan Uzaklıkları(Å) ve Dihedral Açılar(°)

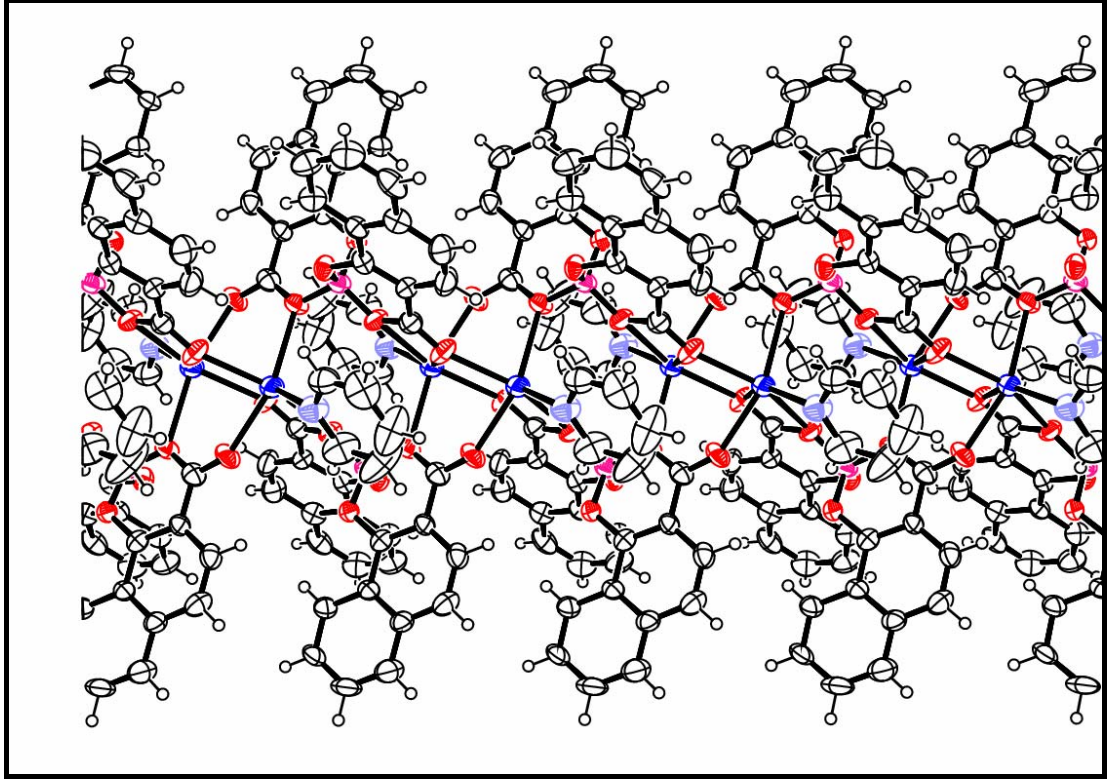
1. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
N1	0.0158	0.0040
C1	-0.0154	0.0049
C2	0.0026	0.0057
C3	0.0091	0.0060
C4	-0.0083	0.0052
C5	-0.0039	0.0043
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0105</i>		
2. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
Na1	0.0000	0.0001
O1	0.0000	0.0000
O2	0.0000	0.0000
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0000 (3 Farklı atomdan oluşan bir düzlem idealdir. Bu yüzden atomların düzleme olan uzaklıkları 0,0000 dir.)</i>		
3. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	0.0000	0.0001
O3	0.0000	0.0001
O4	0.0000	0.0000
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0000 (3 Farklı atomdan oluşan bir düzlem idealdir. Bu yüzden atomların düzleme olan uzaklıkları 0,0000 dir.)</i>		
4. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	0.0000	0.0001
O5	0.0000	0.0000
O6	0.0000	0.0000
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0000 (3 Farklı atomdan oluşan bir düzlem idealdir. Bu yüzden atomların düzleme olan uzaklıkları 0,0000 dir.)</i>		
5. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
O3	0.1585	0.0028
O4	-0.0875	0.0029
C6	-0.0450	0.0043
C7	-0.0029	0.0048
C8	0.0008	0.0047
C9	-0.0210	0.0047
C10	-0.0153	0.0049
C11	0.0283	0.0048
C12	0.0575	0.0052
C13	0.0287	0.0045
C14	-0.0173	0.0043
C15	-0.0448	0.0047
C16	-0.0400	0.0045
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0584</i>		
6. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
O5	-0.1627	0.0029
O6	0.1184	0.0030
C17	0.0160	0.0042
C18	0.0152	0.0045
C19	0.0061	0.0042
C20	0.0341	0.0045
C21	0.0148	0.0049
C22	-0.0401	0.0050
C23	-0.0476	0.0051
C24	-0.0369	0.0043
C25	0.0054	0.0041
C26	0.0365	0.0045
C27	0.0409	0.0044
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0624</i>		

Çizelge 4.16. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalindeki Düzlemler Arası Açılar (°)
ve Standart Sapmaları

Düzlem	Düzlem	Açı (°)
1	2	51.70 (0.15)
2	3	67.71 (0.14)
3	4	72.28 (0.26)
4	5	89.14 (0.34)
5	6	84.21 (0.42)



Şekil 4.2. [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristalinin Yapısı (Ortep-III, %50 Oranlı)



Şekil 4.3. $[C_{27}O_6NH_{17}BNA]$ Kristalinin Yapısı (Ortep-III, %50 Oranlı)

4.1.3. [K₂B₄O₁₁H₈] Tek Kristali Sonuçları

Sentezlenip, X-Işınları tek kristal difraktometresinde yansıma şiddet verileri toplanıp, kristal yapısı çözülen ve arıtılan [K₂B₄O₁₁H₈] kristali için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.17.a, 4.17.b., 4.18., 4.19., 4.20., 4.21., 4.22, 4.23., 4.24. ve Şekil 4.3.).

Çizelge 4.17.a. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin Sonuç Verileri

Kimyasal Formül	:	K ₂ B ₄ O ₁₁ H ₈
Kimyasal Formül Ağırlığı	:	305,50
Uzay Grubu	:	P 21 21 21 (# 19)
Laue Grubu	:	mmm
Bravais Örgü Tipi	:	P – Ortorombik
Simetri Elemanları	:	x, y, z -x+1/2, -y, z+1/2 x+1/2, -y+1/2, -z -x, y+1/2, -z+1/2
Birim Hücre Parametreleri (Å ve °)	:	
	a:	11,7752 σ(a): 0,0026
	b:	12,9065 σ(b): 0,0044
	c:	6,8653 σ(c): 0,0013
	α:	90,000 σ(α): 0,0
	β:	90,000 σ(β): 0,0
	γ:	90,000 σ(γ): 0,0
	V(Hacim):	1043,36 σ(V): 0,47
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	:	4
Birim Hücre Ölçüm Sıcaklığı	:	293 ⁰ K (20 ⁰ C)
Birim Hücre Ölçümü Yansıma Sayısı	:	25
Birim Hücre Ölçüm Aralığı (2θ _{min})	:	20,26 ⁰ (derece)
Birim Hücre Ölçüm Aralığı (2θ _{mak})	:	35,72 ⁰ (derece)
Numune Kristalin Dış Yapısı	:	Diktörtgenler Prizması
Numune Kristalin Rengi	:	Renksiz (Saydam)
Numune Kristalin Boyutları (mm)	:	0,40 x 0,25 x 0,40
Numune Kristalin Yoğunluğu (d _{hes})	:	1,919 gr/cm ³
Numune Kristalin F(000)	:	616
Kristalin Çizgisel Soğurma Katsayısı	:	0,0998
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)

Çizelge 4.17.b [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin Sonuç Verileri

Standart Yansımaya Sayısı	:	3
		1. Yansımaya (h , k , l) : 3 , 0 , -1
		2. Yansımaya (h , k , l) : 1 , -1 , 2
		3. Yansımaya (h , k , l) : 1 , -1 , 1
Standart Yansımaya Ölçüm Aralığı	:	150 (Yansımaya)
Standart Yansımalarındaki Bozunmalar (Bozunma Düzeltmesi Yapılmamıştır)	:	
		1. Yansımaya : % – 0,11
		2. Yansımaya : % – 0,13
		3. Yansımaya : % – 0,76
Yansımaya Miller İndis Sınırları	:	
		$h_{\min} = 0$, $h_{\max} = 11$
		$k_{\min} = 0$, $k_{\max} = 18$
		$l_{\min} = 0$, $l_{\max} = 9$
Yansımaya θ (teta) Açısı Sınırları	:	$\theta_{\min} = 2,34^{\circ}$, $\theta_{\max} = 29,99^{\circ}$
Yansımaya Sayısı (Toplam)	:	1491
Yansımaya Sayısı ($I > 2\sigma$)	:	1355
Veri Toplama Programı	:	MSC / AFC Diffractometer Control Software
Kristal Yapı Çözüm Programı	:	SHELXS-97
Kristal Yapı Aritim 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 Aritim (E.K.) Flack Parametresi	:	- 0,02 (5)
Yapı Aritim Parametre Sayısı	:	186
$R_{\text{Tüm}}$:	0,0288
$R_{\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	:	0,0241
$R_{w\text{Tüm}}$ (Ağırlıklı)	:	0,0780
$R_{w\text{Büyük}}$ ($I > 2\sigma$ Şartındaki Yansımalar için):	:	0,0716
Yapının Uygunluk Değeri (GooF)	:	0,691
En Büyük Elektron Yoğunluk Değeri	:	0,000
En Küçük Elektron Yoğunluk Değeri	:	- 0,000

Çizelge 4.18. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin İzotropik İncelenmesi Sonuçları

$$U_{eq} (\times 10^4 \text{ \AA}^2) \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X/a	y/b	z/c	U_izo_eş
K1	0.4139(6)	0.3912(4)	0.9644(1)	0.0331(2)
K2	0.6503(6)	0.5373(4)	1.2202(1)	0.0327(2)
O1	0.2490(2)	0.8740(1)	1.1191(3)	0.0227(4)
O2	0.3154(2)	0.5576(1)	1.4329(3)	0.0278(4)
O3	0.4448(2)	0.5930(1)	0.7883(3)	0.0236(4)
O4	0.6415(2)	0.8522(1)	1.1383(3)	0.0255(4)
O5	0.3086(2)	0.7220(1)	1.2932(2)	0.0222(4)
O6	0.4120(2)	0.5867(1)	1.1328(2)	0.0209(3)
O7	0.5425(2)	0.7105(1)	0.9943(3)	0.0222(4)
O8	0.4453(2)	0.8455(1)	1.1656(3)	0.0217(4)
O9	0.3412(2)	0.7326(1)	0.9477(2)	0.0172(3)
O10	0.3562(2)	0.8564(1)	0.6161(3)	0.0359(5)
O11	0.5949(2)	0.6728(2)	0.5160(3)	0.0403(5)
B1	0.3351(2)	0.7946(2)	1.1281(4)	0.0174(5)
B2	0.3477(3)	0.6221(2)	1.2824(4)	0.0202(5)
B3	0.4319(2)	0.6559(2)	0.9609(4)	0.0187(5)
B4	0.5415(3)	0.8011(2)	1.0971(4)	0.0206(5)

Çizelge 4.19. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin Anizotropik İncelenmesi sonuçları(\AA^2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K1	0.033(1)	0.029(2)	0.038(1)	0.0005(1)	-0.001(1)	0.006(1)
K2	0.030(1)	0.028(2)	0.040(1)	0.0102(1)	0.001(1)	0.004(1)
O1	0.013(1)	0.018(1)	0.037(1)	-0.0028(1)	-0.003(1)	0.002(1)
O2	0.032(1)	0.024(1)	0.028(1)	0.0026(1)	0.008(1)	-0.001(1)
O3	0.022(1)	0.027(1)	0.022(1)	-0.0084(1)	0.000(1)	0.002(1)
O4	0.011(1)	0.022(1)	0.043(1)	-0.0096(1)	0.000(1)	-0.001(1)
O5	0.024(1)	0.020(1)	0.023(1)	-0.0021(1)	0.005(1)	0.004(1)
O6	0.022(1)	0.018(1)	0.023(1)	0.0004(1)	0.002(1)	0.002(1)
O7	0.014(1)	0.021(1)	0.031(1)	-0.0076(1)	0.002(1)	-0.001(1)
O8	0.014(1)	0.020(1)	0.031(1)	-0.0074(1)	-0.001(1)	0.000(1)
O9	0.012(1)	0.019(1)	0.021(1)	-0.0025(1)	-0.001(1)	0.001(1)
O10	0.043(1)	0.033(1)	0.032(1)	0.0009(1)	-0.000(1)	-0.001(1)
O11	0.035(2)	0.052(1)	0.034(1)	0.0024(1)	0.003(1)	-0.003(1)
B1	0.012(2)	0.017(1)	0.023(1)	-0.0017(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
B2	0.017(2)	0.020(1)	0.024(1)	0.0006(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
B3	0.018(2)	0.019(1)	0.018(1)	-0.0025(1)	0.002(1)	0.001(1)
B4	0.019(2)	0.017(1)	0.026(1)	-0.0020(1)	-0.002(1)	-0.001(1)

Çizelge 4.20. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalindeki
Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Standart Sapmaları(Å)

Atom	Atom	Uzaklık (Å)	Atom	Atom	Uzaklık (Å)
O6	B2	1.355(3)	B4	O4	1.379(4)
O6	B3	1.498(3)	O9	B1	1.476(3)
O7	B4	1.366(3)	B4	O8	1.354(3)
O7	B3	1.498(3)	O1	B1	1.443(3)
O5	B2	1.371(3)	B3	O9	1.460(3)
O5	B1	1.504(3)	O8	B1	1.477(3)
B2	O2	1.380(3)	B3	O3	1.445(3)

Çizelge 4.21. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalindeki Atomlar Arası Bağ Açılı
ve Standart Sapmaları(°)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bağ Açısı
B3	O9	B1	110.5(2)
O8	B4	O7	123.3(2)
O8	B4	O4	116.2(2)
O7	B4	O4	120.5(2)
B2	O6	B3	118.9(2)
O3	B3	O6	109.1(2)
O9	B3	O6	109.8(2)
O7	B3	O6	107.2(2)
B4	O8	B1	119.0(2)
O1	B1	O9	112.5(2)
B4	O7	B3	118.3(2)
O1	B1	O8	108.0(2)
O9	B1	O8	110.2(2)
B2	O5	B1	118.4(2)
O6	B2	O5	123.0(2)
O1	B1	O5	109.2(2)
O9	B1	O5	107.8(2)
O8	B1	O5	109.2(2)
O6	B2	O2	121.2(2)
O5	B2	O2	115.7(2)
O3	B3	O9	114.0(2)
O3	B3	O7	107.4(2)
O9	B3	O7	109.1(2)

Çizelge 4.22. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristalinin Torsiyon Açılımları

ve Standart Sapmaları(°)

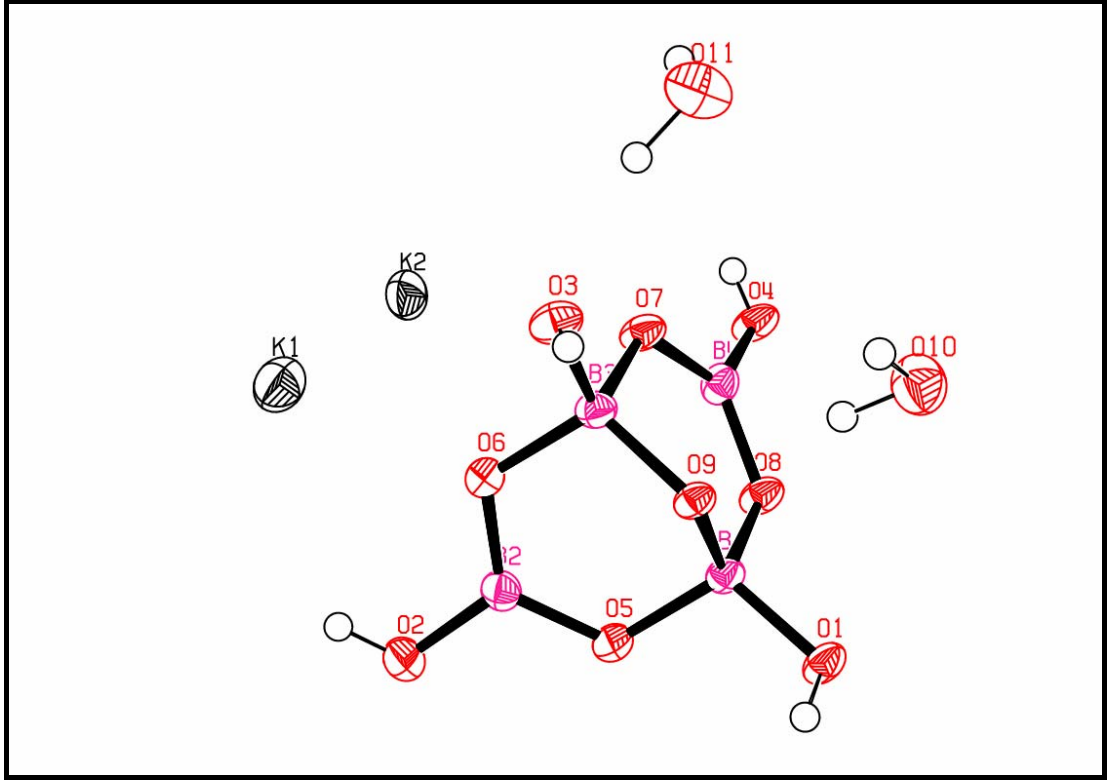
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Torsiyon Açısı
O7	B4	O8	B1	-0.2(3)
O4	B4	O8	B1	-179.6(2)
B3	O9	B1	O1	178.0(2)
B3	O9	B1	O8	57.4(2)
B3	O9	B1	O5	-61.6(2)
B4	O8	B1	O1	-150.6(2)
B4	O8	B1	O9	-27.3(3)
B4	O8	B1	O5	90.9(2)
B2	O5	B1	O1	153.7(2)
B2	O5	B1	O9	31.2(3)
B2	O5	B1	O8	-88.5(2)
O3	B3	O9	B1	-179.0(2)
O7	B3	O9	B1	-59.0(2)
O6	B3	O9	B1	58.2(2)
B3	O7	B4	O8	-1.9(3)
B3	O7	B4	O4	177.4(2)
B3	O6	B2	O5	-6.5(4)
B3	O6	B2	O2	172.1(2)
B1	O5	B2	O6	2.2(4)
B1	O5	B2	O2	-176.6(2)
B4	O7	B3	O3	155.5(2)
B4	O7	B3	O9	31.4(3)
B4	O7	B3	O6	-87.4(2)
B2	O6	B3	O3	-149.3(2)
B2	O6	B3	O9	-23.6(3)
B2	O6	B3	O7	94.7(2)

Çizelge 4.23. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalinin Molekül Yapısında Seçilmiş Bazı Düzlemler, Atomların Düzlemlere olan Uzaklıkları(Å) ve Dihedral Açılar(°)

1. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	-0.0057	0.0013
B3	0.0184	0.0012
B4	-0.0069	0.0022
O4	0.0117	0.0014
O7	-0.0205	0.0016
O8	0.0030	0.0016
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0128</i>		
2. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	0.0001	0.0013
B2	0.0203	0.0023
B3	-0.0502	0.0014
O2	-0.0434	0.0014
O5	0.0122	0.0017
O6	0.0611	0.0017
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0381</i>		
3. DÜZLEM		
Atom	Düzleme Olan Uzaklığı (Å)	Standart Sapması (Å)
B1	-0.0054	0.0015
B3	0.0034	0.0016
O1	0.0150	0.0011
O3	0.0106	0.0011
O9	-0.0236	0.0014
<i>Atomların düzlemden ortalama sapması 0.0137</i>		

Çizelge 4.24. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalindeki Düzlemler Arası Açılar (°) ve Standart Sapmaları

Düzlem	Düzlem	Açı (°) ve Standart Sapması
1	2	51.70 (0.15)
2	3	67.71 (0.14)



Şekil 4.4. $[K_2B_4O_{11}H_8]$ Kristalinin Yapısı (Ortep-III, %50 Oranlı)

4.2. TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan tek kristaller, literatür çalışması sonucu elde edilen çeşitli sentez yöntemleri ve bu yöntemlerin deneysel çalışma sırasında ilerletilmesi ile üretilmişlerdir. Üretilen tek kristallerin yapıları çözümlenmiş ve literatürde bulunan benzerleri ile karşılaştırılmıştır.

4.2.1. [C₄O₇K₂H₅B] Kristali Üzerine Tartışmalar

Bazı bor bileşiklerinin, organik asitlerle reaksiyonlarında, karışımın pH değerinin yaklaşık olarak pH=8 olması gerektiği bilinmektedir^[19]. Bu amaçla, borik asitin (B(OH)₃), bir organik asit olan maleik asit (C₄H₄O₄) ile reaksiyonu sonucu elde edilen [C₄O₇K₂H₅B] kristali sentezlenirken, reaksiyon ortamının pH değerinin yaklaşık olarak pH=8 olması sağlanmıştır. Bu yöntem uygulanırken, kristalin sentezlenmesi sırasında, karışımın pH değeri kontrollü ve anlık olarak ölçülmüştür.

Potasyum hidroksit (KOH) ve borik asit (B(OH)₃) karışımına, 1 ml'lik damlalar halinde maleik asit (C₄H₄O₄) eklenmesi sırasında, reaksiyon ortamının pH değeri anlık olarak ölçülmüş ve pH=7,5 değerini aştıktan sonra, reaksiyon ortamının pH değerinin aniden arttığı gözlenmiştir.

Kristal yapı analizi sonrası [C₄O₇K₂H₅B] kristali için elde edilen atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde; trigonal yapıda bulunan BO₃ ' e ait B-O bağ uzunluğu (B1-O1= 1,373(3)Å, B1-O2=1,368(3)Å ve B1-O3=1,364(4) Å) ve O-B-O bağ açısı (O3-B1-O2= 120,4(2)⁰ , O3-B1-O1=120,6(2)⁰ ve O2-B1-O1=118,9(2)⁰) değerlerinin literatürdeki diğer çeşitli

kristal yapıları içerisinde bulunan trigonal yapıdaki BO_3 lere ait 1,336 (4) Å – 1,379 (4) Å ve 113,72(9)⁰ – 124,50(10)⁰ aralıkları içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir^(39,41-43).

Bu kristal yapı içerisinde bulunan K – O bağ uzunluğu değerleri, 2,777(3) Å ile 2,966(3) Å arasında değişmektedir ve literatürde bulunan benzer yapıdaki K – O bağ uzunluğu olan 2,77 Å ile uyumaktadır⁽⁴⁴⁾.

Kristal yapının düzlemselliği incelendiğinde (Çizelge 4.7), yapının düzlemsel olmadığı ancak yapı içerisinde yer alan ve B1-O1-O2-O3 atomlarından oluşan düzlemin kendi içerisinde düzlemsel olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen ve kristal yapısı çözümlenip arıtılan $[\text{C}_4\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_5\text{B}]$ kristali verileri, uluslararası literature eklenmek üzere, CCDC (Cambridge Crystal Data Center) Cambridge Kristal Veri Merkezi'ne gönderilmiş ve **** numarasi ile depolanmıştır.

4.2.2. $[\text{C}_{27}\text{O}_6\text{NH}_{17}\text{BNa}]$ Kristali Üzerine Tartışmalar

Yeni bor bileşikleri sentezlemek amaçlı kullanılan en yaygın ana madde sodyum bor hidrürdür (NaBH_4). Karboksilik asitlerle, NaBH_4 reaksiyonları sonucu yeni bor bileşiklerinin genellikle tetrahidrofuran (THF) çözücüsü kullanılarak elde edildiği bilinmektedir⁽⁴⁵⁻⁵⁰⁾.

Bu amaçla, $[\text{C}_{27}\text{O}_6\text{NH}_{17}\text{BNa}]$ kristali üretilirken çözücü olarak THF kullanılmıştır. İlk denemelerde, istenilen sonuç elde edilememiş ve bunun

sebebinin havadan çok çabuk etkilenen THF'in istenilen etkiyi göstermemesi olarak yorumlanmıştır. Bunun için THF, bir distile sisteminde saflaştırılarak anlık olarak kullanılmıştır. Reaksiyon süreleri, kullanılan maddelere göre literatürde farklı değerler almasından dolayı, $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ kristali sentezlenirken denemeler sonucu 25-26 saat olarak belirlenmiştir.

Benzer yapılarda rastlanan tetrahedral kordinasyon şeklinde bulunan bor (B) ve oksijen (O) bağlanması $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ kristalinde de elde edilmiştir. Kristal yapının çözümü ve arıtımı sonucu elde edilen bağ uzunlukları incelendiğinde; tetrahedral yapıdaki B–O bağ uzunluklarının (B1-O3=1.462(7)Å, B1-O4=1.464(6) Å, B1-O5=1.472(7) Å ve B1-O6=1.469(6) Å), uluslararası literatürde bulunan benzer kristal yapılarındaki 1,4623(16) Å – 1,480(16) Å aralığı ile mükemmel uyum içerisinde olduğu sonucu elde edilmiştir^(39,41-44,49,51-54).

Kristal yapıda bulunan B-O tetrahedral yapıyı oluşturan O-B-O bağ açıları incelendiğinde; $[C_{27}O_6NH_{17}BNa]$ kristalindeki O-B-O bağ açılarının (Çizelge 4.13), uluslararası literatürdeki benzer yapılara ait tetrahedral BO_4 'deki $104,55(14)^0$ ile $116,0(6)^0$ aralığı içerisinde yer aldığı ve uyum içerisinde olduğu sonucu elde edilmiştir^(39,41,44,49,52-55).

Kristal yapıda bulunan sodyum atomunun (Na) çevresindeki oksijen atomları ile yaptığı bağ uzunlukları (Na1-O1=2.314(4) Å, Na1-O2=2.334(4) Å ve Na1-O5=2.460(4) Å) dikkate alındığında; literatürde bulunan benzer yapılardaki Na-O bağ uzunluğu 2,335(5) Å – 2,650(6) Å aralığı ile uyum içerisinde olduğu sonucu elde edilmiştir^(44,49,55).

Kristal yapıyı oluşturan atomlar arasından belirli düzlemler oluşturulmuş ve düzlem hesabı yapılmıştır (Çizelge 4.15). Bunun sonucunda kristal yapının düzlemsel olmadığı elde edilmiş ve özellikle uluslararası literatürde sıkça karşılaşılan bor (B) atomu ile oksijen (O) atomlarının kordinasyonlarındaki düzlemsel olmayan yapı^(39,41-43,51,52,54,55) 72,28(0,26)⁰ lik düzlemler arası (B1-O3-O4 ve B1-O5-O6 arasındaki) açı ile gözlemlenmiştir.

[C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristal yapısı oluşturan moleküllerin tekrarı ile elde edilen şekil 4.3 incelendiğinde, literatürde benzer yapılarda rastlanan⁽⁴⁴⁾ sodyum atomu (Na) başta olmak üzere 10 atomdan oluşan prizmatik köprü olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen ve kristal yapısı çözümlenip arıtılan [C₂₇O₆NH₁₇BNa] Kristali verileri, uluslararası literatüre eklenmek üzere, CCDC (Cambridge Crystal Data Center) Cambridge Kristal Veri Merkezi'ne gönderilmiş ve **** numarası ile depolanmıştır.

4.2.3. [K₂B₄O₁₁H₈] Kristali Üzerine Tartışmalar

Yeni bor bileşikleri sentezlemek amaçlı kullanılan yaygın ana maddelerden bir diğeri de borik asittir (B(OH)₃). Bölüm 3.1.3'de açıklanan yöntemle sentezlenen [K₂B₄O₁₁H₈] kristalinin, yapısı çözümlenip arıtıldığında elde edilen bağ uzunlukları ve açıları incelenmiş; tetraborat (B₄O₅(OH)₄) yapıdaki bor (B) ve oksijen (O) atomları arasındaki bağ uzunlukları ve açılarının (çizelge 4.20 ve 4.21), uluslararası literatürde yer alan 1,350Å –

1,521 Å ve $107,69^{\circ} - 120,44^{\circ}$ aralıklarında ve uyumlu olduğu elde edilmiştir⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾.

Kristal yapıyı oluşturan atomlar arasından belirli düzlemler oluşturulmuş ve düzlem hesabı yapılmıştır (Çizelge 4.23). Bunun sonucunda kristal yapının düzlemsel olmadığı elde edilmiş ve özellikle uluslararası literatürde sıkça karşılaşılan düzlemsel olmayan tetraborat yapı⁽⁵⁷⁾ $51,70(0,15)^{\circ}$ lik düzlemler arası (B1-B2-B3-O2-O5-O6 ve B1-B3-B4-O4-O7-O8 arasındaki) açı ile gözlemlenmiştir.

Kristal yapının çözümü ve arıtımı sonrası elde edilen iki adet su molekülü, yapının uluslararası literatürde yeni bir çalışma olmasında önemli rol oynamıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında sentezlenip, X-Işınları difraktometresinde yansıma verileri toplanan ve kristal yapıları çözülüp arıtılan $[C_4O_7K_2H_5B]$, $[C_{27}O_6H_{17}BNa]$, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristalleri, uluslararası literatüre eklenerek katkıda bulunulmuştur. Özellikle, $[K_2B_4O_{11}H_8]$ kristali ile, tetraborat yapı içeren benzerlerinin optik olarak aktiflik^(39,60-62), geniş UV bandında saydamlık (geçirgenlik)^(63,64) ve piezoelektrik⁽⁶⁵⁾ özellikleri göstermeleri sebebiyle, ilerideki çalışmalarda gerek optiklik gerekse elektrik iletkenliği araştırılarak önemli sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. G. M. Sheldrick, SHELXS-97 – Program for The Solution of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
2. G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Program for The Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1997).
3. N. Ediz ve H. Özday, D.P.Ü. FBE Dergisi, **2**, 133(2001).
4. S. M. Bozkır, Çeviri, "Bor Ekonomisi", Raskill Information Services Ltd. 2 Clampham Road London SW9 Oja – England, (145) 1995.
5. A. O. Görgülü ve M. Arslan, BAÜ, Fen Bil. Ens. Derg., **5.1.**, 42 (2003).
6. K. J. L. Paciorek and R. H. Kratzer, Ceram. Eng. Sci. Proc., **9 (7-8)**, 993 (1988).
7. R.T. Paine and C. K. Narula, Chem. Rev., **90**, 73 (1990).
8. E. J. M. Hamilton, Science, **260**, 659 (1993).
9. R. W. Rice, Ceramic Bulletin, **62 (8)**, 889 (1983).
10. C. K. Narula, J. Am. Chem. Soc., **109**, 5556 (1987).
11. DPT Çalışma Gurubu Raporu (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu – Sodyum Sülfat –Stransiyum), Clit II, Ankara, 2001.
12. A. Taşçı, "Borlanmış Çeliklerin Aşınma ve Korozyon Dayanımları" İstanbul Üniversitesi, F.B.E., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul,1993.

13. Ying Wu, Process for the Regeneration of Sodium Borate to Sodium Borohydride for Use as a Hydrogen Storage Source, Millennium Cell Inc. , 2005.
14. "Bor Raporu", TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Şubat 2002.
15. Boron Properties, Handbook of Chemistry and Physics and ACM, 1997.
16. DPT, Beş Yıllık Kalkınma Raporu, Çalışma Grubu Raporu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayii Hammaddeleri, Cilt II, (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum), Ankara, 2001.
17. Mehmet Kabak, X-Işınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 2004.
18. W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc., **17**, 43(1913).
19. H. George, H. Stout and L. Jensen, X-Ray Structure Determination. The McMillan Company, London, 1989.
20. M. Von Laue, Sitz. Math. Phys. Klasse Bayer. Akad. Wiss., 303 (1912).
21. ENRAF NONIUS , Diffractometer Control Software Release 5.1., Enraf Nonius, Delft. , The Netherlands, 1993
22. Instruction Manual for Sealed X-ray Tubes, Manual No: ME 910BE8, Rigaku Corporation, 2000.

23. RIGAKU-AFC7S – MSC Diffractometer Control Software, Molecular Structure Corporation, Teksas, USA, 1997.
24. M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Structural Determination By X-Ray Crystallography, Plenum, 1985.
25. M. J. Buerger, X-Ray Crystallography, Kreiger, 1960.
26. L. V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1968.
27. L. Marton, Methods of Exparimental Physics: Molecular Physics, Vol.3., Academic Press, New York and London, 1985.
28. M. M. Woolfson, Acta Cryst. , **A26**, 167 (1970).
29. J. W. Jeffery, Methods in X-ray Crystallography, Academic Press, London and Newyork, 1971.
30. P. Debye, Verhand Deutschen Physik. Gesell., **15**, 678(1913).
31. I. Waller, Z. Physik, **17**, 398(1923).
32. B. T. M. Willis and A. W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge University Press. Cambridge, 1975.
33. D. Harker, and J. S. Kasper, J. Chem. Phys. **15**, 882 (1947).
34. Erdem Yaşar, Bis [N-(2-bromo-4-metilfenil)-naphaldimato]Cu[II]'nin Kristal Yapısı Üzerine Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.

35. H. Hauptman and J. Karle, The Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal, ACA Monograph, No.3, Polycrystal Book Service, New York. 1953.
36. teXsan for Windows, Ver. 1,03 (c), Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1997.
37. J. W. Richardson and R. A. Jacobson, Patterson and Pattersons, edited by J. P. Glusker, B. K. Patterson, M. Rossi, I.U.Cr. and O.U.P., Oxford, 1987.
38. G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope and L. C. Sieker, Acta Cryst. **D49**, 18 (1993).
39. Hong-Xia Zhang, Shou-Tian Zheng and Guo-Yu Yang, Acta Cryst. Sec. C., **C60**, o545 (2004).
40. Louis J. FARUGIA, J. of Appl. Cryst. , **30**, 565 (1997).
41. Lin-Yan Li, Guo-Bao Li, Ming Xiong, Ying-Xia Wang and Jian-Hua Lin, Acta Cryst. Sec. C, **C59**, i115 (2003).
42. M. David, D. Schubert, Z. Mandana, L. Visi and Carolyn B. Knobler, Inorg. Chem., **39**, 2250 (2000).
43. R. Angharad Baber, Jonathan P. H. Charmant, Nicholas C. Norman and A. Guy Orpen, Jean Rossi, Acta Cryst. Sec. E, **E60**, o1086 (2004).

44. Peter Y. Zavalij, Shoufeng Yang and M. Stanley Whittingham, *Acta Cryst. Sec. B*, **B59**, 753 (2003).
45. Yantrapragada Suseela and Mariappan Periasamy, *Tetrahedron*, **48-2**, 371 (1992).
46. C. Narayana and M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1757 (1985).
47. C. Narayana and M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6361 (1985).
48. Eric W. Ainscough, Andrew M. Brodie, Andrew D. Lowe and Joyce M. Waters, *Inorganica Chimica Acta*, **303**, 128 (2000).
49. Maximilienne Bishop, Simon G. Bott and Andrew R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3100 (2000).
50. James A Marshall and William S. Johnson, *Notes*, February, **595** (1962).
51. Klaus Benner and Peter Klüfers, *Carbohydrate Research*, **327**, 287 (2000).
52. I. Zviedre, S. Belyakov and J. Schwartz, *Acta Cryst.* **A60**, 293 (2004).
53. C. William, J. S. Andrew, J. L. Fiona, C. N. Nicholas, B. M. Todd, D. Chaoyang and N. Paul, *Acta Cryst. Sec C.*, **C54**, 1875 (1998).
54. R. Angharad Baber, Jonathan P. H. Charmant, Jonathan D. Moore, Nicholas C. Norman and A. Guy Orpen, *Acta Cryst. Sec E*, **E60**, o1140 (2004).

55. Graeme J. Gainsford and Tim Kemmitt, *Acta Cryst. Sec C.*, **C61**, m136 (2005).
56. J. Barbier and H. Park, *Acta Cryst. Sec C*, **C56**, 1057 (2000).
57. X. Solans, J. Solans and M. V. Domenech, *Acta Cryst. Sec C.*, **C53**, 994 (1997).
58. Zhu Lixia, Yue Tao, Gao Shiyang, Hu Mancheng and Yu Kaibei, *Journal of Molecular Structure*, **658**, 215 (2003).
59. M. Weil, *Acta Cryst. Sec E*, **E59**, i40 (2003).
60. H. Emme and H. Huppertz, *Acta Cryst. Sec C*, **C61**, i29 (2005).
61. O. S. Kushnir, Y. V. Burak, O. A. Bezv and I. I. Polovinko, *J. Phys: Condens. Matter.*, **11**, 8313 (1999).
62. D. Kasprowicz, J. Kroupa, A. Majchrowski, E. Michalski and M. Drozdowski, *Cryst. Res. Technol.*, **38**, No 3 -5, 374 (2003).
63. T. Junming and A.K. Douglas, *Mater. Res. Bull.* **30**, 209 (1995).
64. Y. Ono, M. Nakaya, T. Sugawara, N. Watanabe, H. Siraishi, R. Komatsu and T. Kajitani, *J. Cryst. Growth*, **229**, 472 (2001).
65. M. Touboul and E. Betourne, *Solid State Ion.*, **340**, 63 (1993).