

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1,3-Bis(4-metoksi-salisilaldimin)Propan-2-ol'un  
 $\mu$ -Pirazolat-N, N' Köprülü  
İki Çekirdekli Bakır(II) Kompleksinin Kristal ve Molekül Yapısı

T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

EBRU SAĞIROĞLU

104464  
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2001

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yalçın ELERMAN danışmanlığında, Ebru SAĞIROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 05.07.2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yalçın ELERMAN



Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN



Yrd. Doç. Dr. Mehmet KABAK



**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Esmâ KILIÇ**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1,3-Bis(4-metoksi-salisilaldimin)Propan-2-ol' un  
 $\mu$ -Pirazolat-N,N' Köprülü  
İki Çekirdekli Bakır(II) Kompleksinin  
Kristal ve Molekül Yapısı

Ebru SAĞIROĞLU

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Bu çalışmada,  $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$  kompleksinin kristal yapısı, x-ışını kırınım verilerinin direk yöntemleri içeren bilgisayar programları ile değerlendirilmesi sonucu çözümlenmiş ve en küçük kareler yöntemi ile atom parametreleri  $R=0.0369$  ve  $R_w=0.0928$  değerlerine kadar artırılmıştır. Kristal yapı verileri şu şekildedir: Kristal sistemi monoklinik, uzay grubu  $C2/c$ ,  $a=10.816(1)\text{Å}$ ,  $b=17.506(1)\text{Å}$ ,  $c=12.490(1)\text{Å}$ ,  $\beta=102.044^\circ(1)$ ,  $V=2312.9(4)\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $F(000)=1184$ ,  $D_x=1.659\text{ g/cm}^3$ ,  $\lambda=0.71069\text{Å}$ ,  $\mu_r=19.568\text{ cm}^{-1}$ ,  $M=577.57\text{ g/mol}$ ,  $T=293(2)\text{K}$ .

Kristal yapının çözümlenmesi ile asimetrik birimde bir tane  $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$  molekülü olduğu bulunmuştur. Ortalama Cu-O ve Cu-N bağ uzunlukları sırasıyla  $1.889(2)\text{Å}$  ve  $1.944(3)\text{Å}$  bulunmuştur. Koordinasyon düzlemi ile diğer organik düzlemsel gruplar arasındaki açılar hesaplanmıştır.

2001, 83 Sayfa

**ANAHTAR KELİMELER** : Schiff bazları, İki çekirdekli bakır(II) kompleksi, direk yöntemler, en küçük kareler yöntemi, koordinasyon düzlemi.

## ABSTRACT

Masters Thesis

Crystal and Molecular Structure of  
a  $\mu$ -Pyrazolato-N,N' Bridged  
Dimer Copper(II) Complex  
with 1,3-Bis(4-metoxy-salicylideneamino)Propan-2-ol Ligand

Ebru SAĞIROĞLU

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics Engineering

Supervisor : Prof.Dr.Yalçın ELERMAN

In this work, the crystal structure of the title compound of  $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$ , has been determined by mean of x-ray diffraction data with the computer program which also consist of direct methods, and atomic parameters were refined by the least-squares techniques until R and  $R_w$  values become 0.0369, 0.0928, respectively. The crystal data is following: Crystal system monoclinic, space group C2/c,  $a=10.816(1)\text{\AA}$ ,  $b=17.506(1)\text{\AA}$ ,  $c=12.490(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=102.044^\circ(1)$ ,  $V=2312.9(4)\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $F(000)=1184$ ,  $D_x=1.659\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda=0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu_1=19.568\text{ cm}^{-1}$ ,  $M=577.57\text{ g/mol}$ ,  $T=293(2)\text{ K}$ .

It has been seen that there is a  $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$  molecule in the asymmetric unit by means of solution of the crystal structure. The average bond distances of Cu-O and Cu-N have been obtained  $1.889(2)\text{\AA}$ , and  $1.944(3)\text{\AA}$ . The angles, between coordination plane and organic plane groups, have been determined.

**2001, 83 pages**

**Key Words :** Schiff bases, dimer copper(II) complex, direct methods, least-squares methods, coordination plane.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Yalçın ELERMAN' a, fikir ve görüşlerini benimle paylaşan hocam Sayın Doç. Dr. Ayhan ELMALI' ya, bilgisayar konusunda yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KABAK' a, çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Araş. Gör. Hülya KARA, Araş. Gör. Ebru KAVLAKOĞLU' na, desteklerinden dolayı Araş.Gör. Selçuk KEVRAN, Araş. Gör. İlker DİNÇER, Mine ERDEM ve ev arkadaşlarım Burcu GERÇEK ve Aslı ÇAKIR' a teşekkür ederim.

Karşılıksız burs sağlayarak maddi desteğini gördüğüm TUBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Ebru SAĞIROĞLU  
Ankara, Haziran 2001.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
SİMGELER DİZİNİ .....	viii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	2
2.1. Tanımlar .....	2
2.1.1. Kristal .....	2
2.1.2. Simetri .....	2
2.1.3. Bir Kristalin Yoğunluğunun Hesaplanması .....	2
2.2. Kristal Sistemleri .....	4
2.2.1. Sınıflandırma .....	4
2.2.2. Kristal Sistemleri .....	4
2.2.3. Kristalografide Kullanılan Koordinat Sistemleri .....	5
2.3. Düzeltme Faktörleri .....	6
2.3.1. Geometrik Düzeltme Faktörleri .....	6
2.3.1.1. Lorentz Faktörü .....	6
2.3.1.2. Kutuplanma Faktörü .....	7
2.3.2. Fiziksel Düzeltme Faktörleri .....	11
2.3.2.1. Soğurma Düzeltmesi .....	11
2.3.2.2. Sönüm Faktörü .....	12
2.3.2.3. Sıcaklık Faktörü .....	13
2.4. Direk Yöntemler .....	17
2.4.1. Faz Problemi .....	17
2.4.2. Eşitsizlikler .....	18
2.4.3. İşaret İlişkileri ve Sayre Eşitliği .....	32
2.4.4. Başlangıç Noktasının Belirlenmesi .....	35
2.4.5. Yapı Değişmezleri ve Yapı Yarı Değişmezleri .....	38

2.4.6. Olasılık Yöntemleri ve Tanjant Denklemi .....	43
2.4.7. Fazların Bulunması .....	46
2.5. Yapı Tamamlama ve Arıtma .....	51
2.5.1. Fark Fourier Yöntemi .....	51
2.5.2. En Küçük Kareler Yöntemi .....	55
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>57</b>
3.1. İncelenen İki Çekirdekli Bakır Kompleksinin Sentezlenmesi.....	57
3.2. Difraktometre ile X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi .....	59
3.2.1. RIGAKU AFC-7 Tek Kristal Difraktometresi .....	59
3.2.2. Yönelim Matrisinin ve Birim Hücre Parametrelerinin Bulunması .....	62
3.2.3 X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi .....	62
3.3. SHELX-97 Programı ile Kristal Yapının Çözümlemesi ve İnceltilmesi.....	63
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>65</b>
4.1. $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$ Molekülünün Kristal Yapısı .....	65
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>78</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Başlangıç konumunda a ivmesi ile titreşen elektronun P noktasında oluşturduğu elektromagnetik alan .....	8
Şekil.2.2. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması .....	9
Şekil 2.3. Birbirine paralel düzlemlerden yansımalar .....	12
Şekil 2.4. K skala faktörünün bulunması .....	16
Şekil 2.5. H atomu için $f \cdot \sin\theta/\lambda$ grafiği .....	27
Şekil 2.6. a) Tek boyutta elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu .....	32
b) Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun karesi	
Şekil 2.7. Sayre eşitliğinin geometrik yorumu .....	34
Şekil 2.8. Merkezi Simetrik bir yapıda başlangıç noktası olabilecek noktalar .....	36
Şekil 2.9. Farklı G değerleri için olasılık dağılımları .....	44
Şekil 2.10. Yakınsama teoreminin akış diyagramı .....	47
Şekil 2.11. a) Gerçek elektron yoğunluğu .....	52
b) Hesaplanan elektron yoğunluğu	
Şekil 2.12. Konumdaki hatadan oluşan Fark Fourier haritası .....	53
Şekil 2.13. Isısal titreşim parametrelerindeki hatadan dolayı oluşan Fark Fourier haritası .....	54
Şekil 2.14. a) İzotropik ve anizotropik elektron yoğunlukları .....	54
b) Fark Fourier sentezi	
Şekil 3.1. Kristalin eldesine ilişkin kimyasal tepkime diyagramı .....	58
Şekil 3.2. RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresi .....	60
Şekil 3.3. RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresinin Gonyometre geometrisi .....	61
Şekil 4.1. İki çekirdekli bakır(II) kompleksin ORTEP çizimi .....	76
Şekil 4.2. İki çekirdekli bakır(II) kompleksinin birim hücre içindeki görünümü .....	77



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri .....	4
Çizelge 2.2. $C_{24}H_{26}O_5N_4Cu_2$ molekülü için soğurma katsayısının bulunması .....	12
Çizelge 2.3. Harker-Kasper Eşitsizlikleri .....	26
Çizelge 2.4. Üç yansıma içeren bazı eşitsizlikler .....	31
Çizelge 2.5. Yapı faktörlerinin işaretleri .....	35
Çizelge 2.6. Başlangıç kaymalarına göre işaret değişimleri .....	37
Çizelge 2.7. Başlangıç noktasının belirlenmesinde kullanılabilen yansımalar ve yasak yansımalar .....	38
Çizelge 4.1. İki çekirdekli bakır(II) kompleksine ait kristalografik bilgiler .....	66
Çizelge 4.2. Atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim parametreleri .....	67
Çizelge 4.3. Atomların anizotropik ısısal titreşim parametreleri .....	69
Çizelge 4.4. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) .....	70
Çizelge 4.5. Atomlar arası bağ açıları(°) .....	71
Çizelge 4.6. Düzlem hesapları .....	73
Çizelge 4.7. Düzlemler arası açılar .....	75
Çizelge 5.1. Benzer iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin kristal yapılarının karşılaştırılması .....	79

## SİMGELER DİZİNİ

$hkl$	: Miller indisleri
$\lambda$	: X-ışınının dalga boyu
$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$	: Birim hücre parametreleri
$M$	: Molekül ağırlığı
$D_x$	: Kütleli yoğunluk
$I$	: X-ışınının şiddeti
$F$	: Yapı faktörü
$f$	: Atomik saçılma faktörü
$E_h$	: Normalize yapı faktörü
$U$	: Birimsel yapı faktörü
$\mu_l$	: Çizgisel soğurma katsayısı
$B$	: Sıcaklık katsayısı
$L$	: Lorentz faktörü
$P$	: Kutuplanma faktörü
$n_j$	: j. atomun moleküldeki kütle oranı
$\rho$	: Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu
$P(\phi_{hk})$	: Olasılık dağılımı
$R$	: Güvenilirlik katsayısı
$R_w$	: Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
$w$	: Ağırlık fonksiyonu

## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, 1,3-Bis(4-metoksi-salisilaldimin)propan-2-ol' un  $\mu$ -Pirazolat-N,N' köprülü iki çekirdekli bakır(II) kompleksinin tek kristalleri elde edilmiş ve kristal yapısı incelenmiştir.

İncelenen iki çekirdekli bakır kompleksi, öncelikle bölümümüzdeki Sentez Laboratuvarında sentezlenmiş ve tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen iki çekirdekli bakır kompleksinin tek kristalleri, x-ışını kırınım yöntemi ile incelenmiş, kristal sistemi, uzay grubu ve örgü parametreleri belirlenmiştir. Kristal yapı çözümlene çalışmaları kullandığımız x-ışını kırınımı şiddet verileri, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümündeki RIGAKU AFC-7 marka tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Elde edilen şiddet verileri ve Shelxs-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı çözme programı kullanılarak kristal yapı çözülmüştür. Daha sonra Shelxl-97 (Sheldrick, 1997) kristal yapı arıtma programı kullanılarak, yapıdaki her bir atomun konum parametreleri ( $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ ) ile ısısal titreşim parametrelerinin 6 elemanı ( $U_{ij}$ ) duyarlı bir şekilde arıtılmıştır. Kristal yapının çözümlenmesi ile atomlara ait duyarlı konumsal parametreler ( $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ ,  $U_{ij}$ ), atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunmuştur.

## **BÖLÜM 2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Tanımlar**

#### **2.1.1. Kristal**

Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek oluşturdukları yapıya kristal denir. Bu atom grubuna da yapı birimi ya da baz denir. Yapı birimi gerçekte kendisini sonsuz kez tekrarlamaz. Sınırlı bir sayıdan sonra çeşitli fiziksel etkenlerle kristalin büyümesi durur.

Çok küçük ( $x$ -ışınları ile kırınımı aşırı etkilemeyecek kadar) bozulmalar göz önüne alınmaz ise yukarıdaki ideal tanıma uyan sonlu büyüklükteki bir kristale Tek Kristal denir.

#### **2.1.2. Simetri**

İki şekil herhangi bir yolla birbiri üzerine çakışıyor ise, bu şekillere simetriktir denir. Günlük yaşamda, bir cismin aynadaki görüntüsü kendisi ile çakışır. Bu cisim ile görüntüsü birbirinin simetriğidir. Bir atom grubunu kendisi ile çakıştırmak için başka yollar da vardır. Bunlar, öteleme, dönme, noktaya göre simetri alma, yansıma-öteleme (kayma düzlemi) ve dönme-öteleme ( vida ekseni) işlemleridir. Bu işlemlerle bir atom grubu uzayda çok sayıda yinelenir ve böylece makroskopik kristal elde edilir.

#### **2.1.3. Bir Kristalin Yoğunluğunun Hesaplanması**

Makroskopik bir kristalin yoğunluğu, tartı yöntemleri ile bulunabilir. Eğer kristalin birim hücre parametreleri ve kimyasal formülü biliniyor ise, yoğunluğu hesapla da bulunabilir. Birim hücrede bazın kütlesi molekül sayısı ile bir molekülünün kütlesinin çarpımıdır. Molekül kütlesi  $M$ , molekül sayısı  $Z$  ise, kristalin yoğunluğu,

$$D_x = \frac{ZM}{V} \quad (2.1)$$

dir. Burada V birim hücrenin hacmidir ve

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma} \quad (2.2)$$

denklemleri ile verilir.

Bu tez çalışmasında incelenen ve kapalı formülü  $C_{24}H_{26}O_3N_4Cu_2$  olan kristalin molekül kütlesi 577.57 g/mol' dir. Bir molgramda Avagadro sayısı kadar molekül bulunduğundan bir molekülün kütlesini bulmak için bunu Avagadro sayısına böleriz. Yoğunluğunu hesaplayabilmek için birim hücre hacminin bulunması gerekir. Difraktometreden elde edilen, örgü parametrelerinin değerleri,

$$\begin{array}{lll} a=10.816(1)\text{\AA} & b=17.506(1)\text{\AA} & c=12.490(1)\text{\AA} \\ \alpha=90.00^\circ & \beta=102.044^\circ(1) & \gamma=90.00^\circ \end{array}$$

dir. Bu değerler Denklem 2.2' de kullanılırsa birim hücre hacmi,

$$V = 2312.9(4) \text{\AA}^3 \quad (2.3)$$

olarak bulunur. Birim hücrede 4 molekül olduğu bilinmektedir.

$$Z=4 \quad (2.4)$$

Bu değerler Denklem 2.1. yerine yazılırsa,

$$D_x = \frac{4 \cdot 577.57}{6.02 \times 10^{23} \cdot 2312.9} \quad (2.5)$$

$$= 1.659 \text{ g/cm}^3 \quad (2.6)$$

olarak hesaplanır.

## 2.2. Kristal Sistemleri

### 2.2.1. Sınıflandırma

Her maddenin kendine özgü kristalleri vardır. Kristalin sahip olduğu simetri, onun karakteristik bir özelliğidir.

Kristaller sahip oldukları simetriye göre, önce yedi gruba ayrılır. Bunlara kristal sistemleri denir. Sistemlerde sınıflara ayrılır. Bu sınıflara da nokta grupları denir ve 32 nokta grubu vardır. Nokta grupları da uzay gruplarına ayrılır. Toplam olarak 230 uzay grubu vardır.

### 2.2.2. Kristal Sistemleri

X-ışınları kırınım yöntemi ile kristalin birim hücresinin boyutları ve arasındaki açılar bulunabilir. Bu  $a$ ,  $b$ ,  $c$  boyutları ile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  açıları bir prizma belirtir. Bu prizmalar yedi çeşit olabilir. Bu yedi çeşit prizma, yedi kristal sistemini oluşturur. Çizelge 2.1' de kristal sistemleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kristal Sistemleri

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

### 2.2.3. Kristallografide Kullanılan Koordinat Sistemleri

Birim hücre içinde bulunan atomların konumlarını belirlemek için bir koordinat sistemi seçmek gerekir. Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi kübik, tetragonal ve ortorombik sistemler için kartezyen koordinatları kullanmak uygundur. Diğer sistemlerde kristal eksenlerinin üçü de birbirine dik değildir. Bu nedenle her kristal sisteminde açları ile uyuşan bir koordinat takımını seçmek daha uygun olur. Kristallografide uluslararası anlaşma gereği x-ekseni sayfa düzleminde dışı doğru, y-ekseni sağa doğru ve z-ekseni yukarı doğrudur.

Birim hücrenin başlangıç noktası, varsa simetri merkezinde alınır, yoksa simetri elemanlarının en çok sayıda kesiştiği noktada alınır.

Kristal yapı çözümleme çalışmalarında, birim hücre içindeki simetri öğelerinin ve atomların birim hücre içindeki konumlarının bulunması amaçlanır. Bu nedenle birim hücre içindeki bir noktanın fiziksel koordinatları birim hücre boyutlarından küçük kalır. Yazımda sadelik ve bazı hesaplarda kolaylık sağlamak amacı ile fiziksel uzunlukları yerine kesirsel koordinatları kullanılır:

$$x = \frac{X}{a} \qquad y = \frac{Y}{b} \qquad z = \frac{Z}{c} \qquad (2.7)$$

Bu denklemde,

x, y, z : Kesirsel koordinatlar

X, Y, Z : Atomların koordinatları (Å)

a, b, c : Örgü parametreleri (Å)

dir.

Bu kesirsel koordinatların  $0 < |x|, |y|, |z| < 1$  olacağı açıktır.

## 2.2. Düzeltme Faktörleri

X-ışını kırınım verilerini yapı çözümlene çalışmalarında kullanabilmek için, şiddet verilerine bazı geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanır.

Bir hkl düzleminde yansıyan x-ışını şiddeti ile yapı faktörü arasında, bu düzeltme faktörlerine bağlı olarak aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$I_{hkl} = KLPAT|F_{hkl}|^2 \quad (2.8)$$

Bu bağıntıda,

K: Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki katsayı

L: Lorentz faktörü

P: Kutuplanma faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma katsayısı

dır.

### 2.3.1. Geometrik Düzeltme Faktörleri

#### 2.3.1.1. Lorentz Faktörü

X-ışını kırınım deneylerinde, belli bir dalga boyuna sahip x-ışını için, her düzlemin yansıma açısı, Bragg koşuluna uygun olarak farklıdır. Kırınım deneylerinde kristal bir eksen etrafında dönerken düzlemler yansıma koşullarına gelir düzlemlerden saçılan x-ışınının şiddetleri ölçülür. Her düzlemin yansıma konumunda kalma süresi, yansıma açısına bağlı olarak değişmektedir. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürede kalması, saçılan x-ışınlarının şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçülen bu şiddetlere, ölçüm tekniğine bağlı olarak Lorentz düzeltmesi yapılır. Difraktometre ile yapılan x-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü



$$L = \frac{1}{\text{Sin}2\theta_{\text{kl}}} \quad (2.9)$$

olarak alınmaktadır (Azaroff, 1968).

### 2.3.1.2. Kutuplanma Faktörü

Kütlesi  $m$ , yükü  $-e$  olan serbest bir elektron, bir elektromagnetik dalga olan  $x$ -ışınları ile etkileştiği zaman, elektromagnetik alanlar tarafından ivmeli bir titreşim hareketi yapmaya zorlanır. Klasik teoriye göre, ivmeli hareket yapan yüklü bir parçacık elektromagnetik dalga yayınlar.  $E_0$  alanının etkisinde kalan bir elektron,

$$a = \frac{E_0 e}{m} \quad (2.10)$$

ivmesinden dolayı kendisini titreştiren frekansta bir elektromagnetik dalga yayınlarken üzerine gelen dalgayı saçmış olur. Şekil 2.1' de  $z$  doğrultusunda  $a$  ivmesi ile titreşen bir elektron,  $z$  eksenine  $\phi$  açısı yapan  $r$  vektörü ile tanımlanan  $P$  noktasında klasik teoriye göre,

$$E = \frac{ae}{rc^2} \text{Sin}\phi \quad (2.11)$$

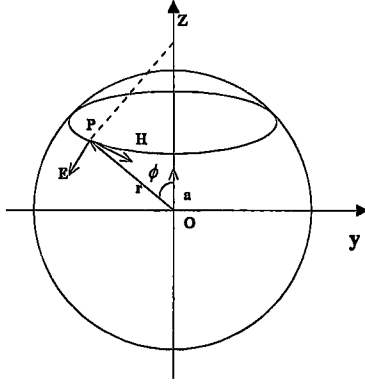
alanını oluşturur. Denklemden  $c$ , ışık hızıdır. Denklem 2.10, buraya yerine yazılırsa

$$E = \frac{E_0 e^2}{rmc^2} \text{Sin}\phi \quad (2.12)$$

elde edilir.  $P$  noktasındaki şiddet ise,

$$I = \frac{c}{4\pi} E^2 \quad (2.13)$$

denklemden yararlanılarak bulunur.



Şekil 2.1. Başlangıç konumunda a ivmesi ile titreşen elektronun P noktasında oluşturduğu elektromagnetik alan

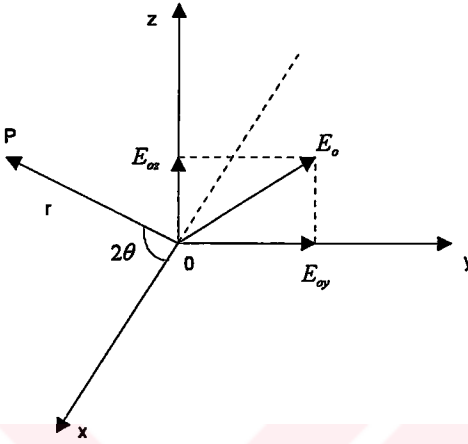
Gelen x-ışınlarının şiddeti,

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} E_0^2 \quad (2.14)$$

olduğundan, elektrondan r uzaklığında saçılan ışınların şiddeti,

$$I = \frac{c}{4\pi} \frac{E_0^2 e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \phi = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \phi \quad (2.15)$$

olur. Şekil 2.2' de O noktasındaki bir elektrondan,  $E_0$  ile gösterilen Ox doğrultusunda ilerleyen bir dalganın  $2\theta$  açısı ile saçılması görülmektedir. Elektrik alan vektörü  $E_{0y}$  ve  $E_{0z}$ ,



Şekil.2.2. X-ışınlarının bir elektron tarafından saçılması

şeklinde iki bileşene ayrılabilir . Bu durumda,

$$E_0^2 = E_{0y}^2 + E_{0x}^2 \quad (2.16)$$

olarak yazılır. Elektrik alan, genliği zamanla değişen periyodik bir fonksiyon olduğundan, karelerinin ortalamaları aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_{0y}^2 = E_{0x}^2 = \frac{E_0^2}{2} \quad (2.17)$$

Şiddet ise, elektrik alan vektörünün genliğinin karesi ile orantılı olduğundan,

$$I_{0y} = I_{0x} = \frac{I_0}{2} \quad (2.18)$$

olur. Gelen elektrik alanının  $E_{0y}$  bileşeni, elektrona  $y$  doğrultusunda bir ivme verir. Bu ivmenin doğrultusu ile  $r$  vektörü arasındaki açı  $90^\circ$  olduğundan dolayı,

$$I_y = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (2.19)$$

şiddeti oluşur. Aynı şekilde z doğrultusundaki bir ivme ile r vektörü arasındaki açı  $90^\circ - 2\theta$  olduğundan,

$$I_z = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \text{Cos}^2 2\theta \quad (2.20)$$

şiddeti bulunur. P noktasındaki şiddet, bu iki şiddetin toplamı olarak yazılır ise,

$$I = I_y + I_z \quad (2.21)$$

$$I = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{oy} + I_{oz} \text{Cos}^2 2\theta) \quad (2.22)$$

$$I = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \text{Cos}^2 2\theta \right) \quad (2.23)$$

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \text{Cos}^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.24)$$

bulunur. Burada,

$$P = \left( \frac{1 + \text{Cos}^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.25)$$

kutuplanma faktörü olarak bilinir (Buerger, 1960). J.J. Thomson'un bulduğu bu denkleme göre kristale kutuplanmamış olarak gelen x-ışınları, yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Farklı düzlemlerden saçılan x-ışınları için kutuplanma faktörü farklı olduğundan, ölçülen x-ışınları kırınım şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltilmesi uygulanır.

## 2.3.2 Fiziksel Düzeltme Faktörleri

### 2.3.2.1. Soğurma Düzeltmesi

Kristale gelen x-ışınları, kristal içerisindeki atomlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybederler ve böylece x-ışınları kristal tarafından soğurulurlar. Bu etkileşme sonucunda yansıyan x-ışını şiddetinde bir azalma gözlenir. X-ışınları şiddetlerinin soğurma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu_1$  olan bir kristale,  $I_0$  şiddeti ile gelen x-ışını demeti, kristal içinde  $x$  kadar yol aldıktan sonra,

$$I = I_0 e^{-\mu_1 x} \quad (2.26)$$

şiddetinde saçılır. Bu denklemdeki kristalin çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu_1 = \left( \sum_{i=1}^n P_i \mu'_m \right) d \quad (2.27)$$

olarak gösterilir. Burada,

$d$  : Kristalin yoğunluğu

$P_i \left( \frac{m_i}{M} \right)$  : i. atomun moleküldeki kütle oranı

$\mu'_m$  : i. atomun kütle soğurma katsayısı

dir.

X-ışınının kristal içinde aldığı yol, yansıdığı düzleme bağlı olduğu için her düzlemde saçılan x-ışını, farklı şekilde soğurulur. Bu nedenle, ölçülen şiddetlere soğurma düzeltmesi uygulanır. Bu çalışmada soğurma düzeltmesi, “ $\Psi$ -Scan” yöntemine göre yapılmıştır (Kopfman and Huber, 1968; North, Phillips and Mathews, 1968).

Asimetrik birimde 1 molekül içeren bu tez çalışmasındaki yapı için soğurma katsayısı Çizelge 2.2'deki değerler kullanılarak  $19.568 \text{ cm}^{-1}$  bulunmuştur (International Tables for X-Ray Crystallography, 1962).

Çizelge 2.2.  $C_{24}H_{28}O_5N_4Cu_2$  molekülü için soğurma katsayısının bulunması

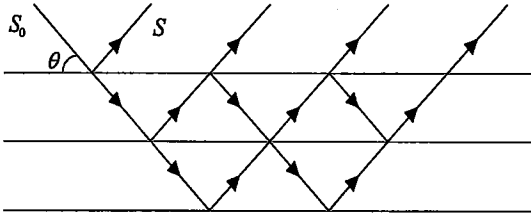
	24C	26H	4N	5O	2Cu
$m_i(\text{g/mol})$	288.24	26.21	56.03	80.00	127.09
$P_i$	0.498	0.045	0.097	0.138	0.220
$\mu_m^i(\text{cm}^2/\text{g})$	0.625	0.38	0.916	1.31	50.9
$P_i\mu_m^i(\text{cm}^2/\text{gr})$	0.31	0.017	0.089	0.181	11.198

$$\sum m_i = 577.57 \text{ g/mol} \quad D_x = 1.659 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \sum_{i=1}^n P_i \mu_m^i = 11.795 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

$$\mu_l = \left( \sum_{i=1}^n P_i \mu_m^i \right) D_x = 19.568 \text{ cm}^{-1}$$

### 2.3.2.2. Sönüm Faktörü

Düzyükün yüzeylere sahip kristallerde, sadece üst tabakadan değil, kristal içerisinde bir miktar yol alarak alt tabakadan da yansıyan şiddetler gözlenir (Şekil 2.3). Bu çeşitli tabakalardan yansıyan x-ışınları arasında faz farkı olduğu için şiddette azalma görülür (Giacovazzo, 1992). Şiddetteki bu sönüm etkisi çok hassas ölçümler dışında ihmal edilir.



Şekil 2.3. Birbirine paralel düzlemlerden yansımalar

### 2.3.2.3. Sıcaklık Faktörü

Kristaldeki atomlar, sıcaklığa bağlı olarak, sıcaklık arttıkça genliği artan, üç boyutlu bir elipsoid içinde anizotropik ısısal titreşimler yaparlar. Aynı zamanda atomların yaptıkları bağ türü ve sayısına da bağlı olan bu ısısal titreşim hareketleri, atomların konumlarını değiştirdiği için, düzlemlerden saçılan x-ışını şiddetlerini etkiler. Debye-Waller, mutlak sıfır sıcaklığında atomik saçılma faktörü  $f_0$  olan bir atom içeren kübik bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak,

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.28)$$

şeklinde bulunmuştur (Waller, 1927). Bu denklemde  $\lambda$ , x-ışınının dalga boyu,  $\theta$  yansıma açısı, B ise sıcaklık faktörüdür.

$$B = 8\pi \overline{U_1^2} \quad (2.29)$$

denklemi ile verilir.  $\overline{U_1^2}$ , atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır. Anizotropik  $U_y$  ısısal titreşim parametreleri cinsinden atomik saçılma faktörü aşağıdaki gibidir (Glusker and Trueblood, 1985):

$$f = f_0 e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*)} \quad (2.30)$$

Burada  $a^*$ ,  $b^*$ , ve  $c^*$  ters örgü parametreleridir. Bir düzleme ait yapı faktörü, atomik saçılma faktörlerinin o düzleme olan katkılarının toplamı olduğundan, Denklem 2.28'e benzer şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$F = F_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.31)$$

Bu denklemde  $F_0$ ,  $0^\circ \text{K}$  'deki yapı faktörüdür. Denklem her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln\left(\frac{F_T}{F_0}\right) = -B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.32)$$

bulunur. Bu ifade  $y = mx$  şeklinde yazılabilir. Burada

$$y = \ln\left(\frac{F_T}{F_0}\right) \quad (2.33)$$

$$x = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.34)$$

olup, doğrunun eğimi  $m = -B$  olur.

Sıcaklık sabiti B, önce Wilson (Wilson, 1942), sonra da Harker (Harker, 1948) tarafından keşfedilen aşağıdaki yöntemle bulunabilmektedir.

Bir hkl düzlemine ait yapı faktörü şu şekildedir:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.35)$$

Yapı faktörünün mutlak değerinin karesi, kendisi ile kompleks eşleşiminin çarpılması ile bulunur:

$$|F|^2 = F \cdot F^* = \left( \sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \right) \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \quad (2.36)$$

$$|F|^2 = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{2\pi i(h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j))} \quad (2.37)$$



Yukarıdaki denklem,  $i$  ve  $j$ 'nin eşit olması ve olmamasına göre iki parçaya ayrılarak yazılabilir:

$$|F|^2 = \sum_i f_i^2 + \sum_i \sum_j f_i f_j e^{2m(h(x_i-x_j)+k(y_i-y_j)+l(z_i-z_j))} \quad (2.38)$$

Denklem 2.38' in ortalaması alınırsa  $i \neq j$  teriminin katsayısı sıfır olur ve böylece,

$$\overline{|F|^2} = \overline{\sum_j f_j^2} \quad (2.39)$$

denklemini elde edilir. Hesaplanan yapı faktörleri ile deneysel olarak elde edilen yapı faktörleri arasında

$$|\overline{F_o}|^2 = K|\overline{F_c}|^2 \quad (2.40)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Buna uygun olarak ortalama değerler de aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\overline{|F_o|^2} = K\overline{|F_c|^2} \quad (2.41)$$

Bu ifade Denklem 2.39' da yerine yazılırsa,

$$\overline{|F_o|^2} = K\overline{\sum_j f_j^2} \quad (2.42)$$

denklemini elde edilir. Burada  $K$  skala faktörüdür ve

$$K = \frac{\overline{|F_o|^2}}{\overline{\sum_j f_j^2}} \quad (2.43)$$

olarak bulunur. Denklem 2.28' den yararlanılırsa

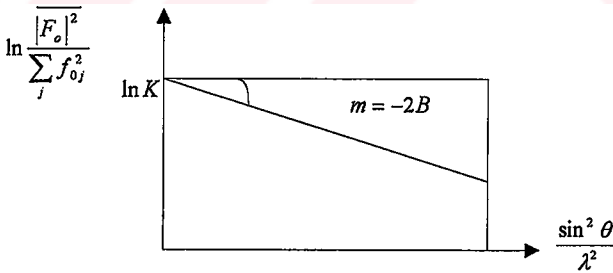
$$K = \frac{\overline{|F_o|^2}}{\sum_j f_{o_j}^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \quad (2.44)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln \left( \frac{\overline{|F_o|^2}}{\sum_j f_{o_j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.45)$$

denklemini elde edilir. Ölçülen her yansıma için  $\ln \left( \frac{\overline{|F_o|^2}}{\sum_j f_{o_j}^2} \right)$  değerleri  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  'ye göre

çizilirse, Şekil 2.4' deki gibi bir doğru elde ederiz. Bu doğrunun eğiminden B' yi, y eksenini kestiği noktadan ise K skala faktörü bulunarak gerekli düzeltmeler yapılmaktadır.



Şekil 2.4.K skala faktörünün bulunması

## 2.4. Direk Yöntemler

### 2.4.1. Faz Problemi

X-ışınları kırınım şiddetleri toplandıktan ve şiddet verilerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, kristal yapının çözümlenmesi işlemine geçilir. Kristal yapı çözümlenme çalışmalarında, atomların birim hücre içindeki konumları ve ısısal titreşim parametrelerinin bulunması amaçlanır. Atomların konumları, elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonundan yararlanarak bulunur. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.46)$$

denklemi ile verilir. Burada V birim hücre hacmi,  $F_{hkl}$  ise (hkl) düzlemine ait yapı faktörüdür. Yapı faktörü kompleks bir nicelik olduğundan,

$$F_{hkl} = \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} \quad (2.47)$$

yazılabilir. Bu denklemde  $\varphi_{hkl}$  fazdır ve bu faz birim hücre içinde atomların farklı konumlarda bulunmasından dolayı oluşur.

Kristalde atomlar yüksek elektron yoğunluğuna sahip konumlardadır. Deneysel olarak tarama aralığında bulunan düzlemlerden saçılan şiddetler, bu şiddetlere geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktörlerinin genlikleri bulunur.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.48)$$

$\varphi_{hkl}$  fazı, deneysel olarak bulunamadığı için elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu ile doğrudan atomların konumlarını bulamayız. Kristalografide buna Faz Problemi adı

verilir. Yapı faktörlerinin genlikleri gibi fazları da deneysel olarak elde edilebilseydi, yapı ne kadar karmaşık olursa olsun kristal yapıyı çözmek o kadar basit olacaktı.

Kristal yapıyı çözmek demek, faz problemini çözmek demektir. Bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Direk Yöntemler' de bunlardan biridir. Direk Yöntemler adı altında, eşitsizlik yöntemi, işaret bağıntıları, tanjant denklemi ve olasılık yöntemi incelenebilir.

#### 2.4.2. Eşitsizlikler

Harker ve Kasper, aşağıdaki Cauchy-Schwartz eşitsizliğinden yararlanarak, simetrik kristallerde yapı faktörlerinin genlikleri ve fazları arasında bir ilişki kurarak bilinmeyen fazların işaretlerini araştırmışlardır (Harker and Kasper, 1947).

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left( \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (2.49)$$

Bu denklemden yararlanılarak Cauchy-Schwartz eşitsizliğinin integral formunu şu şekilde yazılabilir:

$$\left| \int f \cdot g d\tau \right|^2 \leq \left( \int |f|^2 d\tau \right) \left( \int |g|^2 d\tau \right) \quad (2.50)$$

Kesirsel koordinatlarda yapı faktörü, Denklem 2.46'nın ters Fourier dönüşümü alınarak aşağıdaki gibi bulunur:

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz \quad (2.51)$$

Schwartz Eşitsizliğinin integral formu için,

$$f = \left( V \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} \quad (2.52)$$

$$g = \left( V \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.53)$$

$$d\tau = dx dy dz \quad (2.54)$$

şeklinde alınırsa,

$$|F_{hkl}|^2 \leq \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( V \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} dx dy dz \right]^2 \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( V \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz \right]^2 \quad (2.55)$$

denklemini elde edilir.

$|e^{ix}|^2 = 1$  olduğundan, Denklem 2.55 şu şekilde yazılır:

$$|F_{hkl}|^2 \leq V^2 \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right]^2 \quad (2.56)$$

Kesirsel koordinatlarda birim hücredeki toplam elektron sayısı,

$$Z = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \quad (2.57)$$

olduğundan Denklem 2.56,

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2 \quad (2.58)$$

olarak bulunur. Bu ifadeye göre, hiçbir yapı faktörünün genliği, birim hücredeki elektron sayısından büyük olamaz.

Denklem 2.51'den,

$$\begin{aligned}
 F_{000} &= V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(0x+0y+0z)} dx dy dz \\
 &= V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz
 \end{aligned}$$

$$F_{000} = Z \quad (2.59)$$

dir.

Kristal yapının noktasal atomlardan oluştuğu düşünülürse yapı faktörleri yerine birimsel yapı faktörleri kullanılır. Bu durumda yapı faktörlerinin genişliğini, en büyük değeri bir olacak şekilde normalize etmek gerekir. En büyük değer, bütün atomların x-ışınlarını aynı fazda saçtıkları zaman elde edilir. Yapı faktörlerinin bu yeni şekline Birimsel Yapı Faktörleri denir.

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (2.60)$$

Birimsel yapı faktörünün Fourier gösterimi,

$$U_{hkl} = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz \quad (2.61)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda Denklem 2.58

$$|U_{hkl}|^2 \leq 1 \quad (2.62)$$

şekline gelir. Bu ifade, (hkl) düzlemine ait  $\theta_{hkl}$  fazı hakkında bilgi vermez. Fakat kristal simetri elemanlarına sahip ise, Schwartz eşitsizliğinden fazlar hakkında bilgi elde edilebilir.

Örneğin, kristalin (0,0,0) noktasında simetri merkezine sahip olduğunu düşünelim. Bu kristal için,

$$\rho_{(x,y,z)} = \rho_{(-x,-y,-z)} \quad (2.63)$$

dir. Birimsel yapı faktörü

$$U_{hkl} = \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz + \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(-x,-y,-z)} e^{2\pi i(-hx-ky-lz)} dx dy dz \quad (2.64)$$

dir. Denklem 2.63 kullanılırsa,

$$\begin{aligned} U_{hkl} &= \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz + \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(-hx-ky-lz)} dx dy dz \\ &= \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} (e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}) dx dy dz \\ &= \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} (2 \cos 2\pi(hx+ky+lz)) dx dy dz \\ &= \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \cos 2\pi(hx+ky+lz) dx dy dz \end{aligned} \quad (2.65)$$

elde edilir.

Schwartz eşitsizliğinin integral formu için,

$$f = \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} \quad (2.66)$$

$$g = \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} \cos 2\pi(hx+ky+lz) \quad (2.67)$$

$$d\tau = dx dy dz \quad (2.68)$$

alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{\frac{1}{2}} dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \right]^2$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \cos^2 2\pi(hx + ky + lz) dx dy dz \right] \quad (2.69)$$

denklemini elde edilir.

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2} \quad (2.70)$$

bağıntısı Denklem 2.69' da kullanılırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \frac{1 + \cos 4\pi(hx + ky + lz)}{2} dx dy dz \right] \quad (2.71)$$

elde edilir. Burada Denklem 2.57' yi kullanırsak,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \frac{1}{V} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} (1 + \cos 2\pi(2hx + 2ky + 2lz)) dx dy dz \right] \quad (2.72)$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V}{Z} \frac{1}{2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] + \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \cos 2\pi(2hx + 2ky + 2lz) dx dy dz \right] \quad (2.73)$$



elde edilir. Denklem 2.65' den,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2k,2l} \quad (2.74)$$

olarak bulunur. Bu bağıntıdan  $U_{2h,2k,2l}$  'nin işareti bulunabilir.  $|U_{hkl}|^2 > \frac{1}{2}$  ise Denklem 2.74'ün sağlanması için  $U_{2h,2k,2l}$  artı olmak zorundadır. Bu da simetri merkezine sahip kristal yapılar için fazın  $0^\circ$  olmasına karşılık gelir. Eğer  $|U_{hkl}|^2 < \frac{1}{2}$  ise  $U_{2h,2k,2l}$  hem artı hem de eksi olabileceğinden faz hakkında yorum yapılamaz.

Başka bir örnek olarak, kristalin z doğrultusunda 2'li dönme eksenine sahip olduğunu düşünelim. Bu durumda,

$$\rho_{(x,y,z)} = \rho_{(-x,-y,z)} \quad (2.75)$$

dir. Birimsel yapı faktörü

$$U_{hkl} = \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz + \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(-x,-y,z)} e^{2\pi i(-hx-ky+lz)} dx dy dz \quad (2.76)$$

ile verilir. Denklem 2.75 kullanılırsa,

$$U_{hkl} = \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz + \frac{1}{Z} \frac{V}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i(-hx-ky+lz)} dx dy dz \quad (2.77)$$

elde edilir. Gerekli sadeleştirmeler yapılırsa,

$$U_{hkl} = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} e^{2\pi i l z} \cos 2\pi (hx + ky) dx dy dz \quad (2.78)$$

olarak bulunur.

Schwartz eşitsizliğinin integral formu için,

$$f = \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} \quad (2.79)$$

$$g = \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^{1/2} e^{2miz} \cos 2\pi(hx + ky) \quad (2.80)$$

$$d\tau = dx dy dz \quad (2.81)$$

alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^2 dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \left( \frac{V}{Z} \rho_{(x,y,z)} \right)^2 e^{2miz} \cos 2\pi(hx + ky) dx dy dz \right]^2$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \cos^2 2\pi(hx + ky) dx dy dz \right] \quad (2.82)$$

denklemleri elde edilir. Denklem 2.70 kullanılırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \frac{1 + \cos 4\pi(hx + ky)}{2} dx dy dz \right] \quad (2.83)$$

elde edilir. Burada Denklem 2.57' yi kullanırsak,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2}{Z^2} \frac{Z}{V} \left[ \frac{1}{2} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} (1 + \cos 2\pi(2hx + 2ky)) dx dy dz \right] \quad (2.84)$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{V}{Z} \frac{1}{2} \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} dx dy dz \right] + \left[ \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho_{(x,y,z)} \cos 2\pi(2hx + 2ky) dx dy dz \right] \quad (2.85)$$

elde edilir. Denklem 2.65' den,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h,2l,0} \quad (2.86)$$

sonucu bulunur. Bu eşitsizlik h ve k indislerinin sabit, l indislerinin farklı olduğu yansımalar için  $U_{2h,2k,0}$ ' nun fazını bulmaya yardım eder.

Benzer yöntemler kullanılarak diğer simetri elemanları için de bu tür eşitsizlikler bulunabilir. Basit simetri elemanları içeren kristaller için çıkarılan eşitsizlikler Çizelge 2.3'de verilmiştir. Bu bağıntılar fazları bulmada kullanılabilir.

Çizelge 2.3.Harker-Kasper Eşitsizlikleri

Simetri elemanı	Eşitsizlik
$\bar{1}$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h,2k,2l}$
2	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h,2k,0}$
$\bar{2} = m$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{0,2k,0}$
3	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{3} + \frac{2}{3} U_{(h-k),(h+2k),0}  \text{Cos}2\pi\phi_{(h-k),(h+2k),0}$
$3_1, 3_2$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{3} + \frac{2}{3} U_{(h-k),(h+2k),0}  \text{Cos}2\pi\left(\phi_{(h-k),(h+2k),0} + \frac{1}{3}l\right)$
$\bar{3} = 3 + \bar{1}$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6}U_{2h,2k,2l} + \frac{1}{3}U_{h,k,2l} + \frac{1}{3}U_{(h-k),(h+2k),0}$
4	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4}U_{2h,2k,0} + \frac{1}{2}U_{(h-k),(h+k),0}$
$4_1, 4_3$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4}(-1)^l U_{2h,2k,0} + \frac{1}{2}\left(\text{Cos}2\pi\frac{1}{4}l\right)U_{(h-k),(h+k),0}$
$4_2$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4}U_{2h,2k,0} + \frac{1}{2}(-1)^l U_{(h-k),(h+k),0}$
$\bar{4}$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4}U_{2h,2k,0} + \frac{1}{2} U_{(h-k),(h+k),2l}  \text{Cos}2\pi\phi_{(h-k),(h+k),2l}$
6	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6}U_{2h,2k,0} + \frac{1}{3}U_{(h-k),(h+2k),0} + \frac{1}{3}U_{h,k,0}$
$6_2, 6_4$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6}U_{2h,2k,0} + \frac{1}{3}\left(\text{Cos}2\pi\frac{1}{3}l\right)U_{(h-k),(h+2k),0} + \frac{1}{3}\left(\text{Cos}2\pi\frac{1}{3}l\right)U_{h,k,0}$
$6_3$	$ U_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6}(-1)^l U_{2h,2k,0} + \frac{1}{3}U_{(h-k),(h+2k),0} + \frac{1}{3}(-1)^l U_{h,k,0}$

Harker-Kasper eşitsizliklerinin kullanımındaki zorluklardan birisi, atomik saçılma faktörünün  $\sin\theta/\lambda$  ile azalması, yani yansıma genliklerinin azalmasıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun gelen x-ışınına saçma gücüne denir ve

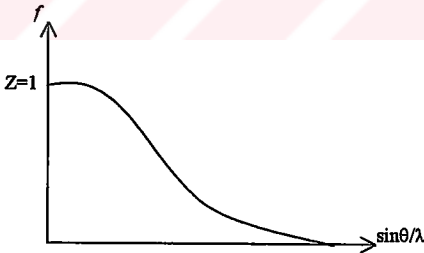
$$f = \frac{E_a}{E_o} \quad (2.87)$$

denklemleri ile verilir. Burada  $E_a$  incelenen atomdan saçılan x-ışınına ait elektromagnetik dalganın genliği,  $E_o$  ise elektrondan saçılan x-ışınına ait elektromagnetik dalganın genliğidir.

Hidrojen atomu için atomik saçılma faktörü,

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_0 \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \quad (2.88)$$

olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde  $a_0$  Bohr yarıçapıdır.



Şekil 2.5. H atomu için  $f$ - $\sin\theta/\lambda$  grafiği

Elektronlardan oluşan bir atomun saçma gücünün en büyük değeri, tüm elektronları aynı noktada toplanmış olarak kabul ettiğimiz durumdur. Bu durumda atomik saçılma faktörü, en büyük değere sahiptir ve bu değer toplam elektron sayısına eşittir.

$$f_{\text{msx}} = Z \quad (2.89)$$

Kristal yapı küresel simetrik atomlardan oluşmuş gibi düşünülürse Denklem 2.51,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.90)$$

şeklinde yazılabilir.

Bir atoma ait atomik saçılma faktörünün  $\frac{\text{Sin}\theta}{\lambda} = 0$ 'da 1' e normalize edilmiş  $\hat{f}$  ile gösterilen birimsel atomik saçılma faktörü cinsinden,

$$f_j = Z_j \hat{f} \quad (2.91)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade Denklem 2.90'da yerine yazılırsa,

$$F_{hkl} = \hat{f} \sum_{j=1}^N Z_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.92)$$

denklemini elde edilir.

Gerçek kristaller, elektron bulutları oldukça yaygın olan atomlar içerirler. Her atoma ait elektronların atomların merkezinde toplandığı bir kristalden elde edilen yapı faktörlerine dönüştürülmesi için birimsel yapı faktörleri tanımlanır. Elektronlar atomun merkezinde bulunduğu yapı faktörünün en büyük değeri elde edilir ve bu değer her bir atoma ait atomik saçılma faktörlerinin toplamına eşittir. Bu gerçekte doğru olmayan bir yaklaşımdır. Yapı faktörleri bire normalize edilirse birimsel yapı faktörleri tanımlanır ve

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (2.93)$$

denklemini ile verilir. Denklem 2.91 ve Denklem 2.92'den yararlanılırsa,

$$U_{hkl} = \frac{\hat{f} \sum_{j=1}^N Z_j e^{2m(hx+ky+lz)}}{\sum_{j=1}^N Z_j \hat{f}} \quad (2.94)$$

elde edilir.

$$Z = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.95)$$

bağıntısından yararlanılır ise Denklem 2.94 aşağıdaki gibi yazılabilir (Buerger, 1960):

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{Z} e^{2m(hx+ky+lz)} \quad (2.96)$$

Bu denklemde,

$$n_j = \frac{Z_j}{Z} \quad (2.97)$$

olarak alınır,

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j e^{2m(hx+ky+lz)} \quad (2.98)$$

sonucu elde edilir. Burada  $n_j$  birim hücrede j. atoma ait elektron kesridir.

Normalize birimsel yapı faktörleri Cauchy eşitsizliğinde kullanıldığında, Schwartz eşitsizliğinden elde edilen Çizelge 2.3' deki sonuçların aynısı elde edilir. Normalize birimsel yapı faktörlerini kullanmakla atomları nokta atom olarak almış oluruz. Yapı faktörünü  $\theta$ 'dan bağımsız yapan bu yaklaşım eşitsizlikleri kuvvetlendirir. Şimdiye kadar bu eşitsizliklerden Miller indisleri çift olan yansımaların fazları bulunmuştur. Miller indisleri tek olan yansımaların fazlarını bulabilmek için, iki yansımanın birimsel yapı faktörlerinin toplamı alınarak, Cauchy eşitsizliği uygulanabilir.  $H \equiv hkl$  gösterimi ile,

$$U_H = \sum_j n_j \cos 2\pi Hx \quad (2.99)$$

$$U_{H'} = \sum_j n_j \cos 2\pi H'x \quad (2.100)$$

yapı faktörleri toplanırsa,

$$U_H + U_{H'} = \sum_j n_j (\cos 2\pi Hx + \cos 2\pi H'x) \quad (2.101)$$

elde edilir.

$$\cos u + \cos v = 2 \cos \frac{u+v}{2} \cdot \cos \frac{u-v}{2} \quad (2.102)$$

ve

$$\cos 2x = 2 \cos^2 x - 1 \quad (2.103)$$

bağıntıları Denklem 2.101' de kullanılırsa,

$$\begin{aligned} U_H + U_{H'} &= \sum_j 2n_j \cos \frac{2\pi(H+H')x}{2} \cos \frac{2\pi(H-H')x}{2} \\ &= \sum_j 2n_j \left[ \frac{1 + \cos 2\pi(H+H')x}{2} \right]^{1/2} \left[ \frac{1 + \cos 2\pi(H-H')x}{2} \right]^{1/2} \end{aligned}$$



$$= \sum_j [n_j + n_j \text{Cos}2\pi(H + H')x]^{1/2} [n_j + n_j \text{Cos}2\pi(H - H')x]^{1/2} \quad (2.104)$$

ifadesi bulunur. Bu ifadeye Cauchy eşitsizliği uygulandığında,

$$|U_H + U_{H'}|^2 \leq \left\{ \sum_j [n_j + n_j \text{Cos}2\pi(H + H')x] \right\} \left\{ \sum_j [n_j + n_j \text{Cos}2\pi(H - H')x] \right\} \quad (2.105)$$

bulunur (Buerger, 1960). Aşağıdaki

$$\sum_j n_j = 1 \quad (2.106)$$

eşitliğinden de yararlanarak,

$$|U_H + U_{H'}|^2 \leq (1 + U_{H+H'})(1 + U_{H-H'}) \quad (2.107)$$

sonucu ile tek indisli fazların da bulunabileceği gösterilmiştir. Miller indisi tek ve çift olan iki yansımanın toplamından yararlanılır ise, miller indisi tek olan bir yansımanın fazı bu şekilde bulunabilir. Çizelge 2.4' de bu yolla bulunan üç yansıma içeren eşitsizlikler görülmektedir.

Çizelge 2.4. Üç yansıma içeren bazı eşitsizlikler

Merkezi Simetrik Yapılar	Merkezi Simetrik Olmayan Yapılar
$ U_H + U_{H'} ^2 \leq (1 + U_{H+H'})(1 + U_{H-H'})$	$ U_H + U_{H'} ^2 \leq 2 + 2 \text{Re} U_{H-H'}$
$ U_H - U_{H'} ^2 \leq (1 - U_{H+H'})(1 - U_{H-H'})$	$ U_H - U_{H'} ^2 \leq 2 - 2 \text{Re} U_{H-H'}$

### 2.4.3. İşaret İlişkileri ve Sayre Eşitliği

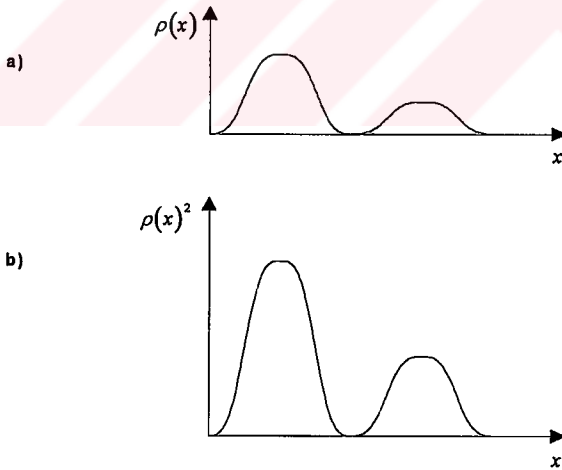
Sayre (Sayre, 1952), Cochran (Cochran, 1952) ve Zachariasen (Zachariasen, 1952), 1952 yılında ayrı ayrı yayınladıkları makalelerinde, Fourier serisi şeklindeki aşağıdaki

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_H F_H e^{-2\pi i H x} \quad (2.108)$$

elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun katsayıları  $F_H$  ' lar ile yoğunluk fonksiyonunun karesinin

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_H {}^{kr} F_H e^{-2\pi i H x} \quad (2.109)$$

katsayıları olan  ${}^{kr} F_H$  ' lar arasında bir bağıntı olduğunu göstermişlerdir. Şekil 2.6.b' deki  $\rho(x)$  ' in karesi olan  $\rho(x)^2$  fonksiyonu, Şekil 2.6.a' daki  $\rho(x)$  fonksiyonu gibi en büyük bölgelerinde atomların konumlarını vermektedir.



Şekil 2.6.a) Tek boyutta elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu  
b) Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun karesi

Denklemler 2.109'deki yeni Fourier serisinin katsayıları ile  $F_H$  sabitleri, fonksiyonda yapılan değişiklikleri içeren  $g_H$  katsayısı ile birbirine

$${}^w F_H = g_H F_H \quad (2.110)$$

şeklinde bağlıdır. Merkezi simetrik kristal yapılarda  $F_H = F_{-H}$  olduğundan yoğunluk fonksiyonunun karesi, aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned} \rho(x)^2 &= \rho(x)\rho(x) = \left[ \frac{1}{V} \sum_H F_H e^{-2mHx} \right] \left[ \frac{1}{V} \sum_H F_H e^{-2m(-H)x} \right] \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{H_1} \sum_{H_2} F_{H_1} F_{H_2} e^{-2m(H_1-H_2)x} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{H_1} \left[ \frac{1}{V} \sum_{H_2} F_{H_1} F_{H_2} \right] e^{-2m(H_1-H_2)x} \end{aligned} \quad (2.111)$$

$H_1 - H_2 = H$  ve  $H_2 = H'$  olarak yukarıdaki ifade şu şekilde yazılır:

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_H \left[ \frac{1}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H+H'} \right] e^{-2mHx} \quad (2.112)$$

Denklemler 2.109 ile Denklem 2.112 karşılaştırılırsa,

$${}^w F_H = g_H F_H = \frac{1}{V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H+H'} \quad (2.113)$$

olur ve sonuç olarak da

$$F_H = \frac{1}{g_H V} \sum_{H'} F_{H'} F_{H+H'} \quad (2.114)$$

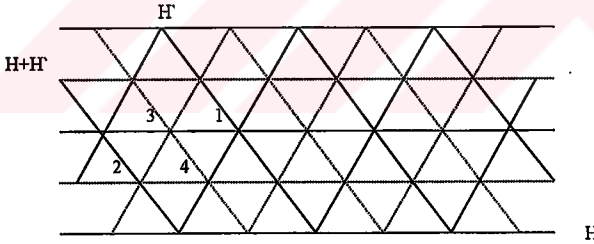
bulunur. Fazların işaretleri, sadece kristal yapıya uymak zorunda olan bu bağıntı sağlandığı zaman doğru olabilir. Elektron yoğunluğu fonksiyonu her yerde artı olduğu için çarpımların toplamından oluşan Denklem 2.114'de bir terim yeteri kadar büyük olursa, toplamın işareti bu terim tarafından kontrol edilir. Buna dayanarak,  $S_H$ ,  $F_H$ 'in işaretini göstermek üzere

$$S_H = S_{H'} S_{H+H'} \quad (2.115)$$

sonucu çıkarılabilir (Sayre, 1952). Aynı eşitlik merkezi simetrik olmayan yapılar için de

$$\phi_H = \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \quad (2.116)$$

şeklinde çıkarılabilir. Bulunan bu her iki denklem  $F_H$ ,  $F_{H'}$  ve  $F_{H+H'}$  genlikleri büyük olduğu zaman daha iyi sonuç vermektedir. Sayre eşitliği Şekil 2.7' de görüldüğü gibi ilginç fiziksel yorumlara sahiptir. Şekil 2.7' de düz çizgiler, genliğin en büyük, kesikli çizgiler ise genliğin en küçük olduğu yerleri göstermektedir.



Şekil 2.7. Sayre eşitliğinin geometrik yorumu

Şekil 2.7' de Sayre eşitliğinin sağlandığı 4 bölge vardır. Bu bölgelerdeki  $F_H$ ,  $F_{H'}$  ve  $F_{H+H'}$  yapı faktörlerinin işaretleri Çizelge 2.5' de verilmiştir.

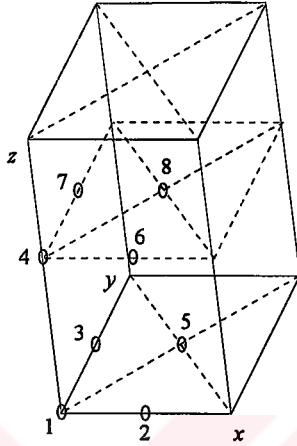
Çizelge 2.5.Yapı faktörlerinin işaretleri

Konum	$S_H$	$S_{H'}$	$S_{H+H'}$
1	+	+	+
2	-	-	+
3	+	-	-
4	-	+	-

#### 2.4.4. Başlangıç Noktasının Belirlenmesi

Kristal yapıyı bütünü ile tanımlayabilmek için atom konumlarını, bazı referans noktalarına göre tanımlamak gerekir. Bunun yapılabilmesi için bir eksen takımını, birim hücrede başlangıç noktası olarak tanımlanan bir noktaya yerleştirmek gerekir. Birim hücreye bakıldığında aynı çevreye sahip, başlangıç noktası olabilecek birden fazla konum belirlemek mümkündür. Ancak bu konumlardan birinin başlangıç noktası olarak seçilmesi gerekir. Eğer başlangıç noktası simetri merkezinde ise yapı faktörlerinin fazlarının toplamı  $0^\circ$  ya da  $180^\circ$ 'dir. Her faz bu iki değerden birine sınırlandırılarak başlangıç noktasının simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir. Başlangıç noktasının konumu, bir simetri merkezinden diğerine kaydırıldığında yapı faktörlerinin fazlarını etkiler. Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk, başlangıç noktasının iyi bir şekilde belirlenmesi ile sağlanır.

Şekil 2.8' de görülen merkezi simetrik bir kristal yapının birim hücresinin başlangıç noktası olabilecek 8 nokta vardır. Başlangıç noktasının bu 8 noktadan birine kaydırılması yapı faktörlerinin büyüklüklerini etkilemez ama fazlarını değiştirebilir.



Şekil 2.8. Merkezi Simetrik bir yapıda başlangıç noktası olabilecek noktalar

Merkezi simetrik bir kristal yapı için yapı faktörü,

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.117)$$

denklemleri ile verilir. Başlangıç noktası 1 noktasından 8 noktasına, yani  $(x, y, z)$  noktasından  $(x+1/2, y+1/2, z+1/2)$  noktasına kaydırılırsa Denklem 2.117 şu şekilde yazılır:

$$\begin{aligned} F'_{hkl} &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi \left[ h \left( x_j + \frac{1}{2} \right) + k \left( y_j + \frac{1}{2} \right) + l \left( z_j + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \pi(h+k+l)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[ \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \cos \pi(h+k+l) - \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \sin \pi(h+k+l) \right] \\
&= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) (-1)^{h+k+l} \\
&= (-1)^{h+k+l} F_{hkl} \tag{2.118}
\end{aligned}$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde indislerin toplamı çift olduğunda öteleme ile oluşan yapı faktörü ile başlangıçtaki yapı faktörü birbirine eşit olmaktadır. Bunun anlamı, indisler toplamı çift ise faz değişmez, indisler toplamı tek ise, faz 180° değişir.

Çizelge 2.6’da başlangıç noktasının değiştirilmesi ile Miller indislerinin tek yada çift oluşuna göre, 8 tür yapı faktörünün faz değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.6. Başlangıç kaymalarına göre işaret değişimleri

Başlangıç	Kayma	ççç	tçç	çtç	ççt	ttç	tçt	çtt	ttt
1	0	+	+	+	+	+	+	+	+
2	a/2	+	-	+	+	-	-	+	-
3	b/2	+	+	-	+	-	+	-	-
4	c/2	+	+	+	-	+	-	-	-
5	(a+b)/2	+	-	-	+	+	-	-	+
6	(a+c)/2	+	-	+	-	-	+	-	+
7	(b+c)/2	+	+	-	-	-	-	+	+
8	(a+b+c)/2	+	-	-	-	+	+	+	-

Bu çizelgede çift indisler için ç, tek indisler için t sembolü kullanılmıştır. ççç yansımaları için yapı faktörü değişmediğinden bunlara yapı değişmezleri adı verilir ve bunlar başlangıç noktasının belirlenmesinde kullanılmazlar. Çizelge 2.6’ da tçç yansımalarını artı olarak tanımlarsak 1, 3, 4, ve 7 noktaları; bunun yanına ek olarak ttç

yansımalarını da artı olarak tanımlarsak başlangıç olabilecek 1 ve 4 noktaları kalır. Bir üçüncü yansıma daha seçerek bu noktaları bire indirir ve başlangıç noktasını belirlemiştir. Bu yansımalarla beraber çtç yansımaları hem 1 hem de 4 noktasında artı olup, başlangıç olabilecek nokta sayısını bire indirmeden seçimi yasaktır.

Başlangıç noktası belirlemek için birlikte kullanılacak ve kullanılmayacak yansımalar bazılarını Çizelge 2.7'de verilmiştir (Stouth and Jensen, 1970).

Çizelge 2.7. Başlangıç noktasının belirlenmesinde kullanılabilen yansımalar ve yasak yansımalar

	<i>Kullanılabilecek Yansımalar</i>	<i>Yasak Yansımalar</i>
1	ççt vs.	Ççç
2	ççt + ttt	çtç + çtç = ççç
3	tçç + ttç + ttt = tçt	ççt + ttç + ttt = ççç
4	ttt + ttç + çtt = çtç	tçç + ttç + çtç = ççç
5	ççt + çtç + tçç = çtt	tçt + ttç + çtt = ççç

#### 2.4.5. Yapı Değişmezleri ve Yapıyı Değişmezleri

Direk yöntemlerin amacı, gözlenen genliklerden fazların elde edilmesidir. Deneysel olarak elde edilen genliklerin, seçilen başlangıç noktasının ve başlangıç noktasının değiştirilmesinden bağımsız olmasına karşılık, fazlar bu seçime ve değişime göre değişebilir. Bazı fazların çizgisel bileşimleri, başlangıç noktasının ötelenmesinden bağımsızdır. Başlangıç ötelemelerine bağlı olmayan ve sadece kristal yapıya bağlı olan bu faz bileşimlerine yapı değişmezi denir (Hauptman and Karle 1953). Bir yansımanın şiddeti ölçülebildiğine göre şiddet ve şiddete bağlı olan yapı faktörünün büyüklüğü bir yapı değişmezidir. Fakat yapı faktörünün kendisi bir yapı değişmezi değildir. Eğer yapı değişmezi olsaydı kristalografide faz problemi olmazdı.



$\vec{h} = hkl$  gösterimi ile

$$F_h = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.119)$$

ile verilir. Başlangıç noktası  $\vec{r}$  kadar ötelendiğinde, bütün atomların koordinatları,

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j - \vec{r} \quad (2.120)$$

olur ve yeni yapı faktörü,

$$F'_h = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r})} = F_h e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (2.121)$$

olarak bulunur. Bu sonucu,

$$F'_h F'_h \dots F'_{h_m} \quad (2.122)$$

çarpımında kullanırsak,

$$\begin{aligned} F'_h F'_h \dots F'_{h_m} &= \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{h}_1 \cdot (\vec{r}_j - \vec{r})} \right) \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{h}_2 \cdot (\vec{r}_j - \vec{r})} \right) \dots \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{h}_m \cdot (\vec{r}_j - \vec{r})} \right) \\ &= \left( F_h F_h \dots F_{h_m} \right) e^{i\Delta\phi} \end{aligned} \quad (2.123)$$

bulunur. Burada,

$$\Delta\phi = 2\pi r \sum_{i=1}^m h_i \quad (2.124)$$

şekindedir. Eski başlangıç noktasına göre m tane yapı faktörünün çarpımı olan

$$F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} \quad (2.125)$$

çarpımı ile başlangıcın  $\bar{F}$  kadar ötelenmesinden sonra elde edilen

$$F'_{h_1} F'_{h_2} \dots F'_{h_m} \quad (2.126)$$

çarpımının eşit olması için

$$\Delta\phi = 0 \quad (2.127)$$

olması gerekir. Bu da

$$\sum_{j=1}^m \bar{h}_j = 0 \quad (2.128)$$

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

$F_{ooo}$  yapı faktörü bu şartı sağladığı için yapı değişmezidir ve bu bize birim hücre içindeki elektron sayısını verir.  $h$  ve  $\bar{h}$  yansımaları da bu şartı sağlar ve

$$F_h F_{\bar{h}} = |F_h|^2 \quad (2.129)$$

olur, ama faz hakkında bilgi vermez. Miller indisleri toplamı sıfır olan  $-h$ ,  $k$  ve  $h-k$  düzlemlerine ait yapı faktörlerinin çarpımı

$$F_{\bar{h}} F_k F_{h-k} = |F_{\bar{h}} F_k F_{h-k}| e^{i(\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_{h-k})} \quad (2.130)$$

şeklinde ve buradan triplet değişmezi olarak bilinen

$$\phi_{\bar{n}} + \phi_k + \phi_{h-k} = 0 \quad (2.131)$$

bağıntısı elde edilir. Benzer şekilde kuartet değişmezi denilen

$$\phi_{\bar{n}} + \phi_k + \phi_l + \phi_{h-k-l} = 0 \quad (2.132)$$

eşitliği çıkarılabilir. Faz sayısını arttırmakla benzer diğer bağıntılar da türetilir (quintet, sextet değişmezleri).

Başlangıç noktası seçiminden bağımsız, fakat başlangıç ötelemelerinden etkilenen faz bileşimlerine yapıyı değişmezleri denir (Hauptman and Karle, 1953). Yapıyı değişmezleri uzay simetrisine bağlıdır ve bütün uzay grupları için ayrı ayrı türetilmiştir. Yapıyı değişmezlerinin temel özelliği simetriye eşdeğer fazların bir veya daha fazla çiftlerinin eklenmesi ile yapı değişmezlerine dönüşebilmelidir.

T öteleme ve R dönme simetri işlemcisi içeren bir uzay grubunda  $\varphi_H$  fazı bir yapıyı değişmezdir.

$\vec{r}_0$  konumundaki simetri merkezi

$$\vec{r}'_0 = R\vec{r}_0 + \vec{T} \quad (2.133)$$

konumuna ötelendiğinde,

$$H - h + hR = 0 \quad (2.134)$$

şeklinde öyle bir h yansıması bulabiliriz ki,

$$\psi = \varphi_H - \varphi_h + \varphi_{hR} \quad (2.135)$$

fazı, yapı değişmezi olur. Ötelemeden dolayı oluşan

$$\varphi_{HR} = \varphi_H - 2\pi hT \quad (2.136)$$

ifadesi Denklem 2.135'de yerine yazılırsa,

$$\psi = \varphi_H - 2\pi hT \quad (2.137)$$

yapı değişmezi elde edilir (Hauptman and Karle, 1956).

$\varphi_H$  ve  $\vec{T}$  başlangıç noktasına bağlı olduğu halde  $\psi$  başlangıç noktası seçiminden bağımsızdır. Buna rağmen başlangıç noktası  $\vec{T}$ 'nin değişmeden kaldığı noktalar içinde kaydırılırsa  $\varphi_H$  fazının değeri değişmeyecektir. Örneğin,  $P\bar{1}$  uzay grubunda  $\varphi_{2h}$  fazı, yapıyı değiştirmez. Bu nedenle  $\psi = \varphi_{2h} - \varphi_h - \varphi_h$  bir yapı değişmezdir. Başlangıç noktasının en iyi seçimi simetri merkezidir. Hücrede 8 simetri merkezinden herhangi biri başlangıç noktası seçilebilir. Seçilen başlangıç noktası  $T=(0,0,0)$  ile isimlendirilir. Başlangıç noktası  $\vec{r}_0$  kadar kaydırıldığında  $\varphi_{2h}$  fazı Denklem 2.124'den  $\Delta\phi = 2\pi \cdot 2 \vec{h} \cdot \vec{r}_0$  kadar değişir.  $\vec{r}_0$ 'ın bileşenleri  $P\bar{1}$  uzay grubundaki 8 simetri merkezi için olduğu gibi 0 veya 1/2 olursa  $\Delta\phi = 0$  (veya  $2\pi m$ )'dir.

Bir başka örnek olarak  $P2_1$  uzay grubunda  $\varphi_{2h,0,2l}$  fazını ele alalım. Bu uzay grubu için  $\vec{R}$  ötelemesi  $2_1$  vida eksenine dik alınır ve  $2_1$  eksenini y eksenini seçilir ise, bu öteleme  $\vec{h}$ 'nin bileşenleri olan  $h,k,l$ 'yi  $\bar{h},\bar{k},\bar{l}$ 'ye götürür. Bu nedenle bu uzay grubu için

$$\varphi_{\vec{h} \cdot \vec{R}} = \varphi_{\bar{h},\bar{k},\bar{l}} \quad (2.138)$$

dir.

$$\psi = \varphi_{2h,0,2l} - \varphi_{h,k,l} + \varphi_{\bar{h},\bar{k},\bar{l}} \quad (2.139)$$

ile verilir.

$$(2h, 0, 2l) - (h, k, l) + (\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}) = 0 \quad (2.140)$$

olduğundan  $k$ 'nın her değeri için  $\psi$  yapı değişmezdir.

#### 2.4.6. Olasılık Yöntemleri ve Tanjant Denklemleri

Bilinen iki fazdan bilinmeyen üçüncü fazın bulunduğu

$$\phi_h \equiv \phi_k + \phi_{h-k} \quad (2.141)$$

Sayre eşitliği, fazlara ait genlikler küçük olduğu zaman etkisizdir. Bu eşitliğin doğruluğu,  $L$ ,  $G_{hk}$  yoğunluk parametresine bağlı normalizasyon sabiti olmak üzere, merkezi simetrik olmayan yapılar için fazların genliklerine bağlı aşağıdaki

$$P(\phi_{hk}) = \frac{1}{L} e^{G_{hk} \cos \phi_{hk}} \quad (2.142)$$

olasılık dağılımı ile belirlenebilir (von Mises 1918). Burada,

$$G_{hk} = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h E_k E_{h-k}| \quad (2.143)$$

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n \quad (2.144)$$

$$\sigma_3 = \sum_{j=1}^N Z_j^3 \quad (2.145)$$

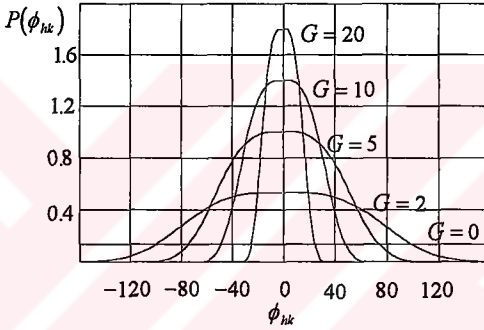
$$\sigma_2 = \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (2.146)$$

$$\phi_{hk} = \phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k} \quad (2.147)$$

şeklinde verilir.  $E$  ile gösterilen terimler ise  $\theta$ 'dan bağımsız olan,

$$E_h = \frac{F_h}{(\varepsilon \sum f_j^2)^{1/2}} \quad (2.148)$$

şeklindeki normalize yapı faktörleridir. Gauss eğrisine çok benzer değişime sahip olan  $G_{hk}$  parametresi  $\phi_{hk}$ 'ye bağlı olarak, farklı  $G$  değerleri için Şekil 2.9'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.9.Farklı  $G$  değerleri için olasılık dağılımları

$G_{hk}$  değerleri artarken daralan eğriler  $\phi_{hk} = 0$ ' da en büyük değerlere sahiptir. Bu nedenle,

$$\phi_h \equiv \phi_k + \phi_{h-k} \quad (2.149)$$

bağıntısının doğru olma olasılığı artar. Eğer  $\phi_h$  fazı,  $j = 1, 2, \dots, r$  olmak üzere,  $r$  tane  $\phi_k$ , ve  $\phi_{h-k}$ , faz çiftinden bulunabiliyor ise,  $\phi_h$  için olasılık dağılımı, her faz çiftinden elde edilen  $r$  tane olasılık dağılımının çarpımı ile verilir:

$$P(\phi_{hk}) = \prod_{j=1}^r P(\phi_j) = A e^{\sum_{j=1}^r \alpha_{hk_j} \cos(\phi_h - \phi_{k_j} - \phi_{h-k_j})} \quad (2.150)$$

Bu denklemde  $A$  normalizasyon sabitidir. Üstel terimi,

$$\begin{aligned} & \cos \phi_h \sum_{j=1}^r G_{hk_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) + \\ & \sin \phi_h \sum_{j=1}^r G_{hk_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) = \alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h) \end{aligned} \quad (2.151)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada

$$G_j = G_{hk_j} \quad (2.152)$$

$$\omega_j = \phi_{k_j} + \phi_{h-k_j} \quad (2.153)$$

olarak alınırsa,

$$\alpha_h = \left[ \left( \sum_{j=1}^r G_j \cos \omega_j \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^r G_j \sin \omega_j \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.154)$$

ve

$$\tan \beta_h = \frac{\sum_{j=1}^r G_j \sin \omega_j}{\sum_{j=1}^r G_j \cos \omega_j} \quad (2.155)$$

eşitlikleri bulunur. Faz belirlemede önemli bir rol oynayan Denklem 2.155, tanjant denklemi olarak bilinir (Karle and Hauptman, 1956).

Simetri merkezine sahip yapılar için fazlar ya sıfır(+) ya da  $\pi$ (-)’dir. Merkezi simetrik bir yapıda h yansımasının

$$S(h) = S(k)S(h-k) \quad (2.156)$$

bağıntısı ile bulunabilen fazının artı olma olasılığı,

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h E_k E_{h-k}|) \quad (2.157)$$

ifadesi ile verilirken bu faz  $r$  tane faz çiftinden de elde edilebiliyorsa,

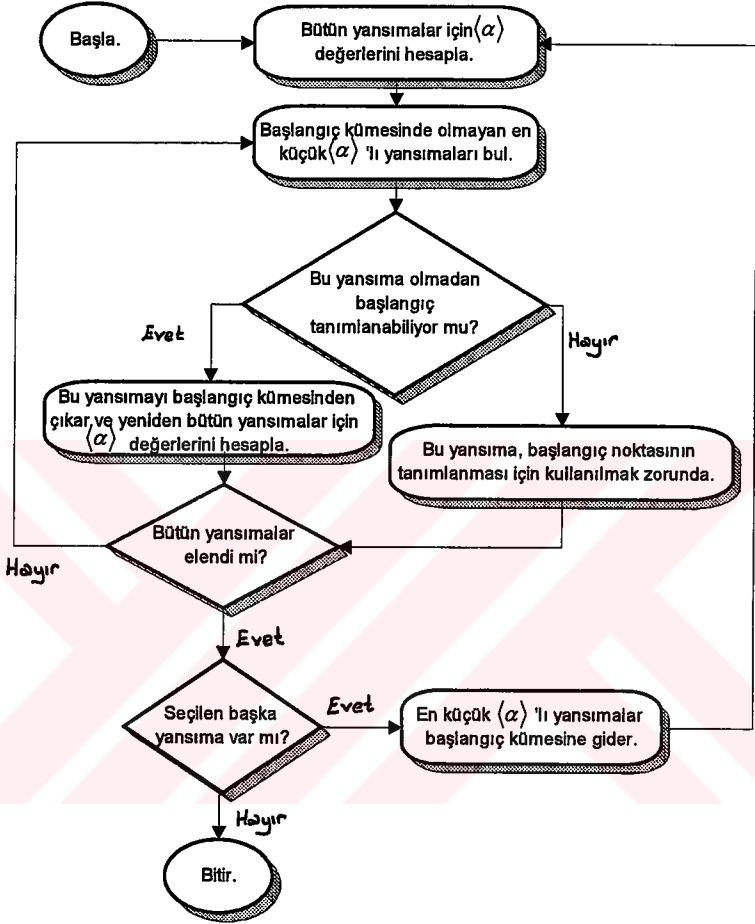
$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h \sum_{j=1}^r E_{k_j} E_{h-k_j}|\right) \quad (2.158)$$

şeklinde olur (Cochran and Woolfson, 1955). Benzer şekilde olasılık dağılımları diğer faz bağıntıları için de bulunabilir.

#### 2.4.7. Fazların Bulunması

Fazların değişiminden yararlanarak başlangıç noktasının bulunması ile üç tür yansımanın fazları artı olarak belirlenir. Daha sonra, genlikleri büyük ve aralarında kuvvetli faz ilişkileri bulunan küçük bir faz grubu Şekil 2.10’da akış diyagramı görülen yansıma teoremi ile bulunur (Germain *et al*, 1970).





Şekil 2.10. Yakınsama teoreminin akış diyagramı

Bu yöntemde öncelikle bütün yansımalar başlangıç kümesi olarak alınır ve her yansıma için  $\langle \alpha_h \rangle$  değeri hesaplanır. Diğer yansımalarla arasındaki ilişkileri gösteren bu terim

$$\phi_j = \langle \phi_h \rangle - \phi_{k_j} - \phi_{h-k_j} \approx \phi_{hk_j} \quad (2.159)$$

olmak üzere,

$$\alpha_h = \sum_{j=1}^r G_j \text{Cos} \phi_j \quad (2.160)$$

şeklinde gösterilir. Başlangıçta fazların hepsi bilinmediğinden,  $\alpha_h$  değerleri hesaplanamaz. Ancak bu değerler, her  $\text{Cos} \phi_j$  teriminin beklenen değeri

$$\langle \text{Cos} \phi_j \rangle = \frac{1}{L} \int_0^{2\pi} \text{Cos} \phi_j e^{G_j \text{Cos} \phi_j} d\phi_j = \frac{I_1(G_j)}{I_0(G_j)} = D_1(G_j) \quad (2.161)$$

şeklinde bulunarak yaklaşık olarak elde edilir. Burada  $I_0$  ve  $I_1$ , Bessel fonksiyonlarıdır. Böylece  $\alpha_h$ 'lar için beklenen değer

$$\langle \alpha_h \rangle = \sum_{j=1}^r G_j D_1(G_j) \quad (2.162)$$

olur ve fazlar bilinmeden her yansıma için hesaplanabilir. Yakınsama teoreminde her adımda  $\langle \alpha_h \rangle$  değerleri hesaplanır ve küçük  $\alpha$ ' lı yansımalar başlangıç kümesinden alınmazlar.  $\alpha$ ' nın küçük olması, o yansımanın yapı değişmezi olmadığını da gösterir. Listedeki bu şekilde bir yansıma çıkarıldığı zaman, bu yansıma ile bağlantılı diğer yansımalar da başlangıç kümesinden çıkarılır ve yeniden  $\alpha$  değerleri hesaplanır. Bu şekilde yapılan döngülerle diğer yansımalarla bağlantısı zayıf olan yansımalar listeden çıkarılarak güçlü faz ilişkilerine sahip elemanlardan oluşan ve bu nedenle faz hesaplamalarında etkili olan başlangıç kümesi oluşturulur. Bir yansıma çıkarılmadan önce, bu yansıma olmadan başlangıç noktasının belirlenip belirlenemeyeceği kontrol

edilir. Eğer bu yansıma olmadan başlangıç noktası belirlenemiyorsa, bu yansıma listeden çıkarılmaz ve başlangıç kümesinde saklanır. Yakınsama teoremi, her döngüde başlangıç kümesine yeni yansımaların eklenmesi ile, istenilen yansıma sayısına ulaşmaya kadar devam eder. Başlangıç kümesi bu şekilde bulunduktan sonra, tanjant denklemi yardımı ile genişletme işlemi uygulanarak diğer bütün fazlar sıra ile bulunur. Tam olarak doğru olmayan bu fazlar bütün fazların kullanılması ile tanjant denkleminde yeniden bulunur. Bir önceki fazlar ile bu fazlar arasındaki fark küçülünceye kadar bu şekilde arttırma işlemi yapılır ve bütün yansımalar için daha güvenilir bir faz listesi elde edilir.

Direk yöntemler, birden fazla çözüm verebilir. Bu farklı faz listelerinden yararlanarak farklı elektron yoğunluğu haritaları elde edip hangisinin doğru olduğunu yorumlamak yerine, çözümün güvenilirliğini gösteren fom (figures of merit) adı verilen fonksiyonlara bakmak daha kolay olur. Bu fom'lardan birisi

$$ABSFOM = \frac{\sum_h \alpha_h - \alpha_{h_r}}{\sum_h (\alpha_h) - \alpha_{h_r}} \quad (2.163)$$

olarak tanımlanır ve faz bağıntıları hakkında bilgi verir. Bu değer,  $\alpha_h$  ile gösterilen rastgele  $\alpha$  değerleri ile  $\alpha_h$  değerlerinin birbirine eşit olmasıyla sıfırdan,  $\alpha_h$  değerleriyle beklenen değerlerinin birbirine eşit olmasıyla, bire kadar değişir.

Doğru fazlar için değeri bir olan

$$\psi_0 = \frac{\sum_h \left| \sum_k E_k E_{h-k} \right|}{\sum_h \left( \sum_k |E_k E_{h-k}|^2 \right)^{1/2}} \quad (2.164)$$

ifadesi fazları bilinen büyük  $E$  'leri ve küçük genlikli  $E_h$  değerlerini içerir.

Üçüncü olarak

$$R_\alpha = \frac{\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.165)$$

şeklinde gerçek ve beklenen  $\alpha$  'lar arasındaki farkı gösteren fom tanımlanabilir. Bütün bu fom'ları tek bir ifade altında CFOM (Combined Figures of Merit)

$$CFOM = w_1 \frac{ABSFOM - (ABSFOM)_{\min}}{(ABSFOM)_{\max} - (ABSFOM)_{\min}} + w_2 \frac{(\psi_0)_{\max} - \psi_0}{(\psi_0)_{\max} - (\psi_0)_{\min}} + w_3 \frac{(R_\alpha)_{\max} - (R_\alpha)}{(R_\alpha)_{\max} - (R_\alpha)_{\min}} \quad (2.166)$$

şeklinde birleştirmek mümkündür (Casarano, Giacavazzo and Viterbo, 1987). Burada  $w_1$ ,  $w_2$  ve  $w_3$  ağırlık katsayılarıdır.

## 2.5. Yapı Tamamlama ve İnceltme

Direk yöntemlerden ya da Patterson yöntemlerinden elde edilen atomların koordinatları, hem tam olarak doğru değildir, hem de bu işlemler sırasında yapıdaki bazı atomlar bulunamamış olabilir. Yapı tam olarak ortaya çıkmadığı zaman, Fark Fourier sentezi adı verilen yöntemle, bulunan atomların konumlarından yararlanarak eksik atomlar bulunabildiği gibi bulunan atomların doğruluğu da kontrol edilebilir.

### 2.5.1.Fark Fourier Metodu

Kristal yapıdaki eksik atomları tamamlama ve arıtma için kullanılan yöntemlerden birisi Fark Fourier yöntemidir. Bulunan atomların konumlarından hesaplanan,

$$F_h^c = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (2.167)$$

şeklindeki katsayılarla sahip

$$\rho_o(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^c e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.168)$$

elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, atomların koordinatlarında doruk değerlere sahiptir. Gerçek yapıyı gösteren

$$F_h^o = |F_h^c| e^{i\phi_h^c} \quad (2.169)$$

katsayılarına sahip elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$\rho_o(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^o e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.170)$$

Bulunan modelin, gerçek yapıdan ne kadar farklı olduğunu görmek için,

$$\Delta\rho(r) = \rho_o(r) - \rho_c(r) = \frac{1}{V} \sum_h (F_h^o - F_h^c) e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.171)$$

şeklindeki elektron yoğunluğu farkı hesaplanabilir.  $\phi_h^o$  fazları bulunamadığı için,

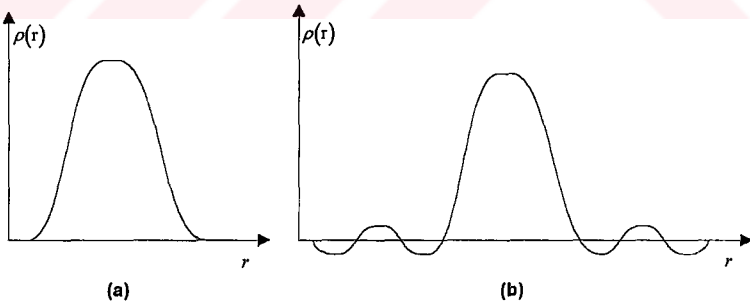
$$\phi_h^o \approx \phi_h^{oc} \quad (2.172)$$

yaklaşımı yapılır ve Denklem 2.171 aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h (|F_h^o| - |F_h^c|) e^{-2\pi i h \cdot r + i\phi_h^o} \quad (2.173)$$

Eğer yapıda bir atom eksik ise, o konumda,  $\rho_c(r)$  sıfır,  $\rho_o(r)$  en büyük olur ve Fark Fourier sentezi aynı konumda doruk bir değer verir (Booth, 1948).

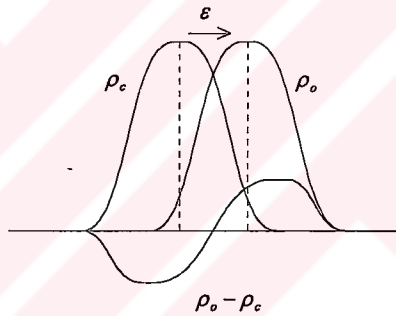
Fourier serisindeki katsayılar sonlu olduğu için, Şekil 2.11.a' da görülen gerçek elektron yoğunluğu dağılımı, Fourier sentezi ile Şekil 2.11.b' deki gibi doruk değerler etrafındaki dalgalarla beraber elde edilir.



Şekil 2.11. a) Gerçek elektron yoğunluğu  
b) Hesaplanan elektron yoğunluğu

Bu nedenle ağır atomlara yakın olan hafif atomlar, ağır atomların çevresinde oluşan hatalı doruklar tarafından örtülebilir. Fark Fourier sentezinin en önemli özelliklerinden birisi, Denklem 2.160 ve Denklem 2.162' de ortaya çıkan bu hata, Denklem 2.173' deki farktan dolayı yok edilir. Fark Fourier sentezinde, yukarıda açıklanan seri kesme hatası, yok edildiğinden, yapıda çok fazla ağır atom bulunduğunda bile, hafif atomlar doğru bir şekilde bulunabilir. Hatta, yapıdaki hidrojen dışındaki atomlar doğru olarak bulunduktan sonra, x-ışını saçılmalarına çok küçük katkısı olan bir elektronlu hidrojen atomları bile Fark Fourier sentezinden bulunabilir.

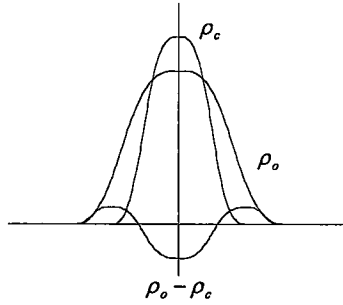
Eğer, bulunan bir atomun konumunda  $\varepsilon$  kadar bir hata varsa, Fark Fourier haritası  $\rho_o - \rho_c$ , Şekil 2.12'deki gibi olur.



Şekil 2.12. Konumdaki hatadan oluşan Fark Fourier haritası

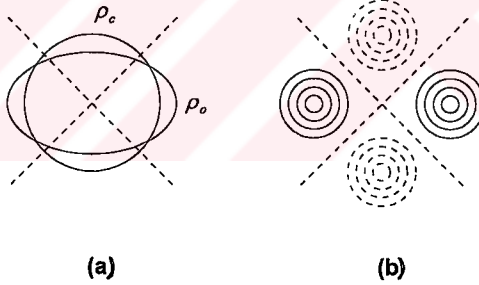
Atomun, doğru konumu  $\rho_o$ ,  $\varepsilon$  kadar hatayla hesaplanan yanlış konumu  $\rho_c$  ile gösterilirse, Şekil 2.12'deki  $\rho_o - \rho_c$  haritasının artı en büyük değerine atomun doğru konumu, eksi en küçük değerine ise, yanlış konumu yakındır (Cochran, 1951).

Isısal titreşimlerden dolayı, atomların gerçek elektron yoğunluk dağılımı, hesaplanan elektron yoğunluk dağılımına göre, Şekil 2.13' de görüldüğü gibi daha geniş ve daha küçük olur.



Şekil 2.13. Isısal titreşim tensörlerindeki hatadan dolayı oluşan Fark Fourier haritası

Şekil 2.14.a'da anizotropik-elipsoidal dağılıma sahip gerçek elektron dağılımı ile küresel-izotropik olarak hesaplanan elektron dağılımı, Şekil 2.14.b'de ise Fark Fourier sentezinden elde edilen iki tane artı tepe ve iki tane eksi çukurluğudur.



Şekil 2.14. a) İzotropik ve anizotropik elektron yoğunlukları

b) Fark Fourier sentezi

Artı tepeler, en büyük ısısal titreşim hareketlerinin yönünü göstermektedir ve bu yönde, en küçük kareler yöntemi ile, her atoma ait 6 ısısal anizotropik parametreler artırılır.



### 2.5.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Birim hücre içerisindeki atomların konumlarında ve ısısal titreşim parametrelerinde, küçük değişiklikler yaparak, hesaplanan yapı faktörlerini, deneysel olarak elde edilen yapı faktörlerine yaklaştırılabilir. En küçük kareler yöntemi olarak bilinen bu yöntem ile, atomların konumları ve ısısal titreşim parametreleri, daha duyarlı olarak bulunur (Woolfson, 1970). Deneysel olarak elde edilen yapı faktörleri, deneysel hataları içerdiği için, arıtma işlemi, az çok hata içeren bu değerlere yaklaşıncaya kadar devam eder. Arıtmayı bitirmek için, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farka bağlı, güvenilirlik sabiti olarak bilinen

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (2.174)$$

değerine bakılır. Benzer şekilde, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak

$$R_w = \left( \frac{\sum_{hkl} w \left( |F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( |F_o|^2 \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.175)$$

şeklinde tanımlanan ağırlıklı güvenilirlik sabitine de bakılabilir. Arıtma işlemi sona erdiğinde, güvenilirlik katsayısı  $R$ 'nin 0.07' den, atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekir. Ayrıca, ısısal titreşim parametrelerinin normal düzeyde çıkması ve bunların standart sapmalarının 0.01' den küçük olması gerekmektedir. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki standart sapmaların, sırası ile, 1°'den ve 0.01 Å' dan küçük olması beklenir. Bunlardan başka,

$$S = \left( \frac{\sum_{k \neq l} w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{n - p} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 1 \quad (2.176)$$

n: Toplam yansıma sayısı, p: İncelenen parametre sayısı.

$$\frac{\text{Son kayma}}{\text{Standart sapma}} < 0.1 \quad (2.177)$$

$$\left( \frac{\text{Son kayma}}{\text{Standart sapma}} \right)_{ort} < 0.01 \quad (2.178)$$

$$\Delta\rho_{\max} < 1 \text{ e } \text{Å}^{-3}, \Delta\rho_{\min} > - \text{e } \text{Å}^{-3} \quad (2.179)$$

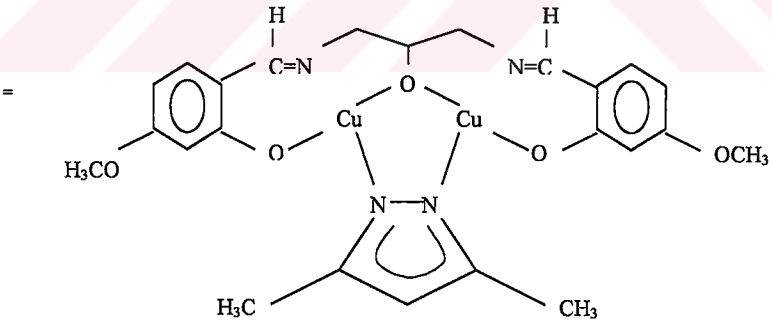
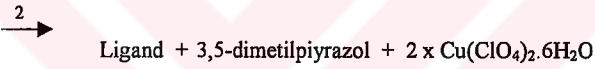
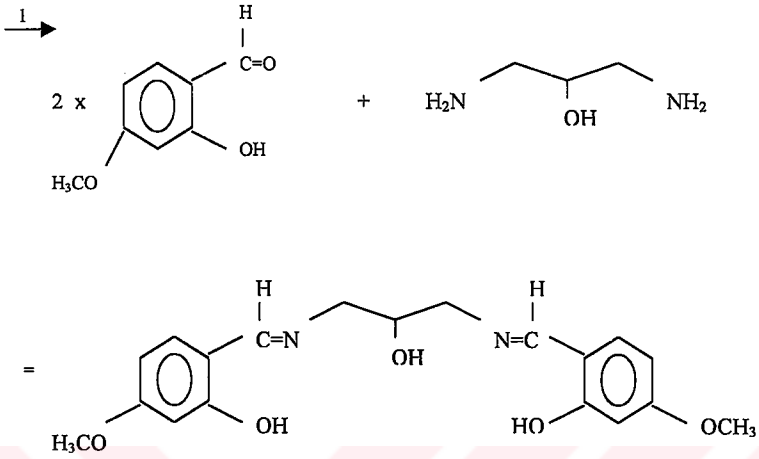
koşullarının sağlanıp sağlanmadığına bakılır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. İncelenen İki Çekirdekli Bakır Kompleksinin Sentezlenmesi

Sentezin birinci aşamasında, 0.1 mmol 1,3 diaminopropan-2-ol ile 0.2 mmol vanilin'in 100 ml metanol içinde tepkimeye girmesi ile sarı renkli 5 dişli Schiff baz ligandı elde edildi. İkinci aşamada, 0.1 mmol Schiff baz ligandının 50 ml metanol çözeltisine, 0.1 mmol 3,5-dimetilpirazol'un 10 ml metanol ve 0.2 mmol  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un 25 ml metanol çözeltisi eklendi. Daha sonra bu karışıma 0.3 mmol trietilamin damlatıldı. Oda sıcaklığında 2 saat bekledikten sonra yeşil prizmatik tek kristaller elde edildi.

Kristal elde edilirken Şekil 3.1'de görülen tepkime gerçekleşmiştir.



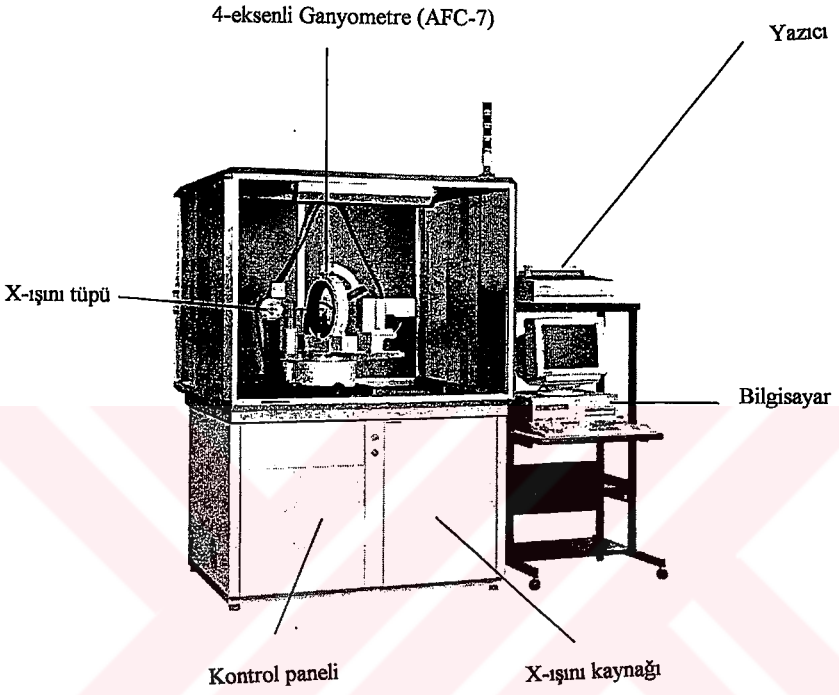
Şekil 3.1. Kristalin eldesine ilişkin tepkime

## 3.2. Difraktometre ile X-Işını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi

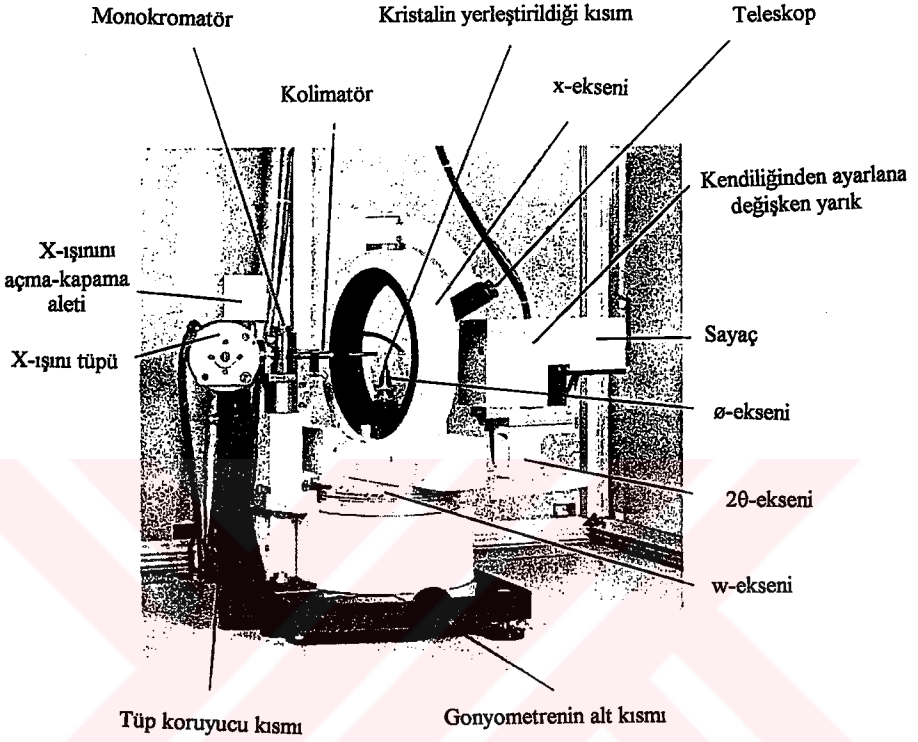
### 3.2.1. RIGAKU AFC-7 Tek Kristal Difraktometresi

Günümüzde, x-ışını kırınımı şiddet verilerinin toplanmasında, bilgisayarlarla kontrol edilen son derece duyarlı difraktometreler kullanılmaktadır. Bütün difraktometrelerde genel ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar yatay düzlemindedir. Başka bir deyişle x-ışını kırınım kaynağı sabit ve bir doğrultuda ışın verir. Bu durumda bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna gelirse x-ışını kırınımına uğrar. Sayaç 2 $\theta$  konumuna geldiğinde, kırınımına uğrayan x-ışınının şiddeti ölçülebilir.

Bu çalışmada kullanılan x-ışını kırınımı şiddet verileri, Şekil 3.2'de görülen Euler geometrisine sahip RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresi kullanılarak toplanmıştır. Euler geometrisinde kristal  $\phi$  eksenindedir. Bu eksen  $\chi$  dönüşü yapan, x-ekseni boyunca hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine oturtulmuştur.  $\phi$  eksenini x-eksenine dik olup, tabanına göre w-ekseni etrafında döner. w eksenini  $\phi$  eksenine diktir. x-ekseni' nin 0 konumu,  $\phi$  ve w eksenlerinin çakıştığı nokta olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.2. RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresi (Rigaku 1998)



Şekil 3.3. RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresinin Gonyometre geometrisi (Rigaku 1998)

### 3.2.2. Yönelim Matrisinin ve Birim Hücre Parametrelerinin Bulunması

Busing ve Levy,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\omega$  ve  $\chi$  açılarının, yönelim matrisi ve hkl Miller indislerinden elde edilebileceğini göstermişlerdir (Busing and Levy, 1967). Busing-Levy bağıntıları ile, bu çalışmada yapıldığı gibi,  $3 \times 3$ ' lük yönelim matrisinin 9 elemanı ve birim hücre parametreleri, değişik konumlardan duyarlı olarak ölçülen yansımalarından bulunabilir.

$\omega$ ,  $\phi$  ve  $\chi$  'nin değişik değerleri için 15 ile 25 arası şiddetli yansıma ölçülür. Düzlemlerden yansıyan x-ışını demetinin, sayacın merkezine yönelmesi için difraktometre tipine göre ayar yapılır. Bundan sonra problem, bu yansımaları veren düzlemlerin Miller indislerini belirleyerek, birim hücre parametrelerini bulmaktır. Bunun için, Philips (Philips, 1972), Sparks (Sparks, 1976), ve Mighell-Rodgers (Mighell and Rodgers, 1980) tarafından bazı indisleme yöntemleri geliştirilmiştir. Yönelim matrisi bulunduğu zaman,  $\omega$ ,  $\phi$  ve  $\chi$  konumundan yansımaların Miller indisleri bulunabilmektedir.

### 3.2.3. X-ışını Kırınım Şiddetlerinin Ölçülmesi

Tek kristal difraktometrelerinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi vardır:

- i- Duran kristal-duran sayaç yöntemi: Yansıma konumuna ayarlanan düzlem sabit tutularak  $2\theta$  konumundaki sayaç ile şiddet ölçülür.
- ii- Dönen kristal-duran sayaç yöntemi ( $\omega$  taraması): Kristal,  $\omega$  eksenini doğrultusunda dönerken, yansıma konumuna gelen düzlemlerden yansıyan x-ışını şiddeti,  $2\theta$  konumunda duran sayaçla ölçülür.
- iii- Dönen kristal-dönen sayaç yöntemi ( $\omega$ - $2\theta$  taraması): Kristal  $\omega$  eksenini etrafında dönerken, sayaç da  $2\theta$  eksenini etrafında döndürülerek ölçüm alınır. Bu yöntemde, kristal  $\omega$  eksenini etrafında  $\delta\omega$  kadar dönerse, sayacın  $2\theta$  eksenini etrafında  $2\delta\omega$  kadar dönmesi gerekir.



### 3.3. SHELXS-97 ve SHELXL-97 PROGRAMLARI İLE KRİSTAL YAPININ ÇÖZÜMLENMESİ ve ARITILMASI

Shelxs-97 (Sheldrick, 1997) programı, tek kristal difraktometre sonuçlarından, kristal yapıyı direk ya da Patterson yöntemleri ile çözmek için, Shelxl-97 (Sheldrick, 1997) programı ise, Shelxs-97 programından elde edilen konumsal parametrelerin en küçük kareler yöntemi ile arıtılması için yazılmış Fortran-77 programlarıdır. Bu programların çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmaları içeren, "hkl" uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren, "ins" uzantılı bir dosya gerekir.

Shelxs-97 ve Shelxl-97 programlarında kullanılan başlıca deyimler aşağıda verilmiştir:

**TITL:** Başlık vermek için ya da açıklayıcı bilgileri yazmak için kullanılır. En fazla 40 karakter olabilir.

**CELL:** X-ışını kırınım deneylerinde kullanılan dalga boyunu ve birim hücre parametrelerini tanımlamak için kullanılır.

**LATT:** Belirlenen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını göstermek için kullanılır. Basit örgü için N=1, hacim merkezli örgü için N=2, rombohedral örgü için N=3, yüzey merkezli örgü için N=4, A yüzey merkezli örgü için N=5, B yüzey merkezli örgü için N=6, C yüzey merkezli örgü için N=7 verilir. Merkezi simetrik yapılar için N artı, merkezi simetrik olmayan yapılar için N eksi olmalıdır.

**SYMM:** Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır.

**SFAC:** Kristal yapıda hangi atomların olduğunu gösterir.

**UNIT:** Birim hücre içindeki atomların sayısını, SFAC deyimindeki sırasıyla vermek için kullanılır.

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

**LIST:** Belirlenen bir katsayı ile hkl dosyasını düzenleyerek verir.

**PATT:** Patterson yöntemleri ile yapının çözülmesini sağlar.

TREF: Direk yöntemler ile yapının çözülmesini sağlar.

HKLF: Belirlenen n katsayısı, hkl dosyasında F'ler varsa 3, F<sup>2</sup>'ler varsa 4 alınır.

END: Programın bittiğini gösterir.

ZERR: Birim hücredeki molekül sayısını ve birim hücre parametrelerindeki standart sapmaların verildiği deyimdir.

FMAP: Fourier sentezinin yapılmasını sağlar.

PLAN: Elektron yoğunluğu dağılımının düzenlenmesini sağlar.

EXTI: Sönüm düzeltmesi yapmak için kullanılır.

MERG: hkl dosyasını sıralar ve simetri bağımlı yansımaları birleştirir.

RTAB: Atomlar arası uzaklıkları ve açıları bulmak için kullanılır.

MPLA: Belirlenen atomların oluşturdukları düzlemin denklemini ve atomların bu düzleme dik uzaklıklarını hesaplar.

HFIX, AFIX: Hidrojen atomlarını geometrik olarak yerleştirir.

ANIS: Anizotropik arıtma yapılmasını sağlar.

EQIV: Simetri operatörü tanımlar.

CONF: Torsiyon açılarını hesaplar.

DFIX: Atomlar arası bağ uzunluklarını, arıtma sırasında sabit tutmak için kullanılır.

L.S.: En küçük kareler yöntemi ile kaç döngü inceltme yapılacağını gösterir.

WGHT: Arıtmada kullanılacak ağırlık fonksiyonunu tanımlar.

FVAR: Skala faktörünü tanımlar.

ACTA: CIF(Crystallographic Information File) dosyasını oluşturur.

TEMP: Ölçüm anındaki sıcaklığı vermek için kullanılır.

Bu tez çalışmasında Shelxs-97 ve Shelxl-97 bilgisayar programları kullanılarak atomların konumsal parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, yapmış oldukları ısısal titreşim parametreleri bulunmuş ve kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Kristal yapının gösteriminde ORTEP III çizim programı kullanılmıştır (Farrugia, 1997).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. $C_{24}H_{26}N_4O_5Cu_2$ Molekülünün Kristal Yapısı

Asimetrik birimde bir tane molekül bulunan bu kristal yapı, direk yöntemleri içeren Shelxs-97 programı ile çözülmüş Shelxl-97 programı ile artırılmıştır. Tek kristal difraktometresinden elde edilen x-ışını kırınım verilerini, bu programlarla değerlendirerek, kristal yapı hakkında elde edilen bilgiler Çizelge ve şekillerle verilmiştir. Çizelge 4.2’de kristal yapıdaki atomların kesirsel koordinatları ve izotropik titreşim parametreleri, Çizelge 4.3’de atomların anizotropik titreşim parametreleri, Çizelge 4.4’de bağ uzunlukları, Çizelge 4.5’de düzlem hesapları ve Çizelge 4.6’da düzlemler arası açılar verilmiştir. Şekil 4.1.’de kompleksin şekli gösterilmiştir. Bu şekil ORTEP programı ile çizilmiştir.

X-ışını kırınım deneyleri sonucu 2762 yansıma ölçülmüş, simetri bağımlı yansımaların birleştirilmesiyle de 2626 bağımsız yansıma elde edilmiştir. Gözlenen yansıma sayısı 1584 ve inceltülen parametre sayısı 164’ dür. Bu verilerin duyarlılığına ilişkin  $R(int)$  ve  $R(\sigma)$  değerleri sırası ile 0.0342 ve 0.0713 bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Kristalografik veriler

Difraktometere	RIGAKU AFC-7
Dalga boyu (MoK $\alpha$ ), (Å)	0.71069
Kristalin şekli	Prizmatik
Kristalin boyutları (mm)	0.10 x 0.15 x 0.60
Kristalin rengi	Yeşil
Molekülün kapalı formülü	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub>
Molekülün kütlesi (g/mol)	577.57
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a, (Å)	10.816(1)
b, (Å)	17.506(1)
c, (Å)	12.490(1)
$\beta$ (°)	102.04(1)
Molekülün hacmi (Å <sup>3</sup> )	2312.9 (4)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (hes) (g/cm <sup>3</sup> )	1.659
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	19.568
F <sub>000</sub>	1184
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.25, 27.50
$h_{\min} - h_{\max}$	0 – 13
$k_{\min} - k_{\max}$	0 – 22
$l_{\min} - l_{\max}$	-16 – 15
Ölçülen yansıma sayısı	2762
Bağımsız yansıma sayısı	2626
Gözlenen yansıma sayısı ( $I > 2\sigma(I)$ )	1584
İncelenen parametre sayısı	164
S	0.971
R	0.0369
R <sub>w</sub>	0.0928

Çizelge4.2.Atomların kesirsel koordinatları ve izotropik ısısal titreşim parametreleri

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	Y	z	U <sub>eq</sub>
Cu1	0.12916(4)	0.1962(2)	0.1945(4)	0.0293(2)
N1	0.1803(3)	0.3008(2)	0.1744(3)	0.0303(7)
N2	0.0417(3)	0.0985(2)	0.2147(3)	0.0299(7)
O1	0.0000	0.2450(2)	0.0419(10)	0.0419(10)
O2	0.2773(2)	0.1539(2)	0.1595(2)	0.0349(6)
O3	0.6784(3)	0.14436	0.0604(3)	0.0505(8)
C1	0.0254(7)	0.3223(4)	0.2794(5)	0.0320(2)
H1	0.0821	0.3218	0.3517	0.0380
C2	0.0955(4)	0.3580(2)	0.2053(4)	0.0446(11)
H2A	0.1439	0.4009	0.2411	0.0540
H2B	0.0275	0.3767	0.1406	0.0540
C3	0.2767(4)	0.3213(2)	0.1349(3)	0.0309(9)
H3	0.2855	0.3730	0.1215	0.0370
C4	0.3699(3)	0.2713(2)	0.1102(3)	0.0305(8)
C5	0.4720(4)	0.3035(2)	0.0716(3)	0.0362(9)
H5	0.4713	0.3556	0.0575	0.0430
C6	0.5719(4)	0.2611(3)	0.0542(3)	0.0411(10)
H6	0.6379	0.2837	0.0286	0.0490
C7	0.5724(4)	0.1822(3)	0.0760(3)	0.0363(10)
C8	0.4731(3)	0.1483(2)	0.1092(3)	0.0340(9)
H8	0.4743	0.0957	0.1203	0.0410
C9	0.3688(3)	0.1911(2)	0.1272(3)	0.0307(8)
C10	0.6885(4)	0.0655(3)	0.0878(4)	0.0509(12)
H10A	0.7662	0.0457	0.0735	0.0760
H10B	0.6186	0.0383	0.0444	0.0760
H10C	0.6877	0.0592	0.1640	0.0760

(Devam)

C11	0.0654(3)	0.0252(2)	0.1928	0.0302(8)
C12	0.0000	-0.0221(3)	0.2500	0.0299(11)
H12	0.0000	-0.0752	0.2500	0.0360
C13	0.1483(4)	0.0027(2)	0.1160(4)	0.0394
H13A	0.1816	0.0477	0.0884	0.0590
H13B	0.0998	-0.0259	0.0561	0.0590
H13C	0.2168	-0.0282	0.1542	0.0590

---

Çizelge 4.3. Atomların anizotropik ısısal titreşim parametreleri

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	0.0258(2)	0.0267(2)	0.0397(3)	0.0003(2)	0.1662(18)	-0.0012(2)
N1	0.0293(16)	0.0279(15)	0.0365(16)	-0.0012(14)	0.0134(13)	-0.0007(14)
N2	0.0251(15)	0.0290(16)	0.0404(18)	-0.0001(14)	0.0181(13)	0.0005(13)
O1	0.044(2)	0.0189(18)	0.072(3)	0.000	0.033(2)	0.000
O2	0.0301(14)	0.0295(14)	0.0501(16)	0.0047(12)	0.0198(12)	-0.0004(11)
O3	0.0344(16)	0.067(2)	0.058(2)	0.0102(16)	0.0270(15)	0.0082(16)
C1	0.035(6)	0.031(4)	0.032(5)	-0.01(3)	0.016(4)	0.002(3)
C2	0.036(2)	0.034(2)	0.072(3)	-0.002(2)	0.030(2)	-0.0038(18)
C3	0.033(2)	0.027(2)	0.036(2)	0.0040(15)	0.0146(17)	-0.0044(15)
C4	0.0252(18)	0.038(2)	0.030(2)	-0.0015(17)	0.0112(15)	-0.0038(16)
C5	0.0310(19)	0.040(2)	0.041(2)	0.0014(19)	0.0166(16)	-0.0093(18)
C6	0.034(2)	0.054(3)	0.040(2)	-0.001(2)	0.0180(18)	-0.0111(19)
C7	0.0275(19)	0.054(3)	0.0298(19)	0.0010(18)	0.0119(16)	0.0031(18)
C8	0.0255(19)	0.042(2)	0.037(2)	0.0037(17)	0.0118(16)	0.0026(16)
C9	0.0238(17)	0.043(2)	0.0280(17)	0.0017(17)	0.0108(14)	-0.0002(17)
C10	0.042(3)	0.063(3)	0.052(3)	0.003(2)	0.018(2)	0.015(2)
C11	0.0265(19)	0.0311(19)	0.035(2)	-0.0022(16)	0.0110(16)	0.0032(16)
C12	0.027(3)	0.024(3)	0.039(3)	0.000	0.008(2)	0.000
C13	0.040(2)	0.033(2)	0.050(2)	-0.0062(19)	0.020(2)	0.0045(18)

Çizelge 4.4. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Cu1	O1	1.889(2)
Cu1	O2	1.897(2)
Cu1	N1	1.944(3)
Cu1	N2	1.997(3)
N1	C3	1.295(5)
N1	C2	1.463(5)
N2	C11	1.348(4)
N2	N2	1.387(5)
O1	C1	1.413(7)
O1	C1	1.413(7)
O1	Cu1	1.889(2)
O2	C9	1.317(4)
O3	C7	1.372(5)
O3	C10	1.421(5)
C1	C2	1.453(7)
C3	C4	1.415(5)
C4	C5	1.411(5)
C4	C9	1.421(5)
C5	C6	1.365(6)
C6	C7	1.407(6)
C7	C8	1.366(5)
C8	C9	1.411(5)
C11	C12	1.380(5)
C11	C13	1.496(5)
C12	C11	1.380(5)



Çizelge 4.5. Atomlar arası bağ açıları(°)

O1	Cu1	O2	170.48(1)
O1	Cu1	N1	82.70(1)
O2	Cu1	N1	93.54(1)
O1	Cu1	N2	86.29(1)
O2	Cu1	N2	98.03(1)
N1	Cu1	N2	168.11(1)
C3	N1	C2	120.7(3)
C3	N1	Cu1	125.7(3)
C2	N1	Cu1	113.6(2)
C11	N2	N2	107.80(2)
C11	N2	Cu1	132.5(2)
N2	N2	Cu1	117.94(1)
C1	O1	C1	33.7(6)
C1	O1	Cu1	117.2(3)
C1	O1	Cu1	114.2(3)
C1	O1	Cu1	114.2(3)
C1	O1	Cu1	117.2(3)
Cu1	O1	Cu1	126.17(2)
C9	O2	Cu1	127.0(2)
C7	O3	C10	117.4(3)
O1	C1	C2	110.2(5)
O1	C1	C2	107.7(5)
C2	C1	C2	119.2(5)
C1	C2	N1	108.2(4)
N1	C3	C4	125.4(4)
C5	C4	C3	118.1(4)
C5	C4	C9	118.5(3)
C3	C4	C9	123.3(3)
C6	C5	C4	122.7(4)
C5	C6	C7	118.3(4)

(Devam)

C8	C7	O3	124.5(4)
C8	C7	C6	120.9(4)
O3	C7	C6	114.6(4)
C7	C8	C9	121.5(4)
O2	C9	C8	117.6(4)
O2	C9	C4	124.4(3)
C8	C9	C4	118.0(3)
N2	C11	C12	109.0(3)
N2	C11	C13	123.1(3)
C12	C11	C13	127.9(3)
C11	C12	C11	106.4(5)

Çizelge 4.6. Düzlem hesapları

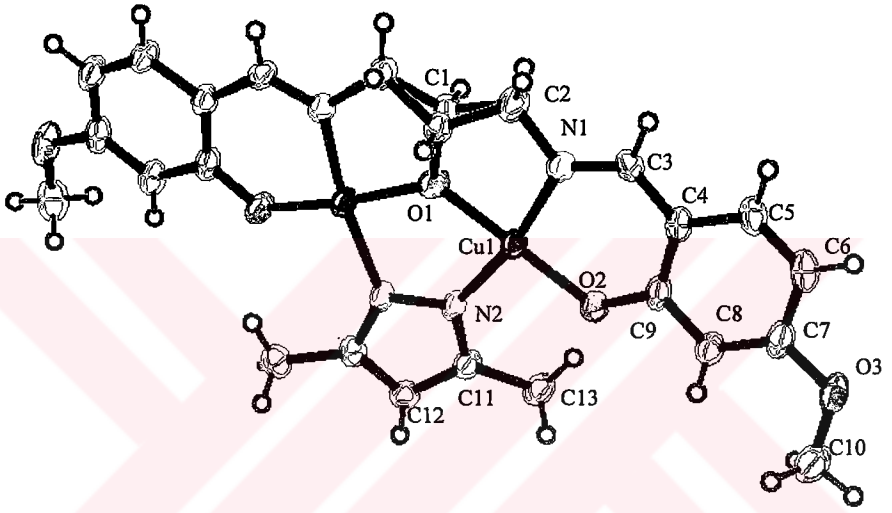
No	Düzlem denklemleri	Düzlemdeki atomlar	Atomların düzleme dik uzaklıkları(Å)
1	$4.7111x+0.00y+9.8603z=2.4651$	CU1 CU1_\$1 O1 N2 N2_\$1	0.0610 -0.0610 0.0000 -0.1518 0.1518
2	$3.3796x-0.2179y+10.7882z=2.5241$	CU1 O1 O2 N1 N2	-0.0323 0.1196 0.0997 -0.0985 -0.0885
3	$0.3796x+0.2179y+10.7882z=2.8700$	CU1_\$1 O1 O2_\$1 N1_\$1 N2_\$1	0.0323 -0.1196 -0.0997 0.0985 0.0885
4	$3.3608x+1.3938y+10.7599z=2.8458$	CU1 O2 C9 C4 C3 N1	-0.0457 0.0163 0.0285 -0.0383 -0.0170 0.0562
5	$5.2630x+0.7124y+9.3917z=2.3232$	CU1 O1 C1 C2 N1	0.0433 -0.1497 0.2047 -0.1476 0.0495

(Devam)

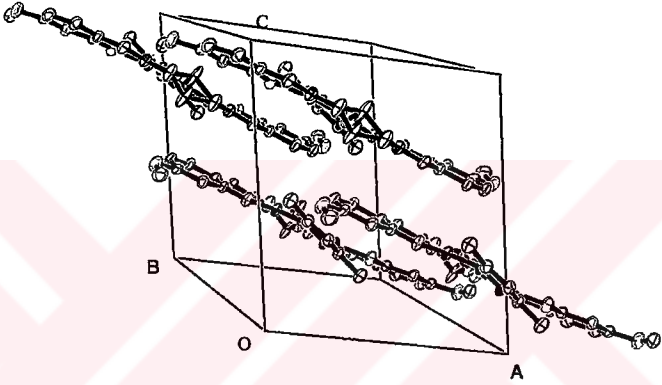
6	$3.3183x-0.9769y+10.8065z=2.6153$	O1	-0.1530
		C1	0.1732
		C2_\$1	-0.0972
		N1_\$1	0.0109
		CU1_\$1	0.0661

Çizelge 4.7. Düzlemler arası açılar

Düzlem	Düzlem	Açı(°)
1	2	172.35
1	3	172.35
1	4	171.09
1	5	175.91
1	6	171.46
2	3	178.57
2	4	174.72
2	5	168.95
2	6	177.49
3	4	176.15
3	5	168.65
3	6	176.08
4	5	167.04
4	6	172.23
5	6	168.73



Şekil 4.1. İki çekirdekli bakır(II) kompleksin ORTEP çizimi



Şekil 4.2. İki çekirdekli bakır(II) kompleksinin birim hücre içindeki görünümü

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında iki 1,3-bis(4-metoksi-salisilaldimin)propan-2-ol'un  $\mu$ -piyrazolat-N,N' köprülü iki çekirdekli bakır(II) kompleksinin kristal ve molekül yapısı incelenmiştir.

RIGAKU AFC-7 tek kristal difraktometresi ile ölçülen X-ışını kırınım şiddet verilerinden yararlanılarak incelenen bakır(II) kompleksinin kristal yapısı Shelxs-97 kristal yapı çözme programı ile çözülmüş ve Shelxl-97 kristal yapı arıtma programı ile  $R=0.0369$  ve  $R_w=0.0928$  değerlerine kadar arıtılmıştır. Yapıdaki tüm hidrojen atomları HFIX kartıyla geometrik olarak yerleştirilmiş ve inceltmeye dahil edilmemiştir. C1' in izotropik titreşim parametresi yüksek olduğundan C1 atomunda disorder olduğu görülmüş ve yerleşim faktörü 0.47 ve 0.53 olarak ikiye bölünmüştür.

İncelenen komplekste bakır(II) atomunun koordinasyonunu sağlayan iki oksijen ve iki azot atomu bir düzlem oluşturmaktadır. Cu(1)'in bu düzlemden ayrılma miktarı  $-0.0323$  Å iken, çevresindeki koordinasyon atomları, O1, 0.1196; O2, 0.0997; N1,  $-0.0985$ ; N2,  $-0.0885$  Å olarak ayrılmaktadır. Yapılan düzlem hesapları sonucunda, iki çekirdekli bakır(II) kompleksinde koordinasyon düzlemleri arasındaki dihedral açı  $178.57(10)^\circ$  dir. Bu açı değeri  $180^\circ$  ye çok yakın olduğundan, kristal yapı hemen hemen düzlemseldir. Yapının düzlemsel olduğu Şekil 4.2' de gösterilmiştir. İki molekül Şekil 4.2' de gösterildiği gibi paketlenmiştir. Moleküller arası en kısa Cu...Cu<sup>i</sup> uzaklığı  $9.158(1)$  Å ve Cu...O<sup>i</sup> uzaklığı  $3.445(4)$  Å' dur ( $i=-x, y, \frac{1}{2}-z$ ).

Bakır atomları birbirine yukarıdan oksijen köprüsü, aşağıdan 3, 5 dimetil pirazolat köprüsü ile bağlanmıştır. Cu-O1-Cu köprü bağ açısı  $126.2(2)^\circ$  dir. O1 atomu simetri merkezi üzerindedir. Molekülün düzlemselliğini belirleyen diğer bir parametre olan köprü oksijen atomu çevresindeki açılar toplamı  $357.5^\circ$  dir. Kristal yapının çözümlenmesi ile Cu-N ve Cu-O ortalama bağ uzunlukları sırası ile  $1.971$  Å ve  $1.889$  Å, bakır(II) atomları arasındaki uzaklık  $3.368(1)$  Å' dur. Bu değerler Kara (2001), Kara (2000), Mazurek (1985) ve Nishida (1988) tarafından incelenen benzer iki çekirdekli bakır(II) komplekslerindeki Cu-N ve Cu-O ortalama bağ uzunlukları, bakır atomu



arasındaki uzaklıklar ve Cu-O-Cu köprü bağ açıları ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Benzer iki çekirdekli bakır(II) komplekslerinin kristal yapılarının karşılaştırılması

	I	II	III	IV	V
Cu...Cu[Å]	3.368(1)	3.365(1)	3.355(1)	3.359(4)	3.349
Cu-O-Cu[°]	126.2(2)	125.7(1)	124.7(2)	125.1(7)	121.7
<Cu-N>[Å]	1.971	1.970	1.983	1.932	1.944
<Cu-O>[Å] <sup>a</sup>	1.889	1.893	1.894	1.892	1.918
$\phi$ [°] <sup>b</sup>	178.6(10)	165.0	166.8	176.2	172.6
$\theta$ °	357.5	359.0	355.3	359.9	343.0

I: Bu çalışma

II: Kara *et al.* 2001

III: Kara *et al.* 2000

IV: Mazurek *et al.* 1985

V: Nishida and Kida 1988

<sup>a</sup> : Bakır atomları ile köprü oksijen atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu

<sup>b</sup> : Koordinasyon düzlemleri arasındaki dihedral açı

<sup>c</sup> : Köprü oksijen atomları etrafındaki açılar toplamı

## KAYNAKLAR

- Azarof, I.v. 1968. Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Booth, A.D. 1948. A new Fourier refinement technique. *Nature*, 161, 765-766.
- Buerger, M.J. 1960. Crystal Structure Analysis, John Wiley and Sons, Inc. New York, London.
- Busing, W.R. and Levy, H.A. 1967. Angle Calculations for 3- and 4-Circle X-Ray and Neutron Diffractometers. *Acta Cryst.* 22, 457.
- Cascarano, G., Giacovazzo, C. and Viterbo, D. 1987. *Acta Cryst.*, A 26, 23.
- Cochran, W. 1951. Same properties of the  $(F_o-F_c)$ -Synthesis. *Acta Cryst.* 5, 65-67.
- Cochran, W. 1952. A relation between the signs of structure factors. *Acta Cryst.* 5, 65-67.
- Cochran, W. and Woolfson, M.M. 1955. *Acta Cryst.*, 8,1.
- Farrugia, L.J. ORTEPIII. *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- Germain, G., Main, P., and Woolfson, m.m. 1970. *Acta Cryst.*, B26,274.
- Giacovazzo, G., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. and Catti, M. 1992. Fundamentals of Crystallography. IUCr, Oxford University Press, New York.
- Glusker, J. P. and Trueblood, K.N. 1985. Crystal Structure Analysis, Oxford University Press, New York, Oxford.
- Harker, D. 1948. Absolute intensity scale for crystal diffraction data. *Ame. Mineralogist* 33, 764-765.
- Harker, D. and Kasper, J.S. 1947. Phase of Fourier coefficients directly from crystal structure data. *J. Chem. Phys.* 15, 882-884.
- Harker, D. and Kasper, J.S. 1948. Phase of Fourier coefficients directly from crystal structure data. *Acta Cryst.* 1, 70-75.
- Hauptman, H. and Karle, J. 1953. The solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal, ACA Monography, No.3. Polycrystal Book Service, New York.
- Hauptman, H. and Karle, J. 1956. *Acta Cryst.*, 9,45.

- International Table for X-Ray Crystallography Vol. III, 1962. Kynoch Press, Birmingham, England.
- Kara, H., Elerman, Y. and Prout, K. 2000. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a ( $\mu$ -Hydroxo)( $\mu$ -pyrazolato)dicopper(II) Complex. *Z. Naturforsch.* 55 b,769.
- Kara, H., Elerman, Y. and Prout, K. 2001. Antiferromagnetic Coupling in a ( $\mu$ -Hydroxo)( $\mu$ -pyrazolato)dicopper(II) Complex. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Theoretical Studies. *Z. Naturforsch.* 56 b,1-9.
- Mazurek, W., Kennedy, B.J. Murray, K.S., O'Connor, M.J., Rodgers, J.R., Snow, M.R., Wedd, A.G. and Zwack, P.R. 1985. Magnetic Interactions in Metal Complexes of Binucleating Ligands. 2. Synthesis and Properties of Binuclear Copper(II) Compounds Containing Exogenous Ligands That Bridge through Two atoms.
- Mighell, A.D. and Rodgers, J.R. 1980. Lattice Symmetry Determination. *Acta Cryst.* A 36, 321.
- MSC 1998. Sealed-off X-ray tube type monocrystalline automatic X-ray diffractometer goniometer. AFC-7 instruction manual, Rigaku Corporation, manual No: ME10221A03, Tokyo, Japan.
- Nishida, Y. and Kida, S. 1988. An Important Factor Determining the Significant Difference in Antiferromagnetic between Two Homologous ( $\mu$ -Alkoxo) ( $\mu$ -Pyrazolato-N,N') Dicopper (II) Complexes. *Inorg. Chem.* 27,447.
- Philips, N.V. 1972. Philips Serving Science and Industrie, 18(2), 22-28, Eindhoven, The Netherlands.
- Sayre, D. 1952. The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.*, 5, 60-67.
- Sheldrick, G.M. 1997. SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures, Univ. of Goettingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. 1997. SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, Univ. of Goettingen, Germany.

- Sparks, R.A. 1976. Crystallographic Computing Techniques, 452-467, Munksguard, Copenhagen.
- Stout, E.H. and Jensen, L.H. 1970. X-Ray Structure Determination. The McMillan Company, London.
- Waller, I. 1927. Ann Physik 83, 153-183.
- Wilson, A.C.J. 1942. Determination of absolute from relative x-ray density data. Nature 150, 152.
- Woolfson, M.M. 1970. X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne.
- Von Mises, R. 1918. Physikalisches Zeitschrift, 19, 490.
- Zachariasen W.H. 1952. A new analytical method for solving complex crystal structures. Acta Cryst., 5, 644-653.

UNIVERSITY OF TORONTO  
LIBRARY

## ÖZGEÇMİŞ

İskenderun'da 1978 yılında doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini İskenderun'da tamamladı. 1995-Eylül döneminde girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nden 1999-Haziran döneminde Fizik Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Yalçın ELERMAN danışmanlığında '1,3-Bis(4-metoksisalisilaldimin)Propan-2-ol'un  $\mu$ -Pirazolat-N, N' Köprülü İki Çekirdekli Bakır(II) Kompleksinin Kristal ve Molekül Yapısı' konulu Yüksek Lisans tez çalışmasına başladı. 2000-Eylül döneminde TÜBİTAK bilim adamı yetiştirme bursunu kazandı. Çalışmalarına devam etmektedir.

Ebru Sağroğlu  
Ankara, Haziran-2001

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**