

M(3-AMİNOPİRİDİN)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> [M = Cu(II) ve Zn(II)]  
HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI SABİTLERİNİN TOZ XRD  
VERİLERİNDEN HESAPLANMASI  
ALİ RIZA ADIGÜZEL  
Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Anabilim Dalı  
Eylül - 2014

M(3-AMİNOPİRİDİN)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> [M = Cu(II) ve Zn(II)]  
HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI SABİTLERİNİN TOZ XRD  
VERİLERİNDEN HESAPLANMASI

Ali Rıza ADIGÜZEL

Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Zeki KARTAL

Eylül - 2014

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Ali Rıza ADIGÜZEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "M(3-AMİNOPİRİDİN)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> [M = Cu(II) ve Zn(II)] HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI SABİTLERİNİN TOZ XRD VERİLERİNDEN HESAPLANMASI" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

25/09/2014

Üye : Prof. Dr. Zeki KARTAL (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Üye : Prof. Dr. Asım OLGUN

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**M(3-AMİNOPİRİDİN)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> [M = Cu(II) ve Zn(II)]**  
**HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN KRİSTAL YAPI SABİTLERİNİN TOZ XRD**  
**VERİLERİNDEN HESAPLANMASI**

Ali Rıza ADIGÜZEL

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki KARTAL

**ÖZET**

Bu çalışmada Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni bileşiklerinin toz XRD kırınım desenlerinden yararlanarak analitik metot ve hesaplanmıştır. ITO13 ve TREOR90 bilgisayar programları verileri sonucunda her iki bileşik için MILLER.FOR, ITO13, TREOR90 bilgisayar programları ile kristal sistemi ve birim hücre parametreleri belirlenerek kırınım deseninin indislenmesi yapıldı. Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni için analitik hesaplama yöntemi sonucunda kristal sistemleri monoklinik olarak bulundu. Hücre parametreleri, Cu-3AP-Ni için  $a = 7,9450 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,3890 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,3805 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,6810^\circ$  ve Zn-3AP-Ni için  $a = 15,4440 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2460 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2530 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,9800^\circ$  olarak hesaplanmıştır. ITO13 programına göre Cu-3AP-Ni hücre parametreleri  $a = 16,1830 \text{ \AA}$ ,  $b = 27,6350 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,6050 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,5620^\circ$ , Zn-3AP-Ni hücre parametreleri  $a = 15,6949 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2479 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2452 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,3292^\circ$  hesaplanmıştır. TREOR90 programına göre Cu-3AP-Ni hücre parametreleri  $a = 13,611 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,798 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,632 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,201^\circ$ , Zn-3AP-Ni hücre parametreleri  $a = 15,8073 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2408 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2399 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,2610^\circ$  şeklinde hesaplanmıştır. Hücre parametreleri ve indisleme işlemi kontrol edildiğinde Cu-3AP-Ni bileşiğinin analitik ve bilgisayar program verilerinin uyumu düşük, Zn-3AP-Ni bileşiğinin analitik ve bilgisayar program verilerinin uyumu yüksektir. Bu sonuçlar Cu-3AP-Ni bileşiğinin oluşumunda bazı safsızlıkların bulunabileceğini, Zn-3AP-Ni bileşiğinin ise yapısının çok daha homojen ve saf olduğunu gösterir.

Parçacık boyutu analizi hesaplamasında Cu-3AP-Ni bileşiği için ortalama parçacık boyutu  $45,8631 \text{ nm}$  iken Zn-3AP-Ni bileşiği için parçacık boyutu  $38,3929 \text{ nm}$  bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Hofmann tipi bileşikler, X-Işını, Toz kırınım tekniği, Analitik yöntem, İndisleme, Boyut analizi, MILLER.FOR, ITO13, TREOR90.

**CRYSTAL STRUCTURAL CONSTANT OF THE M(3-AMINOPRIDINE)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>  
[M = Cu(II) VE Zn(II)] HOFMANN TYPE COMPLEXES  
CALCULATION FROM THEIR POWDER XRD DATA'S**

Ali Rıza ADIGÜZEL

Physics Department, M.S Thesis, 2014

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zeki KARTAL

**SUMMARY**

In this study, the diffraction patterns of Cu-3AP-Ni and Zn-3AP-Ni compounds were indexed with using powder XRD diffraction pattern and crystal system and unit cell parameters with MILLER.FOR, ITO13, TREOR90 computer programmes and Cu-3AP-Ni and Zn-3AP-Ni crystal systems were found as monoclinic with the result of analytical calculation method. Cell parameters were calculated as  $a = 7.9450 \text{ \AA}$ ,  $b = 29.3890 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.3805 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.6810^\circ$  for Cu-3AP-Ni and as  $a = 15.4440 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2460 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2530 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.9800^\circ$  for Zn-3AP-Ni. As a result of both ITO13 and TREOR90 computer programmes, crystal systems of both compounds were found to be monoclinic. According to ITO13 programme, cell parameters were calculated as  $a = 16.1830 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.6350 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.6050 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.5620^\circ$  for Cu-3AP-Ni and as  $a = 15.6949 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2479 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2452 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.3292^\circ$  for Zn-3AP-Ni. According to TREOR90 programmes, cell parameters were calculated as  $a = 13.6110 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7980 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6320 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.2010^\circ$  for Cu-3AP-Ni and as  $a = 15.8073 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.2408 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2399 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.2610^\circ$  for Zn-3AP-Ni.

Cell parameters and indexing process with controlling, alignment of analytic and computer programme data of Cu-3AP-Ni compound were low, alignment of analytic and computer programme of Zn-3AP-Ni were high. These results were indicated that the formation of Cu-3AP-Ni could be found some impurities and structure of Zn-3AP-Ni compound was much more homogeneous and pure.

In the calculation of the particle size analysis, for Cu-3AP-Ni compounds the mean particle size was found about 45.8631 nm; for Zn-3AP-Ni compounds was found 38.3929 nm.

**Keywords:** Hofmann type compounds, X-Ray, Powder diffraction technique, Analytical methods, Indexing, Dimensional analysis, MILLER.FOR, ITO13, TREOR90.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında, üstün bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, maddi manevi her konuda destek sağlayan yardımlarını benden esirgemeyen, hayata bakış açısını kendime örnek aldığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayata dört elle sıkı sıkı sarılmamı sağlayan, fikirleriyle yönlendiren, her zor anımda yanımda bulunan canım kardeşim Kemal Evren ADIGÜZEL'e ve hayatımın neşe kaynağı güzellik abidesi canım kardeşim Hatice Ceren ADIGÜZEL'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Dünyaya gelmeme vesile olan, yaşamım boyunca yanımda olmadıkları zaman bile varlıklarını hissettiren, dualarını ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen Babam Muharrem ADIGÜZEL ve Annem Hatice ADIGÜZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez dönemi boyunca sürekli yanımda olan, beraber hayatı paylaşmak için adım attığım nişanlım Arzu TEZER ve değerli ailesine, yardımlarını esirgemeyen ÖSYM Sınav Hizmetleri Daire Başkanlığında görevli Sayın Rabia SELEN ve ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimi ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeyen; Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Sevgi Haman BAYARI'ya, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Süheyla ÖZBEY'e, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet KABAK'a, Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Şebnem Kandil İNGEÇ'e, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, Aksaray Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Nefise DİLEK'e, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Bilimleri Öğretim Üyesi Sayın Arş. Gör. Meltem YURTÇU'ya, Artvin Çoruh Üniversitesi Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın S. Levent ZORLUOĞLU ve değerli eşine, Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezine (İLTEM) ve ismini yazamadığım tez çalışmam sırasında manevi yardımlarını ve dualarını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali Rıza ADIGÜZEL

Eylül 2014, Kütahya

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2.HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLER .....	2
2.1. Hofmann Tipi Bileşiklerin Yapısı Ve Benzer Konak-Konuk Bileşikleri .....	3
2.2. Hofmann Tipi Bileşiklerin Elde Edilmesi.....	5
3. ELEKTROMANYETİK DALGA .....	7
3.1. Elektromanyetik Spektrumda Bölgeler .....	8
4. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ.....	12
4.1. İnfrared Işınım Alt bantları .....	12
4.1.1. Yakın infrared (NIR, IR-A DIN).....	12
4.1.2. Orta dalga infrared (MWIR, IR-C DIN) .....	12
4.1.3. Uzun dalga infrared (LWIR, IR-C DIN) .....	12
4.1.4. Uzak infrared (FIR).....	12
5. MOLEKÜLER TİTREŞİM VE TÜRLERİ .....	14
5.1. Gerilme Titreşimleri.....	14
5.1.1. Simetrik gerilme .....	14
5.1.2. Asimetrik gerilme.....	14

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2. Açık Bükülme Titreşimleri .....	15
5.2.1. Makaslama .....	15
5.2.2. Kıvrırma .....	15
5.2.3. Sallanma .....	15
5.2.4. Burulma .....	15
5.2.5. Dalgalanma .....	15
5.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme .....	16
6. X-IŞINLARI .....	18
6.1. X-Işınlarının Elde Edilmesi .....	18
6.2. X-Işınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) .....	19
6.3. Bragg Kanunu .....	20
6.4. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapıların Tayini .....	21
7. KRİSTAL YAPILAR .....	23
7.1. Bravais Örgüleri Ve Miller İndisleri .....	23
7.1.1. Basit birim hücre (P) .....	24
7.1.2. Hacim merkezli birim hücre (I) .....	24
7.1.3. Yüzey merkezli birim hücre (F) .....	25
7.1.4. Taban merkezli birim hücre (C, A veya B) .....	25
7.2. Kristal Sistemler .....	25
7.2.1. Kübik .....	25
7.2.2. Tetragonal .....	26
7.2.3. Ortorombik .....	26
7.2.4. Hekzagonal .....	27
7.2.5. Rhombohedral ( Trigonal ) .....	28
7.2.6. Monoklinik .....	28
7.2.7. Triklirik .....	29
7.3. Miller İndisleri .....	31
7.4. Kristal Yapının Araştırılması .....	32



## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

8. HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN TOZ XRD GRAFİKLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ.....	34
8.1. Cu-3AP-Ni Bileşiğinin Kristal Yapısının Analitik Olarak İncelenmesi .....	34
8.1.1. Kübik test .....	34
8.1.2. Tetragonal test .....	37
8.1.3. Hekzagonal test .....	39
8.1.4. Rhombohedral (Trigonal) test .....	41
8.1.5. Ortorombik test .....	43
8.1.6. Monoklinik test .....	47
8.1.7. Triklirik test .....	55
8.2. Cu-3AP-Ni İçin Uygulanan Bilgisayar Programları İle Toz Numunenin İndislenmesi .	57
8.2.1. MILLER.FOR Programı .....	57
8.2.2. ITO13 .....	60
8.2.3. TREOR90.....	64
8.3. Cu-3AP-Ni İçin Parçacık Boyutu Hesaplama.....	67
8.4. Zn-3AP-Ni Molekülünün Kristal Yapısının Analitik Olarak İncelenmesi .....	69
8.4.1. Kübik test .....	69
8.4.2 Tetragonal test .....	71
8.4.3. Hekzagonal Test.....	73
8.4.4. Rhombohedral (Trigonal) test .....	74
8.4.5. Ortorombik test .....	74
8.4.6. Monoklinik test .....	75
8.4.7. Triklirik test .....	81
8.5. Zn-3AP-Ni İçin Bilgisayar Programları İle Toz Numunenin İndislenmesi .....	82
8.5.1. MILLER.FOR .....	82
8.5.2. ITO13 .....	84
8.5.3. TREOR90.....	87
8.6. Zn-3AP-Ni İçin Parçacık Boyutu Hesaplaması .....	90
9. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	91
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	93
ÖZGEÇMİŞ .....	96

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı.....	3
2.2. a)Hofmann-tipi konak yapı modeli, b) α-tipi boşluk, c) β-tipi boşluk.....	3
2.3. Cu-3AP-Ni bileşiğinin infrared grafiği.....	6
2.4. Zn-3AP-Ni bileşiğinin infrared grafiği.....	6
3.1. Elektromanyetik dalga.....	7
3.2. Elektromanyetik spektrumda bölgeler.....	9
3.3. Sinüs salınımlı dalgaboyu.....	10
5.1. Molekülde gerilme titreşim türleri.....	14
5.2. Molekülde açı bükülme titreşim türleri.....	16
5.3. Molekülde düzlem dışı açı bükülme titreşimi.....	16
5.4. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.....	17
6.1. X-ışını tüpünün şematik diyagramı.....	18
6.2. XRD cihazının şematik gösterimi.....	19
6.3. Bragg saçılması.....	20
7.1. Basit birim hücre.....	24
7.2. Hacim merkezli birim hücre.....	24
7.3. Yüzey merkezli birim hücre.....	25
7.4. Taban merkezli birim hücre.....	25
7.5. Kübik yapı.....	26
7.6. Tetragonal yapı.....	26
7.7. Ortorombik yapı.....	27
7.8. Hegzagonal yapı.....	27
7.9. Rhomdohedral (Trigonal) yapı.....	28
7.10. Monoklinik yapı.....	28
7.11. Triklirik yapı.....	29
7.12. Yedi Kristal Sistem ve On Dört Bravais Örgüsü.....	30
7.13. Miller indisleme doğrultusu.....	31
7.14. Miller indisleri ile düzlem gösterilişi.....	32
7.15. Kullanılan X-ışınları toz difraktometresinin fotoğrafı.....	33
8.1. Cu-3AP-Ni X-ışınları toz kırınım deseni.....	34

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
8.2. Cu-3AP-Ni için Kartal fark grafiği. ....	46
8.3. Zn-3AP-Ni X-ışınları toz kırınım deseni. ....	69
8.4. Zn-3AP-Ni için Kartal fark grafiği. ....	75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler .....	10
8.1. Cu-3AP-Ni için toz kırınım deseni verileri. ....	35
8.2. Kübik sistem için $(h^2 + k^2 + l^2)$ 'nin alabileceği değerler. ....	36
8.3. Cu-3AP-Ni için kübik test tablosu. ....	38
8.4. Cu-3AP-Ni için oran tablosu. ....	42
8.5. Cu-3AP-Ni için fark tablosu. ....	45
8.6. Cu-3AP-Ni için farkların frekansı. ....	46
8.7. Cu-3AP-Ni için analitik sonuçlar. ....	56
8.8. Cu-3AP-Ni için MILLER.FOR programının giriş veri kütüğü. ....	58
8.9. Cu-3AP-Ni giriş kütüğü için MILLER.FOR programı sonuçları. ....	59
8.10. Cu-3AP-Ni'nin için ITO13 programı giriş kütüğü. ....	62
8.11. Cu-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları. ....	63
8.12. Cu-3AP-Ni için TREOR90 programı giriş kütüğü. ....	65
8.13. Cu-3AP-Ni için TREOR90 programı sonuçları. ....	66
8.14. Cu-3AP-Ni için parçacık boyutu değerleri. ....	68
8.15. Zn-3AP-Ni için toz kırınım deseni verileri. ....	70
8.16. Zn-3AP-Ni için kübik test tablosu. ....	71
8.17. Zn-3AP-Ni için oran tablosu. ....	72
8.18. Zn-3AP-Ni için fark tablosu. ....	73
8.19. Zn-3AP-Ni için farkların frekansı. ....	74
8.20. Zn-3AP-Ni için analitik sonuçlar. ....	81
8.21. Zn-3AP-Ni için MILLER.FOR programının giriş veri kütüğü. ....	82
8.22. Zn-3AP-Ni giriş kütüğü için MILLER.FOR programı sonuçları. ....	83
8.23. Zn-3AP-Ni İçin ITO13 programı giriş kütüğü. ....	84
8.24. Zn-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları. ....	85
8.25. Zn-3AP-Ni İçin TREOR90 programı giriş kütüğü. ....	87
8.26. Zn-3AP-Ni İçin TREOR90 programı sonuçları. ....	88
8.27. Zn-3AP-Ni İçin parçacık boyutu değerleri. ....	90
8.28. Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni bileşiklerinin karşılaştırmalı sonuçları. ....	92

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
M	Metal
L	Ligand
G	Konuk molekül
n	Konuk molekül sayısı
N	Atom sayısı
h	Planck sabiti
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$\nu$	Titreşim frekansı
$\lambda$	Dalgaboyu
$\delta_s$	Makaslama
$\rho_r$	Sallanma
$\rho_w$	Dalgalanma
$\rho_t$	Kıvrırma
$\tau$	Burulma
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme
$\delta$	Açı bükülme
$\nu_{as}$	Asimetrik esneme
$\nu_s$	Simetrik esneme
c	Işığın boşluktaki hızı
AP	Aminopridin
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Ni	Nikel
a	Birim hücre boyutu
b	Birim hücre boyutu
c	Birim hücre boyutu
$\alpha$	Birim hücre açısı
$\beta$	Birim hücre açısı

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)****Simgeler** $\epsilon_0$  $\mu_0$  $\gamma$ **Açıklama**

Boşluğun elektriksel geçirgenlik katsayısı

Boşluğun manyetik geçirgenlik katsa

Birim hücre açısı

## 1.GİRİŞ

Hofmann türü bileşiklerin yapılarının ve çeşitli özelliklerinin aydınlatılmasında genellikle İnfrared, Raman gibi spektrofotometrik yöntemlerden yararlanılır. IR ve Raman spektrofotometreleri ile kafes yapının oluşup oluşmadığı, konuk molekülün yapıya girip girmediği ve konak konuk etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilir. Şimdiye kadar elde edilen Hofmann tipi bileşiklerin çoğu toz yapıda iken single (tek) kristal yapıda elde edilebilenlerin sayısı oldukça azdır. Elde ettiğimiz ve başkaları tarafından elde edilen Hofmann tipi bileşiklerin birçoğunun yapısının kristalik olması beklenmektedir. Bu durumun gerçekliği toz yapıdaki Hofmann tipi bileşiklerin toz XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Bu sebeple daha önce elde edilen  $M(3\text{-Aminopyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  [ $M = \text{Cu}(\text{II})$  ve  $\text{Zn}(\text{II})$ ] Hofmann tipi bileşiklerin birim hücre verileri onların toz XRD değerlerinden bu çalışmada hesaplandığı görülecektir.

X-ışınları toz kırınım deseni çekilerek ve bu desenden elde edilen veriler kullanılarak maddenin kristal yapıda olup olmadığı, eğer kristalik yapıda ise hangi kristal yapıya sahip olduğu ve birim hücre parametreleri hesaplanabilir. Bilinmeyen toz desenin analizinde ilk basamak spektrumda gözlenen tüm pikleri açıklayan bir kristal sistemi bulmaktır. İndisleme işlemlerinde kırınım desenine ait düzlemler arası mesafe ( $d$ ), yansıma açısı ( $2\theta$ ), ve şiddet ( $I$ ) bilgileri kullanılır ve örgü sabitlerinin ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) her piki için Miller indislerini ( $hkl$ ) bulmaya uğraşılır. Bu işlem analitik metot ya da MILLER.FOR, DICVOL06, ITO ve TREOR gibi bilgisayar programları ile yapılabilir.

Tezin içeriği şu şekildedir: İkinci bölümde Hofmann tipi bileşiklere, üçüncü, dördüncü, beşinci ve altıncı bölümde kristal yapının çözümüne gerekli spektroskopik yöntemlere, yedinci bölümde kristal yapılar ve sistemlere, sekizinci bölümde hesaplamalara, dokuzuncu bölümde ise sonuç ve tartışmaya yer verilmiştir.

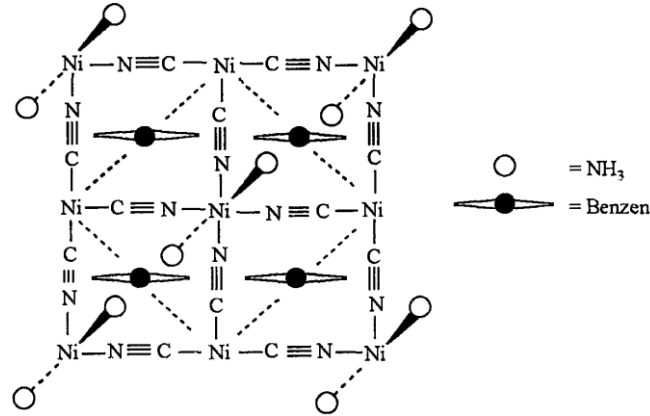
## 2.HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLER

Konak – Konuk bileşikleri, konak (host) ana örgü ve konuk (guest) molekül olmak üzere iki bileşenden oluşan moleküler yapılara denilmektedir. Yapıları bakımından kafes şekline benzedikleri için Latince “Clathraus” kelimesinden gelen “klatrat” adını almıştır (Powell ve Rayner, 1949). Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıda oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller değişik oranlarda girebilirler. Konak – Konuk bileşikleri, düzgün kristal yapıya sahip bileşiklerdir (Evans, 1960). Kristalografik veriler konak örgü ile konuk moleküller arasında kimyasal bir bağ olmadığını gösterir. Aralarında zayıf Wan der Waals etkileşimleri veya hidrojen bağları meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla konuk moleküller sözü edilen bu boşlukları doldurabildikleri gibi küçük bir dış etki ile yapıyı terk de edebilirler. Konuk moleküller ısıtma, ezme ve vakum gibi işlemler sonucunda yapıdan ayrılabilirler (Hagan, 1962; Akyüz, 1973).

Konak-Konuk bileşikleri birçok alanda kullanılabilir. Konak-konuk bileşikler ilaçların mikro kapsülasyonu, kanser kemoterapisi, deniz suyunun damıtılması, kötü kokuların tutulması, izomerlerin ayrılması ve moleküler elek gibi çeşitli alanlarda kullanılma imkânına sahiptirler (Davies vd., 1983; Atwood, vd., 1984). Konak-konuk bileşiklerinin önemli bir kısmını, Hofmann tipi ve Hofmann T<sub>4</sub>-tipi konak-konuk bileşikleri oluşturur (Iwamoto, vd., 1979).

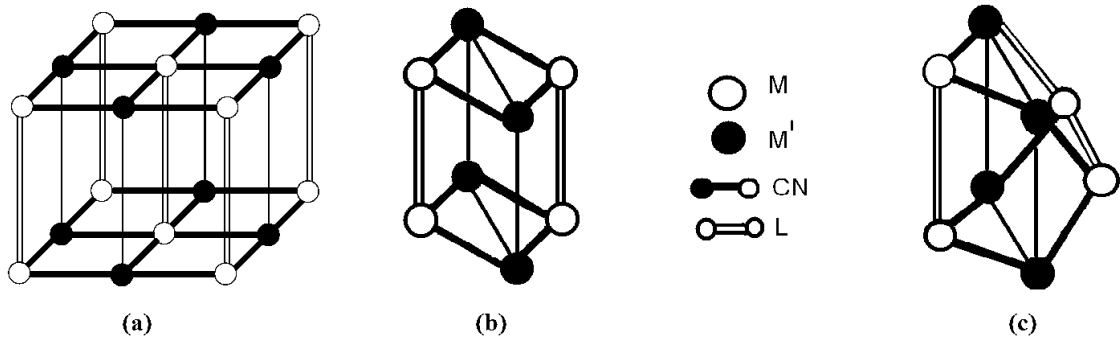
Hofmann tipi bileşiklerin başlangıcı Hofmann ve Küspert tarafından 1897 yılında hazırlanan amonyaklı nikel siyanür çözeltisine benzen ilavesi ile elde edilen çökelektir. Kimyasal formülü Ni(CN)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> benzen bileşiğinin konak-konuk bileşik yapıda olduğu 1949 yılında Powell ve Rayner tarafından açıklanmıştır. 1952 yılında Rayner ve Powell benzen yerine anilin ve pirrol kullanarak benzer bileşikler yapmışlardır. Amonyaklı benzen klatratı üzerinde X-ışınımı kırınım çalışması yaparak birim hücre formülünü Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> olarak vermişlerdir (Rayner ve Powell, 1952).





**Şekil 2.1.**  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  konak-konuk bileşiğinin kristal yapısı.

X-ışınları kırınım çalışmaları sonucunda yapı içinde iki tür boşluk bulunduğu saptanmıştır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi bunlardan biri dikdörtgen prizma şeklinde  $\alpha$ -boşluğu, diğeri ise biprizmatik  $\beta$ -boşluğudur.  $\beta$ -boşluğu,  $\alpha$ -boşluğunun yaklaşık küp kabul edilerek köşegenler doğrultusunda kesilip  $90^\circ$  döndürülmesiyle elde edilir. Konuk moleküller yapıdaki bu  $\alpha$  ve  $\beta$ -tipi boşluklarda bulunmaktadır (Iwamoto ve Shriver, 1972).



**Şekil 2.2.** a) Hofmann-tipi konak yapı modeli, b)  $\alpha$ -tipi boşluk, c)  $\beta$ -tipi boşluk.

### 2.1. Hofmann Tipi Bileşiklerin Yapısı Ve Benzer Konak-Konuk Bileşikleri

Genel formülü  $\text{M}(\text{L})_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$  olarak verilen Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerde, formülde verilen;

M: oktahedral düzende çevrili iki değerlikli geçiş metallerini (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu ve Cd),

M': kare düzlemde iki değerlikli Ni, Pt, Pd ve tetrahedral düzende Zn, Cd veya Hg olmak üzere geçiş metalleri,

L: bir tane çift dişli (iki donör atomlu) ya da iki tane tek dişli (tek donör atomlu) ligand molekülünü, göstermektedir

n: konuk molekül sayısını,

G: konuk molekülünü (genellikle benzen, benzen türevleri, naftalin, dioksan, anilin, pirol ve aseton vb.) göstermektedir (Nishikiori, vd., 1980).

Değişik konuk moleküller ve ligandlar kullanılarak pek çok yeni konak-konuk bileşikler sentezlenmiştir. Hofmann klatratlarında  $M'(CN)_4$  anyonları  $M(NH_3)_2$  kationları ile çevrelenerek ana örgüyü oluşturan  $|M - M'(CN)_4|_\infty$  polimerik tabakaları oluşturmaktadır. Amonyak molekülleri bu tabakaların alt ve üstünde yer almaktadır. M' atomları siyanür grubunun dört karbon atomu ile düzgün karesel düzende, M atomları siyanür grubunun dört azotu ve amonyak molekülünün (alttan ve üstten) iki azotu ile oktahedral düzende çevrilidir. Kadmiyumlu, bakırlı ve manganlı bileşikler için tek kristal X-ışını difraksiyon çalışması yapılmıştır (Iwamoto, 1979).

Bu bileşikler elde edilmesinde üç yöntem kullanılmaktadır:

1. Amonyak yerine etilendiamin, propilendiamin, monoetonoldiamin veya 4,4'-bipiridil gibi ligandlar kullanılarak genel formülü  $M(L)Ni(CN)_4.nG$  (M = Cd veya Ni, L = ligand, G = konuk molekül) olan Hofmann benzeri klatratlar elde edilmiştir. Bu klatratlarda ligand molekülleri kare düzlemsel metal siyanid tabakalarının M(II) atomlar arasında köprü görevi görmektedir (Miyoshi, vd., 1972; Iwamoto, 1981).

2. Hofmann  $T_d$ -tipi klatratlar: Bu gruptaki klatratlar, kare düzlemsel tetrahiyanonikelatların yerini tetrahedral tetrahiyanometalatlardan alması ile hazırlanır. Genel formülü  $Cd(L)M(CN)_4.nG$  [M = Cd(II) veya Hg(II)] olarak verilir (Kuroda, 1973). Yapı içinde metal atomları dört CN grubunun dört karbonu ile tetrahedral düzende, Cd atomu ise siyanür gruplarının dört azotu ve iki ligand molekülünün iki azotu ile oktahedral çevrelenmiştir. Bu yapıda konuk moleküller için iki çeşit boşluk (kavite) bulunmaktadır. Bunlardan  $\alpha$  kavitesi Hofmann tipi konak yapıdaki gibi dikdörtgenler prizma yapısında (Şekil 2.2) iken  $\beta$  kavitesi biprizmatik yapı vermektedir (Nishikiori ve Iwamoto, 1985).

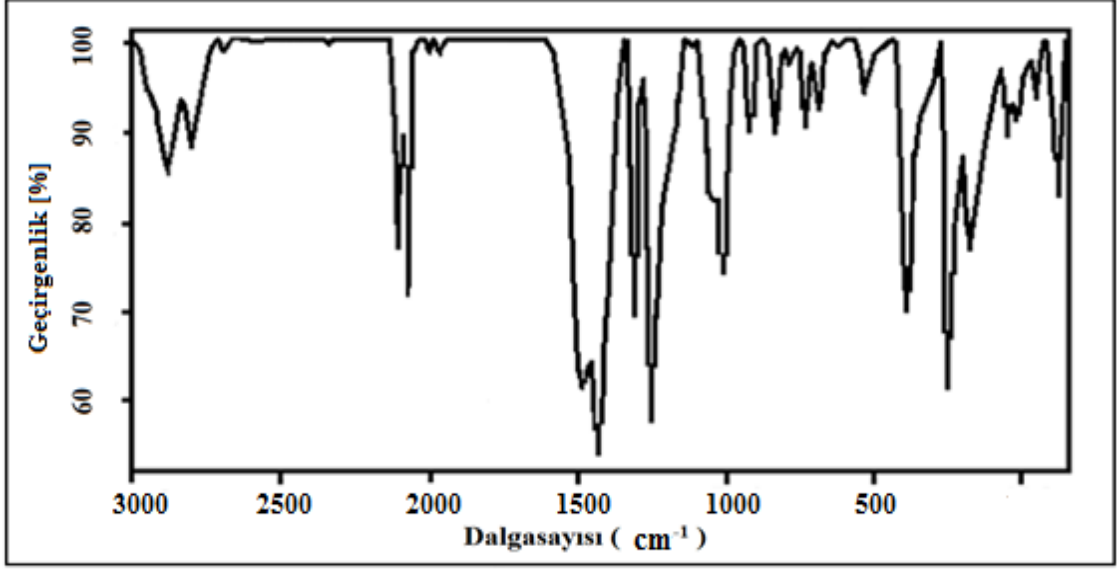
3. Hofmann tipi bileşiklerde amonyak yerine değişik ligandlar kullanılarak genel formülü:  $M(L)_2Ni(CN)_4$  olarak verilen bileşikler elde edilmiştir (Iwamoto, 1981).

## 2.2. Hofmann Tipi Bileşiklerin Elde Edilmesi

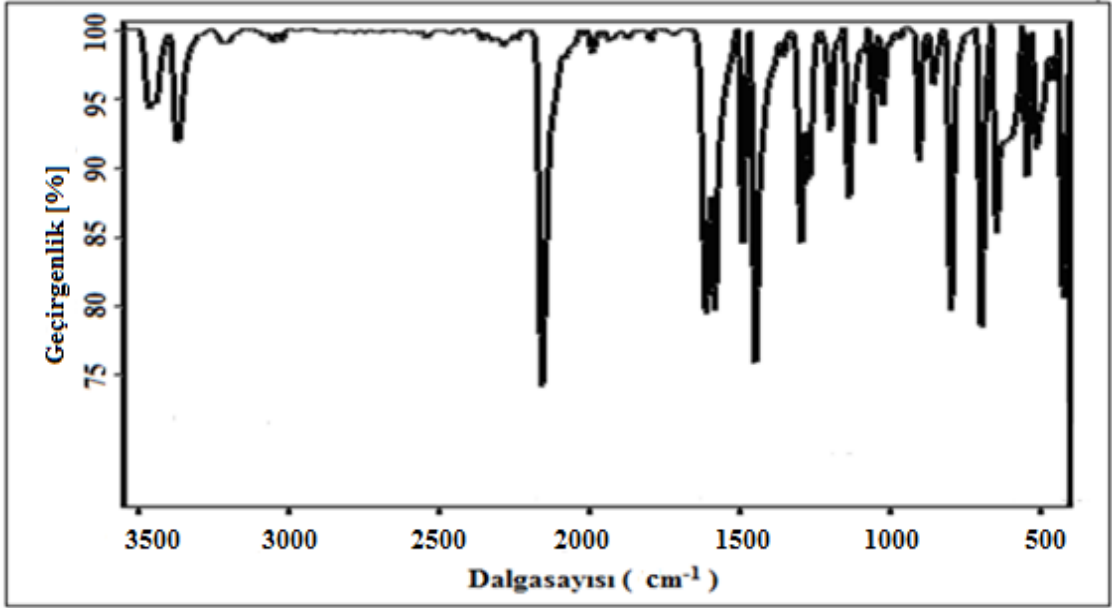
Bileşiklerin elde edilişlerinde kullanılan 3-Aminopiridin ( $C_5H_6N_2$ ; Fluka, %99) ile  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (Fluka, %98),  $ZnCl_2$  (Fluka, %98) ve  $CuCl_2$  (anhydrous, Fluka, %97) kullanılmadan önce hiçbir işlemde geçirilmemişlerdir. Hofmann tipi bileşikleri oluşturabilmek için önce  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$  bileşiği kimyasal yollardan elde edildi. Hofmann tipi bileşiklerin elde edilişinde aşağıda belirtilen kimyasal sentez yolları kullanılmıştır.

İlk olarak 1 mmol  $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ 'nun saf sudaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içine 2 mmol 3AP'nin saf etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi. Bu karışım hızlı bir şekilde yaklaşık beş dakika karıştırıldı. Daha sonra 1 mmol  $MCl_2$ 'nin [ $M = Cu(II)$  ve  $Zn(II)$ ] saf sudaki çözeltileri hazırlandı. Bu son çözelti önceki karışımın içine damla damla ilave edilip, beş gün karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen toz yapıdaki bileşikler süzülüp; üç defa saf su, iki defa etil alkol ve bir defa da dietileter ile yıkayıp içinde nem tutucu silika jelin bulunduğu desikatör içinde kurumaya bırakıldı.

$Cu(3\text{-Aminopyridine})_2Ni(CN)_4$  ve  $Zn(3\text{-Aminopyridine})_2Ni(CN)_4$  bileşikleri sırasıyla Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni şeklinde kodlanarak adlandırıldılar. Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni kodlu Hofmann tipi konak-konuk bileşikler kimyasal yollardan elde edilmiştir. Hofmann tipi bileşiklerin oluştuğunu gösteren en önemli kanıt IR grafiklerindeki  $(2100-2200) \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki  $\nu(C \equiv N)$  gerilme pikidir. Bu pik de bileşiklerin İnfrared grafiklerinde açıkça görülmektedir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4). Bu bileşiklerin yapılarının incelenmesi elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi ile olmuştur. Bu etkileşme maddenin yapısına bağlıdır.



Şekil 2.3. Cu-3AP-Ni bileşiğinin infrared grafiği.



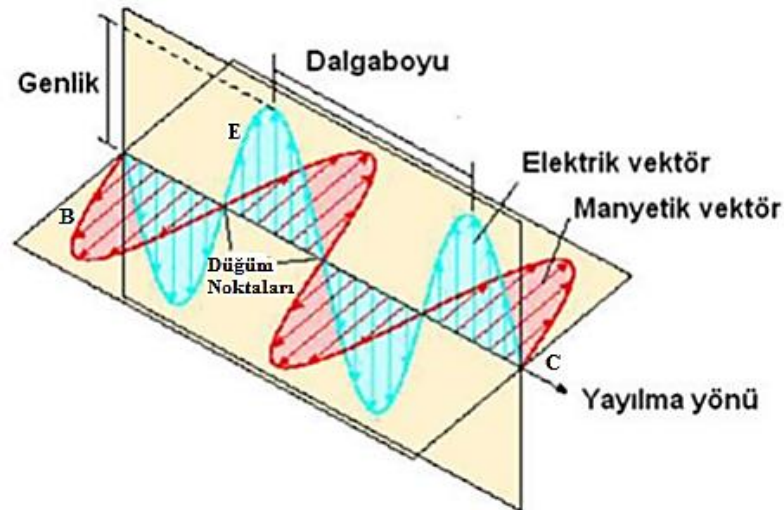
Şekil 2.4. Zn-3AP-Ni bileşiğinin infrared grafiği.

### 3. ELEKTROMANYETİK DALGA

Elektromanyetik dalgalar teorisi, 1864 yılında James Clark Maxwell'in doğanın dört temel elektriksel etkileşim denklemini bir araya toplaması ile oluşturuldu. İvmeli olarak hareket eden bir  $q$  elektrik yükü çevresinde elektromanyetik dalga oluşturur ve bu dalga bir enerji taşır. Elektromanyetik alan tarafından taşınan enerjiye, elektromanyetik ışımaya denir. Eğer yük durgunsa ya da sabit hızla ilerliyorsa, elektromanyetik ışımaya olmaz. Bunun nedeni, elektromanyetik dalganın enerjisinin, zamanla değişmemesidir. Bu nedenle ivmelenmiş bir yük, elektromanyetik ışımaya yapar (Griffiths, 1999). Elektromanyetik dalganın boş uzayda yayılma hızı,

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (3.1)$$

olarak bulunmuştur. Burada  $\epsilon_0$  boşluğun elektriksel geçirgenlik katsayısı ve  $\mu_0$  boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısıdır. Elektromanyetik dalgalar birbirine dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alanlardan oluşur. İlerleme doğrultusu ise bu iki bileşene de dik bir yödedir. Elektromanyetik dalgaların, Maxwell'in denklemlerine göre elektrik alanın zamanla değişimi manyetik alan etkilerini, manyetik alanın zamanla değişimi de elektrik alan etkilerini doğurmaktadır (Griffiths, 1999).



Şekil 3.1. Elektromanyetik dalga (Skoog, vd., 1998).

### 3.1. Elektromanyetik Spektrumda Bölgeler

Elektromanyetik spektrumlar; ışınımın sahip olduğu özellikler hakkında bilgi verir. Bir ışınımın dalgaboyu arttıkça frekansı azalır, frekansın azalması ise enerjinin azalmasına neden olur. Görünür bölge dediğimiz gözümüzün algılayabildiği ışınımın dalgaboyu 400 ile 700 nm arasındadır ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) (Banwell, 1983). Elektromanyetik dalganın, maddeyi oluşturan moleküller ile etkileşmesi, elektromanyetik dalganın dalgaboyuna göre, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur.

Molekül ve atomların kendine özgü olarak elektromanyetik ışınım ile etkileşmesi farklı olmaktadır. Bu farklılığın nedeni etkileşim sırasında molekül veya atomların enerji düzeylerinde geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Elektromanyetik dalganın dalgaboylarına göre dizilen bileşenleri şunlardır ([www.imagine.gsfc.nasa.gov/docs/introduction](http://www.imagine.gsfc.nasa.gov/docs/introduction));

**Gamma ışınları ( $\gamma$ -ışınları):** 0,01 nm'den daha küçük dalgaboylu ışınlardır. Bir atom çekirdeğinin çapından daha küçük dalgaboylu dalgalar içerirler. Bu elektromanyetik tayfin en yüksek enerjili ve frekanslı bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından çekirdek tepkimelerinde yayımlanırlar.

**X-ışınları:** 0,01 nm ile 10 nm arasında dalgaboyuna sahip ışınlardır. Atomun iç kabuk elektronlarının geçişlerini oluşturur. Yaklaşık dalgaboyları atom boyutunda bir büyüklüğe sahiptir.

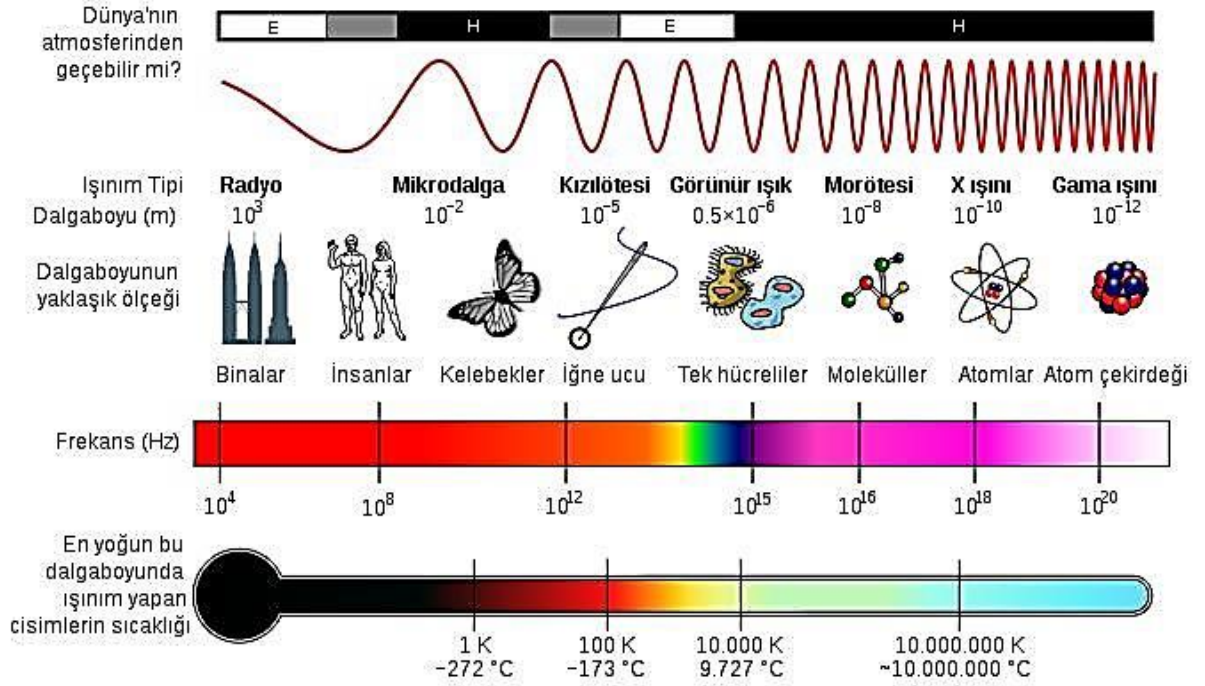
**Morötesi (UV) ışınları:** 10 nm ile 310 nm arasında dalgaboyuna sahip ışınlardır. Bir atom veya molekülün dış kabuğundaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Yaklaşık olarak virüs boyutundadır. Ultraviyole ışın bandı, üç bölgeye ayrılır:

- ✓ 400 nm - 300 nm arasındaki "yakın" bölge.
- ✓ 300 nm - 200 nm arasındaki "uzak" bölge.
- ✓ 200 nm - 10 nm arasındaki "vakum" ultraviyole bölgesi.

**Görünür ışık:** 400 nm ile 700 nm dalgaboyları arasındaki ışınları kapsar. Yaklaşık olarak molekül boyutundadır.

**İnfrared (IR) ışınları:** 750 nm ile 1 mm arası dalgaboylarına sahip ışınları kapsar. Yaklaşık olarak bir tohum boyutundadır. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişlerinin incelendiği bölgedir.

**Mikrodalga ışınları:** 1 mm ile 1 m arası dalga boylarına sahip ışınları kapsar. Moleküler dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir.



**Şekil 3.2.** Elektromanyetik spektrumda bölgeler.

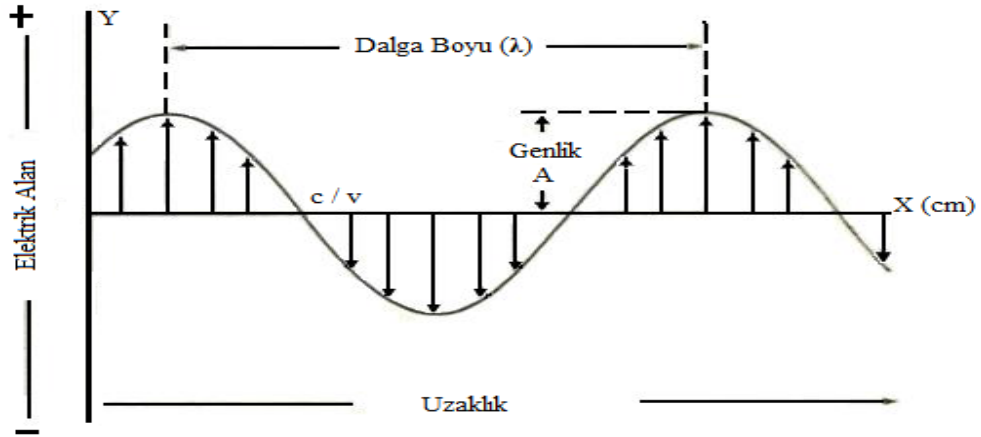
([www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_radyasyon](http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_radyasyon))

**Radyo dalgaları:** Dalga boyları 1 m'den uzun olan elektromanyetik dalgalardır. Uzun dalga boyuna sahip olduklarından düşük enerjiye ve sıcaklığa sahiptirler. Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgededir.

**Çizelge 3.1.** Elektromanyetik ışınımaya dayanan spektroskopik yöntemler (Barrow, 1972).

Bölge	Dalga boyu	Dalga sayısı aralığı, $\text{cm}^{-1}$	Spektroskopi türü	Kuantum geçiş tipi
Radyo dalgaları	$10^{-2}$ - $10^0$	0,017 -1000	NMR	Elektron veya Çekirdek Spini
Mikrodalga	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	13-27	ESR ve Moleküler Dönme	Moleküler Dönme
Kırmızı-altı	$10^{-5}$ - $10^{-4}$	13000-33	IR ve Raman	Moleküler Titreşim ve Dönme
Görünür-Mor ötesi	$10^{-6}$ - $10^{-5}$	50000-13000	Elektronik Geçişler (UV)	Dış Elektronlar
X- ışınları	$10^{-9}$ - $10^{-7}$	-	Elektronik Geçişler	İç Elektronlar
$\gamma$ -ışınları	$10^{-11}$ - $10^{-9}$	-	Nükleer Geçişler	Nükleer

Elektromanyetik ışın, yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan, aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklindeki elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır (Skoog, vd.,1998).



**Şekil 3.3.** Sinüs salımlı dalgaboyu.

**Dalgaboyu ( $\lambda$ )** = Işının bir tam dalga hareketini tamamladığında, birbirini takip eden aynı özellikte iki nokta arasındaki mesafedir. Birimi,  $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m} = 10^{-10}\text{ m}$ 'dir.

**Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ )** = Spektroskopide kullanılır ve dalgaboyunun tersi olarak tanımlanır. ( $\bar{\nu}$ ) ile gösterilir. Hem enerji hem de frekans ile doğru orantılıdır. Buna göre;  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  formülü ile gösterilir ve birimi,  $\text{cm}^{-1}$ 'dir.



**Periyot (T)** = Bir tam dalganın, sabit bir noktadan geçmesi için gereken süredir ve T ile gösterilir. Birimi saniye (s)'dir.

**Frekans ( $\nu$ )** = Bir ışının, birim zamandaki tam periyot sayısına denir. Birimi, Hertz (Hz) ya da ( $s^{-1}$ )'dir. Periyot ile frekans arasında,  $\nu = \frac{1}{T}$  bağıntısı vardır.

Elektromanyetik dalgaları hayatımızdan çıkarmak şüphesiz ki imkânsızdır, fakat elektromanyetik dalga teknolojisi geliştikçe onu daha dikkatli kullanmak, bilim ve teknolojiyi takip ederek zararlarını en aza indirmek gerekmektedir. Elektromanyetik dalganın çeşitli bölgeleri bulunmaktadır (Gama, X-ışınları vb.). Her bir bölgenin madde ile etkileşimi ayrıdır. Bu sebepten her bir bölge için uygun bir spektroskopi tekniği geliştirilmiştir. İnfrared bölgesi enerji olarak moleküllerin bağ uzunluklarını ve bağ açıları ile bunların uzaydaki yönelimlerini değiştirebilecek değerdedir. Bu yüzden İnfrared spektroskopisi moleküllerin incelenmesinde çok önemli bir yere sahiptir.

## 4. İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ

IR veya İnfrared ışınım, dalgaboyu görünür ışıktan uzun fakat mikrodalga ışınımdan daha kısa olan elektromanyetik ışınımdır. Teknolojide kabul edilen ismi olan infrared Latince’de aşağı anlamına gelen “İnfra” ve İngilizce kırmızı anlamına gelen “Red” kelimelerinden oluşmaktadır ve Türkçe’de “kırmızı altı” anlamına gelir. Elektromanyetik spektrumda İnfrared ışınım yaklaşık olarak 300 GHz ile 400 THz frekansları arasında ve dalgaboyu 750 nm ile 1 mm arasındadır ([www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_tayf](http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf)).

### 4.1. İnfrared Işınım Alt bantları

Nesneler oldukça geniş bir tayfta İnfrared ışınım yayarlar, fakat algılayıcılar sadece belli bant genişliklerini algılayabildikleri için genellikle İnfraredden kastedilen belirli bantlardır. Bu yüzden İnfrared bandı daha küçük alt bantlara bölünmüştür (Evans, 1960).

#### 4.1.1. Yakın infrared (NIR, IR-A DIN)

0,75-1,4  $\mu\text{m}$  dalgaboyları arasındadır. Görünür ışığa benzer fiziksel işlemler tarafından üretilir ve benzer optik kurallara tabidir. Düşük kayıp miktarı yüzünden genellikle fiber optik iletişimde kullanılmaktadır. Gece görüş ekipmanlarında genellikle bu dalgaboyu kullanılmaktadır.

#### 4.1.2. Orta dalga infrared (MWIR, IR-C DIN)

3-8  $\mu\text{m}$  dalgaboyları arasındadır. Sıcak cisimler bu aralıkta ışınım yayarlar. Orta İnfrared ışınım normal moleküler titreşim tarafından emilebilir. Bu frekans aralığına bazen parmak izi bölgesi denir. Gündümlü füze teknolojisinde kullanılmaktadır.

#### 4.1.3. Uzun dalga infrared (LWIR, IR-C DIN)

8–15  $\mu\text{m}$  dalgaboyları arasındadır. Dışarıdan bir ışınım kaynağına gerek duymadan sadece nesnelerin yaydığı ısıyla çalışan termal görüntüleme cihazları bu bandı kullanılmaktadır.

#### 4.1.4. Uzak infrared (FIR)

15-1000  $\mu\text{m}$  dalgaboyları arasındadır. Bu bandın alt bölümleri için mikrodalgada denilebilir. Bu radyasyon tipik olarak spin yapan gaz molekülleri, sıvılarda moleküler akışkanlık ve katılarda fotonlar tarafından emilir. Dünyanın atmosferindeki yaklaşık %1 su buharı

tarafından emilen uzak İnfrared ışınım, atmosferin saydam olmasında büyük rol oynamaktadır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları ile temsil edilirler ve dalga sayısı;  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>) şeklinde ifade edilir.

Madde İnfrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. İnfrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun sebebi İnfrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasıdır. Çünkü İnfrared ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Bir molekülün İnfrared ışınmasını absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Bu tür maddelere İnfrared aktif maddeler denilir. Molekül üzerine gönderilen İnfrared ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman bir absorbsiyon söz konusu olabilir.

## 5. MOLEKÜLER TİTREŞİM VE TÜRLERİ

Molekül yapısının aydınlatılmasında kullanılan moleküler spektroskopi, elektromanyetik dalgalarla maddenin etkileşmesini inceler. Bu incelemeler sonucunda molekülün yapısı, simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arasındaki açılar, molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler elde edilir (Evans, vd.,1960).

Bir molekülde bulunan atomların birinin diğerine göre durumu sabit olmayıp çok sayıda ve değişik tipteki titreşimler nedeniyle molekülün yapısı sürekli bir dalgalanma halindedir. N atomlu bir molekülde  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Doğrusal bir molekül için üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecelerinin çıkartılmasıyla  $3N-6$  serbestlik derecesi elde edilir. Düzlemsel ve uzaysal moleküllerin serbestlik derecesi  $3N-5$ 'dir (Gans, 1971; Kasap, 1992).

### 5.1. Gerilme Titreşimleri

Gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, bağ eksenini boyunca sürekli olarak uzaması ve kısılması hareketidir.

#### 5.1.1. Simetrik gerilme

Molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılmasına simetrik gerilme titreşimi denir.  $\nu_s$  ile gösterilir (Şekil 5.1.a).

#### 5.1.2. Asimetrik gerilme

Molekülde bulunan bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa buna asimetrik titreşim denir.  $\nu_{as}$  ile gösterilir (Şekil 5.1.b).



Şekil 5.1. Molekülde gerilme titreşim türleri (Alpert, vd., 1964).

## 5.2. Açı Bükülme Titreşimleri

Açı bükülme yani eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik değişmesi hareketidir.  $\delta$  ile gösterilir (Şekil 5.2.a) ve beş tiptir:

### 5.2.1. Makaslama

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir (Şekil 4.3.b).

### 5.2.2. Kıvrırma

Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir.  $\rho_t$  ile gösterilir (Şekil 5.2.c).

### 5.2.3. Sallanma

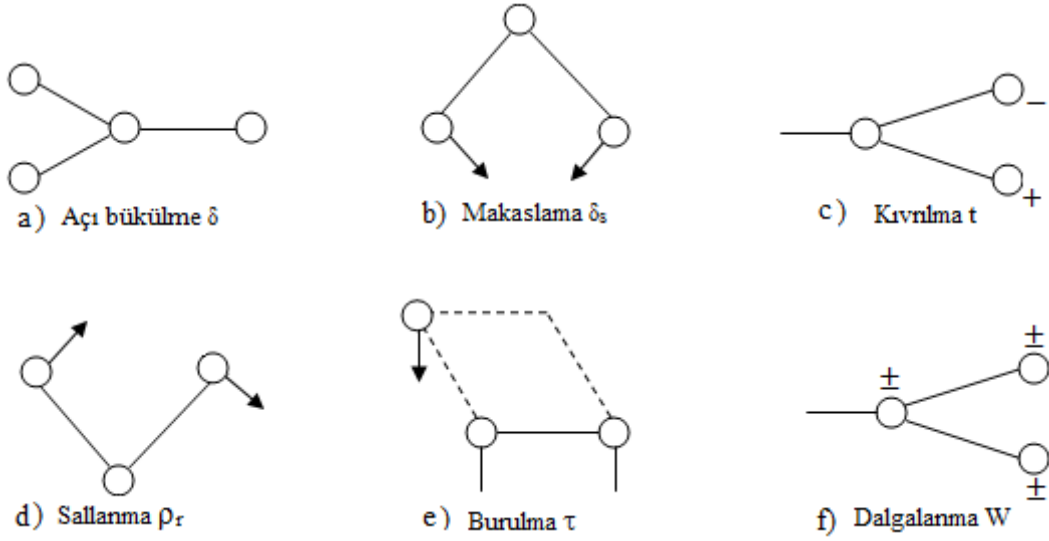
İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez sabit kalır.  $\rho_r$  ile gösterilir (Şekil 4.3.d).

### 5.2.4. Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir (Şekil 5.2.e).

### 5.2.5. Dalgalanma

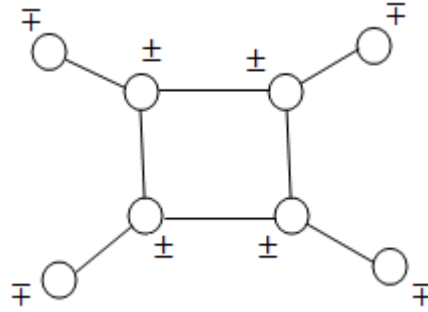
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\rho_w$  ile gösterilir (Şekil 5.2.f).



Şekil 5.2. Molekülde açı bükülme titreşim türleri (Alpert, vd., 1964).

### 5.3. Düzlem Dışı Açı Bükülme

Bir düzleme dik açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmektedir. Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir.  $\gamma$  ile gösterilir.



Şekil 5.3. Molekülde düzlem dışı açı bükülme titreşimi.

Tüm titreşim tipleri ikiden fazla atomlu moleküllerde görülür. Ayrıca, tek bir merkez atomun bağları ile ilgili titreşimler birbirleri ile etkileşime girerler. Etkileşim sonucunda titreşimlerin normal haldeki özellikleri değişir. Bu nedenle, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi,  $E_{\text{ötelenme}}$ ,  $E_{\text{dönme}}$ ,  $E_{\text{titreşim}}$ ,  $E_{\text{elektronik}}$  enerjilerinin toplamı biçiminde yazılır. Burada ötelenme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan,

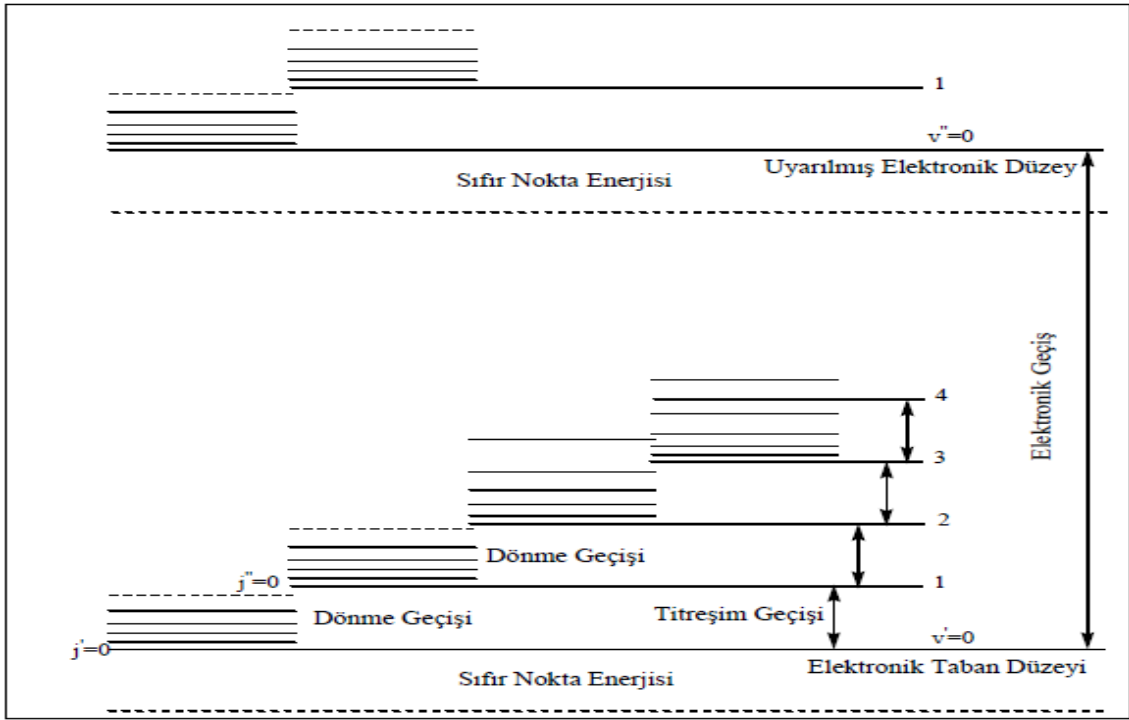
spektroskopide gözlenmez (Whiffen, 1971). Sonuç olarak, serbest bir molekülün toplam enerjisi dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı (Chang, 1971),

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{elektronik}} \quad (5.1)$$

biçiminde yazılabilir. Buradaki toplam enerji, bir moleküldeki elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin birbirinden bağımsız olduğu yaklaşımına göre yazılmıştır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{dönme}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{elektron}} \quad (5.2)$$

olmaktadır (Banwell, vd., 1996).



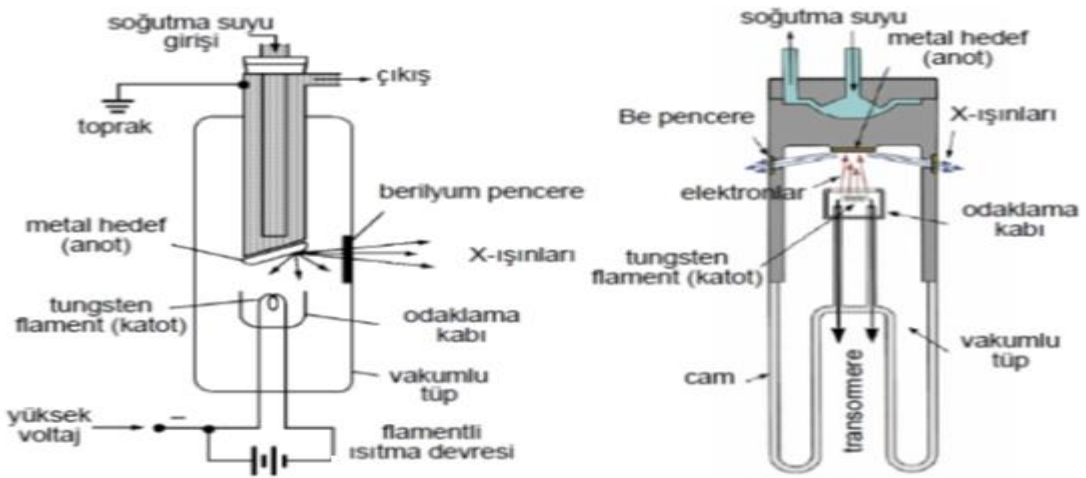
**Şekil 5.4.** İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri (Skoog, vd., 1998).

## 6. X-IŞINLARI

X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalgalı boyları  $0,1 - 100 \text{ \AA}$  arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalgalı boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışını”, dalgalı boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışını” denir. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu görünür ışığın fotonundan yaklaşık 1000 kat daha yüksek enerjiye sahiptir. X-ışınları belirleyen iki özellik kısa dalgalı boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır (Cullity, 1996).

### 6.1. X-ışınlarının Elde Edilmesi

X-ışınları, X-ışınları tüplerinden elde edilir. X-ışınları yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptığı zaman oluşur. Herhangi bir X-ışını tüpü bir elektron kaynağı ve iki elektrot ihtiva eder. Bunlar biri anot diğeri de katot olmak üzere iki elektrot bulunmaktadır. Isıtılan katotta salınan elektronlar katot ile anot arasında uygulanan gerilimle yani yüksek voltajla hızlandırılır. Hızlandırılan elektronlar hedef elemente yani anoda yüksek hızla çarpar, frenlenirler. Bu frenlenme sonucu X-ışınları oluşur. Böylelikle ivmeli hareket yaparak yavaşlarlar, enerjilerinin büyük bir bölümünü elektromanyetik dalga olarak salarlar. X-ışınları, çarpışma noktasında meydana gelir ve her doğrultuda yayılırlar.



Şekil 6.1. X-ışını tüpünün şematik diyagramı.

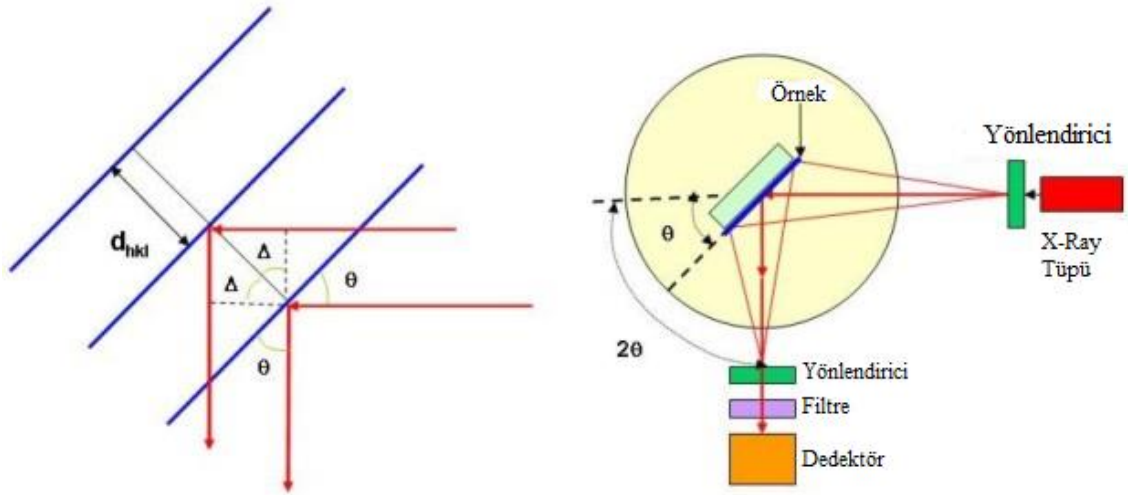
([http://www.bayar.edu.tr/besergil/15.BOLUM\\_12.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/15.BOLUM_12.pdf))



## 6.2. X-Işınları Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD)

İlk kez 1912 yılında Max Von Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Elde ettiği kırınım desenleri ile maddenin toz veya kristal yapısı hakkında önemli bilgiler elde etmiştir. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD), her bir kristalin fazını kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalik faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar (Ataman, 1971).

Tek kristallerin yapılarının analizinde kullanılan metot "Bragg metodu" olarak bilinir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını kırınım (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri büyür. Bu büyümenin ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi genel bir hal almıştır (Cullity, 1996).



Şekil 6.2. XRD cihazının şematik gösterimi.

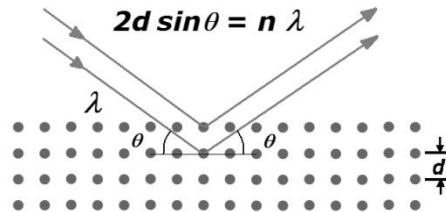
Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur.

Bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır (Azaroff, vd., 1958). Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalgaboyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0,5 Å ile 2,5 Å arasında değişir. Kristal ve moleküllerdeki atomlar arası mesafeler 0,15-0,4 nm arasındadır. Bu mesafe 3 keV ve 8 keV arasında foton enerjilerine sahip X-ışınlarının elektromanyetik spektrum dalga boyuna karşılık gelir. Bundan dolayı, kristal ve molekül yapıları X-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenmiştir.

X-ışını saçılması kafes parametrelerinin kesin ölçümlerinin gerekli olduğu yerlerde uygulanır. X-ışını kullanma nedeni, maddenin daha derinlerine girebilme özelliğine sahip olmasıdır (Wait ve Phill, 1960).

### 6.3. Bragg Kanunu

Bir kristal yüzeyine  $\theta$  açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri x-ışını demetinin saçılmasına neden olur. Elektronlarla 5 ile 120 nm arasındaki kristal boyutları belirlenebilmektedir. Bunun nedeni elektronların çok daha küçük dalgaboylarına sahip olmasıdır. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar.



Şekil 6.3. Bragg saçılması.

n: X-ışını kırınımının mertebesini gösteren tamsayı

$\lambda$ : Dalgaboyu

d: Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık

$\theta$ : Gelen ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açı,

Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanununun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir (Azaroff, vd., 1958).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6.1)$$

Bragg kanunu  $\lambda < 2d$  olması halinde gerçekleşir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğinin sonucudur. Bir kristal üzerine düşen her tek renkli bir ışın için Bragg kanunu gerçekleşmez. Bu şartın gerçekleşmesi için  $\theta$  açısı ya da  $\lambda$  dalga boyu sürekli olarak değiştirilmelidir. Bu değişkenlerin belirli değerleri için Bragg kanunu sağlanır. Bragg kanunu prensibine göre bilinmeyen kristalden yansıyan X-ışınları ile elde edilen  $d$  (düzlemler arası mesafe),  $\theta$  (kırınım açıları) değerleri “Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi” tarafından sağlanan kırınım verileri ile karşılaştırılarak malzeme karakterizasyonu yapılır.

#### 6.4. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapıların Tayini

Her tip elektromanyetik ışının elektrik alan vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır. Saçılan ışınlar birbirine destekler veya söndürücü etkiler yapar. Nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır. Bu durum ışının kırılmasıyla sonuçlanır. Kristallerde x-ışını kırınımı ve diğer kırınım teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır (Suryanarayana ve Grant Norton, 1998):

- ✓ Kristalin yapısı,
- ✓ Kristalin örgü sabitleri ve Miller indisleri,
- ✓ Kristalin doğrultuları.

Günümüzde kristallerde kırınım tekniği, mevcut kristal yapıların hemen hemen hepsinin yapısının biliniyor olması sebebiyle, kristalin mükemmelliği ve kristal sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalarda veya endüstriyel değere sahip polimerler, biomoleküller, zeolitler gibi yapıların ve örgü sabitlerinin belirlenmesi çalışmaları önemli bir yere sahiptir.

Kristal yapıların aydınlatılması denilince  $a, b, c$  ve alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) birim hücre parametrelerini, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğunun çıkarılması anlaşılır. Bunların dışında atomların konumları bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indislenmesi, kristalin mükemmelliği de tespit edilebilir. Kristal yapıyı tespit ederken atomların veya moleküllerinin yerlerinin belirlenmesi spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilir (Ataman, 1971).

## 7. KRİSTAL YAPILAR

Kristal yapı, atomların üç boyutta belirli bir geometrik düzene göre yerleştiği yapılardır. Malzemelerin içyapısı atomların diziliş biçimine bağlıdır. Malzemeler yapıları bakımından amorf yapılı malzemeler ve kristal yapılı malzemeler olmak üzere iki kısma ayrılır.

**Amorf yapı;** düzensiz katılmış mikro yapılardır, bütün doğal (kazein selüloz, kauçuk, vb.) ve yapay (plastikler) organik bileşimler, bazı anorganik maddeler (cam gibi) amorf yapıdadır.

**Kristal yapı;** atomların belirli bir düzene göre dizilerek bir hacim merkezi oluşturmasıdır. Metallerin tümü, seramiklerin önemli bir kısmı ve bazı polimerler kısmen kristal yapıdadır.

Elmas gibi düzgün yüzeyli maddelerin kullanılışı arttıkça bunların ortak yanları dikkati çekmiş, hepsine kristal denmiştir. Kristallerin düzgün ve belli açılarla birbirine bağlı dış yüzeyleri vardır. İdeal olarak bir kristal, kendisini üç boyutta periyodik olarak tekrar eden atom ve atom gruplarının düzenlenişine denir (Kabak, 2004).

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal yapı oluşur. Örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü bir çeşit matematik soyutlamadır; atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde kristal oluşur. Örgüyü oluşturan her bir noktanın çevresinde nasıl bir düzen varsa diğer noktaların çevresinde de aynı düzen vardır ( Kittel, vd., 1986).

### 7.1. Bravais Örgüleri Ve Miller İndisleri

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. Bu vektörlerin şiddetlerine örgü sabitleri denir. İkel hücrenin ötelenmesiyle tüm uzay doldurularak kristal madde oluşturulmuştur. Uzayda bir kristal düzlemi aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal yüzeyi üzerinde yer alıyorsa düzlemi belirten noktaların koordinatları  $a$ ,  $b$  ve  $c$  örgü sabitleri cinsinden verilebilir.

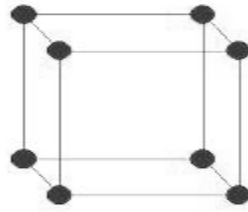
Kristal yapılarda atomlar üç boyutta belirli bir düzene göre dizilerek hacim kafesini oluştururlar. Atomların bulunduğu yerlere kafes noktası denir. Düzenli yapının tekrarlanan en küçük birimine de birim hücre adı verilir. Kafes parametresi; birim hücre kenar uzunlukları ile kenarlar arasındaki açıdır ve birim hücrenin boyut ve şeklini tanımlar. Kristal içerisinde alınan herhangi bir nokta  $\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  denklemi ile belirlenir. Burada  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  kristalin eksenini

oluşturan vektörleri,  $u$ ,  $v$ ,  $w$  ise birer tamsayıyı ifade eder. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyarlar.

Fransız kristalograf Bravais bu problem üzerinde çalışmış ve 1848'de mümkün on dört örgü çeşidi olduğunu ve daha fazla olamayacağını ispatlamıştır. Bu örgülere onun bu konudaki çalışmalarından dolayı "Bravais örgüleri" denilmiştir. Yedi kristal sisteminin birim hücrelerinin köşelerine noktalar koyarak kolayca yedi farklı örgü elde edilebilir. Şekil 7.14'de yedi kristal sistem ve on dört Bravais örgüsü verilmiştir. 4 temel Bravais hücresi mevcuttur. Bu hücreler;

### 7.1.1. Basit birim hücre (P)

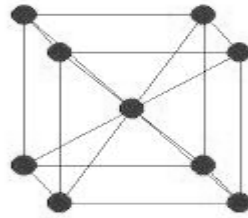
Basit küpün 8 köşesine birer atom yerleştirilmiştir.



Şekil 7.1. Basit birim hücre.

### 7.1.2. Hacim merkezli birim hücre (I)

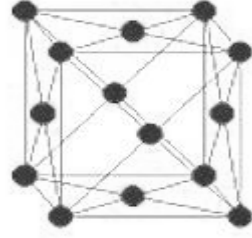
Basit küpün 8 köşesi ve küpün merkezine bir atom yerleştirilmiştir.



Şekil 7.2. Hacim merkezli birim hücre.

### 7.1.3. Yüzey merkezli birim hücre (F)

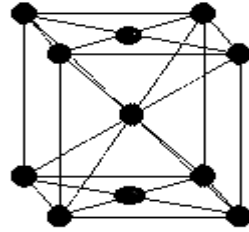
Basit küpün 8 köşesi ve küpün altı yüzeyinin merkezlerine de bir atom yerleştirilmiştir.



Şekil 7.3. Yüzey merkezli birim hücre.

### 7.1.4. Taban merkezli birim hücre (C, A veya B)

Dörtgen prizmanın 8 köşesi yanı sıra, küpün merkezine, alt ve üst yüzeylerinin ortasına da birer atom yerleştirilmiştir.



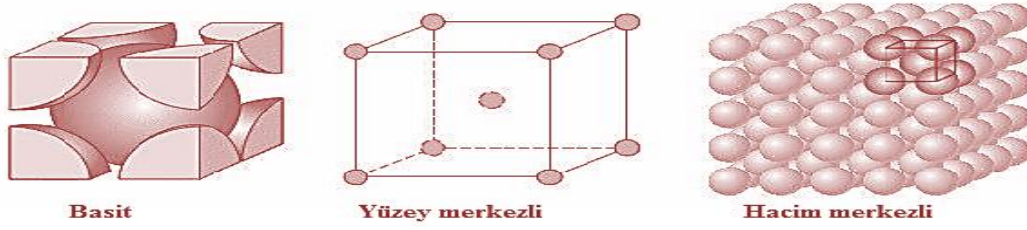
Şekil 7.4. Taban merkezli birim hücre.

## 7.2. Kristal Sistemler

Yedi kristal sistemi incelenmesi (<http://www.akgunalsaran.com/doc/4-kristalyapi-malzeme bilimi>);

### 7.2.1. Kübik

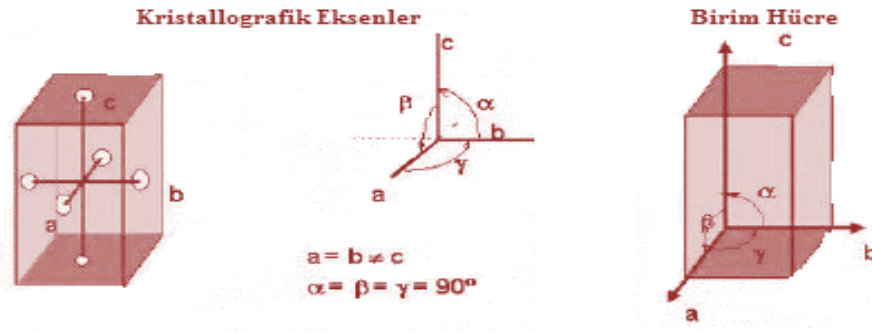
Eksen uzunluklarının üçü de birbirine ve açılar  $90^\circ$  ye eşittir.  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , Bravais örgüsü basit, hacim merkezli, yüzey merkezlidir. Örgü sembolü P, I, F'dır.



Şekil 7.5. Kübik yapı.

### 7.2.2. Tetragonal

Eksen uzunluklarından ikisi birbirine ve açılar  $90^\circ$  ye eşittir.  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , Bravais örgüsü; basit, hacim merkezli, örgü sembolü P, I'dır.

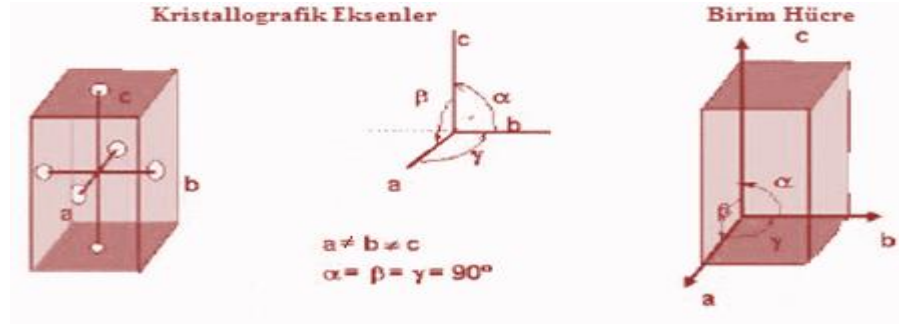


Şekil 7.6. Tetragonal yapı.

### 7.2.3. Ortorombik

Eksen uzunluklarının üçü de birbirinden farklı ve açılar  $90^\circ$  ye eşittir.  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , Bravais örgüsü basit, yüzey merkezli, hacim merkezli, taban merkezli, örgü sembolü P, I, C, F'dır.

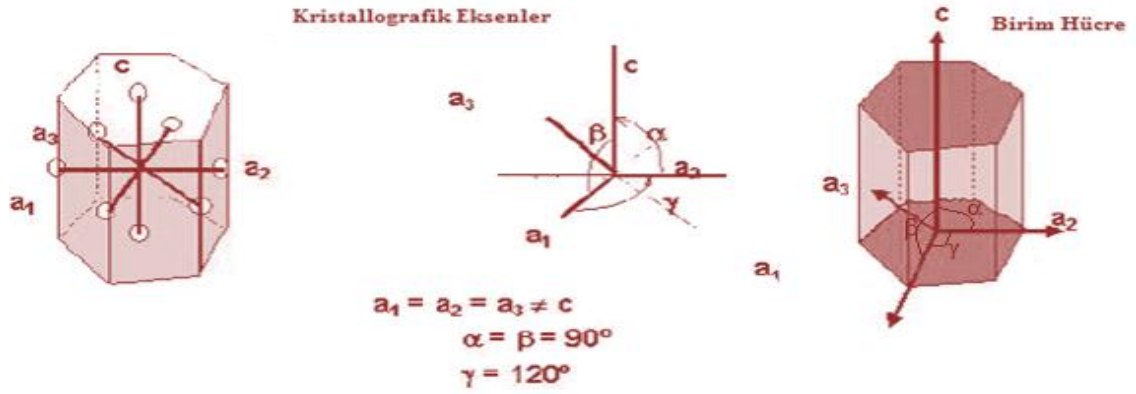




Şekil 7.7. Ortorombik yapı.

#### 7.2.4. Hekzagonal

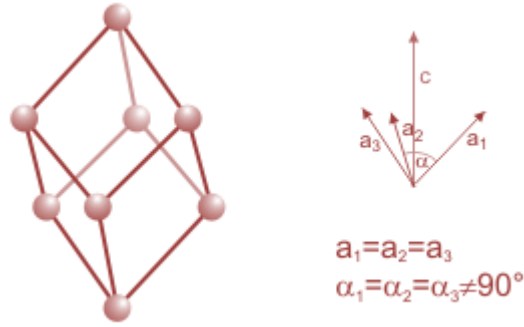
Eksen uzunluklarının ikisi birbirine eşit, açılardan ikisi  $90^\circ$  ve üçüncüsü  $120^\circ$ 'dir.  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , Bravais örgüsü basit, taban merkezli, örgü sembolü  $P'$  dir.



Şekil 7.8. Hekzagonal yapı.

### 7.2.5. Rhombohedral ( Trigonal )

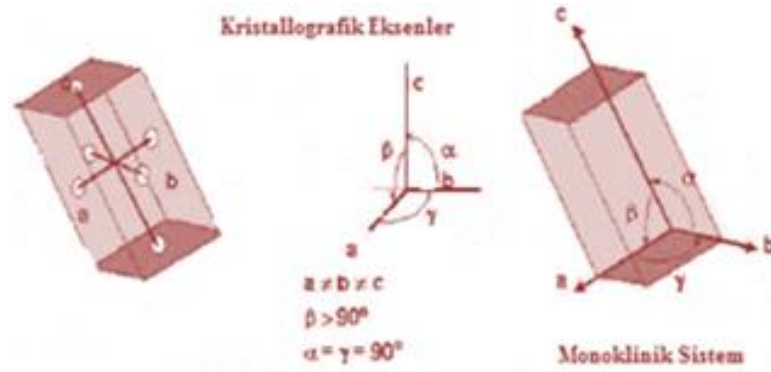
Eksen uzunluklarının hepsi birbirine eşit ve açıların hepsi birbirine eşittir.  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$  Bravais örgüsü basit, örgü sembolü P' dir.



Şekil 7.9. Rhomdohedral (Trigonal) yapı.

### 7.2.6. Monoklinik

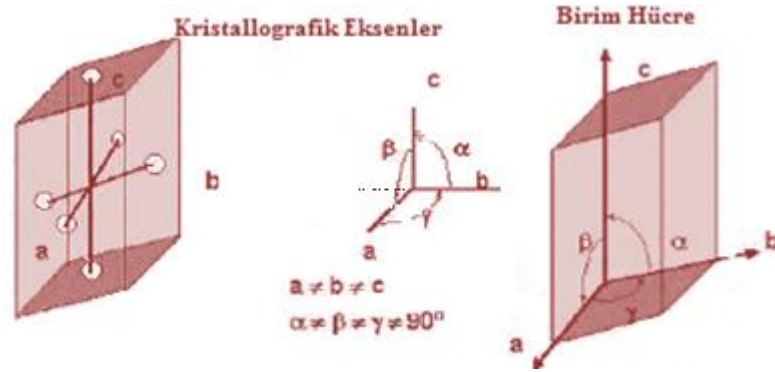
Eksen uzunluklarının üçü de birbirinden farklı ve açılardan ikisi birbirine eşit ve  $90^\circ$ 'dir.  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$   $\beta > 90^\circ$ , Bravais örgüsü basit, taban merkezli, Örgü sembolü P, C' dir.



Şekil 7.10. Monoklinik yapı.















### 7.2.7. Triklinik

Eksenlerin ve açların üçü de birbirine eşit değildir.  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ , Bravais örgüsü basit, Örgü sembolü P'dir.



Şekil 7.11. Triklinik yapı.

Basit örgü 'P', yüzey merkezli örgü 'F', cisim merkezli örgü 'I' ve taban merkezli örgü ise 'C' sembolleriyle gösterilmiştir. Birim hücreler basit olarak örgü noktalarının eklenmesiyle oluşur.

Kafes Geometrisi	14 Bravais Kafes Yapı			
	Temel Yapılar (P)	Hacim merkezli yapılar (I)	Yüzey merkezli yapılar (F)	Taban merkezli yapılar (C)
Kübik				
Hegzagonal				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklinik				

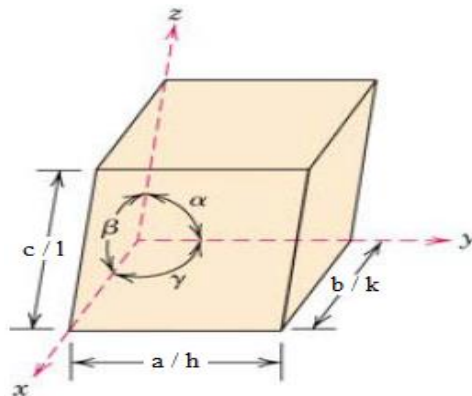
Şekil 7.12. Yedi kristal sistem ve on dört Bravais örgüsü

([www.wikipedia.org/wiki/Kristal\\_yapı](http://www.wikipedia.org/wiki/Kristal_yapı)).

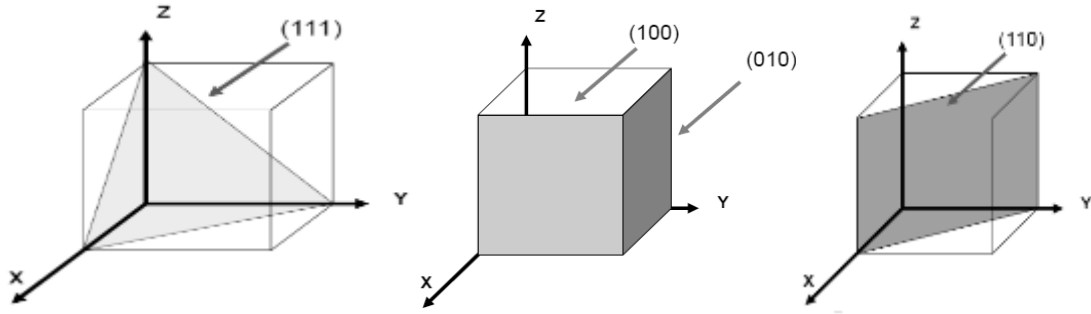
### 7.3. Miller İndisleri

Kristal yapı analizleri için her bir düzlem belirli indislerle tanımlanır. Bu indisler belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaları örgü sabitleri cinsinden bulunmaktadır. Birim hücredeki atomların pozisyonları koordinat sistemi (a, b, c) kullanılarak gösterilir. Miller indisleri, İngiliz mineralog William Hallowes Miller'in geliştirdiği malzemede belirli kristallografik doğrultu ve düzlemleri göstermek için kullanılan işaretlerdir. Kristal doğrultularını tanımlayabilmek için Miller indisleri kullanılan kısa gösterimlerdir. Çünkü metal ve alaşımların özellikleri yönlere göre değişmektedir. Bulunan bu sayıları tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edecek şekilde indirgenir. Bu üç sayı ( $hkl$ ) şeklinde gösterilen o düzlemi tanımlayan Miller indisleri olarak bilinir. Miller indisleri kristalin referans eksenlerini oluşturur. Bu vektörler birbirlerine dik olabilecekleri gibi aralarında farklı açılarda bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belli bir kristalin özelliklerini ortaya koymaktadır (Durlu, 1992; Dikici, 1993; Kittel, 1996; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998).

Miller indisleri düzlemin eksenini kestiği noktaların orijine olan kesirsel mesafelerinin tersidir. Mesela, bir düzlemin Miller indisleri ( $hkl$ ) daima parantez içinde yazılır, düzlem eksenleri  $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$  kesirsel mesafelerinde keser. Eksen uzunlukları  $a, b$  ve  $c$  ise düzlem eksenlerini  $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$  mesafelerinde keser (Şekil 7.13). ( $hkl$ ) Miller indisleri grup içinde orijine en yakın olanı belirtir. Grup içinde diğer bir düzlemi veya grubun hepsini birden temsil ettiği de düşünülebilir (Whittaker, 1981).



Şekil 7.13. Miller indisleme doğrultusu.



Şekil 7.14. Miller indisleri ile düzlem gösterilişi.

X-ışınlarının, kristal tarafından kırınıma uğratıldığı bilinmektedir. Kırınım X-ışınlarının çok büyük sayılardaki eşdeğer paralel düzlemler tarafından saçılması sonucu oluşmaktadır (Whittaker, E., 1981).

#### 7.4. Kristal Yapının Araştırılması

X-ışınları toz kırınım deneylerinde, numunelerin iyice ezilmesi ve mümkün olduğu kadar küçük parçalara ayrılması gereklidir. X-ışınları toz kırınım metodunda  $0^\circ$  den  $90^\circ$  ye açılara yönlendirilmiş monokromatik X-ışınları üreten bir X-ışını tüpü içeren bir alet kullanılır. X-ışınlarının ışınlayabileceği bir şekilde örnek tutucuya toz haline getirilmiş numune yerleştirilir. Kırınıma uğrayan X-ışınlarını bulmak için numunenin diğer tarafına bir dedektör yerleştirilir. X-ışını tüpü dedektör de  $0^\circ$  den  $90^\circ$  ye kadar olan açılara ayarlanmıştır. Toz haline getirilmiş kristal üzerine belirli doğrultudan X-ışınları düşürülür. Toz örneğin üzerine düşen X-ışınları, tek dalga boylu ancak, kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri farklı olacaktır. Rasgele yönelen kristallerden birçoğu kırınım için uygun yönelmelere sahip olmayabilirler. Yerleşmiş kristal tozları için düşünülürse, sonuçta her biri kristal örgü düzlemlerinin belirli bir takımında yer aldıkları için benzer şekilde birçok yeni koni oluşturacaktır. Daha sonra bu koniler uygun bilgisayar verilerine kaydedilerek numuneye ait toz kırınım deseni elde edilmektedir (Cline, 1992).

Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni bileşiklerinin toz kırınım deseni Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezinde (İLTEM) bulunan PANalytical Empyrean Diffractometer X-ışınları toz difraktometresinde çekilmiştir.

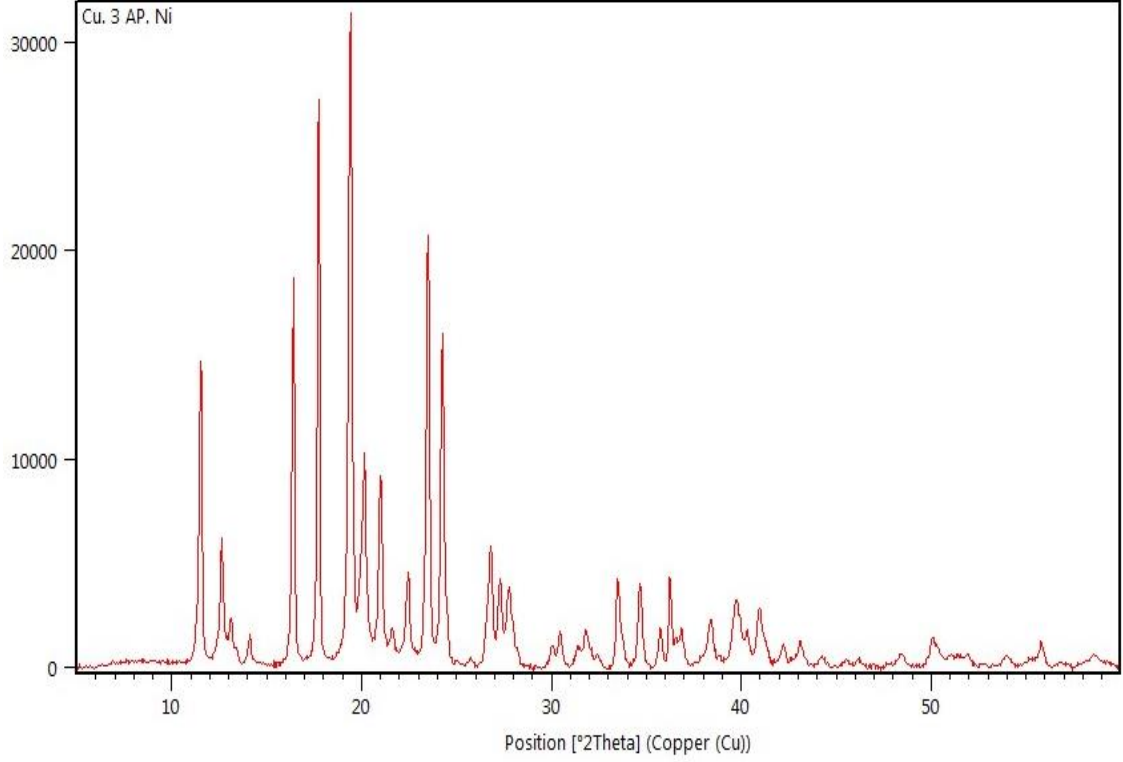


**Şekil 7.15.** Kullanılan X-ışınları toz difraktometresinin fotoğrafı.

İki bileşiğimizin toz XRD grafikleri alınırken; X-ışınları difraktometresinde Nikel filtre kullanarak jeneratör gerilimi 45 kV'da jeneratör akımı 40 mA'de tutuldu. Bakır anot kullanıldığından dolayı dalga boyu  $1,540598\text{\AA}$  oldu. Başlangıç ve bitiş açıları ( $2\theta$ ) ( $5^\circ - 70^\circ$ ) olarak ayarlandı. Kırınım desenindeki Bragg yansımalarının açısal konum ve bağlı şiddetleri belirlendi. Kırınım desenleri (Şekil 8.1 ve Şekil 8.3) ve toz kırınım deseni verileri (Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.13) verilmiştir.

## 8. HOFMANN TİPİ BİLEŞİKLERİN TOZ XRD GRAFİKLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ

### 8.1. Cu-3AP-Ni Bileşiğinin Kristal Yapısının Analitik Olarak İncelenmesi



Şekil 8.1. Cu-3AP-Ni X-ışınları toz kırınım deseni.

#### 8.1.1. Kübik test

Her toz desenini indisleme için ilk adım simetrisinin kübik olup olmadığını bulmaktır. Çünkü simetrisi en yüksek olan kristal sistemi, kübik yapıdır. Bir kübik kristalde düzlemler arası uzaklık ile hücre kenarı arasındaki ilişki,

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (8.1)$$

olarak verilir. Bragg kanununda  $\theta_{hkl}$  ve  $d$ 'yi yerine koyarsak,

$$2d \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (8.2)$$



Çizelge 8.1. Cu-3AP-Ni için toz kırınım deseni verileri.

$2\theta^\circ$	I (cts)	d [Å]	[%] I / I <sub>0</sub>	FWHM [ $2\theta^\circ$ ]
11.5429	14876.41	7.66640	46.53	0.1535
12.6427	6300.17	7.00184	19.70	0.1279
13.1308	2414.14	6.74268	7.55	0.1023
14.1183	1574.10	6.27319	4.92	0.1791
16.4155	19163.12	5.40012	59.93	0.1279
17.7458	27737.59	4.99819	86.75	0.1279
19.4192	31974.66	4.57111	100.00	0.1791
20.1543	10425.21	4.40602	32.60	0.1279
21.005	9369.88	4.22944	29.30	0.2047
21.6194	1944.23	4.11063	6.08	0.1535
22.467	4713.47	3.95742	14.74	0.1535
23.504	21087.49	3.78512	65.95	0.1535
24.2518	16392.94	3.67007	51.27	0.1535
25.8025	376.78	3.45292	1.18	0.307
26.8178	5847.34	3.32445	18.29	0.1535
27.2845	4352.62	3.26864	13.61	0.1535
27.776	3946.02	3.21191	12.34	0.1791
30.0667	1076.11	2.97222	3.37	0.2047
30.4655	1737.22	2.93421	5.43	0.1535
31.4076	1026.87	2.84832	3.21	0.2047
31.7982	1767.25	2.81421	5.53	0.1535
32.4312	627.15	2.76072	1.96	0.2047
33.4824	4376.08	2.67641	13.69	0.1535
34.6467	3942.97	2.58909	12.33	0.2303
35.741	1951.45	2.51229	6.10	0.2047
36.2313	4380.71	2.47940	13.70	0.1535
36.8805	1854.00	2.43724	5.80	0.1535
38.396	2340.42	2.34446	7.32	0.2303
39.7905	3308.04	2.26545	10.35	0.1535
40.2918	1795.44	2.23842	5.62	0.1791
40.9526	2795.84	2.20381	8.74	0.2303
42.1967	1031.92	2.14167	3.23	0.2303
43	1237.55	2.09872	3.87	0.2047
44.2423	524.64	2.04728	1.64	0.2558
45.5364	336.51	1.99206	1.05	0.4093
46.16	366.50	1.96659	1.15	0.2047
46.9959	131.67	1.93355	0.41	0.307
48.3846	664.94	1.88125	2.08	0.307
50.0419	1313.78	1.82276	4.11	0.2047
51.9236	556.95	1.76105	1.74	0.2558
53.9363	556.69	1.69999	1.74	0.3582
55.781	1203.37	1.64806	3.76	0.1279
56.7164	137.94	1.62309	0.43	0.4093

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

olur. Burada  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  ifadesi sabit olduğu için, A ile ifade edersek,

$$\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2) \quad (8.3)$$

formülünü elde ederiz.  $(h^2 + k^2 + l^2)$  terimi için bazı değerler birim kübik hücresi basit, yüzey merkezli ve cisim merkezli olan üç durum için Çizelge.8.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 8.2.** Kübik sistem için  $(h^2 + k^2 + l^2)$ 'nin alabileceği değerler.

Basit Kübik	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	19
Cisim Merkezli Kübik	2		4		6		8		10		12		14		16		18
Yüzey Merkezli Kübik		3	4				8			11	12				16		19
Yasak Numaralar							7							15			

$\sin^2\theta$  değerleri gözlenirse 1:2:3:4:5:6:8... oranlarda olduğu bulunur. Bu durumda hücrenin primitif kübik olduğu oldukça belirgindir. Genel faktör A bulunduğunda, buradan hücre sabiti a hesaplanabilir.  $(h^2 + k^2 + l^2)$  terimi 7, 15, ... değerlerine asla sahip olmaz. Çünkü bu sayılar üç tamsayının karelerinin toplamı değildir.

Yüzey merkezli kübik hücre kolayca tanımlanabilir. Örneğin, ilk iki pik genellikle A faktörü ise ve A'ya tüm gözlenen  $\sin^2\theta$  değerleri bölüldüğünde 1, 2, 3, 4, 8, 12, 16... sayıları bulunursa, simetrisinin yüzey merkezli kübik olduğu oldukça kesindir. Cisim merkezli kübik hücre de bir benzer yolla tanımlanabilir; oranlar 2:4:6:8... olur (D'Eye, 1960; Bakır, 2007).

Çizelge 8.2 incelendiğinde  $(h^2 + k^2 + l^2)$  değerini karşılayabilecek sayı değerleri bazı örgüler için bulunmaz. Örneğin cisim merkezli kübik yapı için  $(h^2 + k^2 + l^2) = 1$  olması imkânsızdır. Çünkü  $(h^2 + k^2 + l^2)$ 'nin 1 değerini alabilmesi için  $hkl$  nin ya (100), (010) ya da (001) değerlerinden birini alabilmesi gereklidir. Ancak cisim merkezli kübik yapı için, bu yüzeylerden meydana gelen yansımalar yapıcı girişim meydana getiremezler. Böylece kırınım deseninde de bu indislere sahip yüzeylerin bulunması beklenemez (Cullity, 1996).

Yapının kübik olup olmadığını anlamak ve birim hücre parametresini tespit etmek için öncelikle Çizelge 8.1. Cu-3AP-Ni için toz kırınım deseni verilerinden yararlanılır. Burada  $\sin^2\theta$  değerleri Çizelge 8.2. de verilen sayılara bölünerek Çizelge 8.3. oluşturulmuştur. (8.3) ifadesine göre oluşturduğumuz tablo aslında A değerleri tablosudur. Bu tablo üzerinde sütunlar arasında eğer ortak bir A değeri bulabilirsek Cu-3AP-Ni için kübik yapıya sahip olup olmadığını anlayabiliriz. Kübik yapıya sahipse  $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  ifadesinde  $\lambda$ 'yı bildiğimize göre a birim hücre parametresini bulmuş oluruz (Smith ve Snyder, 1979). Ancak kübik test Çizelgesi 8.3. incelendiğinde böyle ortak bir A değerini göremediğimiz için numunelerin kübik kristal yapıya sahip olmadığı sonucunu çıkarırız.

### 8.1.2. Tetragonal test

Tetragonal sistem için düzlemler arası uzaklık,

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (8.4)$$

şeklinde verilmiştir (Smith ve Snyder, 1979; Baktır, 2007). Bu ifadeyi Bragg kanununda yerine koyarsak,

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} (l^2) \quad (8.5)$$

$\frac{\lambda^2}{4a^2} = A$  ve  $\frac{\lambda^2}{4c^2} = C$  olarak tanımlanırsa (8.5)

$$\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad (8.6)$$

olur. Numunenin tetragonal sistemde olup olmadığını anlamak için yapılacak işlem  $h, k$  ve  $l$ 'nin tamsayı değerleriyle gözlenen  $\sin^2\theta$  değerlerini kullanarak A ve C değerlerini bulmaktır.  $l$ 'nin sıfır olduğu  $hk0$  düzlemleri için yukarıdaki (8.6) eşitliği,

$$\sin^2\theta_{hk0} = A(h^2 + k^2) \quad (8.7)$$

ifadesine indirgenir. Böylece;

$$q_1 = \sin^2\theta_{100} = A$$

$$q_2 = \sin^2\theta_{110} = 2A$$

Çizelge 8.3. Cu-3AP-Ni için kübik test tablosu.

plk	2θ	θ	sinθ	sin²θ	sin³θ	sin⁴θ	sin⁵θ	sin⁶θ	sin⁷θ	sin⁸θ	sin⁹θ	sin¹⁰θ	sin¹¹θ	sin¹²θ	sin¹³θ	sin¹⁴θ	sin¹⁵θ	sin¹⁶θ	sin¹⁷θ	sin¹⁸θ
1	11.5429	5.77145	0.100561	0.010111	0.005055	0.00337	0.002528	0.002022	0.001685	0.001264	0.001123	0.001011	0.000919	0.000843	0.000778	0.000722	0.000663	0.000595	0.000562	0.000562
2	12.6427	6.32135	0.110105	0.012172	0.006086	0.004057	0.003043	0.002434	0.002029	0.001522	0.001352	0.001217	0.001107	0.001014	0.000936	0.000869	0.000761	0.000716	0.000676	0.000676
3	13.1308	6.5654	0.114337	0.01313	0.006565	0.004377	0.003282	0.002626	0.002188	0.001641	0.001459	0.001313	0.001194	0.001094	0.00101	0.000938	0.000821	0.000772	0.000729	0.000729
4	14.1183	7.05915	0.122894	0.015179	0.007589	0.005306	0.003795	0.003036	0.00253	0.001897	0.001687	0.001518	0.001365	0.001265	0.001168	0.001084	0.000949	0.000893	0.000843	0.000843
5	16.4155	8.20775	0.142763	0.02052	0.01026	0.006584	0.00513	0.004104	0.00342	0.002565	0.002228	0.002052	0.001865	0.001711	0.001578	0.001466	0.001282	0.001207	0.00114	0.00114
6	17.4758	8.7729	0.154243	0.02398	0.01199	0.007993	0.005995	0.004796	0.003997	0.002997	0.002664	0.002398	0.00218	0.001998	0.001845	0.001713	0.001499	0.001411	0.001332	0.001332
7	19.4192	9.7096	0.168655	0.028714	0.014357	0.009571	0.007179	0.005743	0.004786	0.003589	0.00319	0.002871	0.00261	0.002393	0.002209	0.002051	0.001795	0.001689	0.001595	0.001595
8	20.1543	10.07715	0.174974	0.030929	0.015464	0.01031	0.007732	0.006186	0.005155	0.003866	0.003437	0.003093	0.002812	0.002577	0.002379	0.002209	0.001933	0.001819	0.001718	0.001718
9	21.005	10.5025	0.182278	0.033594	0.016797	0.011198	0.008398	0.006719	0.005599	0.004199	0.003733	0.003359	0.003054	0.002799	0.002584	0.0024	0.0021	0.001976	0.001866	0.001866
10	21.6194	10.8097	0.187548	0.035587	0.017793	0.011862	0.008897	0.007117	0.005931	0.004448	0.003954	0.003559	0.003235	0.002966	0.002737	0.002542	0.002224	0.002093	0.001977	0.001977
11	22.467	11.2335	0.194808	0.038431	0.019215	0.01281	0.009608	0.007686	0.006405	0.004804	0.00427	0.003843	0.003494	0.003203	0.002956	0.002745	0.002402	0.002261	0.002135	0.002135
12	23.504	11.752	0.203676	0.042058	0.021029	0.014019	0.010515	0.008412	0.00701	0.005257	0.004673	0.004206	0.003823	0.003505	0.003235	0.003004	0.002629	0.002474	0.002337	0.002337
13	24.2518	12.1259	0.210061	0.044775	0.022388	0.014925	0.011194	0.008955	0.007463	0.005597	0.004975	0.004478	0.00407	0.003731	0.003444	0.003198	0.002798	0.002634	0.002488	0.002488
14	25.8025	12.90125	0.223271	0.050679	0.02534	0.016893	0.01267	0.010136	0.008447	0.006335	0.005631	0.005068	0.004607	0.004223	0.003898	0.00362	0.003167	0.002981	0.002816	0.002816
15	26.8178	13.4089	0.231899	0.054742	0.027371	0.018247	0.013686	0.010948	0.009124	0.006843	0.006082	0.005474	0.004977	0.004562	0.004211	0.00391	0.003421	0.00322	0.003041	0.003041
16	27.2845	13.64225	0.235859	0.056662	0.028331	0.018887	0.014166	0.011332	0.009444	0.007083	0.006296	0.005666	0.005151	0.004722	0.004359	0.004047	0.003541	0.003333	0.003148	0.003148
17	27.776	13.888	0.240025	0.05872	0.02936	0.019573	0.01468	0.011744	0.009787	0.00734	0.006524	0.005872	0.005338	0.004893	0.004517	0.004194	0.00367	0.003454	0.003262	0.003262
18	30.0667	15.03335	0.259381	0.06879	0.034395	0.02293	0.017197	0.013758	0.011465	0.008828	0.007843	0.007062	0.006254	0.005732	0.005292	0.004914	0.004299	0.004046	0.003822	0.003822
19	30.4655	15.23275	0.262741	0.070624	0.035312	0.023541	0.017656	0.014125	0.011771	0.008828	0.007843	0.007062	0.006254	0.005732	0.005292	0.004914	0.004299	0.004046	0.003822	0.003822
20	31.4076	15.7038	0.270664	0.075051	0.037525	0.025017	0.018763	0.01501	0.012508	0.009381	0.008339	0.007505	0.006823	0.006254	0.005773	0.005361	0.004691	0.004415	0.004169	0.004169
21	31.7982	15.8991	0.273944	0.076926	0.038463	0.025642	0.019231	0.015385	0.012821	0.009616	0.008547	0.007693	0.006993	0.00641	0.005917	0.005495	0.004808	0.004525	0.004274	0.004274
22	32.4312	16.2156	0.279253	0.080012	0.040006	0.026671	0.020003	0.016002	0.013335	0.010002	0.00889	0.008001	0.007274	0.006668	0.006155	0.005715	0.005001	0.004707	0.004445	0.004445
23	33.4824	16.7412	0.288049	0.085271	0.042635	0.028424	0.021318	0.017054	0.014212	0.010659	0.009475	0.008527	0.007752	0.007106	0.006559	0.006091	0.005329	0.005016	0.004737	0.004737
24	34.6467	17.32335	0.297764	0.091288	0.045644	0.030429	0.022822	0.018258	0.015215	0.011411	0.010143	0.009129	0.008299	0.007607	0.007022	0.006521	0.005705	0.00537	0.005072	0.005072
25	35.741	17.8705	0.306867	0.097128	0.048564	0.032376	0.024282	0.019426	0.016188	0.012141	0.010792	0.009713	0.00883	0.008094	0.007471	0.006938	0.00607	0.005713	0.005396	0.005396
26	36.2313	18.11565	0.310936	0.099802	0.049901	0.033267	0.02495	0.01996	0.016634	0.012475	0.011089	0.00998	0.009073	0.008317	0.007677	0.007129	0.006238	0.005871	0.005545	0.005545
27	36.8805	18.44025	0.316316	0.103398	0.051699	0.034466	0.025849	0.02068	0.017233	0.012925	0.011489	0.01034	0.0094	0.008616	0.007954	0.007386	0.006462	0.006082	0.005744	0.005744
28	38.396	19.198	0.328834	0.112035	0.056018	0.037345	0.028009	0.022407	0.018673	0.014004	0.012448	0.011204	0.010185	0.009336	0.008618	0.008003	0.007002	0.00659	0.006224	0.006224
29	39.7905	19.89525	0.340302	0.120282	0.060141	0.040094	0.030071	0.024056	0.020047	0.015035	0.013365	0.012028	0.010935	0.010024	0.009252	0.008592	0.007518	0.007075	0.006682	0.006682
30	40.2918	20.1459	0.344412	0.123316	0.061658	0.041105	0.030829	0.024663	0.020553	0.015415	0.013702	0.012332	0.011211	0.010276	0.009486	0.008808	0.007707	0.007254	0.006851	0.006851
31	40.9526	20.4763	0.34982	0.127373	0.063686	0.042458	0.031843	0.025475	0.021229	0.015922	0.014153	0.012737	0.011579	0.010614	0.009798	0.009098	0.007961	0.007493	0.007076	0.007076
32	41.1967	20.59835	0.35997	0.135182	0.067591	0.045061	0.033796	0.027036	0.02253	0.016898	0.01502	0.013518	0.012289	0.011265	0.010399	0.009656	0.008449	0.007952	0.00751	0.00751
33	43.103	21.5515	0.367337	0.141013	0.070507	0.047004	0.035233	0.028203	0.023502	0.017627	0.015668	0.014101	0.012819	0.011751	0.010847	0.010072	0.008813	0.008295	0.007834	0.007834
34	44.2423	22.12115	0.376566	0.148512	0.074256	0.049504	0.037128	0.029702	0.024752	0.018564	0.016501	0.014851	0.013501	0.012376	0.011424	0.010608	0.009282	0.008736	0.008251	0.008251
35	45.5364	22.7682	0.387004	0.157255	0.078628	0.052418	0.039314	0.031451	0.026209	0.019657	0.017473	0.015726	0.014296	0.013105	0.012097	0.011233	0.009828	0.00925	0.008736	0.008736
36	46.1	23.08	0.392016	0.161554	0.080777	0.053851	0.040389	0.032311	0.026926	0.020194	0.01795	0.016155	0.014687	0.013463	0.012427	0.01154	0.010097	0.009503	0.008975	0.008975
37	46.9959	23.49795	0.398716	0.167404	0.083702	0.055801	0.041851	0.033481	0.027901	0.020925	0.0186	0.01674	0.015219	0.01395	0.012877	0.011957	0.010463	0.009847	0.0093	0.0093
38	48.3846	24.1923	0.4098	0.17734	0.08867	0.059113	0.044335	0.035468	0.029557	0.022167	0.019704	0.017734	0.016122	0.014778	0.013642	0.012667	0.011084	0.010432	0.009852	0.009852
39	50.0419	25.02095	0.42295	0.189551	0.094776	0.063184	0.047388	0.03791	0.031592	0.023694	0.021061	0.018955	0.017232	0.015796	0.014581	0.013539	0.011847	0.01115	0.010531	0.010531
40	51.9236	25.9618	0.437772	0.203877	0.101939	0.067959	0.050969	0.040775	0.03398	0.025485	0.022653	0.020388	0.018534	0.01699	0.015683	0.014563	0.012742	0.011993	0.011327	0.011327
41	53.9363	26.96815	0.453495	0.219735	0.109867	0.073245	0.054934	0.043947	0.036622	0.027467	0.024415	0.021973	0.019976	0.018311	0.016903	0.015695	0.013733	0.012926	0.012207	0.012207
42	55.781	27.8905	0.467783	0.234745	0.117372	0.078248	0.058686	0.046594	0.039124	0.029343	0.026083	0.023474	0.021304	0.019562	0.018057	0.016767	0.014672	0.013809	0.013041	0.013041
43	56.7164	28.3582	0.474982	0.242527	0.121263	0.080842	0.060632	0.048505	0.040421	0.030316	0.026947	0.024253	0.022048	0.020211	0.018656	0.017323	0.015158	0.014266	0.013474	0.013474

$$\begin{aligned}
q_3 &= \sin^2\theta_{200} = 3A & q_4 &= \sin^2\theta_{210} = 5A \\
q_5 &= \sin^2\theta_{220} = 4A & q_6 &= \sin^2\theta_{300} = 9A \\
q_7 &= \sin^2\theta_{310} = 10A & q_8 &= \sin^2\theta_{320} = 13A
\end{aligned}$$

bu ifadelerden  $\sin^2\theta$  değer çiftleri arasında iki oranında tekrar eden bir sayı olduğu görülür.

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{q_3}{q_2} = \frac{q_5}{q_3} = \frac{q_7}{q_4} = 2 \text{ oranı değişiklikler dışında kübik veya tetragonal sistemlerden}$$

başka herhangi bir sistemde olmayabilir. Burada  $hk0$  düzlemlerinden meydana gelen yansımalar için  $q$  değerleri arasında, belli oranların olduğunu görmektedir. Kırınım deseni verilerinden yararlanarak,  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerlerinin birbirlerine oranlarından oluşan bir tablo hazırlanabilir. Eğer, bu tabloda tamsayı değerleri bulabilirse sistemin tetragonal olduğunu düşünebilir. Tetragonal testte iki çizgi  $\frac{q_2}{q_1} = 2$  oranına sahipse, bu çizgilerin  $q_1 = 100$  ve  $q_2 = 110$  veya  $q_1 = 110$  ve  $q_2 = 200$  varsayımı ile indisleme işleminin yapılması mümkündür.  $q_1$  için 100 düzlemi olduğu ilk varsayımdır ve A hesaplanır. Eğer ki hesaplanan  $\sin^2\theta_{hk0} = A(h^2 + k^2)$  yansımaları difraksiyon deseni üzerinde bulunursa, bu tahminin doğru olma ihtimali yüksektir. Bunun böyle olacağı varsayıldığında difraksiyon deseni üzerinde kalan diğer yansımalar indislenerek C bulunmalıdır. C için değer bulunamadığı zaman veya belirli çizgiler indislenemediği zaman A için yapılan ilk tahminin yanlış olduğu ve  $q_1 = 110$  düzleminde olmadığı olasıdır.  $q_1 = 110$  düzleminde olduğu ikinci adımda varsayılırsa, A yeniden hesaplanır ve C'yi hesaplamak için daha fazla girişimde bulunulur (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Baktır, 2007).

Cu-3AP-Ni için kırınım deseninde  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerleri arasındaki oranlar Çizelge 8.4'de verilmiştir. Tabloya bakıldığı zaman kırınım desenleri arasında belli bazı oranların olmadığı görülmektedir. Cu-3AP-Ni'nin tetragonal yapıya sahip olmadığı sonucuna ulaşılır.

### 8.1.3. Hekzagonal test

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8.8)$$

ifadesiyle verilir. Bragg kanununda yerine konulursa,

$$2d\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (8.9)$$

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (8.10)$$

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (8.11)$$

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (8.12)$$

olur. Burada  $\frac{\lambda^2}{3a^2} = A$  ve  $\frac{\lambda^2}{4c^2} = C$  olarak alır ve (8.12) ifadesinde yerine konulursa;

$$\sin^2\theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (8.13)$$

eşitliği elde edilir. Bu ifadeyi bir numunenin toz kırınım desenine uygulayarak o numunenin hekzagonal yapıya sahip olup olmadığını anlayabiliriz.

(8.13) eşitliğinde eğer  $l$  indisi sıfır seçilirse,

$$\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2) \quad (8.14)$$

olur. Yüzeylerden meydana gelen yansımalar için  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerleri şöyle olur:

$$q_1 = \sin^2\theta_{100} = A$$

$$q_5 = \sin^2\theta_{300} = 9A$$

$$q_2 = \sin^2\theta_{110} = 3A$$

$$q_6 = \sin^2\theta_{220} = 12A$$

$$q_3 = \sin^2\theta_{200} = 4A$$

$$q_7 = \sin^2\theta_{310} = 13A$$

$$q_4 = \sin^2\theta_{210} = 7A$$

$$q_8 = \sin^2\theta_{400} = 16A$$

Burada üç oranı tekrar eden sayı olarak görünür:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{q_5}{q_2} = \frac{q_6}{q_3} = 3$$

Bu oran başka herhangi bir sistem için bir ihtimal dışında oluşmaz. Pikler arasında üç oranı mevcut ise, simetrisinin hekzagonal olduğu oldukça açıktır. Maddenin hekzagonal olup olmadığı denemeye karar verildiğinde, her yansıma için indisleme yaparak  $A$  ve  $C$  değerlerini

bulmak bir sonraki adımdır.  $\frac{q_2}{q_1} = 3$  oranında iseler,  $q_1$  ve  $q_2$  piklerinin 100 ve 110 düzlemleri veya 110 ve 300 düzlemlerinde olduğu varsayılabilir. İlk düşünce  $q_1$  pikinin 100 düzlemi olabilmesidir.  $A$  değeri ve  $\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2)$  değerleri hesaplanabilir, bazen bu değerlerin hiçbiri difraksiyon deseni üzerinde bulunmaz, böyle olduğunda tetragonal sistem için tanımlanan benzer yöntemle  $C$  belirlenecektir. Bu amaç için  $A, 3A, 4A...$  değerleri gözlenen her  $\sin^2\theta$  değerinden çıkarılır ve  $C$  sabit değeri, tablonun her kolonunda aranır. Eğer bir sabit değer görülemezse veya bazı çizgiler  $A$  ve  $C$  için bulunan değer kullanılarak indislenemezse, o zaman  $A$  için yapılan ilk tahmin yanlıştır ve  $q_1$  yansıması 100 düzlemine karşılık gelmez. Bu durumda ikinci tahmin 110 düzlemi varsayılırsa, daha fazla girişimde bulunarak,  $C$  bulunur. Bu yöntem tüm piklerin başarılı bir şekilde indislenmesine kadar devam eder (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Baktır, 2007).

Cu-3AP-Ni için yapılan oran tablosuna (Çizelge 8.4) bakıldığında ise bu oranlardan hiçbirinin eşleşmediği görülür. Cu-3AP-Ni 'nin hekzagonal yapıya sahip olmadığı sonucuna ulaşılır.

#### 8.1.4. Rhombohedral (Trigonal) test

Trigonal kristal sisteminde, birim hücre eksenleri  $a = b = c$  şeklindedir. Ancak bu üç eksen arasındaki açılar doksan dereceden farklıdır. Trigonal sistem için düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)} \quad (8.15)$$

eşitliğiyle verilir.

Trigonal Miller indisleri ve hekzagonal indisler arasındaki ilişkiler,

$$3p = h - k + l, \quad 3q = h + 2k + l, \quad 3r = 2h - k + l \quad (8.16)$$

ve trigonal hücre sabitleri ve hekzagonal hücre sabitleri arasında,

$$a_R^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9}; \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

bağıntıları mevcuttur (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Baktır, 2007).







$$\sin^2\theta_{pqr} = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{\cos^2\frac{\alpha}{2}}{a^2 \sin^2\frac{\alpha}{2} \sin^2\frac{3\alpha}{2}} \right] \cdot \left\{ (p^2 + q^2 + r^2) - \left[ \left(1 - \tan^2\frac{\alpha}{2}\right) (pq + qr + pr) \right] \right\} \quad (8.17)$$

ifadesi elde edilir.

Yapılan işlemler sonucu Cu-3AP-Ni için hekzagonal yapıya uyan bir orana rastlanamamıştır. Buna göre sistem rhombohedral yapıya uygun olmadığı görülmektedir.

### 8.1.5. Ortorombik test

Ortorombik sistemde düzlemler arası uzaklık,

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (8.18)$$

diğer yandan, Bragg eşitliği (8.19) formunda yazılabilir.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \quad (8.19)$$

(8.18) ve (8.19) eşitlikleri kareleri alınıp birleştirilirse aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned} \frac{4\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2} &= \frac{1}{d_{hkl}^2} \leftrightarrow \sin^2\theta_{hkl} = h^2 \frac{\lambda^2}{4a^2} + k^2 \frac{\lambda^2}{4b^2} + l^2 \frac{\lambda^2}{4c^2} \\ &= h^2 A + k^2 B + l^2 C \end{aligned} \quad (8.20)$$

burada,

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

(8.20) ifadesinden yararlanarak  $\sin^2\theta$  değerleri için indisleme yardımcı olacak bazı ifadeler yazılabilir.

$$\sin^2\theta_{h00} = h^2 A$$

$$\sin^2\theta_{0k0} = k^2 B$$

Bu ifadeyle birlikte;

$$\sin^2\theta_{h00} + \sin^2\theta_{0k0} = h^2 A + k^2 B \quad (8.21)$$

(8.21) eşitliği aşağıdaki ifadeyle tam olarak aynı değerdir.

$$\sin^2\theta_{hko} = h^2A + k^2B \quad (8.22)$$

sonuç olarak, yukarıdaki ifadeleri takiben ilişkiler aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left. \begin{aligned} \sin^2\theta_{h_1k_10} &= \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{0k_10} \\ \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} &= \sin^2\theta_{00l_1} + \sin^2\theta_{h_1k_10} \\ \sin^2\theta_{h_10l_1} &= \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{00l_1} \end{aligned} \right\} \quad (8.23)$$

ifadelerin farkları alınarak, örneğin,

$$\left. \begin{aligned} \sin^2\theta_{0k_10} &= \sin^2\theta_{h_1k_10} - \sin^2\theta_{h_100} \\ \sin^2\theta_{00l_1} &= \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} - \sin^2\theta_{h_1k_10} \\ \sin^2\theta_{00l_1} &= \sin^2\theta_{h_10l_1} - \sin^2\theta_{h_100} \end{aligned} \right\} \quad (8.24)$$

Burada eğer bu değerleri belirleyebilirsek  $A, B$  ve  $C$ 'yi dolayısıyla birim hücre parametrelerini bulmuş oluruz.  $h, k$  ve  $l$  değerlerini değiştirerek yukarıdaki bu ifadeleri çoğaltmak mümkündür (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Baktır, 2007). Toz kırınım desenindeki verilerden ve yukarıdaki denklemlerden yararlanılarak olabilecek tüm farklar bir tablo haline getirilmiştir. Bu farkların içerisinde mutlaka (8.23) bağıntısına göre  $\sin^2\theta_{100}$ ,  $\sin^2\theta_{010}$ ,  $\sin^2\theta_{001}$  değerleri oluşacaktır. Bu kuralları göz önünde bulundurarak işlemleri Cu-3AP-Ni için uygulayalım. İlk önce verilerimizi kullanarak fark tablosu Çizelge 8.5'i oluşturalım.

Çizelge 8.5. Cu-3AP-Ni için fark tablosu.

PKI	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	
	2th	Sin <sup>2</sup> θ <sub>hkl</sub>	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AT	
1	11.5429	0.0101124																							
2	12.6427	0.0121272	0.00206																						
3	13.1308	0.01313	0.003018	0.0009579																					
4	14.1183	0.015179	0.005067	0.0030069	0.002049																				
5	16.4155	0.0205198	0.010407	0.0083477	0.0073898	0.0053408																			
6	17.7458	0.0239797	0.013867	0.0118077	0.0108497	0.0088007	0.00346																		
7	19.4192	0.0287143	0.018602	0.0165422	0.0155843	0.0135353	0.008194	0.004735																	
8	20.1543	0.0309286	0.020816	0.0187566	0.0177986	0.0157497	0.010409	0.006949	0.002214																
9	21.005	0.0335937	0.023481	0.0214217	0.0204637	0.0184148	0.013074	0.009614	0.004879	0.002665															
10	21.6194	0.0355869	0.025474	0.0234149	0.0224569	0.0204079	0.015067	0.011807	0.006873	0.004658	0.001993														
11	22.467	0.0384307	0.028318	0.0262586	0.0253007	0.0232517	0.017911	0.014451	0.009716	0.007502	0.004837	0.002844													
12	23.504	0.0420582	0.031946	0.0298861	0.0289282	0.0268792	0.021538	0.018078	0.013344	0.01113	0.008464	0.006471	0.003627												
13	24.2518	0.0447752	0.034663	0.0326031	0.0316452	0.0295962	0.024255	0.020795	0.016061	0.013847	0.011181	0.009188	0.006345	0.002717											
14	25.8025	0.0506795	0.040567	0.0385074	0.0375455	0.0355005	0.03016	0.0267	0.021965	0.019751	0.017086	0.015093	0.012249	0.008621	0.005904										
15	26.8178	0.0547424	0.04463	0.0425704	0.0416124	0.0395634	0.034223	0.030763	0.026028	0.023814	0.021149	0.019155	0.016312	0.012684	0.009967	0.004063									
16	27.2845	0.0566623	0.04655	0.0444902	0.0435323	0.0414833	0.036143	0.032683	0.027948	0.025734	0.023069	0.021075	0.018232	0.014604	0.011887	0.005983	0.00192								
17	27.776	0.0587198	0.048607	0.0465477	0.0455898	0.0435408	0.0382	0.03474	0.030005	0.027791	0.025126	0.023133	0.020289	0.016662	0.013945	0.00804	0.003977	0.00206							
18	30.0667	0.0687897	0.056877	0.0566176	0.0556597	0.0536107	0.04827	0.04481	0.040075	0.037861	0.035196	0.033203	0.030359	0.026732	0.024014	0.01811	0.014047	0.010107							
19	30.4655	0.0706236	0.060511	0.0584515	0.0574936	0.0554446	0.050104	0.046644	0.041909	0.039695	0.03703	0.035037	0.032193	0.028565	0.025848	0.019944	0.015881	0.01396	0.011904	0.001834					
20	31.4076	0.0750509	0.064938	0.0629788	0.0619209	0.0598719	0.054531	0.051071	0.046337	0.044122	0.041457	0.039464	0.03662	0.032993	0.030276	0.024371	0.020308	0.01839	0.016331	0.006261	0.004427				
21	31.7982	0.0769255	0.066813	0.0647535	0.0637955	0.0617466	0.056406	0.052946	0.048211	0.045997	0.043332	0.041339	0.038495	0.034867	0.03215	0.026246	0.022183	0.02026	0.018206	0.008136	0.006902	0.004961			
22	32.4312	0.0800122	0.0699	0.0679402	0.0669822	0.0649332	0.059592	0.056032	0.051298	0.049084	0.046418	0.044425	0.041582	0.037954	0.035237	0.029333	0.02527	0.02335	0.021292	0.011223	0.009389	0.004961	0.003087		
23	33.4824	0.0852708	0.075158	0.0736987	0.0721408	0.0705918	0.064751	0.061291	0.056557	0.054342	0.051677	0.049684	0.04684	0.043213	0.040496	0.034591	0.030528	0.02861	0.026551	0.016481	0.014647	0.01022	0.008345		
24	34.6467	0.0912879	0.081176	0.0791159	0.078158	0.076109	0.070768	0.067308	0.062574	0.060359	0.057694	0.055701	0.052857	0.04923	0.046513	0.040608	0.036546	0.03463	0.032568	0.022498	0.020664	0.016237	0.014362		
25	35.741	0.0971277	0.087015	0.0849556	0.0839977	0.0819487	0.076608	0.073148	0.068413	0.066199	0.063534	0.061541	0.058697	0.05507	0.052352	0.046448	0.042385	0.04047	0.038408	0.028338	0.026504	0.022077	0.020202		
26	36.2313	0.0998019	0.089670	0.0876209	0.0866719	0.0846229	0.079282	0.075822	0.071088	0.068873	0.066208	0.064215	0.061371	0.057744	0.055027	0.049122	0.04506	0.04314	0.041082	0.031012	0.029178	0.024751	0.022876		
27	36.8805	0.1033978	0.093285	0.0912258	0.0902678	0.0882188	0.082878	0.079418	0.074684	0.072469	0.069804	0.067811	0.064967	0.06134	0.058623	0.052718	0.048655	0.04674	0.044678	0.034608	0.032774	0.028347	0.026472		
28	38.396	0.1120351	0.101923	0.099863	0.0989051	0.0968561	0.091515	0.088055	0.083321	0.081106	0.078441	0.076465	0.073604	0.069977	0.06726	0.061356	0.057293	0.05537	0.053315	0.043245	0.041411	0.036984	0.03511		
29	39.7905	0.120282	0.11017	0.10811	0.107152	0.105103	0.099762	0.096302	0.091568	0.089353	0.086688	0.084695	0.081851	0.078224	0.075507	0.069603	0.06554	0.06362	0.061562	0.051492	0.049658	0.045231	0.043356		
30	40.2918	0.1232165	0.113204	0.1114444	0.1101865	0.1081375	0.102797	0.099337	0.094602	0.092388	0.089723	0.08773	0.084886	0.081258	0.078541	0.072637	0.068574	0.06665	0.064597	0.054527	0.052693	0.048266	0.046391		
31	40.9526	0.1273727	0.11726	0.1152006	0.1142427	0.1121937	0.106853	0.103393	0.098658	0.096444	0.093779	0.091786	0.088942	0.085315	0.082598	0.076693	0.07263	0.07071	0.068653	0.058583	0.056749	0.052322	0.050447		
32	42.1967	0.1351824	0.12507	0.1230103	0.1220524	0.1200034	0.114663	0.111203	0.106468	0.104254	0.101589	0.099595	0.096752	0.093124	0.090407	0.084503	0.08044	0.07852	0.076463	0.066393	0.064559	0.060131	0.058257		
33	43.103	0.1410132	0.130901	0.1288412	0.1278832	0.1258342	0.120493	0.117033	0.112299	0.110085	0.107419	0.105425	0.102583	0.098955	0.096238	0.090334	0.086271	0.08435	0.082293	0.072224	0.07039	0.065962	0.064088		
34	44.2423	0.1485117	0.138399	0.1363396	0.1353817	0.1333277	0.127992	0.124532	0.119797	0.117583	0.114918	0.112925	0.110081	0.106454	0.103736	0.097832	0.093769	0.09185	0.089792	0.079722	0.077888	0.073461	0.071586		
35	45.3364	0.1572555	0.147143	0.1450834	0.1441255	0.1420765	0.136736	0.133276	0.128541	0.126327	0.123662	0.121669	0.118825	0.115197	0.11248	0.106576	0.102513	0.10059	0.098536	0.088466	0.086632	0.082205	0.08033		
36	46.16	0.1615544	0.151442	0.1493824	0.1484244	0.1463754	0.141035	0.137575	0.13284	0.130626	0.127961	0.125968	0.123124	0.119496	0.116779	0.110875	0.106812	0.10489	0.102835	0.092765	0.090931	0.086504	0.084629		
37	46.9959	0.1674037	0.157291	0.1552317	0.1542737	0.1522247	0.146884	0.143424	0.138689	0.136475	0.13381	0.131817	0.128973	0.125346	0.122629	0.116724	0.112661	0.11074	0.108684	0.098614	0.09678	0.092353	0.090478		
38	48.3846	0.177397	0.167227	0.1651676	0.1642097	0.1621607	0.15682	0.15336	0.148625	0.146415	0.143764	0.141753	0.138909	0.135282	0.132565	0.12666	0.122597	0.12068	0.11862	0.10855	0.106716	0.102289	0.100414		
39	50.0419	0.1895513	0.179439	0.1773792	0.1764213	0.1743723	0.169031	0.165572	0.160837	0.158623	0.155908	0.153964	0.151121	0.147493	0.144776	0.138872	0.134809	0.13289	0.130832	0.120762	0.118928	0.1145	0.112626		
40	51.9236	0.1985513	0.188443	0.186383	0.185425	0.183376	0.178035	0.174576	0.169841	0.167627	0.164912	0.16289	0.160047	0.156419	0.153702	0.147798	0.143735	0.14181	0.139751	0.129681	0.127847	0.12342	0.121552		
41	53.963	0.2197347	0.209622	0.2075626	0.2066047	0.2045557	0.199215	0.195755	0.19102	0.188806	0.186141	0.184148	0.181304	0.177677	0.174959	0.169055	0.164992	0.16307	0.161015	0.150945	0.149111	0.144684	0.142809		
42	55.781	0.2347446	0.224632	0.2225725	0.2216146	0.2195656	0.214225	0.210765	0.20603	0.203816	0.201151	0.199158	0.196314	0.192686	0.189969	0.184065	0.180002	0.17808	0.176025	0.165955	0.164121	0.159694	0.157819		
43	56.7164	0.2425268	0.232414	0.2303547	0.2293968	0.2273478	0.222007	0.218547	0.213812	0.211598	0.208933	0.20694	0.204096	0.200469	0.200469	0.197552	0.191847	0.187784	0.18586	0.183807	0.173737	0.171903	0.167476	0.165601	

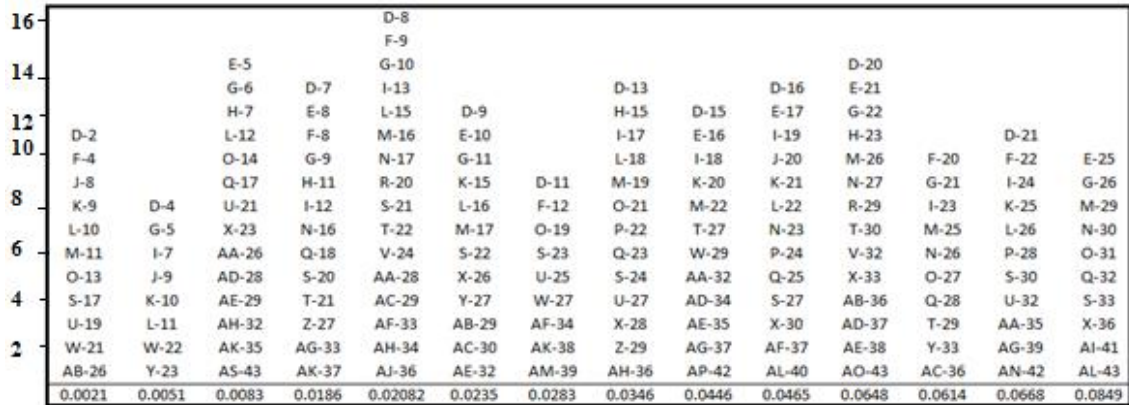
Çizelge 8.5. Cu-3AP-Ni için fark tablosu (devamı).

PKI	A	B	C	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS
	2th	Sin <sup>2</sup> θ <sub>hkl</sub>	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ										

**Çizelge 8.6.** Cu-3AP-Ni için farkların frekansı.

$\sin^2\theta_{hkl}$	Tekrar Sayısı	$\sin^2\theta_{hkl}$	Tekrar Sayısı
$0.02082 \pm 0.0005$	16	$0.0446 \pm 0.0005$	12
$0.0083 \pm 0.0005$	14	$0.0021 \pm 0.0005$	11
$0.0648 \pm 0.0005$	14	$0.0668 \pm 0.0005$	11
$0.0186 \pm 0.0005$	13	$0.0614 \pm 0.0005$	10
$0.0346 \pm 0.0005$	13	$0.0849 \pm 0.0005$	10
$0.0465 \pm 0.0005$	13	$0.0283 \pm 0.0005$	9
$0.0235 \pm 0.0005$	12	$0.0051 \pm 0.0005$	8

Farkların frekansı tablosundan (Çizelge 8.6) yararlanarak Şekil 8.2’de fark grafiği diğer grafiklerin (Lipson-Hesse) tam açıklayamamasından dolayı Zeki KARTAL’ın önerisi ile aşağıdaki gibi çizilmiştir. Bu grafikte yatay eksen Çizelge 8.6’da meydana gelen farkları, dikey eksen bu farkların Çizelge 8.6’da kaç defa tekrarlandığını göstermektedir.



**Şekil 8.2.** Cu-3AP-Ni için Kartal fark grafiği.

Çizelge 8.6 incelendiği zaman  $0,02082 \pm 0,0005$ ,  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerinin en çok tekrarlanan değer olduğu görülür.

$$\sin^2\theta_{h00} = h^2A \leftrightarrow \sin^2\theta_{100} = 0,02082$$

kabul edilirse;

$$\sin^2\theta_{200} = 4 \times \sin^2\theta_{100} = 4 \times 0,02082$$

$$= 0,08328$$

değeri ile pik bulamadık.

Bu durumda ikinci frekansı yüksek ama 0,02082 değerinden küçük olan  $\sin^2\theta_{hkl} = 0,0186$  değerini  $\sin^2\theta_{010}$  olarak seçelim.

$$\sin^2\theta_{0k0} = k^2B \leftrightarrow \sin^2\theta_{020} = 4 \times \sin^2\theta_{010} = 4 \times 0,0186$$

$$= 0,0744$$

değeri ile pik bulamadık. Bu durumda yapılan işlemlerde pikler indislenememiştir. Numunenin kristal yapı olarak ortorombik olmadığı görülmüştür.

### 8.1.6. Monoklinik test

Monoklinik sistemde düzlemler arası uzaklık,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl}{ac} \cos\beta + \frac{k^2}{b^2}\right) \sin^2\beta}} \quad (8.25)$$

olarak verilir. Bu sistemi belirlemek için  $a, b, c$  ve  $\beta$  olmak üzere dört bilinmeyen parametre vardır. Bundan dolayı yüksek simetriden sistemlere göre, monoklinik simetriden maddeleri indisleme işlemi daha zordur. Bu sistem için quadratik form bazı çizgilerin indislenmesine yardım edebilir. İki veya üç parametreyi belirlemeye yardım eden gözlenen  $\sin^2\theta$  değerlerinin listesinde aramak için belli ilişkiler kabul eder. Kalan parametreler bazı boyutlara bağlıdır.

Monoklinik sistemde  $hkl$  ve  $hk\bar{l}$  düzlemleri için eşitlikler:

$$\sin^2\theta_{hkl} = q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 - Dhl \quad (8.26)$$

$$\sin^2\theta_{hk\bar{l}} = q_{hk\bar{l}} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl \quad (8.27)$$

Burada  $A, B, C, D$  sabitlerinin denklemleri aşağıdaki gibidir;

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \qquad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \qquad (8.28)$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} \qquad D = \frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta}$$

(8.26) ve (8.27) eşitlikleri taraf tarafa çıkarılırsa,

$$q_{hk\bar{l}} - q_{hkl} = 2Dh \qquad (8.29)$$

eşitliği elde edilir.  $D = \frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta}$  denklemi numunedeki  $hkl$  ve  $hk\bar{l}$  düzlemlerinin arasındaki mesafenin sonucudur ve  $\beta$  değeri  $90^\circ$  ye yakın olduğunda küçük bir değerde olacaktır. Böylece difraksiyon deseni kübik, tetragonal, hekzagonal ve ortorombik simetri terimleri ile indislenemediği ve difraksiyon deseninin küçük açılar bölgesinde pikler yarıldığı zaman simetri büyük olasılıkla monoklinikdir (Azaroff, vd., 1958; Baktır, 2007).

Sistemantik olarak 1: 2: 3: 4: 5 vs. oranlarında tekrar eden farklılıklar için, ortorombik sistem için hazırlanan fark tablosu gibi bir tablo hazırlanmalıdır. Bu sistemantik oranları kullanarak indisler yardımı ile  $hl$  değerlerini bulmamıza ve bu değerler kullanarak (8.29)'da fark değerlerini hesaplamamıza yardımcı olacaktır. Farklı diziler bu oranlarda bulunursa,  $2D$  değerinden faydalanarak  $D$  bulunabilir. Çoğu olasılıkla  $2D$ 'nin büyüklüğü  $1k1$  ve  $1k\bar{1}$  indislerinden gelmektedir. Ancak ilk düzlem  $k = 0$  sayılmalıdır (Baktır, 2007).

$k = 0$  düzlemi için  $101$  ve  $10\bar{1}$  düzlemlerinde  $\sin^2 \theta$  değerleri ve  $D$  bilindiğinde,  $A$  ve  $C$  nin hesaplanması mümkün olacaktır. Eğer bu başarısız olursa, o zaman  $k = 1$  için uğraşılmalıdır.

$$q_{hk0} = Ah^2 + Bk^2 \qquad , \qquad q_{00l} = Cl^2 \qquad (8.30)$$

ifadeleri toplanırsa,

$$q_{hk0} + q_{00l} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \qquad (8.31)$$

elde edilir ve;

$$q_{h00} = Ah^2 \qquad , \qquad q_{0kl} = Bk^2 + Cl^2 \qquad (8.32)$$

ifadeleri toplanırrsa,

$$q_{h00} + q_{0kl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (8.33)$$

bulunmaktadır.

(8.26) ve (8.27) eşitlikleri taraf tarafa toplanırssa,

$$q_{hkl} + q_{hk\bar{l}} = 2(Ah^2 + Bk^2 + Cl^2) \quad (8.34)$$

elde edilir. Burada bir önceki işlemleri kullanırsak;

$$q_{hkl} + q_{hk\bar{l}} = 2(q_{hko} + q_{ool}) = 2(q_{h00} + q_{0kl}) \quad (8.35)$$

elde edilir ve görüldüğü gibi  $\sin^2\theta$  değerlerinin bir dizisi araştırıldığında iki  $q$  değerinin toplamı başka iki  $q$  değerinin toplamının iki katına eşittir.

Görüldüğü gibi  $hkl$  indisleri bulunduktan sonra buradan  $A$  ve  $C$  için değerler verilir ve o zaman  $D$ 'ninde (8.29) denkleminde düzenlenirse  $D = \frac{(q_{hk\bar{l}} - q_{hkl})}{2hl}$  ilişkisinden bulunur. Buradan değerlerimiz bilindiğine göre deneysel hatalar dahilinde  $B$  nin türetilmesi mümkün olacaktır. Eğer tüm çizgiler indislenemezse, o zaman belki  $B$  için alınan değer yanlış olabilir veya indisler hakkında ilk varsayım hatalıdır. Bu düzeltmeler  $hkl$  ve  $hk\bar{l}$  yansımalarının diğer değerleri kullanılarak işlem sonuca ulaşır (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Bakır, 2007).

Cu-3AP-Ni için yapılan fark tablosunda Çizelge 8.5 incelendiği zaman 0,002 fark değerinin 1,2,3,4,5 katının olduğu görülmektedir. Buna göre numunemiz monoklinik kristal sistemine sahip olabilir. (8.29) ifadesinden yararlanarak indisleme çalışalım.

$k = 0$  düzlemleri için

$$q_{10\bar{1}} - q_{101} = 2Dhl = 0,002$$

$2D = 0,002 \leftrightarrow D = 0,001$  değerine karşılık gelir.  $A$  sabitinin değeri için;

$$q_{100} = A = 0,01011 \text{ ve } q_{101} = 0,01217$$

değerleri alınırssa (8.26) denkleminde göre

$$q_{101} = A + C - D$$

$$0,01217 = 0,01011 + C - 0,001$$

$$C = 0,00306$$

bu değerle  $A$  ve  $B$  doğru olarak bulunamamıştır ve pikler indislenemediği için yaptığımız  $k = 0$  seçimi yanlıştır.

$k = 1$  düzlemleri için  $A, B, C$  sabit değerlerini bulmaya çalışalım.

$$q_{11\bar{1}} - q_{111} = 2Dh_l = 0,002$$

burada  $D$  değeri yine 0,001 olacaktır.  $\sin^2\theta_{hkl}$  fark tablosundaki ilk değer  $q_{110} = 0,01011$  kabul edilirse,

$$q_{110} = A + B = 0,01011$$

olduğunu düşünürsek;

$$q_{11\bar{1}} = A + B + C + D$$

$$0,04206 = 0,01011 + C + 0,001$$

$$C = 0,03095$$

bu değerleri kullanarak,

$$q_{120} = A + 4B$$

$$q_{121} = A + 4B + C - D$$

$$q_{121} - q_{120} = A + 4B + C - D - A - 4B$$

$$q_{121} - q_{120} = C - D$$

$$q_{121} - q_{120} = 0,03095 - 0,001$$

$$q_{121} - q_{120} = 0,02995$$



bu fark değeri Çizelge 8.5’de 12. pik ile 2. pik arasındaki fark değerinden 0,00006 hatayla bulunmaktadır. Buradan yola çıkarak,

$$q_{120} = 0,01217$$

hesapladık. Aşağıda  $q_{110}$  ve  $q_{120}$  yansımalarını kullanarak taraf tarafa çıkartıp işlemleri uygularsak  $A$  ve  $B$  değerlerini bulabiliriz.

$$q_{120} = A + 4B = 0,01217$$

$$q_{110} = A + B = 0,01011$$

$$q_{120} - q_{110} = 3B = 0,00206$$

$$B = 0,000687 \text{ bulunur.}$$

Burdan  $q_{110} = A + B$  yerine konulursa,

$$A = 0,009423 \text{ bulunur.}$$

$$A = 0,0094, \quad B = 0,000687, \quad C = 0,03095, \quad D = 0,001$$

değerlerini kullanılarak, elde edilen  $\sin^2\theta$  değerlerinin Çizelge 8.5’deki karşılıkları yanlarında verilmiştir.

$$q_{110} = A + B = 0,0094 + 0,000687 = 0,01009 \leftrightarrow 1. \text{ pik değeri}$$

$$q_{120} = A + 4B = 0,0094 + (4 \times 0,000687) = 0,01215 \leftrightarrow 2. \text{ pik değeri}$$

$$q_{130} = A + 9B = 0,0094 + (9 \times 0,000687) = 0,01558 \leftrightarrow 4. \text{ pik değeri}$$

$$q_{140} = A + 16B = 0,0094 + (16 \times 0,000687) = 0,02040 \leftrightarrow 5. \text{ pik değeri}$$

$$q_{060} = A + 36B = 36 \times 0,000687 = 0,024732 \leftrightarrow 6. \text{ pik değeri}$$

$$q_{001} = C = 0,03095 \leftrightarrow 8. \text{ pik değeri}$$

$$q_{021} = 4B + C = (4 \times 0,000687) + 0,03095 = 0,03366 \leftrightarrow 9. \text{ pik değeri}$$

$$q_{210} = 4A + B = (4 \times 0,0094) + 0,000687 = 0,03829 \leftrightarrow 11. \text{ pik değeri}$$

$$q_{11\bar{1}} = A + B + C + D = 0,0094 + 0,000687 + 0,03095 + 0,001 = 0,042037 \leftrightarrow$$

12. pik değeri

$$q_{131} = A + 9B + C - D = 0,0094 + (9 \times 0,000687) + 0,03095 - 0,001 = 0,0455 \leftrightarrow$$

13. pik değeri

$$q_{141} = A + 16B + C - D = 0,0094 + (16 \times 0,000687) + 0,03095 - 0,001 = 0,05034 \leftrightarrow$$

14. pik değeri

$$q_{250} = 4A + 25B = (4 \times 0,0094) + (25 \times 0,000687) = 0,054775 \leftrightarrow 15. pik değeri$$

$$q_{151} = A + 25B + C - D = 0,0094 + (25 \times 0,000687) + 0,03095 - 0,001 = 0,0566 \leftrightarrow$$

16. pik değeri

$$q_{15\bar{1}} = A + 25B + C + D = 0,0094 + (25 \times 0,000687) + 0,03095 + 0,001 = 0,0586 \leftrightarrow$$

17. pik değeri

$$q_{221} = 4A + 4B + C - 2D = (4 \times 0,0094) + (4 \times 0,000687) + 0,03095 - (2 \times 0,001) = 0,0672 \leftrightarrow 18. pik değeri$$

$$q_{20\bar{1}} = 4A + C - 2D = (4 \times 0,0094) + 0,03095 + (2 \times 0,001) = 0,0706 \leftrightarrow 19. pik değeri$$

$$q_{171} = A + 49B + C - D = 0,0094 + (49 \times 0,000687) + 0,03095 - 0,001 = 0,07501 \leftrightarrow$$

20. pik değeri

$$q_{23\bar{1}} = 4A + 9B + C - 2D = (4 \times 0,0094) + (9 \times 0,000687) + 0,03095 + (2 \times 0,001) = 0,07673 \leftrightarrow 21. pik değeri$$

$$q_{310} = 9A + B = (9 \times 0,0094) + 0,000687 = 0,08528 \leftrightarrow 23. pik değeri$$

$$q_{261} = 4A + 36B + C - 2D = (4 \times 0,0094) + (36 \times 0,000687) + 0,03095 - (2 \times 0,001) = 0,091282 \leftrightarrow 24. pik değeri$$

$$q_{19\bar{1}} = A + 81B + C + 2D = 0,0094 + (81 \times 0,000687) + 0,03095 + (2 \times 0,001) = 0,096997 \leftrightarrow 25. pik değeri$$

$$q_{271} = 4A + 49B + C - 2D = (4 \times 0,0094) + (49 \times 0,000687) + 0,03095 - (2 \times 0,001) = 0,1002 \leftrightarrow 26. pik değeri$$

$$q_{27\bar{1}} = 4A + 49B + C + 2D = (4 \times 0,0094) + (49 \times 0,000687) + 0,03095 + (2 \times 0,001) = 0,1042 \leftrightarrow 27. \text{ pik değeri}$$

$$q_{281} = 4A + 64B + C - 2D = (4 \times 0,0094) + (64 \times 0,000687) + 0,03095 - (2 \times 0,001) = 0,1125 \leftrightarrow 28. \text{ pik değeri}$$

$$q_{32\bar{1}} = 9A + 4B + C + 3D = (9 \times 0,0094) + (4 \times 0,000687) + 0,03095 + (3 \times 0,001) = 0,1202 \leftrightarrow 29. \text{ pik değeri}$$

$$q_{341} = 9A + 16B + C - 3D = (9 \times 0,0094) + (16 \times 0,000687) + 0,03095 - (3 \times 0,001) = 0,1235 \leftrightarrow 30. \text{ pik değeri}$$

$$q_{022} = 4B + 4C = (4 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) = 0,1270 \leftrightarrow 31. \text{ pik değeri}$$

$$q_{10\bar{2}} = A + 4C + 2D = 0,0094 + (4 \times 0,03095) + (2 \times 0,001) = 0,1351 \leftrightarrow 32. \text{ pik değeri}$$

$$q_{052} = 25B + 4C = (25 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) = 0,14098 \leftrightarrow 33. \text{ pik değeri}$$

$$q_{062} = 36B + 4C = (36 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) = 0,14853 \leftrightarrow 34. \text{ pik değeri}$$

$$q_{072} = 49B - 4C = (49 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) = 0,15746 \leftrightarrow 35. \text{ pik değeri}$$

$$q_{440} = 16A + 16B = (16 \times 0,0094) + (16 \times 0,000687) = 0,1614 \leftrightarrow 36. \text{ pik değeri}$$

$$q_{450} = 16A + 25B = (16 \times 0,0094) + (25 \times 0,000687) = 0,1675 \leftrightarrow 37. \text{ pik değeri}$$

$$q_{401} = 16A + C - 4D = (16 \times 0,0094) + 0,03095 - (4 \times 0,001) = 0,1773 \leftrightarrow 38. \text{ pik değeri}$$

$$q_{26\bar{2}} = 4A + 36B + 4C + 4D = (4 \times 0,0094) + (36 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) + (4 \times 0,001) = 0,1901 \leftrightarrow 39. \text{ pik değeri}$$

$$q_{312} = 9A + B + 4C - 6D = (9 \times 0,0094) + 0,000687 + (4 \times 0,03095) - (6 \times 0,001) = 0,2031 \leftrightarrow 40. \text{ pik değeri}$$

$$q_{352} = 9A + 25B + 4C - 6D = (9 \times 0,0094) + (25 \times 0,000687) + (4 \times 0,03095) - (6 \times 0,001) = 0,2195 \leftrightarrow 41. \text{ pik değeri}$$

$$q_{500} = 25A = (25 \times 0,0094) = 0,235 \leftrightarrow 42. \text{ pik değeri}$$

$$q_{530} = 25A + 9B = (25 \times 0,0094) + (9 \times 0,000687) = 0,2417 \leftrightarrow 43. \text{ pik değeri}$$

yaptığımız bu seçimlerle dört pik hariç (3, 7, 10 ve 22.) bütün piklerimizi indisleyebildik. Numunemizin monoklinik kristal sistemine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

(8.25) ve (8.28) denklemlerini kullanarak a, b, c ve  $\beta$  birim hücre parametrelerini bulabiliriz.  $B$  ifadesini bulmak için,

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad (8.36)$$

b ifadesi yalnız bırakılıp  $\lambda$  ve B değerleri yazılırsa,

$$b = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}} \quad (8.37)$$

$$b = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}} = \sqrt{\frac{(1,54060)^2}{4 \times (0,000687)}} = 29,3248 \text{ \AA}$$

olarak bulunur. (8.28) denkleminde A ve C denklemleri alınıp düzenlenirse;

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \leftrightarrow a^2 \sin^2 \beta = \frac{\lambda^2}{4A} \quad (8.38)$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} \leftrightarrow c^2 \sin^2 \beta = \frac{\lambda^2}{4C} \quad (8.39)$$

$$D = \frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta} \quad (8.40)$$

(8.40) denklemini karesi alınırsa,

$$D^2 = \frac{\lambda^4 \cos^2 \beta}{4a^2 c^2 \sin^4 \beta} = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \times \frac{4\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} \cos^2 \beta \quad (8.41)$$

(8.38) ve (7.39) denklemlerini (8.41) yerine yazılırsa;

$$D^2 = 4AC \cos^2 \beta \quad (8.42)$$

A, C ve D değerleri bilindiğine göre  $\cos \beta$  ifadesi,

$$\cos^2 \beta = \frac{D^2}{4AC} \leftrightarrow \cos \beta = \frac{D}{2\sqrt{AC}} \quad (8.43)$$

ifadesi elde edilir. Burda A, C ve D değerleri yerine yazılırsa,

$$\cos\beta = \frac{0,001}{2\sqrt{(0.0094)(0.03095)}} = 0,02932$$

$$\beta = 88,319^\circ$$

değeri elde edilir. Bulduğumuz  $\beta$  değerimiz  $90^\circ$ 'den büyük olacağı için açımızı  $180^\circ$ 'ye tamamlayan  $91,681^\circ$ 'yi  $\beta$  açısı olarak almamız sistemimizde bir değişiklik oluşturmaz. (8.38) denklemini kullanırsak,

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4A\sin^2\beta}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}\sin\beta} = \frac{1,54060}{2\sqrt{0,0094}\times 0,996} = 7,9450 \text{ \AA} \quad (8.44)$$

Aynı işlemleri C içinde uygularsak (8.39) denkleminde,

$$c = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4C\sin^2\beta}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{C}\sin\beta} = \frac{1,54060}{2\sqrt{0,03095}\times 0,996} = 4,3805 \text{ \AA} \quad (8.45)$$

olarak bulunur.

Hesaplanan ve gözlenen değerler a, b, c değerleri ile  $\beta$  değeri Çizelge 8.7' de verilmiştir.

### 8.1.7. Triklirik test

Triklirik test işlemini sadece toz kırınım deseninden yararlanarak yapmak hemen hemen imkânsızdır. Çünkü Triklirik kristal sisteminin simetrisi en düşük olan yapı olarak birim hücre eksen uzunlukları birbirinden farklıdır. Eksenler arasındaki açılar birbirinden ve doksan derece açısından farklıdır. Yani triklirik bir sistemin birim hücre parametrelerini toz kırınım deseninden çıkarabilmek için altı bilinmeyen tespit edilmesi gereklidir. Triklirik bir sistem için düzlemler arası uzaklık;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}K^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (8.46)$$

Burada V birim hücrenin hacmidir ve

$$\begin{aligned} S_{11} &= b^2c^2\sin^2\alpha & S_{12} &= abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) \\ S_{22} &= a^2c^2\sin^2\beta & S_{23} &= a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \end{aligned} \quad (8.47)$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin \gamma$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

$$V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \quad (8.48)$$

bağıntıları mevcuttur (D'Eye, 1960; Suryanarayana ve Grant Norton, 1998; Baktır; 2007).

**Çizelge 8.7.** Cu-3AP-Ni için analitik sonuçlar.

	h	k	l	$\sin^2 \theta_{\text{Göz}}$	$\sin^2 \theta_{\text{Hes}}$	$\Delta \sin^2 \theta$
	1	1	0	0.01011	0.01009	0.00002
	1	2	0	0.01217	0.01215	0.00002
				0.01313		
	1	3	0	0.01518	0.01558	-0.0004
	1	4	0	0.02052	0.0204	0.00012
	0	6	0	0.02398	0.02473	0.00075
				0.02871		
	0	0	1	0.03093	0.03095	-0.00002
	0	2	1	0.03359	0.0336	-0.00001
				0.03559		
	2	1	0	0.03843	0.03829	0.00014
	1	1	-1	0.04206	0.04204	0.00002
	1	3	1	0.04478	0.0455	-0.00072
	1	4	1	0.05068	0.05034	0.00034
	2	5	0	0.05474	0.05477	-0.00003
	1	5	1	0.05666	0.0566	0.00006
	1	5	-1	0.05872	0.0586	0.00012
	2	2	1	0.06879	0.0692	-0.00041
	2	0	-1	0.07062	0.0706	0.00002
	1	7	1	0.07505	0.07501	0.00004
	2	3	-1	0.07693	0.07673	0.0002
				0.08001		
	3	1	0	0.08527	0.08528	-0.00001
	2	6	1	0.09129	0.09128	0.00001
	1	9	-1	0.09713	0.09722	-0.00009
	2	7	1	0.0998	0.1002	-0.00022
	2	7	-1	0.1034	0.1042	-0.0008
	2	8	1	0.11204	0.1125	0.00046
	3	2	-1	0.12028	0.1193	0.00098
	3	4	1	0.12332	0.1235	-0.00018
	0	2	2	0.12737	0.127	0.00037
	1	0	-2	0.13518	0.1358	-0.00062
	0	5	2	0.14101	0.1413	-0.00029
	0	6	2	0.14851	0.1484	0.00011
	0	7	2	0.15726	0.1574	-0.00014
	4	4	0	0.16155	0.1614	0.00015
	4	5	0	0.1674	0.1675	-0.0001
	4	0	1	0.17734	0.1773	0.00004
	2	6	-2	0.18955	0.1901	-0.00055
	3	1	2	0.20388	0.2031	0.00078
	3	5	2	0.21973	0.2195	0.00023
	5	0	0	0.23474	0.235	-0.00026
	5	3	0	0.24253	0.2417	0.00113

TOPLAM PİK SAYISI = 43  
İNDİSLENEN PİK SAYISI = 39  
a=7.945 Å  
b=29.389 Å  
c = 4.3805 Å  
β = 91.68 °

Analitik yöntemde elde ettiğimiz sonuçların doğruluğunu kıyaslamak için, MILLER.FOR, ITO13 ve TREOR90 bilgisayar programlarını kullandık.

## 8.2. Cu-3AP-Ni İçin Uygulanan Bilgisayar Programları İle Toz Numunenin İndislenmesi

MILLER.FOR, ITO13 ve TREOR90 indisleme programlarını kullanarak analitik sonuçlarımızı doğrulamaya çalıştık ve incelediğimiz örneklerin kristal yapısı hakkında bilgiler elde ettik.

### 8.2.1. MILLER.FOR programı

Bu program Fortran programlama dilinde yazılmış bir yazılımdır. Program, 10/06/1994 yılında Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Mehmet KABAK tarafından yazılmıştır ve onun izniyle kullanılmıştır.

Programın amacı: Deneysel X-ışını toz kırınımı verilerinden analitik olarak elde edilen kristal yapı sabitlerini bu programa girerek, programdan elde edilecek hesaplanmış X-ışını toz kırınımı verilerini karşılaştırmak ve yansıma düzlemlerini indislemeektir.

Programa girdi olarak: X-ışını dalgaboyu (angström cinsinden girilmelidir). Birim hücre parametreleri (a, b, c-birim hücre kenar uzunlukları angström cinsinden, alfa, beta, gama açıları derece cinsinden girilmelidir), hesaplanacak indis aralığı minimum ve maksimum değerleri içerecek şekilde girilmelidir.

Not: indis aralığı çok büyük tutulmamalıdır.  $0 < h, k, l < 5$  yeterli olur.

Bu değerler klavyeden girildikten sonra program a, b, c, alfa, beta, gamma ve indis aralıklarından yararlanarak yansıma düzlemlerine ait d ve yansıma açılara ait açı değerlerini bir dosyaya yazar. Elde edilen sonuçlar deneysel olarak elde edilen sonuçla karşılaştırılır. Birbirine yakın olan değerlerden yararlanarak indisleme işlemi yapılır. Cu-3AP-Ni için MILLER.FOR programının giriş veri kütüğü Çizelge 8.8.'deki gibidir.

Çizelge 8.8. Cu-3AP-Ni için MILLER.FOR programının giriş veri kütüğü.

```
Kullanılan x-ışınları dalga boyunu giriniz:  
  
1,5406  
  
Birim hücre parametrelerini giriniz:  
  
a = 7,945  
b = 29,389  
c = 4,3805  
alfa = 90  
beta = 91.68  
gama = 90  
  
Minimum ve maksimum Miller indislerini giriniz:  
  
hmin = 00  
hmax = 07  
kmin = 00  
kmax = 07  
minl = 00  
maxl = 04
```



Çizelge 8.9. Cu-3AP-Ni giriş kutüğü için MILLER.FOR programı sonuçları.

h	k	l	d	theta	sin(theta)	dalgaboyu/ (2d)
0	1	0	29.3890	1.502	0.026	0.026
0	2	0	14.6945	3.005	0.052	0.052
0	3	0	9.7963	4.510	0.079	0.079
1	0	0	7.9416	5.566	0.097	0.097
1	1	0	7.6666	5.767	0.100	0.100
1	2	0	6.9865	6.330	0.110	0.110
			6.7426			
1	3	0	6.1691	7.173	0.125	0.125
0	5	0	5.8778	7.530	0.131	0.131
1	4	0	5.3932	8.212	0.143	0.143
0	6	0	4.8982	9.048	0.157	0.157
1	5	0	4.7245	9.384	0.163	0.163
0	0	1	4.3786	10.132	0.176	0.176
0	1	1	4.3308	10.245	0.178	0.178
0	2	1	4.1984	10.572	0.183	0.183
1	6	0	4.1690	10.648	0.185	0.185
0	7	1	3.9975	11.110	0.193	0.193
2	0	0	3.9708	11.186	0.194	0.194
2	1	0	3.9350	11.289	0.196	0.196
2	2	0	3.8333	11.592	0.201	0.201
1	1	1	3.7878	11.734	0.203	0.203
0	4	1	3.7613	11.817	0.205	0.205
1	1	1	3.7567	11.832	0.205	0.205
1	7	0	3.7117	11.978	0.208	0.208
2	3	0	3.6800	12.083	0.209	0.209
1	3	1	3.6679	12.123	0.210	0.210
0	5	1	3.5114	12.672	0.219	0.219
2	4	0	3.4933	12.739	0.221	0.221
1	4	1	3.3667	13.226	0.229	0.229
2	5	0	3.2903	13.539	0.234	0.234
1	6	1	3.2744	13.649	0.236	0.236
1	2	4	3.1839	14.001	0.242	0.242
2	6	0	3.0845	14.461	0.250	0.250
0	7	1	3.0304	14.725	0.254	0.254
1	6	1	2.9964	14.897	0.257	0.257
2	0	1	2.8994	15.407	0.266	0.266
2	1	1	2.8854	15.484	0.267	0.267
2	7	0	2.8849	15.487	0.267	0.267
2	2	1	2.8446	15.712	0.271	0.271
2	3	1	2.8124	15.896	0.274	0.274
4	3	1	2.7802	16.085	0.277	0.277
2	4	1	2.6970	16.595	0.286	0.286
3	0	0	2.6472	16.917	0.291	0.291
3	1	0	2.6365	16.988	0.292	0.292
3	2	0	2.6053	17.198	0.296	0.296
2	6	1	2.6003	17.232	0.296	0.296
3	3	0	2.5555	17.543	0.301	0.301
2	5	1	2.4951	17.983	0.309	0.309
			2.4794			
3	5	0	2.4137	18.611	0.319	0.319

**Çizelge 8.9.** Cu-3AP-Ni giriş kütüğü için MILLER.FOR programı sonuçları (devamı).

2	7	1	2.3858	18.837	0.323	0.323
3	6	0	2.3288	19.315	0.331	0.331
			2.2654			
3	4	1	2.2365	20.146	0.344	0.344
			2.2038			
			2.1416			
0	3	2	2.1366	21.132	0.361	0.361
0	4	2	2.0981	21.539	0.367	0.367
1	0	2	2.0949	21.574	0.368	0.368
3	5	1	2.0903	21.624	0.369	0.369
1	1	2	2.0896	21.631	0.369	0.369
1	2	2	2.0739	21.803	0.371	0.371
0	5	2	2.0516	22.053	0.375	0.375
1	5	2	2.0486	22.087	0.376	0.376
3	6	1	2.0345	22.248	0.379	0.379
1	4	2	2.0146	22.480	0.382	0.382
0	6	2	1.9987	22.668	0.385	0.385
4	0	0	1.9854	22.829	0.388	0.388
4	1	0	1.9809	22.884	0.389	0.389
3	7	1	1.9739	22.969	0.390	0.390
1	5	2	1.9733	22.977	0.390	0.390
4	4	0	1.9675	23.048	0.392	0.392
4	3	0	1.9458	23.320	0.396	0.396
0	7	2	1.9412	23.379	0.397	0.397
1	6	2	1.9261	23.573	0.400	0.400
2	0	2	1.8939	24.000	0.407	0.407
2	1	2	1.8900	24.053	0.408	0.408
4	0	1	1.8810	24.175	0.410	0.410
2	2	2	1.8783	24.211	0.410	0.410
1	7	2	1.8745	24.264	0.411	0.411
2	3	2	1.8594	24.473	0.414	0.414
4	6	0	1.8400	24.749	0.419	0.419
			1.8339			
4	2	1	1.7755	25.712	0.434	0.434
2	6	2	1.7664	25.854	0.436	0.436
4	3	3	1.7595	25.963	0.438	0.438
4	6	1	1.7378	26.312	0.443	0.443
2	7	2	1.7264	26.500	0.446	0.446

### 8.2.2. ITO13

Bu program, toz örneğinden birim hücresi bulmak için çalışmaktadır. Bilgisayar programının ilk versiyonu J. W. Visser tarafından yazılmıştır. 1986 yılında düzenlenmiş versiyonu yayınlandı ve günümüzde geliştirilmiş versiyonları bulunmaktadır. ITO13 düşük simetrikli numuneleri indislemek için son derece etkilidir. Toz analiz ve diğer örneklerde programın tercih edilmesinin nedeni bölge indislemede oldukça hızlı bir metot olduğundan kaynaklanmaktadır (Visser, 1969).

Bu programın genel giriş veri kütüğü şu özelliklere sahiptir;

- ✓ 80 karaktere kadar numune adı girilebilir,
- ✓ Bir parametre kartı boş olabilir,
- ✓ Program 40 pik sayısını kullanır,
- ✓  $\theta$  ve  $2\theta$  değerleri için artan dizilim değerleri,
- ✓  $d$  değerleri için azalan değerler girilmelidir.

Bu belirtilen özelliklerin dışında, giriş veri kütüğü, özel çalışmalar için başka parametreler de içerebilir. Bu parametreleri girerken programcının belirlediği formata uyulması gerekmektedir.

- ✓ 1. kolona A1 formatında 9 rakamı girildiğinde yazım emri,
- ✓ 2. kolona A1 formatında 1 girildiğinde özellikler için yaz emri,
- ✓ 3. kolona A1 formatında 1 girildiğinde piklerin bulunduğu yer ve yoğunlukları,
- ✓ 4. kolonda maksimum çözüm sayısı olan NSOLMX yazılır.

Bu programın;

- ✓ Giriş dosyası, name. dat olarak yazarın belirttiği formatlarda oluşturulur,
- ✓ Programın, çıkış dosyası name. imp olarak,
- ✓ Özet dosyasını name.con otomatik olarak yapar.

Bu çözümler bir liste halinde oluşturulur (Visser, 1969). Cu-3AP-Ni için ITO13 programının giriş veri kütüğü Çizelge 8.10.'daki gibidir.

**Çizelge 8.10.** Cu-3AP-Ni'nin için ITO13 programı giriş kütüğü.

```
Cimetidine
9009 1 1 1          1.54060
4.0
0.000
7.66640
7.00184
6.74268
6.27319
5.40012
4.99819
4.57111
4.40602
4.22944
4.11063
3.95742
3.78512
3.67007
3.32445
3.26864
3.21191
2.97222
2.93421
2.84832
2.81421
2.67641
2.58909
2.51229
2.47940
2.43724
2.34446
2.26545
2.23842
2.20381
2.14167
2.09872
1.88125
1.82276
1.69999
1.64806
0.0
END
```

**Çizelge 8.11.** Cu-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları.

TWOTHETA	D	Q	H	K	L	
11.53	7.666	170.1				*OBSERVED**
11.54	7.664	170.2	1	1	0	!
12.63	7.002	204.0				*OBSERVED**
12.67	6.984	205.0	1	0	1	
12.64	6.999	204.2	1	2	0	!
13.12	6.743	220.0				*OBSERVED** NOT INDEXED !
14.11	6.273	254.1				*OBSERVED**
14.12	6.265	254.8	1	3	0	!
16.40	5.400	342.9	1	4	0	!
17.73	4.998	400.3				*OBSERVED**
17.71	5.005	399.3	2	2	0	
19.40	4.571	478.6				*OBSERVED** NOT INDEXED !
20.14	4.406	515.1				*OBSERVED**
20.11	4.413	513.5	3	1	0	
20.16	4.401	516.2	0	3	-1	
20.99	4.229	559.0				*OBSERVED**
20.96	4.235	557.5	1	3	-1	
21.60	4.111	591.8				*OBSERVED**
21.59	4.113	591.1	3	1	-1	
22.45	3.957	638.5				*OBSERVED**
22.45	3.957	638.7	2	1	0	!
22.43	3.960	637.6	-3	2	0	
22.44	3.960	637.8	2	3	0	
23.48	3.785	698.0				*OBSERVED**
23.50	3.783	698.9	2	0	-2	
24.23	3.670	742.4				*OBSERVED**
24.23	3.671	742.0	1	3	-1	!
26.80	3.324	904.8				*OBSERVED**
26.79	3.325	904.6	2	1	2	
27.26	3.269	936.0				*OBSERVED**
27.28	3.266	937.4	4	1	-1	
27.30	3.264	938.4	-2	2	2	
27.75	3.212	969.3				*OBSERVED**
27.73	3.215	967.6	-1	3	-2	
27.77	3.210	970.5	2	4	0	

**Çizelge 8.11.** Cu-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları (devamı).

```

30.04  2.972  1132.0  *OBSERVED**
30.03  2.973  1131.5   3   3   1

30.44  2.934  1161.5  *OBSERVED**
30.43  2.935  1160.5  -3   2   2

31.38  2.848  1232.6  *OBSERVED**
31.36  2.850  1230.9  -3   2  -2
31.42  2.845  1235.3   3   4   0
31.39  2.847  1233.7   2   5  -1      !

31.77  2.814  1262.7  *OBSERVED**
31.77  2.814  1262.5   1   1  -3
31.81  2.811  1265.4  -1   4  -2

ZEROSHIFT IS      0.0691  DEGREES TWOTHETA
THIS ZEROSHIFT WAS APPLIED TO THE CALCULATED LINES
IN ORDER TO GET THE BEST FIT BETWEEN CALCULATED AND OBSERVED LINES.

RECIPROCAL LATTICE CONSTANTS AFTER REFINEMENT
  51.59  47.13  139.88  14.74  15.76  1.86
LINES INDEXED 18.  FIGURE OF MERIT  5.5  LATTICE TYPE  6.
PEDIGREE 343.

THE DIRECT CONSTANTS OF THESE LATTICES

  A      B      C      ALFA      BETA      GAMMA      VOLUME
16.183  27.635  14.605  90.000  91.562  90.000      2000
OEND OF INPUT,  NORMAL END OF PROGRAM

!: Analitik değerlerimizle uyumaktadır.

```

### 8.2.3 TREOR90

Bu program, Miller indislerini değiştirmek ile indisleme uzayında çözümler aramak için kullanılmaktadır. İndeksleme programı TREOR90 esas olarak deneme-yanılma yöntemlerine göre tarif edilmektedir. Program, kübik, Tetragonal, Hekzagonal, Rombohedral, Ortorombik, monoklinik ve triklinik simetrisi için ayrı rutinleri içermektedir (Werner, vd., 1985). Bu program P. Werner tarafından yazılmıştır. 1985 yılında program düzenlenerek yayımlanmıştır.

Bu programın genel giriş veri kütüğü şu özelliklere sahiptir;

- ✓ 80 karaktere kadar numune adı girilebilir,
- ✓ Program 20 pik sayısını kullanır,
- ✓  $\theta$  ve  $2\theta$  değerleri için artan dizilim değerler,
- ✓  $d$  değerleri için azalan değerler girilmelidir.

- ✓ CHOICE = 0 yazılmışsa  $\sin^2\theta$  değerleri, CHOICE = 1 ise Å cinsinden  $\frac{1}{d^2}$ , CHOICE = 2 durumunda derece cinsinden, CHOICE = 3 de yine derece cinsinden  $2\theta$  ve son olarakta CHOICE = 4 seçilimi yapılırsa Å cinsinden d değerleri girilir.

Bu programın;

- ✓ Giriş dosyası, name. dat olarak yazarın belirttiği formatlarda oluşturulur,
- ✓ Programın, çıkış dosyası name. imp olarak,
- ✓ Özet dosyasını name.con otomatik olarak yapar.

Bu çözümler bir liste halinde oluşturulur (Werner, vd., 1985). Cu-3AP-Ni için TREOR90 programının giriş veri kütüğü Çizelge 8.13.' deki gibidir.

**Çizelge 8.12.** Cu-3AP-Ni için TREOR90 programı giriş kütüğü.

```

cimetidine
11.5429
12.6427
13.1308
14.1183
16.4155
17.7458
19.4192
20.1543
21.0050
21.6194
22.4670
23.5040
24.2518
26.8178
27.2845
27.7760
30.0667
30.4655
31.4076
31.7982
32.4312
33.4824
34.6467
35.7410
36.2313
36.8805
38.3960
39.7905
40.2918
40.9526
42.1967
43.1030
44.2423
45.5364
46.9959
48.3846
50.0419
51.9236
53.9363
55.7810

MONO=120.0,
CHOICE=3,
END*
0.00

```



Çizelge 8.13. Cu-3AP-Ni için TREOR90 programı sonuçları.

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 26									
TOTAL NUMBER OF LINES = 39									
A = 13.611813 .005544 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG									
B = 10.798712 .008492 A BETA = 97.201355 .044935 DEG									
C = 7.632177 .004606 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG									
UNIT CELL VOLUME = 1113.00 A**3									
H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	
1	2	0	.012123	.012148	-.000025	12.643	12.656	6.9961	!
			.013073			13.131		6.7371	!
1	0	1	.015103	.015057	.000045	14.118	14.097	6.2680	
0	2	0	.020381	.020353	.000028	16.416	16.404	5.3957	
			.020454			16.445			
2	2	0	.023791	.023607	.000184	17.746	17.676	4.9941	
			.028444			19.419		4.5673	!
0	0	1	.030593	.030702	-.000109	20.147	20.183	4.4040	!
0	2	1	.033225	.033368	-.000142	21.005	21.050	4.2259	!
0	7	1	.035174	.035267	-.000093	21.619	21.648	4.1072	!
			.037950			22.467		3.9541	
0	0	2	.041484	.041396	.000088	23.504	23.479	3.7820	
1	3	1	.044125	.043996	.000129	24.252	24.216	3.6670	!
			.049850			25.802		3.4501	
-2	1	2	.053777	.053680	.000097	26.818	26.793	3.3217	
-3	2	1	.055629	.055620	.000009	27.285	27.282	3.2659	
-1	5	1	.057612	.057943	-.000331	27.776	27.857	3.2092	!
-3	1	2	.067279	.067038	.000240	30.067	30.012	2.9698	
-2	2	2	.069033	.068945	.000088	30.465	30.446	2.9318	
4	1	1	.073259	.073314	-.000055	31.408	31.420	2.8460	
2	3	-1	.075045	.075077	-.000032	31.798	31.805	2.8119	!
			.077982			32.431		2.7584	
			.082972			33.482		2.6742	
4	2	1	.088663	.088579	.000084	34.647	34.630	2.5869	
-2	3	2	.094167	.094386	-.000219	35.741	35.784	2.5102	
			.094428				35.792		
1	4	1	.096681	.096471	.000211	36.231	36.190	2.4774	
3	2	2	.100056	.099761	.000295	36.880	36.824	2.4352	
			.107745				38.325		
-3	3	2	.108132	.108188	-.000057	38.396	38.406	2.3425	
			.115805			39.791		2.2636	
3	4	1	.118620	.118750	-.000131	40.292	40.315	2.2366	!
6	1	0	.122374	.122218	.000156	40.953	40.925	2.2020	
-3	2	3	.129578	.129684	-.000106	42.197	42.215	2.1399	
2	2	3	.134937	.135238	-.000301	43.103	43.154	2.0970	
1	5	2	.141802	.141643	.000159	44.242	44.216	2.0456	!
4	0	1	.167936	.168108	-.000171	48.385	48.411	1.8797	!
-2	4	3	.178886	.178840	.000046	50.042	50.035	1.8213	
4	5	0		.179266			50.099		
			.191644			51.924		1.7596	
3	5	2	.205658	.205387	.000271	53.936	53.898	1.6986	!
-3	6	1		.218447			55.729		
5	4	2	.218821	.218698	.000123	55.781	55.764	1.6467	
5	3	0	.225608	.225755	-.000146	56.716	56.736	1.6217	!



**Çizelge 8.13.** Cu-3AP-Ni için TREOR90 programı sonuçları (devamı).

```

NUMBER OF OBS. LINES = 39
NUMBER OF CALC. LINES = 38
M( 20)= 6 AV.EPS.= .0001032
F 20 = 11.( .030515, 63)
M( 30)= 4 AV.EPS.= .0001211
F 30 = 8.( .030693, 127)
M( 39)= 3 AV.EPS.= .0001322
F 39 = 5.( .029373, 306)
7 LINES ARE UNINDEXED
M-TEST= 19 UNINDEXED IN THE TEST= 3

NUMBER OF SINE SQUARE (THETA) USED= 19
DELTA=X/16 IF THIS IS LESS THAN .00040 OTHERWISE DELTA= .00040
NR MULT. DIFF.TABLE
1 38 .001940
2 35 .002030
3 30 .003530
4 30 .006730
5 29 .002650
6 28 .002640
7 27 .001850
8 24 .006800
9 24 .003410
10 24 .000950
11 22 .001750
12 22 .003830
13 22 .004580
14 21 .005980
15 21 .006180
16 21 .002780
17 20 .007770
18 20 .004720
19 20 .004650
20 20 .005280

NO SOLUTION ACCEPTED....THINK!
TEST FINISHED
NUMBER OF CELLS WITH 16 OR MORE INDEXABLE LINES
IN MONOCLINIC (020)-TESTS 29 SOLUTIONS
IN MONOCLINIC GENERAL TESTS 179 SOLUTIONS

!: Analitik değerlerimizle uyumaktadır.

```

Bileşiminin analitik ve program hesaplamalarının deneysel hatalar dahilinde kabul edilebilir uygunlukta oldukları görülmüştür.

### 8.3. Cu-3AP-Ni İçin Parçacık Boyutu Hesaplama

Toz kırınım verileri dikkate alınarak, ortalama parçacık boyutu Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesap edilmiştir. Debye-Scherrer formülü;

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (8.49)$$

burada;

$$\lambda = 1,54060 \text{ nm} ,$$

$\beta$  = Pikin maksimum yüksekliğinin yarısındaki genişlik (FWHM),

$\theta$  = Pikin bulunduğu açı değeridir. Formülümüzde değerlerimizi Çizelge 8.1. Cu-3AP-Ni için toz kırınım deseni verilerinden yararlanarak Excel programında Debye-Scherrer formülünü kullanarak elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgedeki gibi olur.

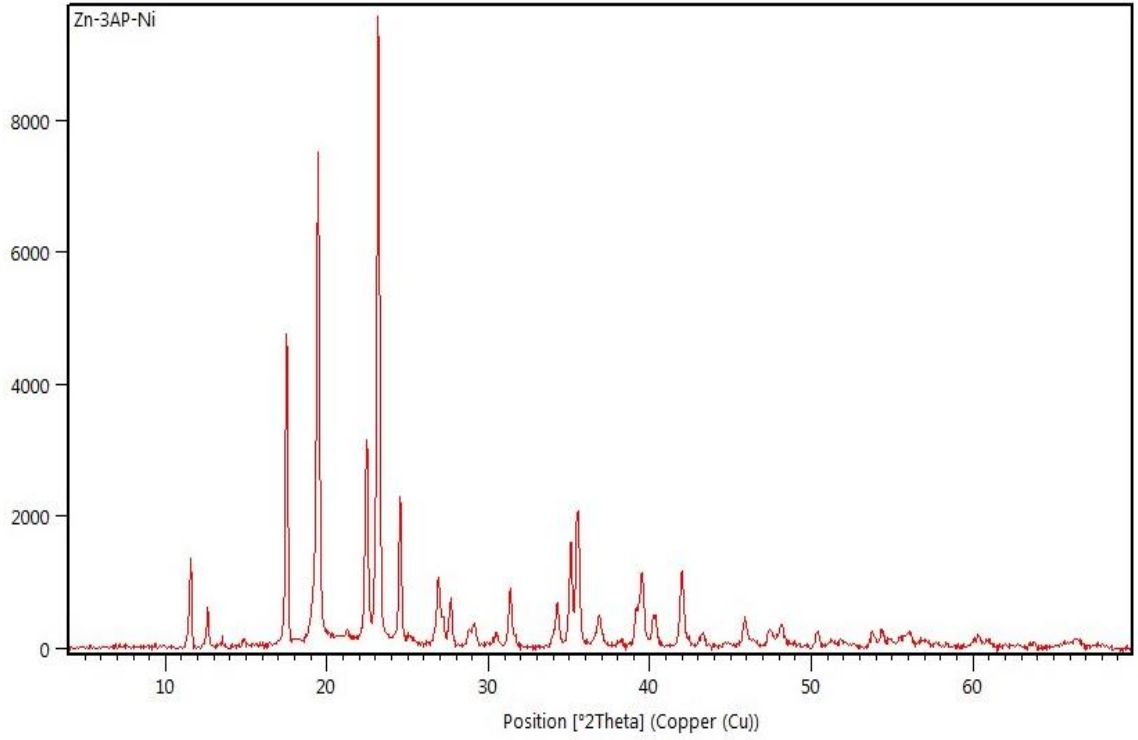
**Çizelge 8.14.** Cu-3AP-Ni için parçacık boyutu değerleri.

pik	$\theta$ [°]	$\beta$ [°]	D (nm)
1	5.77145	0.1535	52.04439
2	6.32135	0.1279	62.52494
3	6.5654	0.1023	78.20907
4	7.05915	0.1791	44.71819
5	8.20775	0.1279	62.78793
6	8.8729	0.1279	62.89749
7	9.7096	0.1791	45.02418
8	10.07715	0.1279	63.11852
9	10.5025	0.2047	39.4907
10	10.8097	0.1535	52.71599
11	11.2335	0.1535	52.792
12	11.752	0.1535	52.88922
13	12.1259	0.1535	52.96225
14	12.90125	0.307	26.56078
15	13.4089	0.1535	53.23168
16	13.64225	0.1535	53.28386
17	13.888	0.1791	45.71564
18	15.03335	0.2047	40.20513
19	15.23275	0.1535	53.66605
20	15.7038	0.2047	40.33465
21	15.8991	0.1535	53.8402
22	16.2156	0.2047	40.43782
23	16.7412	0.1535	54.0724
24	17.32335	0.2303	36.1528
25	17.8705	0.2047	40.79748
26	18.11565	0.1535	54.48116
27	18.44025	0.1535	54.5832
28	19.198	0.2303	36.54525
29	19.89525	0.1535	55.06719
30	20.1459	0.1791	47.27135
31	20.4763	0.2303	36.84059
32	21.09835	0.2303	36.99274
33	21.5515	0.2047	41.74779
34	22.12115	0.2558	33.54139
35	22.7682	0.4093	21.06036
36	23.08	0.2047	42.20746
37	23.49795	0.307	28.2314
38	24.1923	0.307	28.38302
39	25.02095	0.2047	42.85049
40	25.9618	0.2558	34.55998
41	26.96815	0.3582	24.89693
42	27.8905	0.1279	70.31201
43	28.3582	0.4093	22.0675

Yapılan işlemler sonucu bileşimimizi oluşturan parçacıkların boyutlarının ortalama olarak 45,8631 nm civarında olduğu görülmektedir.

#### 8.4. Zn-3AP-Ni Molekülünün Kristal Yapısının Analitik Olarak İncelenmesi

Molekülümüzü çözümlmek için Cu-3AP-Ni molekülüne uyguladığımız testleri aynı şekilde Zn-3AP-Ni için uygulayarak molekülümüzün yapısını araştırmaya çalışacağız.



Şekil 8.3. Zn-3AP-Ni X-ışınları toz kırınım deseni.

##### 8.4.1. Kübik test

8.1.1'de uygulanan kübik test kurallarını şimdi Zn-3AP-Ni için uygulandırsa;

Çizelge 8.15. Zn-3AP-Ni için toz kırınım deseni verileri.

$2\theta^\circ$	I[cts]	d[Å]	[%] I / I <sub>0</sub>	FWHM [ $2\theta^\circ$ ]
11.5788	1404,32	7.6427	14,54	0.1279
12.6191	609,61	7.01492	6,31	0.1279
13.5126	110,21	6.55299	1,14	0.2047
14.8407	95,04	5.96941	0,98	0.2047
17.5186	4728,53	5.06251	48,97	0.1535
19.4471	7534,80	4.5646	78,04	0.1791
22.4937	2955,29	3.95279	30,61	0.1791
23.169	9655,42	3.83909	100,00	0.2047
24.534	2236,70	3.6285	23,17	0.1791
26.9134	1071,27	3.31286	11,10	0.1535
27.702	742,17	3.22032	7,69	0.1791
29.1352	317,00	3.06509	3,28	0.2558
30.5108	209,67	2.92996	2,17	0.2558
31.364	926,48	2.85217	9,60	0.1791
34.2501	689,17	2.61815	7,14	0.2047
35.1245	1584,28	2.55496	16,41	0.2047
35.4375	1804,57	2.5331	18,69	0.2558
36.8973	501,83	2.43617	5,20	0.2303
39.5499	1097,26	2.27868	11,36	0.1791
40.2826	485,57	2.23891	5,03	0.307
41.9487	1157,49	2.15376	11,99	0.2047
43.3477	199,04	2.08744	2,06	0.307
45.8976	409,26	1.97723	4,24	0.2558
47.3781	263,08	1.91884	2,72	0.2558
48.1499	345,55	1.88897	3,58	0.2558
50.3909	199,37	1.81096	2,06	0.2558
53.8	230,49	1.70397	2,39	0.2558
54.3597	247,84	1.68775	2,57	0.2558
55.8638	185,33	1.64582	1,92	0.614
57.1112	96,80	1.6128	1,00	0.5117
57.6935	82,15	1.5979	0,85	0.2558
60.3063	146,29	1.53477	1,52	0.614
63.6898	37,15	1.46115	0,38	0.307
66.5128	124,52	1.40583	1,29	0.5117
67.9042	21,70	1.38037	0,22	0.614
68.5473	28,04	1.36898	0,29	0.1023

Çizelge 8.16. Zn-3AP-Ni için kübik test tablosu.

pik	$2\theta$	$\theta$	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta/2$	$\sin^2\theta/3$	$\sin^2\theta/4$	$\sin^2\theta/5$	$\sin^2\theta/6$	$\sin^2\theta/8$	$\sin^2\theta/9$	$\sin^2\theta/10$	$\sin^2\theta/11$	$\sin^2\theta/12$	$\sin^2\theta/13$	$\sin^2\theta/14$	$\sin^2\theta/16$	$\sin^2\theta/17$	$\sin^2\theta/18$
1	11.5788	5.7894	0.100872	0.01021	0.005105	0.003403	0.002552	0.002042	0.001702	0.001276	0.001134	0.001021	0.000928	0.000851	0.000785	0.000729	0.000638	0.000601	0.000567
2	12.6191	6.30955	0.1099	0.012127	0.006063	0.004042	0.003032	0.002425	0.002021	0.001516	0.001347	0.001213	0.001102	0.001011	0.000933	0.000866	0.000758	0.000713	0.000674
3	13.5126	6.7563	0.117647	0.013905	0.006952	0.004635	0.003476	0.002781	0.002317	0.001738	0.001545	0.00139	0.001264	0.001159	0.00107	0.000993	0.000869	0.000818	0.000772
4	14.8407	7.42035	0.129148	0.016772	0.008386	0.005591	0.004193	0.003354	0.002795	0.002096	0.001864	0.001677	0.001525	0.001398	0.00129	0.001198	0.001048	0.000987	0.000932
5	17.5186	8.7593	0.152284	0.02337	0.011685	0.00779	0.005842	0.004674	0.003895	0.002921	0.002597	0.002337	0.002125	0.001947	0.001798	0.001669	0.001461	0.001375	0.001298
6	19.4471	9.72355	0.168895	0.028797	0.014398	0.009599	0.007199	0.005759	0.004799	0.0036	0.0032	0.00288	0.002618	0.0024	0.002215	0.002057	0.0018	0.001694	0.0016
7	22.4937	11.24685	0.195036	0.038522	0.019261	0.012841	0.009631	0.007704	0.00642	0.004815	0.00428	0.003852	0.003502	0.00321	0.002963	0.002752	0.002408	0.002266	0.00214
8	23.169	11.5845	0.200813	0.040868	0.020434	0.013623	0.010217	0.008174	0.006811	0.005109	0.004541	0.004087	0.003715	0.003406	0.003144	0.002919	0.002554	0.002404	0.00227
9	24.534	12.267	0.212468	0.045823	0.022911	0.015274	0.011456	0.009165	0.007637	0.005728	0.005091	0.004582	0.004166	0.003819	0.003525	0.003273	0.002864	0.002695	0.002546
10	26.9134	13.4567	0.23271	0.055133	0.027566	0.018378	0.013783	0.011027	0.009189	0.006892	0.006126	0.005513	0.005012	0.004594	0.004241	0.003938	0.003446	0.003243	0.003063
11	27.702	13.851	0.239998	0.058408	0.029204	0.019469	0.014602	0.011682	0.009735	0.007301	0.006649	0.005841	0.00531	0.004867	0.004493	0.004172	0.00365	0.003436	0.003245
12	29.1352	14.5676	0.251522	0.064599	0.0323	0.021533	0.01615	0.01292	0.010767	0.008075	0.007178	0.00646	0.005873	0.005383	0.004969	0.004614	0.004037	0.0038	0.003589
13	30.5108	15.2554	0.263122	0.070833	0.035417	0.023611	0.017708	0.014167	0.011806	0.008854	0.00787	0.007083	0.006439	0.005903	0.005449	0.00506	0.004427	0.004167	0.003935
14	31.364	15.682	0.270298	0.074843	0.037422	0.024948	0.018711	0.014969	0.012474	0.009355	0.008316	0.007484	0.006804	0.006237	0.005757	0.005346	0.004678	0.004403	0.004158
15	34.2501	17.12505	0.294458	0.089216	0.044608	0.029739	0.022304	0.017843	0.014869	0.011152	0.009913	0.008972	0.008111	0.007435	0.006863	0.006373	0.005576	0.005248	0.004956
16	35.1245	17.56225	0.301742	0.093816	0.046908	0.031272	0.023454	0.018763	0.015636	0.011727	0.010424	0.009382	0.008529	0.007818	0.007217	0.006701	0.005863	0.005519	0.005212
17	35.4375	17.71875	0.304345	0.09549	0.047745	0.03183	0.023873	0.019098	0.015915	0.011936	0.01061	0.009549	0.008681	0.007958	0.007345	0.006821	0.005968	0.005617	0.005305
18	36.8973	18.44865	0.316455	0.103492	0.051746	0.034497	0.025873	0.020698	0.017249	0.012936	0.011499	0.010349	0.009408	0.008624	0.007961	0.007392	0.006468	0.006088	0.00575
19	39.5499	19.77495	0.338327	0.118839	0.059419	0.039613	0.02971	0.023768	0.019806	0.014855	0.013204	0.011884	0.010804	0.009903	0.009141	0.008488	0.007427	0.006991	0.006602
20	40.2826	20.1413	0.344337	0.12326	0.06163	0.041087	0.030815	0.024652	0.020543	0.015408	0.013696	0.012326	0.011205	0.010272	0.009482	0.008804	0.007704	0.007251	0.006848
21	41.9487	20.97435	0.35795	0.136608	0.066804	0.044536	0.033402	0.026722	0.022268	0.016701	0.014845	0.013361	0.012146	0.011134	0.010278	0.009543	0.00835	0.007859	0.007423
22	43.3477	21.67385	0.369323	0.142608	0.071304	0.047536	0.035652	0.028522	0.023768	0.017826	0.015845	0.014261	0.012964	0.011884	0.01097	0.010186	0.008913	0.008389	0.007923
23	45.8976	22.9488	0.389908	0.159739	0.079869	0.053246	0.039935	0.031948	0.026623	0.019967	0.017749	0.015974	0.014522	0.013312	0.012288	0.01141	0.009984	0.009396	0.008874
24	47.3781	23.68905	0.401773	0.170111	0.085056	0.056704	0.042528	0.034022	0.028352	0.021264	0.018901	0.017011	0.015465	0.014176	0.013085	0.012151	0.010632	0.010007	0.009451
25	48.1499	24.07495	0.407931	0.175641	0.087821	0.058547	0.04391	0.035128	0.029274	0.021955	0.019516	0.017564	0.015967	0.014637	0.013511	0.012546	0.010978	0.010332	0.009758
26	50.3909	25.19545	0.425707	0.192171	0.096086	0.064057	0.048043	0.038434	0.032029	0.024021	0.021352	0.019217	0.01747	0.016014	0.014782	0.013665	0.011946	0.0113126	0.012147
27	53.8	26.9	0.452435	0.218644	0.109322	0.072881	0.054661	0.043729	0.036441	0.02733	0.024294	0.021864	0.019877	0.01822	0.016819	0.015617	0.013946	0.013126	0.012397
28	54.3597	27.17985	0.456785	0.22314	0.11157	0.07438	0.055785	0.044628	0.03719	0.027892	0.024793	0.022314	0.020285	0.018595	0.017165	0.015939	0.013946	0.013126	0.012397
29	55.8638	27.9319	0.468422	0.235429	0.117714	0.078476	0.058857	0.047086	0.039238	0.029429	0.026159	0.023543	0.021403	0.019619	0.01811	0.016816	0.014714	0.013849	0.013079
30	57.1112	28.5556	0.478011	0.245845	0.122923	0.081948	0.061461	0.049169	0.040974	0.030731	0.027316	0.024585	0.02235	0.020487	0.018911	0.01756	0.015365	0.014461	0.013658
31	57.6935	28.84675	0.482469	0.250777	0.125388	0.083592	0.062894	0.050155	0.041796	0.031347	0.027864	0.025078	0.022798	0.020898	0.019291	0.017913	0.015674	0.014752	0.013932
32	60.3063	30.15315	0.502313	0.273435	0.136717	0.091145	0.068359	0.054687	0.045572	0.034179	0.030382	0.027343	0.024858	0.022786	0.021033	0.019531	0.01709	0.016084	0.015191
33	63.6898	31.8449	0.527622	0.304022	0.152011	0.101341	0.076006	0.060804	0.05067	0.038803	0.03378	0.030402	0.027638	0.025335	0.023386	0.021716	0.019001	0.017884	0.01689
34	66.5128	33.2564	0.548387	0.330566	0.165283	0.110189	0.082642	0.066113	0.055094	0.041321	0.03673	0.033057	0.030051	0.027547	0.025428	0.023612	0.02066	0.019445	0.018365
35	67.9042	33.9521	0.5585	0.343974	0.171987	0.114658	0.085994	0.068795	0.057329	0.042397	0.038219	0.034397	0.03127	0.028665	0.02646	0.02457	0.021498	0.020234	0.01911

## 8.4.2 Tetragonal test

8.1.2'de Cu-3AP-Ni için kullandığımız test kurallarını Zn-3AP-Ni için uyguladık ve molekülün tetragonal yapıya sahip olmadığı sonucu vardı.

**Çizelge 8.17. Zn-3AP-Ni için oran tablosu.**

pik	$\text{Sin}^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19								
1	0.01021	1																										
2	0.01217	1.187754																										
3	0.013905	1.361897	1.146615																									
4	0.016772	1.64274	1.383064	1.206215																								
5	0.02337	2.288968	1.927139	1.68072	1.393384																							
6	0.028797	2.820526	2.374671	2.071027	1.716964	1.232226																						
7	0.038522	3.773069	3.176642	2.770451	2.296814	1.648371	1.337718																					
8	0.040868	4.002894	3.370136	2.939204	2.436718	1.748777	1.415201	1.060912																				
9	0.045823	4.488126	3.778666	3.295496	2.732098	1.960764	1.591237	1.189516	1.12122																			
10	0.055133	5.400044	4.546433	3.96509	3.287218	2.359161	1.914552	1.431207	1.349035	1.203185																		
11	0.058408	5.720783	4.81647	4.200598	3.482464	2.499285	2.028268	1.516215	1.429162	1.274648	1.059396																	
12	0.064599	6.327234	5.327057	4.645898	3.851635	2.76423	2.243282	1.676946	1.580665	1.409772	1.171701	1.106009																
13	0.070833	6.937832	5.841135	5.094241	4.223329	3.030987	2.459765	1.838777	1.733204	1.545819	1.284773	1.212742	1.096503															
14	0.074843	7.330558	6.171781	5.382608	4.462397	3.202561	2.599004	1.942863	1.831315	1.633323	1.3575	1.281391	1.158572	1.056606														
15	0.089216	1.527464	7.356983	6.412661	5.319337	3.817567	3.098106	2.315963	2.182993	1.946979	1.618188	1.527464	1.38106	1.259513	1.192036													
16	0.093816	9.188859	7.736331	6.747103	5.596117	4.014412	3.257853	2.435381	2.295554	2.047371	1.701627	1.606224	1.452271	1.324457	1.253501	1.051563												
17	0.09549	9.352859	7.874406	6.867522	5.69345	4.086059	3.315988	2.478846	2.336524	2.083912	1.731997	1.634891	1.478191	1.348095	1.275873	1.070331	1.017848											
18	0.103492	10.13658	8.534238	7.442983	6.17053	4.428449	3.59386	2.68565	2.532312	2.285832	1.877128	1.771886	1.602055	1.461058	1.382784	1.160019	1.103138	1.083794										
19	0.118839	11.63975	9.799797	8.56718	7.08557	5.085152	4.126801	3.084955	2.907834	2.593454	2.155492	2.034643	1.839627	1.677721	1.58784	1.33204	1.266724	1.244513	1.148292									
20	0.12326	12.07284	10.16443	8.864725	7.34921	5.274361	4.280352	3.199741	3.016029	2.689952	2.235693	2.110348	1.908076	1.740146	1.64692	1.381603	1.313856	1.290818	1.191018	1.037208								
21	0.133608	13.0863	11.01768	9.608875	7.966141	5.717118	4.639666	3.468343	3.26921	2.91576	2.423369	2.287501	2.068249	1.886223	1.785171	1.497582	1.424148	1.399176	1.290998	1.124277								
22	0.142608	13.96785	11.75988	10.25617	8.502773	6.102246	4.952213	3.701985	3.499437	3.112177	2.596617	2.441597	2.207575	2.013287	1.905427	1.598465	1.520085	1.493431	1.377965	1.200012								
23	0.159739	15.64573	13.17254	11.48819	9.524169	6.835279	5.547098	4.146686	3.908606	3.486028	2.897334	2.734894	2.47276	2.255133	2.134317	1.790481	1.702685	1.672829	1.543493	1.344164								
24	0.170111	16.66167	14.02788	12.23416	10.14261	7.27912	5.907292	4.415946	4.162407	3.712389	3.085469	2.912481	2.633326	2.401567	2.272906	1.906743	1.813247	1.781452	1.643718	1.431446								
25	0.175641	17.20333	14.48392	12.63189	10.47234	7.515759	6.099334	4.559506	4.297724	3.833076	3.185776	3.007164	2.718934	2.479641	2.346797	1.96873	1.872194	1.839366	1.697154	1.477981								
26	0.192171	18.82238	15.84704	13.82071	11.45792	8.223088	6.67336	4.988614	4.702195	4.193818	3.485598	3.290176	2.97482	2.719007	2.56766	2.154013	2.048392	2.012474	1.856878	1.617078								
27	0.218644	21.41522	18.03001	15.72455	13.03628	9.355839	7.592632	5.675808	5.349934	4.771527	3.965748	3.743407	3.384609	3.08673	2.921362	2.450734	2.330563	2.289697	2.112667	1.839835								
28	0.22314	21.85561	18.40078	16.04791	13.30436	9.548236	7.74877	5.792527	5.459952	4.869651	4.047301	3.820387	3.454212	3.150207	2.981438	2.501132	2.37849	2.336784	2.156113	1.877667								
29	0.235429	23.05926	19.41417	16.93172	14.03707	10.07409	8.175518	6.111539	5.760647	5.137877	4.270198	4.030787	3.644445	3.323698	3.145635	2.638876	2.50948	2.465477	2.274857	1.981079								
30	0.245845	24.07952	20.27316	17.68087	14.65815	10.51982	8.537246	6.381946	6.015529	5.365162	4.459135	4.209131	3.805695	3.470756	3.284815	2.755634	2.620513	2.574565	2.375509	2.068732								
31	0.250777	24.56255	20.67982	18.03554	14.95218	10.73084	8.708499	6.509964	6.136198	5.472784	4.548582	4.293564	3.882035	3.540378	3.350706	2.810911	2.673079	2.626207	2.42316	2.11023								
32	0.273435	26.78177	22.54824	19.66505	16.30311	11.70037	9.49531	7.098139	6.690602	5.967249	4.959546	4.681487	4.232776	3.86025	3.653442	3.064876	2.914591	2.863485	2.642092	2.300889								
33	0.304022	29.77768	25.07058	21.86486	18.12684	13.00922	10.55749	7.892165	7.439039	6.63477	5.514341	5.205176	4.706271	4.292073	4.06213	3.407725	3.240629	3.138086	2.937647	2.558275								
34	0.330566	32.37754	27.25947	23.77386	19.70948	14.14504	11.47926	8.581222	8.088535	7.214045	5.995793	5.659635	5.117172	4.66681	4.416791	3.705251	3.523565	3.461781	3.19413	2.781636								
35	0.343974	33.69083	28.36516	24.73816	20.50892	14.71879	11.94488	8.929291	8.416619	7.506659	6.238992	5.8892	5.324733	4.856103	4.595943	3.855542	3.666487	3.602196	3.323689	2.894463								

**Çizelge 8.17. Zn-3AP-Ni için oran tablosu (devamı).**

pik	$\text{Sin}^2\theta$	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
1	0.01021															
2	0.01217															
3	0.013905															
4	0.016772															
5	0.02337															
6	0.028797															
7	0.038522															
8	0.040868															
9	0.045823															
10	0.055133															
11	0.058408															
12	0.064599															
13	0.070833															
14	0.074843															
15	0.089216															
16	0.093816															
17	0.09549															
18	0.103492															
19	0.118839															
20	0.12326															
21	0.133608	1.083945														
22	0.142608	1.156964	1.067364													
23	0.159739	1.295944	1.195581	1.120125												
24	0.170111	1.380095	1.273215	1.192859	1.064934											
25	0.175641	1.424961	1.314606	1.231638	1.099554	1.032509										
26	0.192171	1.559068	1.438328	1.347551	1.203036	1.129682	1.094113									
27	0.218644	1.773834	1.636461	1.53318	1.368758	1.285298	1.24483	1.137753								
28	0.22314	1.810312	1.670114	1.564709	1.396905	1.31173	1.270429	1.16115	1.020564							
29	0.235429	1.910011	1.762092	1.650882	1.473837	1.38397	1.340395	1.225098	1.07677	1.055073						
30	0.245845	1.99452	1.840056	1.723925	1.539047	1.445205	1.399701	1.279303	1.124412	1.101755	1.044245					
31	0.250777	2.034529	1.876967	1.758506	1.56992	1.474195	1.427779	1.304965	1.146967	1.123856	1.065192	1.020059				
32	0.273435	2.218348	2.04655	1.917387	1.711762	1.607388	1.556778	1.422868	1.250595	1.225396	1.161432	1.112222	1.09035			
33	0.304															



### 8.4.3. Hekzagonal Test

8.1.3’de Cu-3AP-Ni için kullandığımız test kurallarını Zn-3AP-Ni için uyguladık. Zn-3AP-Ni için yapılan oran tablosuna (Çizelge 8.17) bakıldığında ise bu oranlardan hiçbirinin eşleşmediği görülür. Böylece Zn-3AP-Ni’nin hekzagonal yapıya sahip olmadığını söyleyebiliriz.

Çizelge 8.18. Zn-3AP-Ni için fark tablosu.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
pik	2th	$\sin^2\Theta_{hkl}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	11.5788	0.01018																		
2	12.6191	0.01213	0.002																	
3	13.5126	0.0139	0.0037	0.001778																
4	14.8407	0.01677	0.0066	0.004645	0.0029															
5	17.5186	0.02337	0.0132	0.011243	0.0095	0.0066														
6	19.4471	0.0288	0.0186	0.01667	0.0149	0.01202	0.00543													
7	22.4937	0.03852	0.0283	0.026395	0.0246	0.02175	0.01515	0.00973												
8	23.169	0.04087	0.0307	0.028742	0.027	0.0241	0.0175	0.01207	0.00235											
9	24.534	0.04582	0.0356	0.033696	0.0319	0.02905	0.02245	0.01703	0.0073	0.00495										
10	26.9134	0.05513	0.045	0.043006	0.0412	0.03836	0.03176	0.02634	0.01661	0.01426	0.00931									
11	27.702	0.05841	0.0482	0.046281	0.0445	0.04164	0.03504	0.02961	0.01989	0.01754	0.01259	0.00327								
12	29.1352	0.0646	0.0544	0.052473	0.0507	0.04783	0.04123	0.0358	0.02608	0.02373	0.01878	0.00947	0.0062							
13	30.5108	0.07083	0.0607	0.058707	0.0569	0.05406	0.04746	0.04204	0.03231	0.02996	0.02501	0.0157	0.0124	0.00623						
14	31.364	0.07484	0.0647	0.062716	0.0609	0.05807	0.05147	0.04605	0.03632	0.03397	0.02902	0.01971	0.0164	0.01024	0.00401					
15	34.2501	0.08922	0.079	0.077089	0.0753	0.07244	0.06585	0.06042	0.05069	0.04835	0.04339	0.03408	0.0308	0.02462	0.01838	0.01437				
16	35.1245	0.09382	0.0836	0.081689	0.0799	0.07704	0.07045	0.06502	0.05529	0.05295	0.04799	0.03868	0.0354	0.02922	0.02298	0.01897	0.0046			
17	35.4375	0.09549	0.0853	0.083364	0.0816	0.07872	0.07212	0.06669	0.05697	0.05462	0.04967	0.04036	0.0371	0.03089	0.02466	0.02065	0.00627	0.0017		
18	36.8973	0.10349	0.0933	0.091365	0.0896	0.08672	0.08012	0.07469	0.06497	0.06262	0.05767	0.04836	0.0451	0.03889	0.03266	0.02865	0.01428	0.0097	0.008	
19	39.5499	0.11884	0.1087	0.106712	0.1049	0.10207	0.09547	0.09004	0.08032	0.07797	0.07302	0.06371	0.0604	0.05424	0.04801	0.044	0.02962	0.025	0.02335	0.0153
20	40.2826	0.12326	0.1131	0.111134	0.1094	0.10649	0.09989	0.09446	0.08474	0.08239	0.07744	0.06813	0.0649	0.05866	0.05243	0.04842	0.03404	0.0294	0.02777	0.0198
21	41.9487	0.13361	0.1234	0.121481	0.1197	0.11684	0.11024	0.10481	0.09509	0.09274	0.08779	0.07847	0.0752	0.06901	0.06277	0.05876	0.04439	0.0398	0.03812	0.0301
22	43.3477	0.14261	0.1324	0.130481	0.1287	0.12584	0.11924	0.11381	0.10409	0.10174	0.09679	0.08747	0.0842	0.07801	0.07177	0.06776	0.05339	0.0488	0.04712	0.0391
23	45.8976	0.15974	0.1496	0.147612	0.1458	0.14297	0.13637	0.13094	0.12122	0.11887	0.11392	0.10461	0.1013	0.09514	0.08891	0.0849	0.07052	0.0659	0.06425	0.0562
24	47.3781	0.17011	0.1599	0.157985	0.1562	0.15334	0.14674	0.14131	0.13159	0.12924	0.12429	0.11498	0.1117	0.10551	0.09928	0.09527	0.0809	0.0763	0.07462	0.0666
25	48.1499	0.17564	0.1655	0.163515	0.1617	0.15887	0.15227	0.14684	0.13712	0.13477	0.12982	0.12051	0.1172	0.11104	0.10481	0.1008	0.08643	0.0818	0.08015	0.0721
26	50.3909	0.19217	0.182	0.180045	0.1783	0.1754	0.1688	0.16337	0.15365	0.1513	0.14635	0.13704	0.1338	0.12757	0.12134	0.11733	0.10296	0.0984	0.09668	0.0887
27	53.8	0.21864	0.2085	0.206517	0.2047	0.20187	0.19527	0.18985	0.18012	0.17778	0.17282	0.16351	0.1602	0.15404	0.14781	0.1438	0.12943	0.1248	0.12315	0.1152
28	54.3597	0.22314	0.213	0.211013	0.2092	0.20637	0.19977	0.19434	0.18462	0.18227	0.17732	0.16801	0.1647	0.15854	0.15231	0.1483	0.13392	0.1293	0.12765	0.1196
29	55.8638	0.23543	0.2253	0.223302	0.2215	0.21866	0.21206	0.20663	0.19691	0.19456	0.18961	0.1803	0.177	0.17083	0.1646	0.16059	0.14621	0.1416	0.13994	0.1319
30	57.1112	0.24585	0.2357	0.233719	0.2319	0.22907	0.22248	0.21705	0.20732	0.20498	0.20002	0.19071	0.1874	0.18125	0.17501	0.171	0.15663	0.152	0.15036	0.1424
31	57.6935	0.25078	0.2406	0.23865	0.2369	0.23401	0.22741	0.22198	0.21225	0.20991	0.20495	0.19564	0.1924	0.18618	0.17994	0.17593	0.16156	0.157	0.15529	0.1473
32	60.3063	0.27343	0.2633	0.261308	0.2595	0.25666	0.25006	0.24464	0.23491	0.23257	0.22761	0.2183	0.215	0.20884	0.2026	0.19859	0.18422	0.1796	0.17794	0.1699
33	63.6898	0.30402	0.2938	0.291895	0.2901	0.28725	0.28065	0.27523	0.2655	0.26315	0.2582	0.24889	0.2456	0.23942	0.23319	0.22918	0.21481	0.2102	0.20853	0.2005
34	66.5128	0.33057	0.3204	0.318439	0.3167	0.31379	0.3072	0.30177	0.29204	0.2897	0.28474	0.27543	0.2722	0.26597	0.25973	0.25572	0.24135	0.2368	0.23508	0.2271
35	67.9042	0.34397	0.3338	0.331848	0.3301	0.3272	0.3206	0.31518	0.30545	0.30311	0.29815	0.28884	0.2856	0.27937	0.27314	0.26913	0.25476	0.2502	0.24848	0.2405
36	68.5473	0.35024	0.3401	0.338115	0.3363	0.33347	0.32687	0.32144	0.31172	0.30937	0.30442	0.29511	0.2918	0.28564	0.27941	0.2754	0.26103	0.2564	0.25475	0.2467

Çizelge 8.18. Zn-3AP-Ni için fark tablosu (devamı).

A	B	C	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL
pik	2th	$\sin^2\Theta_{hkl}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
1	11.5788	0.01018																	
2	12.6191	0.01213																	
3	13.5126	0.0139																	
4	14.8407	0.01677																	
5	17.5186	0.02337																	
6	19.4471	0.0288																	
7	22.4937	0.03852																	
8	23.169	0.04087																	
9	24.534	0.04582																	
10	26.9134	0.05513																	
11	27.702	0.05841																	
12	29.1352	0.0646																	
13	30.5108	0.07083																	
14	31.364	0.07484																	
15	34.2501	0.08922																	
16	35.1245	0.09382																	
17	35.4375	0.09549																	
18	36.8973	0.10349																	
19	39.5499	0.11884																	
20	40.2826	0.12326	0.0044																
21	41.9487	0.13361	0.0148	0.010347															
22	43.3477	0.14261	0.0238	0.019347	0.009														
23	45.8976	0.15974	0.0409	0.036478	0.0261	0.01713													
24	47.3781	0.17011	0.0513	0.048851	0.0365	0.0275	0.01037												
25	48.1499	0.17564	0.0568	0.052381	0.042	0.03303	0.0159	0.00553											
26	50.3909	0.19217	0.0733	0.068911	0.0586	0.04956	0.03243	0.02206	0.01653										
27	53.8	0.21864	0.0998	0.095383	0.085	0.07604	0.0589	0.04853	0.043	0.02647									
28	54.3597	0.22314	0.1043	0.099879	0.0895	0.08053	0.0634	0.05303	0.0475	0.03097	0.0045								
29	55.8638	0.23543	0.1166	0.112168	0.1018	0.09282	0.07569	0.06532	0.05979	0.04326	0.01679	0.01229							
30	57.1112	0.24585	0.127	0.122585	0.1122	0.10324	0.08611	0.07573	0.0702	0.05367	0.0272	0.02271	0.0104						
31	57.6935	0.25078	0.1319	0.127517	0.1172	0.10817	0.09104	0.08067	0.07514	0.05861	0.03213	0.02764	0.0153	0.00493</					

#### 8.4.4. Rhombohedral (Trigonal) test

8.1.4'de Cu-3AP-Ni için kullandığımız test kurallarını Zn-3AP-Ni için uyguladık. Çizelge 8.17 incelendiğinde yapıya uyan bir orana rastlanamamıştır. Buna göre sistem trigonal yapıya uygun değildir.

#### 8.4.5. Ortorombik test

Ortorombik sistem için 8.1.5'de Cu-3AP-Ni için belirlenmiş test kuralları göz önünde bulundurularak bu işlemleri ZN-3AP-Ni için uygulayalım. İlk önce verilerimizi kullanarak fark tablosu Çizelge 8.18'i oluşturalım.

Çizelge 8.18'ye göre en çok tekrar eden farklar Çizelge 8.19'da verilmiştir.

**Çizelge 8.19.** Zn-3AP-Ni için farkların frekansı.

$\text{Sin}^2\Theta_{hkl}$	Tekrar Sayısı	$\text{Sin}^2\Theta_{hkl}$	Tekrar Sayısı
0.0482±0.0005	11	0.0658±0.0005	7
0.0149±0.0005	9	0.0853±0.0005	6
0.0291±0.0005	8	0.1316±0.0005	6
0.0246±0.0005	8	0.1801±0.0005	6
0.0587±0.0005	8	0.0955±0.0005	6
0.0801±0.0005	8	0.0753±0.0005	6
0.1049±0.0005	8	0.0066±0.0005	6

Farkların frekansı tablosundan yararlanarak Şekil 8.4'de fark grafiği diğer grafiklerin (Lipson ve Hesse) olayı tam açıklayamamasından dolayı Zeki KARTAL'ın önerisi ile aşağıdaki gibi çizilmiştir. Bu grafikte yatay eksen Çizelge 8.18'de meydana gelen farkları, dikey eksen bu farkların Çizelge 8.18'de kaç defa tekrarlandığını göstermektedir.



11	D-11																			
	G-12																			
9	H-13	F-6																		
	K-15	H-7	E-8	F-7	E-13	H-18	F-19													
7	L-16	K-10	G-9	G-8	G-14	F-16	I-21	H-15												
	M-18	Q-15	I-12	K-12	O-20	J-19	J-22	I-16	D-17	J-24	J-27	H-19	F-15	D-4						
5	P-19	R-18	L-14	L-13	Q-21	T-25	M-23	J-18	J-20	I-23	M-30	J-21	I-18	G-5						
	Q-20	V-21	O-16	O-15	X-26	Y-28	O-24	N-20	Q-23	U-29	P-31	O-23	N-21	N-12						
3	S-22	AF-31	R-19	P-17	Z-27	AA-31	P-25	S-23	X-27	V-31	S-32	Q-24	Z-29	O-13						
	AA-27	U-19	Q-18	S-19	AC-31	AE-33	V-28	U-24	AD-33	Y-32	AA-36	W-27	AA-30	R-17						
1	AB-28	M-13	S-20	V-22	AG-33	R-24	AG-36	I-17	AG-34	AD-36	E-26	AF-34	AB-31	AL-36						
	0,0482	0,0149	0,0291	0,0246	0,0567	0,0801	0,1049	0,0658	0,0853	0,1316	0,1801	0,0955	0,0753	0,0066						

Şekil 8.4. Zn-3AP-Ni için Kartal fark grafiği.

Çizelge.8.19. incelendiği zaman  $0,0482 \pm 0,0005 \sin^2 \theta_{hkl}$  değerinin en yüksek olduğu görülür.

$$\sin^2 \theta_{h00} = h^2 A \leftrightarrow \sin^2 \theta_{100} = 0,0482$$

kabul edilirse;

$$\sin^2 \theta_{200} = 4 \times \sin^2 \theta_{100} = 4 \times 0,0482$$

$$= 0,1928$$

değeri ile 0,0006 hata ile 26.pik değeri ile uyuşmaktadır.

İkinci durumda diğer piklerden en az biri 0,010175 değerinden (Çizelge.8.18-  $\sin^2 \theta_1$ ) daha küçük  $\sin^2 \theta$  olmalıdır.

$$\sin^2 \theta_{hkl} = 0,0066 \quad \text{değerini } \sin^2 \theta_{010} \text{ olarak seçelim.}$$

$$\sin^2 \theta_{0k0} = k^2 B \leftrightarrow \sin^2 \theta_{020} = 4 \times \sin^2 \theta_{010} = 4 \times 0,0066$$

$$= 0,0264$$

değeri ile pik bulamadık. Bu durumda yapılan işlemlerde pikler indislenememiştir. Numunenin kristal yapı olarak ortorombik olmadığı görülmüştür.

#### 8.4.6. Monoklinik test

Zn-3AP-Ni bileşiğimizin kübik, tetragonal, hegzagonal ve ortorombik simetri terimleri ile indislenemediği ve numunenin ucunda en küçük açıda çizgiler bölündüğü zaman simetri olasılıkla monoklinikdir (Azaroff, vd., 1958; Baktır, 2007).

Sistematik olarak 1:2:3:4:5 vs. oranlarında tekrar eden farklılıklar için, ortorombik sistem için hazırlanan fark tablosu gibi bir tablo hazırlanmalıdır. Bu oranlar indisler yardımı ile  $hkl$  değerlerini bulmamıza yardımcı olacaktır. Farklı diziler bu oranlarda bulunursa,  $2D$  değerinden faydalanarak  $D$  bulunabilir. Çoğu olasılıkla  $2D$  nin büyüklüğünün farkı  $1k1$  ve  $1k\bar{1}$  indislerinden gelmektedir.

$k = 0$  düzlemleri için

$$q_{10\bar{1}} - q_{101} = 2Dhl = 0,0046$$

$2D = 0.0046 \leftrightarrow D = 0,0023$  değerine karşılık gelir.

$k = 1$  düzlemleri için  $C, A, B$  sabit değerlerini bulmaya çalışalım.

$$q_{110} = A + B = 0,0139$$

$$q_{111} = A + B + C - D = 0,02337$$

denklemleri çıkarılırsa;

$$q_{111} - q_{110} = C - D$$

$$C - D = 0,0095$$

$$C = 0,0118$$

$$q_{101} = A + C - D = 0,01213$$

olduğunu varsayarsak;

$$A + 0,0118 - 0,0023 = 0,01213$$

$$A = 0,0026$$

$$q_{110} = A + B = 0,0139$$

$$0,0026 + B = 0,0139 \leftrightarrow B = 0,0113$$

bulunur.

Bu durumda  $A, B, C$  ve  $D$  değerlerimiz;

$$A = 0,0026, \quad B = 0,0118, \quad C = 0,0113, \quad D = 0,0023$$

Şimdi bu değerleri kullanarak;

$$q_{200} = A + B = (4 \times 0,0026) = 0,0104 \leftrightarrow 1. pik değeri$$

$$q_{101} = A + C - D = 0,0026 + 0,0118 - 0,0023 = 0,0121 \leftrightarrow 2. pik değeri$$

$$q_{110} = A + B = 0,0026 + 0,0113 = 0,0167 \leftrightarrow 3. pik değeri$$

$$q_{10\bar{1}} = A + C + D = 0,0026 + 0,0118 + 0,0023 = 0,02040 \leftrightarrow 4. pik değeri$$

$$q_{011} = B + C = 0,0113 + 0,0118 = 0,0231 \leftrightarrow 5. pik değeri$$

$$q_{211} = 4A + B + C - 2D = (4 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 - (2 \times 0,0023) = 0,0289 \\ \leftrightarrow 6. pik değeri$$

$$q_{21\bar{1}} = 4A + B + C + 2D = (4 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 + (2 \times 0,0023) = 0,0381 \\ \leftrightarrow 7. pik değeri$$

$$q_{400} = 16A = (16 \times 0,0026) = 0,0416 \leftrightarrow 8. pik değeri$$

$$q_{020} = 4B = (4 \times 0,0113) = 0,0452 \leftrightarrow 9. pik değeri$$

$$q_{411} = 16A + B + C - 4D = (4 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 - (4 \times 0,0023) = 0,055 \\ \leftrightarrow 10. pik değeri$$

$$q_{021} = 4B + C = (4 \times 0,0113) + 0,0118 = 0,057 \leftrightarrow 11. pik değeri$$

$$q_{12\bar{1}} = A + 4B + C + D = 0,0026 + (4 \times 0,0113) + 0,0118 + 0,0023 = 0,0642 \\ \leftrightarrow 12. pik değeri$$

$$q_{40\bar{2}} = 16A + 4C + 8D = (16 \times 0,0026 + (4 \times 0,0113) + (8 \times 0,0023) = 0,0704 \\ \leftrightarrow 13. pik değeri$$

$$q_{41\bar{1}} = 16A + B + C + 4D = (4 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 + (4 \times 0,0023) = 0,0739 \\ \leftrightarrow 14. pik değeri$$

$$q_{321} = 9A + 4B + C - 3D = (9 \times 0,0026) + (4 \times 0,0113) + 0,0118 - (3 \times 0,0023) \\ = 0,0873 \leftrightarrow 15. \text{ pik değeri}$$

$$q_{600} = 36A = (36 \times 0,0026) = 0,0936 \leftrightarrow 16. \text{ pik değeri}$$

$$q_{122} = A + 4B + 4C + 2D = 0,0026 + (4 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) + (2 \times 0,0023) \\ = 0,0948 \leftrightarrow 17. \text{ pik değeri}$$

$$q_{611} = 36A + B + C - 6D = (36 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 - (6 \times 0,0023) = 0,1032 \\ \leftrightarrow 18. \text{ pik değeri}$$

$$q_{422} = 16A + 4B + 4C - 8D \\ = (16 \times 0,0026) + (4 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) - (8 \times 0,0023) = 0,1156 \\ \leftrightarrow 19. \text{ pik değeri}$$

$$q_{131} = A + 9B + C + D = 0,0026 + (9 \times 0,0113) + 0,0118 + 0,0023 = 0,1184 \\ \leftrightarrow 20. \text{ pik değeri}$$

$$q_{611} = 36A + B + C + 6D = (36 \times 0,0026) + 0,0113 + 0,0118 + (6 \times 0,0023) = 0,1316 \\ \leftrightarrow 21. \text{ pik değeri}$$

$$q_{620} = 36A + 4B = (36 \times 0,0026) + (4 \times 0,0113) = 0,1388 \leftrightarrow 22. \text{ pik değeri}$$

$$q_{123} = A + 4B + 9C + 3D = 0,0026 + (4 \times 0,0113) + (9 \times 0,0118) + (3 \times 0,0023) \\ = 0,1609 \leftrightarrow 23. \text{ pik değeri}$$

$$q_{232} = 4A + 9B + 4C + 4D = (9 \times 0,0026) + (9 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) + (4 \times 0,0023) \\ = 0,1685 \leftrightarrow 24. \text{ pik değeri}$$

$$q_{223} = 4A + 4B + 9C + 6D = (4 \times 0,0026) + (4 \times 0,0113) + (9 \times 0,0118) + (6 \times 0,0023) \\ = 0,1756 \leftrightarrow 25. \text{ pik değeri}$$

$$q_{041} = 16B + C = (16 \times 0,0113) + 0,0118 = 0,1926 \leftrightarrow 26. \text{ pik değeri}$$

$$q_{042} = 16B + 4C = (16 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) = 0,226 \leftrightarrow 27. \text{ pik değeri}$$

$$q_{142} = A + 16B + 4C + 2D = 0,0026 + (16 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) + (2 \times 0,0023) \\ = 0,2352 \leftrightarrow 29. \text{ pik değeri}$$

$$\begin{aligned}
q_{24\bar{2}} &= 4A + 16B + 4C + 4D \\
&= (4 \times 0,0026) + (16 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) + (4 \times 0,0023) = 0,2476 \\
&\leftrightarrow 30. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{333} &= 9A + 9B + 9C - 9D = (9 \times 0,0026) + (9 \times 0,0113) + (9 \times 0,0118) - (9 \times 0,0023) \\
&= 0,252 \leftrightarrow 31. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{641} &= 36A + 16B + C - 6D = (36 \times 0,0026) + (16 \times 0,0113) + 0,0118 - (6 \times 0,0023) \\
&= 0,2724 \leftrightarrow 32. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{24\bar{3}} &= 4A + 16B + 9C + 6D \\
&= (4 \times 0,0026) + (16 \times 0,0113) + (9 \times 0,0118) + (6 \times 0,0023) = 0,3112 \\
&\leftrightarrow 33. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

$$q_{052} = 25B + 4C = (25 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) = 0,3297 \leftrightarrow 34. \text{ pik değeri}$$

$$\begin{aligned}
q_{63\bar{3}} &= 36A + 9B + 9C + 18D \\
&= (36 \times 0,0026) + (9 \times 0,0113) + (9 \times 0,0118) + (18 \times 0,0023) = 0,3429 \\
&\leftrightarrow 35. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{252} &= 4A + 25B + 4C - 4D \\
&= (16 \times 0,0026) + (25 \times 0,0113) + (4 \times 0,0118) - (6 \times 0,0023) = 0,3493 \\
&\leftrightarrow 36. \text{ pik değeri}
\end{aligned}$$

Yaptığımız bu seçimlerle bir pik (28. pik) hariç bütün piklerimizi indisleyebildik. Numunemizin monoklinik kristal sistemine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

8.1.6 Cu-3AP-Ni molekülü için yapılan Monoklinik testlerin formüllerinden yararlanırsak;

$$B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \tag{8.36}$$

b ifadesi yalnız bırakılıp  $\lambda$  ve B değerleri yazılırsa,

$$b = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}} \tag{8.37}$$

$$b = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}} = \sqrt{\frac{(1,54060)^2}{4 \times (0,0113)}} = 7,246 \text{ \AA}$$

olarak bulunur.

(8.28) denkleminde A ve C denklemleri alınıp düzenlenirse;

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2 \beta} \leftrightarrow a^2 \sin^2 \beta = \frac{\lambda^2}{4A} \quad (8.38)$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2 \beta} \leftrightarrow c^2 \sin^2 \beta = \frac{\lambda^2}{4C} \quad (8.39)$$

$$D = \frac{\lambda^2 \cos \beta}{2ac \sin^2 \beta} \quad (8.40)$$

(8.40) denklemini karesi alınırsa,

$$D^2 = \frac{\lambda^4 \cos^2 \beta}{4a^2 c^2 \sin^4 \beta} \quad (8.41)$$

(8.38) ve (8.39) denklemlerini (8.41) yerine yazılırsa;

$$D^2 = 4AC \cos^2 \beta \quad (8.42)$$

A, C ve D değerleri bilindiğine göre  $\cos \beta$  ifadesi,

$$\cos^2 \beta = \frac{D^2}{4AC} \leftrightarrow \cos \beta = \frac{D}{2\sqrt{AC}} \quad (8.43)$$

ifadesi elde edilir. Burda A, C ve D değerleri yerine yazılırsa,

$$\cos \beta = \frac{0,0023}{2\sqrt{(0,0026)(0,0118)}} = 0,02076$$

$$\beta = 78,0200^\circ$$

değeri elde edilir. Bulduğumuz  $\beta$  değerini  $180^\circ$  ye tamamlayan açığı  $\beta$  açısı olarak  $101,9800^\circ$  almamız sistemimizde bir değişiklik oluşturmaz. (8.38) denklemini kullanırsak,

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4A \sin^2 \beta}} \quad (8.44)$$

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4A \sin^2 \beta}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{A \sin^2 \beta}} = \frac{1,54060}{2\sqrt{0,0026 \times 0,978}} = 15,4440 \text{ \AA}$$

Aynı işlemleri C içinde uygularsak (8.39) denkleminde,

$$c = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4C\sin^2\beta}} \quad (8.45)$$

$$c = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4C\sin^2\beta}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{C}\sin\beta} = \frac{1,54060}{2\sqrt{0,0118}\times 0,978} = 7,2530 \text{ \AA}$$

olarak bulunur.

Hesaplanan ve gözlenen değerler a, b, c değerleri ile  $\beta$  değeri Çizelge 8.20'de verilmiştir.

#### 8.4.7. Triklinik test

Triklinik test işlemini sadece toz kırınım deseninden yararlanarak yapmak hemen hemen imkânsızdır. 8.1.7. kısmında bilgi verilmiştir.

Çizelge 8.20. Zn-3AP-Ni için analitik sonuçlar.

	h	k	l	$\text{Sin}^2\theta_{\text{göz}}$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{hes}}$	$\Delta\text{Sin}^2\theta$
	2	0	0	0.01018	0.0104	-0.00022
	1	0	1	0.01213	0.0121	0
	1	1	0	0.0139	0.0139	0
	1	0	-1	0.01677	0.0167	0.0001
	0	1	1	0.02337	0.0231	0.00027
	2	1	1	0.0288	0.0289	-0.0001
	2	1	-1	0.03852	0.0381	0.00042
	4	0	0	0.04087	0.0416	-0.00073
	0	2	0	0.04582	0.0452	0.000623
	4	1	1	0.05513	0.055	0.000133
	0	2	1	0.05841	0.057	0.001408
	1	2	-1	0.0646	0.0642	0.000399
	4	0	-2	0.07083	0.0704	0.000433
	4	1	-1	0.07484	0.0739	0.000943
	3	2	1	0.08922	0.0873	0.001916
	6	0	0	0.09382	0.0936	0.000216
	1	2	-2	0.09549	0.0948	0.00069
	6	1	1	0.10349	0.1032	0.000292
	4	2	2	0.11884	0.1156	0.003239
	1	3	-1	0.12326	0.1184	0.00486
	6	1	-1	0.13361	0.1316	0.002008
	6	2	0	0.14261	0.1388	0.003808
	1	2	-3	0.15974	0.1609	-0.00116
	2	3	-2	0.17011	0.1685	0.001611
	2	2	-3	0.17564	0.1756	0.00004
	0	4	1	0.19217	0.1926	-0.00043
	0	4	2	0.21864	0.226	-0.00736
				0.22314		0
	1	4	-2	0.23543	0.2352	0.000229
	2	4	-2	0.24585	0.2476	-0.00175
	3	3	3	0.25078	0.252	-0.00122
	6	4	1	0.27343	0.2724	0.001035
	2	4	-3	0.30402	0.3112	-0.00718
	0	5	2	0.33057	0.3297	0.000866
	6	3	-3	0.34397	0.3429	0.001074
	2	5	2	0.35024	0.3493	0.000942

TOPLAM PİK SAYISI = 36  
İNDİSLENEN PİK SAYISI = 35  
a = 15.444 Å  
b = 7.246 Å  
c = 7.253 Å  
 $\beta = 101.98^\circ$

## 8.5. Zn-3AP-Ni İçin Bilgisayar Programları İle Toz Numunenin İndislenmesi

### 8.5.1. MILLER.FOR

Çizelge 8.21. Zn-3AP-Ni için MILLER.FOR programının giriş veri kütüğü.

```
Kullanılan x-ışınları dalga boyunu giriniz:  
  
1,5406  
  
Birim hücre parametrelerini giriniz:  
  
a = 15,444  
  
b = 7,246  
  
c = 7,253  
  
alfa = 90  
  
beta = 101.98  
  
gama = 90  
  
minimum ve maksimum Miller indislerini giriniz:  
  
hmin = 00  
  
hmax = 07  
  
kmin = 00  
  
kmax = 07  
  
minl = 00  
  
maxl = 04
```



Çizelge 8.22. Zn-3AP-Ni giriş kütüğü için MILLER.FOR programı sonuçları.

h	k	l	d	theta	sin(theta)	dalgaboyu/ (2d)
1	0	0	15.1076	2.923	0.051	0.051
2	0	0	7.5538	5.853	0.102	0.102 !
0	1	0	7.2460	6.102	0.106	0.106
0	0	1	7.0950	6.233	0.109	0.109
1	1	0	6.5334	6.771	0.118	0.118 !
1	0	1	5.9634	7.422	0.129	0.129 !
2	1	0	5.2291	8.471	0.147	0.147
0	1	1	5.0695	8.740	0.152	0.152 !
2	1	1	4.6046	9.630	0.167	0.167 !
3	1	0	4.1353	10.736	0.186	0.186
1	1	1	3.9472	11.253	0.195	0.195
4	0	0	3.7769	11.768	0.204	0.204 !
3	0	1	3.7552	11.837	0.205	0.205
0	2	0	3.6230	12.276	0.213	0.213 !
4	1	1	3.3340	13.358	0.231	0.231 !
3	2	1	2.6073	17.184	0.295	0.295 !
5	0	1	2.5927	17.284	0.297	0.297
0	2	2	2.5347	17.692	0.304	0.304
6	0	0	2.5179	17.814	0.306	0.306 !
3	1	2	2.4909	18.014	0.309	0.309
1	2	2	2.4414	18.392	0.316	0.316 !
6	1	1	2.4411	18.394	0.316	0.316 !
0	0	3	2.3650	19.008	0.326	0.326
4	0	2	2.3535	19.105	0.327	0.327
4	2	2	2.3463	19.166	0.328	0.328 !
1	3	1	2.2387	20.126	0.344	0.344 !
4	1	2	2.2384	20.129	0.344	0.344
6	0	1	2.2314	20.194	0.345	0.345
2	0	3	2.1342	21.157	0.361	0.361
6	2	0	2.0676	21.873	0.373	0.373 !
2	1	3	2.0472	22.102	0.376	0.376
2	2	3	1.9804	22.890	0.389	0.389 !
1	3	2	1.9499	23.268	0.395	0.395
1	2	3	1.9211	23.639	0.401	0.401 !
3	1	3	1.9170	23.693	0.402	0.402
6	0	2	1.8776	24.221	0.410	0.410
2	3	2	1.8768	24.232	0.410	0.410 !
0	4	1	1.7552	26.032	0.439	0.439 !
0	4	2	1.7046	26.866	0.452	0.452 !
1	4	2	1.6406	28.004	0.470	0.470 !
6	3	1	1.6390	28.033	0.470	0.470
4	4	0	1.6333	28.139	0.472	0.472
3	4	1	1.6316	28.172	0.472	0.472
2	4	2	1.6133	28.520	0.477	0.477 !
3	3	3	1.5993	28.793	0.482	0.482 !
5	3	2	1.5828	29.121	0.487	0.487
6	4	1	1.5334	30.155	0.502	0.502 !
2	4	3	1.4637	31.754	0.526	0.526 !
0	5	0	1.4492	32.109	0.532	0.532
0	5	2	1.4199	32.855	0.543	0.543 !
1	4	3	1.4149	32.985	0.544	0.544
1	5	1	1.4082	33.162	0.547	0.547
6	3	3	1.3897	33.663	0.554	0.554 !
2	5	1	1.3850	33.791	0.556	0.556
2	5	2	1.3704	34.200	0.562	0.562 !
4	5	0	1.3530	34.703	0.569	0.569
3	5	1	1.3520	34.732	0.570	0.570

!: Zn-3AP-Ni'nin analitik metotları ile uyum sağlayan değerleri göstermektedir.

### 8.5.2. ITO13

Çizelge 8.23. Zn-3AP-Ni İçin ITO13 programı giriş kütüğü.

```
Cimetidine
9009 1 1 1          1.54060
4.0
0.000
7.64270
7.01492
6.55299
5.96941
5.06251
4.56460
3.95279
3.83909
3.62850
3.31286
3.22032
3.06509
2.92996
2.85217
2.61815
2.55496
2.53310
2.43617
2.27868
2.23891
2.15376
2.08744
1.97723
1.91884
1.88897
1.81096
1.70397
1.68775
1.64582
1.61280
1.59790
1.53477
1.46115
1.40583
1.38037
1.36898
0.0
END
```

Çizelge 8.24. Zn-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları.

TWOTHETA	D	H	K	L	Q
5.71	15.339	1	0	0	42.5
11.44	7.668	2	0	0	170.1 !
11.48	7.643	*OBSERVED			171.2
12.50	7.023	1	0	1	202.8 !
12.51	7.015	*OBSERVED			203.2
13.39	6.555	1	1	0	232.7 !
13.40	6.553	*OBSERVED			232.9
14.72	5.969	*OBSERVED			280.6
14.74	5.959	1	0	-1	281.6 !
17.36	5.064	0	1	1	389.9 !
17.37	5.063	*OBSERVED			390.2
19.28	4.565	*OBSERVED			479.9
19.31	4.559	2	1	1	481.2 !
22.28	3.956	2	1	-1	638.8 !
22.30	3.953	*OBSERVED			640.0
22.97	3.839	*OBSERVED			678.5
23.01	3.834	4	0	0	680.5 !
24.33	3.629	*OBSERVED			759.5
24.35	3.625	0	2	0	760.9 !
26.69	3.313	*OBSERVED			911.2
26.71	3.310	4	1	1	912.7 !
27.46	3.221	0	2	1	963.7 !
27.47	3.220	*OBSERVED			964.3
29.52	3.001	1	2	-1	1110.4 !
30.24	2.931	4	0	-2	1164.0 !
30.25	2.930	*OBSERVED			1164.9
31.41	2.854	4	1	-1	1253.5 !
31.44	2.852	*OBSERVED			1256.1
33.96	2.618	*OBSERVED			1458.9
33.99	2.616	3	2	1	1461.7 !
35.13	2.556	6	0	0	1531.1 !
35.15	2.555	*OBSERVED			1531.9
35.29	2.522	1	2	-2	1572.2 !
36.58	2.436	6	1	1	1684.6 !
36.58	2.436	*OBSERVED			1684.9
39.20	2.279	4	2	2	1924.9 !
39.21	2.279	*OBSERVED			1925.9
39.92	2.240	1	3	1	1993.7 !
39.93	2.239	*OBSERVED			1994.9
41.58	2.154	*OBSERVED			2155.8
41.60	2.153	6	1	-1	2157.1 !
42.97	2.087	*OBSERVED			2294.9

Çizelge 8.24. Zn-3AP-Ni için ITO13 programı sonuçları (devamı).

42.94	2.089	6 2 0	2292.4	!			
45.49	1.977	*OBSERVED	2557.9				
45.49	1.977	1 2 -3	2557.7	!			
46.96	1.919	*OBSERVED	2716.0				
46.98	1.918	2 3 -2	2718.3	!			
47.75	1.889	*OBSERVED	2802.5				
47.74	1.889	2 2 -3	2801.7	!			
49.94	1.811	*OBSERVED	3049.2				
49.91	1.812	0 4 1	3045.4	!			
53.87	1.688	*OBSERVED	3510.6				
53.86	1.688	0 4 2	3509.4	!			
55.36	1.646	*OBSERVED	3691.8			NOT INDEXED	
57.17	1.598	*OBSERVED	3916.5				
57.16	1.598	2 3 -3	3915.7				
59.75	1.535	*OBSERVED	4245.3				
59.76	1.535	3 3 3	4246.4	!			
63.10	1.461	*OBSERVED	4683.9			NOT INDEXED	
65.89	1.406	*OBSERVED	5059.8				
65.89	1.406	0 5 2	5059.5	!			
67.90	1.369	*OBSERVED	5335.9				
67.93	1.368	6 3 -3	5340.7	!			
68.56	1.380	2 5 2	5248.2	!			
SOLUTION NR. 1							
42.54	190.36	199.60	0.00	39.35	0.00	20.	11.2
ZEROSHIFT= -0.0024							
THE DIRECT CONSTANTS OF THESE LATTICES							
A	B	C	ALFA	BETA	GAMMA	VOLUME	
15.6949	7.2479	7.2452	90.0000	102.3292	90.0000	805.17	

!: Zn-3AP-Ni'nin analitik metotları ile uyum sağlayan değerleri göstermektedir.

### 8.5.3. TREOR90

Çizelge 8.25. Zn-3AP-Ni İçin TREOR90 programı giriş kütüğü.

```
cimetidine
11.5788
12.6191
13.5126
14.8407
17.5186
19.4471
22.4937
23.1690
24.5340
26.9134
27.7020
29.1352
30.5108
31.3640
34.2501
35.1245
35.4375
36.8973
39.5499
40.2826
41.9487
43.3477
45.8976
47.3781
48.1499
50.3909
53.8000
54.3597
55.8638
57.1112
57.6935
60.3063
63.6898
66.5128
67.9042
68.5473

MONO=120.0,
CHOICE=3,
END*
: 0.00
```

Çizelge 8.26. Zn-3AP-Ni İçin TREOR90 programı sonuçları.

NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 24								
TOTAL NUMBER OF LINES = 36								
A = 15.807310 .003748 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG								
B = 7.240849 .001733 A BETA =104.261055 .028623 DEG								
C = 7.239994 .003050 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG								
UNIT CELL VOLUME = 803.14 A**3								
H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
2	0	0	.010175	.010112	.000063	11.579	11.543	7.6364 !
1	0	1	.012078	.012051	.000027	12.619	12.605	7.0091 !
1	1	0	.013841	.013845	-.000005	13.513	13.515	6.5476 !
1	0	-1	.016679	.016725	-.000046	14.841	14.861	5.9645 !
0	1	1	.023184	.023177	.000007	17.516	17.514	5.0590 !
2	1	1	.028616	.028616	.000000	19.478	19.478	4.5536 !
2	1	-1	.038007	.037963	.000044	22.484	22.471	3.9512 !
4	0	0	.040326	.040449	-.000123	23.169	23.205	3.8359 !
0	2	0	.045142	.045269	-.000126	24.534	24.569	3.6255 !
-1	0	2		.045294			24.576	
4	1	1	.054154	.054279	-.000125	26.913	26.945	3.3101 !
-1	2	1		.057129			27.657	
0	2	1	.057311	.057320	-.000009	27.702	27.704	3.2177 !
1	2	-1	.063263	.063202	.000061	29.135	29.121	3.0626 !
4	0	1		.063378			29.162	
4	0	-2	.069233	.069195	.000039	30.511	30.502	2.9275 !
2	2	1		.072871			31.322	
4	1	-1	.073061	.072973	.000088	31.364	31.345	2.8498 !
3	2	1	.086706	.086746	-.000040	34.250	34.258	2.6160 !
-4	2	1		.086892			34.288	
6	0	0	.091048	.091011	.000037	35.125	35.117	2.5528 !
-1	2	2	.092626	.092708	-.000083	35.438	35.454	2.5310 !
-3	2	2		.099910			36.853	
6	1	1	.100144	.100167	-.000024	36.897	36.902	2.4342 !
-1	1	3		.114148			39.493	
4	2	2	.114465	.114464	.000001	39.550	39.550	2.2768 !
-1	3	1	.118568	.118580	-.000012	40.283	40.285	2.2371 !
-6	1	1	.128128	.128208	-.000080	41.949	41.962	2.1520 !
-3	3	1		.128501			42.013	
6	2	0	.136399	.136280	.000119	43.348	43.328	2.0857 !
-6	2	2		.151852			45.869	
1	2	-3	.152029	.152008	.000021	45.898	45.894	1.9756 !
-8	0	1		.152093			45.908	
2	3	-2	.161421	.161546	-.000125	47.378	47.398	1.9173 !
8	0	0		.161797			47.437	
7	1	1		.166280			48.130	
2	2	-3	.166408	.166491	-.000083	48.150	48.163	1.8883 !

Çizelge 8.26. Zn-3AP-Ni İçin TREOR90 programı sonuçları (devamı).

0	4	0		.181075				50.368	
0	4	1	.181227	.181176	.000051	50.391	50.383	1.8095	!
4	0	3		.181543			50.438		
0	4	2	.204697	.204686	.000012	53.800	53.798	1.7026	!
6	0	0		.204774			53.811		
-5	0	3		.204992			53.842		
-4	3	2		.208438			54.329		
-3	3	3		.208594			54.351		
2	4	1	.208653	.208678	-.000025	54.360	54.363	1.6863	
			.219419			55.864		1.6445	
-3	2	4		.228208			57.072		
-2	4	2	.228495	.228515	-.000020	57.111	57.114	1.6115	!
3	3	3	.232776	.232727	.000049	57.693	57.687	1.5966	!
6	4	1	.252318	.252377	-.000059	60.306	60.314	1.5335	!
6	1	1		.252618			60.346		
			.278385			63.690		1.4599	
3	4	1		.300454			66.479		
0	5	2	.300728	.300761	-.000033	66.513	66.517	1.4047	!
6	3	-3	.311922	.311947	-.000025	67.904	67.907	1.3792	!
1	3	2		.312007			67.915		
2	5	2	.317134	.317215	-.000081	68.547	68.557	1.3678	!
1	0	5		.317405			68.581		
NUMBER OF OBS. LINES = 36									
NUMBER OF CALC. LINES = 58									
M( 20)= 13 AV.EPS.= .0000480									
F 20 = 16.( .013719, 95)									
M( 30)= 9 AV.EPS.= .0000516									
F 30 = 11.( .012383, 240)									
M( 36)= 8 AV.EPS.= .0000513									
F 36 = 9.( .011496, 382)									
M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108									
F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60									
2 LINES ARE UNINDEXED									
M-TEST= 13 UNINDEXED IN THE TEST= 0									
***END OF INDEXING CALCULATIONS***									
*** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***									
MONOCLINIC P									
A= 15.68132 B= 7.24085 C= 7.23999									
ALFA= 90.0000 BETA=102.3203 GAMMA= 90.0000									
VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 803.14 A3									
!: Zn-3AP-Ni'nin analitik metotları ile uyum sağlayan değerleri göstermektedir.									



### 8.6. Zn-3AP-Ni İçin Parçacık Boyutu Hesaplaması

8.3 de Cu-3AP-Ni için yaptığımız işlemleri Zn-3AP-Ni için yaparsak;

**Çizelge 8.27.** Zn-3AP-Ni İçin parçacık boyutu değerleri.

pik	$\theta$ [°]	$\beta$ [°]	D (nm)
1	5.7894	0.1279	62.46339
2	6.30955	0.1279	62.52352
3	6.7563	0.2047	39.10064
4	7.42035	0.2047	39.15703
5	8.7593	0.1535	52.39163
6	9.72355	0.1791	45.02606
7	11.24685	0.1791	45.24817
8	11.5845	0.2047	39.63652
9	12.267	0.1791	45.41616
10	13.4567	0.1535	53.24229
11	13.851	0.1791	45.70835
12	14.5676	0.2558	32.1045
13	15.2554	0.2558	32.2073
14	15.682	0.1791	46.09503
15	17.12505	0.2047	40.63049
16	17.56225	0.2047	40.72743
17	17.71875	0.2558	32.61982
18	18.44865	0.2303	36.38268
19	19.77495	0.1791	47.16032
20	20.1413	0.307	27.57671
21	20.97435	0.2047	41.58446
22	21.67385	0.307	27.85995
23	22.9488	0.2558	33.74303
24	23.68905	0.2558	33.93148
25	24.07495	0.2558	34.03282
26	25.19545	0.2558	34.33942
27	26.9	0.2558	34.84243
28	27.17985	0.2558	34.9294
29	27.9319	0.614	14.65203
30	28.5556	0.5117	17.6844
31	28.84675	0.2558	35.47428
32	30.15315	0.614	14.97092
33	31.8449	0.307	30.47783
34	33.2564	0.5117	18.57534
35	33.9521	0.614	15.60587
36	34.27365	0.1023	94.02249



## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaptığımız çalışmada Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni bileşiklerinin toz XRD verilerinden ( $2\theta$ ,  $d$ ,  $I$  ve FWHM) yararlanarak bu verileri kristal yapıyı tayin edecek testlere (kübik, hekzagonal, trigonal...) uygulayarak hangi testte doğru sonuca ulaşacağımızı matematiksel işlemlerle deneme yanılma yoluyla bulmaya çalıştık. Bu verilerden yararlanarak kristal sistemi ve birim hücre parametreleri analitik metot ve MILLER.FOR, ITO13, TREOR90 bilgisayar programları ile hesaplandı. Yapılan işlemler sonunda dört yöntem de birbirine yakın parametre değerlerini ve aynı kristal sistemini buldu. Cu-3AP-Ni için analitik olarak hesaplanan hücre parametreleri,  $a = 7,945 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,389 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,3805 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,68^\circ$  elde edildi (Çizelge 8.7). MILLER.FOR programını kullanmamızın amacı bu programa analitik olarak elde edilen kristal yapı sabitlerini girerek, bu kristal yapıya ait olası XRD pik değerlerini bulmak ve yansıma düzlemlerini indislemektir (Çizelge 8.9). ITO13 programına göre monoklinik sistem için hücre parametreleri;  $a = 16,183 \text{ \AA}$ ,  $b = 27,635 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,605 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,562^\circ$  (Çizelge 8.11), TREOR90 programına göre monoklinik sistem için hücre parametreleri;  $a = 13,611 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,798 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,632 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,201^\circ$  (Çizelge 8.13) olarak bulundu. Zn-3AP-Ni için analitik olarak hesaplanan hücre parametreleri,  $a = 15,444 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,246 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,253 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,98^\circ$  (Çizelge 8.20) elde edildi. MILLER.FOR programını kullanmamızın amacı bu programa analitik olarak elde edilen kristal yapı sabitlerini girerek, bu kristal yapıya ait olası XRD pik değerlerini bulmak ve yansıma düzlemlerini indislemektir (Çizelge 8.22). ITO13 programına göre monoklinik hücre parametreleri  $a = 15,6949 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2479 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2452 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102,3292^\circ$  (Çizelge 8.24), TREOR90 programına göre hesaplanan hücre parametreleri  $a = 15,8073 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2408 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2399 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,2610^\circ$  olarak bulundu (Çizelge 8.26). Analitik metot ve programlardan elde edilen hücre parametreleri ve indisleme işlemi kontrol edildiğinde Cu-3AP-Ni bileşiğinin analitik ve bilgisayar program verilerinin uyumunun düşük, Zn-3AP-Ni bileşiğinin analitik ve bilgisayar program verilerinin uyumu yüksek olduğu görüldü (Çizelge 8.28). Bu sonuçlar Cu-3AP-Ni bileşiğinin oluşumunda bazı safsızlıkların bulunabileceğini, Zn-3AP-Ni bileşiğinin ise yapısının çok daha homojen ve saf olduğunu gösterir.

**Çizelge 8.28.** Cu-3AP-Ni ve Zn-3AP-Ni bileşiklerinin karşılaştırmalı sonuçları.

	Cu-3AP-Ni				Zn-3AP-Ni			
	a	b	c	$\beta$	a	b	c	$\beta$
Analitik Sonuçlar	7.945	29.389	4.3805	91.681	15.444	7.246	7.253	101.98
ITO13 Sonuçlar	16.183	27.635	14.605	91.562	15.694	7.247	7.245	102.32
TREOR90 Sonuçlar	13.611	10.798	7.632	97.201	15.681	7.24	7.239	102.32

Bileşiklerimizin toz XRD grafiklerinde bazı pikler gözlemlendiği halde ilgili bilgisayar programları tarafından hesaplanamamış yani indislenememiştir. Bilgisayar programlarından elde edilen verilerde bileşiklerin toz XRD deseninde gözlenmemiş olan pik değerleri de bulunmuştur. Bu durum söz konusu piklerin şiddetlerinin zayıf oluşu nedeniyle hesaplamaya katılmadıkları şeklinde değerlendirilmiştir. Bunun sonucunda bazı deneysel hatalar nedeni ile tüm pikler indislenememiştir.

İndislemeleri daha sağlıklı bir şekilde yapabilmek için ileride yapılması gereken işler bileşiklerimizin elde edilişlerinde saflığı en üst düzeye çıkarmak için daha fazla itina gösterilmesi ve bileşiklerin iyice toz haline getirilip, standart bir elekten geçirildikten sonra toz XRD grafiklerinin alınması düşünülebilir. Bu işlemlerin doğruluğunu diğer Hofmann tipi bileşiklere veya başka tip toz bileşiklere uygulayarak test etmek ilerideki amaçlarımızdandır. Ayrıca daha üst bir çalışma olarak incelediğimiz bileşiklerin toz XRD verilerinden yararlanarak kristal yapının birim hücresinin üç boyutlu olarak atomik seviyede çözümlenmesi düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akyüz, S., (1973), Bazı Hofmann tipi Clathrate'ler ve Pridine Komplekslerinin IR bölgede spektroskopik incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Enstitüsü, Ankara.
- Alpert, N. L., Keiser, W.E., Szymanski, H.A., (1964), IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, 379p. New York.
- ATAMAN, G. (1971), "X-ışınlarının Kristallerdeki Kırınımına Giriş Ders Notları". Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Atwood J.L., Davies J.E.D., Mac Nicole D.D., (1984), Inclusion compounds, structural aspects of inclusion compounds formed by organic host lattices, Sayı.2, Academic Press, New York, 12B, S. 45-85.
- Azaroff L.V., Buerger, M. J., (1958), The Powder Method in X-ray Crystallography, McGraw – Hill book Company, New York.
- Baktır, Z., (2007), Sodyum Bikarbonat'ın Kristal Yapısının X-ışınları Toz kırınım yöntemi ile araştırılması, Yüksek Lisans Tezi Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Banwell, C.N., (1983), Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd ed., McGraw-Hill, London.
- Barrow, G.M., (1972), Introduction to Molecular spectroscopy, McGraw-Hill, London.
- Chang, R., (1971), Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill. New York, S. 4-7.
- Cline J.P., (1992), XRD Standard Reference Materials: Their Characterization and Uses. Spec. Publ. No.846, s.68-74.
- Cullity, B., (1996), ( Çeviren:A. Sümer), X-ışınları Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul.
- Davies, J.E.D., Kekula, W., Powel H., M.J. (1983), Inclusion Phenomena.
- Dikici, M., (1993), Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Durlu, T.N., (1992), Katıhal Fiziğine Giriş, Set Ofset Ltd., Ankara, S.7

### **KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

D'Eye, R.W.M., Wait, E., (1960), X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, Butterworths Scientific Publication.

Evans J. C., (1960), The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND<sub>2</sub>, Spectrochimica Acta, S. 16, 428-442.

Gans, P., (1971). Vibrating Molecules. Chapman and Hall, London, S.33, s.56-84.

Griffiths, David J., (1999), Introduction to electrodynamics, 3rd ed. Upper Saddle River, N.J.

Hagan, S.M., (1962), Clathrate inclusion compounds, Reinhold Pub. Corp., New York.

[http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_radyasyon](http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_radyasyon)

<http://www.imagine.gsfc.nasa.gov/docs/introduction>

[http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik\\_tayf](http://www.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf)

[http://www.wikipedia.org/wiki/Kristal\\_yapı](http://www.wikipedia.org/wiki/Kristal_yapı)

[http://www.akgunalsaran.com/doc/4-kristalyapi-malzeme\\_bilimi](http://www.akgunalsaran.com/doc/4-kristalyapi-malzeme_bilimi)

[http://www.bayar.edu.tr/besergil/15\\_BOLUM\\_12.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf)

Iwamoto, T., (1981), Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates, J. Mol. Struct., S. 75, s.51 – 65.

Iwamoto T., (1979), Molecular Structure, Chemical Society of Japan, 18 s.240.

Iwamoto. T., Shriver, D., (1972), Benzene clathrates with novel kind of metal complex host lattice, Cd(en)Cd(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and Cd(en)Cd(CN)<sub>4</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Inorg. Chem. Lett., S. 847, 851.

Kabak, M., (2004), X-ışınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitapevi, Ankara.

Kasap, E., (1992), Bazı Td-tipi konak-konuk bileşiklerinin İnfrared ve Raman spektrometresi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kittel, C., John Wiley ve Sons, (1986), Introduction to Solid State Physics, New York.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Kuroda, R., (1973), Metal ammine cyanide aromatic clathrates XV. New type clathrates, new type clathrate compound, crystal structure of  $Cd(NH_3)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ , *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, S. 9, s.13- 17.

Miyoshi T., Iwamoto T. ve Sasaki Y., (1972), *Inorg. Chem. Acta.* 6, S. 59.

Nishikioni S., Iwamoto T. ve Yoshino Y, Bun. (1980), *Chemical Society of Japan.* 53, S. 2236.

Nishikiori, S., Iwamoto, T., (1985), *Crystal structure, J. Inc. Phenom,* 3, S.283.

Rayner J.H., Powell H.M., (1952), *Structure of molecular compounds part X crystal structure of the compounds of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, J. Chem. Soc.,* S. 319-328.

Powell, H.M., Rayner, J.H., (1949), *Clathrate compound formed by benzene with an ammonia-nickel cyanide complex, Nature,* 163, s. 566.

Skoog D.A., Holler F.J. ve Nieman T.A., (1998), (Çev: Kılıç E., Köseoğlu H., Yılmaz H.), Enstrümental analizin ilkeleri, Bilim yayıncılık, İstanbul.

Smith, G.S., Snyder, R.L., (1979), *A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating The Reliability of Powder-Pattern Indexing. J. Appl. Cryst.,* 12 , s.60-65.

Suryanarayana C., Norton Grant M., (1998), X-Ray Diffraction A Practical Approach, New York.

Visser, J., ITO, (1969), Instruction Manual, V.13, pp.1-12, Netherlands.

Werner, P.-E., Eriksson, L. ve West Dahl, M. (1985), *J. Appl. Cryst.* 18, s.367-370 .

Wait, E., Phil, D., (1960), *X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, London,* S. 6-22.

Whiffen, D.H., (1971), Spectroscopy, Longman, London.

Whittaker, E., (1981), *Crystallography An Introduction for Earth Science (and Other Solid State) Students*, Pergamon Press, Oxford, S.30.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ali Rıza ADIGÜZEL

Doğum yeri: Malatya

Doğum Tarihi: 11.02.1986

Yabancı Dili: İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Çankaya Anıttepe Lisesi

Lisans : Gazi Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (2010)

Yüksek Lisans: Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği (2014)

### Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

2007 - 2009: Zafer Dershanesi Fizik Stajyer Öğretmen

2010- : ÖSYM Bilgi Güvenliği ve Yönetimi Daire Başkanlığı