

**T.C
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**[(TRİAQUA OROTATO)ÇİNKO(II)] VE
[BİS(1,3PROPANEDİAMİN)NİTROKOBALT(III)] SKUARATHİDRAT
KOMPLEKSLERİNİN X-IŞINI KİRİNİM TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

ÇİĞDEM TEFİL

**DANIŞMAN
DOÇ.DR M.SERKAN SOYLU**

GİRESUN-2011

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

..../..../2011

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Birol ERTUĞRAL

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cevdet ÇOŞKUN

Doç. Dr. Murat TAŞ

Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

ÖZET

**[(TRİAQUA OROTATO)ÇİNKO(II)] VE
[BİS(1,3PROPANEDİAMİN)NİTROKOBALT(III)] SKUARATHİDRAT
KOMPLEKSLERİNİN X-IŞINI KIRINIM TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

TEFİL,Çiğdem

T.C Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Mustafa Serkan SOYLU

EYLÜL 2011, 62 sayfa

Bu çalışmada koordinasyon bileşikleri içeren bazı inorganik moleküllerin kristal yapıları ve moleküler özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Orotik asit içeren ve kapalı formülü $C_3H_8N_2O_7Zn$ ligantı ile skuarik asit içeren ve kapalı formülü $C_8H_{24}N_5O_7Co$ olan ligantların yapıları X-ışını kırınımı yönteminden yararlanılarak çözülmüştür.

Çalışmada kullanılan 2 farklı kompleksin tek kristallerinin STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanan kırınım verilerinden kristal yapıları aydınlatılmıştır. Her bir yapının molekülüne ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve bunlara ait torsiyon açıları belirlenmiştir. Yapı analizi sonucu, orotik asit içeren kristalin orthorhombik $P2_12_12_1$ uzay grubunda, skuarik asit içeren kristalin ise triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. Moleküllerin kristal yapı içindeki istiflenmeleri hidrojen bağ analizi yapılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. X-ışını kırınımı yöntemiyle yapıları çözülen kristallerden elde edilen kristalografik verilerin literatürle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon bileşikeri, X-ışını kırınımı, Yapı analizi, Hidrojen bağları.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF [(TRIAQUA OROTATO)ZINC(II)] AND
[BIS(1,3PROPANEDIAMIN)NITROCOBALT(III)] SKUARATHİDRAT
COMPLEXES
WITH THE X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE

TEFİL, Çiğdem

T.C Giresun University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa Serkan SOYLU

SEPTEMBER 2011, 62 pages

In this study, crystal structures and molecular properties of two inorganic molecules containing coordination compounds are explained. Molecular structures of $C_5H_8N_2O_7Zn$ and $C_9H_{24}N_4O_7Co$ molecules have been synthesized and characterized by using single crystal X-ray diffraction techniques.

Crystal data of two different complexes used in this study were collected by STOE IPDS-II diffractometer. By the help of the data obtained from diffractometer, bond lengths, bond angles and torsion angles were determined. The crystal analyses have given that the crystal indicated $C_5H_8N_2O_7Zn$ orthorhombic system with $P2_12_12_1$ space group and $C_8H_{24}N_5O_7Co$ triclinic system with $P\bar{1}$ space group.

Molecular arrangements in the crystal packing are described by the analyzing of H Bonds. Crystal structures obtained by the method of X-ray diffraction crystallographic data are in agreement with the literature values.

Keywords: Coordination Compounds, X-Ray Diffraction, Structure Solution, H-Bond Analyse.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında her türlü yardımı ve desteği esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam Doç.Dr. M.Serkan SOYLU'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Kristallerin sentezlenmesinde tecrübe ve mesaisini harcayan sayın Doç.Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş.Gör. Can ALAŞALVAR ve Arş.Gör. Mehmet KABAER'e teşekkürü borç bilirim.

Manevi desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim başta annem Candeğer Tefil olmak üzere aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1 OROTİK ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	1
1.2 SKUARİK ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	2
2. MATERYAL VE METODLAR	3
2.1 KRİSTAL YAPI	4
2.1.1 Kristaller	4
2.1.2 Simetri	5
2.1.3 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri	6
2.2 X-IŞINI KİRİNİMİ METODU	7
2.2.1 X-ışını Tüpü	7
2.2.2 X-ışınlarının Elde Edilmesi	8
2.2.3 Sürekli Spektrum	9
2.2.4 Karakteristik Spektrum	10
2.2.5 X-ışınlarının Madde İle Etkileşmesi	11
2.3 X-IŞINLARI KİRİNİMİ	13
2.3.1 Bragg Yasası	13
2.3.2 Laue Yöntemi	14
2.3.3 X-ışınlarının Kristalden Saçılması	15
2.3.4 Yapı Çarpanı ve Faz	16
2.3.5 Yapı Çarpanının Fourier Açılımı	18
2.3.6 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu	19
2.4 KİRİNİM ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	20
2.4.1 Lorentz Faktörü	21
2.4.2 Polarizasyon Faktörü	22

2.4.3 Soğurma Faktörü	22
2.3.4 Sıcaklık Faktörü	23
2.3.5 Sönüm Faktörü	24
2.5 ŞİDDET ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE ALAN DEDEKTÖRLER	24
2.5.1 STOE IPDS II Difraktometresi	25
2.5.2 İki Eksenli Gonyometre	26
2.5.3 IMAGE PLATE (Görüntü Tabakası)	28
2.5.4 Kolimatör	28
2.5.5. Birim Hücresinin Belirlenmesi	29
2.6 KRİSTAL YAPI ANALİZİ	29
2.6.1 Faz Problemi	29
2.6.2 Patterson Yöntemi	30
2.6.3 Direkt Yöntemler	32
2.6.4 Birimsel ve Normalize Yapı Çarpanı	33
2.6.5 Harker-Kasper Eşitsizliği	34
2.6.6 Sayre Denklemi	36
2.6.7 Orijin Seçimi	37
2.7 KRİSTAL YAPI ARITIMI	38
2.7.1 Fark Fourier Sentezi	38
2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi	39
2.7.3 Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri.....	40
3 .DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
3.1 KRİSTALLERİN YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI	42
3.1.1 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü	42
3.1.2 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Sonuçlar	44
3.1.3 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristalinin Yapı Çözümü	49
3.1.4 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Sonuçlar	51
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
5. KAYNAKLAR	59
6. ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Orotik asit ligantının gösterimi	1
Şekil 1.2 Orotik aist ligantının oluşturabileceği 12 farklı koordinasyon çeşidi	2
Şekil 1.3 Skuarik asit ligantının genel gösterimi	3
Şekil 2. 1 Hücre parametreleriyle bir birim hücre	4
Şekil 2.2 Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri	6
Şekil 2.3 X-ışınları tüpü diyagramı	8
Şekil 2. 4 Sürekli spektrumun şiddet dalga boyu ilişkisi	10
Şekil 2.5 Karakteristik spekturumda şiddet ile dalga boyu ilişkisi	10
Şekil 2.6 Bir X-ışını demetinin madde içerisinden geçerken meydana gelen olaylar	11
Şekil 2.7 Bragg Yasası gösterimi	13
Şekil 2.8 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli	14
Şekil 2.9 Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi	15
Şekil 2.10 Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik gösterimi	17
Şekil 2.11 Lorentz çarpanı etkisinin Ewald küresinde gösterimi	21
Şekil 2.12 Verilen bir 2θ açısı için gelen ve saçılan ışın demetlerinin kristal içerisindeki saçılma noktalarına bağlılığı	23
Şekil 2.13 Difraktometrelerde Kullanılan Farklı Tarama Türleri a) w taraması. b) $w-2\theta$ taraması	25
Şekil 2.14 Stoe Ipds II Kırınım metresinin dış görünümü	26
Şekil 2.15 İki eksenli gonyometre	26
Şekil 2.16 Veri toplama aşamaları	27
Şekil 2.17 IP Grafik programında görüntü tabakasının görünümü	28
Şekil 2.18 a) İki atom için tek boyutta elektron yoğunluk fonksiyonu dağılımı, b) a'da temsil edilen elektron yoğunluklarına ait Patterson piki	31
Şekil 2.19 Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r})^2$ dağılımı.....	33

Şekil 3.1 $C_5H_8N_2O_7Zn$ tek kristalinin ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri belirli bir olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir	45
Şekil 3.2 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü ve hidrojen bağlarının gösterimi	45
Şekil 3.3 Molekülün paketlenmesi ve polyhedral gösterimi	48
Şekil 3.4 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ tek kristali için ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri belirli bir olasılıkta çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir	53
Şekil 3.5 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü ve hidrojen bağlarının gösterimi	54
Şekil 3.6 Molekülün paketlenmesi ve polyhedral temsili	56

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3-1 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler	43
Tablo 3-2 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri	44
Tablo 3-3 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ,Bağ ve Torsiyon Açıları	46
Tablo 3-4 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları	48
Tablo 3-5 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler	50
Tablo 3-6 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreler	51
Tablo 3-7 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å) ve Açıları (°)	52
Tablo 3-8 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları	55

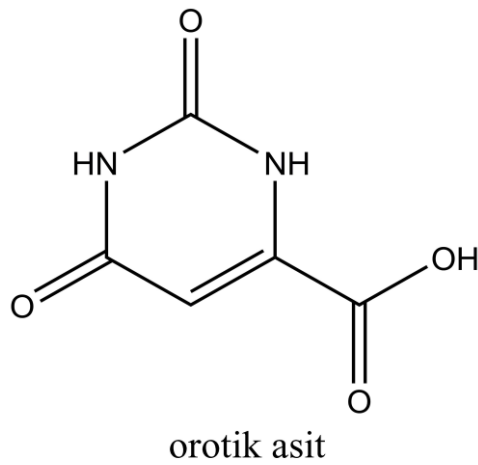
1.GİRİŞ

Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşige koordinasyon bileşigi adı verilir [1]. Koordinasyon bileşikleri arasında ise orotik asit ve skuarik asit ligantlarının önemli bir yeri bulunmaktadır.

1.1 OROTİK ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

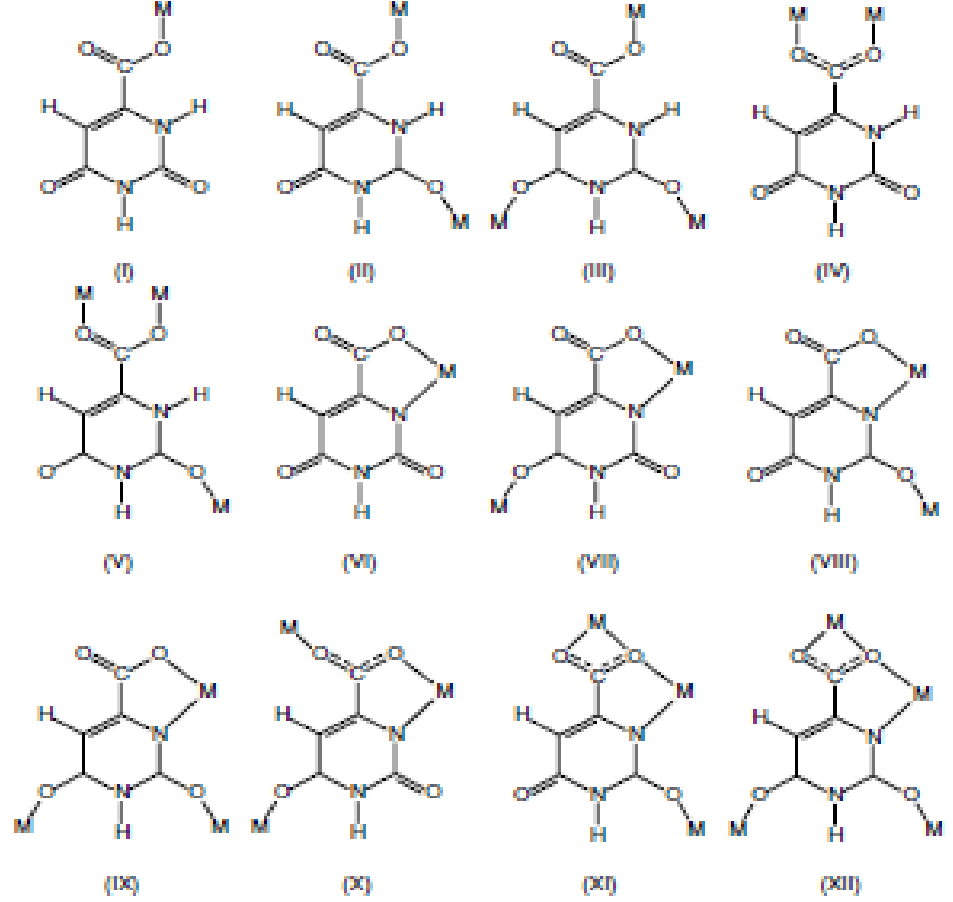
Orotik asit (vitamin B_{13}) biyolojik sistemler için önemli bir yapıdır. Canlı organizmaların nükleik asitlerinde primidin bazının oluşumunda önemli bir maddedir. Son zamanlarda orotik asit metal iyonları için taşıyıcı olmasıyla tıp alanında da kullanılmaktadır. Kalp ve damar hastalıklarını önlemede ve tedavi etmekte magnezyum oratatlara, kanser tedavisinde ise platin, paladyum ve nikel oratat kompleksleri mükemmel sonuçlar verirler. Ayrıca metal oratatlara hücre zarına nüfus edebildikleri için vücuttaki çinko, demir, kalsiyum ve magnezyum eksikliği tedavisinde kullanılmaktadırlar [2].

Şekil 1.1' de orotik asitin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1 Orotik asit ligantının gösterimi

Oratat ligantlarının ilginç yapısal özelliklerinden birisi de biyolojik sistemlerde urasil ve timin nükleotitleri ile adenin bazını birleştiren hidrojen bağlarını tamamlayabilen urasil halkasını içermektedir. Orotik asitin oluşturabileceği farklı koordinasyon türleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir [3,31,32].

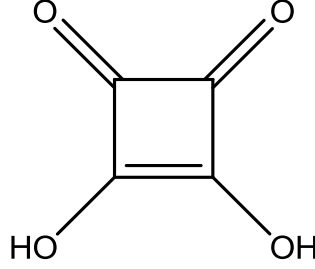


Şekil 1.2 Orotik asit ligantının oluşturabileceği 12 farklı koordinasyon çeşidi.

1.2 SKUARİK ASİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Skuarik asit ($H_2C_4O_4, H_2sq$) (Şekil 1.3) 1959 yılında Sidney Cohen ve arkadaşları tarafından sentezlenmesine rağmen skuaratın ligant olarak kullanıldığı koordinasyon kimyasında ayrıntılı bir şekilde incelenmesi özellikle son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Oksokarbon grubunda bulunan skuarik asitler ilk olarak

fiziksel görünümü ile dikkati çekmektedirler. Bu bileşiğinin temel özelliği yerel olmayan elektron ve yüksek simetrik halkalı yapıya sahip olmasıdır.



skuarik asit

Şekil 1.3:Skuarik asit ligantının genel gösterimi.

Moleküler kristal mühendisliğinin son yıllarda en çok ilgilendiği konu; molekülleri ve iyonları içeren temel yapı taşlarının düzenlenmesi üzerine kuruludur. Kararlı yardımcı kristaller üretebilmenin en temel şartlarından birisi de bu kristal yapıyı bir arada tutacak kuvvetlerle ilgili detaylı bilgi sahibi olmaktır. Birbirleriyle etkileşim içerisindeki molekülleri bir arada tutan en önemli kuvvetlerden birisi de hem enerjisi hem de yönü açısından hidrojen bağlarıdır.

Skuarat anyonlarındaki aşırı yük yoğunluğunun deneysel olarak da ortaya çıkması, kendisinin çok etkili bir ligant karakterinde olduğunu ortaya koyan, liganttan metale yük transferine olanak sağlamaktadır [4,33].

Skuarik asit sıklıkla iki ya da üç boyutlu organik yapıları yardımcı kristaller üretmek için kullanılır. Skuarik asidin dört üyeli halkaya sahip olması bağ açılarının gergin olduğunu düşündürmekte ise de, yapısındaki zengin yerel olmayan elektronun varlığından dolayı skuarik asit oldukça kararlı bir moleküldür.

2. MATERYAL VE METODLAR

Bir bileşiğin yapısının ve kimyasının incelenmesinde pek çok spektroskopik yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları IR, 1H NMR, UV, kütle spektroskopisi, elektron nötron ve X-ışınları kırınım tekniğidir. Bunlardan X-ışını

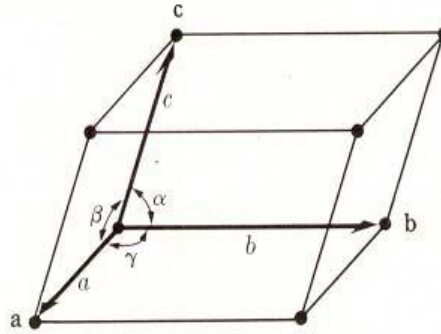
kırınım tekniği tek kristallerin yapılarını çözmeye en kullanışlı yöntem bilinmektedir [5].

2.1 KRİSTAL YAPI

2.1.1 Kristaller

Atomları kesin bir periyodik düzen içindeki konumlara yerleşen katıya “*kristal*” denir. Kusursuz bir kristal periyodikliğini x , y ve z doğrultuları boyunca sürdürür. Kristal bir maddenin farklı örneklerinin benzer yüzeyleri arasındaki açılar daima sabittir.

Kristalografide kristali oluşturan atomlardan kaynaklanan olaylardan ziyade kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenilir. Bu yüzden her atom, o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene “*kristal örgü*” denir. Kristali oluşturan en küçük yapı birimi ise “*birim hücre*” olarak adlandırılır. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi 3 vektörle tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden, hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a , b , c) ve aralarındaki açılara (α , β , γ) örgü sabitleri veya birim hücre parametreleri denir [6].



Şekil 2. 1 Hücre parametreleriyle bir birim hücre

Birim hücre parametrelerine göre yedi kristal sistemi tanımlanır. Bu birim hücrelerin üç boyutta düzenlenmesi örgüyü oluşturur. Yedi kristal sisteminin basit, iç merkezli ve yüzey merkezli yerleşim düzenine göre 14 tane *Bravais* örgü sistemi vardır. Bu *Bravais* örgülerine, temel nokta simetri işlemleri (özdeşlik, dönü,

terslenme ve yansıma) uygulanmasıyla 32 nokta grubu elde edilir. Bu 32 nokta grubu, ötelemeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilirse 230 farklı kristalografik uzay grubu elde edilir.

2.1.2 Simetri

Bravais örgüleri ve bu örgülerle oluşturulan gerçek kristaller, çeşitli simetriler gösterirler. Bir yapı, belirli işlemlerle kendisiyle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa, yapının simetrik olduğu söylenir. Bu işlemlere de simetri işlemleri denir.

a) Özdeşlik simetri elemanı

Bu simetri işlemi örgü noktasında hiçbir değişiklik yapmaz. Kristalografide I sembolü ile gösterilir.

b) Dönü simetri elemanı

Bir örgü noktası, bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürüldüğünde değişmiyorsa, örgünün söz konusu eksene göre n -katlı dönü simetrisi vardır. Örneğin; örgü, bir eksen etrafında döndürüldüğü zaman her 90° 'de kendisini tekrarlıyorsa 4 katlı dönü simetrisine sahip olduğu söylenir. Bu eksen boyunca uygulanan bu simetri elemanı, dönü eksenini olarak adlandırılır. 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönü eksenleri vardır.

c) Ayna simetri elemanı

Yapı bir düzlemden yansıdığına tekrar kendisi elde ediliyorsa bu düzleme ayna düzlemi denir ve m ile gösterilir. Örneğin; insan vücudunu dikey olarak ortadan bölen bir düzlem, ayna düzlemi olarak düşünülebilir.

d) Terslenme simetri elemanı

Bu işlemci, bir merkeze göre terslenme olarak ele alınır. Terslenme işlemcisi, (x, y, z) noktasını $(-x, -y, -z)$ noktasına taşır. Bu işlemci, i ile sembolize edilir. Saf simetri işlemlerinin haricinde, bu simetri işlemlerinin ötelemeler ile bileşimi ile karışık dönme eksenleri elde edilir. Bu işlemler, dönme ile ötelemenin bileşimi olan vida eksenini ve yansıma ile ötelemenin bileşimi olan kayma düzlemi simetri işlemleridir. Vida ekseninde, öncelikle $360/n^0$ 'lik bir dönü yapılır ve ardından

dönme eksenine paralel bir öteleme yapılır. Kayma düzleminde ise, önce yansıma işlemi yapılır daha sonra da bu ayna düzlemine paralel öteleme yapılır [6].

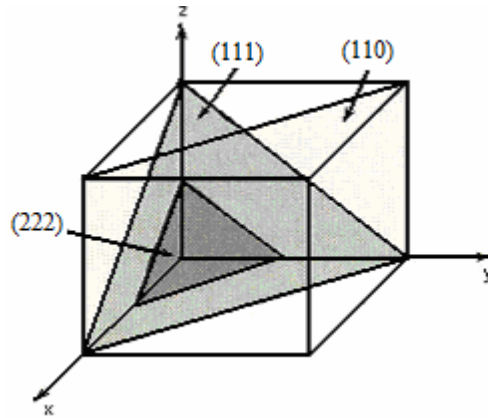
2.1.3 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemleri, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Fakat bu durumda kristal eksenlerine paralel önemli düzlemler kristal eksenini sonsuzda keserler. Sonsuzluklarla işlem yapılamaması, bu gösterimi biraz değiştirmek gerektiğini göstermektedir. Bunun için düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzunlukların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller İndisleri tanımlanır. Miller indisleri h,k,l ile gösterilir ve tam sayılarıyla belirlenir.

Bir düzlemin Miller indislerini belirlemek için;

- Düzlemin a , b ve c örgü parametrelerine göre hücreyi kesme noktalarının bilinmesi gerekir.
- a , b ve c örgü parametrelerinin önünde yer alan sayıların tersleri alınarak paydanın en küçük tamsayı olması sağlanır ve paydaki sayılar parantez içinde yazılır.

Eğer bir düzlem koordinat eksenlerinden birine paralelse, düzlem bu eksenini sonsuzda kesecektir. Koordinatların tersini alarak bu sorunu aşmış oluruz. Şekil 2. 1'de birim hücrede Miller indisleri ve birkaç kristal düzlemi gösterilmiştir [5,6,35].



Şekil 2. 2 Birim hücrede Miller indisleri (111), (110) ve (222) olan kristal düzlemleri

2.2 X-IŞINI KIRINIMI METODU

Kristal yapı çözümünde kullanılan en önemli ışın türleri; nötron, elektron ve X-ışınlarıdır. Ele alınan kristalin magnetik özelliklerine ve boyutuna bağlı olarak bu elektromagnetik dalgalardan biri kullanılır.

X-ışınları Alman fizikçi W.K Röntgen tarafından 1895’de keşfedilmiştir. Röntgen; bir Crookes tüpünü İndüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryum platinosiyanür kristallerinde bir takım parlama (floresans) oluştuğunu gözlemiş; bu tür parlamalara neden olan bu ışınların doğasını anlayamadığı için bunlara “*X-ışınları*” adını vermiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların değişik cisimleri, farklı derecelerde geçebildiği, kurşun plaklar tarafından ise tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etti. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. Böylelikle X-ışınlarının keşfi başlamıştır.

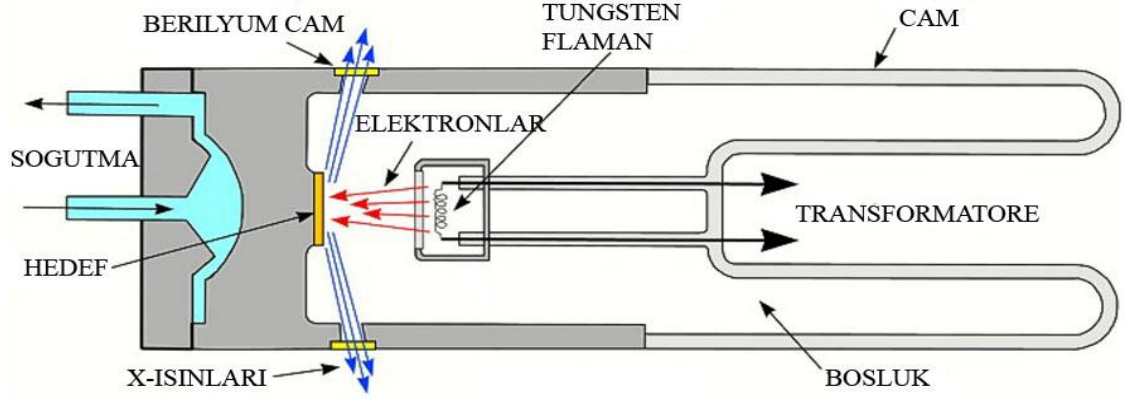
X-ışınları elektomagnetik spektrumda mor ötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede bulunur ve dalga boyu 0,5-2,5 Å aralığındadır. X-ışınları görünür ışığın aksine gözle görülemezler ve bir fotoğraf filmine etki ederler. Çok kısa dalga boylu olduklarından her maddede kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazları iyonlaştırırlar. Ayrıca yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanma özelliği gösterirler [5,7].

2.2.1 X-Işını Tüpü

X-ışınları yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın genellikle bu amaç için kullanılan elektronların yüksek negatif bir ivme ile durdurulması sırasında oluşur. Havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar anot ile katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisi altında ivmelenirler ve böylece yüksek hızlara ulaşırlar. Hızlı elektronlar metalik hedef anoda çarptıklarında anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir.

X-ışını tüpleri elektronların temin edilmesi bakımından iki esas kısma ayrılır. Elektronların kaynağı sıcak bir flaman olan flamanlı tüpler ve elektronları tüpün

içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüplerdir. Şekil 2. 1’de Flamanlı kapalı X-ışını tüpünün kesiti verilmiştir [6,34].



Şekil 2.3 X-ışınları tüpü diyagramı

2.2.2 X-ışınlarının Elde Edilmesi

X-ışınlarının oluşum süreci fotoelektrik olayın tam tersidir. Flaman yaklaşık 3 amperlik akım ile ısıtılır ve ısınan flaman elektronlar üretir. Elektron demetinin yoğunluğu flamanın sıcaklığıyla orantılı olarak artar. Elektronlar tüp içinde mevcut olan yüksek potansiyel farkından dolayı, yüksek bir hız kazanarak hedef metale çarparlar. Hedef metal yumuşak yapıda olduğundan çarpan elektronlar metale gömülürler yani yavaşlarlar. Gerçekleşen bu olaylar sonucunda elektronlara büyük bir negatif ivme verilmiş olur. Elektronlar bu negatif ivme sonucunda durur ve dururken kaybettiği kinetik enerji ivmelenme bölgesinden X-ışını olarak yayılır. Böylece elektronlar foton oluştururlar. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, %1’den daha azı da X-ışınlarına dönüşür. Flamanın etrafında flamanla aynı yüksek negatif voltajda tutulan bir küçük metal kutu vardır. Bu kutu elektronları iter ve hedefin odak noktası denilen dar bir bölgede toplanmalarına yardım eder. X-ışınları odak noktasından bütün doğrultularda yayılır ve tüpün iki veya daha çok penceresinden dışarı çıkar, bu pencerelerin hava sızdırmayacak şekilde sağlam fakat aynı zamanda X-ışınları için iyice saydam olması gerektiğinden pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır.

2.2.3 Sürekli Spektrum

İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar, elektromanyetik radyasyon yayınlar başka bir ifadeyle foton yayınlarlar. Bir X-ışını tüpünde anot ve katot arasında uygulanan yüksek voltaj nedeniyle bir elektrik alan meydana gelir. Bu elektrik alan belli bir akım geçirilerek ısınan filamandaki elektronları kopararak yüksek bir hızla anoda doğru çekilmelerini sağlar. Yeterli derecede kinetik enerjiye sahip olan elektronların bir kısmı hedef metalin elektronları tarafından yollarından saptırılır, bir kısmı ise hedef metalin atomlarıyla esnek çarpışır. Ani olarak yavaşlatılan ve hedef metale çarparak saçılan elektronlar kayıp enerjilerine, eşdeğer enerjilerde X-ışınları yayınlarlar. Bu şekilde oluşan X-ışınlarına sürekli radyasyon veya beyaz radyasyon denilir.

Eğer elektronun yükü e ($1,6 \times 10^{-19}$) ve V elektronlar arası potansiyel farkı ise, hedefe ulaşan elektronların sahip olabileceği maksimum kinetik enerji şu şekilde verilir:

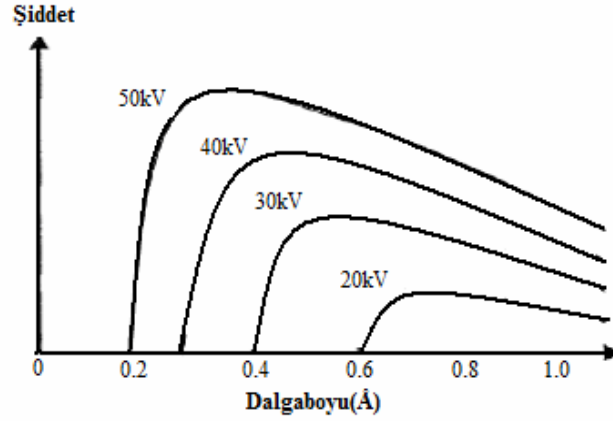
$$KE = eV = \frac{mv^2}{2} \quad (2.1)$$

Burada m elektronun kütlesi olup değeri 9.11×10^{-31} kg dır, v ise elektronun hedefe tam çarpmadan önceki hızıdır.

Sürekli spekturumun en yüksek frekansı ivmelendirme potansiyeline bağlıdır ve bir X-ışını fotonunun enerjisi gelen elektronun kinetik enerjisini geçemez.

$$eV = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (2.2)$$

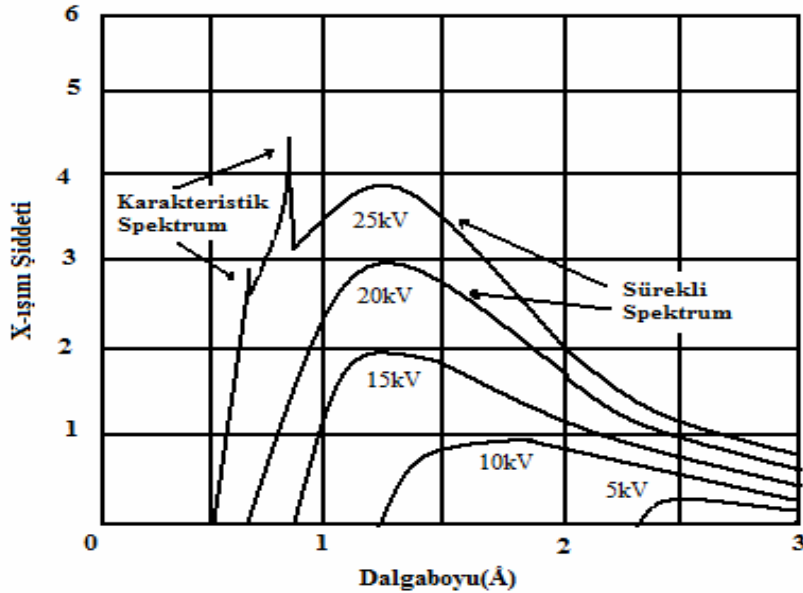
Bu eşitlikteki λ_{min} , hızlandırılan elektronun hedefe tek bir çarpmasında tüm enerjisini kaybetmesi sonucu yayınlanan maksimum enerjili fotonun dalga boyuna karşılık gelmektedir. Yani şiddet en kısa dalga boyu sınırı λ_{min} denilen belirli bir dalga boyuna çıkılıncaya kadar sıfırdır. Tüp voltajı yükselince bütün dalga boylarına karşılık gelen X-ışını şiddeti artar ve λ_{min} sınırı daha küçük dalga boylarına kayar. Hedeften yayınlanan X-ışınları analiz edildiğinde, spektrumun farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür. Şiddet, dalga boyu ile uygulanan tüp voltajına bağlı olarak değişir [6,9].



Şekil 2. 4 Sürekli spektrumun şiddet dalga boyu ilişkisi

2.2.4 Karakteristik Spektrum

X-ışınları tüpü yeteri kadar yüksek gerilim altında çalıştığında hızlı elektronlar hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını uyarırlar ve bu uyarılmış elektronlar eski durumlarına dönerken karakteristik X-ışını yayımlarlar. Hedef metalin cinsine göre dalga boyları değişir ve K, L, M serileri olarak adlandırılırlar. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar [5,35].



Şekil 2.5 Karakteristik spektrumda şiddet ile dalga boyu ilişkisi

Bu çizgilerin oluşumunu daha basit şekilde açıklamak için atomu K, L, M,... kabuklarıyla çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünelim. X-ışının tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar, yeterli enerjiye sahip ise hedefin K

kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmıştır. Oluşan boşluk daha dıştaki L, M,... kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurularak atom temel hale döner. Bu boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa K_{α} ışınımı; M' den bir elektronla doldurulursa K_{β} ışınımı oluşur.

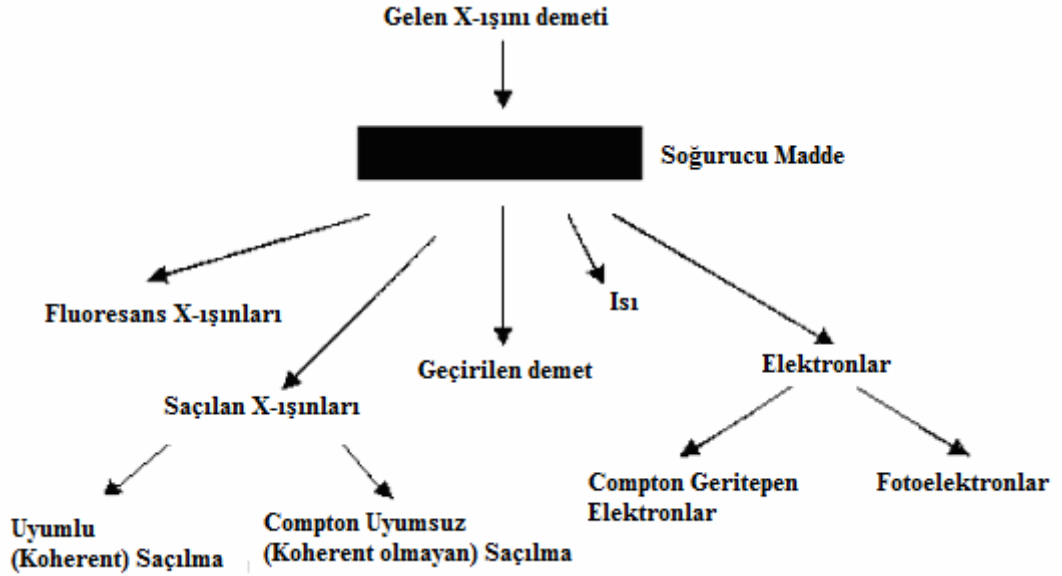
Atomun kararlı duruma dönebilmesi için dış yörüngelerden bu boşluğun doldurulması sırasında meydana gelen X-ışınları,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

eşitliğiyle verilen enerji değerine sahiptir [5,7,8].

2.2.4 X-Işınlarının Madde ile Etkileşmesi

Madde ile X-ışını demeti etkileştiği zaman X-ışınının cinsine, enerjisine, maddenin yapısına bağlı olarak Şekil 2. 4'deki gibi bir takım olaylar meydana gelmektedir.



Şekil 2.6 Bir X-ışını demetinin madde içerisinden geçerken meydana gelen olaylar.

X-ışını demetinin bir kısmı madde ile etkileşirken yutulur. Bu olaya “Soğurma” denir. Bir bölümü ise yayılma yönünü değiştirerek saçılır. Buna da “Saçılma” denir. X-ışınları, maddenin herhangi bir şekli ile karşılaşınca kısmen

geçirilir, kısmen de soğurulur. Demetin şiddetinde bir azalma olur. Bunun nedeni ışın demetinin ortamdaki atomlar tarafından saçılması ya da soğurulmasıdır.

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.4)$$

bağıntısıyla şiddetteki azalma hesaplanabilir. Burada, μ ortamın soğurma katsayısı, t madde içinde alınan yol I_0 ise yüzeydeki şiddeti gösterir [10,34].

X-ışını demeti, bir atoma çarpınca iki türlü saçılma olayı meydana gelir. Sıkı bağlı elektronlar salınım yaparlar ve gelen demetle aynı dalga boyu X-ışınları yayarlar. Bu olaya “*Koherent (uyumlu) Saçılma*” denir. Daha gevşek bağlı elektronlar, gelen demetin bir kısmını saçar ve saçarken dalga boyu biraz büyür. Artmanın miktarı saçılma açısına bağlı olup bu olaya “*Koherent Olmayan (uyumsuz) Saçılma*” denir. Bu iki saçılma da aynı zamanda ve tüm doğrultularda meydana gelir. Eğer atomlar uzayda periyodik olarak sıralanmış büyük bir grubun içinde ise X-ışını demeti ile bu atomlar çarpıştığında girişim olayı meydana gelir. Kırınım, aslında birbirini kuvvetlendiren koherent saçılmalardan meydana gelmektedir. Bir X-ışını radyasyonu, bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri radyasyonun bir kısmını saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan, gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği için koherent saçılmada rol oynayacağı düşünülebilir. Ama çekirdek bir elektrona nazaran çok büyük bir kütleyle sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. Bu nedenle bir atomun koherent saçılmasını sadece bu atomun elektronları meydana getirmektedir [5,6].

Soğurma sonucunda bir K yörüngesi fotoelektronu dışarıya fırlatıldığı zaman çok defa kendi yolundaki ve dış yörüngede bulunan elektronlara çarpar ve bunları da dışarı fırlatır. Dışarıya fırlatılan bu elektronların K yörüngesi elektronları kadar enerjisi yoktur. Bu nedenle kolaylıkla soğurulurlar. Enerjisi soğurulan fotoelektron, saçılan veya enerjisi soğurulan fotonun meydana getirdiği olaya “*Fotoelektrik Olay*” denir.

Compton olayında foton, enerjisinin bir kısmını bir elektrona koparmak için harcar. Geriye enerjisi azalmış foton kalır. Bu foton, orijinal fotona göre difüze olmuştur. Burada foton enerjisi azalmış olduğu için olaya “*Uyumsuz Difüzyon*” adı

verilir. Kopan elektrona da “*Compton elektronu*” denir. Compton olayı, yüksek enerjili fotonlarla atoma bağlı zayıf elektronlar arasında olur.

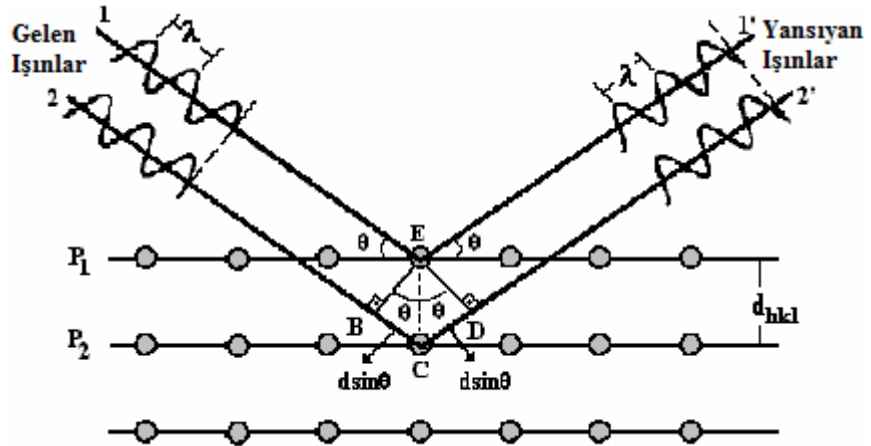
2.3. X-IŞINLARI KIRINIMI

2.3.1 Bragg Yasası

1913 yılında da W. L. Bragg X-ışını kırınım noktalarını matematiksel olarak ifade etmiştir. Buna göre tek monokromatik bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine düştüğünde o kristaldeki paralel düzlemdeki atomlar tarafından saçılırlar. Her düzlem X-ışınlarının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler alındığında meydana gelir. Bu değerler ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomlar paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur [5,6,8,11].

Şekil 2.6 da gösterilen d aralıklı paralel örgü düzlemleri üzerine θ açısıyla düşürülen dalga demeti esnek yansıma yapar. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur ve yapıcı girişim olayı için bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

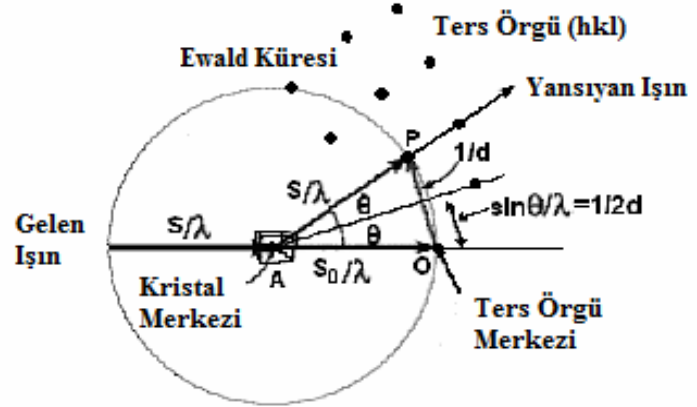


Şekil 2.7 Bragg Yasası gösterimi

Bragg yasasının gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d$ olması gerekir. Bragg yasası örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur.

2.3.2 Laue Yöntemi

Laue yöntemi tek kristali simetrisini ve yönelimini tayin etmek için kullanılır. Sürekli spektruma sahip nötron veya X-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gelir. Sürekli spektruma sahip gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğundan; kristal aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için (θ ve d Bragg yasasını sağlayacak şekilde) uygun bir dalga boyu seçer ve bu dalga boylu ışını kırınıma uğratar. Kırınıma uğrayan her demet film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu ölçülmediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri tayin edilemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden de birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil şekli ve simetrisi belirlenir [6,34].



Şekil 2.8 Ewald küresi ve ters örgü noktalarının temsili şekli.

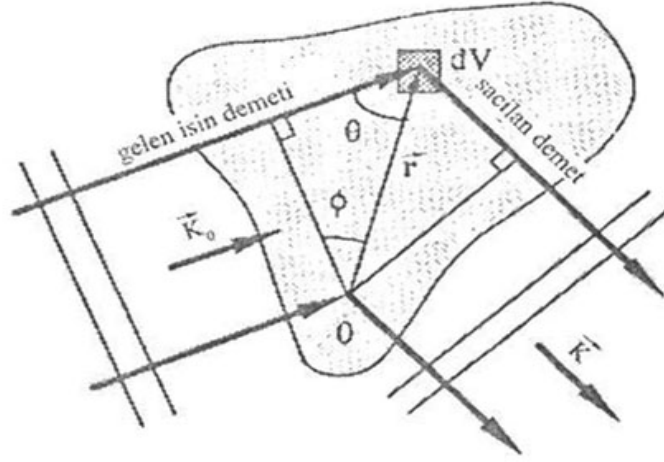
Üç boyutlu saçıcı ortamlarda kırınım koşulu Ewald küresi ile ifade edilir. Şekil 2.7’de verilen Ewald küresinin yüzeyi ile kesişen her bir ters örgü noktası Bragg kırınım koşulunu sağlar. Şekilde gösterilen ters örgü vektörü \vec{G} , kristaldeki her bir hkl indisli düzlem Fourier uzayında (Ters uzay) büyüklüğü $\left| \frac{2\pi}{d_{hkl}} \right|$ olan, doğrultusu ilgili düzlem boyunca çizilen vektörler olarak tanımlanabilir ve

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlikteki \vec{a}^* , \vec{b}^* ve \vec{c}^* ters örgünün birim hücre parametreleridir.

2.3.3 X-ışınlarının Kristallerden Saçılması

Bragg yasası ile verilen kırınım olayı, gelen dalganın kristalin atomları tarafından saçılması ve saçılan dalgaların girişimi olarak bağımsız iki olay halinde incelenebilir. Gelen dalganın kristalden saçılması; önce bir elektrondan sonra atomun bütün elektronlarından ve belirli geometriye sahip atomlardan saçılma şeklinde sıralanabilir. Bu adımların çok ayrıntısına girmeden kristal üzerine düşürülen ışın demetinin kristal atomları etrafındaki elektron bulutundan saçılmalarını ve yapıcı girişim için farklı bölgelerden saçılan ışınlar arasındaki faz farklarını inceleyeceğiz.



Şekil 2.9 Gelen ve saçılan X-ışınlarının faz ilişkisi [34]

Başlangıç noktası olarak seçilen bir 0 noktasındaki hacim elemanından saçılan dalga ile yeri θ ya göre bir \vec{r} vektörü ile belirlenen bir başka hacim elemanı tarafından saçılan dalga arasındaki faz farkı :

$$e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (2.7)$$

faz çarpanı ile gösterilir. Kristal içindeki bir dV hacim elemanı tarafından saçılan dalganın genliği hacim elemanındaki bölgesel elektron yoğunluğu ile orantılıdır. Buradan saçılma genliği yazılabilir.

$$A = \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{K}_0 - \vec{K}) \cdot \vec{r}} dV$$

$$A = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} dV \quad (2.8)$$

Burada $\Delta\vec{k} = \vec{K} - \vec{K}_0$ olup $\Delta\vec{k}$ saçılma vektörüdür. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu periyodiktir ve Fourier uzayında seriye açılarak

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.9)$$

şeklinde kristalin ters örgü vektörleri üzerinden yapılabilir. Bu ifade saçılma genliği eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$A(\vec{k}) = \sum_G \int \rho_G e^{i(\vec{G}-\vec{k})\cdot\vec{r}} dV \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilir. Yapıcı girişim bu eşitlikte üstel terimin katkısının 1 olduğu $\vec{G} = \vec{k}$ durumlarında gözlenir ki bu da kristale ait örgü aralıklarının tersine karşılık gelen \vec{G} ters örgü vektörü ve kristalden saçılan ışınlar için saçılma vektörünü birbirine bağlayan temel eşitliktir. Bu kırınım şartının geometrisi yukarıda bahsedilen Ewald küresi yardımı ile de gösterilebilir [4,6,34].

2.3.4 Yapı Çarpanı ve Faz

(2.10) eşitliği, kristaldeki N birim hücre üzerinden yazılırsa toplam saçılma genliği

$$A(\vec{k}) = N \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} dV = NF_{hkl} \quad (2.11)$$

olarak elde edilir. Burada F_{hkl} niceliğine yapı çarpanı denilir. Birim hücredeki atomlar üzerinden toplam alınarak yapı çarpanı ifadesi daha genel bir biçimde ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.12)$$

Bu eşitliği daha kullanışlı bir biçimde yazmak için ters örgü vektörü \vec{G} ve birim hücredeki atomların konum vektörü

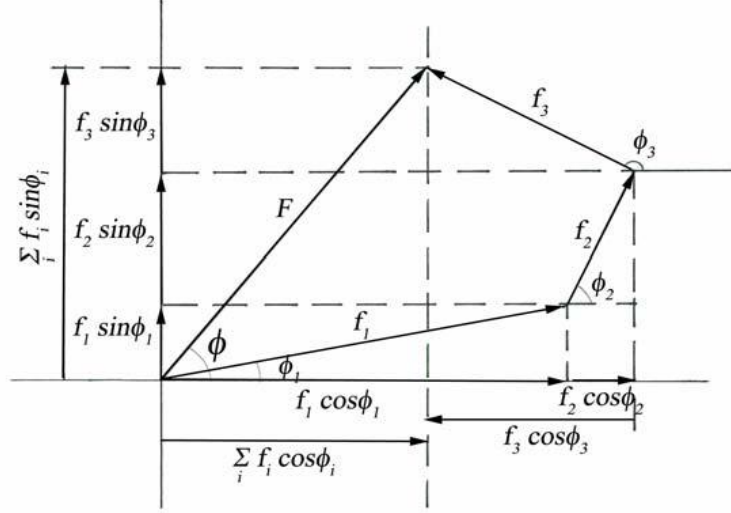
$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad (2.13)$$

ifadeleri yerlerine yazılırsa

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.14)$$

elde edilir. F_{hkl} yapı çarpanının sıfır olması halinde uzay örgüsünün izin verdiği bir \vec{G} yansımada saçılan ışının şiddeti sıfır olur. Maksimum saçılma genliği ise yine

bu ifadeden elde edilebilir. Yapı çarpanı uzay örgüsünün izin verdiği yansımaların bazılarını yok eder. Bu kayıp yansımalar kristal yapının tanınmasında yardımcı olur. F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik temsili 1,2,3, ... atom için aşağıdaki şekilde temsil edilebilir.



Şekil 2.10 Üç atomlu bir yapı için F_{hkl} yapı çarpanını oluşturan bileşenlerin geometrik gösterimi

Şekil 2.9 da ϕ_i ve f_i ' ler seçilen keyfi orijine göre her bir atoma ait faz değerleri ve atomik yapı çarpanlarıdır [12]. Yapı çarpanı genellikle kompleks bir sayıdır ve bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder ve kompleks gösterimle

$$F_{hkl} = A_{hkl} + B_{hkl} \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. Burada

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \cos(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.16)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \sin(\vec{G}_j \cdot \vec{r}_j) \quad (2.17)$$

dir. F_{hkl} yapı çarpanına karşılık gelen faz açısı ϕ_{hkl} ,

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.18)$$

olarak verilir. ϕ_{hkl} fazları biliniyorsa F_{hkl} yapı çarpanının ters Fourier açılımından $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu değerleri hesaplanabilir ve üç boyutlu elektron

yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalardaki pik şiddetleri atom konumlarının belirlenmesinde kullanılır.

2.3.5 Yapı Çarpanının Fourier Açılımı

Yapı çarpanı ifadesindeki faz farkının doğru değerlendirilmesi kristal yapı çözümü için önemlidir. Bu yüzden yapı çarpanı ifadesinin daha ayrıntılı incelenmesi gereklidir. Birim hücreden saçılan dalgaların toplam saçılma genliği (2.14) eşitliğini daha açık bir ifadeyle yazacak olursak anlamı daha kolay anlaşılabilir.

$$F_{hkl} = f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_n e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.19)$$

(2.19) eşitliğindeki terimlerden her biri genliği f_j , fazı $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ olan bir dalgayı temsil eder ve trigonometrik gösterimdeki bileşenleri ;

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_n \cos \phi_s + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_s \sin \phi_s) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan anlaşılır ki yapı çarpanı birim hücredeki atomlardan (n) saçılan dalgaların bileşkesidir. Şekil 2.9'da verilen Argand diyagramı yapı çarpanının büyüklüğünün bileşenlerinin izdüşümlerinin toplamalarının karesinin saçılma şiddetini vermektedir.

$$F^2 = \left[\left(\sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

birim hücrenin orjinine göre toplam faz açısı bileşenler cinsinden

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_j f_j \sin \phi_j}{\sum_j f_j \cos \phi_j} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Yapı çarpanının büyüklüğü deneysel olarak ölçülebilir fakat faz değerini bulmak zor olmaktadır. Bu zorluğa “faz problemi” denir. Atomların birim hücre içindeki yerleri faz çarpanına bağlı olduğundan kristal yapı yani atomların koordinatları fazlar hesaplanmadıkça bulunamaz.

2.3.6 Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Fourier dönüşümleri, düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılır. Atomlar dolayısıyla elektron yoğunlukları kristal yapı içinde üç boyutta periyodik olarak dizildiklerinden elektron yoğunluğu tanımlamada Fourier dönüşümleri kullanılabilir. Elektron yoğunluğu (2.12) eşitliğinden F_{hkl} 'nin ters Fourier dönüşümü yapılarak üç boyutlu Fourier serisi ile

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte V birim hücrenin hacmi x, y, z kesirsel koordinatlarıdır. (2.22) eşitliğinden F_{hkl} yapı çarpanı

$$|F_{hkl}| = \left\{ \left[\sum_{j=1}^n f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$A_{hkl} = f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.25)$$

$$B_{hkl} = f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.26)$$

şeklinde olup yapı çarpanı ifadesi daha basit bir şekilde yazılabilir.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (2.27)$$

Herhangi bir F_{hkl} kristal yapı çarpanının faz açısı ϕ_{hkl} ise ve (2.18) eşitliği tekrar yazılırsa;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (2.28)$$

olur ve Argand diyagramı incelendiğinde

$$A_{hkl} = |F_{hkl}| \cos \phi_{hkl} \quad (2.29.a)$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \phi_{hkl} \quad (2.29.b)$$

olduğundan bu değerler (2.25) eşitliğinde yerine yazıldığında

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos \phi_{hkl} + i \sin \phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (2.30)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (2.23) ifadesinde yerine yazılırsa

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)-i\phi_{hkl}} \quad (2.31)$$

elde edilir. Bu üstel ifade trigonometrik fonksiyon cinsinden yazılıp çeşitli düzenlemeler yapılırsa elektron yoğunluğu fonksiyonu için

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - i\phi_{hkl}) \quad (2.32)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif değer alacağı ortaya çıkar. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksene dik düzlem dikkate alınır. C-eksenine dik düzlem için elektron yoğunluğu fonksiyonu ,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky) - i\phi_{hk}) \quad (2.34)$$

şeklinde olur. Burada A birim hücredeki x - y düzleminin alanıdır [12,13,14].

2.4 KIRINIM ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Birim hücresinde N atom bulunan bir kristalde hkl indisli düzlemden yansıyan X-ışınları şiddeti; kristal yapı faktörünün karesi ile doğru orantılıdır.

$$I(hkl) \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.35)$$

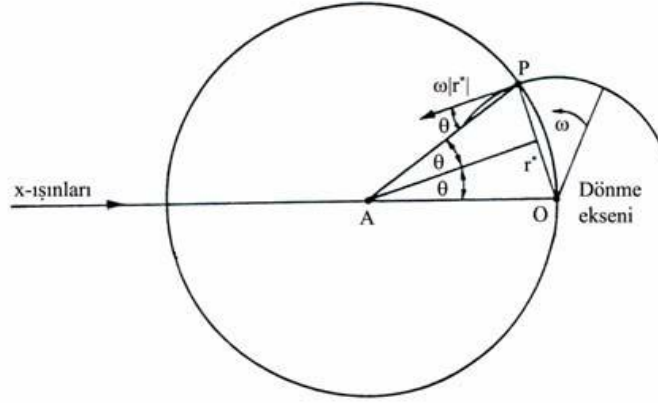
bu orantıyı bir eşitliğe dönüştürmek için, bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeler yapmak gerekir. Bu durum da düzeltme terimlerini de kapsayan, Bragg yansıma şiddetlerini veren ifade

$$I(hkl) = K.I_0.L.P.T.A.E.|F_{hkl}|^2 \quad (2.36)$$

şeklinde. Burada sırasıyla ; K , ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı, I_0 , gelen X-ışını demetinin şiddeti, L , Lorentz faktörü, P , polarizasyon faktörü, A , soğurma faktörü, T , Debye-Waller sıcaklık faktörü, E , sönüm katsayısı, olup, ölçülen $I(hkl)$ kırınım şiddetlerinin kristal yapı tayininde kullanılabilmesi için ölçülen şiddetlere bu düzeltmeler uygulanarak $F(hkl)$ değerlerinin elde edilmesi gerekir. Bu terimler aşağıda kısaca anlatılmaktadır [34,35].

2.4.1 Lorentz Faktörü

Herhangi bir ters örgü noktasının Bragg yansıma koşulunu sağlaması için yansıma küresinin (Ewald) üzerinde olması gerekir. Bir hkl düzleminin yansıma konumunda kalma süresi, o düzlemin Bragg açısı (2θ) ile değişir. Bundan dolayı her Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu hkl düzleminin yansıma konumundan geçiş süresi ile düzeltilir.



Şekil 2.11 Lorentz çarpanı etkisinin Ewald küresinde gösterimi

Şekilden de görüleceği gibi kristal ve bununla birlikte ters örgüsü sabit w hızıyla dönüyor olsun. Bu dönme süresinde \vec{G} ters örgü vektörünün \vec{k} saçılma vektörüne eşit olduğu durumlarda Bragg şartı sağlanmış olacaktır [13,14].

Veri toplama süresince şiddete katkı getiren düzlemlerin sayısını artırmak amacıyla kristal w ekseninde döndürülür. Bu esnada gerçek uzayın karşılık geldiği ters örgü noktalarının yansıma konumunda kalma süreleri hkl ile temsil edilen tüm düzlemler için aynı değildir. Böyle bir durum şiddet değerlerinin olması gerekenden farklı olarak ortaya çıkmasına neden olur. Bu sorunu gidermek için elde edilen şiddet düzeltme terimi olan;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.37)$$

ile çarpılması gerekir. Lorentz faktörü olarak adlandırılan bu düzeltme katsayısı, kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlı olarak değişir. Gelen ve saçılan ışınların bulunduğu düzlem normalinin, kristalin dönü eksenini tanımladığı bir kırınım deneyinde tasarlanan Lorentz faktörü düzeltmesi; sıfır düzey dönü, Weisenberg fotoğraf ve ekvatoriyal yansımaların ölçüldüğü difraktometreler için kullanılabilir.

2.4.2 Polarizasyon Faktörü

X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları kutuplanmamıştır. Kutuplanmamış bu X-ışınları kırınım sonucu kristalden kutuplanmış olarak ayrılırlar. Kutuplanma bu ışınların şiddetlerinde bir azalmaya neden olur. Bu azalmayı hesaplamak için X-ışınlarının bir elektrondan nasıl saçıldığını inceleyelim. Birim hücre içerisinde X-ışınları ile etkileşen elektron, salınım hareketi yapar salınım hareketi sonucu gelen demetle aynı dalga boyuna ve frekansa sahip X-ışınları oluşur. Gelen X-ışını demeti ile yansıyan X-ışını demeti arasında belirli bir faz bağıntısı vardır. Bu yüzden bu iki demet kohorenttir. Eşitlik (2.38) 'de yer alan parantez içindeki ifadeler

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.38)$$

polarizasyon faktörü olarak adlandırılır. Polarizasyon faktörü sadece θ açısına bağlı olup şiddet ölçme yönteminden bağımsızdır. Lorentz faktörü ile polarizasyon faktörü düzeltmeleri, şiddet üzerinde “*Lorentz-polarizasyon (Lp) çarpanı*” adı altında bir arada yapılır [6].

2.4.3 Soğurma Faktörü

X-ışınları bir kristalden geçerken bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulan miktar ise kristal içinde aldığı yola (τ) ve kristalin çizgisel soğurma katsayısına (μ) bağlı olup;

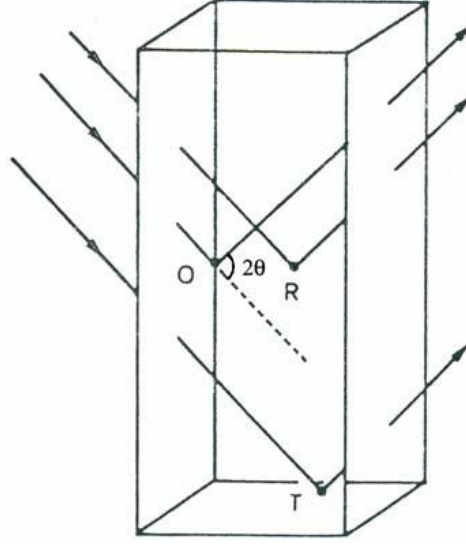
$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (2.39)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlik çizgisel soğurma katsayısı μ bilinen bir bileşik için en uygun kristal büyüklüğünü tahmin etmek için kullanılabilir. Kütle soğurma katsayısı sadece kristalin yoğunluğuna değil kullanılan dalga boyuna da bağlı olarak değişir.

ρ_x kristalin yoğunluğu, P her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi, (μ/ρ) atomların kütle soğurma katsayıları olmak üzere;

$$\mu = \rho_x \sum_n P_n (\mu/\rho)_n \quad (2.40)$$

eşitliği ile verilir [7,14]. Çizgisel soğurma katsayısına bakılarak, Bragg yansıma şiddetlerine soğurma düzeltmesi uygulanıp uygulanmayacağına karar verilebilir.



Şekil 2.12 Verilen bir 2θ açısı için gelen ve saçılan ışın demetlerinin kristal içerisindeki saçılma noktalarına bağlılığı

2.4.4 Sıcaklık Faktörü

Kristallere, atomların ısı hareketleri, saçılan X-ışını şiddetini etkiler. Kristal içindeki atomlar buldukları konumları etrafında anizotropik ve izotropik ısı titreşimleri yaparlar. Bu titreşimler örgü düzlemlerini pürüzlü hale getirdiği için yansıyan demet şiddetinde bir azalmaya neden olurlar. Kristal içindeki her atom, genellikle birbirinden farklı büyüklük ve yönelimdeki üç eksenli elipsoidler içinde titreşirler. Titreşim hareketinin genliği sıcaklığa atomun kütlesine ve çevresindeki diğer atomlarla arasındaki etkileşime bağlı olarak değişir.

Artan sıcaklık titreşim genliği artacağından atomların çevresindeki elektron bulutu daha büyük hacme yayılacağından saçılma gücü daha hızlı bir şekilde üstel olarak azalacaktır. Böylece gerçek atom için atomik saçılma çarpanı;

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (2.41)$$

burada B izotropik saçılma çarpanı, f_0 mutlak sıfırdaki saçılma genliği, f ise ölçümün toplandığı sıcaklıktaki saçılma genliğidir [7].

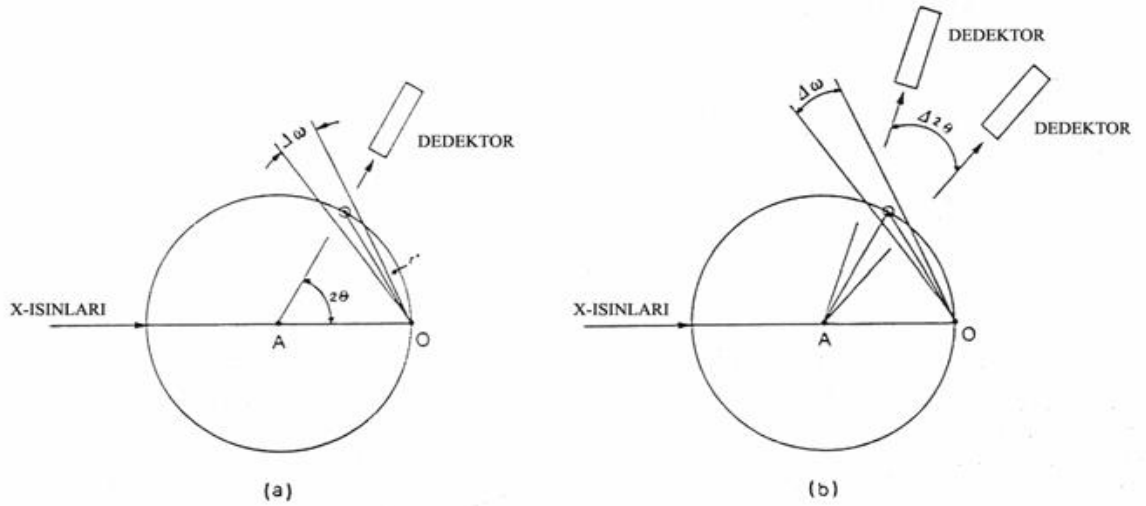
2.4.5 Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltme faktörü kristalin mozaik yapısına bağlı olup, birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene sahiptir. İkincil sönüm, mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. İkincil sönüm katsayısı, bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır [14]. Kırınımına uğrayan ışınların şiddetlerindeki bu azalma, daha çok oldukça mükemmel kristallerde ve $\sin\theta/\lambda$ 'nın küçük değerlerinde, yüksek şiddetli yansımalar için gözlenir. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına eşdeğer olmasından dolayı, yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir. Eğer yansımalarda ikincil sönüm etkisi bazı yüksek şiddetli yansımalar için $|F_{göz}| < |F_{hes}|$ olursa, kristal yapı arıtımının son aşamasında dikkate alınabilir.

2.5 ŞİDDET ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE ALAN DEDEKTÖRLERİ

Tek kristal difraktometresindeki kırınım ölçme yöntemleri şunlardır:

- 1- *Sabit kristal - sabit sayaç yöntemi*: Kristal sabit bir yansıma konumunda tutulurken, sayaçta 2θ konumunda sabit tutularak şiddet ölçülür.
- 2- *Dönen kristal - sabit sayaç yöntemi (ω taraması)*: Kristal difraktometrenin w eksenini etrafında döndürülürken, sayaç 2θ konumunda sabit tutularak, kırınım şiddetlerinin verileri toplanır.
- 3- *Dönen kristal - dönen sayaç yöntemi (2θ veya ω - 2θ taraması)*: Bu ölçme yönteminde kristal w eksenini etrafında belli bir açısal hızla dönerken, sayaçta kristalin hareketine eşlenmiş olarak ve kristalin açısal hızının iki katı kadar bir hızla dönerek şiddet verileri toplanır.



Şekil 2.13 Difraktometrelerde Kullanılan Farklı Tarama Türleri **a)** ω taraması. **b)** $\omega-2\theta$ taraması

X-ışınları kullanarak kristale ait kırınım verilerini toplamak için çeşitli difraktometreler kullanılır (Enraf-Noius Turbo CAD-4, Bruker SMART 1000 CCD, Rigaku AFC-7S, STOE IPDS II). Bu difraktometrelerin farkları kullanılan parçaların hassasiyetleri ve teknolojileridir [14]. Bunun dışında X-ışını kırınım difraktometreleri genel olarak; X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörlerinden oluşur. Biz burada STOE IPDS II difraktometresinden bahsedeceğiz.

2.5.1 STOE IPDS II Difraktometresi

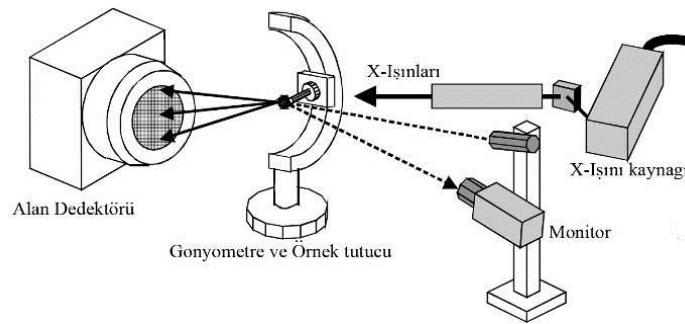
Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II), tek kristal numunelerin yapı verilerini tayin etmek için kullanılan iki çemberli gonyometre ve görüntü plakasına sahip otomatik bir kırınım metredir. Kullanılan karakteristik X-ışını ise MoK_{α} 'dır ve döner kristal sabit detektör yöntemi ile çalışır. X-ışını kırınımında kullanılan difraktometrelerde genel olarak X-ışını kaynağı, gonyometre ve dedektör olmak üzere üç önemli kısım vardır. Kırınım ölçümlerini yapan dedektörler ise görüntü plakalı, çok telli orantılı sayıcılar, alan dedektörleri gibi çeşitlere sahiptir [15]. Bu çalışmadaki kristallerin yapılarının belirlenmesinde STOE IPDS II difraktometresi kullanılmıştır.



Şekil 2.14 STOE IPDS II Kırınım metresinin dış görünümü

2.5.2 İki Eksenli Gonyometre

Gonyometreler, numuneyi farklı açılar altında sabit bir nokta etrafında döndürmeye yarayan iki, üç ya da dört çemberli sistemlerdir. Cihaz 34 cm çaplı görüntü plakası ve iki eksenli gonyometreye sahiptir. Bu sistemler çemberler ϕ ve w dönme eksenlerine sahip olmakla, kristal düşey w ekseninde 0° den 180° ye kadar dönebilir. ϕ çemberi w çemberi üzerine onunla 45° eğimli olacak şekilde vidalanmış olup, ϕ çemberi 0° den 360° ye kadar dönebilir. Mo, Cu ya da Ag radyasyonu verebilen X-ışınları kaynağı kırınım metresine kolayca adapte edilebilmektedir. Cihazda küçük moleküler yapıları belirlemek için MoK_α radyasyonu kullanılır. Monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır [16].



Şekil 2.15 İki eksenli gonyometre

Kristalin takılması ve yönlendirilmesi

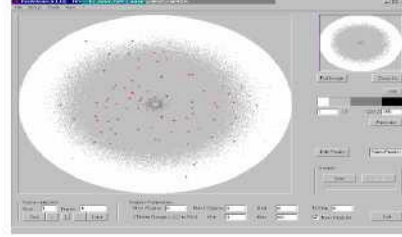


Kristalin Faceit video programdaki görüntüsü.

Şiddet verilerinin toplanması

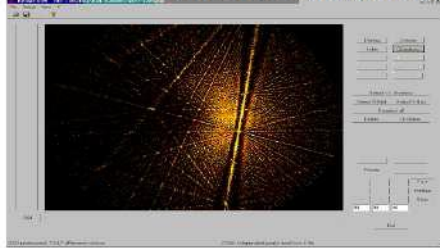


IP Graphic programında görüntü tabakası kristal X-ışınına maruz kaldığında, toplanan dataların görüntüsüdür.

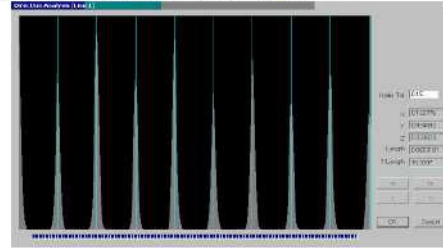


Kaydedilmiş tabakalardaki tepelerin analizini yapan Peak Search programının görüntüsü.

Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi ve seçilmesi

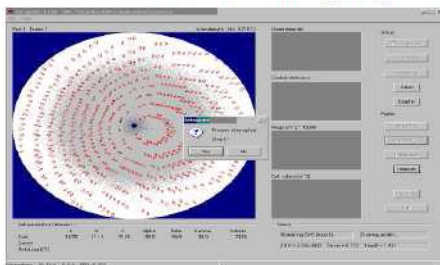


Çizgiler kristaldeki düzlemleri temsil etmektedir. Burada birbirini aynı noktada kesmeyen ve birbirine paralel olmayan üç çizgi çizilerek hücrenin a, b ve c boyutları belirlenir.

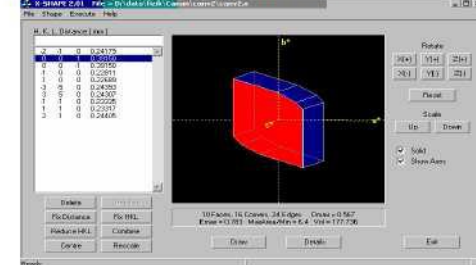


Bir önceki görüntüdeki çizgilerden biri üzerinde bulunan tepe profillerinin görünümü.

Verilerin integrasyonu ve birim hücrenin arıtılması



Yansımaların şiddetlerinin integrasyonu yapılır. Buradaki her bir eliptik kırmızı yuvarlak bir tabakayı belirtir.

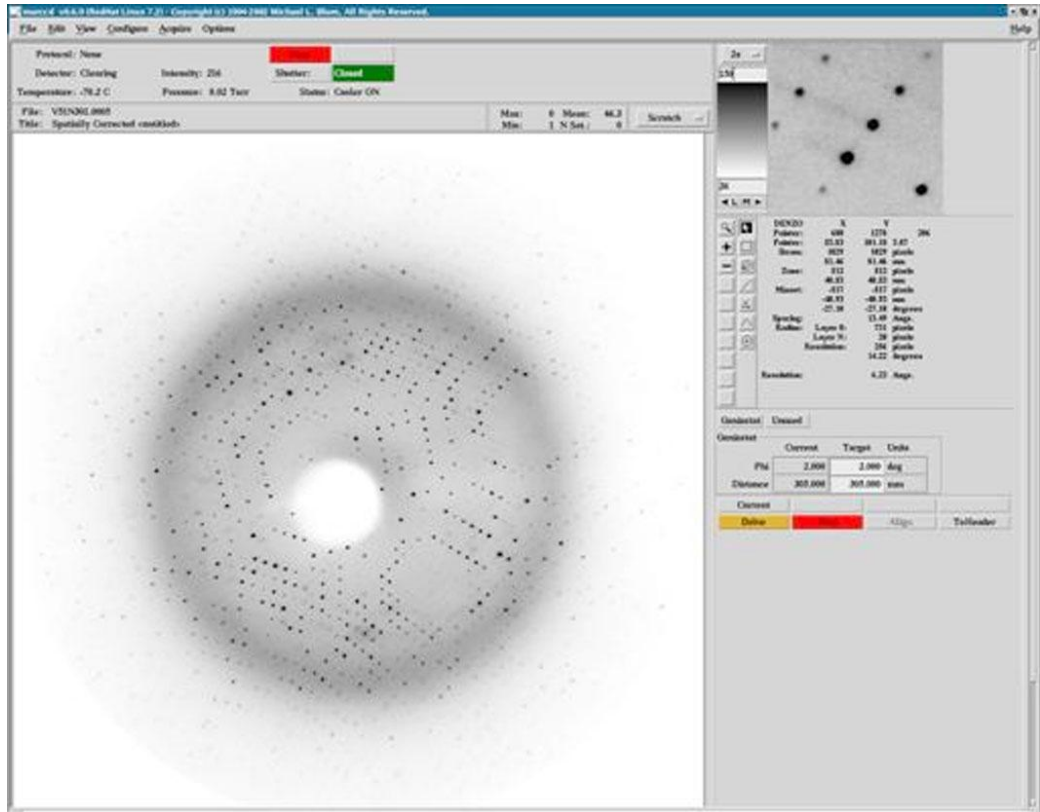


X-shape program kristalin birim hücre parametrelerine karşılık kristal şekli arıtmasında kullanılır. Arıtılmış kristal şekli soğurma düzeltmesi yapmak için kullanılır.

Şekil 2.16 Veri toplama aşamaları [35]

2.5.3 Image Plate (Görüntü Tabakası)

STOE IPDS II cihazındaki X-ışını kaynağından çıkan ışınlar belirli bir doğrultuda kristale ulaşır ve Bragg kanununa uygun olarak yansıyanlar görüntü tabakasında görüntü oluşturur. Oluşacak yansımaların bu tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Görüntülerin elde edilmesini sağlayan fiziksel olay “*optik uyarımlı ışıldama*”dır. Tabakadaki görüntüler *He-Ne* lazeriyle okunur. Görüntü tabakası kendi eksenini etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağıya doğru bir hareketle tabakadaki bütün görüntüleri okur ve bunları bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderir. Burada da veriler kartezyen koordinatlara dönüştürülür. Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır.



Şekil 2.17 IP Grafik programında görüntü tabakasının görünümü

2.5.4 Kolimatör

X-ışını difraktometresiyle kristal yapı belirlemede ilk adım tek kristalin seçilmesi ve gonyometre başlığına takılmasıdır. Stoe IPDS II difraktometresiyle, tek kristal X-ışını kırınımında kullanılan kolimatör kesiti 0.5 mm ve 0.8 mm'lik kolimatörlerdir. Genelde kullanılan kolimatör ise 0.5 mm'lik kolimatördür. X-ışını

demeti bu kolimatör kesitinden geçerek tek kristal numunesine ulaşır ve kırınımına uğrar. X-ışınlarına maruz kalacak tek kristallerin seçimi çok önemlidir. Tek kristalin boyutlarına dikkat etmek gerekir. Kullanılan kolimatör kesitinden daha büyük tek kristal seçmemeli ya da seçilecekse de seçilen tek kristalin boyutları kesilerek küçültülmelidir. İdeal bir kristal 0.2 mm ve 0.3 mm boyutlarında olmalıdır.

2.5.5. Birim Hücrenin Belirlenmesi

Kristal diffraktometreye yerleştirildikten sonra üzerine X-ışını gönderilir. Bragg Kanununa uyan ışın demeti kırınım deseni oluşturur. Kırınım deseninde, tek noktada kesişmeyen ve birbirine paralel olmayan üç çizgi seçilir. Belirlenen bu çizgilere ait birim hücre seçeneklerinden en uygun olanına karar verilerek birim hücre parametreleri hesaplanır.

2.6 KRİSTAL YAPI ANALİZİ

2.6.1 Faz Problemi

Kristal yapı analizi kristalin kırınım verilerini kullanarak birim hücredeki atomların kesirsel koordinatlarını elde etmeyi amaçlar. X-ışını kırınımı şiddetleri kristalden saçılan toplam genliğin karesini yani yapı çarpanı büyüklüğünün karesini verir. Fakat X-ışınları arasındaki faz farkları deneysel olarak ölçülemez. Eğer birim hücredeki elektron yoğunluk dağılımı biliniyorsa yapı çarpanları hesaplanabilir veya yapı çarpanları ve fazlar biliniyorsa elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Fazlar ve genlikler arasında bir ilişki kurabilmek için elektron yoğunluğunun iki önemli özelliği kullanılabilir bunlar;

- Elektron yoğunluğu her yerde gerçek ,pozitif ve süreklidir.
- Elektron yoğunluğu temsil ettiği atomların şekillerine benzer bir şekilde küresel simetrik bir dağılıma sahiptir.

Deneyle, faz bilgilerini içermeksizin, kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddet verileri hakkında bilgi verir [14]. Dolayısıyla bu sorunun aşılması için bir takım kuramsal çalışmalar aracılığıyla başarılı olmuştur. Faz sorununun aşılmasına yönelik ilk çalışmalar 1940'ların sonlarında ortaya kondu (Harker, 1948). Bu çalışmalarda ortaya konan eşitsizlikler, özellikle simetrik merkezli yapılar için şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak fazları bilinmeyen yansımaların

fazlarının bulunmasında yardımcı oldular. Ancak sınırlı bir kullanım alanına sahiptiler. Bu yüzden faz sorununa doyurucu yanıtlar sunmaktan uzaktılar. 1950’de Hauptmann ve Karle bu eşitsizlikleri determinantsal denklemler şekline getirerek, şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda deneysel olarak elde edilen genlik bilgilerinden fazların nasıl elde edilebileceğini gösterdiler.

Kristal yapının belirlenmesi faz probleminin çözülmesine bağlıdır. Ortaya çıkan faz probleminin çözümü için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En çok kullanılanları ise direkt yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemidir. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir.

2.6.2 Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktör fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adıyla anılan bir yöntem geliştirmiştir [17]. Atomların birer saçıcı olarak kabul edildiği bu yöntemde atom koordinatlarını elde edememekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutta Patterson fonksiyonu,

$$P(\vec{u}) = \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})dV \quad (2.42)$$

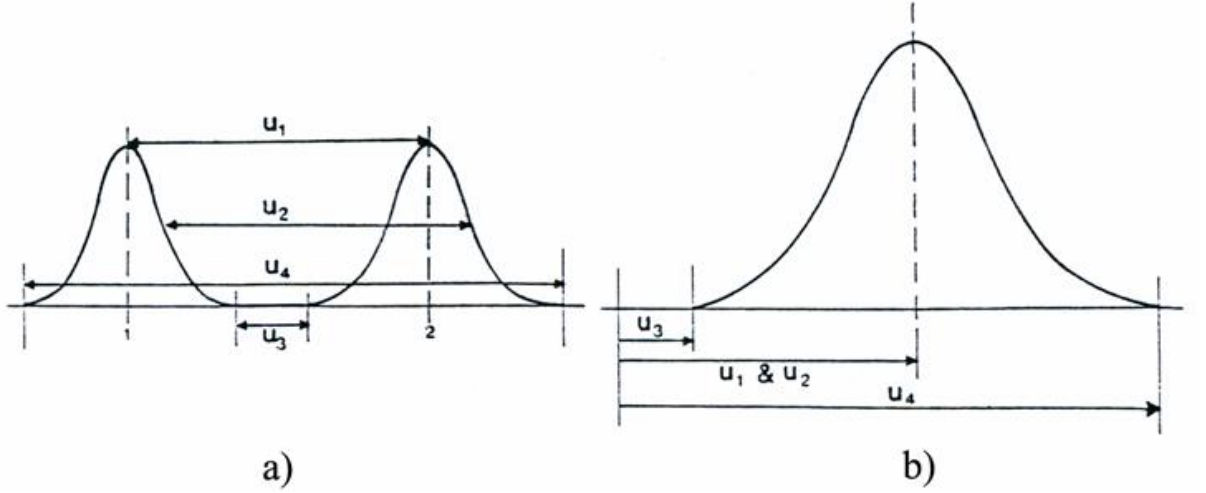
şeklinde yazılabilir. Burada $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ sırasıyla \vec{r} ve $\vec{r} + \vec{u}$ noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Her iki ρ değerinin de küçük olması durumunda $P(\vec{u})$ ’nin değeri de küçük olacaktır. Bu fonksiyonun büyük bir değere sahip olabilmesi her iki ρ değerinin büyük olması durumunda mümkündür.

Patterson fonksiyonu, Fourier katsayıları F_{hkl} yerine $|F_{hkl}|^2$ olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için faz bağıntısı ϕ ’nin bilinmesine gerek yoktur. Patterson sentezi ile ağır atomun koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, üç boyutlu uzayda $\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)$ sırasıyla (x, y, z) ve $(x + u, y + v, z + w)$ noktalarındaki

elektron yoğunluğunu gösterebilir, bu durumda eşitlik 2.42'nin birim hücre hacmi üzerinden integrali alınır, üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.43)$$

şeklinde elde edilir. Burada u, v, w birim hücredeki atomlar arası bağıl koordinatlara karşılık gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson yönteminde N^2 tane vektör elde edilir [14]. Patterson uzayında, N tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, bir birim hücrede $N^2 - N$ tane Patterson tepesi mevcuttur.



Şekil 2.18 a) İki atom için tek boyutta elektron yoğunluk fonksiyonu dağılımı, **b)** a'da temsil edilen elektron yoğunluklarına ait Patterson piki.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijinine olan uzaklığına karşılık gelir.

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine ağır atom yöntemi denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri

kendilerini açık bir şekilde gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\sum Z_{ağ}^2 / Z_{haf}^2 \approx 1 \quad (2.44)$$

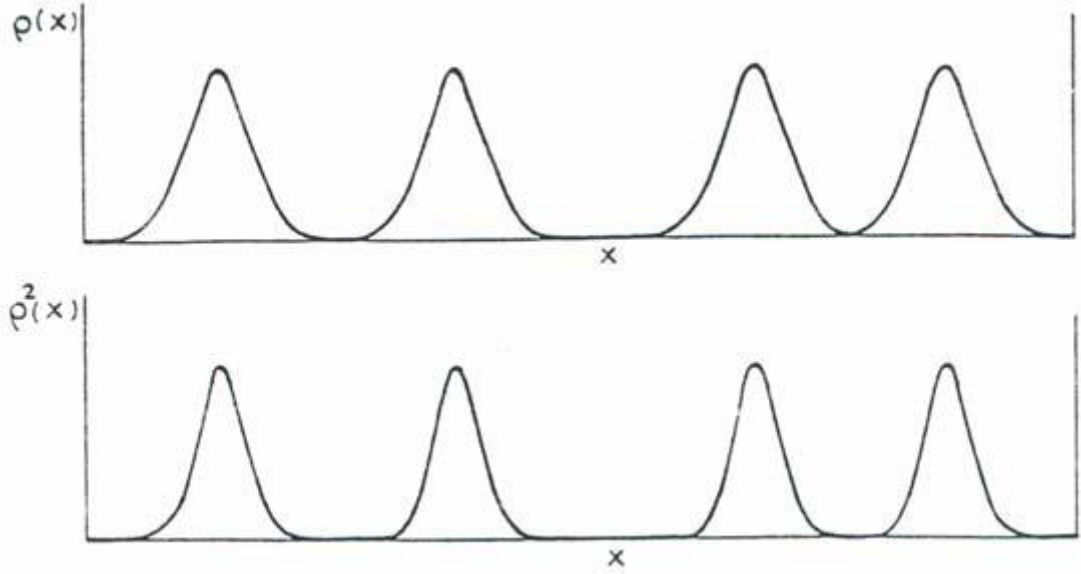
şeklinde bir orantı bulunur[12,14].

2.6.3 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen şiddet verilerinden doğrudan yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Bu yöntemde öncelikle güçlü yansımaların yapı çarpanları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa sonuca o kadar kolay ulaşılır. Daha sonra birkaç uygun yansıma seçilerek bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir.

Genel olarak bir dalganın genliği ve fazı birbirinden bağımsız niceliklerdir. X-ışını kırınımında bu iki niceliği ilişkilendirmek mümkündür. Bunun için elektron yoğunluğu fonksiyonunun iki önemli özelliği göz önüne alınmalıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu her yerde pozitif ve atomların çevresinde yaklaşık küresel simetriğe sahiptir.

İlk olarak matematiksel bağıntılar 1948'de Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizlikler oluşturuldu. Daha sonra Karle, Hauptman ve diğerleri tarafından geliştirildi. 1953'de Karle ve Hauptman direkt yöntemlerin esaslarını oluşturdular. Ayrıca Sayre, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan *Sayre eşitliğini* oluşturdu. Bu eşitlik yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilir. Yaklaşık eşit atomlardan oluşan bir yapı için, $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r})^2$ oldukça benzerdir ve aynı pozisyonlarda maksimum gösterirler. Tek boyut için Şekil 2.19 bu fonksiyonların değişimini göstermektedir [14,18].



Şekil2.19 Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r})^2$ dağılımı

2.6.4 Birimsel ve Normalize Yapı Çarpanı

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve $Z = F(000)$ atom numarasına eşit olur. Böylece saçılan hiçbir dalganın genliği Z 'den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden giderek ulaşılan matematiksel ifade

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2 \quad (2.45)$$

şeklinde yazılabilir. Direkt yöntemlerde F_{hkl} yapı faktörü yerine kullanımı daha uygun olan U_{hkl} birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır. Bu tanım;

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (2.46)$$

şeklindedir. Birimsel yapı faktörü $|U_{hkl}|^2 \leq 1$ sağlar. Eğer n_j (birimsel saçılma faktörü);

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (2.47)$$

alınırsa $U_h (h = hkl)$ birimsel yapı faktörü, F_h yapı faktörüne benzer olarak;

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.48)$$

şeklinde ifade edilebilir. Birimsel saçılma faktörü n_j ;

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (2.49)$$

şartını sağlar. Direkt yöntemlerde kullanılan tanımlardan birisi de normalize yapı faktörüdür. Normalize yapı faktörü E_h , yapı faktörünün içerdiği özellikleri bozmadan, bütün yansımaların normalizasyonuna izin vererek, θ 'ya bağımlılığın kaldırılmasını sağlar.

$$|E_h|^2 = \frac{|F_h|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (2.50)$$

burada ε uzay grubu sönümlerine bağlı olarak değişen düzeltme faktörüdür. Bütün nokta grupları için verilen bu değerler, Iwosaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımıyla belirlenebilir. Simetri merkezli kristallerin normalize yapı faktörlerinin dağılımı simetri merkezli olmayan kristallerinkinden farklıdır. Bu yüzden kristalin simetri merkezinin bulunup bulunmadığı, E değerinin dağılımı incelenerek de anlaşılabilir.

E_h yapı faktörü tüm θ değerleri için;

$$\langle |E_h|^2 \rangle = 1$$

(2.51)

özelliğine sahiptir [19,20].

2.6.5 Harker-Kasper Eşitsizliği

Harker ve Kasper yapı çarpanları arasında eşitsizlik ilişkileri olduğunu ve bu ilişkilerden yapı çarpanlarının faz bilgilerinin türetilbileceğini göstermişlerdir. Bunun için,

$$\left| \int f \cdot g \, dv \right|^2 \leq \left(\int |f|^2 \, dv \right) \cdot \left(\int |g|^2 \, dv \right) \quad (2.52)$$

şeklinde tanımlanan Cauchy eşitsizliğinden yararlanılmışlardır. Bu eşitsizlikte çeşitli düzenlemeler yapılarak yapı çarpanı

$$|F_{hkl}|^2 \leq \left| V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \, dv \right|^2 \quad (2.53)$$

ve

$$|F_{hkl}|^2 \leq \eta^2 \quad (2.54)$$

olarak yazılabilir. Burada η birim hücredeki toplam elektron sayısıdır. Eğer kristal bir simetri merkezine sahip ise $\rho(x, y, z) = \rho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ olacağından yapı çarpanı ve (2.52) eşitsizliğinin sol tarafının yeniden düzenlenmesi ile

$$F_{hkl} = V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \cos 2\pi(hx + ky + lz) \, dv \quad (2.55)$$

ve

$$|F_{hkl}|^2 = \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \, dv \right] \left[V \int_{\text{birim hücre}} \rho(x, y, z) \cos 2\pi(hx + ky + lz) \, dv \right] \quad (2.56)$$

yazılabilir. Bu eşitsizlikte birinci integralin η ve $\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}$ olduğu göz önüne alınarak

$$|F_{hkl}|^2 \leq \frac{V^2 \eta}{2} (\eta + F_{2h, 2k, 2l}) \quad (2.57)$$

olacaktır. $U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\eta}$ birim yapı çarpanı olarak tanımlanırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h, 2k, 2l} \right) \quad (2.58)$$

elde edilir. Bu eşitsizliğin önemi yansıma çiftleri ve onların fazlarının karşılaştırılmasını mümkün kılmıştır [12,21].

Harker-Kasper'dan iki yıl sonra, 1950 yılında Karle ve Hauptman tarafından yapılan çalışmalarla kristal yapının simetri durumuna bağlılığı ortadan kalkmıştır. Bu ikili, elektron yoğunluğunun negatif olamayacağından hareketle determinantsal eşitsizlikler türetmişlerdir.

2.6.6 Sayre Denklemi

Fazların kristal yapı çarpanlarından direkt olarak belirlenmesi yolunda en önemli çalışmaları Sayre işaret bulma yöntemiyle yapmıştır. Sayre; atomların tamamı özdeş ve birbirleri ile etkileşmedikleri durum için elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile elektron yoğunluğunun karesi $\rho^2(\vec{r})$ arasındaki benzerlikten yola çıkarak; hem merkezi simetrik olan hem de merkezi simetrik olmayan yapılar için geçerli olan ve

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k F_k F_{h-k} \quad (2.59)$$

şeklinde ifade edilen Sayre denklemini önerdi. Bu eşitlikten açıkça görüleceği gibi bir saçılma kendisinden başka saçılma terimlerine de bağlıdır. Bu denklemin her iki tarafı F_{-h} ile çarpılırsa;

$$|F_h|^2 = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |F_h F_k F_{h-k}| [\exp i(\varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k})] \quad (2.60)$$

elde edilir. $|F_h|$ 'nın büyük değerleri için denklem gerçek ve pozitif olacaktır. $|F_h|$ ve $|F_{h-k}|$ büyük değerlere sahipse üstel terimden gelen katkının 1 olabilmesi için;

$$\varphi_{hk} = \varphi_{-h} + \varphi_k + \varphi_{h-k} \cong 0 \quad (2.61)$$

olması gerekmektedir. Merkezi simetrik yapılar için

$$S(-h)S(k)S(h-k) \cong + \quad (2.62)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikte $S(h)$, h yansımasının işaretini göstermektedir. Sayre bağıntısı, Karle ve Hauptman tarafından determinantsal eşitsizliklerin hem simetri merkezi olan hem de simetri merkezi olmayan yapılara uygulanması ile geliştirilmiştir. Simetri merkezi olmayan yapıların fazları için eşitlik 2.59'da verilen Sayre bağıntısı normalize yapı faktörleri cinsinden sanal ve gerçel kısımlara ayrılırsa;

$$|E_h| \sin \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \sin [\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (2.63a)$$

$$|E_h| \cos \phi_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_k |E_k E_{h-k}| \cos [\phi_k + \phi_{h-k}] \quad (2.63b)$$

elde edilir. Eşitlikler oranlanırsa,

$$\tan \phi_h = \frac{\sum_k |E_k E_{h-k}| \sin [\phi_k + \phi_{h-k}]}{\sum_k |E_k E_{h-k}| \cos [\phi_k + \phi_{h-k}]} \quad (2.64)$$

elde edilir. Bu bağıntı, simetri merkezi olmayan yapılar için faz hesaplamada çok önemli olan “tanjant bağıntısıdır” [12,14,22].

2.6.7 Orijin Seçimi

Kristal yapıyı tayin edebilmek için atomik konumların bazı referans noktalarına göre tanımlanması gerekmektedir. Bir eksen takımı birim hücrede orijin olarak belirlenen bir noktaya yerleştirilir. Birim hücre içerisinde farklı uzay grupları için orijin olarak seçilebilecek noktalar International Table Of Crystallography’de verilmiştir. Bu kriterler arasında en önemli iki tanesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

- Simetri merkezine sahip bütün uzay grupları için simetri merkezi orijin olarak alınır.
- Simetri merkezine sahip olmayan uzay gruplarında ise orijin o uzay grubunun en yüksek simetriye sahip elemanları tarafından belirlenir.

Orijin simetri merkezinde seçilirse yapı faktörlerinin fazlarının tamamı 0° ya da 180° olacaktır. Orijinin konumu bir simetri merkezinden diğerine kaydırılırsa bu fazları etkilemektedir[14,23]. Orijinin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlar ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlar ‘*yapı değişmezleri*’ olarak tanımlanır. Orijin değişiminden bağımsız ancak orijinin ötelenmesinden etkilenen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara ise ‘*yapı-yarı değişmezleri*’ adı verilir.

2.7 KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi için yapılan işleme arıtım işlemi denir. Bu işlem ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır.

Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılır. En yaygın kullanılanları ise fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemidir.

2.7.1 Fark Fourier Sentezi

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

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Birim hücredeki elektron yoğunluğu

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.65)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlik kullanılarak hesaplanan ve ölçülen elektron yoğunluğu yazılabilir.

$$\rho_h(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_h(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.66a)$$

$$\rho_{\bar{o}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{\bar{o}}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.66b)$$

Burada V birim hücrenin hacmidir. Ölçülen en ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark,

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\bar{o}}(\vec{r}) - \rho_h(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{\bar{o}}(hkl) - F_h(hkl)| e^{-2\pi i(\vec{h}\cdot\vec{r})} \quad (2.67)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan işleme “*Fark Fourier Sentezi*” denir. Bu sentez bir hata sentezidir, hesaplanan ve ölçülen yapı faktörü değerleri, Fourier katsayıları kabul edilerek iki ayrı Fourier serisi hesaplanır. $F_{\bar{o}}(hkl)$ ve $F_h(hkl)$, atomların buldukları yerde büyük değerlere sahiptir. Eğer deneme yapı olarak seçilen modeldeki atomların konumu ile gerçek yapıdaki atomların konumu çakışırsa, fark elektron yoğunluğu haritalarında atomların buldukları yerlerde oluşan pikler kaybolur. Çünkü fark elektron yoğunluğu fonksiyonunu Fourier katsayıları, $\Delta F = F_{\bar{o}}(hkl) - F_h(hkl)$ şeklinde, gözlenen ve hesaplanan yapı genliklerinin farkıdır. ΔF haritasında bazı pikler görülürse, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların bulunduğu şüphe edilir. Bu pikler incelenerek, yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametreler de artırılır. Böylece çözüm işlemi daha duyarlı hale gelir [14,24].

2.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Fiziksel bir büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise ölçülen bu büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yaparak hatalar en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine “*En Küçük Kareler Yöntemi*” denir. Bu yöntemin amacı, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri arasındaki farkın karesinin minimum olmasını sağlamaktır. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak, hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin ölçülen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır.

Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} [|F_{\bar{o}}(hkl) - F_h(hkl)|]^2 \quad (2.68)$$

fonksiyonun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığından, ölçülen

şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır [7,25]. Ağırlık faktörü $w(hkl)$, veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir ve toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[|F_o(hkl) - F_h(hkl)| \right]^2 \quad (2.69)$$

Arıtımı sonlandırmak için; arıtım sürecinden sonra yeni parametrelerle her arıtım sonunda istenilen sonuca ne ölçüde yaklaştığını anlamamıza yardımcı olan bazı kriterleri dikkate almamız gerekir.

2.7.3Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Bir kristal yapı uygun model ile çözüldükten sonra parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek işleme tabi tutulur. Arıtım sürecinden sonra gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır. Bunlar;

1)Bu kriterler arasında en önemlisi, her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R güvenilirlik çarpanıdır. X-ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirtilen güvenilirlik çarpanı değerleri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|F_o(hkl) - F_h(hkl)\|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|} \quad (2.70)$$

şeklinde tanımlanır. Yapı tayininin doğruluğunun bir göstergesi olan R , ölçülen yapı faktörü ve hesaplanan yapı faktörleri genliklerinin farklarını içerdiği, yapı tayininin güvenilirlik parametresidir. Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. R 'nin değerinin 0.07'den ve atomların konumlarındaki standart sapmaların 0.001'den küçük olması gerekmektedir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk veya veri kalitesinin kötü olması R değerinin biraz büyük çıkmasına neden olur.

2)Çözülen yapının doğruluğunu gösteren diğer bir faktör ise ağırlıklı güvenilirlik faktörüdür. Bu faktör ile hatalı yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece mutlak yapıya daha çok yaklaşılması amaçlanır. En küçük

kareler yönteminde R 'nin değeri hesaplandığı gibi, standart sapmalara bağlı ağırlık fonksiyonları kullanılarak R_w türetilir.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left| |F_o(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2 \right|}{\sum_{hkl} w |F_o(hkl)|^2}} \quad (2.71)$$

Ağırlıklı güvenilirlik çarpanı ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır [26,27,28].

3)Yapıların doğruluk derecesini gösteren diğer bir kriter, yerleştirme faktörü

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left| |F_o(hkl)|^2 - |F_h(hkl)|^2 \right|}{(n - p)}} \quad (2.72)$$

ifadesi ile verilir. Bu eşitlikte n arıtımdaki bağımsız yansıma sayısı, p toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S değerinin yaklaşık olarak 1 civarında olması gerekir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark Fourier haritasında deneysel ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın $1e/\text{\AA}^3$ den küçük olması istenir. Elektron yoğunluğu haritaları, atomik konumlara karşılık gelen piklerde oluşur. Piklerin şiddetleri, pikler arasındaki uzaklıklar ve açılar; bize oluşturabileceğimiz bir molekül taslağı sunar. X-ışınlarının elektronlardan saçılmasından dolayı, yüksek şiddetli pikler, elektron sayısı daha çok atomlara, dolayısıyla atom numarası daha büyük atomlara karşılık gelir. Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda 0.001, bağ uzunluklarında 0.01\AA ve açılarda 1° den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçiminde çözüldüğünün göstergesidir.

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 KRİSTALLERİN YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

Kristallere ait veriler STOE X-AREA tek kristal difraktometresi yardımı ile MoK_{α} ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) karakteristik X-ışını kullanılarak 293 °K de toplandı. Bu veriler yardımı ile her bir kristalin uzay grubu, birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı bulundu [26,29,30]. Bütün yapılar direkt metotlar (SHELXS-86) yardımı ile çözüldü. Fourier haritasında çıkan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek hidrojen dışındaki tüm atomların konumları bulunmuştur. Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97).

3.1.1 [(Triaqua Orotato)Çinko(I D)] Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Kristalin $P2_12_12_1$ orthorhombik uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=4$ olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise $a=7.759 (19) \text{ \AA}$, $b=7.823 (13)\text{\AA}$, $c=14.691 (11)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta= 90^\circ(5)$, $\gamma=90^\circ$ olacak şekildedir.

Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [26,29,30]. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. Daha sonraki arıtım işlemlerinde çözüm esnasında bulunmayan H atomları; N ve O atomları için fark fourier haritasından ve diğer atomlara ait hidrojenler ise geometrik konumlarından bulunmuştur. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış bulunan H atomları ise izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir.

$C_5H_8N_2O_7Zn$ kristaline ait teknik bilgiler Tablo 3.1’de ve termal titreşim parametreleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3-1 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	$C_5H_8N_2O_7Zn$
Moleküler Ağırlık	273.50
Sıcaklık /°K	293(2)
Dalga boyu /Å	0.71073
Kristal Sistemi /Uzay Grubu	Orthorhombic/ $P2_12_12_1$
Birim Hücre Boyutları /Å, °	a=7.759 (2) b=7.823 (3) c=14.691 (2) $\alpha=90.00$ $\beta=90.00$ $\gamma=90.00$
Birim Hücrenin Hacmi /Å ³	891.7
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk /gcm ³	2.037
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ) /mm ⁻¹	2.776
$F(000)$	552
Kristal boyutları / mm	0.30x0.25x0.20
θ_{max}	27.54
h, k, l aralığı	$-8 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 10, 18 \leq l \leq 14$
Toplanan Yansıma Sayısı	9869
Bağımsız Yansıma sayısı	2052
Gözlenen yansıma ($>2\sigma$)	2031
Soğurma düzeltmesi T_{min}, T_{max}	0.4897-0.6067
Aritim yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F^2
Goodness -of-fit on F^2	1.075
$R\sigma[F^2 > 2\sigma(F^2)] [F^2 > 2S]$	0.0168
$Wr(F^2)$	0.0408
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} /e\text{Å}^{-3}$	0.221, -0.188
Son Kayma Standart Sapma	0.00

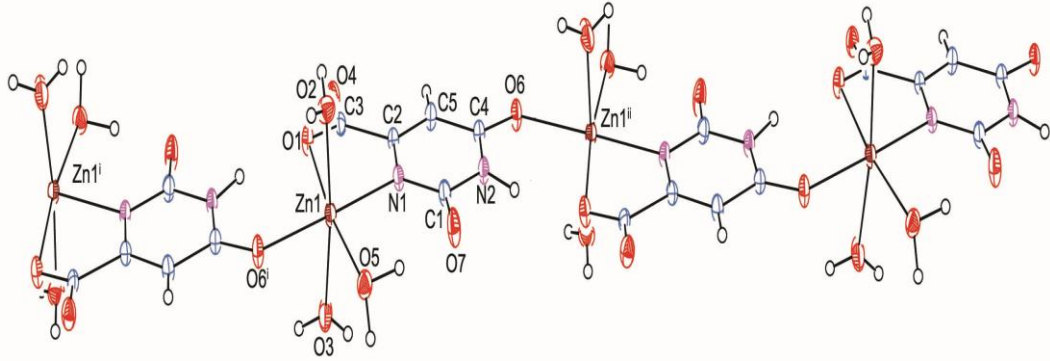
Tablo 3-2 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

Atom	x	y	z	U(eq)[Å]
Zn1	0.18578(2)	0.12979(2)	0.176337(12)	0.02442(7)
O1	0.23628(17)	-0.13031(17)	0.20759(8)	0.0308(3)
O2	0.36327(19)	-0.36036(16)	0.15039(8)	0.0343(3)
O3	0.4506(2)	0.1716(3)	0.18851(11)	0.0572(6)
O4	-0.07998(18)	0.0778(2)	0.18125(11)	0.0352(3)
O5	0.13610(19)	0.37110(17)	0.12569(9)	0.0349(3)
O6	0.33202(19)	-0.22330(15)	-0.18874(8)	0.0323(3)
O7	0.1352(2)	0.24551(18)	-0.04182(9)	0.0444(4)
N1	0.21719(18)	0.02081(17)	0.04673(9)	0.0241(3)
N2	0.2363(2)	0.00872(19)	-0.11163(10)	0.0269(3)
C1	0.1943(3)	0.0979(2)	-0.03414(11)	0.0272(3)
C2	0.27772(19)	-0.1414(2)	0.04770(10)	0.0221(3)
C3	0.2954(2)	-0.2181(2)	0.14276(10)	0.0234(3)
C4	0.2980(2)	-0.15382(19)	-0.11392(10)	0.0242(3)
C5	0.3187(3)	-0.2333(2)	-0.02740(11)	0.0270(3)

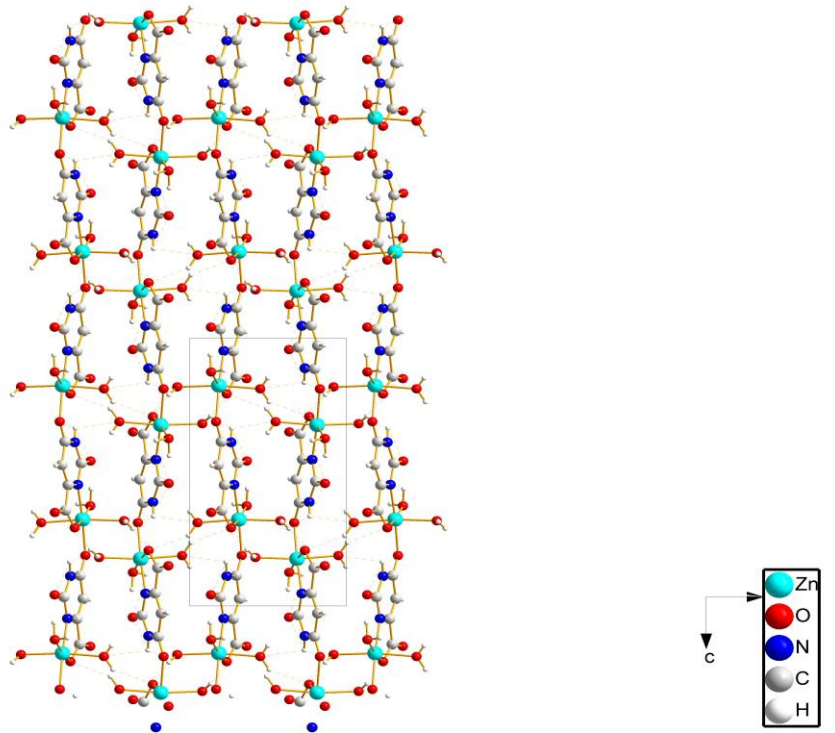
3.1.2 [(Triaqua Orotato)Çinko(I D)] Tek Kristali İçin Sonuçlar

Bu kristal simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1) x, y, z ; 2) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; 3) $-x, y+1/2, -z+1/2$; 4) $-x+1/2, -y, z+1/2$ şeklindedir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 3.2 de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrilerine ait veriler tablo 3.3. ve tablo 3.4'de görülmektedir. ORTEP III şeklinden de görüleceği gibi orotik asit iki metal atomu arasında köprü ligant olarak davranmaktadır. Orotik asit ligantı Zn(II) iyonuna çift dişli olarak karboksil oksijeni (O1) ve azot atomu (N1) üzerinden beş üyeli şelat oluşturacak şekilde koordine olmakta iken diğer metal atomuna yine karboksilik asit oksijeni ($O6^i : -x+1/2, -y, z+1/2$) üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Asimetrik birim aynı zamanda metal atomuna koordine olmuş 3 mol su molekülü de içermektedir. Moleküler yapı yukarıda ifade edilen koordinasyon şekilleri ile c eksenini boyunca tek boyutlu zincir oluşturmaktadır. Polimerik zincir boyunca metal-metal atomları arasındaki mesafe 7.686 (2) Å dur.

Şekil 3.1’de gösterilen moleküller arası hidrojen bağlarının molekülün polimerik zincir şeklinde düzenlenişinde ve kristal yapının daha kararlı olmasında oldukça etkili olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3.1’den de görüleceği gibi polimerik zincir c eksenine paralel yönelmiştir.



Şekil 3.1 $C_5H_8N_2O_7Zn$ tek kristalinin ORTEP–III şekli. Yerleşim elipsoidleri belirli bir olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.



Şekil 3.2 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü ve hidrojen bağlarının gösterimi.

Metal atomu çevresindeki koordinasyon bozulmuş kare çift- piramidal geometriye sahiptir. Kare düzlem O1 O5 O6 ve N1 atomları tarafından oluşturulmuş iken eksensel konum da O4 ve O4-O3 atomları bulunmaktadır. Orotik asit ligantı düzlemseldir. Düzlemsellikten en büyük sapma 0.0925 (1) Å değeri ile O2 atomundadır [31,32].

Kristalin üç boyutta paketlenmesinde en önemli etkileşim hidrojen bağları ile olmaktadır. Tek boyutta polimerik zincir şeklinde ilerleyen birimler birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Hidrojen bağları, metale koordine olmuş su molekülleri ile orotik asit ligantına ait oksijen atomları arasında, O-H...O tipinde oluşmuştur. Tüm bu etkileşimlere ek olarak yapı içerisinde N2-H2...O1 atomları arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Hidrojen bağlarına ait geometrik bilgiler Tablo 3.3'de verilmektedir.

Tablo 3-3 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılımları

Bağ Uzunlukları (Å)

Zn1-O5 2.0654(13)	O1-C3 1.260(2)	Zn1-O1 2.1223(13)
Zn1-O3 2.0885(16)	O6-C4 1.2543(19)	O2-C3 1.237(2)
Zn1-N1 2.1003(13)	O6-Zn1 2.1173(11)	N2-C1 1.374(2)
Zn1-O4 2.1029(14)	O7-C1 1.248(2)	N2-C4 1.359(2)
Zn1-O6 2.1173(11)	N1-C1 1.344(2)	N1-C2 1.353(2)

Bağ Açılı(°)

O5-Zn1-O3 94.10(8)	O3-Zn1-O1 87.12(7)	N1-C2-C3 114.15(14)
O5-Zn1-N1 93.79(5)	N1-Zn1-O1 77.62(5)	O2-C3-O1 125.23(14)
O3-Zn1-N1 91.54(6)	O4-Zn1-O1 89.33(6)	O2-C3-C2 118.35(14)
O5-Zn1-O4 90.35(6)	O6-Zn1-O1 98.09(4)	O1-C3-C2 116.42(14)
O3-Zn1-O4 172.80(6)	C3-O1-Zn1 115.21(10)	O6-C4-N2 120.09(14)
N1-Zn1-O4 93.81(6)	C4-O6-Zn1 131.06(11)	O6-C4-C5 124.69(15)
O5-Zn1-O6 90.53(5)	C4-N2-C1 125.37(15)	N2-C4-C5 115.22(14)
O3-Zn1-O6 85.98(6)	C1-N1-C2 118.41(14)	O7-C1-N1 122.93(16)
N1-Zn1 O6 175.17(5)	C1-N1-Zn1 127.15(11)	O7-C1-N2 118.81(15)
O4-Zn1 O6 88.32(6)	C2-N1-Zn1 114.29(10)	N1-C1-N2 118.25(15)
O5-Zn1 O1 171.36(5)	N1-C2-C5 124.78(14)	

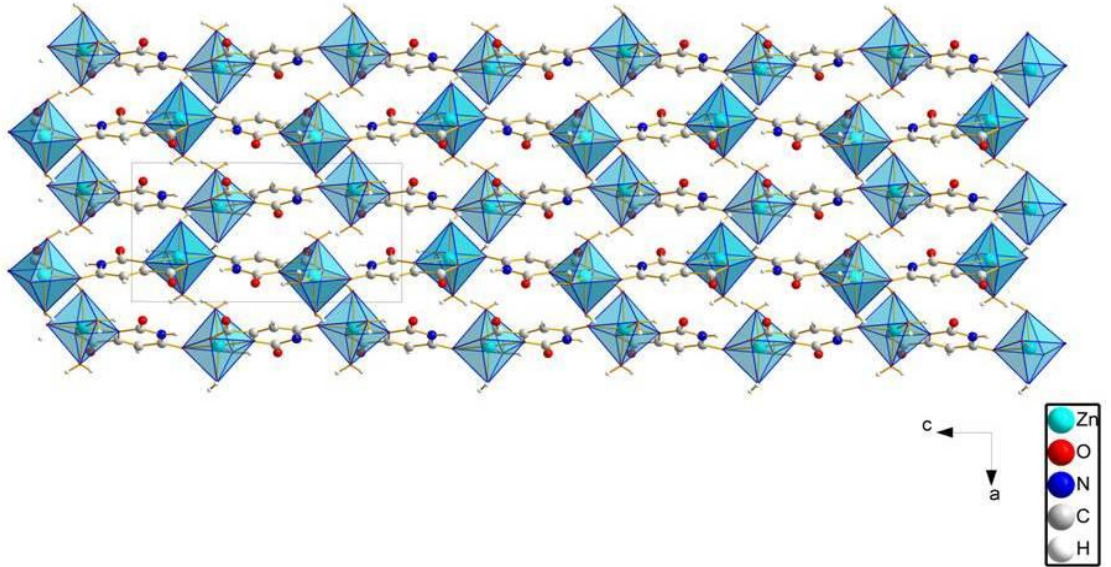
Torsiyon Açılı(°)

O5Zn1 O1 C3 20.3(4)	O6 Zn1 N1 C2 17.8(8)	C5 C2 C3 O1 -172.31(16)
O3 Zn1 O1 C3 -78.09(13)	O1 Zn1 N1 C2 -9.83(11)	Zn1 O6 C4 C5 -179.22(14)
N1 Zn1 O1 C3 14.13(12)	C1 N1 C2 C5 0.4(3)	C1 N2 C4 O6 179.91(17)
O4 Zn1 O1 C3 108.17(13)	Zn1 N1 C2 C5 -175.49(14)	C2 C5 C4 O6 179.47(18)
O6 Zn1 O1 C3 - 163.61(12)	C1 N1 C2 C3 -178.78(15)	C2 N1 C1 O7 178.23(18)
O5 Zn1 N1 C1 -4.41(16)	Zn1 N1 C2 C3 5.30(17)	Zn1 N1 C1 N2 174.29(12)
O3 Zn1 N1 C1 -98.62(16)	C3 C2 C5 C4 179.63(16)	C4 N2 C1 O7 -178.48(18)
O4 Zn1 N1 C1 86.20(16)	Zn1 O1 C3 O2 165.50(14)	O6 Zn1 N1 C1 -157.7(6)
O5 Zn1 N1 C2 171.10(12)	Zn1 O1 C3 C2 -15.52(19)	O1 Zn1 N1 C1 174.67(16)
O3 Zn1 N1 C2 76.89(13)	N1 C2 C3 O2 -174.01(15)	O4 Zn1 N1 C2 -98.30(12)

Tablo 3-4 $C_5H_8N_2O_7Zn$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları

V-H...A	V-H	H...A	V...A	V-H...A (°)
O3-H3A...O2 ⁱ	0.844(3)	1.942(3)	2.784(3)	174.68(2)
O3-H3B...O7 ⁱⁱ	0.716(3)	1.952(3)	2.668(2)	177.80(14)
N2-H2...O1 ⁱⁱⁱ	0.938 (3)	1.942 (3)	2.829 (19)	156..93(2)
O4-H4A...O6 ^{iv}	0.754(3)	2.114(3)	2.858 (2)	169.36(3)
O4-H4B...O1 ^v	0.760(3)	2.318(3)	3.058 (2)	164.89(3)
O5-H5B... O7	0.970 (3)	1.695 (3)	2.650 (3)	167.49 (18)
O5-H5A...O2 ^{vi}	0.873(3)	1.935 (3)	2.766(19)	158.83(3)

(Simetri Kodları:*i*: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$,*ii*: $x+1/2, -y+1/2, -z$,*iii*: $-x+1/2, -y, z-1/2$, *iv*: $x-1/2, -y-1/2, -z$, *v*: $-x, y+1/2, -z+1/2$,*vi*: $x, y+1, z$) (V:verici A:alıcı)

**Şekil 3.3** Molekülün paketlenmesi ve polyhedral gösterimi

3.1.3 [Bis(1,3propanediamin)Nitrokobalt(III)] Skuarathidrat Tek Kristalinin Yapı Çözümü

Bileşiğin triklinik $P\bar{1}$ uzay grubunda ve birim hücre içerisindeki molekül sayısı $Z=2$ olacak şekilde yerleştiği bulundu. Birim hücre parametreleri ise $a=7(4)\text{Å}$, $b=9(5)\text{Å}$, $c=13(8)\text{Å}$, $\alpha =72^\circ(4)$, $\beta = 81^\circ(5)$, $\gamma =74^\circ(4)$ olacak şekildedir.

Başlangıç fazı oluşturulup yapı çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) [26,29,30]. Arıtım işleminin ilk aşamasında sıcaklık parametreleri izotropik alınmıştır. Daha sonraki arıtım işlemlerinde çözüm esnasında bulunmayan H atomları; N ve O atomları için fark fourier haritasından ve diğer atomlara ait hidrojenler ise geometrik konumlarından bulunmuştur. H atomları bulunmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış bulunan H atomları ise izotropik arıtım işlemine tabii tutulmuştur [23]. Yapı için ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitlenene kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. $C_8H_{24}N_5O_7Co$ kristaline ait teknik bilgiler Tablo 3.6 da, termal titreşim Tablo 3.7 de gösterilmiştir

Tablo 3-5 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Teknik Bilgiler

Kimyasal Formül	$C_8H_{24}N_5O_7Co$
Moleküler Ağırlık	359.25
Sıcaklık /°K	293(2)
Dalga boyu /Å	0.71073
Kristal Sistemi /Uzay Grubu	Triklinik / $P \bar{1}$
Birim Hücre Boyutları /Å, °	a=7 (4) b=9 (5) c=13 (8) $\alpha=72.00$ (4) $\beta=81.00$ (5) $\gamma=74.00$ (4)
Birim Hücrenin Hacmi /Å ³	759
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk /gcm ³	1.571
Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ) /mm ⁻¹	1.168
F(000)	37
Kristal boyutları / mm	0.30x0.25x0.20
θ_{max}	27.52
h, k, l aralığı	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -7 \leq l \leq 14$
Toplanan Yansıma Sayısı	11585
Bağımsız Yansıma sayısı	3494
Gözlenen yansıma (>2 σ)	3321
Soğurma düzeltmesi T _{min} , T _{max}	–
Arıtım yöntemi	En Küçük Kareler Yöntemi F ²
Goodness -of-fit on F ²	1.056
R σ [F ² >2 σ (F ²)] [F ² >2S]	0.0301
Wr(F ²)	0.0282
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ /eÅ ⁻³	0.266, -0.635
Son Kayma Standart Sapma	0.00

Tablo 3-6 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Konum ve İzotropik Titreşim Parametreleri

Atom	x	y	z	U(eq)[Å]
Co	0.13199(3)	0.12061(2)	0.298105(14)	0.02269(7)
O1	-0.08883(16)	0.12437(14)	0.40493(8)	0.0289(2)
O2	-0.05942(16)	0.01119(14)	0.28145(9)	0.0311(2)
O3	-0.32137(18)	-0.00813(17)	0.40428(11)	0.0436(3)
O4	0.7691(2)	0.60671(18)	-0.01022(11)	0.0460(3)
O5	0.5544(2)	0.35982(18)	0.17126(10)	0.0466(3)
O6	0.7716(2)	0.0273(2)	0.10326(14)	0.0561(4)
O7	0.9765(3)	0.2378(3)	-0.04551(19)	0.0719(5)
N1	-0.0250(2)	0.32479(17)	0.21192(11)	0.0300(3)
N2	0.2883(2)	0.23693(17)	0.34304(12)	0.0321(3)
N3	0.3217(2)	0.08653(18)	0.17868(12)	0.0327(3)
N4	0.2901(2)	-0.08299(16)	0.38534(11)	0.0287(3)
C1	-0.1112(3)	0.4565(2)	0.26159(16)	0.0397(4)
C2	0.0486(3)	0.5041(2)	0.3024(2)	0.0498(5)
C3	0.1679(3)	0.3695(2)	0.38601(17)	0.0437(4)
C4	0.3226(3)	-0.2276(2)	0.34943(15)	0.0389(4)
C5	0.4424(3)	-0.2101(2)	0.24341(17)	0.0445(4)
C6	0.3432(3)	-0.0689(2)	0.15634(15)	0.0408(4)
C7	0.6211(2)	0.5481(2)	-0.00427(13)	0.0327(3)
C8	0.5245(2)	0.4369(2)	0.07782(13)	0.0329(3)
C9	-0.1675(2)	0.03977(19)	0.36572(13)	0.0296(3)

3.1.4 [Bis(1,3propanediamin)Nitrokobalt(III)] Skuarathidrat Tek Kristali İçin Sonuçlar

Şekil 3.4’de ORTEP–III şekli gösterilen kristal, simetri merkezine sahiptir ve simetri kodları 1) x,y,z ; 2) $-x,-y,-z$ şeklindedir. Kompleksin molekül yapısı Şekil3.4’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açlarına ait veriler Tablo 3.8’de görülmektedir.

Tablo 3-7 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılıarı

Bağ Uzunlukları (Å)

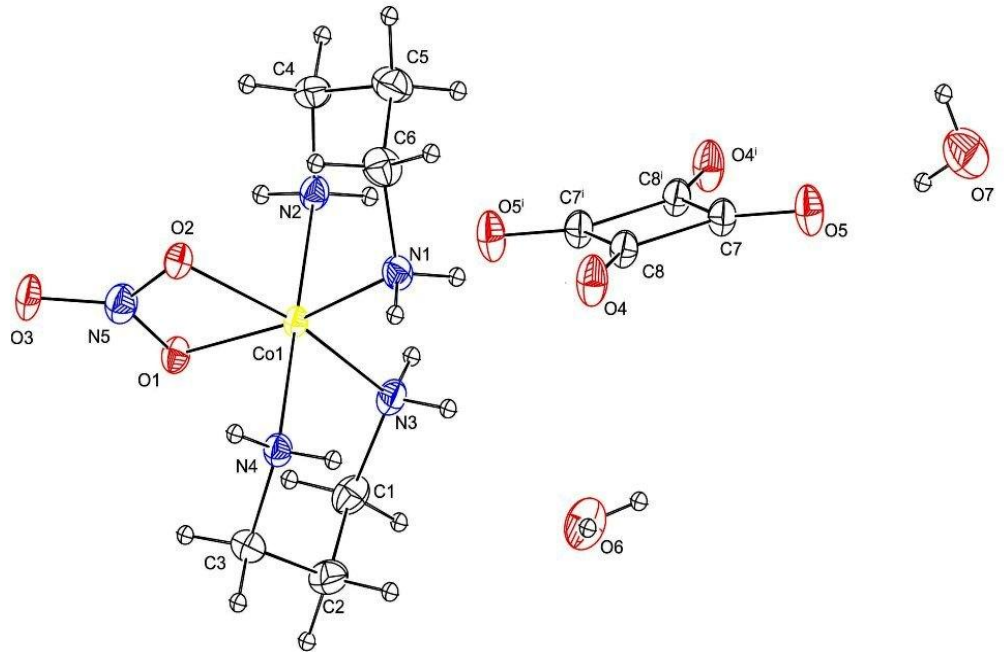
Co1-O2 1.9(8)	Co1-C8 2.3(11)	O4-N5 1.3(6)
Co1-O1 1.9(8)	O2-C8 1.3(6)	N1-C1 1.5(6)
Co1-N3 1.954(8)	O1-C8 1.3(5)	N2-C3 1.5(6)
Co1-N2 1.964(7)	O5-C7 1.2(7)	N5-C7 1.5(6)
Co1-N1 1.957(7)	O3-C8 1.2(6)	N3-C6 1.5(8)
Co1-N4 1.969(7)	N4-C4 1.5(7)	

Bağ Açılıarı(°)

O2-Co1-O1 68(10)	N1-Co1-N4 89.34(11)	O4-N5-C7 134(10)
O2-Co1-N3 98(10)	O2-Co1-C8 34(10)	C6-N3-Co1 114(10)
O1-Co1-N3 166(5)	O1-Co1-C8 34(10)	O5-C7-N5 135(10)
O2-Co1-N2 167(6)	N3-Co1-C8 132(10)	O5-C7-N5 135(10)
O1-Co1-N2 99(10)	N2-Co1-C8 133(10)	O3-C8-O1 124(10)
N3-Co1-N2 91.92(10)	N1-Co1-C8 90(10)	O3-C8-O2 125(10)
O2-Co1-N1 90(10)	N4-Co1-C8 90(10)	O1-C8-O2 111(10)
O1-Co1-N1 89(10)	C8-O2-Co1 91(10)	O3-C8-Co1 177.5(10)
N3-Co1-N1 94.5(10)	C8-O1-Co1 91(10)	O1-C8-Co1 55(10)
N2-Co1-N1 90(10)	C4-N4-Co1 117(10)	O2-C8-Co1 55(10)
O2-Co1-N4 90(10)	C1-N1-Co1 118(10)	N4-C4-C5 111(10)
O1-Co1-N4 91(10)	C3-N2-Co1 116(10)	N2-C3-C2 111(10)
N3-Co1-N4 88.32(10)	N3-C6-C5 112(10)	N1-C1-C2 113(10)
N2-Co1-N4 179.45(10)		

Torsiyon Açılı(°)

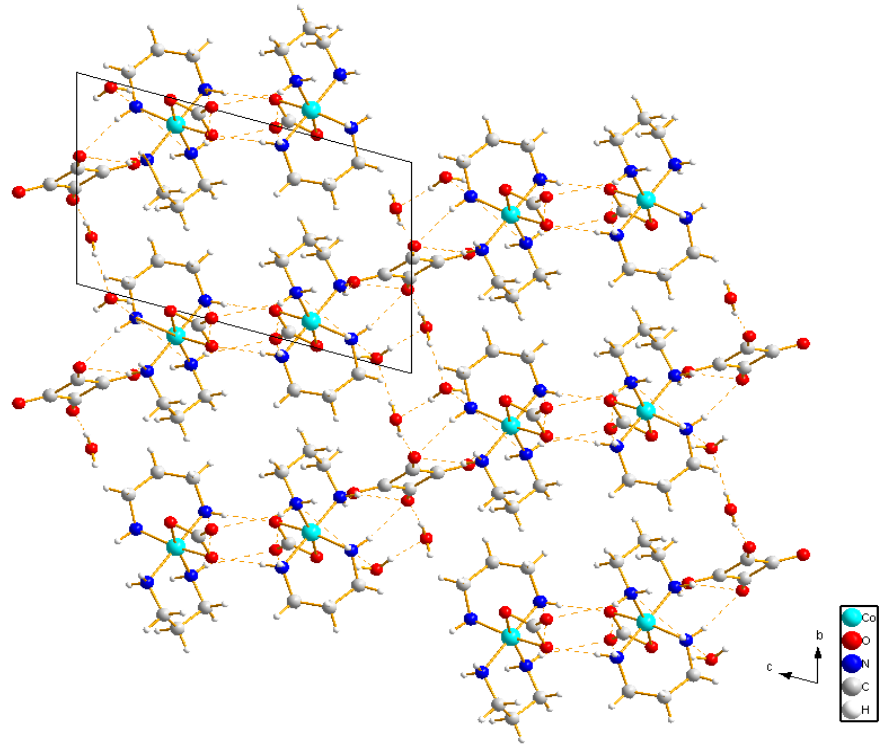
O2 Co1 N3 C1 -33(11)	O1 Co1 N5 O3 98(41)	N2 Co1 O2 N5 92(42)
N1 Co1 N3 C1 145(11)	O2 Co1 N5 O3 -84(42)	N4 Co1 O2 N5 -88(42)
N2 Co1 N3 C1 -125(31)	N3 Co1 N5 O3 96(42)	O1 Co1 N4 C3 43(12)
N4 Co1 N3 C1 56(31)	N4 Co1 N2 C4 -28(16)	O2 Co1 N4 C3 111(32)
N5 Co1 N3 C1 -33(11)	N3 Co1 O1 N5 178.2(7)	N3 Co1 N4 C3 -55(29)
Co1 O2 N5 O3 176.9(11)	N1 Co1 O1 N5 2.3(10)	O1 Co1 N5 O3 98(41)
Co1 O2 N5 O1 -2.1(8)	N2 Co1 O1 N5 -90(34)	O2 Co1 N5 O3 -84(42)
N1 Co1 N2 C4 -49(18)	N4 Co1 O1 N5 90(34)	N3 Co1 N5 O3 96(42)
O1 Co1 N3 C1 -34(11)	O1 Co1 O2 N5 1.46(15)	N1 Co1 N5 O3 -81(41)
Co1 O1 N5 O3 -176.9(7)	N3 Co1 O2 N5 -0.1(3)	N2 Co1 N5 O3 -171(4)
Co1 O1 N5 O2 2.1(5)	N1 Co1 O2 N5 -177.7(2)	N4 Co1 N5 O3 8(4)
N5 Co1 N2 C4 84(19)	O1 Co1 N3 C1 -34(11)	O1 Co1 N5 O2 -177.6(8)
O2 Co1 N3 C1 -33(11)	O1 Co1 N3 C1 145(11)	O2 Co1 N2 C4 50(23)
N3 Co1 N2 C4 -143(20)	N3 Co1 N2 C4 -143(20)	N1 Co1 N2 C4 -49(18)



Şekil 3.4 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ tek kristali için ORTEP-III şekli. Yerleşim elipsoidleri belirli bir olasılıkla çizilmiştir. H atomları ise keyfi yarıçaplı küçük kürelerle temsil edilmektedir.

Molekülün asimetrik birimi metal atomuna koordine olmuş iki mol 1,3-propan diamin gurubu ile serbest halde bulunan bir mol skuarik asit molekülünden oluşmaktadır (Şekil 3.4). Moleküler paketlenme aynı zamanda iki mol serbest örgü suyu içermektedir.

Her bir propan diamin ligantı metal atomuna iki dişli olarak amin grupları üzerinden altı üyeli şelat oluşturacak şekilde bağlanmaktadır. Co-N atomları arasındaki bağ uzunlukları 1.954(8) Å ile 1.969(8) Å aralığında olup, N-Co-N arasındaki bağ açıları ise 89.34 (10) ° ile 179.45 (11)° aralığındadır. Elde edilen bağ uzunluğu değerlerinin, daha önce yapılmış olan ve 1,3- propan diamin grubu içeren [4,33] referans çalışmalarında verilen değerler ile uyum sağlamaktadır.



Şekil 3.5 Molekülün birim hücre içerisinde görünüşü ve hidrojen bağlarının gösterimi.

1,3-propan diamin ligantı için en küçük kareler düzleminden sapmalar - 0.3357 ile 0.3275 aralığında değişmektedir. Bu düzlemler arasındaki dihedral yönelim açısı ise 56,01°(3) dür. Serbest halde bulunan ve metal atomuna koordine

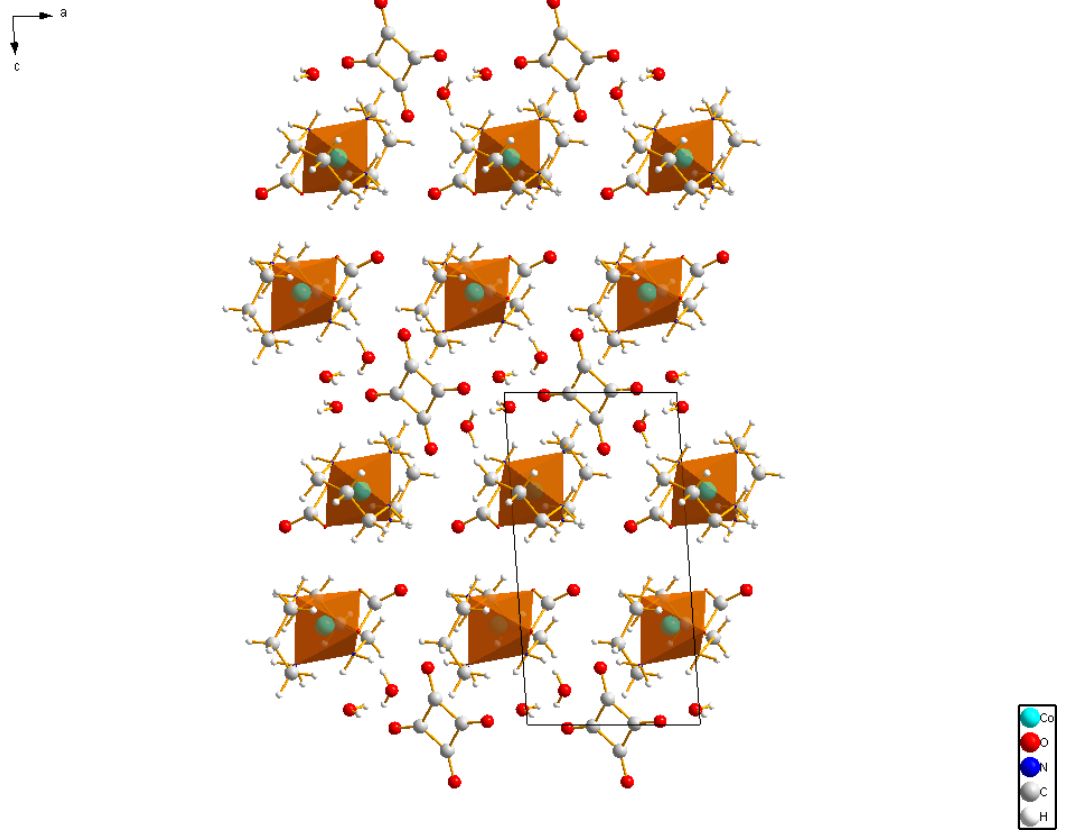
olmamış skuarat molekülü hemen hemen düzlemseldir. [Düzlemsellikten maksimum sapma 0.0008(0.01) ile C8 atomundadır]. Anyon aynı zamanda simetri merkezi bulundurmaktadır ve simetrik birimi bu simetri elemanı ile tamamlanmaktadır. Bu molekül için O-C bağ uzunlukları 1.2(6)Å-1.3(7)Å; C-C bağ uzunlukları ise 1.5(6)Å-1.6(5)Å aralığında değişmektedir.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi moleküler paketlenme içerisinde iki adet serbest su molekülü bulunmaktadır ve bu moleküller yine kristal paketlenmesi içerisinde diğer moleküller ile hidrojen bağı yaparak kristal örgüye katkıda bulunmaktadır. Amin grubu hidrojenleri de aynı zamanda hem skuarik asit oksijenleri hem de su moleküllerinin oksijenleri ile hidrojen bağı yaparak kristal örgüyü oluşturmaktadır. Etkileşimler Tablo 3.8'de gösterilmektedir. Tüm bu etkileşimler sonucunda kristal örgü üç boyutlu bir örgü oluşturmaktadır.

Tablo 3-8 $C_8H_{24}N_5O_7Co$ Tek Kristali İçin Mümkün Hidrojen Bağları

V-H...A	V-H	H...A	V...A	V-H...A (°)
O3-H3A...O2 ⁱ	0.844	1.942	2.784	174.68
O3-H3B...O7 ⁱⁱ	0.716	1.952	2.668	177.80
N2-H2...O1 ⁱⁱⁱ	0.938	1.942	2.829	156.93
O4-H4A...O6 ^{iv}	0.754	2.114	2.858	169.36
O4-H4B...O1 ^v	0.760	2.318	3.058	164.89
O5-H5B...O7	0.970	1.695	2.650	167.49
O5-H5A...O2 ^{vi}	0.873	1.935	2.766	158.83

(Simetri kodları *i*: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ *ii*: $x+1/2, -y+1/2, -z$, *iii*: $-x+1/2, -y, z-1/2$, *iv*: $x-1/2, -y-1/2, -z$, *v*: $-x, y+1/2, -z+1/2$, *vi*: $x, y+1, z$) (*V*:verici, *A*:alıcı)



Şekil 3.6 Molekülün paketlenmesi ve polyhedral temsili.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada skuarik asit ve orotik asit ligantlarını içeren metal komplekslerinin molekül yapıları ve bu moleküllerin istiflenme biçimleri incelenmeye çalışıldı. Elde edilen tek kristallerinin X-ışını verileri, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Toplanan verilere gerekli düzeltmeler uygulandıktan sonra, SHELXS-86 [25] programı ile uygun yöntemler kullanılarak çözülmüş ve atomik parametrelerde SHELXL-97 [26] programı ile en küçük kareler yöntemi uygulanarak arıtılmıştır. Çalışmanın değişik aşamalarında geometrik hesaplamalar ve çözümler için ORTEP-III [29] PARST ve PLATON paket programları kullanılmıştır.

$C_5H_8N_2O_7Zn$ kristali çinko metal atomuna orotik asit ligantının koordine olması ile elde edilmiştir. Bu kristal simetri merkezine sahiptir. Orotik asit ligantı iki metal atomu arasında köprü ligant olarak davranmaktadır ve metal atomuna çift dişli olarak beş üyeli şelat oluşturacak şekilde koordine olmakta iken diğer metal atomuna yine karboksilik asit oksijeni üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Bağlanma şekilleri orotik asit ile ilgili literatür verileri ile uyum içerisindedir. Asimetrik birim aynı zamanda metal atomuna koordine olmuş 3 mol su molekülü de içermektedir. Moleküler yapı yukarıda ifade edilen koordinasyon şekilleri ile c eksenini boyunca tek boyutlu zincir oluşturmaktadır.

Kristalin üç boyutta paketlenmesinde en önemli etkileşim hidrojen bağları ile olmaktadır. Tek boyutta polimerik zincir şeklinde ilerleyen birimler birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. İfade edilen hidrojen bağları yardımı ile moleküler paketlenme üç boyutta oluşmaktadır.

$C_8H_{24}N_5O_7Co$ molekülü asimetrik biriminde metal atomuna koordine olmuş iki mol 1,3-propan diamin gurubu ile serbest halde bulunan bir mol skuarik asit molekülü bulundurmaktadır. Moleküler paketlenme aynı zamanda iki mol serbest örgü su molekülleri içermektedir. Her bir propan diamin ligantı metal atomuna iki dişli olarak amin grupları üzerinden beş üyeli şelat oluşturacak şekilde bağlanmaktadır.

Moleküler paketlenme serbest su moleküllerinin skuarik asit ligantı ile yaptığı hidrojen bağları yardımı ile üç boyutlu bir örgü oluşturmaktadır.

Bu çalışmaların devamı olarak; bu ve buna benzer grupları içeren örneklerin spektrumları ölçülerek yapılacak olan teorik hesaplamalar ile karşılaştırılabilir.

5 KAYNAKLAR

- [1]. **Ölmez,H., Yılmaz, V.,** (2004). Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3. Baskı Otak Form-Ofset Basım, Samsun.
- [2]. **Ha,T.B., Larssonneur-Galibert,A., Castan,P., Jaud,J.,** (1999). Journal of Chemical Crystallography, Vol. 29, No. 5.
- [3].**Wu ,A., Zheng,F., Guo ,G., Cai,L.,Dong,Z.,Takano,Y., Huang,J.,** (2006). Inorganic Chemistry Communications 9,347–350.
- [4].**Yeşilel,O.,Ölmez,H.,Soylu,S.,**(2006). Transition Metal Chemistry,31:396–404.
- [5].**Dikici,M.,** (1993).Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları,Samsun.
- [6]. **Cullity, B., D.,** (1966). X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası.
- [7]. **Buerger, M. J.,** (1942). X-Ray Crystallography, Ch. 12. Willey, New York.
- [8].**Kittel, C.** (1986).Introduction to Solid State Physics, 6th edition, John Willey & Sons.Inc.
- [9]. **Nuffield, E. W.,** (1966) X-Ray Diffraction Methods, John Wiley and Sons Inc., NewYork, London, Sydney.
- [10].**Sears,R., Zemansky, W.,** (1982).Optik ve Modern Fizik, Çeviren: Domaniç, F., Çağlayan Kitabevi, Ankara.
- [11]. **Hook, J. R., Hall, H. E.,** (1999). Katıhal Fiziği, John Wiley & Sons, Inc.
- [12]. **Stout, G. H., Jensen, L. H.,** (1989). X-Ray Structure Determination, John Wiley & Sons, Inc. United States of America.
- [13]. **Ladd, M. F. C., and PALMER, R. A.,**(1985). Structure Determination by X-Ray Crystallography, (2nd ed.) Planum Pres, New York
- [14]. **Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G.,Catti, M.,** (1992). Reprinted (1995), Fundamentals of Crystallography.International Union of Crystallography Oxford University Press.
- [15]. **Jones C., Mulloy B., Sanderson M. R.,**(1996). Crystallographic Methods and Protocols, Humana Press.

- [16].**JCPDS-International Centre for Diffraction Data** (2000),Advances in X-ray Analysis,Vol.43.Fundamentals Of Two-Dimensional X-ray Diffraction.
- [17]. **Patterson, A.L.**, (1935), Z. Krist., 517.
- [18].**Harker, D. and Kasper, J. S.**, (1948). Phases of Fourier Coefficient Directly From Crystal Diffraction Data. Acta Cryst., 1, 70-75.
- [19].**Iwasaki, I., Ito, T.**,(1977) Values of ϵ for obtaining normalized structure factors, ActaCryst., A33: 277-279.
- [20].**Wilson, A. J. C.**, (1942).Determination of absolute from relative x-ray intensity data, Nature, 150: 151-152
- [21]. **Schenck, H.**, (1991).Direct Methods of Solving Crystal Structures, Plenum Press, New York and London, 1-8
- [22]. **Sayre, D.**, (1952). The Squaring Method: a New Method for Phase Determination, Acta Cryst., 5: 60-64
- [23]. **Azaroff V. L.**, (1969). Elements of X-ray Crystallography. McGraw-Hill Company, New York. 595 p.
- [24].**Cochran, W.**,(1948). The Fourier Method of Crystal Structure Analysis, ActaCryst., 1, 138.
- [25]. **Sheldrick, G. M.**,(1993). SHELXL93 Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- [26].**Sheldrick, G. M.**, (1997). SHELXL97-A Program Manual for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- [27]. **Fair, C. K.**, (1990). MoIEN, AnInteractive Intelligent SysTem for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlas.
- [28] **Wilson, A. J. C.**, (1950). Largest likely values for the reliability index, Acta Cryst., 3: 397-398.
- [29]. **Farrugia, L. J.** (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [30]. **Farrugia, L. J.** (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837-838.
- [31].**Helios,K.,Wysokinski,R.,Pietraszko,A.,Michalska,D.**,(2011)VibrationalSpectroscopy 55:207–215.

- [32] Köse, D.A., Zümreoğlu, B., Unaleroğlu, C., Şahin, O., Büyükgüngör, O., (2006). Journal of Coordination Chemistry, Vol. 59, No. 18.
- [33]. Yeşilel, O., (2006) Journal of Coordination Chemistry, Vol. 59, No. 15, 1675–1684.
- [34]. Soylu, M.S., (2005) Oksim Grubu İçeren Bazı Moleküllerin Kristal Yapı Tayini, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 16-26 S.
- [35]. Tek, A.A., (2010) 3,5-Di-Tert-Bütül-2-Hidroksi-Benzaldehit Kullanarak Sentezlenen Bir Organik Bileşik İle Bir Uranil Kompleksinin Kristal Ve Moleküler Yapısının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 15

6 ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Ordu'da doğdum. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandım ve 2006 yılında eğitimimi tamamladım. 2009 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimime başladım. 2007 yılından itibaren özel bir eğitim kurumunda fizik öğretmeni olarak çalışmaktayım.