

168763

X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİYLE 2-AMİNO 3-METİL PİRİDİN
AMMİN KADMIYUM TETRASIYANONİKELAT'IN KRİSTAL YAPI TAYİNİ
 $\{Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4\}$

Tuncer Hökelek

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

TÜRKİYE
BİLİMSEL ve TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

168763

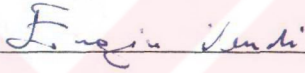
Ekim - 1986

Bayez. Ağustos 1987

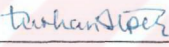
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

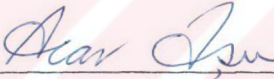
İşbu çalışma, jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : 
Prof. Dr. Dinçer Ülkü

Üye : 

Üye : 

Üye : 

Üye : 

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım.

.../.../1986


Prof. Dr. Acar Işın
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

$\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)\text{Ni}(\text{CN})_4$ 'ün kristal yapısı G.E. XRD-700 ve Nonius CAD-4 difraktometrelerinde Mo K_α ışınları ile ölçülmüş üç boyutlu şiddet verisinden belirlenmiştir. Kristaller ortorombik'tir, uzay grubu Pna2_1 , $a=13.535(1)\text{\AA}$, $b=13.607(1)\text{\AA}$, $c=7.645(1)\text{\AA}$ ve $Z=4$ 'dür. SHELXS-84'ü kullanarak direkt yöntemlerle elde edilen parametreler 1632 bağımsız yansıma için tam-matris enküçük-kareler yöntemiyle arıtılmış ve $R=0.034$ değerine erişilmiştir. Yapı kadmiyuma bağlı tetraşiyanonikelat iyonlarından oluşan oluklu polimerik iki-boyutlu ağlardan meydana gelmiştir. Ni-C-N-Cd atomlar dizisinin karbon ve azot konumlarında doğrusalılıktan ayrılması ağlarda bükülmeye neden olmuştur. Benzer oluklu polimerik tabakalar diğer bazı ilgili bileşiklerde de gözlenmiştir. Kadmiyum etrafındaki koordinasyon dört siyan azotu ile piridin ve amonyak grubunun azotlarını içeren hafifçe çarpık bir sekizyüzlüdür. Kadmiyum atomundan bu altı komşuya olan ortalama uzaklık $2.36\text{\AA}$ 'dur. Nikel etrafındaki koordinasyon ise dört siyan karbonu içeren hafifçe çarpık karesel bir düzlemidir. Bu karesel düzlem c-ekseni etrafında dönerek (010) düzlemiyle yaklaşık olarak 45° 'lik bir açı yapmaktadır. Dört siyan karbonunun nikel atomuna olan ortalama Ni-C uzaklığı $1.86\text{\AA}$ 'dur. 2-amino 3-metil piridin ve amonyak molekülleri ağın heriki yanından kadmiyuma trans pozisyonunda bağlanmış olup komşu ağların boşluklarına doğru yönelmişlerdir. Böylece tabakaların mümkün olduğu kadar sıkı paketlenmeleri sağlanmıştır. Sıvı azot sıcaklığında (77 K°) elde edilen toz kırınım deseni kristal yapıda herhangi bir faz geçişi olmadığını göstermiştir.

SUMMARY

The crystal structure of $\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)\text{Ni}(\text{CN})_4$ was determined from three dimensional intensity data measured with Mo K_α radiation on G.E. XRD-700 and Nonius CAD-4 diffractometers. The crystals are orthorhombic, space group $\text{Pna}2_1$ with $a=13.535(1)\text{\AA}$, $b=13.607(1)\text{\AA}$, $c=7.645(1)\text{\AA}$ and $Z=4$. The parameters obtained by direct method using SHELXS-84 were full-matrix least squares refined to an R value of 0.034 for 1632 independent reflections. The structure consists of corrugated polymeric two-dimensional networks made up of tetracyano-nickelate ions coordinated to cadmium. The bending in the networks occurs because of a departure of the Ni-C-N-Cd sequence of atoms from linearity at carbon and nitrogen positions. Similar corrugated polymeric layers are also observed in some other related compounds. The coordination around cadmium is a slightly distorted octahedron involving four cyanide nitrogens and the nitrogens of ammonia group as well as the pyridine derivative. The average distance from cadmium to these six neighbours is $2.36\text{\AA}$. The coordination around nickel is approximately square planar. The plane of the four cyanide carbon atoms surrounding Ni at an average distance of $1.86\text{\AA}$ is tilted so that it makes an angle of 45° to (010). The 2-amino 3-methyl pyridine and ammonia molecules bound to cadmium in trans positions project from both sides of the network. The projections of one network fit into the spaces of the other, so that the layers are arranged as closely as possible. Powder diffraction pattern obtained at liquid nitrogen temperature ($T=77\text{ K}^\circ$) showed no phase transition.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tüm aşamalarında kendisinden yakın ilgi ve destek gördüğüm tez yönetmenim Sayın Hocam Prof.Dr. Dinçer ÜLKÜ'ye içtenlikle teşekkür ederim.

Rahat ve huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan x-ışını laboratuvarı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yaptırmış olduğu kimyasal analiz sonuçlarıyla kristalin öngörülen molekül formülünün doğruluğunun saptanmasını sağlayan ağabeyim Dr. Ender Hökelek'e (Minnesota University, U.S.A.), Uluslararası Kristallografik Hesaplama Yaz Okulu süresince tüm laboratuvar ve bilgisayar olanaklarından yararlanmamı sağlayan, yoğun yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Carl Krüger, Sayın Prof. Dr. George Sheldrick ve çalışma arkadaşlarına (International Summer School on Crystallographic Computing, 1984. Max-Planck Institut f.Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, F.R.G.) teşekkürü borç bilirim. Karşılaştığım sorunlarda beni manen destekleyen, üzüntümü ve sevincimi benimle yaşayan aileme minnetim sonsuzdur.

Bu çalışmayı, TBAG-701 nolu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) na da sağladıkları maddi olanaklar dolayısıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	1v
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	2
2.1. Kristalin Elde Edilişi	2
2.2. Döner Kristal Tekniği İle İnceleme	2
2.3. Weissenberg Tekniği İle İnceleme	4
2.4. Birim Hücre Boyutunun En İyi Değerlerinin Tayini	6
2.5. Kristal Yoğunluğunun Ölçülmesi	7
2.6. Buerger Presesyon Tekniği İle İnceleme	8
2.7. Nokta ve Uzay Grubunun Bulunması	12
2.8. Difraktometre İle Çalışmalar	13
2.8.1. General Electric Üç-çember difraktometresi ...	13
2.8.1.a. Difraktometre ve Kristalin Ayarları	16
2.8.2. Şiddet Ölçme Koşullarının Saptanması	17
2.8.2.a. Bragg Yansıma Şiddetlerinin Ölçülmesi.....	20
2.8.3. Enraf Nonius bilgisayarlı otomatik dört-çember difraktometresi	21
2.8.3.a. CAD-4 difraktometresinin geometrisi	24
2.8.3.b. CAD-4 difraktometresinde Bragg yansıma şid- detlerinin ölçülmesi.....	27

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3. BRAGG YANSIMALARININ ŞİDDETİ	28
3.1. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler ..	28
3.1.1. Lorentz faktörü düzeltmesi	29
3.1.2. Polarizasyon faktörü düzeltmesi	29
3.1.3. Soğurma düzeltmesi	30
3.1.4. Debye-Waller sıcaklık faktörü	31
4. DİREKT YÖNTEMLER	32
4.1. Kuvvetli ve Zayıf Yapı Faktörleri	32
4.1.1. Normalize Edilmiş Yapı Faktörleri	33
4.1.2. Triplet başıntı	35
4.1.3. Pozitif quartet başıntı	36
4.1.4. Negatif quartet başıntı	38
4.1.5. Yapı değişmez ve yarıdeğişmezleri için örnek- ler	39
4.2. Direkt Yöntemler İşlemi	41
4.2.1. Direkt yöntemlerde simetrisinin etkisi	43
4.3. Çokluçözüm Yaklaşımı : FOM'lar (Figures of Merit)	48
4.3.1. Başlangıç kümesi	50
4.3.1.a. Yakınsama haritası	50
4.3.1.b. Fazların bulunması ve arıtımı	52
4.3.2. FOM'lar (Figures of Merit)	53
4.3.3. Daha büyük başlangıç kümeleri:sihirli tamsa- yılar yaklaşımı	56

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.4. SHELX-84 Yaklaşımı	57
4.4.1. SHELXS-84 Kristal yapı çözümü	58
4.4.1.a. Faz tayini süreci	59
4.4.1.b. Ağırlıklı tanjant arıtımı	59
4.4.1.c. Direkt yöntemlerin bilgisayar uygulamaları...	60
5. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ATOM PARAMETRELERİNİN ARITILMASI.....	61
6. SONUÇLARIN TARTIŞMASI	87
7. ALÇAK SICAKLIK X-IŞINI KIRINIMI	92
DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristallografik c-ekseni etrafında dönen bir tek-kristalden kırınmış x-ışınlarının olası yönlerini gösteren koniler ve Ewald tasarımına göre tabaka hatlarının oluşumu	3
2.2. c-ekseni etrafında osilasyon sonucu elde edilen döner kristal kırınım deseni (Cu K_α).....	4
2.3. Enraf Nonius integrasyon Weissenberg kamerası ...	5
2.4. Kristalin Cu K_α ışınlarıyla elde edilen $hk0$ Weissenberg kırınım deseni	6
2.5. Osilasyon ve presesyon geometrilerinin karşılaştırılması: a) normal t olan ters örgü sıfırıncı tabaka düzlemi, x-ışını demetine dik bir eksen etrafında osilasyon yapmaktadır. b) normal t olan ters örgü sıfırıncı tabaka düzlemi, x-ışını demeti çevresinde presesyon yapmaktadır. H ve V yatay ve düşey eksenlerdir	9
2.6. Charles Supper Buerger Precession Kamerası	10
2.7. Kristalin Cu K_α ışınlarıyla elde edilen (a) $h0l$ ve (b) $0kl$ Buerger presesyon kırınım desenleri	11
2.8. Pna2_1 uzay grubu	12
2.9.a) General Electric XRD-700 difraksiyon ünitesinin genel görünümü	14
b) General Electric XRD-700 üç eksenli manual difraktometresi	14

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.10. "Eulerian Cradle Goniostat" ın dönü eksenleri ...	15
2.11. Difraktometre tablasının şematik görünümü	15
2.12. CAD4F-11 sisteminin blok şeması	22
2.13. Max-Planck Enstitüsü CAD-4 x-ışınları laboratuva- rının genel görünümü	23
2.14. Bilgisayar kontrollü CAD-4 dört eksenli goniometre	23
2.15. Eulerian geometrisi ve CAD-4 difraktometresindeki X,Y,Z koordinat sistemiyle ilişkisi	25
2.16. CAD-4 difraktometresinde X,Y,Z-koordinat sistemi ve dönü yönleri	26
4.1. H düzlem takımları	33
4.2. Triplet bağıntı	35
4.3. Düzlem takımları	37
4.4. Elektron yoğunluğu	37
4.5. Maksimum elektron yoğunluklu düzlemler	37
4.6. H+K yansıması	37
4.7. H,K,L,-H-K-L için maksimum yoğunluklu düzlemler..	39
4.8. π -faz kaymaları ve H+K yansımaları	39
4.9. W_0 ağırlık fonksiyonunun α_h ile değişimi	52
5.1. Hesaplanan en iyi E-haritasının verdiği moleküler yapı	65
5.2. Arıtılmış koordinatlara göre "Colour Graphic Ter- minal" de çizdirilen moleküler model.....	67
5.3. Oluklu polimerik $[Cd-Ni(CN)_4]_{\infty}$ ağları	87
5.4. Kristal yapının birim hücredeki yerleşimi	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.1. Alçak sıcaklık x-ışını kırınımı toz kriyostati .	93
7.2. $\{Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4\}$ toz spektrumu, $T \approx 293K^{\circ}$.	95
7.3. $\{Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4\}$ toz spektrumu, $T \approx 77K^{\circ}$.	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. General Electric XRD-700 üç çember difraktometresinde şiddet ölçme koşulları	20
2.2. Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde şiddet ölçme koşulları	27
5.1. E-değerlerine karşılık gelen yansımaların sayısı	62
5.2. Tek-faz yarıdeğişmezleri	62
5.3. Hesaplanan FOM değerleri	63
5.4. CFOM sıklığı	63
5.5.a) Arıtılmış atom koordinatları ve standart sapmaları	68
b) Termal parametreler.....	68
5.6. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri	70
5.7. Hesaplanan bağ uzunlukları ($\text{\AA}$) ve standart sapmaları	85
5.8. Hesaplanan bağ açıları ve standart sapmaları ...	86
6.1. Bağ uzunluklarının benzer bileşiklerdekiyle karşılaştırılması.....	90
6.2. Çalışılan kristalin benzerleriyle karşılaştırılması	91

1. GİRİŞ

2-Amino 3-Metil Piridin Ammin Kadmiyum Tetrasiyanonikelat, $\{Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4\}$, tek-kristalinin yapı tayini, Hofmann-tipi piridin kompleksleri, $\{M(C_5H_5N)_2Ni(CN)_4\}$, üzerinde laboratuvarımızda yapılan seri çalışmaların bir kesimini oluşturmaktadır. Burada $M = Cd, Mn, Zn, Ni, Co, Fe, Cu$ bir geçiş serisi elementidir. Bu tür bileşiklerin sentezi sırasında aromatik molekül olarak G = benzen, anilin, furan v.b. yerine piridin kullanılması halinde Hofmann-tipi klatratlar, $\{M(NH_3)_2Ni(CN)_4.2G\}$, değil de metalorganik komplekslerin oluştuğu x-ışınları yapı araştırmaları sonucu kanıtlanmıştır (Ülkü, 1975; Morehouse et al., 1977). Bu bileşikler üzerinde yapılan IR araştırmaları da benzer sonuçlar vermiştir (Akyüz et al., 1973). Bu seriden olmak üzere yeni bileşikler arayışı içinde sentez sırasında piridin yerine piridin türevleri kullanılması yoluna gidilmiş ve ilk aşamada 4-kloropiridin ile elde edilen $\{Cd(NH_3)(Cl-C_5H_4N)Ni(CN)_4\}$ bileşiğinin kristal yapısı laboratuvarımızda çözülmüştür (Büyükgüngör ve Ülkü, 1984). Bu çalışmaya konu olan bileşikte ise piridin türevi olarak 2-amino 3-metil piridin kullanılmış ve elde edilen kristalin yapısı x-ışını kırınımı yöntemleriyle çözülmüştür.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kristalin Elde Edilişi

M=Ni ve Cd ile piridin komplekslerinin hazırlanması daha önce başka araştırmacılar tarafından verilmiştir (Hofmann und Höchtlen, 1903; Akyüz et al., 1973; Ülkü, 1975). Araştırma konusu olan bileşik sentezin uygun basamağında piridin yerine piridin türevleri kullanılarak benzer işlemlerle elde edilmiştir.

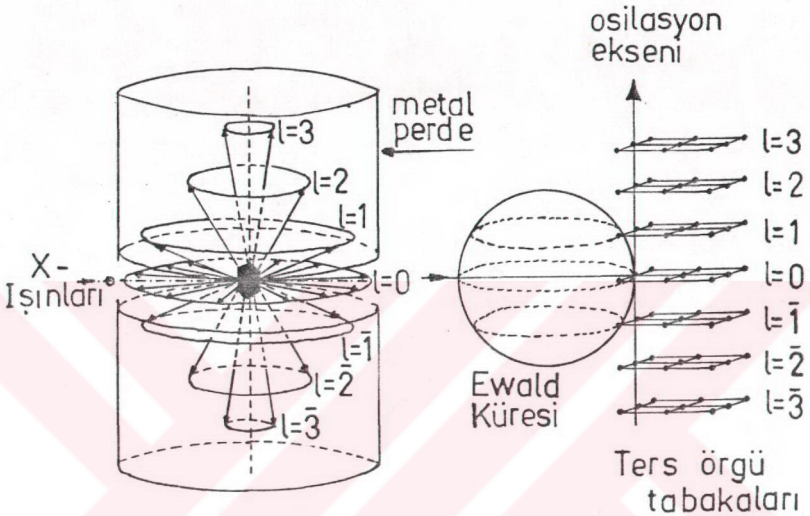
Bunun için; $CdCl_2$ 'nin amonyaklı çözeltisine $K_2Ni(CN)_4$ çözeltisi eklenerek konut kafesinin $Cd(NH_3)_2 Ni(CN)_4$ kristalleri oluşturulmuştur. Bu kristaller 2-amino 3-metil piridin çözeltisine atılarak 24-saat bekletilip süzildükten sonra oluşan sarı prizmatik kristaller asetonla yıkanıp kurutulmuştur.

Elde edilen kristalin; kızılötesi spektroskopisi, kütle spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans v.b. yöntemleri kullanarak yapılan kimyasal analizi önerilen kristal formülünün doğruluğunu kanıtlamıştır. Boyutları $0.28 \times 0.28 \times 0.35$ mm olan iyi bir tek-kristal polarizasyon mikroskobu yardımıyla seçilerek x-ışını kırınım desenlerini elde etmek için goniometre başlığına takılmıştır.

2.2. Döner Kristal Tekniği ile İnceleme

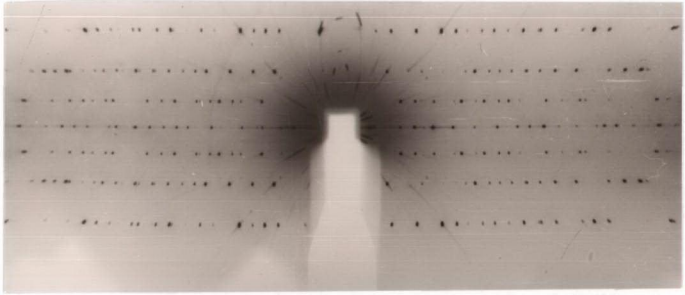
Monokromatik x-ışını demetine dik bir eksen etrafında dönen tek-kristal, dönü ekseniiyle eş eksenli bir seri konik yüzey üzerinde kırınım demetleri oluşturur. Konik yüzeyler üzerindeki ters örgü noktaları, kristal dönü eksenine paralel olan silindirik film üzerine kaydedildikleri için, Ewald küresini paralel daireler boyunca keserler. Silindirik film açılınca, film üzerindeki kırınım lekelerinin paralel, doğrusal hatlar boyunca dizildikleri görülür (Şekil 2.1). Ters örgü tabakalarının silindirik film üzerine birbirine paralel, doğrusal

hatlar boyunca kaydedilmeleri için; seçilen tek-kristal goniometre başlığının arkları yardımıyla yönlendirilmiştir.



Şekil 2.1. Kristallografik c-ekseni etrafında dönen bir tek-kristalden kırınmış x-ışınlarının olası yönlerini gösteren koniler ve Ewald tasarımına göre tabaka hatlarının oluşumu.

Bu ayar çalışmalarında, daha kısa zamanda daha şiddetli kırınım desenleri elde edebilmek için kristale 360° 'lik tam dönüşüne yerine 15° - 20° 'lik osilasyon yaptırılmıştır. Yönlendirilen kristalin Cu K_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) ışınları ile döner kristal filmi alınmıştır (Şekil 2.2). Döner kristal filminde; sıfırıncı tabaka veya ekvatoryal tabaka, ana x-ışını demetinin film ile kesiştiği noktadan geçtiği için tabakalar arası uzaklık sıfırıncı tabakaya göre ölçülerek c-osilasyon eksenini doğrultusundaki birim hücre boyutunun $c = 7.62 \text{ \AA}$ olduğu hesaplanmıştır.

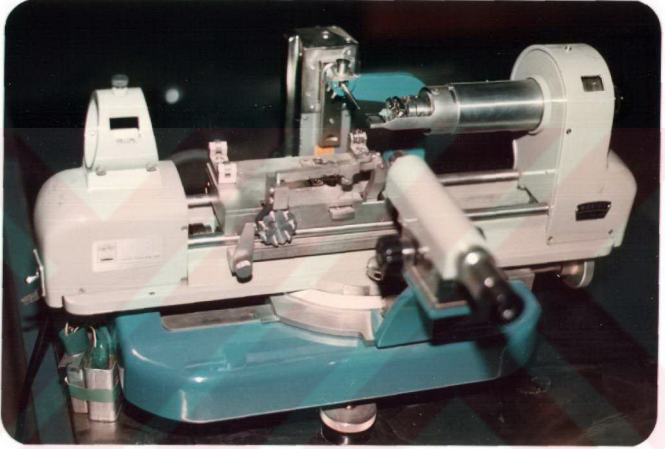


Şekil 2.2. c-ekseni etrafında osilasyon sonucu elde edilen döner kristal kırınım deseni (Cu K_α).

2.3. Weissenberg Tekniği ile İnceleme

Weissenberg tekniğinde kristal, bir eksen etrafında osilasyon yaparken film kaseti de, osilasyon eksenine paralel ve osilasyon ile eşzamanlı olarak sonlu miktarda ileri geri hareket eder. Ayrıca tabaka seçicisi de sadece istenilen tabakaya ait yansımaları geçirecek şekilde ayarlanır. Film kasetinin hareketinin sonlu olması nedeniyle genellikle kristale en çok 220° 'lik osilasyon yaptırılabilir. Böylece tek bir tabakaya ait olan döner kristal filminde tek bir hat boyunca sıralanmış Bragg yansımaları film üzerine karakteristik doğrusal hatlar ve eğriler boyunca dağılmış olurlar. Film üzerindeki herbir kırınım lekesi h ve k 'nın değerleriyle belirlenen özel konumlara sahiptir. Tabaka seçicisi önce $hk0$ ve sonra hkl yansımalarını geçirecek şekilde ayarlanmıştır. Tabaka seçicisi, osilasyon eksenine paralel doğrultuda uygun miktarlarda kaydırılarak ayarlanırsa hkl , $hk2$, ..., hkn yansımaları da ayrı ayrı filmler üzerine kaydedilebilir. Genel olarak sıfırıncı tabaka dışındaki tabakalar, sıfırıncı tabaka

Weissenberg filmlerine benzer şekilde yorumlanan filmlerin elde edildiği eş-eğim tekniğiyle kaydedilirler (Buerger, 1942). Şekil 2.3'de bu çalışmada kullanılan integrasyon Weissenberg kamerası, Şekil 2.4'de de bu kamera ile alınmış hkO Weissenberg filmi görülmektedir.



Şekil 2.3. Enraf-Nonius integrasyon Weissenberg kamerası.

Döner kristal tekniği ile yönlendirilmiş kristalin Cu K_{α} ışınlarıyla c-ekseni boyunca alınan hkO tabaka Weissenberg filminde birbirinden 90° (45 mm) uzakta şiddetli yansımalar içeren iki doğrultu a^* ve b^* eksenleri olarak seçilmiştir. Bu doğrultular üzerindeki yansıma konumlarından $a = 13.466 \text{ \AA}$ ve $b = 13.635 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.4. Kristalin Cu K_{α} ışınlarıyla elde edilen hk0 Weissenberg kırınım deseni.

2.4. Birim Hücre Boyutunun En İyi Değerlerinin Tayini

Birim hücre boyutlarının en iyi değeri, θ 'nın hassas ölçümüne dayanır. Bragg yasasından görüldüğü gibi, birim hücre boyutları θ 'nın trigonometrik fonksiyonları olup bu eşitliğin θ 'ya göre diferansiyeli alınırsa,

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \, d\theta \quad (2.1)$$

bulunur. Bragg açısının ölçümünde yapılabilecek herhangi bir

hatanın a 'daki $\Delta a/a$ bağıl hatasına etkisi $\theta = 90^\circ$ için sıfır olur. Bu yüzden birim hücre boyutlarının hesabında özellikle geri yansıma bölgesindeki yansımaların kullanımı sistematik hataları azaltır. Birim hücre boyutunun en iyi değerinin bulunması için ölçülen θ Bragg açılarının, geniş bir aralıkta doğrusal olan trigonometrik fonksiyonlarının hesaplanan birim hücre boyutlarına karşı grafiği çizilip, grafik hataların sıfıra yakınsadığı $\theta = 90^\circ$ 'ye ekstrapole edilir. θ 'nın trigonometrik fonksiyonu olarak $\theta \geq 10^\circ$ için doğrusal olan Nelson-Riley ekstrapolasyon fonksiyonu,

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (2.2)$$

yaygın olarak kullanılır.

Cu K_α ışınlarıyla c -ekseni boyunca alınmış döner kristal ve $hk0$ tabaka Weissenberg filmlerinden $\theta \geq 10^\circ$ açıları için birim hücre boyutları hesaplanmıştır. (2.2) eşitliğindeki Nelson-Riley ekstrapolasyon fonksiyonu kullanılarak "Çoklu Lineer Regresyon Analizi" bilgisayar programı (MULTR. 1976) ile en iyi birim hücre boyutları fotoğrafik yöntemle

$$a = 13.491 \pm 0.012 \text{ \AA}$$

$$b = 13.535 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

$$c = 7.588 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

olarak bulunmuştur.

2.5. Kristal Yoğunluğunun Ölçülmesi

Kristal yoğunluğu "yüzdürme tekniği (floating method)" ile ölçülmüştür (International Tables for X-Ray Crystallography Vol. 111, 1968). Bunun için Bromoform (2.89 gr. cm^{-3}) ve Karbon Tetraklorür (1.60 gr. cm^{-3}) kullanılmış ve yoğunluk 20°C sıcaklıkta

$$d_m = 1.87 \text{ gr. cm}^{-3}$$

bulunmuştur.

Birim hücredeki molekül sayısı, Z, aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$Z = d_m \cdot V \cdot M^{-1} \quad (2.3)$$

V = birim hücrenin hacmi

$$= 1385.57 \text{ Å}^3$$

$$= 1385.57 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

M = molekülün kütlesi

$$= M(\text{Cd}) + M(\text{Ni}) + 7M(\text{N}) + 10M(\text{C}) + 11M(\text{H})$$

$$= 401.1 \text{ a.k.b.}$$

$$= 401.1 \times (1.66 \times 10^{-24}) \text{ gr.}$$

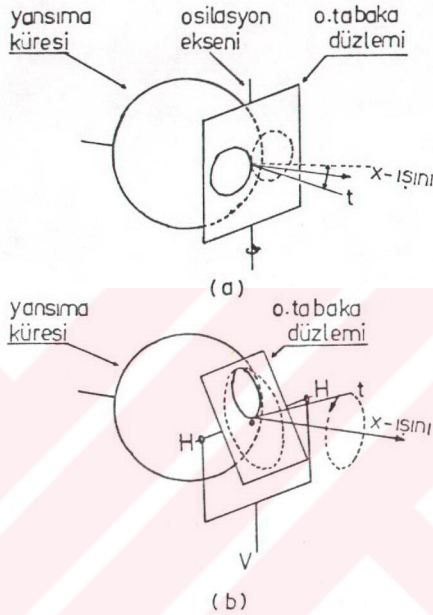
$$= 665.826 \times 10^{-24} \text{ gr.}$$

Buradan $Z = 3.9$ bulunmuştur. Buna göre birim hücrede 4 molekül vardır. $Z = 4$ alınarak hesaplanmış x-ışını yoğunluğu ise $d_x = 1.92 \text{ gr. cm}^{-3}$ 'dür.

2.6. Buerger Presesyon Tekniği ile İnceleme

Buerger presesyon tekniğinde kristalin dönü eksenine paralel olan ters örgü tabakalarının distorsiyonsuz görüntüsü düzlemsel film üzerine kaydedilir. t-kristal eksen, x-ışını demeti etrafında presesyon hareketi yaparken, düzlemsel film kaseti de sürekli olarak, ters örgü tabakalarına paralel kalacak şekilde presesyon hareketini izler (Şekil 2.5).

Ters örgü tabakalarını film üzerine kaydedebilmek için goniometre başlığının arkları ayarlanarak μ -eğim açısı sıfır iken, ters örgü tabakalarından birinin x-ışını demetine dik gelmesi sağlanır. Üst tabakalardan görüntü almamak için kristal ile film arasına tabaka seçicisi yerleştirilir. İstenilen tabaka filminin alınabilmesi için; μ -eğim açısı, r_s -tabaka seçicisinin yarıçapı, s-film ile tabaka seçicisi arasındaki



Şekil 2.5. Osilasyon ve presesyon geometrilerinin karşılaştırılması:

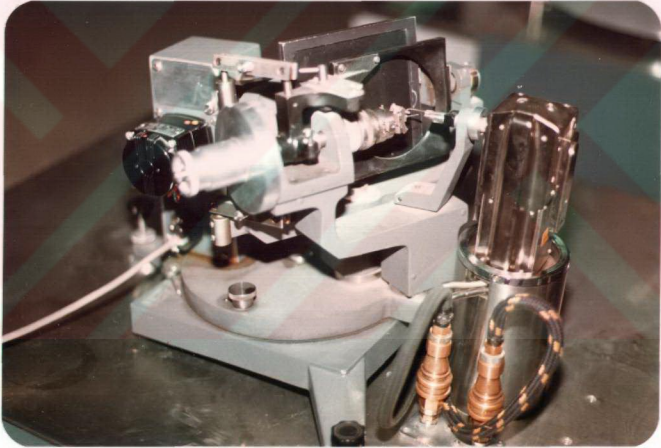
- (a) normal t olan ters örgü sıfırıncı tabaka düzlemi, x -ışını demetine dik bir eksen etrafında osilasyon yapmaktadır.
- (b) normal t olan ters örgü sıfırıncı tabaka düzlemi, x -ışını demeti çevresinde presesyon yapmaktadır. H ve V yatay ve düşey eksenlerdir.

uzaklık $F.d^*$ -film konumu değerlerinin hesaplanması gerekir.

Buerger presesyon tekniğiyle birim hücrenin seçimi ve uzak grubunun bulunması ters örgü tabakalarının distorsiyonsuz kaydedilmeleri nedeniyle diğer x -ışını tekniklerine göre

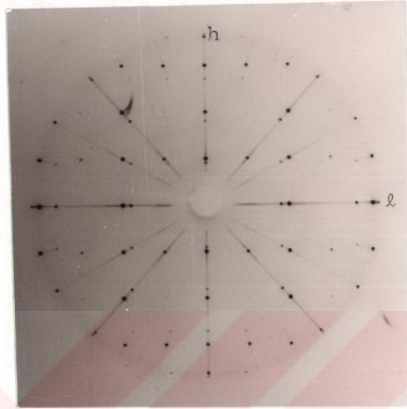
daha kolaydır. Ama geri yansıma bölgesine gidilemediği için birim hücre boyutlarının tayininde tercih edilmez. Weissenberg tekniğinde kristalin dönü eksenine dik olan ters örgü tabakaları görüntülendiğinden Weissenberg ve Buerger Presesyon teknikleri bir anlamda birbirini tamamlayan teknikler olup genellikle birlikte kullanılırlar.

Weissenberg ve döner kristal teknikleri ile birim hücre boyutları ve uzay grubu bulunduğundan sonra kristal Buerger presesyon kamerasına takılmıştır (Şekil 2.6).

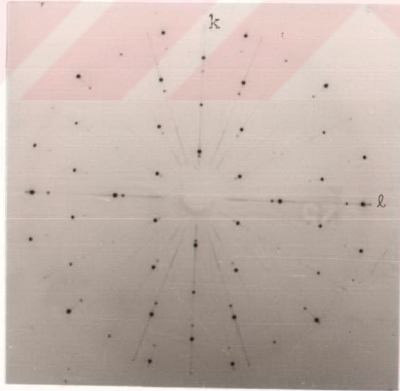


Şekil 2.6 Charles Supper Buerger Precession Kamerası.

Gerekli ayarlamalar yapılarak $h0l$, $hl\bar{l}$, $0k\bar{l}$ ve lkl tabakalarının Cu K_{α} ışınları kullanılarak filmleri çekilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen birim hücre parametrelerinin birbiriyle uyum içinde oldukları gözlenmiştir. Şekil 2.7 Buerger presesyon kamerasıyla tesbit edilen $h0l$ ve $0k\bar{l}$ ters örgü tabakalarını göstermektedir.



(a)



(b)

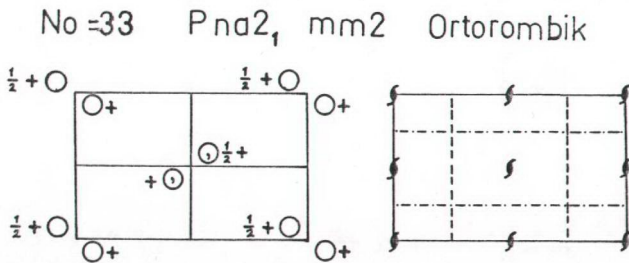
Şekil 2.7. Kristalin Cu K_{α} ışınlarıyla elde edilen
 (a) $h0l$ ve (b) $0kl$ Buerger presesyon kırınım desenleri.

2.7. Nokta ve Uzak Grubunun Bulunması

Elde edilen birim hücre parametreleri ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ve yansıma koşulları, yapısı araştırılan kristalin "ortorombik" sistemde kristalleştiğini göstermiştir. $hk0$ ve hkl Weissenberg filmleri ile $h0l$, hll , Ok_l ve lkl Buerger presesyon filmleri üzerindeki tüm yansımalar incelenerek, sistematik sönümler araştırılmıştır. Ters örgünün bu şekilde taranması ile aşağıdaki yansıma koşulları bulunmuştur:

hkl : koşul yok	$h00$: ($h = 2n$)
Ok_l : $k+l = 2n$	OkO : ($k = 2n$)
$h0l$: $h = 2n$	OOl : ($l = 2n$)
hkO : koşul yok	

Bu yansıma koşullarını sağlayan iki uzak grubu vardır (International Tables for X-Ray Crystallography Vol. I, 1968). Simetri merkezine sahip olmayan $Pna2_1$ ile simetri merkezine sahip $Pnma$ uzak grubu. Birim hücrede mevcut atom sayısı ile her iki uzak grubunun sahip oldukları simetri özellikleri dikkate alınarak yapılan model çalışmaları sonucunda simetri merkezine sahip olmayan $Pna2_1$ uzak grubunun anlamlı bir model verdiği görülmüştür. Seçilen uzak grubunun isabetli olduğu çalışmanın daha sonraki safhalarında da kanıtlanmıştır. $Pna2_1$ uzak grubunun simetri dönüşümleri ve simetri elemanları Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8 $Pna2_1$ uzak grubu.

2.8. Difraktometre ile Çalışmalar

Kristal yapıyı ayrıntılarıyla çözebilmek için; iyi bir tek-kristale ait kırınım şiddetlerinin fotoğrafik yöntemlerden birisiyle veya tek-kristal difraktometresiyle toplanması gerekir. Ancak, kristal yapıyı çözebilmek için gereken kırınım şiddetlerinin iyi bir difraktometreyle toplanmasındaki duyarlılık ve güvenilirlik, fotoğrafik yönteme kıyasla daha yüksektir. Kırınım şiddetlerini ölçme işlemini, difraktometrede hkl yansıma konumlarını tek tek ayarlayarak veya bilgisayar kontrolüyle otomatik olarak yapmak olasıdır.

Çalışmanın ilk aşamasında otomatik olmayan üç-çemberli bir difraktometre (G.E. XRD-700 Manual Diffractometer) ile Bragg yansımaları toplanmış, daha sonra ortaya çıkan bir fırsat değerlendirilerek Uluslararası Kristallografik Hesaplama Yaz Okulu'nda (International Summer School on Crystallographic Computing, 1984 Max-Planck Institut f. Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, F.R.G.) aynı kristale ait kırınım şiddetleri bir kez de otomatik difraktometrede (Enraf Nonius CAD-4 Kappa-Axis Diffractometer) ölçülmüştür.

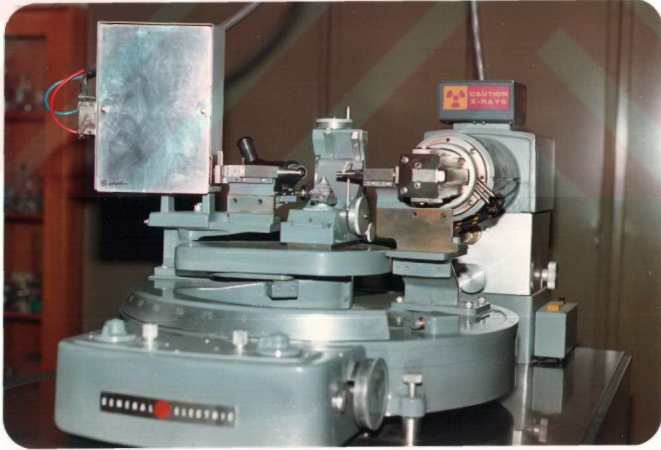
2.8.1. General Electric üç-çember difraktometresi

General Electric üç-çember difraktometresinde x-ışını kaynağı, kristal ve sayaç aynı ekvatoryal düzlemde. Kristal eucentric goniometre başlığıyla birlikte üç-eksen çevresinde hareket olanağı sağlayan goniostata takılıdır ("Eulerian Cradle Goniostat", Furnas and Harker, 1955). Goniostat ve sayaç difraktometre tablası üzerinde olup, x-ışını kaynağı tabladan bağımsızdır (Şekil 2.9).

Kristalin yansıtıcı düzlemleri ile kaynaktan çıkan x-ışını demeti arasındaki θ -Bragg açılarını değiştirmek için difraktometre tablası düşey eksen etrafında 0.01° duyarlılıkla döner. Bu dönü hareketine bağlı olarak sayaç ta 2θ mekanizmasıyla dönerken kristalden yansıyan demetin şiddetini ölçer.



(a)



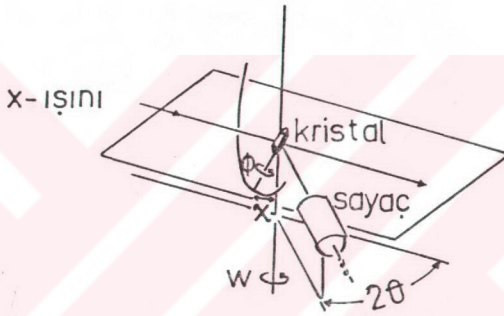
(b)

Şekil 2.9 (a) General Electric XRD-700 difraksiyon ünitesinin genel görünümü.

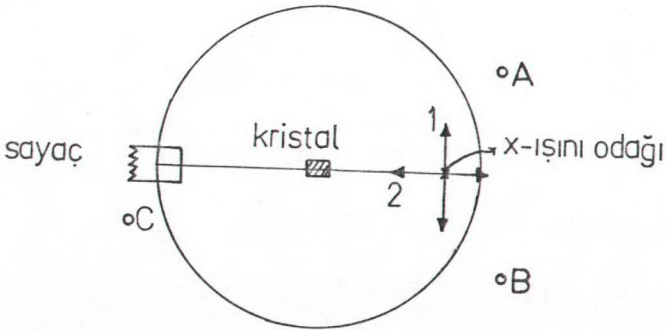
(b) General Electric XRD-700 üç eksenli manual difraktometresi.

Goniostatın dönü eksenleri: difraktometrenin düşey eksenı boyunca w , yatay eksen χ ve goniometre başlığının eksenı ϕ 'dir (Şekil 2.10).

Difraktometreyle herhangi bir hkl yansımasının şiddetini ölçmek için söz konusu yansımayla ait hesaplanmış 2θ , χ ve ϕ açıları tek tek ayarlanarak, hkl yansımasının ters örgü noktası difraktometrenin ekvatoryal düzlemine getirilir, kristalden yansıyan demetin şiddeti 2θ konumundaki sayaç ile ölçülür.



Şekil 2.10. "Eulerian Cradle Goniostat"ın dönü eksenleri.



Şekil 2.11. Difraktometre tablasının şematik görünümü.

2.8.1.a. difraktometre ve kristalin ayarları

Hassas Bragg yansıma şiddetlerini toplayabilmek için difraktometrenin iyi ayarlanmış olması şarttır. Ayar işleminde dikkat edilecek en önemli noktalardan biri, x-ışını kaynağı, kristal ve sayacın difraktometre düşey eksenine dik olan ekvator düzlemine getirilmeleridir. Bu sağlandıktan sonra, $2\theta = 0^\circ$ olduğu anda x-ışını kaynağının odağı, kristal ve sayaç merkezi aynı hat üzerinde olmalıdır. Bu ayarlar; x-ışını kaynağının odağının konumuna göre düşey yönde difraktometre tablasının yüksekliğini değiştiren A,B ve C destek vidaları ve x-ışını kaynağının odağını yatay düzlem içinde ileri-geri ve sağa-sola hareket ettirebilme olanağı ile (1 ve 2 nolu hareketler) yapılabilir (Şekil 2.11). A ve B destek vidalarını birlikte eşit miktarlarda ve zıt yönlerde döndürerek 1 nolu hareketi, aynı yönde veya sadece C'yi döndürerek de 2 nolu hareketi sağlayabiliriz.

Difraktometre tablasının, x-ışını kaynağının odak noktasının tam altındaki eksen etrafında dönmesiyle, x-ışını demetinin odaktan çıkış açısı (take-off angle) değişir.

Ayarlamanın çeşitli kesimlerinde çeşitli çıkış açıları kullanılır. Amaç çıkış açısının değiştirilmesiyle difraktometre ayarının bozulmamasıdır. Bunun mümkün olması için de x-ışını odağının mutlaka difraktometre tablasının mil ekseninde olması gerekir.

Bu çalışmada 0.28 x 0.28 x 0.35 mm boyutlarında bir tek-kristal eucentric goniometre başlığına takılarak difraktometrede önce optik ayarı yapılmıştır. Bunun için difraktometreye takılı, eksen goniometre başlığının merkezinden geçen bir mikroskop kullanılmıştır.

Optik ayardan sonra x-ışını ayarını yapabilmek için χ , ϕ ve 2θ açıları taranarak bir Bragg yansıması bulunmuştur. Söz konusu yansıma, sayaç penceresinin ön kısmına yerleştirilen ve pencereyi alt-üst, sağ-sol olmak üzere dörde bölen radyasyon kapakları (radiation shutters) yardımıyla merkezlenmiştir.

Difraktometrenin ve goniometre başlığının çeşitli vidalarıyla gerekli ayarlar yapılarak kristalin yönlendirilmesi sağlanmıştır. Ayarlamaların doğru olarak yapıldığını gösteren kriter; $\chi = 90^\circ$ 'de, ϕ açısını 360° tararken şiddetin sabit kalmasıdır. $\chi = 90^\circ$ konumunda, hassas koşullarda şiddetin ϕ 'nin değişiminden etkilenmediği gözlenmiştir. Böylece kristal Bragg yansıma şiddetlerini toplamaya hazır hale getirilmiştir.

2.8.2. Şiddet Ölçme koşullarının saptanması

Tek-kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır:

- i) Duran kristal-duran sayaç yöntemi.
hkl yansıma konumu ayarlanarak yansıyan demetin şiddeti 2θ konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır.
- ii) Dönen kristal-duran sayaç yöntemi (w-taraması).
Kristal, difraktometrenin w-ekseni etrafında yansıma konumundan geçirilirken, yansıyan demetler 2θ konumundaki duran sayaçla sayılır.
- iii) Dönen kristal-dönen sayaç yöntemi (θ - 2θ taraması).
Kristal w-ekseni etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken, kristalin bu hareketine 2:1 oranında bağlı olarak dönen sayaç da 2θ konumundaki yansımaları sayar.

En çok kullanılan şiddet ölçme yöntemleri w ve θ - 2θ taraması olup, θ - 2θ taraması genelde daha üstündür (Alexander et al., 1964). XRD-700 difraktometre sisteminde w-taraması yapma olanağı olmadığı için kırınım şiddetlerinin toplanmasında θ - 2θ taraması kullanılmıştır.

DeneySEL koşulların belirlenmesinde önemli olan konular: i) radyasyon seçimi, ii) x-ışını çıkış açısı seçimi, iii) kristal büyüklüğü, iv) algılayıcı yarık genişliği, v) şiddet ölçümünde kullanılacak sayaç türü, vi) kullanılan filtrenin seçimi, vii)

2θ-tarama genişliği, viii) tarama hızı, ix) tabii fon ölçüm yöntemi'dir.

X-ışını çıkış açısı, kaynaktan çıkan x-ışını demet kesitinin büyüklüğünü sadece tek boyutta etkiler. Çıkış açısı küçüldükçe x-ışını demet kesiti ve dolayısı ile x-ışını demetinin şiddeti azalır. Çıkış açısı büyüdükçe herikisi de artar ve 6° - 7° 'yi aşan x-ışını çıkış açılarında şiddette değişim gözlenmez. Ama demet kesiti büyüdüğü için ayırma gücü doğal olarak azalır. Ticari x-ışını tüpleri, 4° - 5° 'lik çıkış açısı için karesel kesitli demetler verirler. Bu çalışmada 4° 'lik bir çıkış açısı ve $Mo K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) ışınları kullanılmıştır. Tek-kristal çalışmalarında, kristalin bir bütün olarak x-ışını demeti içinde kalması için kristalin yeterince küçük olmasına özen gösterilir. Mozaik yapı nedeniyle gerçek kristallerde yansıma pikleri düzgün ve keskin pikler olmayıp, ideal duruma göre daha geniştirler. İdeal mozaik kristaller için pik genişliği 0.2° 'dir. Anormal şekil ve genişlikteki piklerin gözlenmesi kristalin bozulmuş ya da kusurlu olduğunun göstergesidir. Üzerinde kırınım şiddeti topladığımız kristalin Buerger presesyon ve Weissenberg filmlerinin incelenmesi kristalin iyi bir tek-kristal olduğunu göstermiştir, aynı durum difraktometre ile de gözlenmiştir.

Kristallografide üç tür sayaç kullanılmaktadır:

i. Geiger-Müller-, ii. Orantılı-, iii. Sintilasyon-sayacı. Bu çalışmada General Electric SPG.5 NaI(Th) kristalli sintilasyon sayacı kullanılmıştır. Kullanılan sayacın çalışma voltajı çizilen şiddet-voltaj grafiğinin plato bölgesinden 650 volt olarak bulunmuştur. Şiddet ölçümleri sırasında sintilasyon sayacının arızalanması üzerine General Electric Xe gazlı orantılı sayaç difraktometreye takılarak tüm kırınım şiddeti yeniden toplanmıştır. Kullanılan orantılı sayacın çalışma voltajı çizilen şiddet-voltaj grafiğinin plato bölgesinden 1550 volt olarak bulunmuştur. Kullanılan x-ışınının monokromatizasyonu için iki kat Zr filtre ile birlikte, elektronik bir filtre olan ve gelen ışınların enerjileri

sadece belirli bir aralıkta olanlarını geçiren puls-yükseklik analizörü (P.H.A.) kullanılmıştır. Bunun için E_L enerji alt sınırı ile ΔE enerji aralığının hassas olarak belirlenmesi gerekir (Kaelbe, 1967). Çalışmada kullanılan P.H.A. için E_L : 13.5 volt ve ΔE : 65 volt olarak bulunmuştur. θ - 2θ taraması ile Bragg yansıma şiddetlerinin ölçüldüğü tarama aralığı ve tarama hızının hassas olarak belirlenmesi gerekir. $\Delta(2\theta)$ -tarama aralığı, kullanılan kristalin büyüklüğüne, kristalin mozaikliğine, x-ışını demetinin kesitine ve θ açısının değerine bağlı olup aşağıdaki eşitlikle verilir (Alexander et al., 1964).

$$\Delta(2\theta) = \Delta(2\theta)_0 + k \operatorname{tg} \theta \quad (2.4)$$

$$\Delta(2\theta)_0 = 2 \gamma_m + 2 \gamma_x + 2 \gamma_c \quad (2.5)$$

γ_m : kristal mozaikliğinin açısal değeri

γ_x : x-ışını kaynağının açısal değeri

γ_c : kristalin açısal büyüklüğü

$k \operatorname{tg} \theta$: $K(\alpha_1) - K(\alpha_2)$ açısal aralığı + $K(\alpha_2)$ açısal genişliğinin 5-10 katı

$\gamma_m = 0.2^\circ$, $\gamma_x = 0.3^\circ$, $\gamma_c = 0.2^\circ$ ve $k = 0.7$ alınarak tarama aralığı:

$$\Delta(2\theta) = 1.4 + 0.7 \operatorname{tg} \theta \quad (2.6)$$

olarak bulunmuştur. Tarama aralığı θ 'nın bir fonksiyonu olduğu için uygulamada 2θ açısı $0^\circ - 20^\circ$, $20^\circ - 40^\circ$, $40^\circ - 60^\circ$ şeklinde üç açısal bölgeye ayrılmıştır. Bu üç bölgede $\Delta(2\theta)$ tarama aralıkları sırasıyla 1.50° , 1.60° ve 1.70° değerlerinde sabit tutulmuştur. 2θ tarama hızını artırmak yansıma piklerinin konumlarında kayma oluşturduğu gibi piklerin şiddetini de azaltır. Tarama hızını düşük tutmak ise tarama zamanını artırır. Bu yüzden tüm çalışma boyunca sayma sisteminin zaman sabiti (time constant) 2.5 sn olarak sabit tutulurken 2° dak^{-1} 'lik bir tarama hızı ile veri toplanmıştır. Tabii fon ölçümleri çeşitli yöntemlerle yapılabilir, bu çalışmada w-kayma yöntemi kullanılmıştır. Bir hkl yansımasına ait şid-

det ölçüldükten sonra w-açısı yeterince değiştirilerek kristal yansıma konumundan çıkarılır ve aynı 2θ aralığında tekrar tarama yapılır. Son taramada ölçülen tabii fon şiddeti ilk yansımaaya ait (tabii fon + net yansıma) şiddetinden çıkarılarak net yansıma şiddeti bulunur. Bu işlem veri toplama sürecindeki her yansıma için tek tek yapılmıştır.

2.8.2.a. Bragg yansıma şiddetlerinin ölçülmesi

Difraktometre ve kristalin ayarı yapıldıktan sonra Bragg yansıma şiddetlerinin difraktometrede ölçülmesine geçilmiştir. Bunun için $2\theta = 60^\circ$ 'ye kadar mevcut tüm yansımaların χ , ϕ ve 2θ açisal koordinatları "NRC-1 Goniostat Settings" bilgisayar programı (Ahmed, 1970) kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra her yansımanın açisal koordinatları ayarlanıp, Zr filtreli Mo K_α radyasyonu ile toplam 2156 bağımsız yansıma için şiddet değerleri ölçülmüştür. Bragg yansıma şiddetlerini ölçerken elektronik ve kristal kararlılığı kontrol etmek için iki standart yansıma (200,020) seçilmiştir.

Her 50 yansımaada bir ölçülen bu standart yansımaların şiddetlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Elde edilen veriler gerekli şiddet düzeltmelerinin yapılabilmesi için bilgisayara (B-6800) yüklenmiştir. Difraktometrenin şiddet ölçme koşulları çizelge 2.1'de tablo halinde özetlenmiştir. Bu sırada Uluslararası Kristallografik Hesaplama Yaz Okulu'na katılmış ve tüm ölçümler tarafımdan bir kez de tam otomatik CAD-4 difraktometresiyle tekrarlanmıştır.

Çizelge 2.1. General Electric XRD-700 üç-çember difraktometresinde şiddet ölçme koşulları.

X-Işını	: Mo K_α ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$)
Filtre	: Çift kat Zr + P.H.A.
Sayaç	: Sintilasyon {NaI (Th)} ve orantılı (Xe)
X-Işını Çıkış Açısı	: 4°

Tarama Aralığı	: $1.4 + 0.7 \lg \theta$
Tarama Hızı	: 2° dak^{-1}
Tarama Türü	: $\theta/2\theta$
2θ Aralığı	: $2\theta < 60^\circ$
Tabii Fon Ölçümü	: w-kayma yöntemi
Sıcaklık	: $T = 293 \text{ K}^\circ$
hk Aralığı	: $0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 18, 0 \leq l \leq 10$

TÜRKİYE
BİLİMSEL ve TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

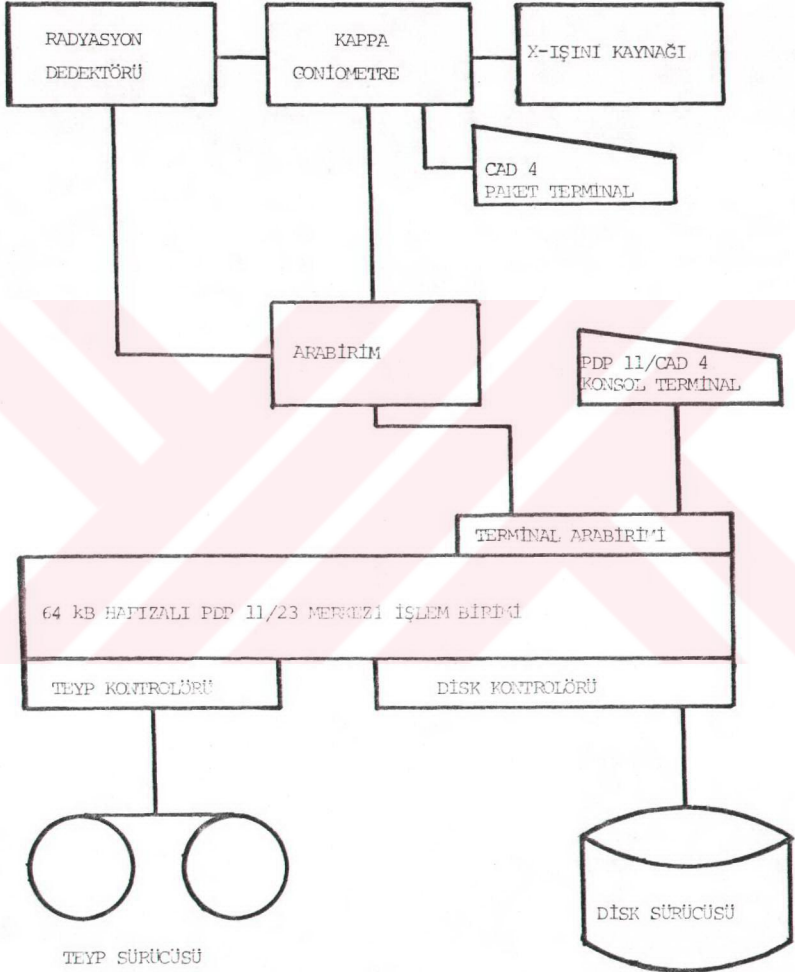
2.8.3. Enraf Nonius bilgisayarlı otomatik dört-çember difraktometresi

Enraf Nonius CAD-4 Kappa-Axis difraktometre sistemi aşağıdaki bileşenlerden oluşmuştur:

- i) Kappa-Axis Goniometre
- ii) X-Işını Kaynağı
- iii) Arabirim
- iv) Bilgisayar Sistemi
- v) Kontrolör Yazılım

Sistem, tek-kristal örneklerden son derece hassas, güvenilir x-ışını kırınım şiddetleri toplayabilmek amacıyla geliştirilmiştir. Şekil 2.12'de CAD-4 difraktometresinin bağlantıları ve alt bileşenleri görülmektedir. CAD-4 bilgisayarlı otomatik difraktometre dört bağımsız açısal harekete sahiptir. Sistem FORTRAN diliyle programlanmıştır ve PDP 11 bilgisayarıyla kontrol edilir, bu yüzden aygıtın tam ismi CAD4F-11'dir (Şekil 2.13 ve Şekil 2.14).

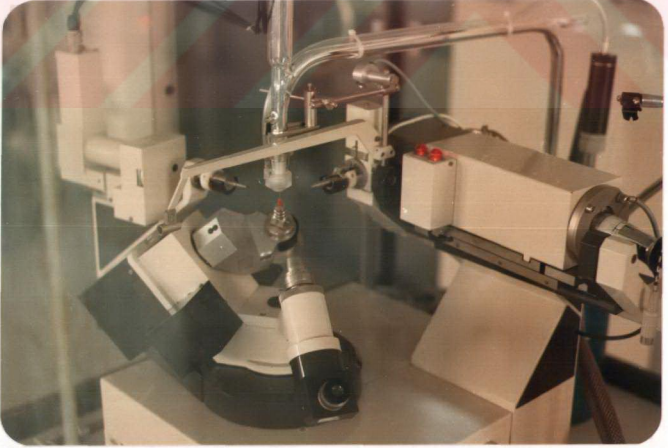
Bütün CAD-4 sistemleri goniometre ve sayaç elektroniğinin temel fonksiyonları ötesinde, benzeri görülmemiş kontrol mekanizmasına sahip olan el ile çalıştırılan kontrol modüllerine sahiptirler. Bir cep hesap makinesi büyüklüğündeki bu modül; açısal ayarlama yapabilir, sayaç kapaklarını açabilir, sayacın sayma hızını, sayacın ayraç düzeylerini (discriminator levels) ve yüksek gerilimi ayarlayabilir, bir motoru devreye sokabilir....Radyasyon sayacı için oluşturulan kontrol elektroniği konut bilgisayar veya kontrol modülünden gelen sayısal sinyallerle kontrol edilir.



Şekil 2.12. CAD4F-11 sisteminin blok şeması



Şekil 2.13. Max-Planck Enstitüsü CAD-4 x-ışınları laboratuvarının genel görünümü,



Şekil 2.14. Bilgisayar kontrollü CAD-4 dört eksenli goniometre.

2.8.3.a. CAD-4 difraktometresinin geometrisi

CAD-4 difraktometresinin geometrisi "klasik" dört çember difraktometre geometrisinden farklıdır. Bu farklılık bir anlamda CAD-4 programlarıyla oluşturulan geometrik ötelemelerin yaygın olarak kullanılmalarından kaynaklanır. CAD-4 difraktometresinin kalbi, kristali difraktometre merkezinde tutan, goniometre başlığını taşıyan kappa goniometresidir.

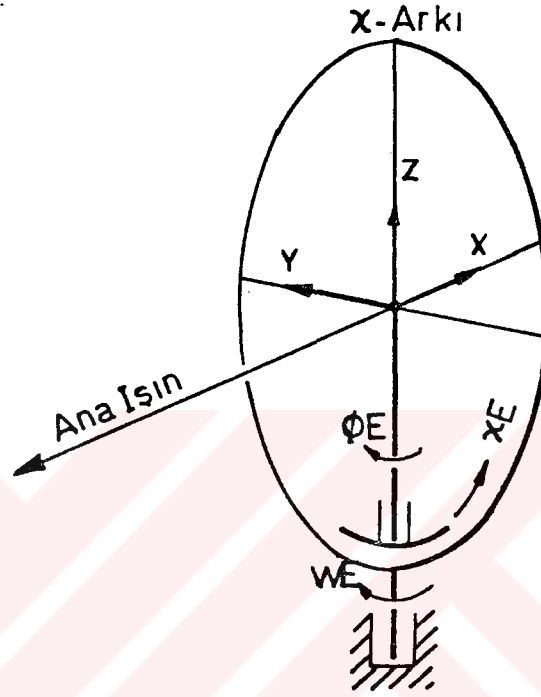
Kappa goniometresi üç dönü eksenine sahip olan, üç kesimin birleşiminden oluşmuştur. Bütün eksenler difraktometre merkezinde kesişirler. Goniometre başlığı, kappa bloğu ile desteklenen, ϕ -ekseni üzerindedir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kappa eksenini etrafında döndürülebilir. Dönüşümlü olarak omega bloğu da difraktometre taban tablasının taşıdığı omega eksenini etrafında döndürülebilir. Omega eksenini ile kappa eksenini arasındaki α -açısı, $\approx 50^\circ$ 'dir. Kappa ve ϕ -eksenleri arasındaki açı da, $\approx 50^\circ$ 'dir. Bundan dolayı; goniometre, sıfır konumundan başlayarak 100° 'lik bölge içerisindeki bütün yönlerle hareket edebilir. Bu orijinal aygıt geleneksel Eulerian-Cradle goniostatına göre son derece geniş bir ayarlanabilme esnekliğine sahiptir.

w-eksenine dik olan ve difraktometrenin merkezinden geçen düzlem üç-çember difraktometresindeki ekvator düzlemidir. Bundan sonra bu düzlemde yatay düzlem olarak söz edeceğiz. Kırınmış x-ışınlarının şiddetleri ve konumları bu düzlemde kaydedilir. Böylece ana x-ışını demeti, goniometre başlığının merkezine yönelmiş olup bu düzlem içindedir.

Eulerian geometrisinde örnek ϕ E-ekseni üzerindedir. Bu eksen, χ E-dönüsü yapan, χ -arkı boyunca hareket edebilen bir taşıyıcı üzerine oturtulmuştur. ϕ E-ekseni, χ -arkına dik olup tabana göre wE-ekseni boyunca döner. wE-ekseni χ E-eksenine diktir. χ E'nin sıfır konumu, ϕ E ve wE-eksenlerinin çakıştığı andaki nokta olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.15).

Kappa goniometresinde goniometre başlığının merkezinden x-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör x, y, z kartezyen koor-

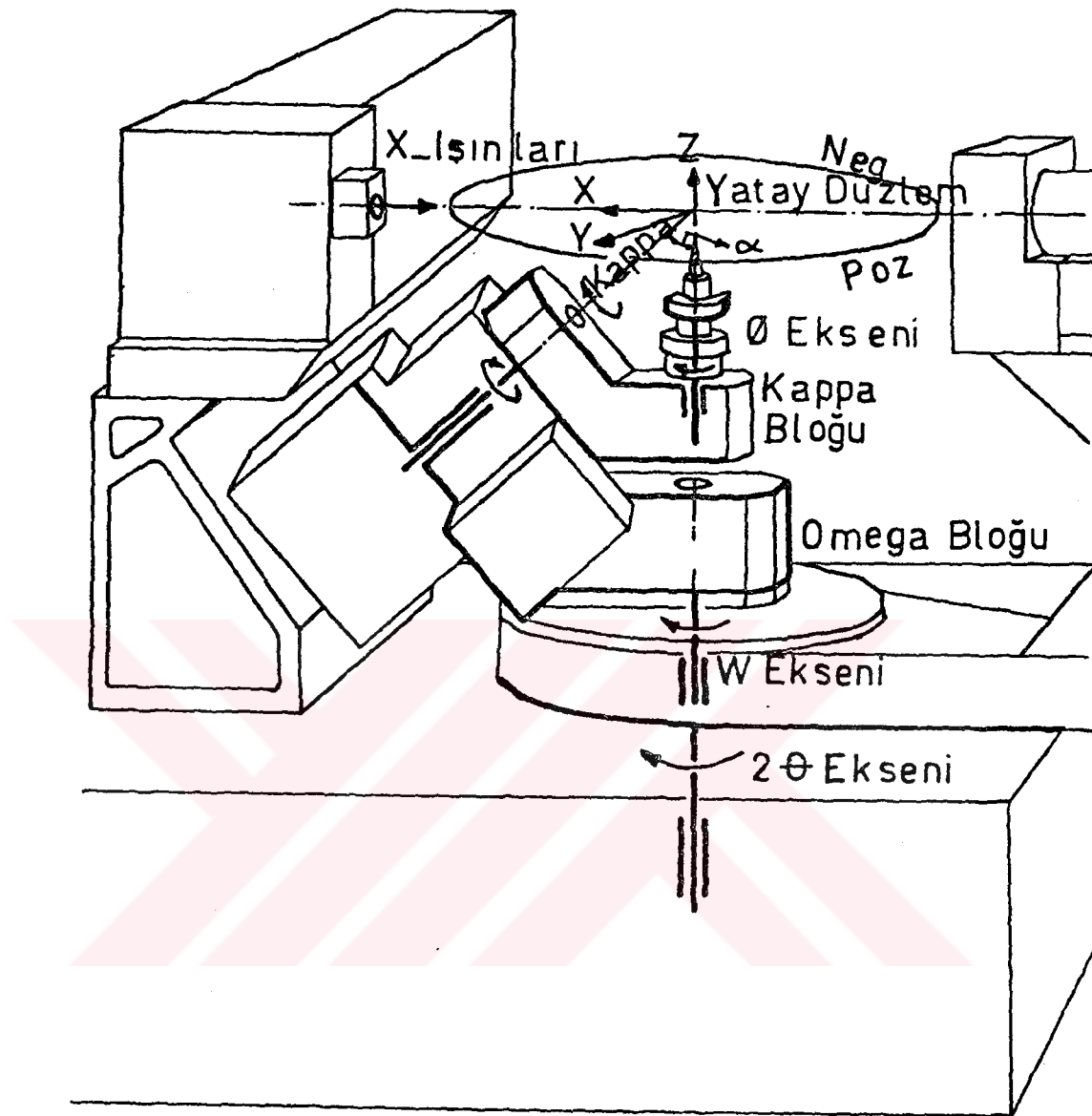
dinat sisteminin X-ekseni olarak tanımlanmıştır. Z-ekseni, w-ekseni boyunca yukarıya doğru yönelmiştir, Y-ekseni ise sağ-el kuralına uyan eksenler takımını tamamlar (Şekil 2.16). Goniometre başlığına ilaveten, difraktometre sayacı destekleyen 2θ -eksenini de içerir.



Şekil 2.15. Eulerian geometrisi ve CAD-4 difraktometresindeki X, Y, Z koordinat sistemiyle ilişkisi.

2θ -ekseni, w-ekseniyle çakışır. Bu durum sayacın yatay düzlemde R-yarıçaplı (173 veya 368 mm'lik) bir ark yapmasına neden olur. Kırınmış demetlerin yüksek uzaysal ayırımını gerektiren uygulamalar için kristal-sayaç uzaklığını tercihen 60 mm'ye ayarlamak CAD-4 sisteminde olasıdır.

Kappa, omega ve 2θ açılarının sıfır konumları sistemin geometrik terimleri cinsinden tanımlanmıştır. Kappa dönüşündeki, ϕ - ve w-eksenlerinin çakıştığı nokta, kappa=0 olarak tanımlanmıştır. $w=0$ konumu, kappa ekseninin X-Z düzlemi içinde bulunduğu ve kappa bloğunun +X-yönüne zıt olduğu, omega dönüşündeki nokta olarak tanımlanmıştır. $2\theta=0$ konumu, sayacın +X-yönüne zıt olduğu ve sayaç merkezinin Z-X düzleminde bulun-



Şekil 2.16. CAD-4 difraktometresinde X,Y,Z-koordinat sistemi ve dönü yönleri.

duğu θ -dönüsündeki nokta olarak tanımlanmıştır.

Sayaç merkezi, sayacın önündeki yarık sistemiyle belirlenmiştir. $\phi = 0$ konumu, $\kappa = 0$ ve $w = 0$ iken goniometre başlığı üzerindeki anahtar, +X-eksenine paralel iken ϕ -dönüsündeki nokta olarak tanımlanmıştır. Tanımlamalar $\kappa = 0$ ve $w = 0$ konumlarından başlayarak pozitif dönü yönlerinde yapılmıştır. 2θ -, w - ve ϕ - eksenleri etrafındaki pozitif dönü, Y-eksenin-

deki bir vektörü yatay düzlemin altındaki bir konuma götürür.

2.8.3.b. CAD-4 difraktometresinde Bragg yansıma şiddetlerinin ölçülmesi

0.5 x 0.5 x 1.0 mm boyutlarında bir tek-kristal goniometre başlığına takılarak, CAD-4 programları aracılığıyla $\theta \leq 27.44^\circ$ ye kadar, Zr filtrelili Mo K_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) radyasyonu ile, toplam 1713 bağımsız yansıma için şiddet değerleri ölçülmüştür. Bragg kırınım şiddetlerini ölçerken elektronik ve kristal kararlılığı kontrol etmek için üç standart yansıma ($\bar{6}0\bar{6}$, $\bar{6}42$, $\bar{3}\bar{7}2$) seçilmiştir. Her 250 yansımada bir ölçülen bu standart yansımaların şiddetlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Difraktometrenin şiddet ölçme koşulları Çizelge 2.2' de tablo halinde özetlenmiştir.

Birim hücre parametrelerinin en iyi değerleri, ölçülen elli tane 2θ değerinden "CELDIM Refinement Program" bilgisayar programı (Computer Package of M.P.I.) kullanılarak,

$$\begin{aligned} a &= 13.535 (1) \text{ \AA} \\ b &= 13.607 (1) \text{ \AA} \\ c &= 7.645 (1) \text{ \AA} \end{aligned}$$

bulunmuştur. Birim hücre parametrelerinin bu değerlerini kullanarak hesaplanan birim hücre hacmi $V = 1408.10 \text{ \AA}^3$, x-ışını yoğunluğu ise $d_x = 1.89 \text{ gr.cm}^{-3}$ 'dür.

Çizelge 2.2. Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde şiddet ölçme koşulları.

X-Işını	: Mo K_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
Filtre	: Zr
Sayaç	: Sintilasyon {NaI(Th)}
Tarama Aralığı	: $\Delta w = 0.70 + 0.35 \text{ tg } \theta$
Tarama Hızı	: Ön tarama yarığı ile saptanmıştır (yatay: $3.0 + 1.05 \text{ tg } \theta$, düşey: 4mm)
Tarama Türü	: $w/2\theta$

2 θ Aralığı	: $2\theta \leq 55^\circ$
Sıcaklık	: $T = 293 \text{ K}^\circ$
hkl Aralığı	: $0 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 18, 0 \leq l \leq 10$
Tabii Fon Ölçümü	: Tabii fon, tarama aralığının başında ve sonunda bir tarama için harcanan toplam zamanın 1/4'ü olan bir süre boyunca ölçülmüştür.

3. BRAGG YANSIMALARININ ŞİDDETİ

3.1. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Atom koordinatları, mümkün olduğunca fazla sayıdaki Bragg yansımasının ölçülen şiddetlerinden saptanmaktadır. Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddeti pekçok parametreyi içermektedir. Bir hkl düzleminden yansıyan x-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (3.1)$$

ile ifade edilmiştir. Burada,

K : ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L : Lorentz faktörü

P : polarizasyon faktörü

T : Debye-Waller sıcaklık faktörü

A : soğurma katsayısı

$|F(hkl)|$: yapı faktörü genliği

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp \{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (3.2)$$

f_j : j'inci atomun atomik saçılma faktörü

x_j, y_j, z_j : j'inci atomun kesirsel koordinatları

hkl: Miller indisleridir.

Şiddet ifadesinden görüldüğü şekilde deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetine etki eden birtakım geometrik ve fi-

ziksel faktörler vardır. Ölçülen yansıma şiddetlerinin kristal yapı analizinde kullanılabilmeleri için şiddet düzeltmelerinin yapılarak gerçek şiddet değerlerinin elde edilmesi gerekmektedir.

3.1.1 Lorentz faktörü düzeltmesi

Bragg koşulunun sağlanabilmesi için, herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde bulunması gerekmektedir. Bragg açısının değeri, ters örgü noktasının yansıma konumunda kalış süresini etkiler. Bu yüzden ölçülen şiddetler üzerinde, yansıma konumunda kalma süresi ile ilgili düzeltme yapılmalıdır. Bu düzeltme katsayısı, Lorentz faktörü olarak bilinir ve değeri kullanılan şiddet ölçme tekniğine bağlıdır. Difraktometre tekniği için $L = 1/\sin^2\theta$ ifadesi ile verilmiştir.

3.1.2. Polarizasyon faktörü düzeltmesi

X-ışını tüpünden çıkan radyasyon polarize olmadığı halde kristalden yansıyan x-ışınları yansıma açısına bağlı olarak polarizedir ve bu polarizasyon şiddette bir azalmaya neden olur. J.J. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan x-ışınları şiddetinin elektrondan r uzaklığında bir noktadaki değeri,

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.3)$$

ifadesiyle verilmiştir. Burada,

- I_0 : tüpten çıkan x-ışınının şiddeti
- I : kristalden yansıyan x-ışınının şiddeti
- e : elektronun yükü
- m : elektronun kütlesi
- p : $(1 + \cos^2 2\theta)/2$, polarizasyon faktörü

p , sadece θ yansıma açısına bağlı olup, şiddet ölçme tekniğinden bağımsızdır. Şiddet üzerinde Lorentz ve polarizasyon fak-

törü düzeltmeleri, hesaplama tekniklerinde $(L_p)^{-1}$ düzeltmesi adı altında birarada yapılır.

3.1.3. Soğurma düzeltmesi

Kristal üzerine gelen x-ışınlarının bir kısmı kristalce soğurulur. Soğurulma miktarı, lineer soğurma katsayısına ve x-ışınının kristal içinde aldığı yola bağlıdır.

$$I = I_0 \exp (-\mu t) \quad (3.4)$$

Kristalin lineer soğurma katsayısı, onun kimyasal bileşiminden, yoğunluğundan ve elementlerin kütle soğurma katsayılarından hesaplanabilir (Buerger, 1960).

$$\mu = d \sum p \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \quad (3.5)$$

- d : kristalin yoğunluğu
- p : elementin bileşikteki oranı
- μ/ρ : kütle soğurma katsayısı

Bu çalışmada incelenen kristalin lineer soğurma katsayısı $Mo K_{\alpha}$ için $\mu = 28.47 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Kristalin kalınlığı arttıkça; soğurma artar, yansıyan x-ışınının şiddeti azalır. Diğer taraftan kristalin kalınlığı arttıkça yansımaya katkıda bulunan düzlemlerin sayısı artacağı için yansıyan x-ışınının şiddeti de artar. Böylece çelişkili bir durum ortaya çıkmaktadır. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için en uygun kristal kalınlığı, kristalin tamamıyla x-ışını demeti içinde kalması koşuluyla $t_{op} = 2/\mu$ olarak hesaplanabilir. Bu çalışmanın ilk aşamasında G.E. XRD-700 üççember difraktometresinde kırınım şiddetlerinin toplandığı $0.28 \times 0.28 \times 0.35 \text{ mm}$ boyutlarındaki kristal için soğurmanın $\mu.R$ ile değişimi incelenerek soğurma düzeltmesinin gerekmediği saptanmıştır. Zira $\mu.R = 0.39$ için azami şiddet değişimi %7'dir. Bu kristalden elde edilen şiddetler için $(L_p)^{-1}$ dü-

zeltmesi "NRC-2 Data Reduction" bilgisayar programı (Ahmed, 1970) ile yapılmıştır.

Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde, kırınım şiddetlerinin toplandığı 0.5 x 0.5 x 1.0 mm boyutlarındaki kristal için aynı inceleme yapılarak, soğurma düzeltmesinin gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. $\mu.R. = 0.71$ için azami şiddet değişimi %14'dür. Bu kristalden elde edilen şiddetler için $(Lp)^{-1}$ ve soğurma düzeltmesi "DATAP Data Reduction" bilgisayar programı ile yapılmıştır (Computer Package of M.P.I.).

3.1.4. Debye-Waller sıcaklık faktörü

Sıcaklık nedeniyle atomların ortalama konumları çevresinde sürekli olarak yaptıkları sıcaklık titreşimleri sonucunda, f atomik saçılma faktörleri $\sin\theta/\lambda$ arttıkça küçük değerlere girerler. Sıcaklık titreşimleriyle ilgili düzeltmeyi yapmak oldukça güç bir iştir. Çünkü her atom genel olarak anizotropik üç boyutlu bir elipsoid içinde titreşir. Farklı cins atomlar, farklı büyüklükteki elipsoidler içinde titreştikleri gibi, elipsoidlerin birbirlerine göre yönelimleri de farklıdır (Buerger, 1960).

Debye ve Waller tek tür atom içeren kübik kristaller için aşağıdaki ifadeyi türetmişlerdir.

$$f = f_0 \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2) \quad (3.6)$$

$B : 8\pi^2 \overline{U_1^2}$, sıcaklık faktörü

U_1 : atomların ortalama konumlarından yansıma düzlemine dik yerdeğiştirmesi.

Deneyssel olarak ölçülen bağıl şiddetle, hesaplanan mutlak şiddetin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. K skala faktörü ve B sıcaklık faktörü Wilson istatistiğinden bulunabilir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleriyle orantılıdır. Orantı katsayısını K ile gösterirsek,

$$\langle |F_O|^2 \rangle = K \langle |F_C|^2 \rangle \quad (3.7)$$

yazabiliriz. K'nın değeri:

$$K = \frac{\langle |F_O|^2 \rangle}{\langle \sum_j f_{j0}^2 \exp\{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2\} \rangle} \quad (3.8)$$

olup,

$$\ln \frac{\langle |F_O|^2 \rangle}{\langle \sum_j f_{j0}^2 \rangle} = \ln K - \frac{2B}{\lambda^2} \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

yazılabilir. Bu özdeşliğin sağ tarafı $\sin^2 \theta$ 'ya göre bir doğrudur. Grafik çizilerek mutlak skala faktörü K ve sıcaklık faktörü B bulunur.

Araştırmada kullanılan SHELXS-84 kristal yapı çözümü programı K ve B değerlerini sözünü ettiğimiz Wilson istatistiğine göre hesaplamıştır.

4. DİREKT YÖNTEMLER

Direkt yöntemler faz problemini çözmede çok başarılıdırlar; bugüne değin yapıların yarısından çoğu bu yöntemlerle çözülmüşlerdir. Bunun sonucu olarak da bu yöntemlerin geliştirilmesinde büyük katkıları olan J.Karle ve H. Hauptman'a 1985 Nobel ödülü verilmiştir. Yöntemler birkaç faz bağıntısına dayanılarak oluşturulmuştur.

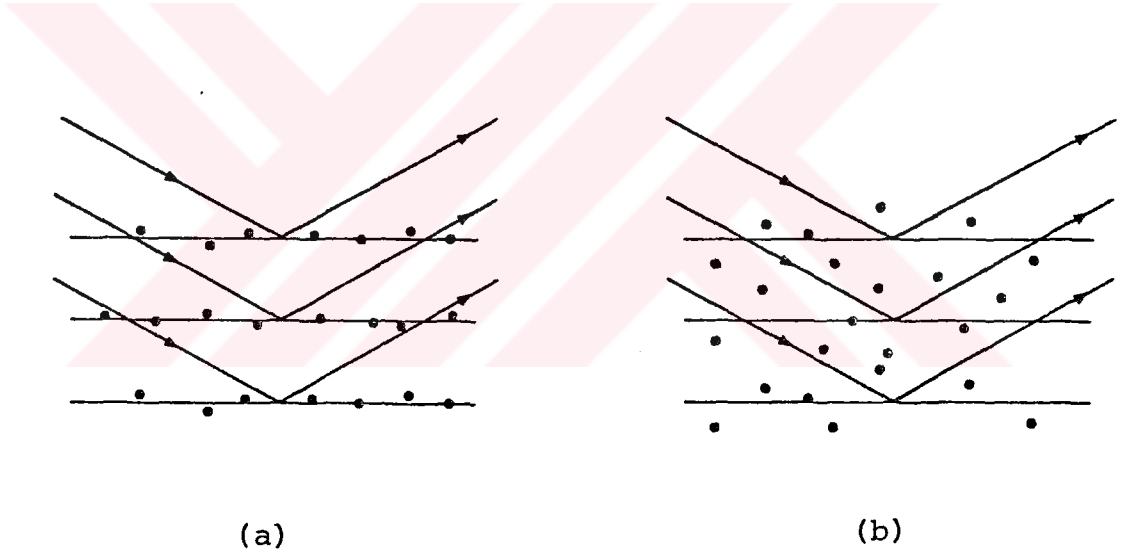
4.1. Kuvvetli ve Zayıf Yapı Faktörleri

Atomlar H düzlemler takımının yakınında bulunuyorlarsa (H,hkl indisleri için kullanılan bir gösterim şeklidir) (Şekil 4.1.a), yansıma şiddeti büyüktür. Atomlar rastgele dağılmışlarsa (Şekil 4.1.b) şiddet küçüktür. Bu, doğrudan doğruya yapı faktörü

ifadesinden anlaşılabilir:

$$F_H = |F_H| \exp(i\phi_H) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.1)$$

çünkü; büyük F_H yalnız, atomlar bütün j 'ler için $hx_j + ky_j + lz_j \approx$ sabit olan yakın konumlarda iseler, elde edilecektir. H' nin kuvvetli bir şiddeti, d_H kadar ayırık bulunan düzlemsel bölgelerde elektron yoğunluğunun yüksek olacağını belirtir. Elektron yoğunluğunun bu düzlemsel bölgelere göre orijininin seçimi (4.1) denklemindeki ϕ_H fazını tanımlar. Böylece; büyük ve küçük yapı faktörü genlikleri, birim hücredeki elektron yoğunluğunun yerini yaklaşık olarak tahmin etmek amacıyla kullanılabilirler.



Şekil 4.1. H düzlem takımları.

4.1.1. Normalize edilmiş yapı faktörleri

Farklı F_H yapı faktörleri, form faktörünün artan θ yansıma açısı ile azalması nedeniyle, doğrudan doğruya mukayese edilemezler. Bundan dolayı, direkt yöntemlerde F_H yapı faktörlerinin yerine E_H normalize edilmiş yapı faktörleri kullanılırlar. Normalize edilmiş yapı faktörleri;

$$|E_H|^2 = |F_H|^2 / \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right) \quad (4.2)$$

bağıntısıyla tanımlanmışlardır. Verilen θ açısındaki $|F_H|'$ ın beklenen değeri;

$$\langle |F_H|^2 \rangle_{\theta} = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (\theta) \quad (4.3)$$

bağıntısıyla ifade edildiğinden normalize edilmiş yapı faktörleri θ 'nın bütün değerleri için $\langle |E_H|^2 \rangle = 1$ olma özelliğine sahiptirler. Normalize edilmiş yapı faktörü genel ifadesi,

$$E_H = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.4)$$

şeklindedir, f_j form faktörü bütün atomlar için aynı ise ($f_j = Z_j f$), (4.4) ifadesi

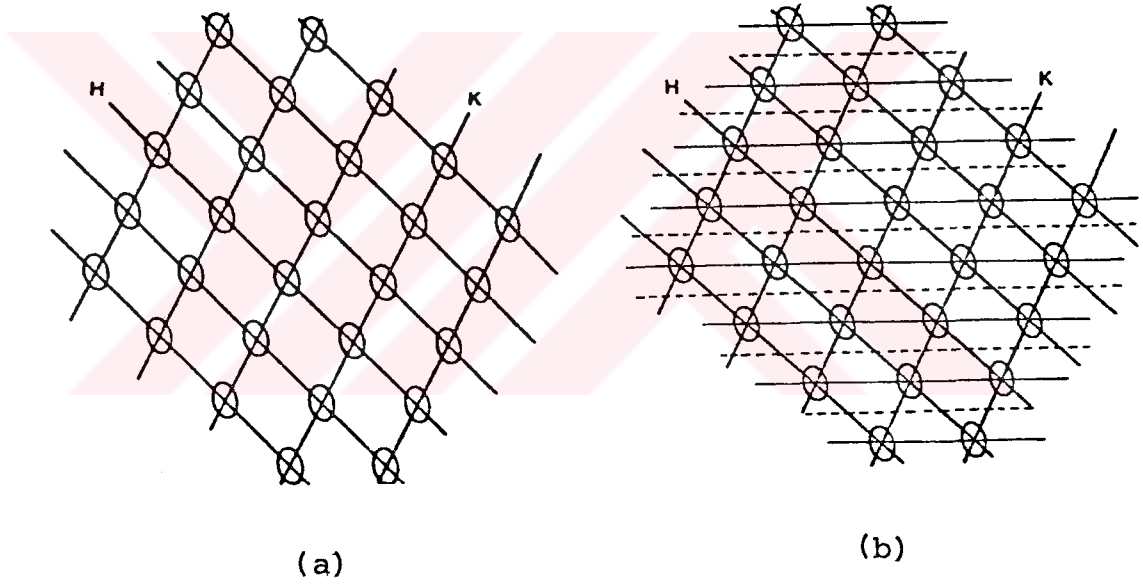
$$E_H = \frac{1}{\left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right)^{1/2}} \sum_{j=1}^N Z_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade, θ 'ya bağımlı faktörlerin bulunmaması nedeniyle, açık olarak bir nokta atom yapısının yapı faktörü formülüdür.

$|E|$ normalize edilmiş yapı faktörlerini hesaplayabilmek için $|F|$ yapı faktörleri sıcaklık titreşimleri için düzeltilip mutlak skalaya götürülmelidirler. Bunu yapmanın farklı yöntemleri varsa da son zamanlarda Subramanian ve Hall, Wilson eğrisini kullanarak en güvenilir sonuçların elde edileceğini göstermişlerdir (Subramanian and Hall, 1982).

4.1.2. Triplet bağıntı

H ve K yansımalarının her ikisi de kuvvetli ise elektron yoğunluğu muhtemelen eşit uzaklıktaki iki H ve K düzlemler takımının komşuluğunda bulunur. Bu, elektron yoğunluğunun H ve K düzlemlerinin arakesit hatları yakınında bulunacağını söylemekle aynı anlamdadır (Şekil 4.2.a). -H-K yansıması için büyük bir $|E|$, ayrıca elektron yoğunluğunun d_{-H-K} mesafeli düzlemlerde de pik oluşturacağını belirtir. Bundan dolayı, bu düzlemler muhtemelen H ve K düzlemlerinin arakesit hatları boyunca geçerler, başka bir deyimle üç düzlem takımı ortak arakesit hatlarına sahiptirler (Şekil 4.2.b).



Şekil 4.2. Triplet bağıntı.

Rastgele bir noktada bir O orijini seçerek triplet faz bağıntısı,

$$\phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} = 0 \quad (\text{modulo } 2\pi) \quad (4.6)$$

planimetrik teoremden bulunabilir (Schenk, 1981).

Orijin keyfi seçildiği için, (4.6) bağıntısı tamamen genel bir ifadedir; bu tür bağıntılara genellikle yapı değişmezleri veya

orijin değişmezleri denir. Şekil 4.2.b'de ideal durum çizilmiştir; şüphesiz en büyük yoğunluklu -H-K düzlemlerinin küçük bir miktarda kayması yukarıda verilen sonuçları değiştirmez. Ancak, bu düzlemler Şekil 4.2.b'de kesikli çizgilerle belirtilen konumlarda bulunamazlar. Triplet bağıntı bir olasılık karakterine sahiptir. Triplet bağıntı

$$\phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} \approx 0 \quad (4.7)$$

şeklinde yazılarak bu karakterin önemi belirtilmiştir. Bu ifade de $\approx$ işareti, (4.7) bağıntısının en olası değerinin 0 olduğu anlamına gelir. Bu ifade H, K, -H-K yansımalarının büyük değerleri veya normalize yapı faktörleri çarpımının, $E_3 = N^{-1/2} |E_H E_K E_{-H-K}|$, büyük değerleri için daha geçerlidir.

4.1.3. Pozitif quartet bağıntı

Triplet bağıntı, iki-boyutlu bir faz bağıntısı olmasına karşın, üç-boyutlu kristal yapıları çözmede çok başarılıdır. Bununla beraber, üç-boyutlu faz bağıntıları, yani quartet bağıntıları, ile yapı çözmeye çalışmak daha uygun olabilir.

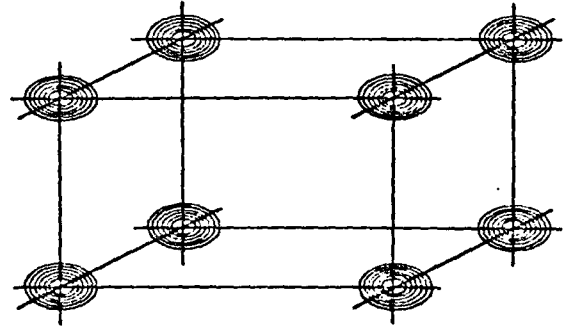
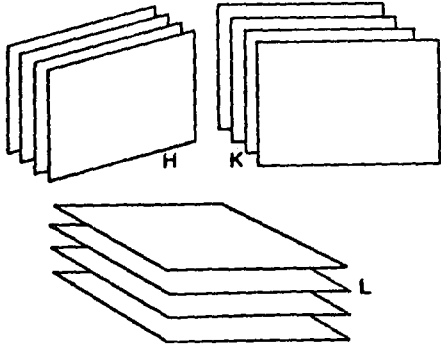
Pozitif quartet bağıntı $E_4 = N^{-1} |E_H E_K E_L E_{-H-K-L}|$ için

$$\phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_{-H-K-L} \approx 0 \quad (4.8)$$

şeklinde formüle edilmiştir.

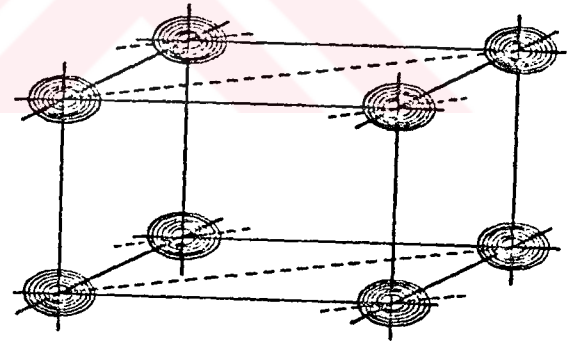
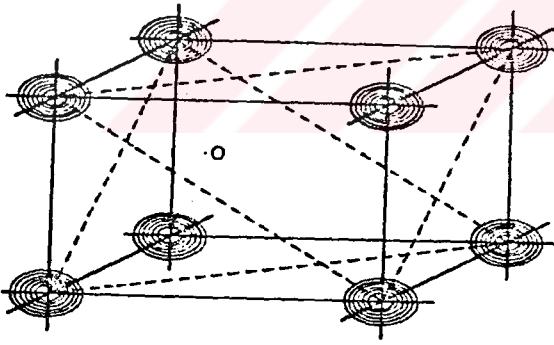
Triplet bağıntısının ele alınış şekline benzer olarak şimdi üç kuvvetli H, K ve L yansıması birleştirilmiştir ve elektron yoğunluğu aşağıdaki düzlemler takımında bulunmalıdır (Şekil 4.3). Sonuç olarak; elektron yoğunluğu, düzlem takımlarından yalnız birkaç düzlem için gösterilmiş, üç düzlemin arakesit noktaları yakınında bulunacaktır (Şekil 4.4).

-H-K-L kuvvetli yansıması için maksimum elektron yoğunluklu düzlem büyük bir olasılıkla bu arakesit noktalarından geçecektir (Şekil 4.5).



Şekil 4.3. Düzlem takımları

Şekil 4.4. Elektron yoğunluğu



Şekil 4.5. Maksimum elektron yoğunluklu düzlemler

Şekil 4.6. H+K yansıması

Quartet bağıntı şekil 4.5 den doğrudan doğruya görülebilir (Schenk, 1981). Quartet bağıntı orijin konumundan bağımsızdır ve bunun için bir yapı değişmezidir. Bu quartet bağıntı,

E_4 'deki N^{-1} faktörü nedeniyle triplet bağıntı kadar kuvvetli değildir; E_3 'de $N^{-1/2}$ terimi mevcuttur. Güvenilirlik, iki tripletten oluşmuş özdeş bir quartet ile artırılabilir:

$$\begin{aligned} \phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} &\approx 0 \\ \phi_L + \phi_{-H-K-L} + \phi_{H+K} &\approx 0 \end{aligned} \quad \} \quad \phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_{-H-K-L} \approx 0$$

bu büyük E_4 ve büyük $|E_{H+K}|$ için geçerlidir (Schenk, 1973). Bu, şekil 4.4'deki H+K yansımasını çizerek anlaşılabilmiştir (Şekil 4.6). Kuvvetli H+K yansıması, elektron yoğunluğunun H ve K'nın arakesiti yakınında bulunacağını gösterir ve böylece büyük bir $|E_{H+K}|$ (4.8) bağıntısıyla verilen quartetin doğru olduğunun ek bir kanıtıdır. Benzer durumlar, diğer K+L ve H+L çapraz terimleri için de çizilebilir. Böylece, son olarak E_4 'ün büyük bir değeri ve büyük $|E_{H+K}|$, $|E_{H+L}|$ ve $|E_{K+L}|$, (4.8) bağıntısıyla verilen pozitif quartet bağıntısının muhtemelen doğru olduğunun kanıtıdır. Böylece, pozitif quartetler 7 yapı faktörünün büyüklüğüyle kontrol edilirler.

4.1.4. Negatif quartet bağıntı

Dört fazın toplamının π 'ye eşit olduğu quartet bağıntılara:

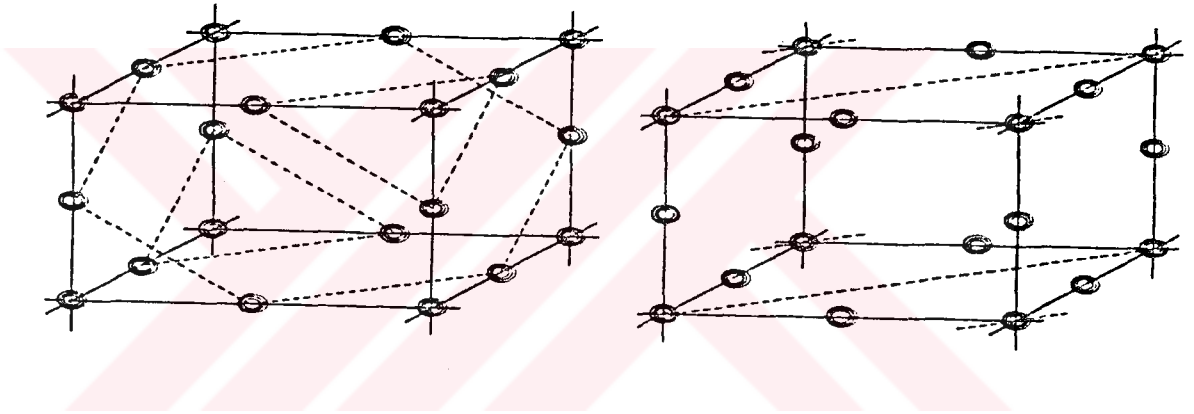
$$\phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_{-H-K-L} \approx \pi \quad (4.9)$$

negatif quartet bağıntıları denir ve bu tür bağıntılar aynı zamanda H,K,L ve -H-K-L'nin oldukça kuvvetli şiddetleri için de mevcuttur. (4.9) bağıntısı ile ilgili olan 4 yansıma için maksimum yoğunluklu düzlemler, π faz kaymasını dikkate alarak, (Şekil 4.7)'de gösterilmişlerdir. Belirtilen bütün konumlar için dört düzlemden üçünün kesiştiği görülebilir. Atomlar bu noktalarda yerleşmişlerse, sonuç olarak bulunan, H,K,L ve -H-K-L'nin, $U_H = F_H / \sum_j f_j$ birimsel yapı faktörleri 0.5'dir.

Çünkü atomlardan üçü düzlemlerde bulunurlarken birisi aradadır. Böylece, bir negatif quartet bağıntı için; H,K,L ve -H-K-L

yansımaları genel olarak en kuvvetliler arasında bulunmayacaklardır. Açıklanması gereken bir başka husus da: elektron yoğunluğu şekil 4.7'deki işaretlenmiş noktalar yakınında bulunuyorsa, H+K yansımasının şiddetinin ne olduğudur. H+K'nın küçük bir $|E|$ değerine sahip olduğu şekil 4.8'de kolaylıkla görülebilir. Çünkü eşit sayıda elektron yoğunluğu noktaları H+K düzlemleri ve bu düzlemler arasında yer almışlardır.

(4.9) ifadesi ile verilen negatif quartet bağıntısının, muhtemelen E_4 'ün oldukça büyük $|E_{H+L}|$ ve $|E_{K+L}|$ 'nin küçük değerleri için doğru olduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.7. H,K,L, -H-K-L için maksimum yoğunluklu düzlemler

Şekil 4.8. π -faz kaymaları ve H+K yansımaları

4.1.5. Yapı değişmez ve yarıdeğişmezleri için örnekler

Yapı değişmezleri için pek çok örnek aşağıdaki tanımlamayı kullanarak bulunabilir:

Yapı değişmezi, birim hücrenin orijini kaydırıldığı zaman değeri değişmeyen bir niceliktir.

Yapı değişmezinin en basit örneği bir yansımanın şiddeti veya F^2 'dir; şiddet ölçülebildiğine göre bir değişmez olmak zordur.

Diğer taraftan, F yapı faktörünün kendisi bir yapı değişmezi değildir, aksi takdirde kristallografide faz problemi olmazdı. Yapı faktörü denklemleri cinsinden bu kolayca görülebilir:

$$F_H = |F_H| \exp i\phi_H = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i H \cdot r_j \quad (4.10)$$

Orijinin Δr kadar kayması ile (4.10) ifadesi,

$$F'_H = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i H \cdot (r_j + \Delta r) = \exp 2\pi i H \cdot \Delta r \exp i\phi_H |F_H| \quad (4.11)$$

haline dönüşür.

Böylece, orijini Δr kadar kaydırarak yansımanın fazı $2\pi H \cdot \Delta r$ radyan değiştirilmiştir. Benzer yolla $F^2 = F_H F_{-H}$ nin ise bir yapı-değişmezi olduğu gösterilebilir:

$$F^2 = F'_H F'_{-H} = \exp 2\pi i H \cdot \Delta r \cdot F_H \cdot \exp -2\pi i H \cdot \Delta r \cdot F_{-H} = F_H F_{-H} \quad (4.12)$$

Önemsiz gibi gözüken ama uygulamada çok önemli olan gerçek, $F_H F_K F_{-H-K}$ 'nın bir değişmez olmasıdır:

$$\begin{aligned} F'_H F'_K F'_{-H-K} &= F_H \cdot \exp 2\pi i H \cdot \Delta r \cdot F_K \cdot \exp 2\pi i K \cdot \Delta r \cdot F_{-H-K} \exp 2\pi i (-H-K) \cdot \Delta r \\ &= F_H F_K F_{-H-K} \end{aligned} \quad (4.13)$$

yapı faktörlerinin modülü'si kendikendilerinin değişmezleri oldukları için, $F_H F_K F_{-H-K}$ 'nın açısal kısmı da bir değişmezdir:

$$\exp i\phi_H \cdot \exp i\phi_K \cdot \exp i\phi_{-H-K} \text{ veya } \phi_3 = \phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} \quad (4.14)$$

Genel olarak, indislerin toplamı sıfıra eşitse ilgili yapı faktörlerinin çarpımı bir yapı-değişmezidir. Ancak bir niceliğin yapı değişmezi olması onun değerinin bilindiği anlamına gelmez. Diğer taraftan, ilke olarak, yapı değişmezlerinin değerleri, sadece başka yapı-değişmezleri değerlerinin bir fonksiyonu olabilir.

Yapı-yarıdeğişmezleri, uzay grubu simetrisinden veya daha kesin olarak bütün uzay gruplarında orijin seçimi gerçeğinden kaynaklanırlar.

Orijin mümkün olan noktalar takımı arasında kaydırılırsa, değişmez olmayan bazı nicelikler şimdi değişmez hale gelirler; bu niceliklere ise yapı-yarıdeğişmezleri denir. $P \bar{1}$ uzay grubunu ele alalım: Orijin, geleneksel olarak x,y ve z koordinatları 0.5 veya 0.0 kesirlerince değişen birim hücredeki sekiz simetri merkezinin birinde seçilmiştir. (4.11) bağıntısıyla verilen yapı faktörü ifadesinde Δr (0,0,0.5), (0,0.5,0) v.b. değerlere sınırlandırılmıştır ve H, ggg paritesine sahipse mümkün olan bütün orijin kaymaları için $F'_H = F_H$ olduğu kolaylıkla gösterilebilir. Aynı şekilde, H+K'nin ggg-parite sınıfında olması koşuluyla $F_H F_K$ 'nin bir yapı-yarıdeğişmezi olduğu kolaylıkla gösterilebilir. Yarıdeğişmezler, uzay grubu simetrisine kuvvetli bir şekilde bağlı olduklarından, herbir uzay grubu için ayrı ayrı türetilmek zorundadırlar. Herbir uzay grubu için yapı-yarıdeğişmezleri türetilerek International Tables for X-Ray Crystallography, 1974 de yayınlanmıştır.

4.2. Direkt Yöntemler İşlemi

Faz saptama süreci, olasılık dağılımlarından

$$P(\phi_n | |E_1|, \dots, |E_m|) = C \exp(A \cos \phi_n) \prod_i (B_i \cos \phi_n) R_f(\phi_n) \quad (4.15)$$

(A, B_i...R, |E₁|...|E_m| değerlerine bağlıdır ve C bir normalizasyon sabitidir).

ortaya çıkan, tümü bazı belirsizliklere sahip olan mevcut q tane faz bağıntısından (q>>p) p tane fazın nasıl bulunacağı şeklinde tanımlanmıştır. Süreç, birkaç farklı basamaktan oluşur: 1. başlangıç yansımalarının seçimi, 2. faz bağıntıları aracılığıyla faz hesabı, 3. fiziksel olarak önemli faz takımının seçimi, 4. yapının haritasının çizilmesi.

Bu sürecin üstesinden gelmenin birkaç farklı yolu vardır (Gilmore, 1982). Bu yollardan birisi SIMPEL program sistemi-

nin temelini oluşturan sembolik toplama yöntemidir.

Sembolik toplama yönteminde, başlangıçta birkaç faz (≤ 3) orijini saptamak için seçilir ve sonra (4.7) ifadesiyle verilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar türetilir. Genel olarak bu şekilde bütün fazları bulmak mümkün değildir ve bunun için uygun yansımaların fazları bilinmeyenler (semboller) olarak seçilirler. Tekrar (4.7) bağıntılarını kullanarak yeni fazlar, orijini saptamaya yarayan fazlar ve semboller cinsinden türetilirler. Bu süreç, orijin tanımı ve bilinmeyenler için iyi bir seçim yapılana değin devam eder. Sonra; semboller için, doğru faz takımlarının bulunması halinde sınır değeri alan ifadeler olan FOM'lar (Figures Of Merit) aracılığıyla başlangıç sayısal değerleri bulunur.

$$\tan \phi_H \approx \frac{\sum_K E_3 \sin(\phi_K + \phi_{H-K})}{\sum_K E_3 \cos(\phi_K + \phi_{H-K})} \quad (4.16)$$

Sonunda, fazların sayısal değerleri için, tanjant formülü kullanılarak yapılan arıtım, elektron yoğunluğu hesabıyla sona erer. Burada tanımlanan süreç, aşağıda özetlenmiş olup, genel olarak sembolik toplama yöntemi olarak bilinir. Sembollerin kullanılması ilkönce Gillis tarafından teklif edilmiştir (Gillis, 1948). Sembolik-toplama yöntemi,

1. Faz bağıntılarının hesabı
2. Fazların başlangıç takımının belirlenmesi
3. Sembolik faz yayılımı
4. FOM'lar aracılığıyla bilinmeyenlerin belirlenmesi
5. Faz yayılımı ve arıtım
6. (4.7) bağıntısıyla elektron yoğunluğu hesabı

basamaklarından oluşur.

Karle ve Karle, ayrıntılı olarak bu yöntemin gücünü araştırmışlardır (Karle and Karle, 1966) ve aynı zamanda ilk simetri merkezine sahip olmayan yapıları çözmeyi başarmışlardır.

Bilgisayarların gelişmesi simetri merkezine sahip yapılar

(Beurskens, 1965; Germain and Woolfson, 1968; Schenk, 1969; Ahmed, 1970a; Dewar, 1970; Stewart, 1970) ve simetri merkezine sahip olmayan birkaç yapı (Dewar, 1970; Overbeek and Schenk, 1978) için pekçok otomatik sürecin bulunmasına yol açmıştır.

Fazları bulma probleminde, başlangıç takımının bütün bilinmeyenlerine çeşitli sayısal değerler verilir ($\pm\pi/2$, $\pm3\pi/2$ gibi).

Bu, aynı başlangıç takımı için pekçok sayısal başlangıç noktasının bulunduğunu gösterir. Bunların herbirisi (4.16) bağıntısını kullanarak arıtılıp, yaygınlaştırılır ve FOM aracılığıyla doğru faz takımı seçilmeye çalışılır. Bu yöntem çoklu-çözüm-tanjant-arıtımı denir ve şimdiye değin çoğu yapılar bu şekilde çözülmüşlerdir. Bu türden en yaygın olarak kullanılan süreç MULTAN bilgisayar paketidir (Germain and Woolfson, 1968).

Diğer yöntem SIR-sisteminde kullanılır (Giacovazzo, 1982). Burada başlangıç takımı sadece bilinen sayısal değere sahip fazlardan oluşacak şekilde dikkatle seçilir. Bu, sembolik toplama yöntemindeki 3 ve 4 basamaklarının kullanılmadığını ve 5. basamağın sadece tek başlangıç noktası için yapıldığını gösterir. Uygun başlangıç takımını elde etmek için SIR paketinde yarıdeğişmezler yaygın olarak kullanılırlar.

4.2.1. Direkt yöntemlerde simetrinin etkisi

İlke olarak bir direkt yöntem uygulaması doğrudan doğruya yapının çözümünü verir. Pratikte, sadece birkaç yapı çözülemiştir. Bunun; uzay grubu simetrisi, yapının büyüklüğü ve atom konumlarındaki özel vasıflar gibi çeşitli nedenleri olabilir. $\phi_H = 0$ olan basit faz takımları triplet faz bağıntılarını tam olarak sağlar. Elverişsiz durumlarda ise faz problemi hiçbir zaman çözümlenmeyebilir. Ancak, pekçok durumda uzay grubu simetrisinin fazlara sınırlamalar getirmesi problemin çözümüne yardımcı olmaktadır.

Örneğin, $P2_1/c$ uzay grubunda faz sınırlamaları, $k+l=2n$ için $\phi_{hkl}=0$ veya π , $\phi_{hkl}=\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}=\phi_{h\bar{k}l}=\phi_{\bar{h}kl}$ ve $k+l=2n+1$ için $\phi_{hkl}=\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}=\pi+\phi_{h\bar{k}l}$ 'dir. Bu sınırlamaların kaynağı uzay grubu simetrisidir ve yukarıda zikredilen son koşul, $\phi_H=0$ faz takımlarının triplet (4.7) bağıntısının çözümü olmadığını gösterir. Pratikte, bu uzay grubunda, triplet bağıntısının verdiği en tutarlı çözüm genellikle yapının yaklaşık bir görüntüsünü verir. Ama hiçbir simetri sınırlamasının bulunmadığı $P1$ uzay grubunda da (4.7) triplet bağıntıları sembolik toplama faz sürecini sonuçlandırmaya yetecek kadar güvenilir niteliktedir. Böylece orijini tanımlayan iyi bir başlangıç takımı ve sembolik fazları kullanarak, diğer çözümler arasında basit ve doğru çözümün herikisini de içeren bir faz takımı oluşturulabilir, Triplet bağıntısı basit çözümleri doğru çözüm olarak gösterme eğiliminde olduğundan, bu bağıntılara dayandırılan FOM doğru çözümü bulamıyabilir ve bunun için başka FOM'lar kullanılmak zorundadır. Üzerinde durulması gereken bir diğer problem de simetri merkezi olmayan uzay gruplarında ki fazların arıtımıdır. Örnek olarak, $P2_1$ uzay grubunu dikkate alalım, bu uzay grubunda orijin iki dönerli vida ekseninin herhangi bir noktasında bulunabilir. Bu, bir yerine sonsuz sayıda doğru faz takımının varlığını ortaya koyar. Söz konusu faz takımları,

$$\phi_{hkl} = a \times k + \phi_{hkl} \quad (4,17)$$

ifadesiyle bağlıdırlar. Hatalı bir triplet bağıntıdan türetilen ϕ_H , genel olarak yanlış olacaktır. Bu yanlış ϕ_H fazı yapının enantiomorph'una veya bir diğer orijine göre doğru olarak yorumlanabilir. Sonuç olarak faz probleminin çözümleri, genellikle heriki enantiomorph'da farklı orijinlere göre birkaç kısmi yapı içerir. Bu yüzden, $P2_1$ gibi uzay gruplarında triplet bağıntı veya tanjant formülünün uygulanması genelde araştırmacıyı simetri merkezine sahip fazlara götürür; halbuki, orijinin sabit olduğu $P2_12_12_1$ deki benzer arıtım; kararlı, simetri merkezi olmayan fazlara yol açar (Schenk, 1982).

Özet olarak bazı kurallar sıralanabilir (Schenk, 1972). Simetri merkezine sahip uzay grupları ikiye ayrılır: a) triplet (4,7) ifadesiyle uyuşum içerisindeki çözümün $\phi_H=0$ olduğu simorfik (P1 uzay grubu gibi öteleme simetrisinin olmadığı) uzay grupları ve b) en tutarlı çözümün genellikle doğru olduğu diğer uzay grupları (örneğin $P2_1/c$) simetri merkezinin bulunmadığı uzay grupları ise üçe ayrılırlar: c) olasılık dağılımının $\phi_H=0$ çözümünü verdiği P1 gibi simorfik uzay grupları; d) faz bulma sürecinin genellikle simetri merkezli bir faz ile sonuçlandığı sonsuz sayıdaki olası orijine sahip kutupsal uzay grupları (örneğin $P2_1$) ve e) $P2_12_12_1$ gibi diğer uzay grupları bu uzay gruplarında orijin belirli sayıdaki konumlara sınırlandırılmışlardır ve bu orijinler için olasılık dağılım ilişkisi doğru fazları verir.

Faz saptama sürecindeki quartet faz bağıntılarının

$$\phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_{-H-K-L} = P \quad (4.18)$$

ve quintet faz bağıntılarının:

$$\phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_M + \phi_{-H-K-L-M} = Q \quad (4.19)$$

özellikle 2. ve 4. basamaklarda pekçok uygulamaları vardır. Burada sözkonusu uygulamalardan birkaçına değinmek yararlıdır.

İyi bir başlangıç takımının veya en iyi başlangıç takımının seçimi (basamak 2) başarılı bir faz belirleme süreci için temel oluşturur. Quartetler, bu problemi çözmek için verimli olarak kullanılabilirler. Çünkü en kuvvetli ve güvenilir olarak saptanan quartetlerin pekçoğu 30-50 arasında en kuvvetli $|E|$ -değerlerinin fazlarıyla ilişkilidir (Schenk, 1973). Oysa ki en kuvvetli triplet bağıntıları genellikle 200-300 arasında büyük $|E|$ -değerli grupta bulunurlar. SIMPEL program sisteminde en kuvvetli yansımaların 30-60 arasındaki quartet ve tripletinin karmaşık kullanımına dayanan bir süreç benimsenmiştir ve bu genel olarak iyi bir başlangıç takımıdır.

Daha önceden gösterildiği gibi, P1 uzay grubunda triplet ba-

ğıntısıyla en uyumlu çözüm basit fazlar takımına karşılık gelir. Sembolik toplama sürecinin 3. basamağında oluşturulan faz probleminin diğer çözümleri arasında doğru fazların takımı bulunabilir ama, şüphesiz ki bu takım, yalnız 4. basamaktaki uygun FOM'u kullanarak bulunacaktır. Son yıllarda çok değerli oldukları kanıtlanan FOM'lar $p \approx \pi$ ile (4.20) negatif quartetleri, $K=H$ ile özel quartetler v.b. π 'ye eşit olan faz bağıntılarına dayanırlar. $P\bar{1}$ uzay grubuna uygulandıkları zaman bu FOM'lar $P2_1/c$ uzay grubundaki triplet uyuşumunu kullanarak ulaşıldığı kadar büyük, başarılı faz tayinlerinin yapılmasını mümkün kılar. Bu türden ilk FOM HKC idi (Schenk and De Jong, 1973) ve $p \approx \pi$ ile (4.20) quartetlerine dayanan Negatif Quartet Criterion (NQC), (Schenk, 1974) ile izlenen özel quartetlere dayanıyordu. Son olarak pozitif quartet bağıntıya dayanan bir FOM geliştirilmiştir. Simorfik uzay grubundaki basit çözüm, Σ_2 -tutarlılığı gibi en büyük olasılıkla doğru olan bu FOM'la belirtilmişti. Pozitif quartet şartının Σ_2 -tutarlılık FOM'undan daha güvenilir olduğu görülmektedir.

Kutupsal uzay gruplarında (örneğin $P2_1$) triplet tutarlılığı simetri merkezine sahip fazları oluşturmaya yöneliktir. Bu nedenle, bu uzay gruplarında çok güvenilir bir FOM yoktur. Üçüncü basamaktan elde edilen sembolik fazlar doğru olabilir ancak, yapıyı bulmak için, bir enantiomorph özel FOM'u kullanmak gereklidir. Quintet faz toplamları için güvenilir bir şekilde $|q| = \pi/2$ değerinin elde edilebileceği ispatlanmıştır (Van der Putten and Schenk, 1977). Aynı şekilde quartet faz toplamları için de $|p| = \pi/2$ olduğu gösterilebilmektedir (Hauptman, 1975). Bu tahminlere dayanan iki enantiomorph özel FOM geliştirilmiştir (Van der Putten and Schenk, 1979):

$$ENQUAC = \sum_i w_i |\phi_{H_i} + \phi_{K_i} + \phi_{L_i} + \phi_{-H_i-K_i-L_i} + S_i |P_i| | \quad (4.20)$$

ve

$$ENQUIC = \sum_i w_i |\phi_{H_i} + \phi_{K_i} + \phi_{L_i} + \phi_{M_i} + \phi_{-H_i-L_i-K_i-M_i} + S_i |q_i| | \quad (4.21)$$

ENQUAC-değerini hesaplamak için, bütün fazlar yerlerine konulmuş ve S_i işaretleri herbir terim için

$$\phi_{H_i} + \phi_{K_i} + \phi_{L_i} + \phi_{-H_i-K_i-L_i} + S_i |P_i| \approx 0$$

koşulunu sağlayacak şekilde seçilmişlerdir. Pratikte $|P|$ hataları rastgele hatalar olduğu sürece, FOM enantiomorph özel bir FOM'dur ve ENQUAC'ın en küçük değerinin yaklaşık olarak doğru fazlar takımına karşılık gelmesi beklenebilir. Simetri merkezine sahip fazların herhangi bir takımı çok daha büyük ENQUAC değerlerinesahip olacaktır. Benzeri nedenler ve sonuçlar ENQUIC FOM'u için de geçerlidir.

Faz saptama sürecinin 5. basamağında kullanmak için enantiomorph korunan arıtım süreçleri, sırasıyla (4.20) bağıntısıyla verilen quartetler ve (4.21) bağıntısıyla verilen quintetler için tahmin edilen $|p|$ ve $|q|$ değerlerini kullanarak geliştirilmişlerdir. Örneğin; quartetler için değiştirilmiş tangent formülü (Van der Putten and Schenk, 1979):

$$\tan \phi \approx \frac{\sum_K \sum_L E_4 \sin(\phi_K + \phi_L + \phi_{H-K-L} + S |p|)}{\sum_K \sum_L E_4 \cos(\phi_K + \phi_L + \phi_{H-K-L} + S |p|)} \quad (4.22)$$

ile verilmiştir, burada $S, -\phi_H + \phi_K + \phi_L + \phi_{H-K-L} + S |p| \approx 0$ olacak şekilde seçilmiştir. Bu arıtım enantiomorph'u koruyacak ve ϕ_H fazlarına yalnız rastgele hatalar getirecektir. En kuvvetli süreç, (4.22) bağıntısına benzer şekilde tripletler, quartetler ve quintetlerin kullanımını birleştirir. Daha yüksek mertebeden faz bağıntılarının diğer uygulamaları, daha düşük mertebeli faz bağıntılarının tahmininde, kullanılmalarıdır. Bu, şimdiye kadar sözünü ettiğimiz rutin faz tayini için yapılan birkaç uygulamayla teorik direkt yöntemlerde çok geniş bir konudur. Özellikle, SIR sisteminde bir-ve iki-faz yarıdeğişmezi yaygın olarak kullanılırlar (Busetta et al., 1980; Cascarano et al., 1982). SIMPEL'de de tek faz yarıdeğişmezlerine dayalı

nan FOM: Σ_1 bağıntısıdır. Bu en basit faz bağıntısı P1 uzay grubundaki $|E_H|$ ve $|E_{2H}|$ ile $2H$ 'nin fazı arasında ilişki kurar: heriki $|E|$ değeri büyükse, ϕ_{2H} fazı en büyük olasılıkla sıfırdır; bu, Σ_1 bağıntısıdır. Daha yüksek simetrikli uzay gruplarındaki Σ_1 bağıntıları (Hauptman and Karle, 1953) çok güvenilir olabilirler. Bazı yazarlar başlangıç takımı sürecinde Σ_1 bağıntılarının kullanılmasını tavsiye ederler (Giacovazzo, 1982).

Quartetlerin tamamen farklı bir uygulamasıda, gözlenmemiş yansımaların yapı faktörü genliklerinin tahmin edilmesinde kullanılmasıdır. Bu yaklaşım, şu gözleme dayanır: $|E_H|, |E_K|, |E_L|, |E_{-H-K-L}|, |E_{H+K}|$ ve $|E_{H+L}|$ büyük ise kural olarak $|E_{K+L}|$ de büyüktür. Bu terimlerin ilk dördü büyük ancak $|E_{H+K}|$ ve $|E_{H+L}|$ küçük ise genelde $|E_{K+L}|$ 'de küçüktür.

Bu gözlemleri başlangıç noktası olarak dikkate alan bir teori geliştirilmiştir (Van der Putten et al., 1982). Bu başarılı süreç, yapı saptamadaki rezolüsyonun artmış olduğunu ortaya koymaz, bu ancak daha çok veri toplayarak başarılabilir. Aslında sürecin önemi, kabaca faz saptamayı bazan kolaylaştıran bilginin yeniden düzenlenmesinin gerçekleştirilmesine dayanır.

4.3. Çokluçözüm Yaklaşımı: FOM'lar (Figures of Merit)

FOM'larda negatif quartetlerin kullanımı dışındaki durumlarda, basit triplet faz değişmezinden başka değişmez kullanıldığı görülmez. MULTAN'da kullanılan Σ_1^- bağıntılarının dışında da yarıdeğişmezler pek kullanılmamaktadırlar.

MULTAN ve SHELX'de kullanılan "sayısal çokluçözüm yaklaşımı", direkt yöntemlerin pratik uygulamalarına sahiptir. Programcının başarı şansını artırabilmek için programa nasıl girebileceği ve yöntemin zamanla ne şekilde gelişerek programı hızlandırabileceği önemli sayılabilir. Bir program sadece; iyi bir şekilde yazılmışsa, kullanımı kolaysa, bütün uzay grupları için geçerliyse, farklı bilgisayarlara kolaylıkla uyarlanabiliyorsa ve en azından orta düzeyde verimliyse genel

olarak kullanılır. Belki, Patterson araştırması, tüm bu gereksinimleri karşılayabilseydi daha geniş ölçüde kullanılabilirdi. Ama diğer önemli olan faktör: programın yapıları çözebilmesidir!

İlk bakışta pratik yapı tayininde çok az kullanılmasına karşın, çeşitli yüksek mertebe değişmez ve yarıdeğişmezlerinin daha iyi tahminlerini türetmekle ilgilenen direkt yöntemler teorisi konusunda yazılmış makalelerin sayısı şaşırtıcı derecede fazladır. Bu değişmezler, uygun triplet (ve belki negatif quartet) faz değişmezlerini birleştirerek türetilebilirler. Sayısal çokluçözüm yönteminde, faz tayini esas olarak Karle ve Hauptman'ın tanjant formülünün kullanılmasıyla yapılır:

$$\phi_h = \left\{ \sum_k E_k E_{h-k} \right\} \quad (4.23)$$

burada toplama fazları bilinen k ve $h-k$ yansımalarının tümü üzerindendir. Bu toplamaya gelen herbir katkı (tripletler) genel olarak,

$$K_{hk} = 2Q_{hk} |E_h - E_k E_{h-k}| \quad (4.24)$$

ağırlıklarıyla ayrı ayrı saklanır. Burada Q_{hk} , özdeş atomlardan oluşan yapılarda örgü noktasındaki atom sayısının kareköküdür. Daha büyük α_h değerleri, daha güvenilir ϕ_h fazlarına karşılık geldikleri için α_h ,

$$\alpha_h = \left| \sum_k K_{hk} \cos(\phi_k + \phi_{h-k} - \phi_h) \right| \quad (4.25)$$

şeklinde tanımlanmıştır.

Direkt yöntemleri kullanan pekçok bilgisayar programından son derece üstün olan ve direkt yöntemleri en genel şekliyle kullanan MULTAN bilgisayar programı M.M. Woolfson, P. Main ve G. Germain tarafından geliştirilmiştir. SHELXTL'deki negatif quartet FOM'ların, SHELX-76'daki simetri merkezli yordamda

ilk FOM'ların ve SHELXTL'de SOLV yordamının kullanılması gibi önemli farklılıklar olmasına karşın SHELX'in gelişimi MULTAN yaklaşımından kuvvetli bir şekilde etkilenmiştir. SHELXTL mini bilgisayar uyarlaması da RANT seçeneğinde "gelişigüzel başlayan çokluçözüm yöntemini" içerir .

4.3.1. Başlangıç kümesi

MULTAN yaklaşımında program, orijini tanımlamak için sabit fazlı üç yansıma içeren bir "başlangıç kümesi" seçer. Büyük bir olasılıkla fazlardan birisi enantiomorph'u tanımlarken, diğer "bilinen fazlar" (Σ_1 bağıntısından) ve birkaç "çokluçözüm fazları", farklı faz permütasyonlarını oluşturmak için kullanılırlar. SHELXTL ve MULTAN'da bu faz permütasyonları için faz uzayını etkin bir şekilde kaplayan "sihirli tamsayı" sıralanması kullanılabilmektedir (Main, 1977). Sihirli tamsayılar (magic integer), enantiomorph'u belirlemek için SHELXTL'de de kullanılmışlardır. Başlangıç kümesi genel olarak 4-10 yansıma içerir. Bunlar, bütün parite gruplarında faz bilgisinin verimli olarak yayılımını sağlamak amacıyla seçilmişlerdir. Genellikle başlangıç kümesi bir yakınsama haritası (Convergence map) yardımıyla tanımlanmıştır. Ama bazen başlangıç kümesine bir veya iki negatif quarteti yerleştirmenin veya başlangıç kümesinin en kuvvetli negatif quartetlerdeki mevcut yansımaları içermesinin çok etkili olduğu da saptanmıştır (Silverton et al., 1978).

4.3.1.a. yakınsama haritası

Yakınsama süreci, belirli bir eşikten daha büyük olan tüm E-büyüklikleri ve onların fazlarını bağlayan tüm tripletler ile işe başlayarak, "en az ilişkili" yansımaları ihmal eder. Buradaki zayıf yansımaların en küçük α_{est} değerleri,

$$\alpha_{est} = \sum_k K_{hk} \langle \cos(\phi_k + \phi_{h-k} - \phi_h) \rangle \quad (4.26)$$

ile verilmiştir. Germain (4,26) denklemindeki kosinüslü ifadeyi

$$\langle \text{Cos} \rangle = .5658 K_{hk} - .1304 K_{hk}^2 + .0106 K_{hk}^3 \quad (4,27)$$

olarak vermiştir (Germain et al., 1970). Bu hesaplamayı yaparken orijini saptamaya yarayan yansımaları dikkate almıştır. Orijini saptamaya yarayan yansımalar ile en son ihmal edilen yansımaların genel olarak etkin bir başlangıç kümesi oluşturdıkları belirlenmiştir. Yakınsama haritası, triplet bağıntıların kuvvetlice bağlantılı olan bir kümesi üzerine dikkatleri toplananın bir şekli olarak görülebilir. Bu ise daha yüksek mertebeli değişmezlerin yakınında büyük E-değerine sahip olan daha yüksek mertebeden değişmezlerin (örneğin quartetler) bir takımını bulmaya özdeştir. Böylece; faz tayininin büyük önem taşıyan başlangıç basamaklarında kullanılan faz bağıntıları, umulandan çok daha güvenilir olma eğilimindedirler. Yakınsama haritasının incelenmesi, söz konusu problemin özelliklerini belirleme ve enantiomorph'u tanımlama olanağı sağlamaktadır.

Yapı yaklaşık-simetri (pseudosymmetry) gösterirse (örneğin: asimetric birimde yaklaşık olarak bağlantılı iki molekül veya daha yüksek simetrik bir uzay grubu ile tutarlı konumlara yakın olan ağır atomlar v.b.) yüksek E-değerleri, özel parite gruplarında yoğunlaşabilirler. Yakınsama haritası bu yoğunlaşma etkisini vurgulamak eğiliminde olduğundan bütün fazları saptamak için yakınsama haritasının temel olarak kullanılması gerekmez. Simetri merkezli yapılar genel olarak simetri merkezli olmayanlardan daha etkin şekilde çözülebildikleri için, ilkönce simetri merkezi olmayan yapının simetri merkezli projeksiyonunu çözümlmek anlamlı olabilir. Ama, "simetri merkezli projeksiyona" karşılık gelen kuvvetli yansımaları bulmanın güç olduğu pek çok durum vardır. Böyle durumlarda MULTAN ve SHELX 'çoklu-yanlış-çözüm' yöntemleri haline gelirler. Bunun önüne geçmek için; başlangıç kümesinin boyutunun biraz artırılması denenir, ancak bu yapıyı çöz-

mek için yine de yeterli olmayabilir. Bu durumda, E-değerlerinin modifikasyonu denenir. Bunun için en tanınmış yöntemler: tahmini sıcaklık faktörlerinin, normalizasyon süreci sırasında yararlanılan yapı hakkındaki kısmi bilginin kullanılmasını hatta en kuvvetli E-değerlerinin ihmal edilmesini içerirler.

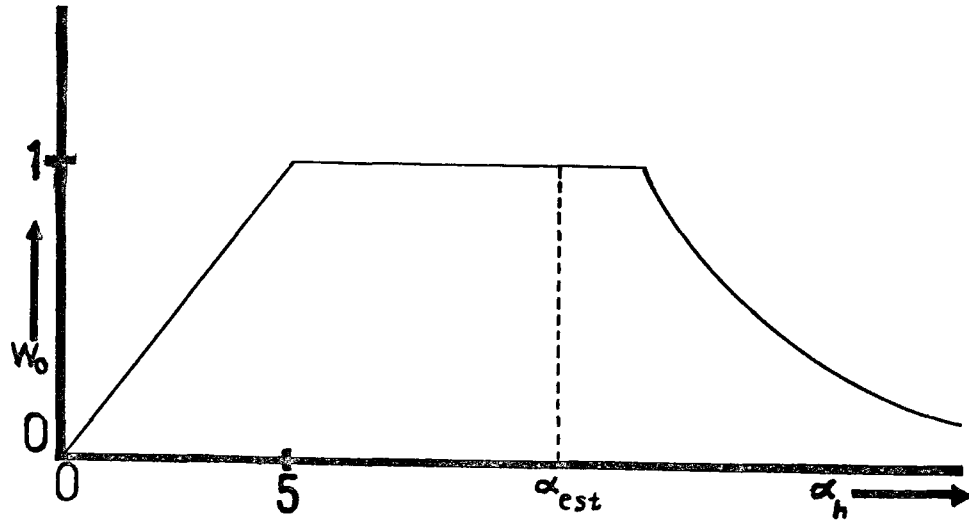
E-değerlerinin nasıl değiştirildiği, oldukça önemsizdir, önemli olan; yakınsama haritasını ve başlangıç kümesini tamamen değiştirmek ve böylece yapıyı çözebilmek şansını sağlamaktır.

4.3.1.b. fazların bulunması ve arıtımı

Sayısal çokluçözüm yönteminde, tanjant formülü genellikle fazların bulunması ve arıtımı için aynı anda kullanılır. MULTAN da yakınsama haritasından bulunan fazlar birkaç çevrimde arıtılırlar. Ağırlıklı tanjant formülü kullanılarak en geçerli faz bulunur. Bulunan faza,

$$w_o = (0.2 \alpha_h, 1.0, (\alpha_{est} + 5)/\alpha_h) \quad (4.28)$$

ifadesinin minimum olduğu değer ağırlık olarak verilir, w_o 'ın α_h ile değişimi (Şekil 4,9)'da gösterilmiştir.



Şekil 4,9. w_o ağırlık fonksiyonunun α_h ile değişimi.

w_o ile $\alpha_h(0,2)$ arasındaki orantı sabiti empiriktir ve bu değer pekçok yapı için iyi bir şekilde işlemektedir. α_h beklenen değerini aşınca, ağırlık azalır. Bu durum, α_h 'ın istatistiksel olarak beklenen değeriyle daha uyumlu olmasını sağlar. Sonuç olarak, daha kusursuz, fazla sayıda faza ulaşılır. Yeterince faz belirlemeden önce çok fazla miktarda faz arıtımının yapılmaması önemlidir. Bu sürecin kutupsal olmayan uzay gruplarında (örneğin; $P2_1/c, P2_1^2 2_1^2$) iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Ancak kutupsal uzay gruplarında (örneğin; $P2_1, C2, Pna2_1$); arıtımın, muhtemelen, yapının bir çift görünüşüne karşılık gelen simetri merkezli hatalı bir çözümle sonuçlanacağı bir tehlike söz konusudur (Schenk, 1983). Bu tehlikeye rağmen, MULTAN ve SHELXTL kutupsal uzay gruplarındaki pekçok yapıyı çözer. Bu başarının birinci nedeni: programlama mantığında aranabilir. Program, sadece yapıyı çözmeye yetecek kadar fazı arıtır ancak aşırı derecede faz arıtımı yapıyı çözebilme şansını ortadan kaldırır. İkinci neden ise Hull-Irwin (1978) ağırlıklarının

$$w = w_o f(\alpha_h / \alpha_{est}) \quad (4.29)$$

kullanılmasında aranabilir. Burada, f fonksiyonu $\alpha_h < \alpha_{est}$ için 1.0'e eşit ama, $\alpha_h > \alpha_{est}$ için azalan bir fonksiyondur. Tanjant formülünün 'enantiomorph-korunan' varyantlarının bir kaçış Sheldrick tarafından denenerek; onların hiçbirinin Hull-Irwin şemasından daha etkili olmadıkları, çoğunun daha yavaş olmak ve belirli tür uzay gruplarına sınırlandırılmak gibi dezavantajlara sahip oldukları bulunmuştur.

4.3.2. FOM'lar (Figures of Merit)

Sayısal çoklu çözüm yöntemi bağıl olarak fazla miktarda faz kümesi oluşturur. Sonra 'en iyi' çözümler için E-Fourier'leri hesaplanır. Sayısal çoklu çözüm programlarında kullanılan FOM'lar,

$$M(abs) = \sum_h \alpha_h / \sum_h \alpha_{est} \quad (4,30)$$

ifadesini içerirler. Bu FOM 'doğru' çözüm için bire yakındır, ancak, pratikte özellikle kutupsal uzay gruplarında yeterli rezolusyona sahip değildir. Bilhassa, kutupsal uzay gruplarındaki simetri merkezli hatalı çözümlerin genel olarak birden daha büyük değerler verdiği bulunmuştur.

Tanjant toplamının beklenildiği kadar tutarlı olup olmadığının daha duyarlı bir kontrolü ise

$$R_\alpha = \sum_h (\alpha_h - \alpha_{est})^2 / \sum_h (\alpha_{est})^2 \quad (4,31)$$

ifadesiyle verilmiştir. R_α 'nın 0,1'den daha büyük olan bir değeri hatalı bir çözümü ortaya koyarken daha küçük bir değerin simorfik uzay grubunda hatalı bir çözüm ile ortaya çıkabileceği saptanmıştır. Hull-Irwin ağırlıkları ise R_α 'yı bir minimuma götürürler.

FOM'lar faz geliştirme sürecinin bir ara basamağında hesaplanmışlarsa iki ayrı R_α tanımlanabilir;

$R_\alpha(1)$ 'de; h, k ve $h-k$ yansımalarının tümü arıtılmış kümeye bağlıdır, $R_\alpha(2)$ 'de; k ve $h-k$ arıtılmış kümeden iken h henüz belirlenmemiş en büyük E-değerleri üzerindedir.

Faz arıtımı sürecinden bağımsız olan bu bilginin kullanılması, R_α 'nın gücünü oldukça artırmıştır. Çoğu MULTAN uyarlamalarında kullanılmış olan R(Karle) FOM'u,

$$R(Karle) = \sum_h |E_h| - g \left| \sum_k E_k E_{h-k} \right| / \sum_h |E_h| \quad (4,32)$$

formundadır burada $g = \sum_h |E_h| / \sum_h \sum_k E_h E_{h-k}$ 'dir.

MULTAN'da kullanılan R(Karle) FOM'u SHELX'de kullanılan R_α FOM'unun yaptığı işi yapar, ancak, özellikle toplamaya giren terimlerin sayısı az iken R(Karle) FOM'unun R_α kadar etkin olmadığı saptanmıştır.

Simorfik uzay gruplarında, diğer uzay gruplarında belirli yansıma sınıflarının bulunmamasıyla belirlenmiş olan, öteleme simetri elemanları yoktur. Böylece, özellikle simorfik uzay gruplarında yararlı olacağı saptanan bir FOM'un zayıf yansımaları kullanarak bulunabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla genel olarak kullanılan ilk FOM:

$$\psi(0) = \frac{\sum_h \left| \sum_k E_h E_{h-k} \right|}{\sum_h \left(\sum_k \left| E_k E_{h-k} \right|^2 \right)^{1/2}} \quad (4.33)$$

formundaydı. Burada h yansımaları çok zayıf veya yoktur. k ve $h-k$ yansımaları ise fazları arıtılan kuvvetli E değerleridir. $\psi(0)$ doğru çözüm için bire yakın ve hatalı faz kümeleri için daha büyüktür. H. Schenk ve C. Gilmore tarafından yapılan testler zayıf yansımaları kullanmanın daha etkin bir şeklinin NQEST FOM'u formunda olduğunu göstermiştir (De Titta et al., 1975).

$$NQEST = \frac{\sum_h \left| E_h E_k E_\ell E_m \right| \cos(\phi_h + \phi_k + \phi_\ell + \phi_m)}{\sum_h \left| E_h E_k E_\ell E_m \right|} \quad (4.34)$$

(4,34) ifadesi $h+k+\ell+m=0$, E_h , E_k , E_ℓ ve E_m 'nin tümünün büyük ve E_{h+k} , $E_{h+\ell}$ ile E_{h+m} çapraz terimlerinin tümünün küçük olduğu seçkin "negatif quartetlere" dayanır. Doğru çözüm, en negatif NQEST (teorik minimumu-1) değerine sahip olan çözümdür. Yapılan denemelerde NQEST'in doğru çözümü saptadığı gözlenmiştir.

$$CFOM = R_\alpha + g \cdot NQEST \quad (4.35)$$

formundaki birleştirilmiş FOM'un daha iyi olduğu görülmüştür, burada $g \approx 0.3$ 'dür. Uygun bir şiddet toplama tekniği kullanıldığı zaman, NQEST'in daha etkin olduğu pek sık gözlenmemiştir. Temel ilke bütün yansımaları ölçmekle birlikte, zayıf olan yansımaları gerçekten zayıf olduklarını saptayabilecek kadar uzun süre ölçmektir. Sonuç olarak; sözkonusu yansımalar çok büyük $\sigma(E)$ değerlerine sahiptirler bu ise yansımaların önemini, NQEST veya $\psi(0)$ 'da kullanılmaları açısından, oldukça azaltır. Bu yüzden CAD-4 difraktometrelerinde; yansıma şiddetini

saptayan, prescan belirli bir değerin altında ise zayıf yansımaların atlandığı bir kontrol programı vardır,

Benzeri problem, kuvvetli bir yansımanın, demet durdurucunun arkasında olması halinde zayıf olarak kaydedilmesiyle ortaya çıkar. Bu durumda, kaçtane hatalı negatif quartetin çapraz terimler şeklinde hatalı E-değerleriyle ortaya çıkacağı ilginçtir. Böylece R_α 'ya göre NQEST'e ne kadarlık bir ağırlık verileceği dikkate alınırken, uzay grubu simorfikse NQEST'e daha fazla ağırlık vermek kadar şiddet toplama tekniğini de hesaba katmak gerekir,

Özdeş faz kümelerini (orijin ve enantiomorph değişse bile) saptamak için bir "benzerlik testi" gerekebilir, böylece aynı E-Fourier'leri tekrarlanmamış olur. SHELXTL'deki benzerlik testi, orijin seçiminden bağımsız olduğu için, herbir negatif quartetteki dört faz açısının toplamına dayanır.

4.3.3. Daha büyük başlangıç kümeleri: sihirli tamsayı yaklaşımı

Sihirli tamsayılar kavramı White ve Woolfson (1975) tarafından bulunmuş ve Main (1977) tarafından kullanılmıştır. $m_1, m_2, \dots, m_n$ ile gösterilmiş n tamsayılar dizisi için n tane faz ,

$$\phi_i = m_i x \pmod{2\pi} \quad (4.36)$$

denklemleriyle belirlenmiştir. Bu denklemler $0^\circ-360^\circ$ aralığındaki bir x-değeri için doğru faz takımlarına ulaşırlar. Bir ya da daha çok x-değişkeni cinsinden pekçok fazı gösterebilme yeteneği farklı bir şekilde kullanılabilir. Tanjant formülünün tutarlılığı,

$$M = \sum_h w_{hk} \cos(\phi_k + \phi_{h-k} - \phi_h) \quad (4.37)$$

fonksiyonu cinsinden ifade edilebilir, burada w_{hk} uygun bir

ağırlıktır (örneğin K_{hk} 'ya özdeştir) ve üç faz açısının tümü de x 'in lineer fonksiyonlarıdır. x için elde edilen en iyi çözümlerin büyük M değerlerine sahip oldukları saptanmıştır. M , x 'e Fourier sentezinin uygulanmasıyla bulunabilir. Birkaç tane x varsa Fourier sentezi çok boyutludur. Bu süreç oluşturulabilecek büyük (30-80 faz içeren) başlangıç kümelere olanak tanır,

MULTAN'ın MAGEX varyantının temelini oluşturan yukarıdaki sihirli tamsayı algoritması muhtemelen orta-büyüklikteki simetri merkezi olmayan yapıları çözmek için kullanılan en etkin yoldur. Sihirli tamsayı gösterimindeki fazların bulunması yaklaşımı, belki faz bağıntılarındaki hatalar nedeniyle, umulduğundan daha az önem taşıyabilir. Bunun için, son tanjant arıtım çevrimi dışında, sihirli tamsayılardan saptanmış fazların daha fazla arıtılmaması tavsiye edilmiştir. Ancak, yöntem simetri merkezli yapılar ile simetri merkezi olmayan yapıların simetri merkezli projeksiyonlarına hemen uygulanamamaktadır ve programlama yöntemi açık olarak burada anlatılanlardan daha da karmaşıktır. Sihirli tamsayılar sürecinde ortaya çıkan ve sonra ağırlıklı tanjant formülüne giriş olarak verilen büyük faz takımları gelişigüzellikten pek uzak değildir. Bu ise doğal olarak büyük rastgele başlangıç kümelerinin bulunduğu sayısal çoklu çözüm tekniklerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu tür yöntemler, yaklaşık-simetri problemlerinden pek fazla etkilenmeyen, çok yavaş ancak oldukça emin olan yöntemlerdir.

4.4. SHELX-84 Yaklaşımı

"SHELX-84 Crystal Structure Solution" bilgisayar programı, George Sheldrick tarafından geliştirilmiştir. Program sistemindeki direkt yöntemler, çözümü güç olan yapılar için MULTAN'ın yerine kullanılabilecek düzeydedirler. Böylece alışlagelmiş sayısal çoklu çözüm yöntemi için bazı köklü değişiklikler yapılabilmektedir:

1. - Orijin ve enantiomorph tayini kavramları yoktur. Gelişigüzel başlangıç fazları, özdeş faz permütasyonlarını önlemek için iyi bir yöntem sağlarlar ve programı basitleştirme eğilimindedirler.
 2. - Yakınsama haritası ve yaklaşık tanjant arıtımı kullanılmaz.
 3. - FOM'ların, tek ve doğru bir çözümü saptayabilecek kadar güçlü oldukları kabul edilmiştir. Kısacası yöntem "çoklu-deneme tek-çözüm" tekniği olarak tanımlanmıştır. Bu, aynı zamanda programı önemli ölçüde basitleştirmektedir.
 4. - "Tek çözüm" genellikle, kısmi enantiomorph kaybının sözkonusu olduğu son E-haritasının kalitesini son derece artıran E-Fourier çevrimi sürecinin etkisi altındadır. Bunun için gereken zaman faz arıtımındakine göre azdır. Hesaplama verimliliğini artırmak için, ağırlıklı tanjant formülünün kullanılması gereklidir. Faz arıtımı sürecini olabildiğince hızlandırabilmek için algoritmaların planlanması büyük bir özenle yapılmıştır.
- SHELX-84 bütün uzay grupları için geçerlidir ve amaca ulaşmak için kullanılabilen faz bağıntılarının sayısı veya arıtılabilecek fazların sayısı üzerinde etkin bir sınırlama yoktur.

4.4.1. SHELXS-84 kristal yapı çözümü

SHELXS; direkt yöntemler, kısmi yapı açılımı ve ağır-atom Patterson yorumlamasına olanak tanır. Programın izlediği yol TREF (direkt yöntemler), TEXP (kısmi yapı açılımı), PATT (Patterson yorumu) komutlarının olup olmasına bağlıdır. Basit problemler için, programa giriş komutları sadece TITL, LATT, SYMM, SFAC, UNIT ve TREF, TEXP veya PATT ile HKLF'den oluşmaktadır.

4.4.1.a. faz tayini süreci

Program E normalizasyonunu otomatik olarak yapmaktadır. Yansımalar azalan E-değerlerine göre sınıflandırılmışlardır. Bilinen fazlar varsa (örneğin kısmi yapılar için), bunlar listenin üst kesimlerine kaydırılmışlardır. Başlangıçtaki gelişigüzel fazlar için ayrılan yansımalar (20-200 kadar yansıma), aşağıdaki yinelenen algoritmayla saptanır:

Yansıma listesi küçültülürken ilke olarak bilinen veya gelişigüzel fazlar için ayrılmış diğer iki yansımayı içeren üçlü faz değişmezi yoluyla belirlenemeyen yansımalar seçilir.

Bilinen ve gelişigüzel yansımalar ile işe başlayarak bir "faz tayini süreci" oluşturulup diske aktarılır. Bu süreç, faz tayini ve arıtımının uygun bir dizisini kodlar. Bu, yaklaşık olarak tanjant arıtımının sekiz çevrimine karşılık gelir, ancak gereken fazlar tayin edilene değin faz bağıntılarının kullanılmasını önler. Süreç bu yönüyle başlangıçta tüm yansımalara gelişigüzel fazlar ayırmaktan daha hızlıdır.

4.4.1.b. ağırlıklı tanjant arıtımı

Önemsiz ölçüde değiştirilmiş ağırlıklı tanjant formülü SHELX-84 için pekçok kez denenerek formülün gücü kanıtlanmıştır. Formülde kullanılan ağırlık:

$$w_o = (P\alpha_h, 1, 0) \quad (4.38)$$

ifadesinin minimum olduğu değerdir. Burada P, genellikle 0,4

bileceği, mevcut bellek sayısına ve arıtılacak yansıma sayısına bağlı olup, programcı tarafından belirlenebilir,

4.4.1.c. direkt yöntemlerin bilgisayar uygulamaları

En iyi E-haritasını elde etmek için çoklu gelişigüzel-başlangıç tek çözüm yöntemi E-Fourier arıtımının arkasından kullanılır,

Yöntem aynı zamanda, çözümün doğru veya yanlış olduğunun iyi bir belirteci olan bir R-indisini de verir. TREF komutu; faz permütasyonlarının sayısını, E-değerlerinin sayısını (genellikle program tarafından otomatik olarak seçilir) ve oluşturulacak çıktı sayısını ayarlar. NQAR komutu negatif quartetlerin kullanımını denetler. Yeni fazlar,

$$\phi = [\Sigma(\vec{E}_1 * \vec{E}_2) - wn * t * \Sigma(\vec{E}_3 * \vec{E}_4 * \vec{E}_5)] \quad (4.39)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanmışlardır. Burada birinci toplama triple faz bağıntıları üzerinden, ikincisi ise negatif quartetler üzerindendir. t , yaklaşık değeri $2N^{-1/4}$ olan bir sabittir (N , örgü noktası başına düşen "özdeş" atomların sayısıdır). wn , NQAR komutunca saptanan istatistiksel olarak doğru olduğu varsayılan bir yaklaşıma göre değeri $wn=1$ olan bir niceliktir. $wn=0$ ise NQUAL'lar için negatif quartetler kullanılır. Yeni FOM olan NQUAL'ın, NQEST'den daha üstün olduğu saptanmıştır:

$$NQUAL = \frac{\Sigma[\Sigma(\vec{E}_1 * \vec{E}_2) \cdot \Sigma(\vec{E}_3 * \vec{E}_4 * \vec{E}_5)]}{\Sigma[|\Sigma(\vec{E}_1 * \vec{E}_2)| * |\Sigma(\vec{E}_3 * \vec{E}_4 * \vec{E}_5)|]} \quad (4.40)$$

burada dış toplamalar arıtılmış tüm yansımalar üzerinden alınırken, iç toplamalar tripletler ve verilen bir yansımayı içeren negatif quartet bağıntıları üzerindendir. NQUAL doğru çözümler için -1'e, gelişigüzel fazlar için 0'a yakınsamaktadır. Ancak, arıtım sürecinde her iki triplet (program Hull-

Irwin ağırlıklarını kullanıp, R_α 'yı minimum yapmaya çalıştı-
ğundan) ve negatif quartet (NQUAL'ı -1'e götürür) kullanılmış
olduğu için, "en iyi" çözüm R_α ve NQUAL'ın her ikisinin de iyi
değerlerine sahip olmak zorundadır. Birleştirilmiş FOM bu ger-
çeği yansıtır:

$$CFOM = R_\alpha / (1 - wq * NQUAL)^2 \quad (4.41)$$

bu ifade sözkonusu koşulların geniş bir aralığında geçerlidir,
burada wq genellikle bire yakın bir değer almaktadır, ancak
sadece birkaç tane negatif quartet bulunduğu zaman program
tarafından indirgenir.

5. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ATOM PARAMETRELERİNİN ARITILMASI

Laboratuvarımızda mevcut G.E. XRD-700 üç çember difraktomet-
resinde ölçülen 2156 Bragg yansımasının Lorentz-polarizasyon
düzeltilmeleri B-6800 bilgisayarında NRC-2 Data Reduction prog-
ramı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristalin yapı çö-
zümü bu verilerin SHELXS-84 programında kullanılmasıyla de-
nenmiş ancak bu şiddet verileri kristal yapıyı kısmen açık-
lığa kavuşturmakla birlikte tüm çözümünü verememiştir. Bu-
nun muhtemel nedeni daha önce de belirtildiği gibi veri top-
lama sırasında SPG.5 sintilasyon sayacının arızalanması so-
nucu şiddetlerin yeniden orantılı sayaçla toplanmış olmasına
bağlanmıştır. Kullanılan MoK_α ışınlarının dalga boyu orantı-
lı sayacın verim eğrisinde birhayli dar olan plato üzerine
düşmemekte ancak daha az verimli bölgede bulunmaktadır. Bu-
nun üzerine kristalin tüm şiddet verileri Mülheim Max-Planck
Enstitüsünde tarafımdan bir kez daha toplanmıştır. Veri top-
lama anılan enstitüde mevcut olan dört adet Enraf Nonius CAD-
4 difraktometrelerinden birinde gerçekleştirilmiştir.

Enraf Nonius CAD-4 difraktometresinde toplanan 1713 bağımsız
yansımanın 81 tanesi $I < 3\sigma(I)$ koşuluna göre ihmal edilmiş ve
1632 Bragg yansımasının I ve $\sigma(I)$ değerleri üzerinde, "DATAP

Data Reduction" bilgisayar programı kullanılarak $(Lp)^{-1}$ ve soğurma düzeltmeleri yapılmıştır. Kristal yapı, "SHELXS-84 Crystal Structure Solution" bilgisayar programı (Sheldrick, 1984) kullanılarak, direkt yöntemlerle çözülmüştür. E-normalizasyonu gerçekleştirildikten sonra düşük ve yüksek 2θ - değerlerindeki yansımalar ihmal edilerek yapılan E-istatistiği kristalin simetri merkezine sahip olmadığı şeklinde önceden ulaşılan sonucun doğruluğunu kanıtlamıştır. Hesaplanan E-değerlerinden $E > 1.2$ olan 499 yansıma (Çizelge 5.1) ile işe başlayarak 188 adet büyük E değeri arasında 6373 tane tek cins triplet faz bağıntısı elde edilmiştir.

Fazlar;

$$\phi = [\Sigma(\vec{E}_1 * \vec{E}_2) - w_n * t * \Sigma(\vec{E}_3 * \vec{E}_4 * \vec{E}_5)] \quad (4.39)$$

ifadesine göre hesaplanmışlardır.

Araştırmamızın bu kesiminde negatif quartet bulunamamış ($w_n=0.00$ ve $w_q=0.0000$) ve gelişigüzel fazlar için 48 tane yansıma saptanmıştır. Ortorombik $Pna2_1$, uzay grubu için yapı değişmez ve yarıdeğişmezleri aynıdır. Gelişigüzel fazlar için saptanan 48 yansıma içinden altı tane tek-faz yarıdeğişmezi belirlenmiştir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.1. E-değerlerine karşılık gelen yansımaların sayısı.

E >	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Yansımaların sayısı	499	439	375	330	262	212	174	142	116	84

Çizelge 5.2. Tek-faz yarıdeğişmezleri.

H	K	L	E
2	6	0	2.144
2	16	0	1.944
2	12	0	2.164
6	6	0	2.169
10	6	0	1.753
8	12	0	1.765

Belirli pikler için R_α , NQUAL, M(ABS) ve CFOM değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.3), NQUAL, gelişigüzel fazlar için sifıra yakınsamaktadır. Program Hull-Irwin ağırlıklarını kullanarak R_α 'yı minimum yapmaya çalıştığı için tripletler ve negatif quartetler (doğru çözümler için NQUAL'ı -1'e götürür) arıtım sürecinde kullanılmıştır. Bu yüzden; "en iyi çözüm" R_α ve NQUAL'ın her ikisinin de en iyi değerlerine sahip olmalıdır. CFOM bu gerçeği yansıtır. CFOM sıklığı Çizelge 5.4'de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Hesaplanan FOM değerleri

PİK NO	R_α	NQUAL	M(ABS)	CFOM
60.	0,008	0,000	1,181	0,008
116.	0,008	0,000	1,181	0,008
151.	0,008	0,000	1,181	0,008
215.	0,008	0,000	1,181	0,008
288.	0,008	0,000	1,181	0,008
332.	0,008	0,000	1,181	0,008
416.	0,008	0,000	1,181	0,008
467.	0,008	0,000	1,181	0,008

Çizelge 5.4. CFOM sıklığı

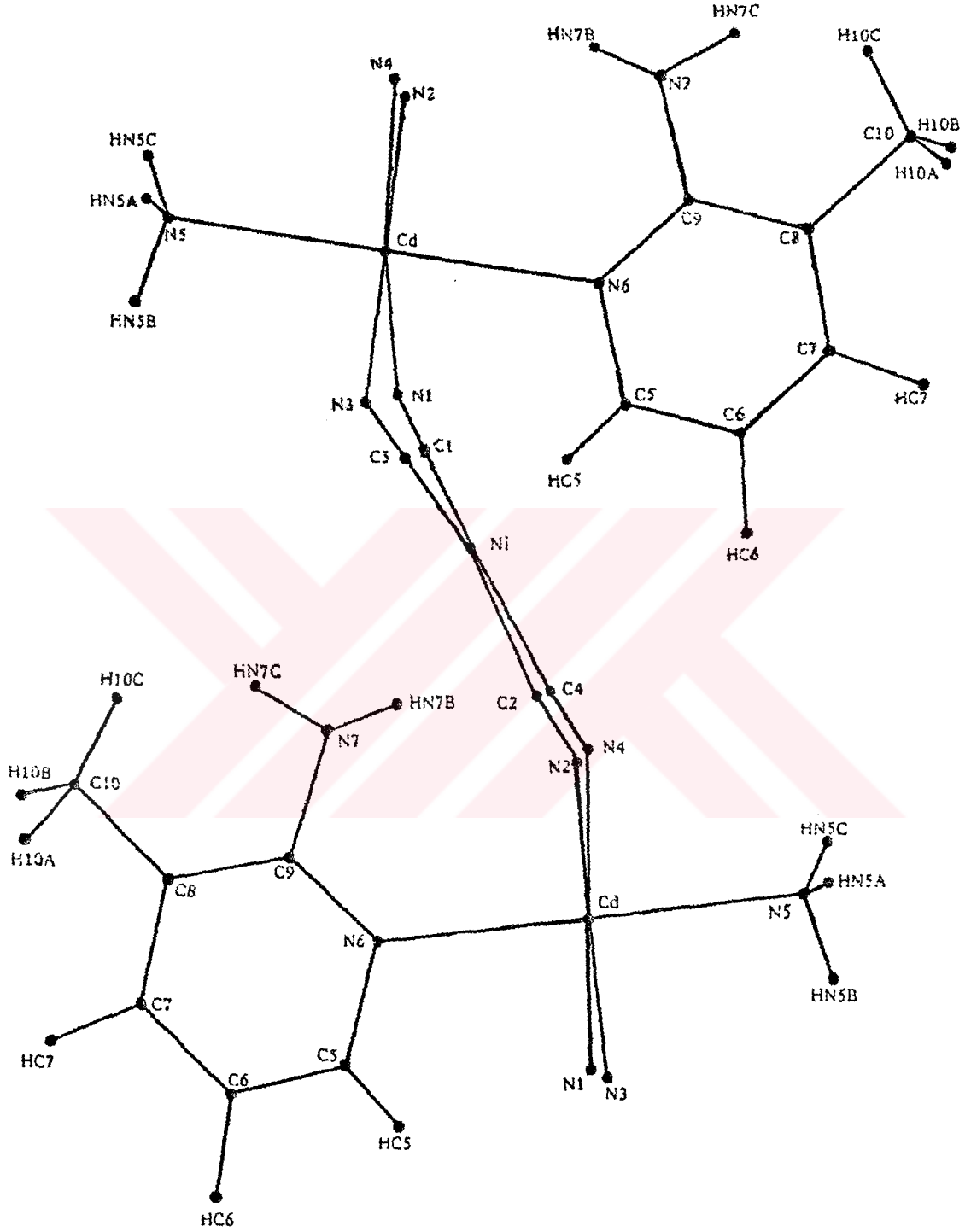
CFOM ARALIĞI	SIKLIK
0,000 - 0,005	0
0,005 - 0,010	390
0,010 - 0,015	0
0,015 - 0,020	0
0,020 - 0,025	0
0,025 - 0,030	0
0,030 - 0,035	0
0,035 - 0,040	0
0,040 - 0,045	109
0,045 - 0,050	12

0,050 - 0,060	0
0,060 - 0,070	0
0,070 - 0,080	0
0,080 - 0,090	0
0,090 - 0,100	0
0,100 - 0,125	0
0,125 - 0,150	0
0,150 - 0,175	0
0,175 - 0,200	0
0,200 - 9,999	1

En iyi çözümün CFOM = 0,0079 ile 467. pik olduğu saptanmıştır. $E > 1,2$ olan 499 yansıma ile en iyi E-haritasını elde etmek için çoklu gelişigüzel başlangıç tek çözüm yöntemi E- Fourier arıtımının arkasından kullanılmıştır.

Pik listesinin iyileştirilmesi sonucu çözümün doğruluğunun bir göstergesi olan R-indisi, $E > 1,2$ olan 499 yansıma ve 15 atom için 0,444 olarak bulunmuştur. Program E-haritasındaki en yüksek piklerin konumlarını bulur ve molekülü oluşturabilecek pikleri inceleyerek bir moleküler model sunar. Program tarafından teklif edilen en son E-haritası incelendiği zaman, sözkonusu modeldeki tüm atomların organik moleküller için tutarlı uzaklık ve açılar oluşturacak şekilde yerleştikleri saptanmıştır (Şekil 5,1).

Kristal yapı çözülerek, atom koordinatları bulunup moleküler bir model oluşturulduktan sonra bulunan atom koordinatlarının çeşitli yöntemlerle arıtılması gerekir. Arıtım kesiminde temel olarak yapılan işlem; F_o gözlenen yapı faktörlerine uygun olan atom parametrelerini bulmaktır. Arıtım süreci; analitik yöntem, diferansiyel yöntem, fark Fourier yöntemi direkt yöntem gibi çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Analitik bir yöntem olan en küçük kareler yönteminde atom parametreleri değiştirilerek R geçerlilik faktörü minimum yapılır. En küçük kareler yönteminde R geçerlilik faktörü,



Şekil 5.1. Hesaplanan en iyi E-haritasının verdiği moleküler yapı,

$$R = \frac{\sum ||F_O| - |F_C||}{\sum |F_O|} \quad (5,1)$$

ifadesiyle verilir ve R'nin değeri ne kadar küçükse atom parametrelerindeki hassasiyet o ölçüde yüksektir. Ağırlıklı R için;

$$wR = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum wF_O^2]^{1/2} \quad (5,2)$$

ifadesi kullanılmıştır, burada $w = 1/\sigma(F_O)$ 'dir. 1713 bağımsız yansımadan 81 tanesi $I < 3\sigma(I)$ bağıntısına göre ihmal edilip, gözlenen 1632 bağımsız yansıma kullanılarak tam-matris en küçük kareler arıtımı yapılmıştır. Bu amaçla "GFMLX Refinement Program "(Computer Package of MPI) kullanılmıştır. Program $E > 1,2$ olan 499 yansımaya ait değerlerden elde edilen moleküler modelin parametreleriyle çalıştırılmıştır. H atomlarının izotropik, H dışındaki atomların ise anizotropik arıtımı yapılarak sekiz çevrim sonunda $R = 0,034$ ve $wR = 0,049$ değerlerine ulaşılmıştır.

Gerçek atom koordinatlarıyla hesaplanan koordinatlar arasında bir farklılık olup olmadığını anlamanın bir diğer yolu da fark Fourier sentezidir. Fark Fourier sentezinde Fourier sentezindeki F_O değerleri yerine $F_O - F_C$ değerleri kullanılır. Tüm koordinatlar uyuyorsa fark Fourier haritasında hata pikleri dışında elektron yoğunluğu gözlenmez. Dolayısıyla bu sentez bir hata sentezidir.

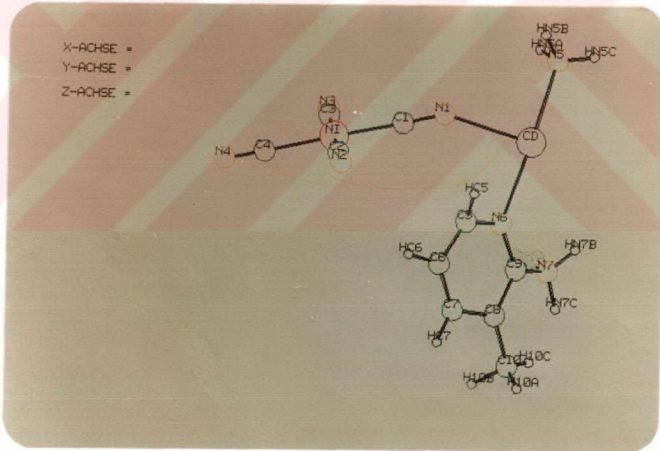
Yapılan fark Fourier sentezinde elde edilen son haritada maksimum artık elektron yoğunluğu $\Delta\rho \approx 0,7 \text{ e.\AA}^{-3}$ idi. Böylece gerçek ve hesaplanan atom koordinatlarının uyum içinde oldukları anlaşılmıştır.

Kristal yapı çözümü sürecinde kullanılan tüm soğurma ve saçılma faktörleri International Tables for X-Ray Crystallography (1974)'den alınmıştır. Tüm hesaplamalar Max-Planck Institut

f. Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr F.R.G. bilgisayar merkezindeki VAX 11/730 ve VAX 11/780 bilgisayarlarıyla yapılmıştır.

Aritım süreci sonunda bulunan atom koordinatlarına göre Colour Graphic Terminal'de çizdirilen moleküler model Şekil 5,2'de, arıtımı yapılmış atom koordinatları ve standart sapmalar ile termal parametreler Çizelge 5,5'de, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri Çizelge 5,6'da görülmektedir,

Atom koordinatları arıtıldıktan sonra atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağlar arasındaki açılar "ORFFE 3" bilgisayar programı (Busing et al., 1971) ile hesaplanmıştır. Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla Çizelge 5,7 ve Çizelge 5,8'de verilmiştir.



Şekil 5,2, Arıtılmış koordinatlara göre "Colour Graphic Terminal'de" çizdirilen moleküler model,

Çizelge 5.5, (a) Aritılmış atom koordinatları ve standart sapmaları ($\times 10^4$).

Atom	X	Y	Z
Ni	2634 (1)	2397 (1)	13650
Cd	136 (1)	1603 (1)	18676 (7)
N1	1386 (16)	1489 (11)	16420 (27)
N2	-1049 (14)	1733 (10)	16521 (24)
N3	1344 (13)	1482 (9)	20851 (23)
N4	-1117 (14)	1696 (11)	20931 (26)
N5	-14 (4)	-93 (4)	18673 (31)
N6	397 (4)	3322 (3)	18681 (39)
N7	-1253 (5)	3781 (4)	18586 (31)
C1	1835 (15)	1835 (14)	15352 (24)
C2	3424 (15)	2940 (13)	15393 (23)
C3	1878 (12)	1788 (14)	11899 (23)
C4	3418 (12)	2993 (12)	11931 (23)
C5	1345 (5)	3585 (5)	18624 (35)
C6	1665 (6)	4544 (5)	18393 (19)
C7	959 (7)	5260 (5)	18386 (26)
C8	-37 (6)	5046 (7)	18719 (46)
C9	-297 (5)	4047 (5)	18737 (34)
C10	-838 (8)	5823 (5)	18535 (39)
HN5A	-185	-343	17435
HN5B	657	-419	18958
HN5C	-508	-338	19492
HN7B	-1458	3255	19259
HN7C	-1646	4403	18736
HC5	1812	3140	19464
HC6	2369	4575	18061
HC7	1180	5980	18404
H10A	-740	6280	19421
H10B	-740	6241	17287
H10C	-1493	5541	18397

(b) Termal parametreler ($\times 10^3$)

Atom	U1,1	U2,2	U3,3	U1,2	U1,3	U2,3
Ni	16,	26,	12,	-6,	-1,	1,
Cd	16,	18,	15,	0,	-2,	0,
N1	33,	53,	37,	-11,	8,	0,
N2	29,	39,	16,	13,	-14,	-2,
N3	26,	27,	15,	-2,	-10,	0,
N4	29,	45,	29,	2,	0,	-2,
N5	41,	22,	31,	-3,	-1,	22,
N6	28,	19,	38,	1,	-8,	-8,
N7	40,	32,	75,	11,	-10,	-10,
C1	30,	20,	24,	0,	-7,	4,
C2	32,	29,	16,	-4,	5,	-4,
C3	11,	34,	16,	-8,	-5,	7,
C4	14,	27,	20,	-6,	4,	-6,
C5	29,	28,	51,	-6,	13,	-6,
C6	45,	31,	34,	-12,	4,	-2,
C7	69,	25,	55,	-15,	3,	8,
C8	58,	28,	65,	7,	2,	-24,
C9	36,	28,	30,	5,	13,	6,
C10	80,	29,	113,	19,	50,	15,
HN5A	50,					
HN5B	50,					
HN5C	50,					
HN7B	50,					
HN7C	50,					
HC5	50,					
HC6	50,					
HC7	50,					
H10A	50,					
H10B	50,					
H10C	50,					

U_I,J'ler $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}l^2 c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* +$

$2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ ifadesindeki değerlerdir,

(Atom numaralanmaları Şekil 5.1,'deki gibidir,)

Çizelge 5.6, Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri.

h	k	l	F _O	F _C	h	k	l	F _O	F _C
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	0	1122	1245	9	3	0	653	644
4	0	0	1203	1267	10	3	0	375	370
6	0	0	1176	1121	11	3	0	766	762
8	0	0	1710	1801	12	3	0	440	424
10	0	0	271	258	13	3	0	217	217
12	0	0	637	635	14	3	0	462	461
14	0	0	35	35	15	3	0	174	174
16	0	0	213	206	16	3	0	196	192
1	1	0	525	513	17	3	0	51	29
2	1	0	123	99	0	4	0	638	653
3	1	0	689	734	1	4	0	375	357
4	1	0	558	546	2	4	0	1482	1669
5	1	0	832	827	3	4	0	412	410
6	1	0	544	531	4	4	0	651	628
7	1	0	698	690	5	4	0	416	431
8	1	0	1210	1179	6	4	0	1074	1120
9	1	0	438	429	7	4	0	495	498
10	1	0	163	149	8	4	0	190	168
11	1	0	373	355	9	4	0	441	429
12	1	0	952	929	10	4	0	559	561
13	1	0	148	152	11	4	0	397	395
14	1	0	39	17	12	4	0	280	275
15	1	0	158	168	13	4	0	420	440
16	1	0	810	820	14	4	0	238	237
0	2	0	1533	1879	15	4	0	343	360
1	2	0	326	327	17	4	0	501	517
2	2	0	952	1010	1	5	0	1093	1108
3	2	0	62	39	2	5	0	585	574
4	2	0	802	829	3	5	0	42	47
5	2	0	423	382	4	5	0	114	112
6	2	0	134	143	5	5	0	255	245
7	2	0	673	666	6	5	0	968	954
8	2	0	766	761	7	5	0	594	566
9	2	0	792	794	8	5	0	507	486
10	2	0	255	255	9	5	0	70	73
11	2	0	692	686	10	5	0	1015	1015
12	2	0	329	304	11	5	0	377	379
13	2	0	492	502	12	5	0	179	177
14	2	0	127	125	13	5	0	55	49
15	2	0	468	482	14	5	0	741	738
16	2	0	84	91	15	5	0	117	118
17	2	0	569	593	16	5	0	310	328
1	3	0	1750	2113	0	6	0	1592	1674
2	3	0	576	538	1	6	0	115	102
3	3	0	352	386	2	6	0	1872	2101
4	3	0	419	392	3	6	0	539	506
5	3	0	927	993	4	6	0	308	276
6	3	0	216	264	5	6	0	436	446
7	3	0	1158	1210	6	6	0	1602	1727
8	3	0	230	230	7	6	0	338	333

h	k	ℓ	F _O	F _C	h	k	ℓ	F _O	F _C
8	6	0	541	530	1	10	0	307	311
9	6	0	267	261	2	10	0	225	205
10	6	0	917	922	3	10	0	107	115
11	6	0	124	128	4	10	0	789	782
12	6	0	92	97	5	10	0	127	117
13	6	0	109	91	6	10	0	133	134
14	6	0	282	296	7	10	0	649	659
15	6	0	196	201	8	10	0	784	764
16	6	0	109	116	9	10	0	127	119
1	7	0	1019	975	11	10	0	296	296
2	7	0	300	283	12	10	0	215	217
3	7	0	784	804	13	10	0	216	224
4	7	0	139	135	14	10	0	60	66
5	7	0	763	794	1	11	0	136	132
6	7	0	875	869	2	11	0	389	380
7	7	0	411	400	3	11	0	260	271
8	7	0	384	384	4	11	0	353	346
9	7	0	708	714	5	11	0	203	203
10	7	0	715	718	6	11	0	200	193
11	7	0	161	167	7	11	0	98	95
12	7	0	169	170	8	11	0	688	697
13	7	0	289	299	9	11	0	228	221
14	7	0	487	494	10	11	0	337	332
16	7	0	122	128	12	11	0	536	531
0	8	0	163	177	13	11	0	125	133
1	8	0	110	99	0	12	0	1142	1128
2	8	0	502	502	1	12	0	251	258
3	8	0	537	535	2	12	0	625	618
4	8	0	444	414	3	12	0	159	154
5	8	0	43	29	4	12	0	1030	1037
6	8	0	585	577	5	12	0	311	314
7	8	0	647	659	6	12	0	277	260
8	8	0	522	519	7	12	0	77	66
9	8	0	337	342	8	12	0	657	646
10	8	0	363	349	9	12	0	385	390
11	8	0	476	484	10	12	0	317	322
13	8	0	406	420	11	12	0	57	48
14	8	0	51	26	12	12	0	282	276
15	8	0	517	537	1	13	0	573	579
1	9	0	1164	1144	3	13	0	618	617
2	9	0	168	152	4	13	0	78	77
3	9	0	665	661	5	13	0	287	298
4	9	0	160	160	6	13	0	195	209
5	9	0	750	744	7	13	0	617	625
6	9	0	188	179	8	13	0	345	353
7	9	0	492	479	9	13	0	277	273
8	9	0	610	602	11	13	0	315	319
9	9	0	864	859	0	14	0	179	176
10	9	0	86	87	1	14	0	322	324
11	9	0	220	217	2	14	0	232	234
12	9	0	251	249	3	14	0	91	90
13	9	0	240	234	4	14	0	164	168
15	9	0	41	40	5	14	0	363	361
0	10	0	1086	1110	6	14	0	268	253

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
7	14	0	205	198	10	2	1	811	802
9	14	0	473	488	11	2	1	517	509
1	15	0	388	387	12	2	1	150	144
2	15	0	115	108	13	2	1	430	426
3	15	0	465	469	14	2	1	622	609
4	15	0	165	166	15	2	1	124	127
5	15	0	232	236	17	2	1	96	92
6	15	0	72	59	0	3	1	1383	1475
7	15	0	440	442	1	3	1	83	86
8	15	0	69	71	2	3	1	945	951
9	15	0	271	267	3	3	1	647	627
0	16	0	370	364	4	3	1	844	837
1	16	0	232	230	5	3	1	238	248
2	16	0	600	619	6	3	1	202	206
3	16	0	166	174	7	3	1	624	625
4	16	0	252	275	8	3	1	660	666
5	16	0	196	193	9	3	1	657	642
6	16	0	385	399	10	3	1	402	399
1	17	0	75	71	11	3	1	614	616
2	17	0	70	84	12	3	1	229	217
4	17	0	123	131	13	3	1	609	617
2	0	1	655	585	14	3	1	146	144
4	0	1	62	68	15	3	1	606	624
6	0	1	1024	971	16	3	1	75	68
8	0	1	520	476	17	3	1	453	449
10	0	1	1126	1099	1	4	1	968	989
12	0	1	154	146	2	4	1	293	285
14	0	1	1019	992	3	4	1	1161	1189
16	0	1	217	225	4	4	1	513	491
0	1	1	772	818	5	4	1	1051	1062
1	1	1	161	136	6	4	1	109	115
2	1	1	1791	2710	7	4	1	709	690
3	1	1	409	399	8	4	1	857	856
4	1	1	281	271	9	4	1	751	745
5	1	1	353	331	10	4	1	88	101
6	1	1	1560	1692	11	4	1	254	253
7	1	1	388	363	12	4	1	690	693
8	1	1	469	429	13	4	1	338	338
9	1	1	462	426	14	4	1	39	37
10	1	1	813	800	15	4	1	43	51
11	1	1	425	400	16	4	1	596	598
12	1	1	85	84	0	5	1	2267	2732
13	1	1	307	312	1	5	1	531	486
14	1	1	333	320	2	5	1	915	897
15	1	1	336	343	3	5	1	58	58
17	1	1	284	277	4	5	1	1503	1625
1	2	1	1008	1005	5	5	1	216	214
2	2	1	277	268	6	5	1	320	311
3	2	1	1375	1569	7	5	1	316	313
4	2	1	92	90	8	5	1	1306	1367
5	2	1	875	901	9	5	1	132	129
6	2	1	762	736	10	5	1	191	177
7	2	1	616	602	11	5	1	141	143
8	2	1	83	83	12	5	1	449	453
9	2	1	856	831	13	5	1	129	121

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
14	5	1	123	117	8	9	1	90	93
15	5	1	228	226	9	9	1	543	539
16	5	1	171	166	10	9	1	278	275
1	6	1	246	255	11	9	1	364	368
2	6	1	366	340	12	9	1	63	61
3	6	1	287	303	13	9	1	468	471
4	6	1	886	870	14	9	1	205	194
5	6	1	432	397	1	10	1	568	547
6	6	1	296	292	2	10	1	342	329
7	6	1	364	343	3	10	1	553	538
8	6	1	985	976	4	10	1	192	193
9	6	1	194	186	5	10	1	222	226
10	6	1	385	379	6	10	1	528	527
11	6	1	327	328	7	10	1	648	644
12	6	1	803	816	8	10	1	268	266
14	6	1	284	279	9	10	1	213	206
15	6	1	93	102	10	10	1	597	606
16	6	1	673	688	11	10	1	339	346
0	7	1	1280	1336	12	10	1	232	232
1	7	1	283	282	13	10	1	50	43
2	7	1	188	175	14	10	1	488	497
3	7	1	236	225	0	11	1	698	697
4	7	1	1235	1286	1	11	1	315	303
5	7	1	506	506	2	11	1	1237	1231
6	7	1	94	95	3	11	1	197	203
7	7	1	196	188	4	11	1	488	476
8	7	1	800	777	5	11	1	269	277
9	7	1	492	496	6	11	1	974	986
11	7	1	341	341	7	11	1	141	147
12	7	1	408	405	8	11	1	297	308
13	7	1	407	413	9	11	1	185	189
15	7	1	301	312	10	11	1	538	531
1	8	1	1049	1009	11	11	1	77	80
2	8	1	51	32	12	11	1	179	173
3	8	1	1088	1091	13	11	1	101	96
4	8	1	260	265	1	12	1	426	419
5	8	1	699	681	2	12	1	55	60
6	8	1	69	69	3	12	1	294	294
7	8	1	892	901	4	12	1	195	196
8	8	1	452	454	5	12	1	508	516
9	8	1	428	437	6	12	1	395	396
10	8	1	101	96	7	12	1	120	117
11	8	1	573	563	8	12	1	230	228
12	8	1	311	306	9	12	1	324	326
13	8	1	96	96	10	12	1	560	559
14	8	1	95	80	12	12	1	226	221
15	8	1	221	228	0	13	1	51	50
0	9	1	39	26	1	13	1	175	176
1	9	1	205	200	2	13	1	604	607
2	9	1	616	598	3	13	1	383	381
3	9	1	169	171	4	13	1	166	174
4	9	1	369	353	5	13	1	42	54
5	9	1	589	580	6	13	1	453	433
6	9	1	685	689	7	13	1	455	464
7	9	1	118	110	9	13	1	119	125

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_o</u>	<u>F_c</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_o</u>	<u>F_c</u>
10	13	1	213	217	0	2	2	343	369
11	13	1	385	388	1	2	2	58	55
1	14	1	679	676	2	2	2	535	466
3	14	1	356	351	3	2	2	337	318
4	14	1	41	33	4	2	2	1413	1553
5	14	1	547	539	5	2	2	704	686
6	14	1	74	91	6	2	2	428	422
7	14	1	333	332	7	2	2	295	294
8	14	1	109	111	8	2	2	684	684
9	14	1	479	488	9	2	2	607	599
0	15	1	382	378	10	2	2	254	250
1	15	1	227	234	11	2	2	697	682
2	15	1	93	104	12	2	2	262	254
3	15	1	261	262	13	2	2	680	693
4	15	1	429	434	14	2	2	42	36
6	15	1	135	139	15	2	2	479	488
7	15	1	365	357	16	2	2	94	96
8	15	1	283	270	17	2	2	316	311
1	16	1	175	178	1	3	2	533	555
2	16	1	148	145	2	3	2	33	33
3	16	1	125	134	3	3	3	1715	1912
4	16	1	162	156	4	3	2	282	275
5	16	1	256	266	5	3	2	1204	1259
6	16	1	134	141	6	3	2	501	498
0	17	1	679	679	7	3	2	672	696
1	17	1	195	199	8	3	2	390	384
2	17	1	425	428	9	3	2	522	510
3	17	1	156	148	10	3	2	313	315
4	17	1	553	546	11	3	2	693	691
0	0	2	2189	3237	12	3	2	278	270
2	0	2	1368	1512	13	3	2	339	339
4	0	2	2316	2844	14	3	2	353	361
6	0	2	600	541	15	3	2	181	181
8	0	2	1334	1377	16	3	2	219	215
10	0	2	243	233	0	4	2	211	189
12	0	2	658	652	1	4	2	364	352
14	0	2	131	132	2	4	2	1491	1564
16	0	2	158	158	3	4	2	139	142
1	1	2	239	246	4	4	2	39	36
2	1	2	264	244	5	4	2	423	422
3	1	2	1325	1444	6	4	2	1100	1077
4	1	2	979	954	7	4	2	129	134
5	1	2	964	932	8	4	2	114	116
6	1	2	190	163	9	4	2	471	463
7	1	2	378	359	10	4	2	516	512
8	1	2	961	924	11	4	2	353	355
9	1	2	342	333	12	4	2	77	84
10	1	2	161	154	13	4	2	552	567
11	1	2	384	370	14	4	2	217	214
12	1	2	956	933	15	4	2	426	446
13	1	2	224	217	1	5	2	372	356
14	1	2	266	259	2	5	2	244	252
15	1	2	132	137	3	5	2	783	745
16	1	2	614	617	4	5	2	564	541

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
5	5	2	246	239	13	8	2	514	526
6	5	2	926	894	14	8	2	154	159
7	5	2	436	434	15	8	2	409	419
8	5	2	147	143	1	9	2	783	754
9	5	2	139	141	2	9	2	221	209
10	5	2	964	969	3	9	2	899	883
11	5	2	199	189	4	9	2	169	166
12	5	2	343	350	5	9	2	912	896
14	5	2	816	805	6	9	2	143	140
15	5	2	225	221	7	9	2	455	450
16	5	2	134	143	8	9	2	420	419
0	6	2	296	277	9	9	2	611	619
1	6	2	343	337	11	9	2	149	146
2	6	2	1943	2096	12	9	2	422	421
3	6	2	163	177	13	9	2	443	434
4	6	2	1015	960	14	9	2	50	58
6	6	2	1408	1503	0	10	2	986	986
7	6	2	405	394	1	10	2	308	303
8	6	2	334	322	2	10	2	138	122
9	6	2	31	33	3	10	2	365	370
10	6	2	739	738	4	10	2	907	889
11	6	2	269	261	5	10	2	86	86
12	6	2	207	195	6	10	2	246	244
13	6	2	149	150	7	10	2	343	335
14	6	2	404	404	8	10	2	499	492
15	6	2	50	44	9	10	2	184	184
1	7	2	744	723	11	10	2	359	366
2	7	2	457	443	12	10	2	416	412
3	7	2	881	869	13	10	2	237	237
4	7	2	206	198	1	11	2	52	42
5	7	2	1017	1012	2	11	2	187	184
6	7	2	527	512	3	11	2	147	143
7	7	2	258	255	4	11	2	517	507
8	7	2	225	226	5	11	2	145	143
9	7	2	446	449	6	11	2	262	249
10	7	2	771	779	7	11	2	53	52
11	7	2	309	314	8	11	2	476	465
12	7	2	157	158	9	11	2	208	203
13	7	2	387	407	10	11	2	334	340
14	7	2	623	620	11	11	2	222	219
15	7	2	115	111	12	11	2	660	663
0	8	2	704	646	13	11	2	251	256
1	8	2	392	392	0	12	2	954	959
2	8	2	647	631	1	12	2	160	157
3	8	2	536	517	2	12	2	556	556
4	8	2	216	216	3	12	2	333	323
5	8	2	305	295	4	12	2	1055	1064
6	8	2	453	446	5	12	2	418	423
7	8	2	418	420	6	12	2	403	386
8	8	2	338	335	7	12	2	75	84
9	8	2	154	152	8	12	2	565	562
10	8	2	190	182	9	12	2	205	203
11	8	2	608	621	10	12	2	113	115
12	8	2	140	132	11	12	2	74	82

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
12	12	2	387	385	11	1	3	479	467
1	13	2	535	530	12	1	3	127	125
3	13	2	578	575	13	1	3	341	351
4	13	2	256	259	14	1	3	258	252
5	13	2	441	437	15	1	3	222	226
7	13	2	504	519	1	2	3	863	872
8	13	2	220	215	2	2	3	193	196
9	13	2	147	134	3	2	3	1103	1060
10	13	2	134	136	4	2	3	96	80
11	13	2	464	461	5	2	3	1193	1260
0	14	2	135	137	6	2	3	786	745
1	14	2	255	257	7	2	3	492	508
2	14	2	207	213	8	2	3	172	176
3	14	2	85	83	9	2	3	506	505
4	14	2	107	101	10	2	3	711	695
5	14	2	412	427	11	2	3	611	599
6	14	2	179	175	12	2	3	80	71
7	14	2	138	134	13	2	3	391	393
8	14	2	86	91	14	2	3	443	441
9	14	2	394	403	15	2	3	80	82
1	15	2	361	357	16	2	3	53	63
2	15	2	56	57	0	3	3	877	857
3	15	2	396	407	1	3	3	86	76
4	15	2	55	52	2	3	3	571	539
5	15	2	315	307	3	3	3	448	393
6	15	2	208	202	4	3	3	915	909
7	15	2	503	500	5	3	3	406	389
8	15	2	97	99	6	3	3	475	467
0	16	2	357	354	7	3	3	570	566
1	16	2	208	206	8	3	3	622	600
2	16	2	543	555	9	3	3	286	275
3	16	2	66	63	10	3	3	252	250
4	16	2	318	326	11	3	3	785	792
5	16	2	207	204	12	3	3	151	148
6	16	2	417	417	13	3	3	654	667
1	17	2	57	53	14	3	3	144	145
2	17	2	121	115	15	3	3	366	377
2	0	3	477	468	16	3	3	86	86
4	0	3	161	191	1	4	3	973	955
6	0	3	1120	1090	2	4	3	91	87
8	0	3	83	79	3	4	3	635	602
10	0	3	968	945	4	4	3	423	402
12	0	3	481	467	5	4	3	1287	1315
14	0	3	766	742	6	4	3	113	109
16	0	3	134	136	7	4	3	627	614
0	1	3	979	920	8	4	3	735	728
1	1	3	115	100	9	4	3	373	375
2	1	3	1603	1854	10	4	3	30	32
3	1	3	251	235	11	4	3	390	377
4	1	3	360	352	12	4	3	677	681
5	1	3	405	386	13	4	3	353	347
6	1	3	1723	1839	14	4	3	70	63
7	1	3	355	345	16	4	3	505	518
9	1	3	242	232	0	5	3	1851	2023
10	1	3	695	675	1	5	3	311	279

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
2	5	3	629	600	1	9	3	397	396
3	5	3	90	101	2	9	3	765	728
4	5	3	1634	1719	3	9	3	122	113
5	5	3	76	68	4	9	3	153	146
6	5	3	354	330	5	9	3	428	429
7	5	3	242	249	6	9	3	361	366
8	5	3	981	963	7	9	3	177	178
9	5	3	80	87	9	9	3	431	430
10	5	3	243	242	10	9	3	343	344
11	5	3	319	323	11	9	3	364	361
12	5	3	489	486	12	9	3	135	118
13	5	3	160	149	13	9	3	489	502
15	5	3	53	51	14	9	3	190	184
1	6	3	42	46	1	10	3	476	466
2	6	3	398	388	2	10	3	319	315
3	6	3	681	643	3	10	3	429	428
4	6	3	662	650	4	10	3	148	151
5	6	3	175	156	5	10	3	400	389
6	6	3	370	350	6	10	3	452	449
7	6	3	150	149	7	10	3	507	510
8	6	3	780	771	8	10	3	306	306
9	6	3	36	49	9	10	3	101	97
10	6	3	286	283	10	10	3	532	533
11	6	3	277	285	11	10	3	410	412
12	6	3	930	933	12	10	3	165	169
13	6	3	73	69	0	11	3	396	392
14	6	3	194	189	1	11	3	462	454
15	6	3	118	121	2	11	3	1161	1153
0	7	3	1342	1347	3	11	3	159	162
1	7	3	338	316	4	11	3	611	601
2	7	3	116	98	5	11	3	154	147
3	7	3	165	176	6	11	3	772	786
4	7	3	1223	1196	7	11	3	84	84
5	7	3	389	394	8	11	3	239	239
6	7	3	346	329	9	11	3	114	120
7	7	3	229	219	10	11	3	587	587
8	7	3	496	490	12	11	3	127	115
9	7	3	464	459	1	12	3	296	297
11	7	3	244	250	2	12	3	229	236
12	7	3	465	456	3	12	3	447	450
13	7	3	422	435	4	12	3	68	65
15	7	3	329	333	5	12	3	356	360
1	8	3	773	746	6	12	3	340	335
2	8	3	105	87	7	12	3	60	57
3	8	3	1186	1165	8	12	3	256	267
4	8	3	165	170	9	12	3	392	393
5	8	3	745	738	10	12	3	469	468
7	8	3	636	633	11	12	3	39	38
8	8	3	312	303	0	13	3	75	70
9	8	3	406	405	1	13	3	200	208
10	8	3	120	106	2	13	3	518	518
11	8	3	614	600	3	13	3	353	354
12	8	3	440	436	4	13	3	235	227
14	8	3	183	183	5	13	3	43	53
0	9	3	343	322	6	13	3	419	416

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
7	13	3	401	412	9	2	4	703	700
8	13	3	65	72	10	2	4	148	146
9	13	3	161	157	11	2	4	479	487
10	13	3	262	267	12	2	4	212	213
1	14	3	533	529	13	2	4	422	441
2	14	3	157	165	14	2	4	69	71
3	14	3	482	470	15	2	4	488	494
4	14	3	104	101	1	3	4	1134	1190
5	14	3	508	497	2	3	4	166	166
7	14	3	230	235	3	3	4	1021	969
8	14	3	59	49	4	3	4	238	252
9	14	3	501	503	5	3	4	631	624
0	15	3	293	285	6	3	4	304	284
1	15	3	107	103	7	3	4	851	840
2	15	3	158	159	8	3	4	293	287
3	15	3	279	284	9	3	4	661	638
4	15	3	388	398	10	3	4	317	324
5	15	3	60	65	11	3	4	508	517
6	15	3	63	64	12	3	4	263	262
7	15	3	364	361	13	3	4	199	199
1	16	3	153	151	14	3	4	316	314
3	16	3	136	149	15	3	4	186	185
4	16	3	201	206	0	4	4	362	319
0	0	4	2432	3051	1	4	4	206	220
2	0	4	1023	948	2	4	4	1230	1265
4	0	4	1410	1531	3	4	4	82	73
6	0	4	450	412	4	4	4	298	276
8	0	4	1446	1463	5	4	4	301	313
10	0	4	259	250	6	4	4	959	954
12	0	4	448	446	7	4	4	292	305
14	0	4	86	89	8	4	4	106	211
1	1	4	480	491	9	4	4	527	520
2	1	4	125	115	10	4	4	438	437
3	1	4	663	665	11	4	4	252	245
4	1	4	540	497	12	4	4	161	158
5	1	4	468	456	13	4	4	364	372
6	1	4	140	130	14	4	4	213	214
7	1	4	508	482	15	4	4	400	430
8	1	4	1026	1009	1	5	4	468	449
9	1	4	414	404	2	5	4	326	311
10	1	4	196	193	3	5	4	496	467
11	1	4	274	272	4	5	4	217	213
12	1	4	660	644	5	5	4	98	86
13	1	4	151	148	6	5	4	683	672
14	1	4	150	153	7	5	4	379	360
15	1	4	144	142	8	5	4	348	342
0	2	4	1041	1014	9	5	4	199	197
1	2	4	175	170	10	5	4	897	900
2	2	4	302	279	11	5	4	229	235
3	2	4	166	164	12	5	4	148	147
4	2	4	931	936	13	5	4	41	44
5	2	4	364	368	14	5	4	650	662
6	2	4	354	362	15	5	4	143	141
7	2	4	434	427	0	6	4	842	779
8	2	4	715	716	1	6	4	107	110

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_o</u>	<u>F_c</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>ℓ</u>	<u>F_o</u>	<u>F_c</u>
2	6	4	1642	1696	0	10	4	1040	1032
3	6	4	304	322	1	10	4	331	334
4	6	4	339	325	2	10	4	123	114
5	6	4	129	121	3	10	4	199	203
6	6	4	1199	1194	4	10	4	621	609
7	6	4	266	270	6	10	4	229	236
8	6	4	505	487	7	10	4	391	407
9	6	4	55	62	8	10	4	591	577
10	6	4	721	718	9	10	4	159	166
11	6	4	228	222	10	10	4	35	39
12	6	4	87	88	11	10	4	281	280
13	6	4	93	92	12	10	4	276	271
14	6	4	319	313	1	11	4	62	62
1	7	4	842	835	2	11	4	171	174
2	7	4	197	189	3	11	4	76	75
3	7	4	515	502	4	11	4	365	364
4	7	4	74	78	5	11	4	74	88
5	7	4	715	686	6	11	4	218	220
6	7	4	563	543	7	11	4	52	48
7	7	4	391	398	8	11	4	515	510
8	7	4	292	295	9	11	4	239	235
9	7	4	492	490	10	11	4	316	316
10	7	4	641	648	11	11	4	89	88
11	7	4	156	157	0	12	4	989	983
12	7	4	61	61	1	12	4	260	271
13	7	4	310	319	2	12	4	500	494
14	7	4	505	516	3	12	4	159	157
0	8	4	424	409	4	12	4	814	811
1	8	4	238	235	5	12	4	276	270
2	8	4	601	586	6	12	4	285	296
3	8	4	414	400	8	12	4	570	572
4	8	4	256	252	9	12	4	242	248
5	8	4	106	104	10	12	4	173	178
6	8	4	304	293	1	13	4	542	540
7	8	4	453	460	2	13	4	90	96
8	8	4	266	272	3	13	4	448	451
9	8	4	277	278	4	13	4	183	187
10	8	4	292	278	5	13	4	339	336
11	8	4	482	484	6	13	4	122	129
12	8	4	95	98	7	13	4	532	541
13	8	4	351	357	8	13	4	231	229
1	9	4	877	857	9	13	4	172	177
2	9	4	62	67	0	14	4	108	107
3	9	4	594	577	1	14	4	235	235
4	9	4	153	141	2	14	4	168	166
5	9	4	613	606	3	14	4	88	86
6	9	4	39	42	4	14	4	117	109
7	9	4	459	457	5	14	4	355	362
8	9	4	385	384	6	14	4	229	222
9	9	4	660	665	7	14	4	143	153
10	9	4	43	52	1	15	4	359	361
11	9	4	132	139	2	15	4	147	152
12	9	4	332	338	3	15	4	347	353
13	9	4	311	305	5	15	4	216	223

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
0	16	4	358	362	5	4	5	575	561
1	16	4	130	126	7	4	5	495	503
2	0	5	387	382	8	4	5	631	627
4	0	5	51	63	9	4	5	649	646
6	0	5	638	630	10	4	5	90	91
8	0	5	444	435	11	4	5	172	176
10	0	5	858	851	12	4	5	485	498
14	0	5	787	791	13	4	5	237	232
0	1	5	578	517	0	5	5	1700	1773
1	1	5	27	64	1	5	5	263	249
2	1	5	1622	1696	2	5	5	521	495
3	1	5	199	190	3	5	5	112	106
4	1	5	91	89	4	5	5	1072	1058
5	1	5	186	176	5	5	5	120	111
6	1	5	1062	1051	6	5	5	258	254
7	1	5	305	309	7	5	5	236	253
8	1	5	390	375	8	5	5	1051	1057
9	1	5	358	362	9	5	5	112	115
10	1	5	635	637	10	5	5	127	120
11	1	5	265	261	11	5	5	81	81
12	1	5	93	83	12	5	5	338	344
13	1	5	224	227	13	5	5	87	90
14	1	5	270	257	14	5	5	98	103
15	1	5	310	306	1	6	5	234	211
1	2	5	920	899	2	6	5	127	126
2	2	5	179	175	3	6	5	130	135
3	2	5	855	819	4	6	5	534	514
5	2	5	585	575	5	6	5	217	217
6	2	5	492	464	6	6	5	217	216
7	2	5	582	585	7	6	5	321	326
8	2	5	82	80	8	6	5	795	805
9	2	5	678	673	9	6	5	124	128
10	2	5	569	575	10	6	5	302	301
11	2	5	299	308	11	6	5	215	214
12	2	5	164	162	12	6	5	565	561
13	2	5	296	300	0	7	5	1023	1007
14	2	5	502	506	1	7	5	246	235
0	3	5	966	945	2	7	5	212	208
1	3	5	43	63	3	7	5	99	101
2	3	5	527	522	4	7	5	886	840
3	3	5	339	315	5	7	5	359	352
4	3	5	566	547	7	7	5	131	130
5	3	5	154	143	8	7	5	679	679
6	3	5	208	197	9	7	5	403	409
7	3	5	527	537	10	7	5	48	67
8	3	5	464	454	11	7	5	262	270
9	3	5	555	566	12	7	5	277	283
10	3	5	294	304	13	7	5	290	307
11	3	5	401	413	1	8	5	868	842
12	3	5	185	181	2	8	5	91	96
13	3	5	413	426	3	8	5	724	709
14	3	5	93	97	4	8	5	192	189
1	4	5	797	804	5	8	5	473	462
3	4	5	743	705	7	8	5	742	754
4	4	5	351	343	8	8	5	344	345

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
9	8	5	347	348	3	14	5	286	283
10	8	5	92	87	5	14	5	430	438
11	8	5	401	394	0	15	5	365	366
12	8	5	221	218	1	15	5	193	200
0	9	5	69	58	2	15	5	69	83
1	9	5	150	149	0	0	6	1873	1960
2	9	5	463	449	2	0	6	446	431
3	9	5	130	130	4	0	6	1392	1382
4	9	5	254	255	6	0	6	604	592
5	9	5	446	442	8	0	6	817	813
6	9	5	570	563	10	0	6	134	125
7	9	5	135	137	12	0	6	530	518
8	9	5	58	72	1	1	6	350	364
9	9	5	445	464	2	1	6	54	42
10	9	5	193	189	3	1	6	470	474
11	9	5	262	265	4	1	6	445	443
1	10	5	431	430	5	1	6	520	515
2	10	5	247	246	6	1	6	237	228
3	10	5	425	423	7	1	6	338	336
4	10	5	139	138	8	1	6	557	548
5	10	5	152	134	9	1	6	210	208
6	10	5	375	373	10	1	6	85	91
7	10	5	479	478	11	1	6	286	292
8	10	5	208	214	12	1	6	764	775
9	10	5	205	197	13	1	6	148	145
10	10	5	498	503	0	2	6	970	929
11	10	5	276	291	1	2	6	142	139
0	11	5	593	587	2	2	6	336	325
1	11	5	158	159	3	2	6	100	102
2	11	5	908	912	4	2	6	728	732
3	11	5	195	202	5	2	6	432	427
4	11	5	290	290	6	2	6	49	47
5	11	5	244	242	7	2	6	349	343
6	11	5	773	778	8	2	6	415	421
7	11	5	93	92	9	2	6	333	333
8	11	5	297	306	10	2	6	170	168
9	11	5	142	147	11	2	6	497	506
10	11	5	409	411	12	2	6	278	281
1	12	5	347	353	13	2	6	478	496
3	12	5	175	179	1	3	6	783	764
4	12	5	155	155	2	3	6	120	111
5	12	5	398	402	3	3	6	699	688
6	12	5	325	331	4	3	6	186	191
7	12	5	131	130	5	3	6	858	844
8	12	5	191	191	6	3	6	214	213
9	12	5	234	239	7	3	6	606	610
0	13	5	104	118	8	3	6	168	164
1	13	5	130	133	9	3	6	272	262
2	13	5	489	488	10	3	6	244	246
3	13	5	298	305	11	3	6	511	520
4	13	5	93	95	12	3	6	256	259
6	13	5	322	314	13	3	6	213	203
7	13	5	350	359	0	4	6	48	60
1	14	5	546	539	1	4	6	189	191
2	14	5	93	89	2	4	6	979	976

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
3	4	6	55	65	6	8	6	445	446
4	4	6	53	45	7	8	6	424	430
5	4	6	362	364	8	8	6	281	289
6	4	6	718	708	9	8	6	188	195
7	4	6	218	221	10	8	6	184	176
8	4	6	40	52	11	8	6	380	385
9	4	6	217	203	1	9	6	579	570
10	4	6	410	420	3	9	6	532	528
11	4	6	361	367	4	9	6	149	150
12	4	6	69	74	5	9	6	669	659
13	4	6	389	407	7	9	6	281	283
1	5	6	392	388	8	9	6	345	352
2	5	6	281	274	9	9	6	458	463
3	5	6	144	148	0	10	6	579	575
4	5	6	134	131	1	10	6	91	90
5	5	6	302	290	2	10	6	196	193
6	5	6	604	598	3	10	6	236	244
7	5	6	363	363	4	10	6	680	674
8	5	6	195	196	5	10	6	91	88
9	5	6	70	36	6	10	6	66	61
10	5	6	614	630	7	10	6	341	345
11	5	6	219	230	8	10	6	447	452
12	5	6	249	252	9	10	6	61	67
0	6	6	495	463	1	11	6	105	102
1	6	6	134	133	2	11	6	175	181
2	6	6	1165	1167	3	11	6	151	161
3	6	6	220	220	4	11	6	251	243
4	6	6	426	429	5	11	6	174	180
5	6	6	98	103	6	11	6	174	177
6	6	6	1071	1067	7	11	6	38	24
7	6	6	248	253	8	11	6	447	465
8	6	6	181	181	0	12	6	668	682
9	6	6	89	91	1	12	6	120	124
10	6	6	589	578	2	12	6	383	387
11	6	6	85	90	3	12	6	140	143
12	6	6	155	148	4	12	6	763	770
1	7	6	457	469	5	12	6	267	275
2	7	6	252	245	6	12	6	240	246
3	7	6	642	638	1	13	6	361	366
4	7	6	52	77	2	13	6	105	113
5	7	6	587	585	3	13	6	531	532
6	7	6	488	476	4	13	6	75	73
7	7	6	170	175	5	13	6	266	262
8	7	6	114	115	2	0	7	262	239
9	7	6	426	443	4	0	7	169	170
10	7	6	470	475	6	0	7	525	512
11	7	6	179	177	8	0	7	101	99
12	7	6	200	203	10	0	7	646	646
0	8	6	144	149	12	0	7	240	245
1	8	6	104	102	0	1	7	79	80
2	8	6	342	332	2	1	7	1175	1159
3	8	6	327	317	3	1	7	154	155
4	8	6	239	230	4	1	7	365	357
5	8	6	59	65	5	1	7	200	202

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
6	1	7	856	868	8	6	7	481	488
7	1	7	191	191	10	6	7	221	229
8	1	7	60	67	0	7	7	645	634
9	1	7	171	175	1	7	7	123	131
10	1	7	471	473	2	7	7	112	120
11	1	7	268	272	3	7	7	92	88
12	1	7	55	72	4	7	7	780	779
1	2	7	468	455	5	7	7	360	356
2	2	7	188	186	6	7	7	110	98
3	2	7	775	771	7	7	7	107	104
5	2	7	671	685	8	7	7	416	421
6	2	7	335	335	9	7	7	232	240
7	2	7	323	324	1	8	7	499	496
8	2	7	58	55	2	8	7	60	66
9	2	7	379	373	3	8	7	706	696
10	2	7	443	442	4	8	7	164	168
11	2	7	328	328	5	8	7	509	516
0	3	7	604	584	6	8	7	95	107
1	3	7	46	39	7	8	7	461	468
2	3	7	336	336	8	8	7	211	215
3	3	7	296	294	9	8	7	196	196
4	3	7	478	469	0	9	7	77	74
5	3	7	250	242	1	9	7	182	184
6	3	7	236	236	2	9	7	415	401
7	3	7	317	321	4	9	7	105	97
8	3	7	308	313	5	9	7	345	348
9	3	7	275	279	6	9	7	340	335
10	3	7	166	169	7	9	7	70	64
11	3	7	471	480	8	9	7	92	95
1	4	7	439	445	1	10	7	258	269
2	4	7	52	68	2	10	7	115	104
3	4	7	632	629	3	10	7	357	364
4	4	7	306	309	4	10	7	128	124
5	4	7	628	634	5	10	7	230	237
6	4	7	67	64	6	10	7	351	355
7	4	7	314	310	7	10	7	367	375
8	4	7	379	386	0	11	7	304	316
9	4	7	341	348	1	11	7	224	227
11	4	7	184	190	2	11	7	709	723
0	5	7	988	992	3	11	7	71	72
1	5	7	99	99	4	11	7	380	373
2	5	7	347	336	5	11	7	120	123
3	5	7	181	189	1	12	7	251	250
4	5	7	1060	1086	2	12	7	118	114
5	5	7	81	87	3	12	7	219	226
6	5	7	232	246	0	0	8	1126	1118
7	5	7	106	110	2	0	8	470	463
8	5	7	606	615	4	0	8	1041	1044
10	5	7	114	115	6	0	8	180	176
11	5	7	144	151	8	0	8	764	770
1	6	7	113	114	10	0	8	165	171
2	6	7	121	114	1	1	8	300	301
3	6	7	219	220	2	1	8	84	75
4	6	7	440	438	3	1	8	398	398
5	6	7	123	124	4	1	8	330	318
6	6	7	170	172	5	1	8	271	267
7	6	7	147	142	6	1	8	46	41

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>F_O</u>	<u>F_C</u>
7	1	8	253	261	6	7	8	291	284
8	1	8	540	545	7	7	8	250	245
9	1	8	233	239	0	8	8	265	273
10	1	8	142	143	1	8	8	153	159
0	2	8	541	529	2	8	8	384	369
1	2	8	75	82	3	8	8	234	241
2	2	8	102	93	4	8	8	113	117
3	2	8	129	125	5	8	8	110	101
4	2	8	588	584	6	8	8	188	183
5	2	8	252	255	1	9	8	470	476
6	2	8	196	198	3	9	8	404	402
7	2	8	221	231	4	9	8	129	130
8	2	8	406	418	5	9	8	414	427
9	2	8	392	408	0	10	8	607	615
10	2	8	56	66	1	10	8	176	174
1	3	8	530	521	2	10	8	107	108
3	3	8	700	699	2	0	9	153	164
4	3	8	93	98	6	0	9	461	435
5	3	8	411	419	0	1	9	472	450
6	3	8	186	188	1	1	9	41	23
7	3	8	437	439	2	1	9	753	759
8	3	8	193	193	3	1	9	71	81
9	3	8	382	379	4	1	9	37	44
0	4	8	90	93	5	1	9	95	92
1	4	8	125	121	6	1	9	720	722
2	4	8	705	719	7	1	9	190	199
3	4	8	52	35	1	2	9	589	583
4	4	8	50	55	2	2	9	81	69
5	4	8	195	199	3	2	9	294	295
6	4	8	553	559	5	2	9	407	409
7	4	8	137	128	6	2	9	311	312
9	4	8	338	341	0	3	9	372	356
1	5	8	176	187	2	3	9	204	205
2	5	8	150	151	3	3	9	132	126
3	5	8	346	341	4	3	9	353	354
4	5	8	146	148	5	3	9	141	144
5	5	8	81	86	6	3	9	218	219
6	5	8	377	381	1	4	9	545	553
7	5	8	193	193	2	4	9	78	74
8	5	8	156	170	3	4	9	208	224
9	5	8	123	120	4	4	9	153	148
0	6	8	284	281	5	4	9	388	400
1	6	8	131	133	0	5	9	954	961
2	6	8	932	949	1	5	9	119	120
3	6	8	136	143	2	5	9	220	226
4	6	8	282	284	3	5	9	42	42
6	6	8	664	677	4	5	9	597	611
7	6	8	155	155	1	6	9	72	62
8	6	8	247	252	2	6	9	91	90
1	7	8	460	463	3	6	9	222	220
2	7	8	128	125	4	6	9	195	195
3	7	8	336	337	0	7	9	712	707
4	7	8	96	100	1	7	9	200	203
5	7	8	429	436	2	7	9	49	92

Çizelge 5.7. Hesaplanan bağ uzunlukları ($\bar{A}$) ve standart sapmaları (σ).

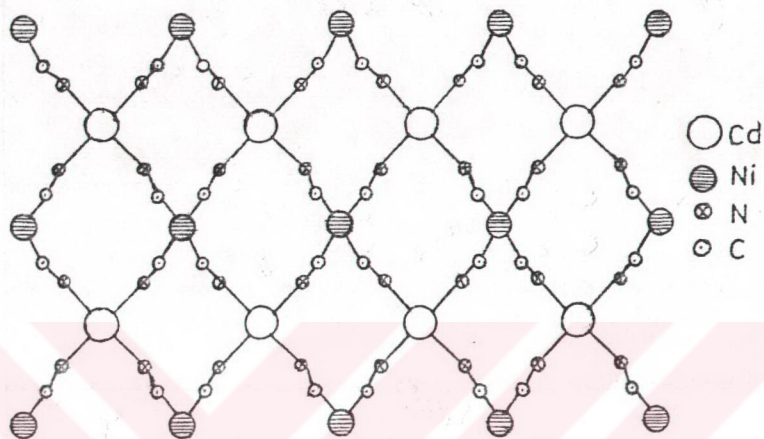
Atomlar	Bağ Uzunlukları	Atomlar	Bağ Uzunlukları
N1-C1	1,858 (19)	C5-C6	1,387 (10)
N1-C2	1,862 (18)	C6-C7	1,365 (11)
N1-C3	1,879 (17)	C7-C8	1,403 (12)
N1-C4	1,875 (17)	C8-C9	1,405 (11)
Cd-N1	2,421 (21)	C8-C10	1,521 (12)
Cd-N2	2,307 (18)	C5-HC5	1,087 (8)
Cd-N3	2,338 (18)	C6-HC6	0,987 (8)
Cd-N4	2,423 (19)	C7-HC7	1,025 (7)
Cd-N5	2,318 (6)	C10-H10A	0,930 (11)
Cd-N6	2,365 (4)	C10-H10B	1,120 (13)
N1-C1	1,122 (27)	C10-H10C	0,972 (10)
N2-C2	1,205 (25)	N5-HN5A	1,033 (12)
N3-C3	1,157 (24)	N5-HN5B	1,034 (5)
N4-C4	1,077 (25)	N5-HN5C	0,976 (6)
N6-C5	1,332 (9)	N7-HN7B	0,924 (7)
N6-C9	1,364 (8)	N7-HN7C	1,008 (6)
N7-C9	1,349 (9)		

(Atom numaralanmaları Şekil 5.1.'deki gibidir.)

Çizelge 5.8. Hesaplanan bağ açıları ($^{\circ}$) ve standart sapmaları (σ),

Atomlar	Bağ Açıları	Atomlar	Bağ Açıları
C1-Ni-C2	89,8 (8)	N4-C4-Ni	177,4 (1,6)
C1-Ni-C3	90,0 (8)	C7-C6-C5	117,0 (7)
C1-Ni-C4	178,5 (8)	C8-C7-C6	121,6 (7)
C2-Ni-C3	176,9 (8)	C10-C8-C9	119,7 (7)
C2-Ni-C4	90,3 (8)	C10-C8-C7	121,6 (8)
C3-Ni-C4	90,0 (7)	C9-C8-C7	116,3 (7)
N1-Cd-N2	89,0 (7)	C8-C9-N7	120,0 (6)
N1-Cd-N3	90,8 (7)	C8-C9-N6	121,9 (6)
N1-Cd-N4	179,3 (5)	N7-C9-N6	117,7 (6)
N1-Cd-N5	89,8 (4)	C6-C5-N6	123,9 (6)
N1-Cd-N6	87,7 (4)	Cd-N5-HN5A	110,4 (5)
N2-Cd-N3	179,6 (5)	Cd-N5-HN5B	110,5 (4)
N2-Cd-N4	91,0 (6)	Cd-N5-HN5C	113,5 (4)
N2-Cd-N5	90,8 (4)	HN 5A-N5-HN5B	104,4 (6)
N2-Cd-N6	91,7 (4)	HN 5A-N5-HN5C	108,8 (5)
N3-Cd-N4	89,2 (7)	HN5B-N5-HN5C	108,7 (7)
N3-Cd-N5	89,5 (3)	HN7B-N7-HN7C	115,4 (8)
N3-Cd-N6	87,9 (3)	C9-N7-HN7B	116,6 (8)
N4-Cd-N5	89,5 (4)	C9-N7-HN7C	105,8 (6)
N4-Cd-N6	93,0 (4)	H10A-C10-H10B	105,3 (7)
N5-Cd-N6	176,4 (2)	H10B-C10-H10C	102,5 (1,3)
C1-N1-Cd	150,5 (1,5)	H10A-C10-H10C	118,3 (1,3)
C2-N2-Cd	162,1 (1,3)	C8-C10-H10A	107,2 (1,1)
C3-N3-Cd	154,8 (1,3)	C8-C10-H10B	110,3 (1,1)
C4-N4-Cd	159,3 (1,4)	C8-C10-H10C	112,7 (7)
C5-N6-Cd	114,2 (4)	HC5-C5-N6	113,1 (7)
C9-N6-Cd	127,8 (4)	HC5-C5-C6	114,7 (7)
C9-N6-C5	118,0 (5)	HC6-C6-C5	112,0 (7)
N1-C1-Ni	177,2 (1,9)	HC6-C6-C7	130,1 (8)
N2-C2-Ni	178,2 (1,6)	HC7-C7-C6	118,6 (9)
N3-C3-Ni	173,3 (1,6)	HC7-C7-C8	118,5 (8)

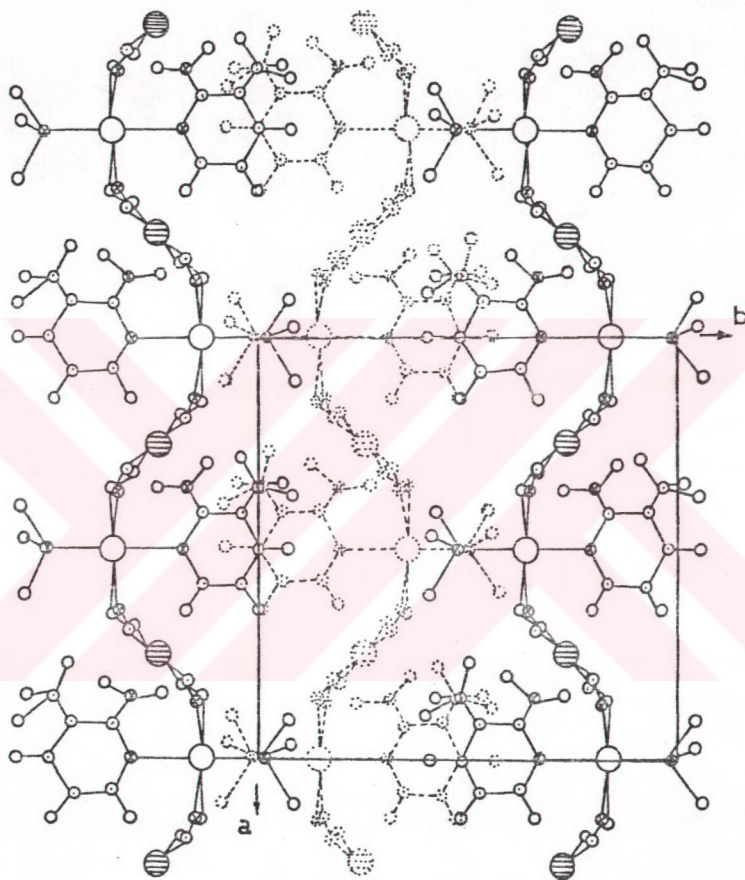
(Atom numaralanmaları Şekil 5.1.'deki gibidir),



Şekil 5.3. Oluklu polimerik $[Cd-Ni(CN)_4]_{\infty}$ ağırları.

6. SONUÇLARIN TARTIŞMASI

Bu çalışmada yapısı incelenen, $\{Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4\}$ tek kristalinin $Pna2_1$ uzay grubunda kristalleştiği saptanmıştır. Ters örgü düzlemlerinde gözlenen düzenli sönümlerin araştırılması sonucu kristal için sözkonusu iki olası $Pna2_1$ ve $Pnma$ uzay grubunun varlığı saptanmış yapılan model çalışmaları ve SHELXS-84 kristal yapı çözümü programıyla elde edilen E-istatistiği sonuçları, kristalin simetri merkezine sahip olmayan $Pna2_1$ uzay grubunda kristalleştiğini göstermiştir. Kristal yapı, oluklu polimerik $\{Cd-Ni(CN)_4\}_{\infty}$ ağırları (Şekil 5.3) ile ağırları birarada tutan Cd atomuna dik olarak bağlanmış 2-amino 3-metil piridin ve amonyak moleküllerinden oluşmuştur. (Bkz. Şekil 5.2 ve Şekil 5.4). 2-amino 3-metil piridin ve NH_3 molekülleri Cd'a ağırların her iki tarafından trans konumunda bağlanmışlardır. Ni-C-N-Cd atomlar dizisinin karbon ve azot konumlarında doğrusallıktan ayrılması ağırlarda bükülmeye neden ol-



○ Cd ⊗ Ni ● N ○ C ○ H

Şekil 5,4. Kristal yapının birim hücredeki yerleşimi.

muştur. Böylece Cd atomuna bağlı $(\text{CN})_4$ iyonlarının oluşturdukları polimerik sonsuz tabakalar oluklu bir görünüme sahiptirler. $(\text{CN})_4$ grubu karbonları merkezde Ni olmak üzere yaklaşık olarak karesel bir düzlem oluşturmaktadırlar. Söz konusu karesel düzlemdeki Ni-C bağ uzunlukları ortalaması $1.868 \text{ \AA}$ 'dur, bu düzlem c-ekseni etrafında dönerek (010) düzlemiyle 45° 'lik bir açı yapmaktadır. Cd atomu çevresindeki $(\text{CN})_4$ azotları da merkezde Cd olmak üzere yaklaşık olarak karesel bir düzlem oluşturlar. Bu düzlemdeki Cd-N bağ uzunlukları ortalaması $2.372 \text{ \AA}$ 'dur. Söz konusu düzlemler a-ekseni çevresinde dönerek (010) düzlemiyle yaklaşık olarak 4° 'lik bir açı yapmaktadırlar. Cd atomuna bağlı diğer iki N ise $2.365 \text{ \AA}$ uzaklığındaki $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)$ halkasının N6 nolu azotu ile $2.318 \text{ \AA}$ uzaklığındaki (NH_3) molekülünün N5 nolu azotudur. Bu altı N atomu Cd çevresinde çarpık bir sekizyüzlü (oktahedron) oluşturmaktadır. $(\text{CN})_4$ grubundaki ortalama C-N bağ uzunluğu ise $1.140 \text{ \AA}$ 'dur.

$(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)$ halkası (001) düzlemine paralel olup halkadaki ; C-C bağlarının ortalama uzunluğu $1.39 \text{ \AA}$, ortalama N-C bağ uzunluğu ise $1.348 \text{ \AA}$ 'dur, C8 karbonuna bağlı CH_3 grubundaki ortalama C-H bağ uzunluğu $1.073 \text{ \AA}$, C9 karbonuna bağlı NH_2 grubundaki ortalama N-H bağ uzunluğu $1.001 \text{ \AA}$, Cd atomuna bağlı NH_3 grubundaki ortalama N-H bağ uzunluğu da $1.014 \text{ \AA}$ olarak bulunmuşlardır. Çizelge 6.1 bu araştırmada bulunan ortalama bağ uzunluklarının literatürde benzer polimerik ağlar içeren ve piridin türevlerinin bulunduğu bileşikler için rapor edilen bağ uzunluklarıyla karşılaştırılmasını göstermektedir.

$\{\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ yapısındaki polimerik sonsuz oluklu $\{\text{M-Ni}(\text{CN})_4\}_\infty$ tabakalar daha önce incelenen Hofmann-türü piridin komplekslerinde de gözlenmiştir (Ülkü, 1975; Büyükgüngör ve Ülkü, 1984). Bu komplekslerde piridin ve amonyak molekülleri Cd atomlarıyla bunlara bağlı $(\text{CN})_4$ iyonlarının oluşturdukları polimerik sonsuz oluklu $\{\text{M-Ni}(\text{CN})_4\}_\infty$ tabakalarına dik olacak şekilde bağlanmışlardır. Hofmann-türü klatratlarda ise $\{\text{M-Ni}(\text{CN})_4\}_\infty$ ağları düzlemseldir ve aromatik konuk molekül G, metal M'ye doğrudan doğruya bağlı olmayıp Van der

Referans Araştırma	Bileşik Formülü	$\{Ni(CN)_4\}$ Grubu Ni-C (Å)	$\{Ni(CN)_4\}$ Grubu C-N (Å)	$\{Cd-Ni(CN)_4\}$ Grubu Cd-N (Å)	Piridin Halkası C-C (Å)	Piridin Halkası C-N (Å)
Ülkü, 1975	$Cd(C_5H_5N)_2Ni(CN)_4$	1.80	1.22	2.33	1.37	1.31
Kendi and Ülkü, 1976	$Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4C_4H_8O_2$	1.81	1.18	2.35	—	—
CRC Handbook, 1979	Genel Olarak	1.82 ± 0.03	1.158 ± 0.002	—	1.395 ± 0.003	1.352 ± 0.005
Büyükgünör ve Ülkü, 1984	$Cd(NH_3)(C_5H_5N)_4Ni(CN)_4$	1.86	1.165	2.365	1.385	1.36
Bu Araştırma	$Cd(NH_3)(C_6H_5)_2Ni(CN)_4$	1.868	1.140	2.372	1.39	1.348

Çizelge 6.1. Bağ uzunluklarının benzer bileşiklerdekiyle karşılaştırılması.

Bileşik	Formül	Simetri	{M-Ni(CN) ₄ } tabakaları	Metal M'ye bağlı moleküller	Aromatik molekül bağı ve kristal kararlılığı
Hofmann klatratları	$M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G$	Tetragonal $P4/m$	Düzlemsel	$2x(NH_3)$	Van der Waals kararsız
Hofmann piridin kompleksleri	$M(C_5H_5N)_2Ni(CN)_4$	Monoklinik $C2/m$	Oluklu	$2x(C_5H_5N)$	kovalent kararlı
Ara bileşik	$Cd(NH_3)(Cl-C_5H_4N)_2Ni(CN)_4$	Ortorombik $Ima2$	Oluklu	$(NH_3) + (Cl-C_5H_4N)$	kovalent kararlı
Bu bileşik	$Cd(NH_3)(C_6N_2H_8)Ni(CN)_4$	Ortorombik $Pna2_1$	Oluklu	$(NH_3) + (C_6N_2H_8)$	kovalent kararlı

Çizelge 6.2. Çalışılan kristalin benzerleriyle karşılaştırılması.

Waals bağlarıyla kafes içerisinde birarada tutulurlar. $\{M(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2G\}$ genel formülüyle ifade edilebilen Hofmann-türü klatrat bileşikler, $\{M(C_5H_5N)_2Ni(CN)_4\}$ genel formülüyle gösterilebilen Hofmann-türü piridin komplekslerinin yapısına benzeyen ama temelde farklı olan bir yapıya sahiptirler. Hofmann klatratları genel olarak kararsız, zamanla bozulan kristaller oluşturmaktadırlar (Rayner et al., 1952; Nakano et al., 1967; Sasaki, 1969 ; Iwamoto et al., 1974; Kuroda et al., 1974). Sözü ettiğimiz tüm bileşikler $\{M-Ni(CN)_4\}_\infty$ polimerik tabakalarına sahip olmalarına rağmen farklı simetrilere kristalleşirler (Çizelge 6.2).

Çizelgenin incelenmesinden bu çalışmada yapısı çözülen kristalin Hofmann-türü piridin kompleksleri grubuna daha yakın olduğu anlaşılmaktadır.

Saptanan bağ uzunlukları ve bağ açıları ilgili diğer bileşiklerde gözlenenlerle genel olarak uyum sağlamaktadırlar. Piridin halkasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının ideal değerlerinden sapmış olmaları nedeniyle ligand bir miktar çarpık görünüm arz etmektedir.

7. ALÇAK SICAKLIK X-IŞINI KIRINIMI

İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, alçak sıcaklıklarda araştırma yapmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Söz konusu yöntemler materyalin alçak sıcaklık özelliklerini incelemek için kullanılmışlardır. Bu yöntemlerin bazıları, daha sonra alçak sıcaklık x-ışını kırınımı için düzenlenmişlerdir (Rinne, 1917; St John, 1918). 1950'lerde soğutucu aygıtlar ile bu aygıtları kullanma teknikleri belirli gruplar tarafından geliştirilip, yaygınlaştırılmışlardır. Bu gelişmeler, alçak sıcaklık x-ışını kırınımı konusunda yeni bir çığır açmıştır. Söz konusu soğutucu sistemler ile çok iyi sonuçlar elde edilmiş olmasına karşın, günümüzde bu tür araştırmalar mekanik soğutucu geri-yansıma toz kameralarıyla, difraktometreye takılan sıvı azot veya helyum toz kriyostatlarıyla veya bunların tek

kristal eşdeğerleriyle yapılmaktadır. Bu tür aygıtlar genel olarak; soğutucu, sıcaklık kontrolü ve ölçümü ile buzlanmayı önleyici sistemlerin birleşimlerinden oluşmuşlardır.

Çalışmanın bu kesiminde, yapısını çözdüğümüz kristalin hazırlanan toz örneğinin azot sıcaklığında ($T=77K^{\circ}$) faz geçişine uğrayıp uğramadığı araştırılmıştır.

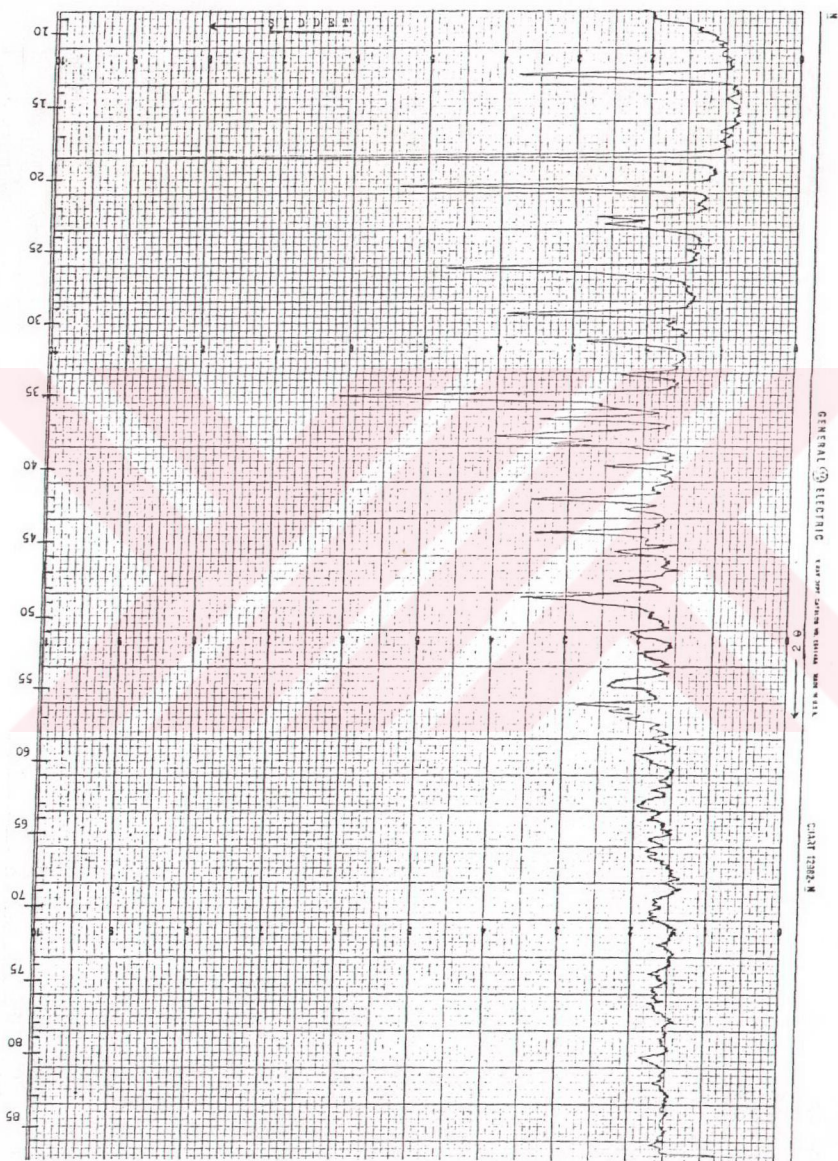
Bunun için laboratuvarımızda mevcut olan, gaz akışı yoluyla sıcaklık değişiminin sağlandığı "Janis Research Co.Model DT" alçak sıcaklık x-ışını kırınımı toz kriyostatı G.E.XRD-700 difraktometresine takılarak kullanılmıştır (Şekil 7.1).



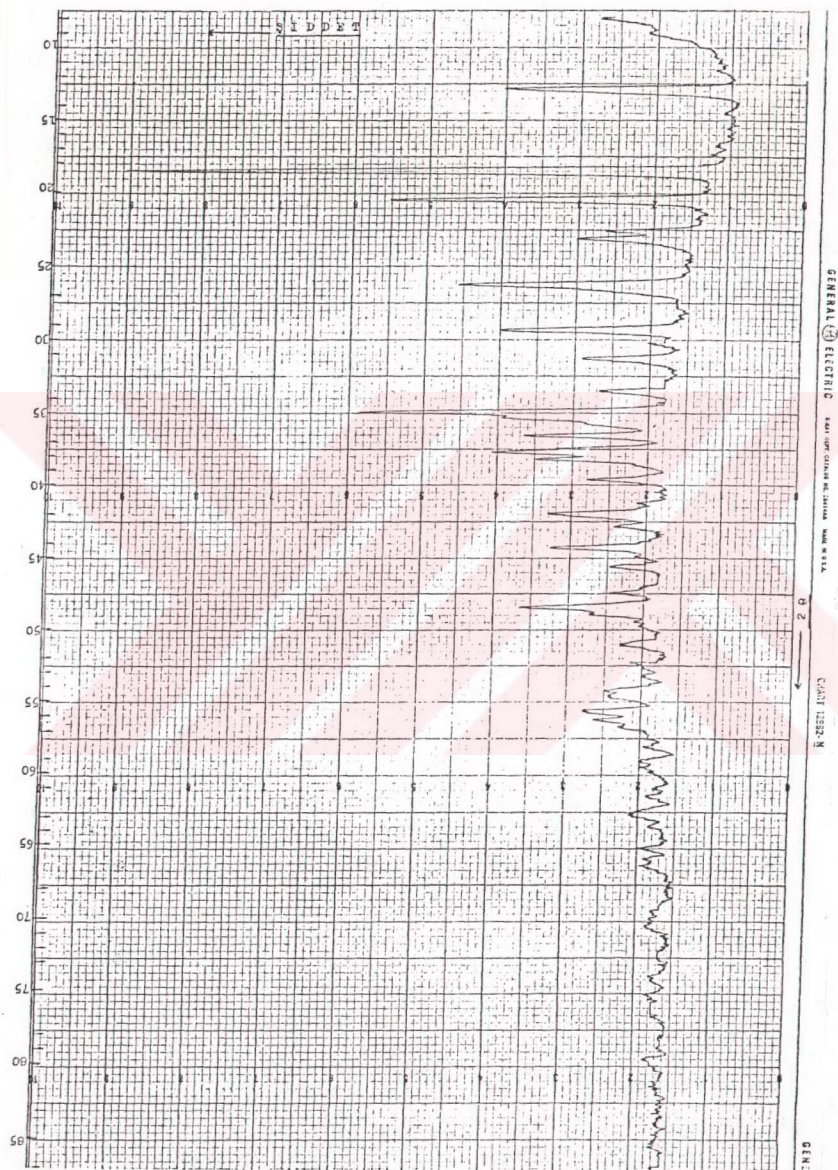
Şekil 7.1. Alçak sıcaklık x-ışını kırınımı toz kriyostatı.

Toz örneğin hazırlanmasında yapıştırıcı olarak toluen-aseton karışımıyla inceltilen vernik kullanılmıştır. Örnek ve örneğin bulunduğu hücre soğutucu birim ile iyi bir termal iletiminde olup çalışma boyunca, buzlanmayı önlemek için vakum pompası ile pompalanarak 10^{-3} Torr'luk bir basınç altında tutulmuştur. Bu sistemin avantajları; minimum düzeyde sıvı helyum veya sıvı azot gereksinimi, iyi bir termal iletkenlik ve buz oluşmasına fırsat vermemek şeklinde özetlenebilir. Dezavantajları ise; soğutucu hücre gereksinimi, örneği görememek ve soğutucu hücrenin berilyum penceresince x-ışını demetinin soğurulması şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada toz örneğin normal oda sıcaklığında ($T \approx 293 \text{ K}^{\circ}$) x-ışını kırınım spektrumu alınmıştır (Şekil 7.2). Bu spektrum, sisteme azot transfer edilip gaz akışı sağlandıktan sonra sistemin termal dengeye gelmesi için bir süre beklenip, aynı örneğin azot sıcaklığında ($T \approx 77 \text{ K}^{\circ}$) alınan spektrumu (Şekil 7.3) ile karşılaştırılmıştır. $T \approx 293 \text{ K}^{\circ}$ ve $T \approx 77 \text{ K}^{\circ}$ 'de alınan spektrumların karşılaştırılması sonucunda pik konumlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



Sekil 7.2. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)\text{Ni}(\text{CN})_4]$ toz spektrumu, $T=293 \text{ K}^\circ$



Sekil 7.3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)\text{Ni}(\text{CN})_4]$ toz spektrumu, $T=77\text{ K}^\circ$

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

- Ahmed, F.R., 1970, Crystallographic Programs: National Research Council of Canada.
- Ahmed, F.R., 1970a, Crystallographic Computing, F.R.Ahmed (Ed), Copenhagen, Munksgaard, 55 .
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L. and Suzuki, S., 1973, An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes: J.Mol. Structure, 17, 105-125.
- Alexander, L.E., Smith, G.S., 1964, Single-crystal diffractometry: the improvement of accuracy in intensity measurements: Acta Cryst., 17, 1195-1201.
- Beurskens, P.T., 1965, Ph.D. Thesis: Utrecht.
- Buerger, M.J., 1942, X-ray crystallography: John Wiley and Sons, Inc., New York, 531 p.
- Buerger, M.J., 1960, Crystal Structure Analysis: John Wiley and Sons, Inc., New York, 668 p.
- Busetta, B., Giacobazzo, C., Burla, M.C., Nunzi, A., Polidori, G. and Viterbo, D., 1980, The SIR Program.I.Use of negative quartets: Acta Cryst., A36, 68-74.
- Busing, W.R., Martin, K.O. and Levy, H.A., 1971, ORFFE 3, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Büyükgüngör, O. ve Ülkü, D., 1984, 4-kloropiridin ammin kadmiyum tetrasiyanonikel (II)'nin kristal yapısı: Doğa Bilim Dergisi, Seri A₁, Cilt 8, Sayı 2, 99-104.
- Cascarano, G.L., Giacobazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. and Viterbo, D., 1982, The SIR Program. II. The Evaluation and use of two-phase seminvariants: Acta Cryst., A38, 663-670.
- Celdim, Refinement Program, Computer Package of Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, F.R.G.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1979, 60th Edition, Chem. Rubber Pub. Comp., Florida.
- Datap, Data Reduction Program, modified from Leiserowits, Coppens, Rabinowitz, Version March 1981, Computer Package of Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, F.R.G.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

- De Titta, G.T., Edmonds, J.W., Langs, D.A. and Hauptman, H., 1975, Use of negative quartet cosine invariants as a phasing figure of merit: NQEST: Acta Cryst., A31, 472-479.
- Dewar, R.B.K., 1970, Crystallographic computing, F.R.Ahmed (Ed.), Copenhagen, Munksgaard, 63 .
- Furnas, T.C. and Harker, D., 1955, Apparatus for measuring complete single-crystal x-ray diffraction data by means of a geiger counter diffractometer: Rev. Sci. Instr., 26, 449-453.
- Germain, G. and Woolfson, M.M., 1968, On the application of phase relationships to complex structures: Acta Cryst., B24, 91-96.
- Germain, G., Main, P. and Woolfson, M.M., 1970, On the application of phase relationships to complex structures. II. Getting a good start: Acta Cryst., B26, 274-285.
- GFMLX, Refinement Program, Computer Package of Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, F.R.G.
- Giacovazzo, C., 1982, Computational crystallography, D.Sayre (Ed.), Oxford, Clarendon Press, 92 .
- Gillis, J., 1948, The application of the Harker-Kasper method of phase determination: Acta Cryst., 1, 174-179.
- Gilmore, C.J., 1982, Computational crystallography, D. Sayre (Ed.), Oxford, Clarendon Press, 126 .
- Hauptman, H. and Karle, J., 1953, Polycrystal: A.C.A. Monograph No. 3, Pittsburgh.
- Hauptman, H., 1975, A new method in the probabilistic theory of the structure invariants: Acta Cryst., A31, 680-687.
- Hofmann, K.A. und Höchtlen, F., 1903, Abnorme verbindungen des nickels: Ber. Deutsch. Chem. Gessellschaft., 36, 1149-1151.
- Hull, S.E. and Irwin, M.J., 1978, On the application of phase relationships to complex structures. XIV. The additional use of statistical information in tangent-formula refinement: Acta Cryst., A34, 863-870.
- International Tables for X-Ray Crystallography, 1968, Vol. I-IV, Kynoch Press, Birmingham.
- International Tables for X-Ray Crystallography, 1972, Vol. I-IV, Kynoch Press, Birmingham.
- Iwamoto, T., Miyoshi, T. and Sasaki, Y., 1974, The metal ammine cyanide aromatic clathrates. XIII. The crystal structure of the Hofmann-type biphenyl clathrate, diamminenickel (II) tetracyanonickelate (II) dibiphenyl, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}$: Acta Cryst., B30, 292-295.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

- Kaelbe, E.F., 1967, Handbook of X-Rays: Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1031 p.
- Karle, J. and Karle, I.L., 1966, The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals: Acta Cryst., 21, 849-859.
- Kendi, E. and Ülkü, D., 1976, The crystal structure of cadmium-nickel dioxane clathrate, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: Z. Kristallogr., 144, 91-96.
- Kuroda, R. and Sasaki, Y., 1974, The crystal structure of a Hofmann-type clathrate, $\text{Mn}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$: Acta Cryst., B30, 687-690.
- Main, P., 1977, On the application of phase relationships to complex structures. XI. A theory of magic integers: Acta Cryst., A33, 750-757.
- Morehouse, R.L., Aytaç, K. and Ülkü, D., 1977, Unit-cell dimensions of Hofmann pyridine complexes: Z. Kristallogr., 145, 157-160.
- Multr., 1976, (Multiple Regression Analysis), Large Systems BASIS, Burroughs Advanced Statistical Inquiry System User's Manual. Detroit, Michigan 48232.
- Nakano, T., Miyoshi, T., Iwamoto, T., Sasaki, Y., 1967, New clathrate compounds, diamminemetal (Mn, Fe, Co or Zn) tetracyanonickelate dibenzene and dianiline: Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1297.
- Overbeek, A.R. and Schenk, H., 1978, Computing in crystallography, H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningsveld and G.C. Bassi (Eds.), Delft University Press, 108.
- Rayner, J.H. and Powell, H.M., 1952, Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex: J. Chem. Soc., 42, 319-328.
- Rinne, F., 1917, The crystalline system and the axial ratio of ice: Ber. Verh. Ges. Wiss. Math.-Phys., 69, 57-62.
- Sasaki, Y., 1969, The crystal structure of diamminecadmium (II) tetracyanonickelate (II) benzene clathrate $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2412.
- Schenk, H., 1969, Transactions of the Kon. Ned. Akad. Wet. Series 1, Vol. XXV. 5, Amsterdam-London: North Holland Publishing.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (Devam ediyor)

- Schenk, H., 1972, The relation between space group symmetry and the properties of direct solutions based on the Σ_2 formula, A method for using centrosymmetric Σ_2 solutions for solving non-centrosymmetric structures: Acta Cryst., A28, 412-422.
- Schenk, H., 1973, The use of phase relationships between quartets of reflexions: Acta Cryst., A29, 77-82.
- Schenk, H. and De Jong, J.G.H., 1973, A method for direct structure determinations in $P\bar{1}$ and related space groups: Acta Cryst., A 29, 31-34.
- Schenk, H., 1974, On the use of negative quartets: Acta Cryst., A30, 477-481.
- Schenk, H., 1981, The negative-quartet relation from electron-density considerations: Acta Cryst., A37, 573-578.
- Schenk, H., 1982, Computational crystallography, D.Sayre (Ed.); Oxford, Clarendon Press, 231 .
- Schenk, H., 1983, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 102, 1 .
- Sheldrick, G., 1984, Özel görüşme.
- Stewart, J.M., 1970, Crystallographic computing, F.R.Ahmed (Ed.), Copenhagen, Munksgaard, 71 .
- St. John, A., 1918, The crystal structure of ice: Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.), 4, 193-197.
- Silverton, J., Kabuto, C. and Akiyama, T., 1978, The structure of chaetoglobosin A: A novel use of quartet invariants: Acta Cryst., B34, 588-593.
- Subramanian, V. and Hall, S.R., 1982, Normalized structure factors. I. Choice of scaling function: Acta Cryst., A38, 577-590.
- Ülkü, D., 1975, Die Kristallstruktur des dipyridin-cadmium tetracyanonickelats, $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: Z. Kristallogr., 142, 271-280.
- Van der Putten, N. and Schenk, H., 1977, Quintets: Acta Cryst., A33, 368-372.
- Van der Putten, N. and Schenk, H., 1979, Application of quartet and quintet invariants in phase determination: Acta Cryst., A35, 381-387.
- Van der Putten, N., Schenk, H. and Tsoucaris, G., 1982, On the estimation of $|E|$ Values of the squared structure on the basis of quartet invariants: Acta Cryst., A38, 98-102.
- White, P.S. and Woolfson, M.M., 1975, The application of phase relationships to complex structures. VII. Magic integers: Acta Cryst., A31, 53-56.