

**2,4 DIMETHOXYBENZYLIDENE-2-HYDROXYANILINE  
KRİSTALİNİN X-İŞINLARI KİRİNİM YÖNTEMİ İLE  
YAPI ÇÖZÜMÜ**

93645

**Nefise DİLEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

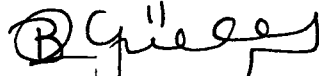
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**Ocak 2000**

**ANKARA**

✓

Nefise DİLEK tarafından hazırlanan 2,4 DIMETHOXYBENZYLIDENE-2-HYDROXYANILINE KRİSTALİNİN X-IŞINLARI KİRİNİM YÖNTEMİ İLE YAPI ÇÖZÜMÜ adlı bu tezin Yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



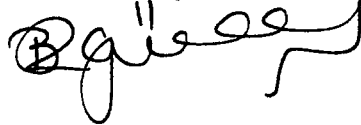
  
Yrd.Doç.Dr. Bilal GÜNEŞ  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Hüseyin SOYLU

Üye : Prof. Dr. Rahmi YAĞBASAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bilal GÜNEŞ

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
2.X-IŞINLARI İLE KRİSTALLERİN ETKİLEŞMESİ.....	2
2.1.X-Işınları.....	2
2.1.1.X-ışınlarının genel özellikleri.....	2
2.1.2.X-ışınlarının oluşumu.....	3
2.1.3.X-ışını tüpü.....	7
2.2.Kristaller.....	8
2.2.1.Kristallerin özellikleri.....	8
2.2.2.Kristal sistemleri.....	9
2.2.3.Simetri.....	12
2.2.3.1.saf simetri elemanları.....	12
2.2.3.2.karışık simetri elemanları.....	14
2.2.4.Uzay grubu.....	15
2.2.5.Örgü doğrultuları ve düzlemleri.....	16
2.3.X-Işınlının Kristallerden Saçılması.....	17
2.3.1.Elektrondan saçılma.....	17
2.3.2.Atomdan saçılma.....	19
2.3.3.Birim hücreden saçılma.....	22

2.3.4. Anormal saçılma.....	29
2.3.5. Difraktometre.....	31
<b>3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ.....</b>	<b>34</b>
3.1. Difraksiyon Şiddeti.....	34
3.1.1. Lorentz faktörü düzeltmesi.....	36
3.1.2. Sıcaklık faktörü düzeltmesi.....	38
3.1.3. Polarizasyon faktörü düzeltmesi.....	43
3.1.4. Soğurma düzeltmesi.....	44
3.2. Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi.....	46
3.3. Yapı Faktörlerinin İhtimaliyet Dağılımları.....	48
3.4. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi.....	53
3.5. Direkt Metotlar.....	55
3.6. İhtimaliyet Metotları.....	60
3.7. Yapı Değişmezleri ve Yarı Yapı Değişmezleri.....	61
3.8. Orijini Belirlemek.....	64
3.9. Figure of Merit (FOM) 'ler.....	64
<b>4. KRİSTAL YAPI ARITIMI.....</b>	<b>69</b>
4.1. Fark Fourier Metodu.....	69
4.2. En Küçük Kareler Metodu.....	71
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>74</b>
5.1. C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin Hazırlanması.....	74

5.2.C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> Kristalinin Yapı Çözümü ve Atom Parametrelerinin Artırılması.....	74
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	83
KAYNAKLAR.....	86
EKLER.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	104



**2,4 DIMETHOXYBENZYLIDENE-2-HYDROXYANILINE  
KRİSTALİNİN X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ İLE  
YAPI ÇÖZÜMÜ**

**(Yüksek Lisans Tezi)  
Nefise DİLEK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2000**

**ÖZET**

Bu çalışmada kristal verileri aşağıda belirtilen kristalin x-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile yapı çözümü yapılmıştır.

$C_{15}H_{15}NO_3$ :  $a = 9.732(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.299(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.083(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  
 $\beta = 90.00^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ , Ortorombik  $P 2_1 2_1 2_1$  (No:19),  $M = 514.56 \text{ a.k.b.}$ ,  $Z = 4$ ,  
 $V = 2656.9 (8) \text{ \AA}^3$ ,  $D_x = 1.286 \text{ gr/cm}^3$ ,  $T = 293 (2) \text{ K}$ ,  $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  
 $\mu(MoK\alpha) = 0.09 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0615$ ,  $\omega R = 0.2133$ ,  $Goof = 1.521$ ,  $(\Delta/\rho)_{max} = 0.052$ ,  
 $\Delta\rho_{max} = 0.197 \text{ e\AA}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{min} = -0.203 \text{ e\AA}^{-3}$ .

Bu çalışmada veri toplama ve Lorentz-Polarizasyon düzeltmeleri CAD-4 otomatik difraktometresi ile yapıldı. Toplanan verilere  $\Psi$ -scan yöntemi ile empirik soğurma düzeltmesi uygulandı. Kristal yapı SHELXS-86 programı yardımıyla direkt yöntemlerle çözüldü. Arıtım, full-matrix en küçük kareler yöntemi kullanılarak SHELXL-97 programı ile yapıldı. Kristalin molekül yapısı ORTEP-III çizim programı kullanılarak çizildi.

Bilim kodu : 404.05.01  
Anahtar Kelimeler : X-ışını, Difraksiyon, Kristal yapı çözümü  
Sayfa Adedi : 104  
Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Bilal GÜNEŞ

**THE STRUCTURE DETERMINATION OF CRYSTAL OF  
2,4 DIMETHOXYBENZYLIDENE-2-HYDROXYANILINE  
BY X-RAY DIFFRACTION METHOD**

**(M. Sc. Thesis)  
Nefise DİLEK**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**January 2000**

**ABSTRACT**

In this study, the structure of crystal which parameters are given as below has been determined by x-ray diffraction method.

$C_{15}H_{15}NO_3$ :  $a = 9.732(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.299(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.083(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  
 $\beta = 90.00^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ , Orthorhombic  $P 2_12_12_1$  (No:19).  $M = 514.56 \text{ a.m.u.}$ ,  
 $Z = 4$ ,  $V = 2656.9 (8) \text{ \AA}^3$ ,  $D_x = 1.286 \text{ gr/cm}^3$ ,  $T = 293 (2) \text{ K}$ ,  $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073$   
 $\text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.09 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0615$ ,  $\omega R = 0.2133$ ,  $\text{GooF} = 1.521$ ,  $(\Delta/\rho)_{\text{max}} = 0.052$ ,  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.197 \text{ e\AA}^{-3}$ ,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.203 \text{ e\AA}^{-3}$ .

In this study data collection and Lorentz-Polarization corrections were performed by the use of CAD-4 diffractometer. An empirical absorption correction based on  $\Psi$ -scan method was applied to collected data. The crystal structure was solved by direct methods by the use of SHELXS-86 software. The structure refinement was carried out by using full-matrix least-square method by the use of SHELXL-97 software. The molecular graphic of crystal was drawn by ORTEP-III plotting program.

Science code : 404.05.01  
Key words : X-ray, diffraction, crystal structure determination  
Page number : 104  
Adviser : Yrd.Doç.Dr. Bilal GÜNEŞ

## TEŐEKKÖR

Bana bu tez çalışmasının konusunu veren, çalışmalarımnda yardımını ve ilgisini eksik etmeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Bilal GÖNEŐ 'e en içten saygılarımla teőekkÖr ederim. Kristal verilerini toplayan, H.Ö. Fizik MÖhendislięi BÖlÖmÖ ' den Doç. Dr. SÖheyla ÖZBEY 'e ve tez çalışmamda desteğini eksik etmeyen aileme ve arkadaşım, G.Ö. Fen-Edb. FakÖtesinden Arř. Grv. Hatice Hilal YÖCEL 'e en içten duygularımla teőekkÖr ederim.





## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü.....	10
Çizelge 3.1. Simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan dağılımlardan elde edilen $ E $ 'nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri.....	51
Çizelge 3.2. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin yarı yapı değişmezleri ve bunlardan elde edilen faz setleri.....	63
Çizelge 3.3. CFOM değerlerinin dağılımı.....	68
Çizelge 5.1. Kristal içeriği ve deneysel veriler.....	76
Çizelge 5.2. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri( hidrojen atomları hariç ). $U_{eq}=(1/3)\sum_i\sum_j U_{ij}a_i^*a_j^*(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ .....	78
Çizelge 5.3. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ( $\text{\AA}^2$ ). ( $\exp[-2\pi^2( U_{11} h^2a^{*2} + U_{22} k^2b^{*2} + U_{33} \ell^2c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} h\ell a^*c^* + 2U_{23} k\ell b^*c^* )]$ ifadesinin katsayıları ).....	79
Çizelge 5.4. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ( $\text{\AA}$ ).....	80

Çizelge 5.5. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları ( $^\circ$ ).....	81
Çizelge 5.6. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ( $^\circ$ ).....	82
Çizelge 6.1. Molekül düzlemleri arasındaki açılar.....	84
Çizelge 1. $C_{15}H_{15}NO_3$ kristali için gözlenen ( $F_o$ ) ve hesaplanan ( $F_c$ ) yapı faktörleri.....	90

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri.....	2
Şekil 2.2. Uygulanan voltajın fonksiyonu olarak Mo 'in x-ışını spektrumu ....	4
Şekil 2.3. Çekirdek yapısı ve $K_{\alpha}$ ve $K_{\beta}$ ışınımlarının şekli.....	6
Şekil 2.4. X-ışınları tüpünün iç yapısı.....	8
Şekil 2.5. Nokta örgü ve birim hücre.....	9
Şekil 2.6. Bravais örgüleri.....	11
Şekil 2.7 (a) Sekiz ayrı simetri merkezini gösteren simetri merkezli bir Birim hücre (b) Ayna düzlemleri (c) Kayma düzlemleri (d) 4 katlı dönme simetrisine sahip bir tetragonal birim hücre (e) $2_1$ vida eksenleri (f) $3_1$ ve $3_2$ vida eksenleri (g) 2, 3, 4, 6 katlı dönme simetrisinin iki boyutlu gösterimi.....	13
Şekil 2.8. P $2_12_12_1$ uzay grubu ( <i>International Tables for Crystallography</i> ' den alınmıştır).....	15
Şekil 2.9. X-ışınlarının tek elektrondan kohorent saçılması.....	17
Şekil 2.10. Atomdan x-ışını saçılması.....	21

Şekil 2.11. Atomik saçılma faktörünün $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı değişimi ( Cu için $Z = 29$ ).....	22
Şekil 2.12. Kristal düzlemlerden x-ışınlarının saçılması.....	23
Şekil 2.13. Atom pozisyonunun faz farkına etkisi.....	24
Şekil 2.14. Şekil 2.13.'nin 3 boyutta gösterimi.....	26
Şekil 2.15. Faz ve genlikleri farklı sinüs dalgalarının toplanması.....	27
Şekil 2.16. (a) Dalgaların vektörel olarak toplanması (b) Kompleks düzlemde bir dalga vektörü.....	27
Şekil 2.17 (a) Birim hücrede 5 atom bulunan yapı için normal saçılma durumu (Friedel kanunu sağlanır) (b) Anormal saçılma durumunda Friedel kanununun bozulması.....	30
Şekil 2.18. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür.....	32
Şekil 2.19. Dört çember difraktometresi.....	33
Şekil 3. 1. Örgü düzlemlerinin bir grubundan katlı yansımalar.....	36

- Şekil 3.2. Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi (300).....37
- Şekil 3.3. Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi(rastgele yönelmiş durum).....42
- Şekil 3.4. Verilen  $2\theta$  saçılma açısı için, kristaldeki saçıcı noktanın yerine bağlı olarak, kristale gelen ve saçılan ışınların aldığı yollar.....45
- Şekil 3.5. Simetri merkezi olan ve olmayan yapıların normalize yapı faktörlerinin dağılımı.....50
- Şekil 3.6. Wilson metoduna göre çizilen grafik.....52
- Şekil 3.7. Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için (a)  $\rho(x)$  , (b)  $\rho(x)^2$  dağılımı .....56
- Şekil 5.1.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.....77

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada 2,4 dimethoxybenzylidene-2-hydroxyaniline ( $C_{15}H_{15}NO_3$ ) schiff bazının x-ışını kırınım yöntemi ile yapı çözümü yapılmıştır.

2,4 dimethoxybenzene yapısını iki tane  $-OCH_3$  (metil) bağlanması ile bir aldehid grubu oluşturur. 2 hydroxybenzene yapısı ise bir amin grubudur. Bu iki yapı  $-C=N-$  imin grubu ile birbirlerine bağlanırlar. Böylece bir schiff bazı oluştururlar.

Yansıma verileri Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile toplandıktan sonra yapı çözümüne geçilmiştir. Direkt metotlar kullanılarak SHELXS-86 programı ile hidrojen dışındaki atomların atomik konumları belirlenmiştir. Yapı çözümü sonucu elde ettiğimiz örnek yapıda, asimetric birimde iki molekül olduğu görüldü. Bu durum yansıma başına düşen parametre sayısının azalmasına neden olmuştur. Yapı çözümü sonunda elde edilen örnek yapıda gerekli düzeltmeler yapılarak arıtıma geçildi. En küçük kareler yöntemi ve fark fourier yöntemi kullanılarak SHELXL-97 ile arıtım yapıldı. Arıtım sırasında hidrojen atomları HFIX komutu ile geometrik olarak yerleştirildi. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulundu. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik alınıp arıtıma devam edildi. Sonuç olarak 1860 yansımadan,  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  şartını sağlayan 894 yansıma ve 350 parametre için  $R = 0.0615$ ,  $wR = 0.2133$ , ve  $GooF = S = 1.521$  olarak elde edildi. Arıtımdan sonra, kristal yapı ORTEP-III çizim programı ile çizildi. Kristal yapı için elde edilen bağ uzunluk ve açılarının bu tür yapılar için uygun olduğu görüldü.

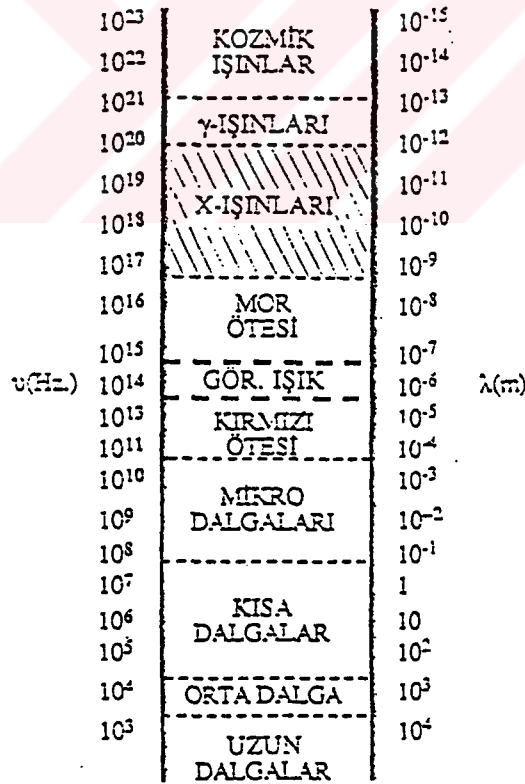
## 2. X-IŞINLARI İLE KRİSTALLERİN ETKİLEŞMESİ

### 2.1. X-Işınları

#### 2.1.1. X-ışınlarının genel özellikleri

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilen elektromagnetik dalgalardır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünür değildir; düz bir doğrultu boyunca ilerlerler ve fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler.

Görünür ışığın dalga boyu 6000 - 8000 Å ( $1\text{Å}=10^{-8}$  cm) olduğu halde, difraksiyonda kullanılan x-ışınları 0,5-2,5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle elektromagnetik spektrumda  $\gamma$  ve ultraviyole ışınları arasındaki bölgede bulunur. (Şekil 2.1.)



Şekil 2.1. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri

### 2.1.2. X-ışınlarının oluşumu

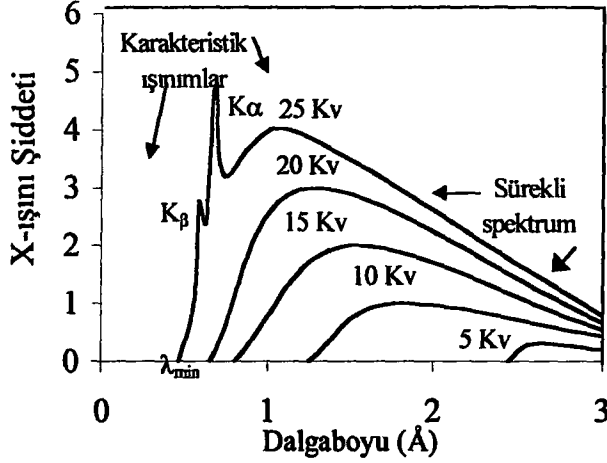
X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın, genellikle bu amaç için elektronlar kullanılır, aniden yavaşlatılıp durdurulması sırasında oluşur. Bu amaçla kullanılan x-ışını tüpünde , 2 metal elektrot ve bir elektron kaynağı bulunur. Elektrotlar arasına uygulanan yüksek voltaj nedeniyle, anota (veya hedefe) gelen elektronlar çok yüksek hızla buraya çarparlar. İşte x-ışınları bu çarpışma noktasında oluşur ve çıkan ışın tüm doğrultularda yayılır. Eğer  $e$  elektronun yükü ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  coulomb) ve  $V$  elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ise, o zaman çarpışmadaki elektronların sahip olabileceği maksimum kinetik enerji (joule olarak) şu eşitlikle verilir:

$$K.E. = e.V = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

burada  $m$  elektronun kütlesi ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg) ,  $v$  elektronun tam çarpmadan önceki hızıdır. Bu olayda elektronun kinetik enerjisinin büyük kısmı ısıya dönüşür. X-ışınına dönüşen enerji elektronun kinetik enerjisinin %1 'inden daha azıdır.

Hedeften gelen ışınlar analiz edildiği zaman, bu ışınların farklı dalgaboylarının bir karışımı olduğu ve  $\lambda$  dalga boyu ile şiddetin değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu görülür. Şekil 2.2. tüp voltajı ile şiddet arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şiddet , kısa dalga boyu limiti ( $\lambda_{\min} = \lambda_{\text{swl}}$ ) olarak adlandırılan belirli bir dalga boyuna kadar sıfırdır. Ani olarak bir maksimum değere çıkar ve sonra azalır.





Şekil 2.2. Uygulanan voltajın fonksiyonu olarak Mo'in X-ışını spektrumu

Uzun dalga boyu tarafında keskin bir limit yoktur. Tüp voltajı arttırıldığı zaman, tüm dalgaboylarının şiddeti artar. Kısa dalga boyu limiti ve maksimum pozisyonlar, daha kısa dalgaboylarına kayar. Şekil 2.2. 'de, molibden hedef için, 20 kV ve daha az voltaj uygulanan durumda düzgün eğriler görülür. Bu eğriler *sürekli spektrum* olarak adlandırılır. Bu spektrum bir çok dalga boylu ışının birleşiminden oluşur. Sürekli spektrum, hedefe gönderilen elektronların ani yavaşlatılmasıyla oluşur. Her elektron aynı şekilde yavaşlatılmaz. Bazıları tek çarpmayla durdurulup, enerjilerini bir kerede aktarırken; bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini verirler. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar, maksimum enerjili fotonlara, yani minimum dalgaboylu x-ışınlarına, neden olurlar. Böyle elektronlar tüm (e.V) enerjilerini foton enerjisine aktarırlar.Bunu;

$$e.V = h.v_{\max}$$

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\text{SWL}} = \frac{c}{v_{\max}} = \frac{hc}{e.V}$$

$$\lambda_{\min} (\text{Å}) = \frac{12400(\text{eV.Å})}{e.V(\text{eV})} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu eşitlik uygulanan  $V$  voltajının fonksiyonu olarak kısa dalga boyu limitini verir. Şekil 2.2.' de, sürekli spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar, birim zamanda yayınlanan toplam x-ışını enerjisi ile orantılıdır. Bu enerji , hedefin  $Z$  atom numarasına ve  $I$  tüpten geçen akım şiddetine bağlıdır. Buna göre, sürekli spektrumda yayınlanan X-ışınlarının şiddeti;

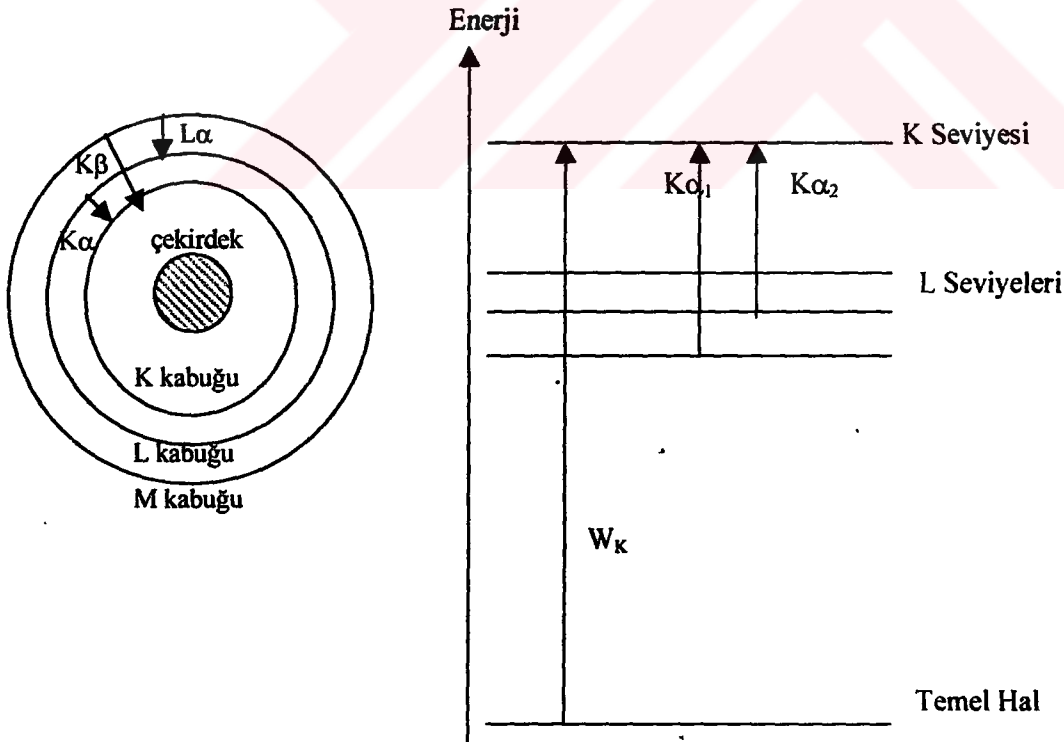
$$I_{\text{Sür.Sp.}} = A.I.Z.V^m \quad (2.3)$$

olarak verilir. Burada  $A$  bir orantı sabiti ve  $m$  yaklaşık 2 civarında bir değeri olan sabittir. Görüldüğü gibi, hedef madde şiddeti etkiler, ancak sürekli spektrumun dalga boyu dağılımını etkilemez. Sürekli spektrumun şiddetini arttırmak için, mümkün olduğunca yüksek bir voltaj uygulamak ve  $Z=74$  olan Tungsten gibi ağır metalleri hedef olarak kullanmak gerekir.

X-ışını tüpündeki voltaj belirli bir kritik voltajın üzerinde artırıldığında, sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında, hedef maddenin karakteristiği olan keskin şiddet maksimumları oluşur (Şekil 2.2. 'de  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  ışınımları). Bu ışınımlara, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için **karakteristik çizgiler** denir. Bu çizgiler K, L, M,....., olarak adlandırılan birkaç grupta bulunur. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar. Bu çizgilerin oluşumunu daha basit şekilde açıklamak için atomu K, L, M,...., kabuklarıyla çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünelim (Şekil 2.3.). X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar, yeterli enerjiye sahip ise hedefin K kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmıştır. Oluşan

boşluk daha dıştaki L, M, ....., kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurularak atom temel hale döner. Bu boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa  $K_{\alpha}$  ışınımı; M' den bir elektronla doldurulursa  $K_{\beta}$  ışınımı oluşur.

Mo hedef için, K çizgileri  $0,7 \text{ \AA}$  , L çizgileri  $5 \text{ \AA}$  civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir. Daha uzun dalgaboylu çizgiler çok kolay soğurulduğu için, sadece K çizgileri x-ışını difraksiyonunda kullanılır. Mo için, normal difraksiyon çalışmalarında gözlenen, en güçlü 3 çizginin dalga boyu (Mo hedef için) :  $\lambda_{K\alpha_1}=0,709 \text{ \AA}$  ,  $\lambda_{K\alpha_2}=0,714 \text{ \AA}$  ,  $\lambda_{K\beta_1}=0,632 \text{ \AA}$  ' dur. Kritik K uyarma voltajı, yani karakteristik K ışınımının yayınlanması için gereken voltaj  $20,01 \text{ kV}$  olduğu için, K çizgileri Şekil 2.2. 'de daha alttaki eğrilerde görülmez. Kritik voltajın üzerinde voltajdaki artış, karakteristik çizgilerinin şiddetini artırır , ancak dalga boyu değişmez.



Şekil 2.3. Çekirdek yapısı ve  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  ışınımının oluşumu

Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, tüp akımına ve bu çizgi için uygulanan voltajın kritik voltajı geçme miktarına bağlıdır. K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{K\text{-çiz}} = B.I.(V-V_K)^n \quad (2.4)$$

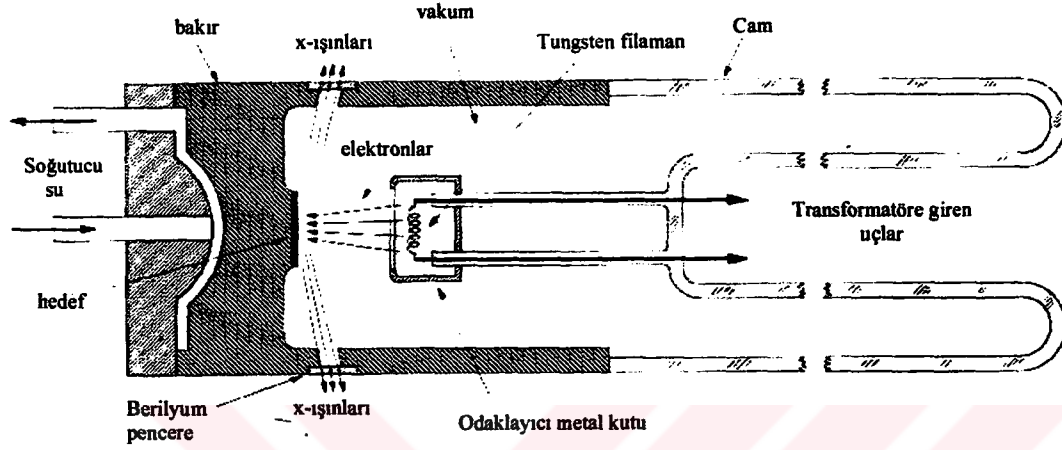
ile verilir. Bu ifadede, B orantı sabiti,  $V_K$  K uyarma voltajı ve n yaklaşık değeri 1,5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V'ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır).

### 2.1.3. X-ışını tüpü

X-ışınları yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptırılması ile oluşur. Bu nedenle, x-ışınlarının üretildiği herhangi bir x-ışını tüpü a) elektron kaynağı b) yüksek bir hızlandırma voltajı ve c) bir metal hedef içermelidir. Ayrıca, elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefte ısıya dönüştüğünden, hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için, su soğutma sistemi bulunmalıdır.

Tüm x-ışını tüpleri, toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve yüksek bir potansiyelde (difraksiyon çalışmaları için 30.000 - 50.000 V ) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla kapatılmıştır. Katot, eşik enerjisi düşük olduğu için, genellikle bir tungsten flamanıdır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur. Şekil 2.4. böyle bir x-ışını tüpünün iç yapısını göstermektedir. Flaman 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar, tüp içerisindeki yüksek voltaj nedeniyle , hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedefe çarpar ve tüm doğrultularda x-ışını

yayınlanır. Bu ışınlar, tüp üzerindeki pencerelerden (genellikle berilyumdan yapılmıştır) dışarı çıkar[1].



Şekil 2.4. X-Işınları tüpünün iç yapısı.

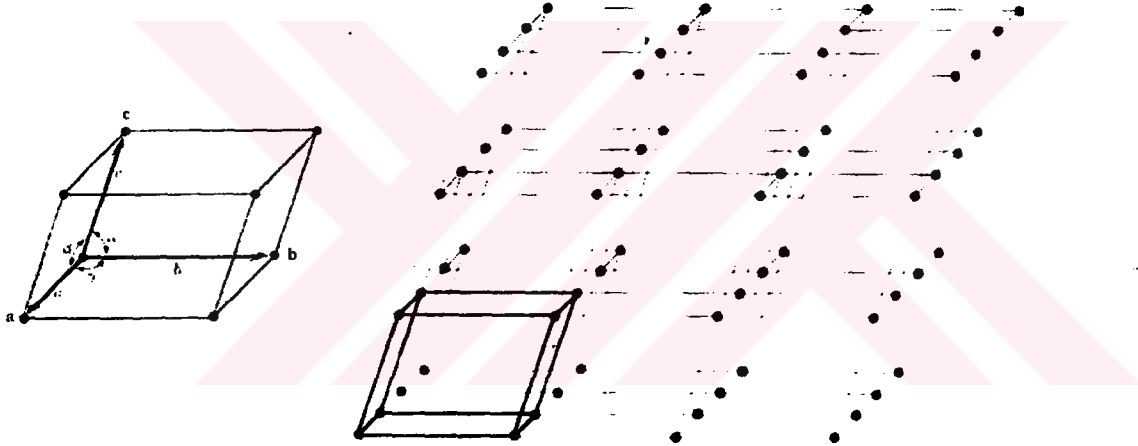
## 2.2. Kristaller

### 2.2.1. Kristallerin özellikleri

Kristal, *üç boyutlu uzayda periyodik olarak düzenlenmiş atomların oluşturduğu katı*, olarak tanımlanır[1].

Kristaller hakkında düşünürken, çoğunlukla kristali oluşturan gerçek atomların ve onların periyodik düzenlenmesinin ihmal edilmesi uygundur. Bunun yerine, kristalin atomlarını uzayda sabit hayali noktalar seti ve gerçek kristali oluşturan bir kafes olarak düşünebiliriz. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Böylece her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi ile *nokta örgü* oluşur (Şekil 2.5.). Burada özdeş komşulukla anlatılmak istenen şudur: Nokta örgüde, bir örgü

noktasından bakıldığı zaman ne görülüyorsa, herhangi bir diğer örgü noktasından bakıldığı zaman da tamamen aynı şeyin görülmesidir. Şekil 2.5.'de gösterilen örgüdeki tüm hücreler özdeş olduğu için, herhangi birini *birim hücre*, yani kristali oluşturan en küçük yapı taşı, olarak düşünebiliriz. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi 3 vektörle tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden, hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a, b, c) ve aralarındaki açılara ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) *örgü sabitleri* veya *birim hücre parametreleri* denir.



Şekil 2.5. Nokta örgü ve birim hücre

### 2.2.2. Kristal sistemleri

Birim hücre parametrelerinin değişik kombinasyonları ile çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilebilir. Tüm olası örgü noktalarını içeren sadece yedi farklı birim hücre ortaya çıkar ve pratik olarak bunlardan başka birim hücre elde edilemez. Bunlara *kristal sistemleri* denir. Bütün kristaller, Çizelge 2.1.'de listelenen, bu yedi farklı sistemde sınıflandırılır. Yedi farklı nokta örgü yedi kristal sistemin birim hücrelerinin köşelerine noktalar yerleştirerek

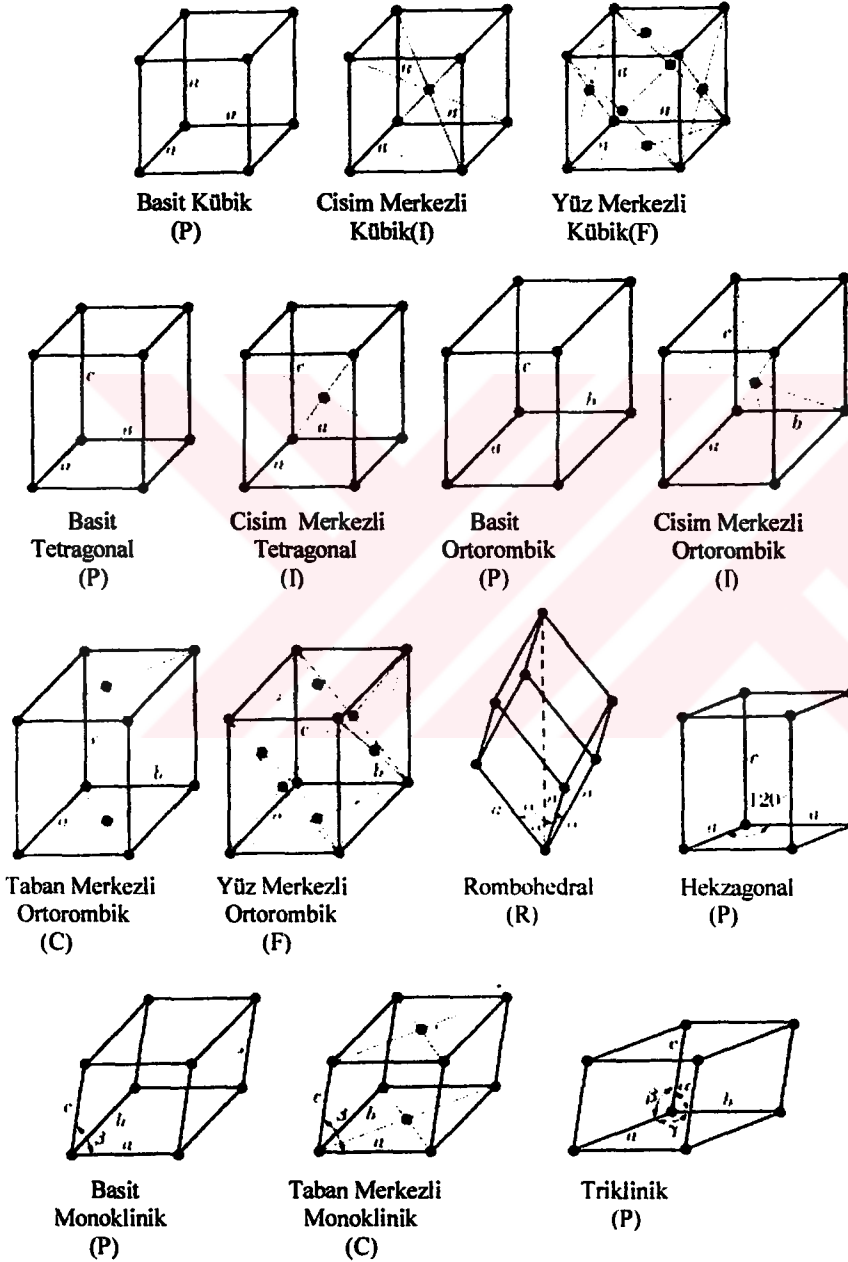
basitçe elde edilebilir. Bununla birlikte nokta örgünün her bir noktasının özdeş komşuluklara sahip olması koşulunu sağlayan başka nokta düzenlenmeleri de vardır.

SİSTEM	Eksen uzunluk ve açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	$a=b=c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Yüz merkezli	F
Tetragonal	$a=b\neq c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
Ortorombik	$a\neq b\neq c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Taban merkezli	C
		Yüz merkezli	F
Rombohedral	$a=b\neq c$ , $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	Basit	R
Hexagonal	$a=b\neq c$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a\neq b\neq c$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ , $\beta\neq 90^\circ$	Basit	P
		Taban merkezli	C
Triklinik	$a\neq b\neq c$ , $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	Basit	P

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü

Kristal sistemleri ve bunlar içerisindeki atomların tüm olası konumlarını dikkate alan Bravais 1848' de 14 mümkün nokta örgü olduğunu gösterdi ve bu

nokta örgüler *Bravais örgüsü* terimi ile ifade edilir. Bravais örgüleri basit, cisim merkezli, yüz merkezli ve taban merkezli örgüler olarak düzenlenirler. Bu 14 örgü Çizelge 2.1. ve Şekil 2.6.' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Bravais örgüleri



En basit hücre olan primitif (basit) hücre, hücre başına sadece bir örgü noktası içerirken diğerleri birden çok örgü noktası içerirler. Hücrenin yüzündeki örgü noktası iki hücre tarafından, köşedeki sekiz hücre tarafından paylaşılırken, hücrenin içindeki örgü noktası sadece bu hücreye aittir. Hücredeki örgü noktalarının sayısı şu formülle verilir:

$$N = N_i + N_f/2 + N_c/8 \quad (2.6)$$

burada  $N_i$  içteki noktaların,  $N_f$  yüzdeki noktaların,  $N_b$  kenardaki noktaların ve  $N_c$  köşedeki noktaların sayısıdır.

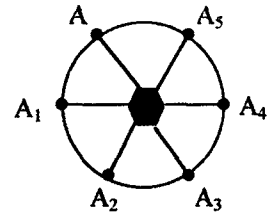
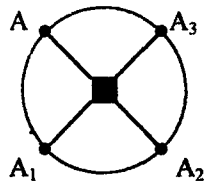
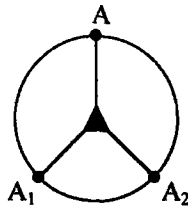
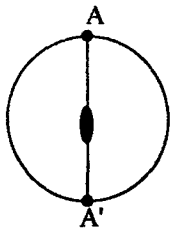
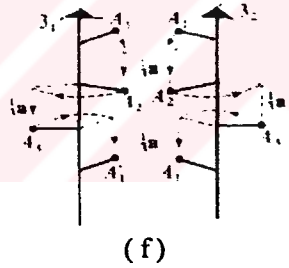
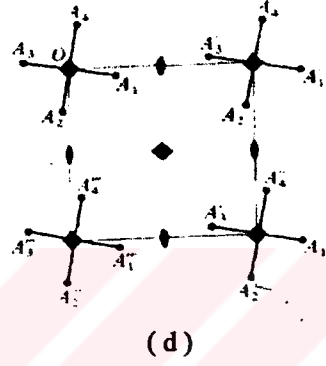
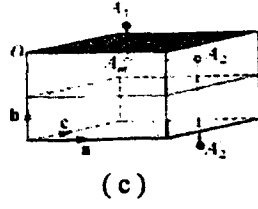
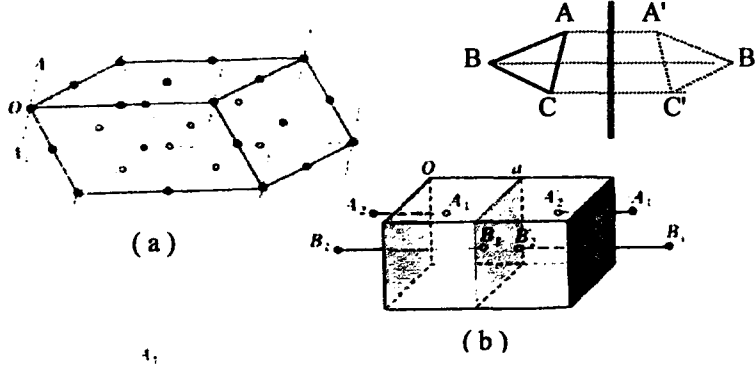
### 2.2.3. Simetri

Bravais örgüleri ve örgünün her noktasının özdeş komşuluğa sahip olması, örgünün çeşitli simetri tiplerine sahip olduğunu gösterir. Bir yapı, belirli işlemlerle kendisiyle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa, yapının *simetrik* olduğu söylenir. Bu işlemlere de *simetri işlemleri* denir[2]. Simetri işlemlerini sırayla inceleyelim:

#### 2.2.3.1. saf simetri elemanları

**a) simetri merkezi:** Eğer seçilen bir noktaya göre,  $\vec{r}$  vektör pozisyonunda bir atom varken,  $-\vec{r}$  pozisyonunda da bir atom varsa, yapı simetri merkezine sahiptir. Şekil 2.7 (a) ' da O noktasında simetri merkezi gösterilmiştir. A ve  $A_1$ , O merkezine göre simetrik.

**b) ayna düzlemi (m) :** Eğer cisim ortasından geçen düzleme göre simetrik ve bu düzleme göre cismin diğer yarısının yansıması cisimle



2 katlı dönme ekseni  
(180°)

3 katlı dönme ekseni  
(120°)

4 katlı dönme ekseni  
(90°)

6 katlı dönme ekseni  
(60°)

(g)

Şekil 2.7 (a) Sekiz ayrı simetri merkezini gösteren simetri merkezli bir birim hücre (b) Ayna düzlemleri (c) Kayma düzlemleri (d) 4 katlı dönme simetrisine sahip bir tetragonal birim hücre (e)  $2_1$  vida ekseni (f)  $3_1$  ve  $3_2$  vida eksenleri (g) 2, 3, 4, 6 katlı dönme simetrisinin iki boyutlu gösterimi

çakışacak şekilde üst üste geliyorsa cisim ayna düzlemine sahiptir. Şekil 2.7 (b) 'de,  $A_1$  'den  $A_2$  elde edilir.

c) **dönme eksenleri (2, 3, 4, 6)** : Eğer bir cisim  $(360/n)$  kadar döndürüldüğünde kendisiyle çakışıyorsa, bu cismin o eksen etrafında n-katlı dönme simetrisi vardır. 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönme eksenleri mevcuttur. Bunlar Şekil 2.7 (d) ve (g) 'de verilmiştir.

d) **inversiyon eksenleri ( $\bar{3}, \bar{4}, \bar{5}$ )** : R inversiyon ekseninin hareketi,  $2\pi/R$  açısı ile eksen etrafında dönmek ve sonra ekseninde bir nokta boyunca tersi alınarak yapılır. 1 ve 2, sırasıyla simetri merkezi ve ayna düzlemine eşit olduğundan, inversiyon eksenleri olarak alınmazlar.

Yukarıda anlatılan simetri işlemleri, kristalde daima bir noktayı sabit bırakırlar ve bundan dolayı *nokta grubu simetri işlemleri* olarak adlandırılırlar.

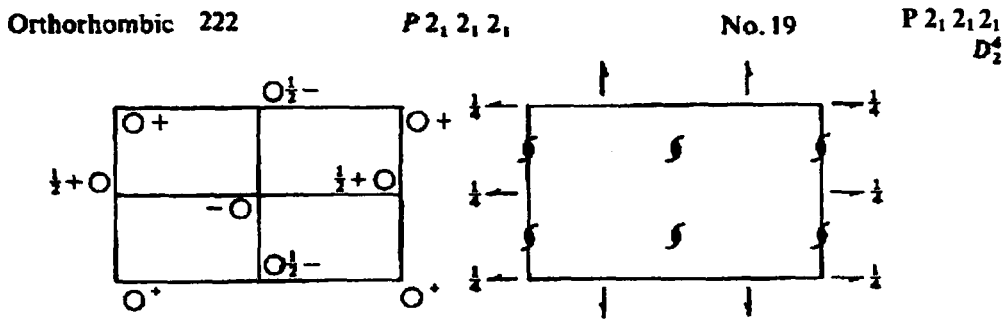
### 2.2.3.2. karışık simetri elemanları

a) **kayma düzlemleri (a, b, c, n, d)** : Kayma düzlemi simetri elemanı, ayna yansımaları ve ötelenmenin kombinasyonu ile oluşur. Bu simetri elemanının tanımı, birim hücrenin köşelerini tanımlayan  $\bar{a}, \bar{b}$  ve  $\bar{c}$  vektörleri ile basit şekilde verilir. Şekil 2.7 (c) 'de, b doğrultusuna dik olan a-kayma düzlemi için,  $A_1$  noktası ilk önce kayma düzleminde yansıtılarak  $A_m$  'ye, sonra  $\frac{1}{2}a$  kadarlık öteleme ile  $A_2$  'ye taşınır. Burada  $A_m$  'nin sadece bir ara nokta olduğuna dikkat edilmelidir. İşlemin asıl sonucu,  $A_1$  'den  $A_2$  'yi oluşturmaktır.


b) **vida eksenleri** ( $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ ) : Genel olarak herhangi bir eksen boyunca  $R_D$  simetri elemanı  $2\pi/R$  kadar eksen etrafında dönme ve sonra onu izleyen eksen boyunca ( $D/R$ ) kadarlık öteleme ile vida eksenini verir. Şekil 2.7 (e)' de, a eksenine paralel  $2_1$  ekseninin işlemi verilir.  $A_1$  noktası önce a eksenini etrafında  $\pi$  kadar döndürülür, sonra  $\frac{1}{2}a$  kadar öteleme ile  $A_2$  elde edilir.  $A_2'$  de tekrarlanan aynı işlem, bir sonraki hücrede  $A_1'$  e eşit bir nokta olan  $A_1'$  'nü verir.  $3_1$  ve  $3_2$  simetri elemanları da Şekil 2.7 (f)' de gösterilir.

#### 2.2.4. Uzay grubu

Bravais örgülerine nokta grubu simetri işlemlerinin uygulanması ile 32 kristal sınıfı, bunların ötelenmeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 farklı düzenlenme oluşur. Bu düzenlenmeler, *uzay grubu* olarak adlandırılır. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler. Bizim çalıştığımız yapının ortorombik  $P 2_1 2_1 2_1$  ( No : 19 ) uzay grubunda olduğu görüldü. Bu uzay grubu ortorombik primitif hücre ve üç eksen boyunca (a, b, c) vida eksenlerine sahiptir.  $P 2_1 2_1 2_1$  uzay grubunun yapısal düzenlenmesi Şekil 2.7. 'da gösterildiği gibidir[3].



Şekil 2.8.  $P 2_1 2_1 2_1$  uzay grubu (*International Tables for Crystallography* den alınmıştır)

Şekildeki ok işaretleri, eksen boyunca hareket yönünü gösterir.  işareti ise  $2_1$  vida eksenini temsil eder.

### 2.2.5. Örgü doğrultuları ve düzlemleri

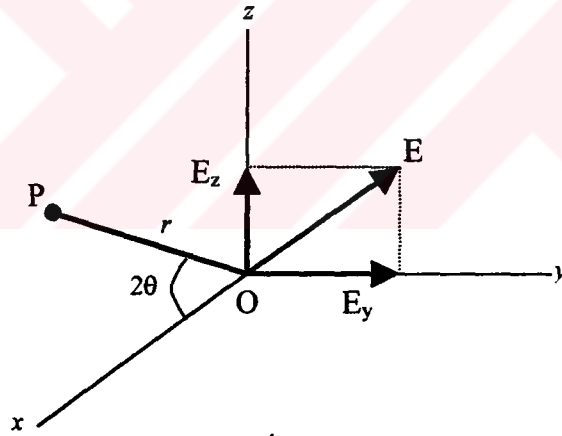
Örgüdeki herhangi bir noktanın doğrultusu, orijinden bu noktaya çizilen bir çizgiyle tanımlanabilir. Birim hücrenin orijininden geçen bir çizgi ve  $u, v, w$  kesirsel koordinatlarına ( $u, v, w$  mutlaka tamsayı) sahip bir nokta alalım. Bu çizgi  $2u, 2v, 2w$  ve  $3u, 3v, 3w$  noktalarından da geçecektir. O zaman  $[uvw]$ , bu çizginin doğrultusunu gösteren indislerdir. Örgü sonsuz olduğu ve orijin herhangi bir noktada alınabileceği için, bu indisler verilen bir çizgiye paralel olan herhangi bir çizginin de indisleridir.  $u, v, w$ 'nin değerleri ne olursa olsun daima en küçük tamsayı şekline dönüştürülür. Buna göre  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]$ ,  $[112]$  ve  $[224]$  aynı doğrultuyu gösterirler, ancak tercih edilen  $[112]$  formudur. Negatif indisler  $[\bar{u}vw]$  şeklinde sayının üstüne çizgi çizilerek yazılır.

Örgüdeki düzlemlerin yönelimi, Miller tarafından geliştirilen bir sisteme göre sembolik olarak gösterilebilir. *Miller indisleri* olarak adlandırılan sayılarla düzlem doğrultuları verilir. Bu indisler, kristalografik eksenlerle oluşan düzlemin *kesirsel kesen uzunluklarının tersi* ile orantılıdır[1]. Örneğin, düzlemin eksen uzunlukları  $a, b, c$ ; düzlemin eksenleri kesme uzunlukları  $x, y, z$  ise; kesirsel eksen uzunlukları  $a/x, b/y, c/z$  olur. Kesirsel kesen uzunlukların tersleri  $x/a, y/b, z/c$ , alınır. Bu üç sayı en küçük tamsayıyı verecek şekilde bir sabit ile çarpılarak ( $hkl$ ) miller indisleri elde edilir.

## 2.3. X-Işınlarının Kristallerden Saçılması

### 2.3.1. Elektrondan saçılma

X-Işınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüsoidal olarak değişen elektrik ve magnetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromagnetik dalgalardır. Elektrik alan, elektron gibi yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayacağından; x-ışınlarının salınım yapan elektrik alanı da karşılaştığı elektronlara salınım hareketi yaptırır. Bu hareket sonucu ivmeli hareket yapan elektronlar elektromagnetik ışımaya yayarlar ve böylece x-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur. Bu saçılmada gelen ve saçılan(difraksiyona uğrayan) ışının dalga boyunun değişmezse, buna kohorent saçılma denir. Saçılan ışınların şiddeti, saçılma açısına bağlıdır.



Şekil 2.9. X-ışınlarının tek elektrondan kohorent saçılması

Bu saçılma olayını ilk olarak J. J. Thomson incelemiştir (Şekil 2.9.). Thomson,  $e$  (coulomb) yüklü ve  $m$  (kg) kütleli bir elektrondan saçılan ışının elektrondan  $r$  uzaklığında bulunan bir noktadaki şiddetinin, şöyle bir formülle verildiğini göstermiştir:

$$I = I_0 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (2.5)$$

Burada  $I_0$  gelen ışının şiddeti,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$ ,  $K =$  sabit ve  $\alpha$  elektronun titreşim doğrultusu ile saçılma doğrultusu arasındaki açıdır. OX doğrultusunda gelen ışın, O noktasında elektronlarla karşılaşmıştır. Polarize edilmemiş ve x doğrultusunda gelen ışın, yz düzleminde gelişigüzel bir bir doğrultuda E elektrik alan vektörüne sahiptir. Bu ışının E vektörü, düzlemsel polarize edilmiş  $E_y$  ve  $E_z$  bileşenlerine ayrılabilir.

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

E 'nin doğrultusu tamamen gelişigüzel olduğundan, ortalama olarak  $E_y$  ve  $E_z$  eşit olacaktır. Bu nedenle;

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} (E^2)$$

yazılabilir. Elektrik alan dalganın genliğinin bir ölçüsü olduğu için, gelen ışının şiddeti elektrik alan vektörlerinin karesi ile orantılıdır.

$$I_{0y} = I_{0z} = 1/2(I_0)$$

Gelen ışının y bileşeni elektronu OY doğrultusunda titreşime geçirir. Şekil 2.5.' e göre,  $\alpha = \pi/2$  olduğundan, eşit. (2.5) 'den saçılmış ışının y bileşeninin P noktasındaki şiddeti,

$$I_{py} = I_{0y} \frac{K}{r^2}$$

olarak bulunur. Benzer şekilde z bileşeni ( $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ );

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta$$

Bu iki bileşenin toplamı P noktasındaki toplam şiddeti verir.

$$I_p = I_{py} + I_{pz}$$

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.6)$$

Bu ifade tek bir elektron tarafından saçılan x-ışınları için *Thomson eşitliği*dir. Saçılan ışının şiddeti gelen ışının şiddetinin yalnızca çok küçük 'bir kesridir ve saçılan ışının şiddeti elektrondan olan uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır.  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ , *polarizasyon faktörü* olarak adlandırılır. Bu faktör tüm şiddet hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır.

### 2.3.2. Atomdan saçılma

- X-ışınları bir atomla karşılaştıklarında, atomdaki her bir elektron Thomson eşitliğine göre kohorent olarak ışınlar saçarlar. Çekirdek ise kütlelerinin büyük olması nedeniyle bu olayda bir etkide bulunmaz. Atomun atom numarası Z ise, yani atomda Z tane elektron varsa, ileri saçılma bölgesi için ( $2\theta=0$ ), saçılan dalga genliği, bir elektrondan saçılan dalga genliğinin Z katıdır. Çünkü,  $2\theta=0$  ileri saçılma bölgesi için atomun tüm elektronlarından saçılmış dalgalar aynı fazdadır ve tüm saçılmış dalgaların genliği doğrudan toplanır. Diğer saçılma bölgeleri için ( $2\theta \neq 0$ ), atomun elektronları uzayda farklı noktalarda bulunduğu için farklı elektronlardan saçılan dalgalar arasındaki fazda birtakım farklar oluşur ve genlik direkt olarak toplanmaz. Şekil 2.10.'deki A ve B



elektronlarından ileri doğrultuda saçılmış dalgalar XX' dalga cephesinde aynı fazdadır. Çünkü her bir dalga saçılmadan önce ve sonra aynı mesafeyi almıştır. Diğer saçılmış dalgalar (CB-AD)' ye eşit bir yol farkına sahiptirler ve YY' dalga cephesi boyunca faz ne olursa olsun yol farkı dalga boyundan daha az olacaktır. A ve B tarafından saçılmış dalgalar arasında oluşan kısmi girişim sonucu olarak bu doğrultuda saçılmış dalganın net genliği, ileri yönde aynı elektronlardan saçılan dalganın genliğinden daha azdır.

*Atomik saçılma faktörü* olarak adlandırılan  $f$  niceliği, verilen bir doğrultuda bir atomun saçma 'etkinliğini' tanımlamak için kullanılır ve genliklerin şu şekilde oranıyla verilir:

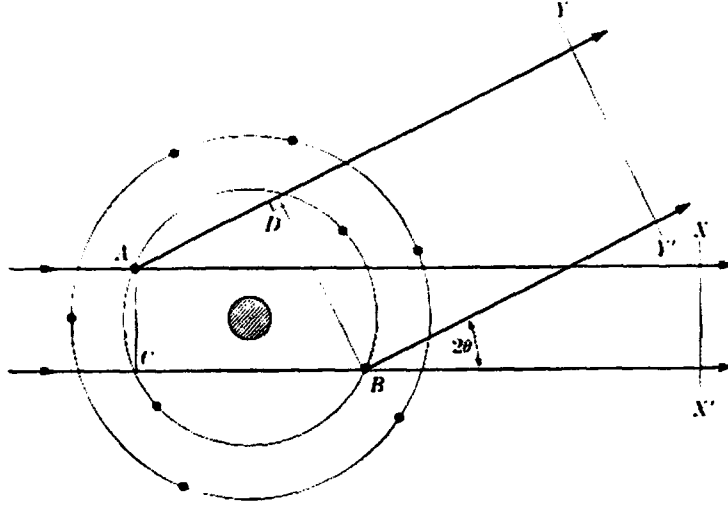
$$f = \frac{\text{Bir atomdan saçılan dalga genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılan dalga genliği}}$$

Atomik saçılma faktörü  $f$  'nin saçılma açısı  $\theta$  'ya bağlı ifadesi, kuantum mekaniksel yaklaşımda Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği durum için[4];

$$f = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_0 \sin \theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. Burada  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  değerindeki Bohr yarıçapıdır.

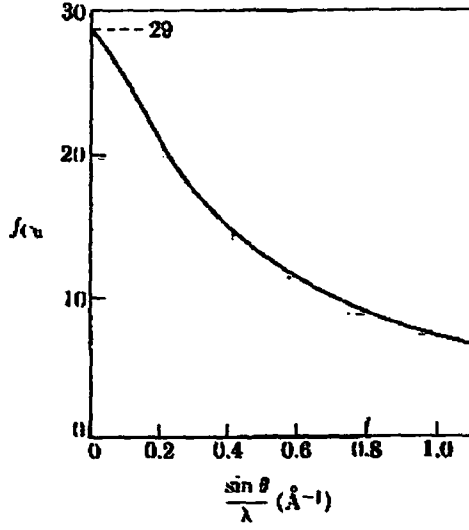
Görüldüğü gibi maksimum saçılma  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  'nın sıfır olduğu duruma karşılık gelir.



Şekil 2.10. Atomdan x-ışını saçılması

İleri doğrultuda saçılmada, herhangi bir atom için  $f=Z$  'dir. Bununla birlikte  $\theta$  artarken ayrı ayrı elektronların saçtığı dalgalar arasındaki faz gittikçe artar ve  $f$  azalır.

Atomik saçılma faktörü, sabit bir  $\theta$  değerinde, gelen ışının dalga boyuna da bağlıdır. Dalga boyuna bağlı olarak yol farkı daha büyük olacağı için, daha kısa dalgaboylarında saçılmış ışın daha küçük olacaktır.  $f$ ,  $\theta$  'dan çok  $\sin\theta$  'ya bağlıdır ve  $\sin\theta/\lambda$  niceliği azalırken  $f$  artar. Atomik saçılma faktörü  $f$ , atomik form faktörü olarak da adlandırılır. Çünkü çekirdek çevresinde dağılmış elektronların durumuna bağlıdır.  $f$  'nin  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  'ya göre değişimi, bakır için, Şekil 2.11.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Atomik saçılma faktörünün  $\sin\theta/\lambda$  'ya bağlı değişimi (Cu için  $Z=29$ )

### 2.3.2. Birim hücreden saçılma

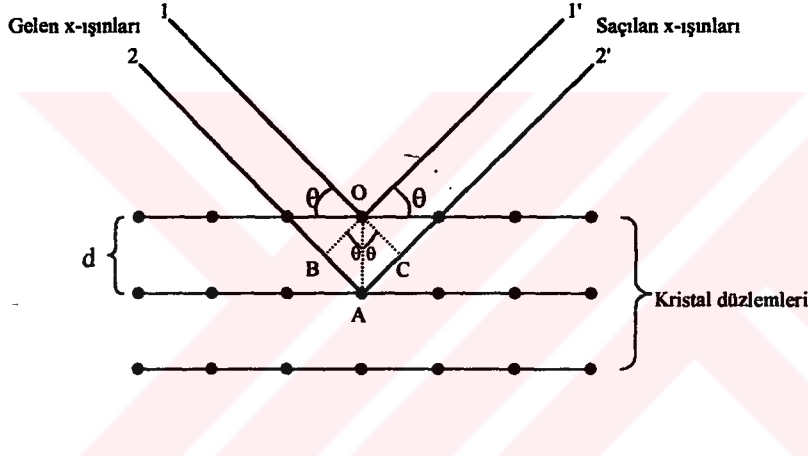
X-ışınları bir kristalle karşılaştıklarında kristali oluşturan tüm atomlar tarafından kohorent olarak difraksiyona uğrarlar(saçılırlar). Atomlar uzayda periyodik bir düzenlenmeye sahip olduğu için, saçılmış ışının bazı belirli doğrultularla sınırlandırılmış olması doğaldır. Bundan dolayı saçılan ışınların doğrultuları *Bragg kanunu* ile belirlenir. Bu kanun şöyle ifade edilebilir: farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturarak birbirlerini kuvvetlendirmesi için, farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı kullanılan ışının dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Gelen ışının dalga boyu  $\lambda$ , atomik düzlemler arası uzaklık  $d$ , yansıma açısı  $\theta$  olmak üzere; Şekil 2.12. 'deki, ardışık düzlemlerden saçılan 1 ve 2 ışınlarını düşünelim. Gelirken 2 ışını AB kadar, saçılırken 2' ışını AC kadar fazla yol alır. Bu durumda yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = |AB| + |AC| = d \cdot \sin\theta + d \cdot \sin\theta = 2d \sin\theta$$

olarak bulunur. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan;

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Bragg kanunu})$$

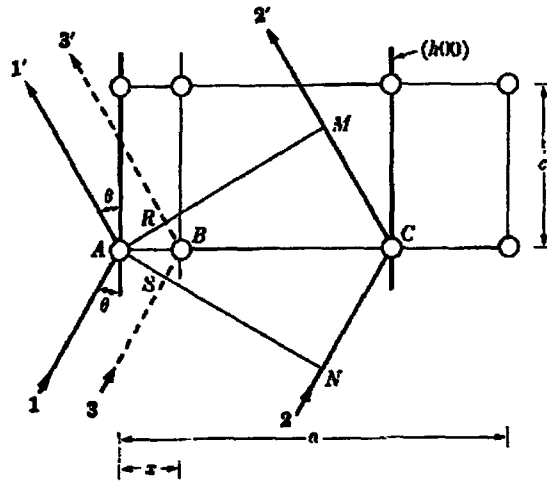
elde edilir.



Şekil 2.12. Kristal düzlemlerden x-ışınlarının saçılması

Bragg kanununun sağlandığını düşünerek atom pozisyonlarının bir fonksiyonu olarak kristalden difraksiyona uğramış ışınların dalga boyu elde edilebilir. Kristal birim hücrenin tekrarıyla oluştuğundan, difraksiyona uğramış ışın için, tek bir birim hücrenin atomlarını düşünmek yeterlidir. Birim hücrenin atomlarından saçılan dalgalar arasındaki faz farkı atomların düzenlenmesine bağlıdır.

Şekil 2.13. 'deki ortogonal birim hücre kesitini ele alalım. A atomu orjinde yerleşmiş olsun ve koyu çizgilerle belirtilen  $(h00)$  düzlemlerinden difraksiyon oluşsun.



Şekil 2.13. Atom pozisyonunun faz farkına etkisi

Bu yansıma için Bragg kanunu sağlanır ve  $\delta_{2'1'}$ ,  $2'$  ve  $1'$  ışınları arasındaki yol farkı;

$$\delta_{2'1'} = MCN = 2d_{h00} \cdot \sin\theta = \lambda$$

olur. Miller indislerinin tanımından;

$$d_{h00} = AC = a / h$$

elde edilir. A atomundan  $x$  uzaklığında bulunan B atomu tarafından saçılan x-ışınlarını dikkate alalım.  $(h00)$  için sadece bu doğrultuda Bragg kanunu sağlandığından sadece bu doğrultuyu düşünmek gerekir. Açıkça görüleceği gibi  $3'$  ve  $1'$  ışınları arasındaki yol farkı,  $\delta_{3'1'}$ ,  $\lambda$ ' dan daha az olacaktır. Böylece basit bir oran kullanabiliriz.

$$\delta_{3'1'} = RBS = \frac{AB}{AC}(\lambda) = \frac{x}{a/h}(\lambda)$$

Faz farkları dalga boyu cinsinden ifade edildiği gibi açısal olarak da ifade edilebilir. Yol farkı tam bir  $\lambda$ ' ya eşit olan iki ışın için fazdaki fark  $360^\circ$  veya  $2\pi$  radyandır. Eğer yol farkı  $\delta$  ise radyan olarak  $\phi$  faz farkı;

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi)$$

ile verilir. Orijindeki atom ve B atomundan saçılan dalgalar arasındaki faz farkı;

$$\phi_{31'} = \delta_{31'} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi h x}{a}$$

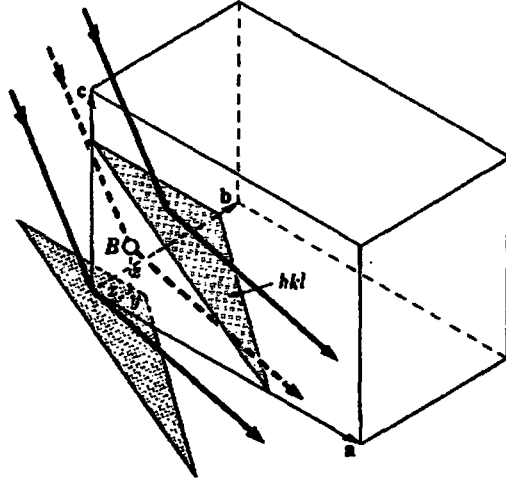
olur. Eğer B atomunun pozisyonu  $u = x/a$  kesirsel koordinatı ile verilirse, o zaman faz farkı;

$$\phi_{31'} = 2\pi h u$$

olur. Bu sonuç Şekil 2.14.'deki 3 boyutta bir hücre için genelleştirilebilir. B atomunun gerçek koordinatları  $x, y, z$  ve kesirsel koordinatları  $u = x/a, v = y/b, w = z/c$  olarak verilir. Bu durumda  $(hkl)$  yansıması için, B atomundan ve orijindeki A atomundan saçılmış dalgalar arasındaki faz farkı;

$$\phi = 2\pi (hu + kv + lw) \quad (2.8)$$

ile verilir. Bu ifade geneldir ve herhangi bir biçimdeki birim hücreye uygulanabilir. Eğer B atomu ve A atomu farklı atomlarsa, bu iki dalganın sadece fazı değil, aynı zamanda genlikleri de farklı olur. Bu dalgaların genlikleri, atomik saçılma faktörü  $f$ 'nin değerleri ile değişir.



Şekil 2.14. - Şekil 2.13.'nin 3 boyutta gösterimi

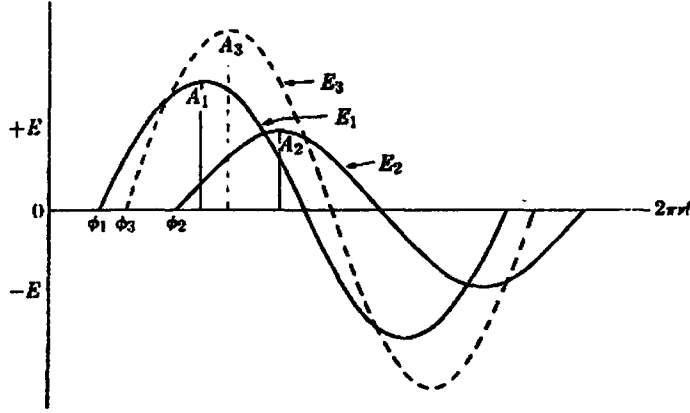
Difraksiyona uğramış x-ışınında herhangi bir dalga cephesindeki iki ışın için, elektrik alan şiddetinin zamanla değişimi Şekil 2.15. 'deki gibi gösterilebilir. Elektrik alan değişimi dalga denklemi olarak,

$$E_1 = A_1 \sin (2\pi vt - \phi_1)$$

$$E_2 = A_2 \sin (2\pi vt - \phi_2)$$

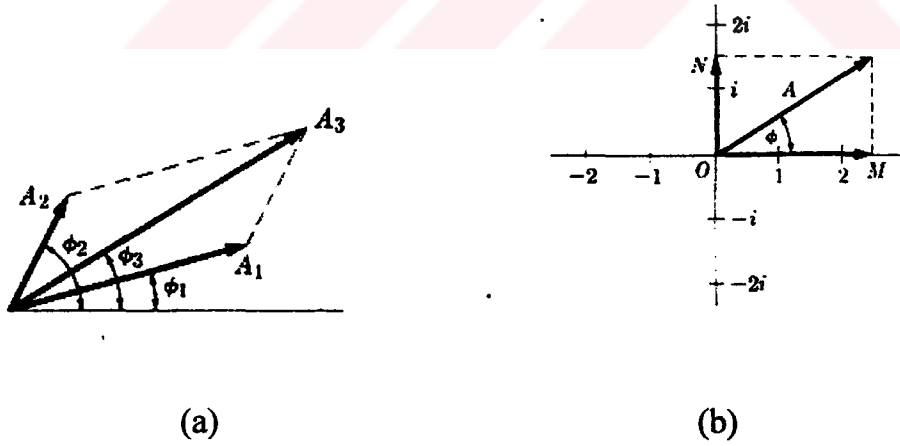
ifade edilir. Aynı frekansa ve dolayısıyla aynı dalga boyuna sahip bu dalgaların genlik ve fazları farklıdır. Toplam dalga  $E_3$ , bu iki dalganın toplamıdır ve genlik ve fazı farklıdır.

Genlik ve fazları farklı dalgalar, vektörlerle gösterilerek de toplanabilir. Şekil 2.16. (a) 'da her bir dalga elemanı, büyüklüğü dalganın genliğine eşit ve faz açısı x eksenine yaptığı açı olarak, bir vektörle gösterilebilir. Bu durumda toplam dalganın genliği ve fazı, paralelkenar kuralına göre vektörlerin toplanmasıyla basitçe elde edilir.



Şekil 2.15. Faz ve genlikleri farklı sinüs dalgalarının toplanması

Dalga genliği  $A$  vektörün boyu,  $\phi$  fazı ise vektörün reel eksenle yaptığı açı olarak verilirse dalga vektörü ( $Ae^{i\phi} = A\cos\phi + iA\sin\phi$ ) şeklinde kompleks formda yazılabilir (Şekil 2.16. (b)).



Şekil 2.16. (a) Dalgaların vektörel olarak toplanması (b) Kompleks düzlemde bir dalga vektörü

Birim hücrenin her bir atomundan saçılan dalgaları kompleks formda ifade edersek;



$$Ae^{i\phi} = f e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (2.9)$$

olur. Birim hücrenin tüm atomlarından saçılmış toplam dalga genliği, *yapı faktörü* olarak adlandırılan bir nicelikte ifade edilir. Yapı faktörü ifadesi bireysel atomlardan saçılan tüm dalgalar basit şekilde toplanarak elde edilir. Eğer birim hücrede, kesirsel koordinatları  $u_1v_1w_1, u_2v_2w_2, \dots$  ve atomik saçma faktörleri  $f_1, f_2, f_3, \dots$  olan  $N$  tane atom varsa, o zaman ( $hkl$ ) yansıması için yapı faktörü;

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(hu_1+kv_1+lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2+kv_2+lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3+kv_3+lw_3)} + \dots$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n+kv_n+lw_n)} \quad (2.10)$$

ifadesiyle verilir.  $F$  genelde kompleks bir sayıdır ve toplam dalganın genliği ile fazını ifade eder.

Yapı faktörünün mutlak değeri,  $|F|$ ;

$$|F| = \frac{\text{Birim hücrenin tüm atomlarından saçılan dalga genliği}}{\text{Bir atomdan saçılan dalga genliği}}$$

olarak tanımlanır. Bragg kanunu ile belirlenmiş doğrultuda, birim hücrenin tüm atomları tarafından difraksiyona uğramış ışınların şiddeti toplam dalganın genliğinin karesiyle,  $|F|^2$ , orantılıdır.  $|F|^2$ , (2.10) ifadesi kompleks eşleniği ile çarpılarak elde edilir. Yapı faktörü ifadesi atomik pozisyon bölgesinden herhangi bir ( $hkl$ ) yansımasının şiddetinin hesaplanmasını sağladığı için, x-ışını kristalografisinde önemli bir bağıntıdır.

### 2.3.4. Anormal saçılma

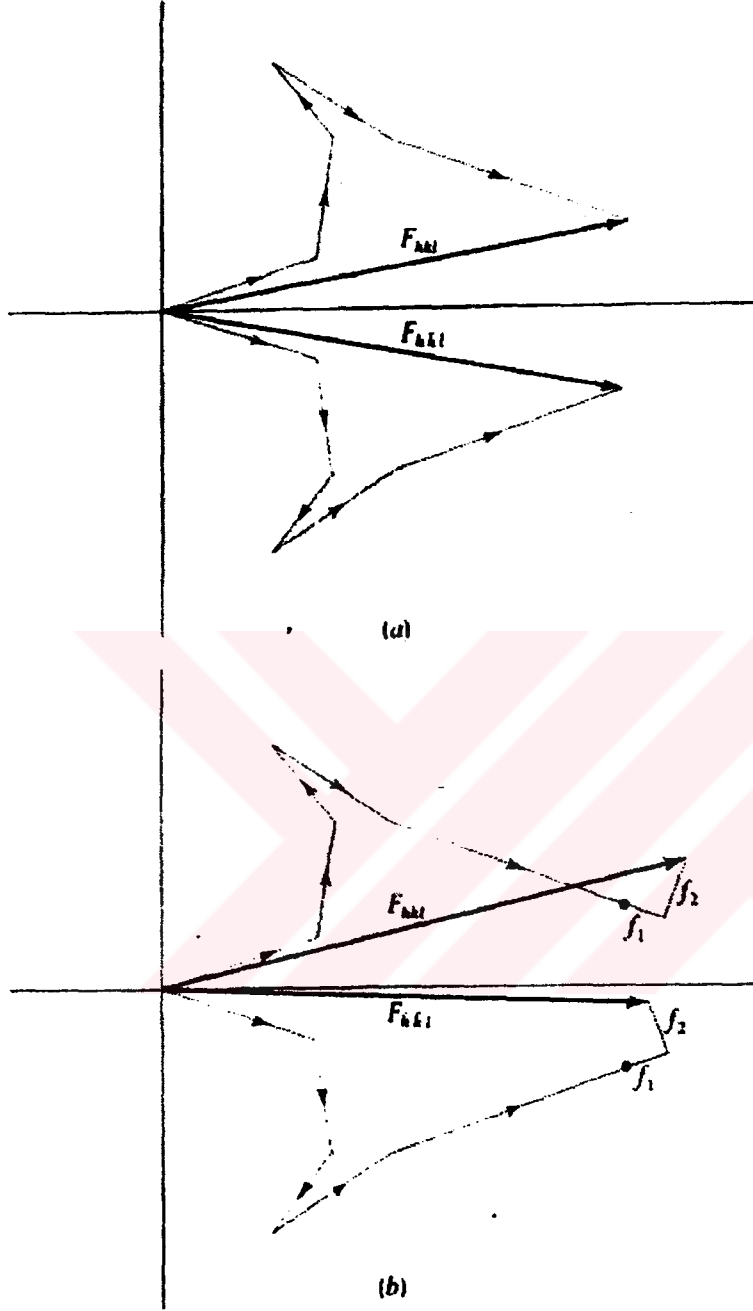
Kristal yapıdaki atomun elektronları doğal frekanslı salınıcılar olarak düşünülür. Kristal üzerine gönderilen x-ışınlarının frekansı bu doğal frekansa yakınsa rezonans oluşur ve bu şartlar altında oluşan saçılma "anormal" olarak adlandırılır[5]. Bir kristal üzerine düşen x-ışınlarının dalga boyu, kristaldeki atomlardan herhangi birinin doğal frekansına karşılık gelen soğurma kenarı dalga boyu değerinden çok az küçükse, atomdan saçılan x-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdakinden farklı olacak şekilde **anormal saçılma** oluşur[6]. Normal saçılma durumunda saçılma faktörü  $f_0$  iken, anormal saçılma durumunda saçılma faktörü  $f$  ise, bunlar arasındaki bağıntı,

$$f = f_0 + \Delta f' + if'' = f' + if'' \quad (2.11)$$

burada  $\Delta f'$  ve  $f''$  sırasıyla, anormal saçılma nedeniyle saçılma faktörüne ilave edilen reel ve imajiner terimlerdir. Anormal saçılmanın en önemli sonuçlarından birisi,  $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$  şeklindeki Friedel yasasını bozulmasıdır.

Birim hücrede beş atom içeren bir yapı için, beşinci atomun anormal saçılma yaptığı durumu incelersek Friedel yasasının bozulduğu Şekil 2.16 (a) 'da gösterilir .

Burada ilk dört atom normal saçıcılarıdır ve bunların yapı faktörüne katkısı  $R.e^{i\phi}$  olarak alınırken; beşinci atom anormal saçıcı olduğundan katkısı  $(f_0 + \Delta f' + if'')e^{2\pi(\vec{r}, \vec{S})}$  olur.



Şekil 2.17 (a) Birim hücreinde 5 atom bulunan yapı için normal saçılma durumu (Friedel kanunu sağlanır) (b) Anormal saçılma durumunda Friedel kanununun bozulması

Bu durumda,

$$F_{hkl} = R \cdot e^{i\phi} + (f_0 + \Delta f' + if'') e^{2\pi(\vec{r}_5 \cdot \vec{S})}$$

$$= R \cos\phi + (f_0 + \Delta f') \cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} - f'' \sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} +$$

$$i[ R \sin\phi + (f_0 + \Delta f') \sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} - f'' \cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} ]$$

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = R \cos\phi + (f_0 + \Delta f') \cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + f'' \sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} +$$

$$i[ R \sin\phi - (f_0 + \Delta f') \sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + f'' \cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} ]$$

Görüldüğü gibi Friedel yasası geçersiz kalmaktadır. Yapı faktörleri hesaplanırken, difraktometre tarafından anormal saçılma olup olmadığı araştırılıp gerekli düzeltmeler otomatik olarak yapılır. Yapı çözümü ve arıtımı işlemlerinde de anormal saçılma düzeltmesi yapılabilir.

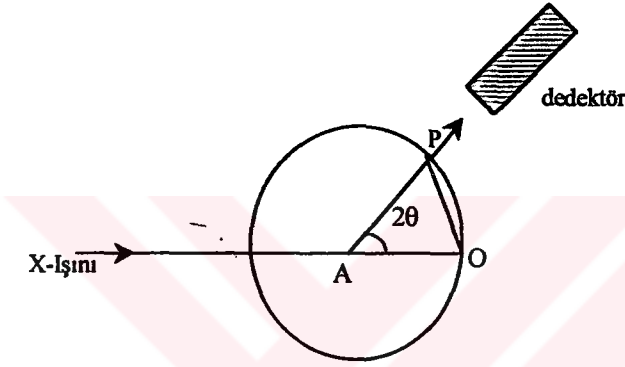
### 2.3.5 Difraktometre

Kristal için yansımalar Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile elde edildi. Bu difraktometre bir *dört çember difraktometresi* 'dir. Dört çember ifadesi dört farklı düzlemde dönmeyi anlatır.

Tek dedektör difraktometreleri, bir x-ışını kaynağı, bir x-ışını dedektörü, dedektör tarafından algılanan difraksiyona uğramış x-ışını için kristali yönlendiren bir gonyometre, gonyometre ve dedektörü kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. Dedektör genellikle bir floresans maddeyi uyaran ve böylece uygun yolla ölçülebilecek görünür ışın oluşturan bir bir sintilasyon sayacıdır[4].

Difraksiyona uğramış ışınlardaki ekvatorial geometriyi kullanan difraktometreler, gelen x-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün

dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör, gelen ışınla  $2\theta$  açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder (Şekil 2.18.). Şekilde P noktası Ewald küresi(yansıma küresi) üzerindedir ve dolayısıyla saçılmış ışın tespit edilir. Difraksiyonu gözlemek için, tüm ters örgü noktaları, ekvatorial düzlem ve yansıma küresinin kesişimi ile tanımlanan daire üzerinde bulunmalıdır.

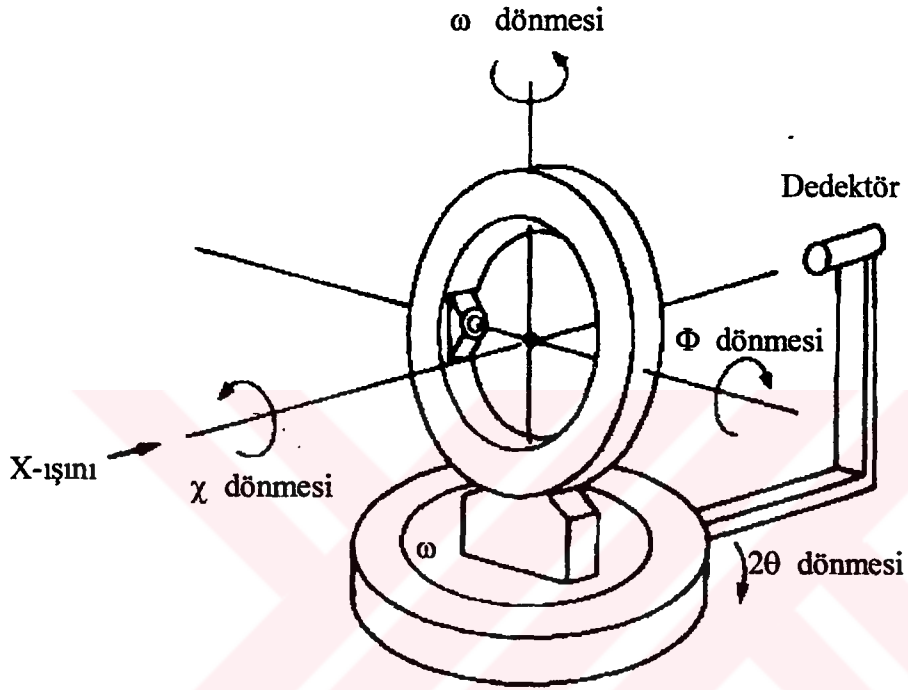


Şekil 2.18. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar.

Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür

En yaygın olarak gonyometre tipi Euler dönmesini ( Şekil 2.19. 'daki dört çember difraktometresini tanımlayan) kullanandır. Alet ekvatorial düzleme (difraksiyon düzlemi) dik olan( bu nedenle yansıyan x-ışınlarına ve gelen x-ışınlarına dik olan ) ve kristali kesen bir ana eksene sahiptir.  $\chi$  halkası kristal ile gonyometre başlığını taşır. Ana eksen etrafında halkanın dönmesi  $\omega$  açısı ile; gonyometre başlığının mil eksenini etrafında dönmesi  $\Phi$  açısıyla tanımlanır.  $\chi$  açısı difraktometrenin ana eksenini ve gonyometre başlığının mil eksenini tarafından tanımlanır. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan  $\chi$  ve  $\Phi$  dönmeleri, halkanın dönmesini tanımlayan  $\omega$  dönmesi ve ana eksen etrafında

dedektörün dönmesini sağlayan  $2\theta$  dönmesi ile difraktometrenin dört farklı dönüşü sağlanır.  $\omega$  ve  $2\theta$  dönmelerinin her ikisi de ana eksen etrafında oluşur. Tek fark, ilkinde dedektörün ikincisinde halkanın hareketli oluşudur.



Şekil 2.19. Dört çember difraktometresi

### 3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

#### 3.1. Difraksiyon Şiddeti

Kristalin hacmi içerisinde, saçılmış dalgalar arasındaki girişim etkileri kinematik teori ile araştırılmıştır. Bunu yaparken, gelen dalganın kristalin içine girdiği zaman, soğurulan ya da saçılan ışına dönüşen bir kısım enerji sebebiyle, şiddetinin büyük ölçüde düşmesi durumu ihmal edilir. Difraksiyona uğramış dalgaların her biri birbiri ile ve gelen ışınla girişim oluşturur. Bunları hesaba katan teori difraksiyonun dinamik teorisi olarak adlandırılır.

Yeterince küçük kalınlıklar için gelen ışın önemli ölçüde zayıflatılmıştır. Difraksiyona uğramış dalgalar, soğurulan ve gelen ışın ile etkilenen girişim önemli ölçüde azaldığından, yeterince güçlü değildir.

Difraksiyon şiddetlerine ait kusurların önemi, onların yapısına ve yoğunluğuna bağlıdır. Örneğin tek bir nokta kusuru, maksimum difraksiyon üzerinde belirlenebilir bir etki sağlamaz. Ancak kusurların sayısının çokluğu difraksiyonu güçlü bir şekilde etkiler. Bu nedenle, denge pozisyonundaki atomların değişimi veya yerdeğiştirmesi veya örgü distorsiyonu ile kristalin periyodikliğinin bozulmasının difraksiyona uğramış şiddet üzerinde bazı değişiklikler( $\sin\theta/\lambda$  ile difraksiyon şiddetinin azalması hızlanır) yapabileceğini bekleriz. Özellikle örgü distorsiyonları birim hücre boyutlarında değişimlere neden olur ve bu nedenle ters örgü noktalarının hacmi ve düzeni değişir.  $H$  düzleminin(  $hkl$  düzlemini  $H$  ile gösterdik) yönelimindeki değişimler  $r_H^*$  'ın yöneliminde değişimlere sebep olur;  $d_H$  aralığının değişimi,  $r_H^*$  'ın büyüklüğünü değiştirir.

Tüm bunlara göre, asıl ilgilenilen nicelik difraksiyon pikinin maksimum şiddeti değil integre edilmiş şiddettir. Deneysel düzenlemeler, normalde

kristalin yönelimini değiştirerek difraksiyon şiddetlerini ölçmeye çalışır. Böylece integre edilmiş şiddet[5];

$$I_H = K_1 \cdot K_2 \cdot I_0 \cdot L \cdot P \cdot T \cdot E \cdot |F_H|^2 \quad (3.1)$$

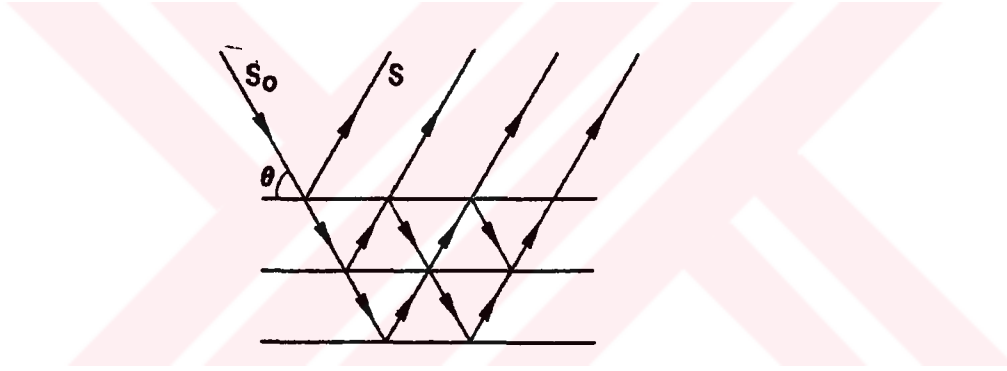
burada  $I_0$  gelen ışının şiddeti,  $K_1 = e^4/m^2c^4$  şeklinde evrensel sabitleri içeren bir sabit ve  $K_2 = \lambda^2 \Omega / V^2$ ,  $\Omega$  kristalin hacmi,  $V$  birim hücrenin hacmi olmak üzere verilen difraksiyon deneyi için bir sabittir.

$P$  polarizasyon faktörü,  $L$  lorentz faktörüdür ve difraksiyon tekniklerine bağlıdır.  $T$  geçirme faktörüdür ve kristalin x-ışınlarını soğurma kapasitesine bağlıdır.  $E$  sönüm katsayısıdır ve kristalin mozaik yapısına bağlıdır.  $E$  'nin iki farklı kısmı vardır. En önemlisi, daha içteki düzlemler daha az gelen ışınla karşılaştığından gelen şiddetin önemli bir kesrini yansıtacak olan gelen ışının karşılaştığı ilk örgü düzlemlerini göz önüne alan *ikincil (secondary) sönüm* 'dür. Bu, difraksiyona uğramış şiddetin zayıflamasına sebep olur. Aslında, mükemmel kristallerde, düşük  $\sin\theta/\lambda$  değerlerinde yüksek-şiddet yansımaları için gözlenebilir. İkincil sönüm lineer soğurma katsayısının artışına yol açar. Böylece yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir. İkincil sönüm tarafından etkilenen yansımalar yüksek şiddet yansımaları, gözlenen yapı faktörü hesaplanandan küçük,  $|F_{obs}| < |F_{cal}|$ , olduğu zaman kristal yapı arıtımın son aşamalarında dahil edilir. İkincil sönümün dahil edilmesi için kullanılan bir metot, en küçük kareler arıtımı(L.S.M) metodu olarak adlandırılan bir metottur.

Sönüm katsayısının ikinci kısmı *ilk (primary) sönüm* olarak adlandırılır. Herhangi bir tek blok içindeki, dinamik etkilerin sebep olduğu, şiddet kayıplarını göz önüne alır. Bu Şekil 3.1. yardımıyla anlaşılabilir.



Bragg açısında gelen herhangi bir dalga, farklı örgü düzlemlerinden yansımalarla katlanır. Çift sayıda yansımaların doğrultusu, difraksiyona uğramış ışınla aynı olurken; tek sayılı yansımaların doğrultusu ilk ışınla aynı olur. Her bir saçılma  $\lambda/4$  'lük bir faz gecikmesine sebep olur. Böylece  $S_0$  doğrultusuna sahip saçılmamış ışın, daha düşük şiddetli  $\pi$  faz farklı iki kat saçılmış ışın ile birleşerek yıkıcı girişim oluşturur. Aynı düşünce difraksiyona uğramış ışın doğrultusu boyunca ilerleyen dalgalar için de geçerlidir. Sonuçta gelen ve difraksiyona uğramış ışınların her ikisi dinamik etkiler nedeniyle zayıflar.



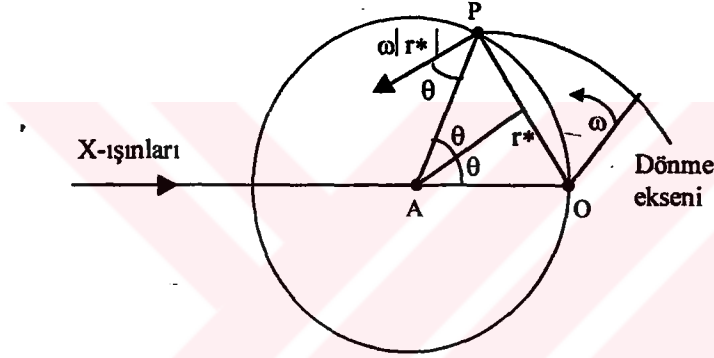
Şekil 3. 1. Örgü düzlemlerinin bir grubundan katlı yansımalar

### 3.1.1. Lorentz faktörü düzeltmesi

Kristalin ters örgü noktalarında difraksiyon artar. Eğer ters örgü noktası yansıma (difraksiyon) pozisyonunda daha uzun süre kalırsa, buna bağlı olarak yansımanın şiddeti de büyük olur. Yansıma küresine (Ewald küresi) düşen her farklı nokta için gereken yansıma zamanı farklıdır. Böylece yansımanın şiddeti, yansımanın olduğu düzlemin (ya da ters örgü noktasının) yansıma konumunda kalma süresiyle düzeltilir. Bu düzeltme *Lorentz Faktörü*,  $L$ , ile ifade edilir[5].

Yansıma pozisyonundaki bir ters örgü noktasının zamanı iki faktöre bağlıdır: Bunlar noktanın pozisyonu ve yansıma küresinin süpürme hızıdır.

Şekil 3.2. 'de kristaldeki difraksiyon deneyi için Ewald küresinin, gelen ve saçılan ışınların tanımladığı düzleme dik olan eksen etrafında dönmesini gösterebiliriz. Kristalin ve buna bağlı olarak ters örgüsünün sabit bir  $\omega$  açısal hızıyla döndüğünü düşünelim:



Şekil 3.2. Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi (300)

Dönme düzlemi O' dan  $r^* = 1/d$  uzaklığındaki ters örgü noktasının çizgisel hızı;

$$v = |r^*| \cdot \omega = \omega / d$$

Bu hızın yarıçap boyunca küreye dik bileşeni;

$$v_n = |r^*| \cdot \omega \cdot \cos\theta = \cos\theta \cdot \omega / d$$

Bragg kanunundan  $|r^*| = 1/d = \frac{2 \cdot \sin\theta}{\lambda}$  bulunursa;

$$v_n = \omega \frac{2 \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta}{\lambda} = \omega \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$$

Eğer  $v_n$ , yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgü noktasının çizgisel hızı ise, Lorentz faktörü şu şekilde tanımlanır:

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda}$$

$$L = \frac{\omega \cdot \lambda}{\lambda \omega \sin 2\theta} = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.2)$$

Lorentz faktörü için en basit form budur. Daha genel bir durumda difraksiyon deneyinin geometrisine göre  $v_n$  hesaplanmalıdır.

Dönme eksenine gelen x-ışını ile  $90-\mu$  açısı yapıyorsa ve P noktası O tabakası ( sıfır seviye tabakası ) üzerinde değil ancak,  $90-\nu$  'ye eşit yan açılı difraksiyon konisinde n. tabakada ise;

$$L = (\cos \mu \cdot \cos \nu \cdot \sin \gamma)^{-1} \quad (3.3)$$

$\gamma$ , gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki  $2\theta$  açısının sıfır seviye tabakası üzerindeki izdüşümüdür. Eğer dönme eksenine gelen x-ışınına dik ise ve yansıma sıfır seviye tabakasında ise,  $\mu = 0$  ve  $\nu = 0$  olur. Bu durumda izdüşüm,  $2\theta$  'nın sıfır seviyesi üzerindedir ve L için ifade (3.3) 'den (3.2) 'ye dönüşür.

Lorentz faktörü düzeltmesi ters örgü noktalarının Ewald küresinden geçiş süreleri arasındaki farkı kaldırır.

### 3.1.2 Sıcaklık faktörü düzeltmesi

Kristal yapıda bulunan atom çeşitli kuvvetlerle diğer atomlara bağlıdır. Bu düzenlenme minimum enerjiye uygun şekildedir. Eğer atomlar herhangi bir biçimde rahatsız edilirlerse, tekrar minimum enerji durumuna dönmeye

meyilli olacaklardır. Atomlar minimum enerji pozisyonu civarında termal enerjiler ile salınım yaparlar. Salınımlar, herbir atomun hacimsel elektron yoğunluğunu ve sonuç olarak onların saçma kapasitelerini değiştirecektir. Saçılma deneyinin zaman skalası, atomun termal titreşiminin periyodundan çok daha uzundur. Bu yüzden, atomun termal hareketinin tanımı dengeye ait pozisyonun zaman ortalaması dağılımı bilgisini gerektirir[5].

Kristaldeki atomlar termal olarak hareketli durumdadırlar. Saçılmayı tanımlayan elektron yoğunluğu fonksiyonu  $\rho(r)$ , elektron yoğunluğunun zaman ortalamasıdır. Difraksiyon deneyinin süresi atomların termal titreşiminin periyodlarını büyük ölçüde aşar. Termal hareketi hesaba katmak için, atomların denge konumu civarında, atom merkezlerinin dağılımlarının zaman ortalamasını veren  $\omega(\bar{r})$  fonksiyonları bilinmelidir[8]. Bu fonksiyon, atomik genlikleri tanımlayan, dengedeki atomun elektron yoğunluğu  $\rho(\bar{r})$ ' yi perdeler. Hareketli bir ortamda elektron yoğunluğunu bulmak için; atomun  $\bar{r}'$  noktasına yerdeğiştirmesi ile oluşan elektron yoğunluğu  $\rho(\bar{r}-\bar{r}')$  ile bu noktadaki  $\omega(\bar{r}')$  ihtimaliyetiyle çarpıp, hacim boyunca integralini alırsak;

$$\rho_{AT}(\bar{r}) = \int \rho(\bar{r}-\bar{r}') \omega(\bar{r}') dV_r \quad (3.4)$$

olur. Eğer genel durumda, bir  $f_1(\bar{r})$  fonksiyonu ve bir diğer  $f_2(\bar{r})$  fonksiyonu ile bunlar gösterilirse ;

$$\int f_1(\bar{r}-\bar{r}') f_2(\bar{r}') dV_r = f_1(\bar{r}) \cdot f_2(\bar{r})$$

olur. Böyle bir integrale konvülyasyon çarpımı adı verilir veya  $f_1$  ve  $f_2$  fonksiyonlarının basit olarak konvülyasyonu denir. Bu integral önemli bir özelliğe sahiptir[8].

$$F(\bar{S}) = \int \rho(\bar{r}) \exp[2\pi i(\bar{S} \cdot \bar{r})] d\upsilon_r$$

$$= \iiint_{x,y,z=-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) \exp[2\pi i(\bar{r} \cdot \bar{S})] dx dy dz = \mathcal{F}[\rho]$$

şeklinde Fourier integrali  $\mathcal{F}[\rho]$  tanımlanır. Bazı fonksiyonların Fourier integralleri biliniyorsa, konvülyasyon Fourier integrali her bir fonksiyonun Fourier integrallerinin çarpımıdır:

$$\mathcal{F}[f_1(\bar{r})] = F_1(S) \quad , \quad \mathcal{F}[f_2(\bar{r})] = F_2(S)$$

$$\mathcal{F}[f_1(\bar{r}) * f_2(\bar{r})] = F_1(S) \cdot F_2(S) \quad (3.5)$$

Bu bağıntılar konvülyasyon teoremi olarak bilinir. Böylece (3.4) bağıntısı;

$$\rho_{AT}(\bar{r}) = \rho_a(\bar{r}) * \omega(\bar{r}) \quad (3.6)$$

olur. Termal hareketi tanımlayan  $\omega(\bar{r})$  fonksiyonunun Fourier integrali;

$$f_T(\bar{S}) = \int \omega(\bar{r}) \exp[2\pi i(\bar{r} \cdot \bar{S})] d\upsilon_r$$

ile verilir. Konvülyasyon teoremi, (3.5) ve (3.6) 'ya göre termal hareketteki atom tarafından saçılmanın fonksiyonu, atomik sıcaklık faktörü olarak adlandırılır.

$$f_{AT}(\bar{S}) = f_a(\bar{S}) \cdot f_T(\bar{S})$$

$\omega(\bar{r})$  fonksiyonunun, yani atomların termal titreşimlerinin perdelenmesi, birçok faktöre bağlıdır.  $\omega(\bar{r})$  molekül ve kristallerdeki atomların kimyasal bağlanma kuvvetleri ile ters orantılıdır, atomik kütle ile ters ve sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çoğu durumda  $\omega(\bar{r})$  fonksiyonu anizotropiktir. Ancak ilk yaklaşımlarda izotropik düşünülür, yani atomların termal titreşimi küresel simetriktr.

Küresel simetrik titreşimler denge pozisyonundan atomun yerdeğiştirmesinin karesinin ortalamasının karekökü (r.m.s) ile,  $\sqrt{u^2}$ , Gaussian dağılımla tanımlanır.

$$\omega(\vec{r}) = \omega(r) = \frac{1}{(2\pi\bar{u}^2)^{3/2}} \exp(-r^2/2\bar{u}^2) \quad (3.7)$$

ve buna uygun olarak sıcaklık faktörü;

$$f_T(S) = \exp(-2\pi\bar{u}^2 S^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3.8)$$

ile ifade edilir. Burada B;

$$B=8\pi^2\bar{u}^2$$

olup, *atomik sıcaklık faktörü* olarak adlandırılır. (3.8) ifadesi (3.7) 'den elde edilir. Farklı kristaller için  $\sqrt{u^2}$  yerdeğiştirmesi, inorganik kristaller için 0,05-0,1 Å civarındadır ve organik kristaller için 0,5 Å 'a artabilir.

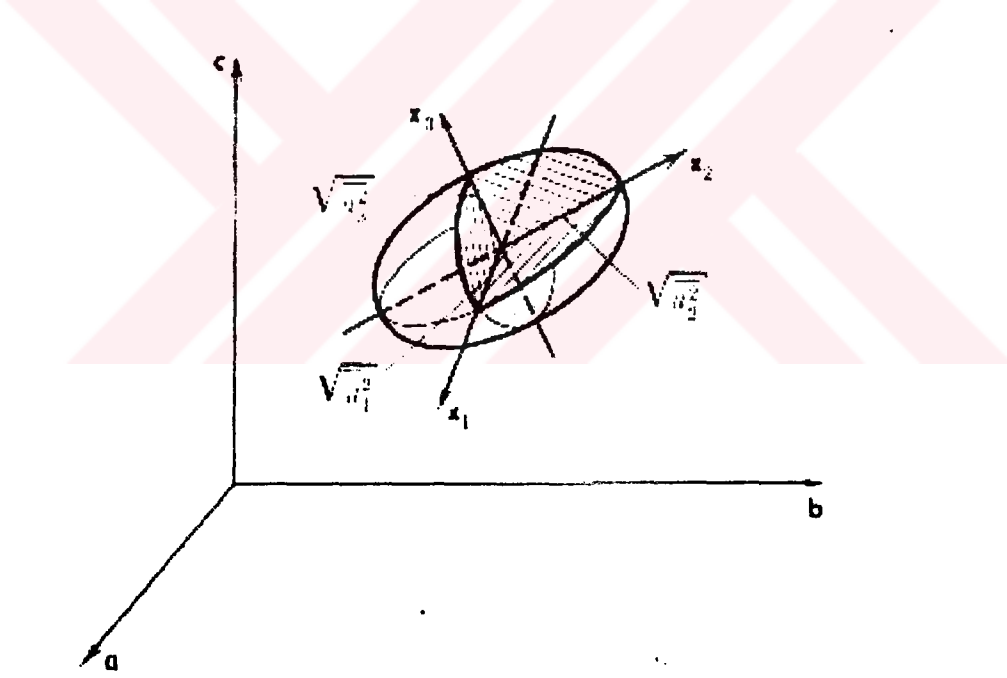
Atomların anizotropik titreşimlerinin genel durumunda r.m.s. yerdeğiştirmesi yön değiştirir. Harmonik titreşimler için uygun fonksiyon;

$$\omega(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{u_1^2} \sqrt{u_2^2} \sqrt{u_3^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1^2}{u_1^2} + \frac{x_2^2}{u_2^2} + \frac{x_3^2}{u_3^2}\right)\right]$$

Burada  $x_1, x_2, x_3$  termal titreşimi karakterize eden elipsoidin eksenleri boyunca  $\vec{r}$  yerdeğiştirme vektörünün koordinatları ve  $\sqrt{u_i^2}$  bu eksenler boyunca r.m.s. yerdeğiştirmesidir. Bu elipsoidin eksenleri genel olarak kristalin eksenleri ile birbirine uymaz (Şekil 3.3.).  $f_T(\vec{S})$  fonksiyonunun formu

$$f_T(\bar{S}) = \exp[-2\pi^2(\overline{u_1^2}S_{x_1}^2 + \overline{u_2^2}S_{x_2}^2 + \overline{u_3^2}S_{x_3}^2)] \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada  $S_{x_i}$  ters uzaydaki eksenler üzerindeki  $\bar{S}$  vektörünün izdüşümüdür ve termal titreşim elipsoidinin  $x_i$  temel eksenlerine paraleldir. Böylece genel durumda, kristal yapıdaki her bir atomun harmonik titreşimleri, titreşim elipsoidinin üç temel eksenini olan  $\sqrt{\overline{u_i^2}}$  'ler ve bu elipsoidin yönelimini belirten üç açı olmak üzere toplam altı parametreyle tanımlanır. Doğal olarak daha düşük sıcaklıkta atomların termal titreşimleri daha küçüktür.



Şekil 3.3. Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi(rasgele yönelmiş durum)

(3.9) 'un küresel ortalaması bize (3.8) 'i verir. Prensipde atomik etkileşme kuvvetlerinin enerji eğrisi asimetric olduğu için anharmonik titreşimi hesaba katmak mümkündür.

### 3.1.3 Polarizasyon faktörü düzeltmesi

Kristal üzerine düşürülen x-ışını ile saçılan x-ışını arasındaki en belirgin fark, saçılan ışının polarize olmasıdır. Bu polarizasyon ışının şiddetinde bir azalmaya yol açar. Bu farkın giderilmesi için, elde edilen şiddetler üzerinde bir düzeltme yapılması gerekir ve bu düzeltme polarizasyon faktörü ile ifade edilir[10].

Polarizasyon düzeltmesi geçen x-ışınının polarizasyon durumuna ve saçılmış ışının saçılma açısına bağlıdır. Toplam olarak polarize olmuş ışın kristalden difraksiyona uğratıldığında, difraksiyona uğramış ışının şiddeti polarizasyon faktörü denen bir faktörle etkilenir. Bu faktör, Bragg yansıma açısı  $\theta$  olmak üzere basit olarak şu şekilde ifade edilir[11]:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.10)$$

Polarizasyon katsayısı için bu basit ifade her durumda uygulanabilir. Teoride bu faktör, saçılma açısına bağlı olarak 0,5 ile 1 arasında değişen değerler alır.  $50\text{\AA}$  ve  $2\text{\AA}$  arasında ayırma gücüne sahip olan  $\text{CuK}_\alpha$  ışını ile toplanan veri grupları için polarizasyon faktörü,  $P_{50} = 0,9995$  ve  $P_2 = 0,7470$  arasında değişen bir değerdir.

Kristal ile monokromatize olmuş gelen ışın için, polarizasyon katsayısının daha genel bir formu;

$$P = \frac{(\cos^2 2\theta \cdot \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) |\cos^n 2\theta_M| + \cos^2 2\theta \cdot \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (3.11)$$



burada  $\theta$  numuneden oluşan yansımanın Bragg açısı,  $\theta_M$  ise dalga boyunu seçmekte kullanılan monokromatör kristalin yansıma açısı ( $2\theta_M$  monokromatörden gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı) ve  $\rho$  gelen monokromatize olmuş x-ışınlarına dik olan düzlem üzerindeki yansıma düzlemi normalinin izdüşümü ve gelen ışın düzlemi arasındaki açıdır.  $n$  monokromatik kristalin karakteristiğine bağlı bir değerdir. Eğer kristal tam olarak mozaik kristal ise  $n=2$ , ideal kristalse  $n=1$  'dir. Orijinal x-ışını, monokromatik ışın ve saçılmış ışın aynı düzlemde bulunur. Bu açının sıfıra eşit olduğu polarizasyon faktörü için daha basit ifade edilir:

$$P = \frac{\cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_M| + 1}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (3.12)$$

$P$  çoğunlukla Lorentz düzeltmesi ile birleştirilerek,  $L_P$  Lorentz-polarizasyon faktörü olarak ifade edilir.

#### 3.1.4. Soğurma düzeltmesi

Soğurma verilen bir maddeden geçen x-ışınlarının şiddetinin azalmasına sebep olur. Bu azalmanın miktarı maddede ışının aldığı yolun uzunluğuna ve maddeye bağlıdır[5]. Şekil 3.4. 'de gösterildiği gibi, saçılan ışın için, bu yol kristaldeki farklı noktalar için farklı olabilir. O, R, T noktaları için yolun uzunluğu, şekilden de görüleceği gibi, x-ışınlarını saçan noktanın yerine ve düşünülen yansımadaki gelme ve saçılma açısına bağlıdır. Böylece difraksiyona uğramış x-ışınlarının şiddeti;

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (3.13)$$

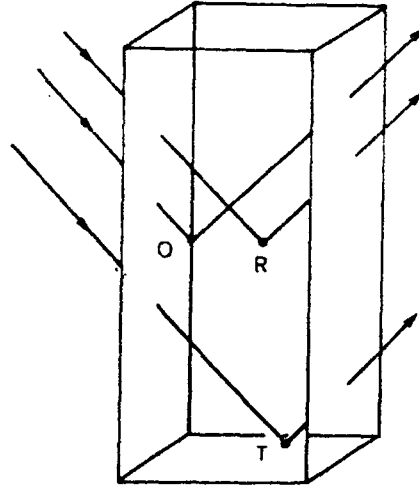
ile azalır. Kristaldeki her nokta için bu değerdedir. Burada  $x$  toplam yol uzunluğu,  $\mu$  ise kristalin *linear soğurma katsayısıdır*.

Eşitlik (3.13) lineer soğurma katsayısı  $\mu$  olan verilen bir bileşik için optimum kristal kalınlığının çok kaba bir tahminle hesaplanması için kullanılabilir. Eşitlik (3.1) 'de kristal hacmi  $\Omega$  yı içeren  $K_2$  sabiti  $x^3$  ile orantılı olacaktır. Bundan dolayı;  $I_0 \propto x^3$  ve  $I \propto x^3 e^{-\mu x}$  olur.  $I$  'nın maksimum değerinde ;

$$\frac{dI}{dx} = 3x^2 e^{-\mu x} - x^3 e^{-\mu x} = x^2 e^{-\mu x}(3 - \mu x) = 0$$

buradan optimum kalınlık  $x = \frac{3}{\mu}$  olarak tespit edilir. Tüm kristal için *geçirme faktörü*  $T$  'yi elde etmek için eşitlik (3.13) 'ün integrali alınır. Eğer  $x$  yerine, gelen veya ilk ışının aldığı  $p$  yolu ve difraksiyona uğramış veya ikinci ışının aldığı  $q$  yolunun toplamı alınır; geçirme faktörü  $T$ , tüm kristalin  $V$  hacmi üzerinden integre edilerek şu şekilde yazılır:

$$T = \frac{1}{V} \int_v e^{-\mu(p+q)} dv \quad (3.14)$$



Şekil 3.4. Verilen  $2\theta$  saçılma açısı için, kristaldeki saçıcı noktanın yerine bağlı olarak, kristale gelen ve saçılan ışınların aldığı yollar

Soğurma katsayıları yapısal bir bilgi gerektirmez ve istenirse *International tables for x-ray crystallography* 'den bulunur. Verilen bir dalga boyu için  $\mu_m$  (kütle soğurma katsayısı) değerlerinden  $\mu$  elde edilirse;

$$\mu = \rho \sum_i g_i \mu_m^i \quad (3.15)$$

burada  $g_i$  birim hücrede bulunan  $i$ . elementin kesirsel kütlesi,  $\mu_m^i$   $i$ . elementin kütle soğurma katsayısı ve  $\rho$  kristalin yoğunluğudur.  $\mu_m^i$  kullanılan ışının dalga boyunun ve elementin atom numarasının bir fonksiyonudur. Daha kısa dalgaboyları için ve daha düşük atom numaraları için  $\mu_m^i$  daha küçük bir değerdedir. Bu nedenle ağır element kristalleri için ve daha uzun dalgaboyları için soğurma katsayısı önem kazanır.

Eşit. (3.14) 'e göre teoride  $T$  'nin analitik değerlendirmesi soğurma katsayısının dikkate alınması için kullanılan ideal bir metottur. Sonuç, düşünülen yansımanın fonksiyonu olan, kristaldeki ışının aldığı yola bağlıdır; yani ölçülen her bir yansıma için  $T$  'nin farklı bir değeri vardır. Buradaki problem, (3.14) integralinin en basit kristal düzenlenmesinde bile analitik olarak hesaplanamamasıdır. Lipson tarafından bulunan numerik eşitlikler küre veya silindir durumları için sağlanmıştır. Bu metotta  $T$ ,  $\mu_1$  veya  $\theta$  'nin fonksiyonu olarak verilir;  $R$  küre veya silindirin yarıçapı,  $\theta$  saçılma açısıdır. Bununla birlikte küre veya silindirler gerçek kristal düzeni için çok iyi bir yaklaşım değildir.

### 3.2. Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi

Kristal yapı analizinin amacı, difraksiyon verilerinden başlayarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımlarını elde etmektir[2].

Kristal üç boyutlu periyodik bir düzenlenmeye sahip olduğu için elektron yoğunluğunu yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileri ile ifade edebiliriz. Yapı faktörü ve elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu birbirlerinin Fourier dönüşümleridir. Yapı faktörü;

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}).\exp(2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) d\mathbf{v}$$

ise, bunun Fourier dönüşümü olan elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu;

$$\rho(\vec{r}) = \int_V F(\vec{S}).\exp(-2\pi\vec{S} \cdot \vec{r}) d\mathbf{v}^*$$

burada  $\vec{S}$ , ters örgü vektörü, Fourier dönüşüm uzayında bir vektör ve  $\vec{r}$  kristal örgü uzayında bir vektördür.

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad ; \quad \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

Elektron yoğunluğunu toplam olarak tekrar yazarsak;

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.16)$$

$F_{hkl}$  normal yapı faktörü ise  $\rho(\vec{r})$ ,  $\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$  koordinat matrisi birim hücredeki bir

noktanın kesirsel koordinatlarını tanımlamak üzere, birim hücredeki elektronları tanımlayan elektron yoğunluğudur[5]. Eşitlik (3.16) 'daki toplamda,  $\mathbf{H}=[h,k,l]$  ve  $-\mathbf{H}=[-h,-k,-l]$  katkılarının ayrı ayrı toplamını;

$$F_{\mathbf{H}}.\exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{X}) + F_{-\mathbf{H}}.\exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{X})$$

şeklinde yazarsak ( $F_{\mathbf{H}} = A_{\mathbf{H}} + i B_{\mathbf{H}}$ );

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} [A_{\mathbf{H}} \cdot \cos 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{X} + B_{\mathbf{H}} \cdot \sin 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{X}]$$

$$= \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} [A_{\mathbf{hkl}} \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{\mathbf{hkl}} \cdot \sin 2\pi(hx + ky + lz)]$$

elde edilir.

Difraksiyon sonucu elde edilen yansıma şiddetlerinden, (3.1) 'deki şiddet ifadesine göre, yalnızca yapı faktörlerinin karesi elde edilir. Bu geçişte atomik konumları içeren faz bilgisi kaybolur. Buna *kristalografide faz problemi* denir[5]. Kayıp olan faz ifadesini bulmak için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En çok kullanılanları ise direkt metotlar ve Patterson ağır atom metodudur. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir.

### 3.3. Yapı Faktörlerinin İhtimaliyet Dağılımları

Gözlenen yapı faktörlerinin analizi, sistematik sönümlere neden olmayan simetri elemanlarının bulunup bulunmadığını göstermekte çok yararlıdır.

Yapı faktörü genliklerinin ihtimaliyet dağılımları, atomik pozisyonların birim hücre içindeki sabit dağılımlarla gelişigüzel değişkenler olduğu kabulü ile çıkarılır. Kristalin inversiyon veya simetri merkezine sahip olup olmamasına göre ihtimaliyet dağılımları sırasıyla *simetri merkezli* ve *simetri merkezine sahip olmayan dağılımlar* olarak adlandırılır. Bu iki durum için;

$$P_1(|F|) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi} \cdot \Sigma} \exp\left(-\frac{|F|^2}{2\Sigma}\right) \quad \text{simetri merkezli}$$

(3.17)

$$P_1(|F|) = \frac{2|F|}{\Sigma} \exp\left(-\frac{|F|^2}{\Sigma}\right) \quad \text{simetri merkezli değil}$$

burada  $\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \frac{1}{\epsilon} \langle |F|^2 \rangle$  ve  $\epsilon$  ağırlıklı ters örgünün simetrisine bağlı bir çarpandır ve uzay sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelir. Tüm nokta grupları için bu değerler Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolarla belirlenebilir[12]. Atomik saçılma faktörünün bir fonksiyonu olan  $\Sigma$  tüm ters uzayda sabit bir değer değildir ve  $\sin\theta/\lambda$  'nın artan değeri ile azalacaktır. (3.17) dağılımlarının pratikte kullanımı zordur. Bu problemi aşmak için, **birim yapı faktörü**,

$$|U_h| = \frac{|F_h|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.18)$$

ve **normalize yapı faktörü** [12],

$$|E_h| = \frac{|F_h|}{\sqrt{\langle |F|^2 \rangle}} = \frac{|F_h|}{\sqrt{\epsilon \Sigma}} \quad (3.19)$$

$$E_h = F_h / \left[ \epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right]^{1/2}$$

olarak tanımlanır (  $\langle |F|^2 \rangle$  ifadesi daha önce tanımladığımız r.m.s. değeridir) .

$\langle |F|^2 \rangle = \epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2$  tanımını kullanarak (3.18) 'de her iki tarafın karesinin

ortalamasını alırsak;

$$\langle |U_h|^2 \rangle = \epsilon \sum_{j=1}^N \left[ \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \right]^2 = \epsilon \Sigma_U$$

Tüm atomların aynı olduğu durumda  $\Sigma_U = 1 / N$  olur. Aynı işlemi normalize yapı faktörü için yaparsak;  $\langle |E_h|^2 \rangle = 1$  olur.

U ve E saçılma açısı  $\theta$  'dan bağımsızdır. Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan dağılımları normalize yapı faktörleri cinsinden ifade edebiliriz.

$$P_i(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-|E|^2/2) \quad (3.20)$$

$$P_i(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2)$$

Bu dağılımların grafikleri Şekil 3.5. 'de gösterilmiştir. Bu iki eğri birbirinden oldukça farklıdır. Simetri merkezine sahip dağılımda maksimum şiddetli yansımaların yüzdesi, şiddetlerin ara değerlerine uygun bir maksimum gösteren simetri merkezine sahip olmayan dağılımdan daha yüksektir[5]. Şekil 3.5. 'in teorik dağılımları ile gözlenen şiddetlerin dağılımlarının karşılaştırılması, kristalin simetri merkezi olup olmadığını tahmin etmemizi sağlar. Dağılımlardan E için bazı teorik değerler elde edilir (Tablo 3.1.).



Şekil 3.5. Simetri merkezi olan ve olmayan yapıların normalize yapı faktörlerinin dağılımı

Yapının simetri merkezine sahip olup olmadığına karar vermek için deneysel değerler bunlarla karşılaştırılır.

	Simetri merkezli (centric)	Simetri merkezi olmayan (acentric)
$\langle  E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle  E ^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle  E  \rangle$	0,798	0,886

Çizelge 3.1. Simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan dağılımlardan elde edilen  $|E|$  'nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri

Gözlenen yapı faktörü mutlak skaladadır, ancak genellikle  $|F_h|_{\text{obs}}^2$  değerleri  $I_{hkl}$  şiddetlerinden (Eş. 3.1) elde edildiği için bağıl(relative) skaladadır. Atomlar tümünün eşit ve termal hareketinin izotropik olduğu kabul edilirse;

$$|F_h|_{\text{obs}}^2 = K' \cdot |F_h|^2 \exp(-2Bs^2) \quad (3.21)$$

olur. Burada K' skala faktörü(daha sonra tanımlanacak K'nın tersi bir faktör) ve  $|F_h|$  dengedeki atomlar için mutlak skaladaki yapı genliği, B toplam izotropik sıcaklık faktörü ve  $s = \sin\theta/\lambda$  dir.

Şiddetlerin istatistiksel analizinin sonuçlarını kullanarak Wilson K' ve B değerlerini türetmek için bir metot önerdi[13]. Gözlenen şiddetlerin bir seti, s ile  $f_s$  'lerin artışının ihmal edildiği, s 'nin belirli bir aralığına düşsün. (3.21) 'de her iki tarafın ortalama değeri alınır;



$$\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle_s = K' \langle |F_h|^2 \rangle_s \cdot \exp(-2B \langle s^2 \rangle) = K' \cdot \Sigma_s \cdot \exp(-2B \langle s^2 \rangle)$$

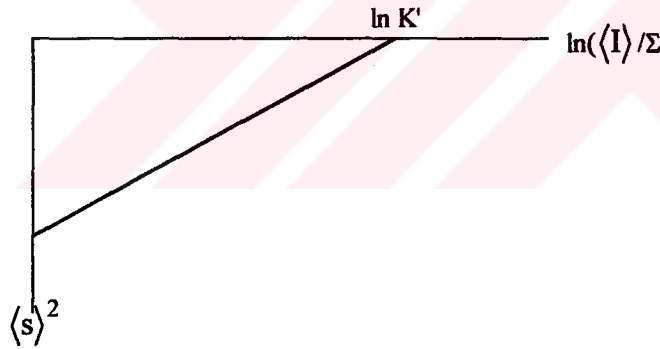
ve her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$\ln \left( \frac{\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle}{\Sigma_s} \right) = \ln K' - 2B \langle s^2 \rangle \quad (3.22)$$

burada  $\langle s^2 \rangle$ , dikkate alınan aralıkta  $\sin^2\theta/\lambda^2$  'nin ortalama değeri ve

$\Sigma_s = \sum_{j=1}^N f_j^2$  ise  $s = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$  için dengedeki atomların atomik saçma faktörlerinin

toplamıdır.



Şekil 3.6. Wilson metoduna göre çizilen grafik

$\ln \left( \frac{\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle}{\Sigma_s} \right)$  ile  $\langle s^2 \rangle$  doğru orantılıdır ve grafiği çizilirse(Şekil 3.6.),

doğrunun düşey eksenini kestiği yer  $\ln K'$  ve eğimi de  $2B$  değerini verir[9].

### 3.4. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Arıtım işlemine geçmeden önce kristal yapıdaki atomların konumu kullanılan metoda göre belirlenmeye çalışılır. Konumları ilk aşamada doğru belirleyip belirlemediğimizi bir kritere göre değerlendirmemiz gerekir[5]. Yapı için M tane konum vektöründen yapı faktörleri,

$$F_h^C = \sum_{m=1}^M f_m \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_m)$$

şeklinde hesaplanır. Bu şekilde hesaplanan yapı faktörleri,  $|F_h^C|$  'ler, direkt olarak şiddetlerden elde edilmiş gözlenen yapı faktörleri,  $|F_h^O|$  'ler, ile karşılaştırılır. İki arasında iyi uygunluk modelin doğruluğunu gösterir. Bu uyum “güvenilirlik faktörü” veya uygunluk indisi (residü) denilen bir oran olan;

$$R = \frac{\sum_h \left| |F_h^C| - K |F_h^O| \right|}{\sum_h |F_h^O|} = \frac{\sum_h \Delta F_h}{\sum_h |F_h^O|} \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada K,  $|F_h^C|$  'yi  $|F_h^O|$  ile aynı skala üzerine taşıyan skala faktörüdür.  $K = \sum_h |F_h^O| / \sum_h |F_h^C|$  olarak verilir.

Özdeş atom durumunda, toplam olarak gelişigüzel atom pozisyonları için R değerinin istatistiksel olarak simetri merkezli yapılarda 0,83 ve simetri merkezi olmayan yapılarda 0,59 değerinde olduğu Wilson göstermiştir[14].

Bu maksimum değerlerden daha düşük R değerine sahip yapısal modeller arıtım sürecine başlamak için iyi modeller olarak düşünülebilir. Genellikle

yapı, simetri merkezli ise  $R \leq 0,5$ ; simetri merkezli değilse  $R \leq 0,4$  olan bir model iyi bir başlangıç noktası olacaktır.

Aritim işlemine geçtikten sonra yapıların doğruluğunu test etmek için “ağırlıklı güvenilirlik faktörü” kullanılır[15]:

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_h [w(|F_h^O|^2 - |F_h^C|^2)^2]}{\sum_h [w(|F_h^O|^2)^2]}} \quad (3.24)$$

Burada  $w$  ağırlık faktörü 'dür ve değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. SHELXL-97 yapı arıtım programında bu ağırlık faktörü;

$$w = \frac{q}{[\sigma^2 (F_h^O)^2 + (ap)^2 + bp + e \sin \theta]}$$

şeklinde verilir. Bu bağıntıda,

$$p = \frac{(F_h^O)^2 + 2(F_h^C)^2}{3}$$

şeklinde bir sabittir.  $a$ ,  $b$ ,  $q$  ve  $e$  yapının durumuna bağlı değer alan katsayılardır.  $\sigma$ , gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmadır[9].

$$\sigma(\Delta F_{hkl}) = F_O - F_C$$

Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter “yerleştirme faktörü ( Goodness of Fit ) ”dür. Bu faktör,

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_h [w(|F_h^O|^2 - |F_h^C|^2)]}{(n-p)}} \quad (3.25)$$

ile ifade edilir. Burada  $n$ , arıtımda kullanılan yansıma sayısı;  $p$  ise arıtılan toplam parametre sayısıdır. Kristali oluşturan atomlar doğru seçilmişse ve konumları doğru ise GooF değeri 1 'e yaklaşır.

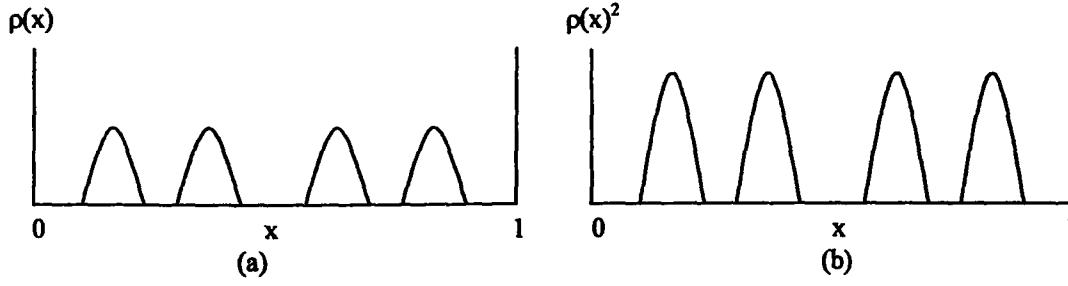
### 3.5. Direkt Metotlar

Direkt metotlar, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen şiddet verilerinden **doğrudan** yapı faktörlerinin  $\phi_{hkl}$  fazını bulmaya çalışan metotlardır.

Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır[5]:

- a ) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir (  $\rho \geq 0$  ),
- b ) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken, diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

İlk olarak matematiksel bağıntılar 1948 'de Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizlikler oluşturuldu. Daha sonra Karle, Hauptman ve diğerleri tarafından geliştirildi. 1953 'de Karle ve Hauptman direkt metotların esaslarını ve temel görüşlerini oluşturdular. Ayrıca Sayre, atomik şartları kullanarak, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan "Sayre eşitliği"ni oluşturdu. Bu eşitlik yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilir. Yaklaşık eşit atomlardan oluşan bir yapı için,  $\rho(\bar{r})$  ve  $\rho(\bar{r})^2$  oldukça benzerdir ve aynı pozisyonlarda maksimum gösterirler[2]. Tek boyut için Şekil 3.7. bu fonksiyonları gösterir.



Şekil 3.7. Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için (a)  $\rho(x)$ , (b)  $\rho(x)^2$  dağılımı

Elektron yoğunluğu ve yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümü olduğundan, tüm özdeş atomlar için,  $\rho(\vec{r})$  'nin Fourier dönüşümü  $F_h$ ,

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j)$$

olarak tanımlanır. Buradaki  $f_h$  değeri her bir atomun saçılma faktörüdür ve ters örgü uzayında  $\vec{h}$  'a karşılık gelen noktadaki bir atomun konumunun Fourier dönüşümüdür. Benzer şekilde  $\rho(\vec{r})^2$  'nin Fourier dönüşümü olan  $G_h$ ,

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j)$$

şeklinde yazılırsa,  $g_h$  karesi alınmış pikin Fourier dönüşümüdür.  $\rho(\vec{r})$  fonksiyonunun Fourier katsayıları  $\frac{1}{V} F_h$  iken;  $\rho(\vec{r})^2$  'nin Fourier katsayıları  $\frac{1}{V} G_h$  olacaktır.

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_h F_h \cdot e^{-2\pi i h x} \quad \text{ve} \quad \rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_h G_h \cdot e^{-2\pi i h x} \quad (3.26)$$

Buradan şu şekilde bir bağıntı yazılabilir:

$$F_h = \frac{f_h}{g_h} G_h = \theta_h G_h \quad (3.27)$$

Elektron yoğunluğunun karesi şu şekilde yazılırsa;

$$\begin{aligned} \rho(x)^2 &= \rho(x) \cdot \rho(x) = \left( \frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \left( \frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h_1} \left[ \frac{1}{V} \sum_{h_2} F_{h_1} F_{h_2} \right] e^{-2\pi i (h_1 + h_2) x} \end{aligned}$$

$h_1 + h_2 = h$  ve  $h_1 = h'$  olsun. Bu durumda,

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_{h'} \left[ \frac{1}{V} \sum_{h-h'} F_h F_{h-h'} \right] e^{-2\pi i h x} \quad (3.28)$$

olur. (3.26), (3.27), (3.28) eşitlikleri karşılaştırılırsa,

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} = \frac{1}{\theta_h} F_h$$

buradan da,

$$F_h = \theta_h \sum_{h'} F_h F_{h-h'} \quad (3.29)$$

eşitliği “*Sayre Eşitliği*”dir ve simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan yapılar için uygulanabilir.  $F_h$  'ın işareti  $S(h)$  ile  $F_{h-h'}$  'nün işareti de  $S(h-h')$  ile gösterilirse,

$$S(h).S(h').S(h-h') \cong +1 \quad \text{veya} \quad S(h) \cong S(h').S(h-h') \quad (3.30)$$

sonucu bulunur. Bunlar Sayre 'nin olası işaret bağıntılarıdır[23]. Bu bağıntılar kullanılarak bilinmeyen ( $hkl$ ) yansımaları için yapı faktörlerinin işareti ve fazı belirlenir. Böylece bilinmeyen fazlar belirlenerek sonuçlar listelenip  $\Sigma_2$  listeleri oluşturulur. Bunların güvenilirliği ihtimaliyet metotları ile açıklanır. Fazlar ve büyüklükleri arasındaki bağıntıları elde etmek için ihtimaliyet tekniklerinin kullanımı direkt metotların kullanımı için en önemli yaklaşımları sağlar.

Direkt metotlarda öncelikle güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o denli kolay ulaşılır. Birkaç uygun yansıma seçilerek bunların fazları ve orijin sabit tutulur ve sonuçta elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı artırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir.

Bu açıklama direkt metotların çok kısa bir özetidir. Metot, Schenk 'in tanımladığı gibi, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir[17].

Yapı faktörlerinin işaretlerinin belirlenip bilinmeyen fazların elde edilmesi için bir başka yöntem[2], 1948 Harker ve Kasper tarafından,

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

şeklindeki *Cauchy eşitsizliği* birim yapı faktörüne uygulanarak verilmiştir.

Birim yapı faktörü şu şekilde tanımlanmıştır:

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}}$$

bu ifadedeki  $n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$ , **birim saçılma faktörü** olarak tanımlanır.

Buradan birim yapı faktörü için,

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

elde edilir. Cauchy eşitsizliğindeki  $a_j = \sqrt{n_j}$  ve  $b_j = \sqrt{n_j} \cdot \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})$  olarak alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N n_j [\exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})]^2 \right)$$

$|\exp 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}|^2 = |\cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} + i \sin 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}|^2 = 1$  ve  $\sum_{j=1}^N n_j = \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} = 1$  olduğundan,

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



bulunur[18]. Bu eşitsizlik tek başına kristalografik olarak bizi bir sonuca ulaştırmaz. Simetri merkezine sahip yapılar için;  $U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S}$  ve  $a_j = \sqrt{n_j}$ ,  $b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S}$  alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N n_j \cos^2(2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S}) \right)$$

$\sum_{j=1}^N n_j = 1$  ve  $\cos^2 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S} = [1 + \cos 2\pi(2\vec{r}_j \cdot \vec{S})]/2$  ifadeleri yerleştirilirse,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h2k2l})$$

$$U_{2h2k2l} \geq 2U_{hkl}^2 - 1 \quad (3.31)$$

elde edilir. Bu son ifadeye göre; eğer  $U_{hkl}$  yeterince büyük ise  $U_{2h2k2l}$  'nin işareti pozitif ve fazı sıfırdır. Buradan yapı faktörleri ile ilgili şöyle bir genelleme yapılabilir: “Eğer  $F_{hkl}$  yeterince kuvvetli bir yansıma ise  $F_{hkl}$  'nin işareti ne olursa olsun  $F_{2h2k2l}$  yansımasının işareti daima pozitiftir ve bu yansıma ile ilgili faz değeri  $\phi_{2h2k2l}$  sıfırdır.”

Böylece tüm çift indisli yansımaların fazı belirlenerek  $\Sigma_1$  listeleri oluşturulur.

### 3.6. İhtimaliyet Metotları

Sayre 'nin işaret bağıntılarının doğru olma ihtimaliyeti, özdeş atomlar dikkate alınarak Woolfson tarafından birim yapı faktörleri cinsinden;

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N |U_h U_{h'} U_{h-h'}|) \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada  $P_+(h, h')$ ,  $S(h).S(h').S(h-h')$  işaretinin pozitif olma olasılığıdır[19].  $N$  ise birim hücrede birbiri ile etkileşmeyen özdeş atomların sayısıdır. Özdeş olmayan atomlar için olasılık değerleri Cochran ve Woolfson tarafından;

$$P_+(U_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[ \left( \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2^{3/2}} \right) \cdot U_h U_{h'} U_{h-h'} \right] \quad (3.33)$$

ile verilir[20, 21]. Burada  $P_+(U_h)$ ,  $U_h$  birim yapı faktörünün işaretinin pozitif olma olasılığıdır.  $\epsilon$  değeri ise; atomlar özdeş ise  $\epsilon_m = N^{1-m}$ ; atomlar farklıysa

$$\epsilon_m = \sum_{j=1}^N n_j^m \text{ olarak tanımlanır.}$$

### 3.7. Yapı Değişmezleri ve Yarı Yapı Değişmezleri

Anlaşıldığı gibi, direkt metotların amacı, gözlenen şiddetlerden fazları doğrudan elde etmektir. Genelde fazlar seçilen referans sistemine bağlıyken, şiddetler referans sisteminden bağımsızdır. Gözlenen şiddetlerden tek faz bilgileri veya orijin seçiminden bağımsız olan fazların lineer kombinasyonları elde edilir. Referans sisteminin diğer özellikleri uzay grubunun seçimi ile tanımlanır. Şiddetlerden elde edilen tek fazların ve bunların lineer kombinasyonlarının değeri sadece yapıya bağlı olduğundan bunlar *yapı değişmezleri* olarak adlandırılır[22]. En genel yapı değişmezi,  $\bar{h}_1 + \bar{h}_2 + \dots + \bar{h}_m = 0$  iken, şu şekilde bir çarpımla verilir:

$$F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} = \left| F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} \right| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \dots + \phi_{h_m})] \quad (3.34)$$

En basit yapı değişmezleri[5];

1.  $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$ , birim hücredeki elektronların sayısını verir ve fazı daima sıfırdır.
2.  $F_h \cdot F_{-h} = |F_h|^2$ , herhangi bir faz bilgisi içermez.
3.  $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$  fazına sahip  $F_{-h} F_k F_{h-k}$ , **triplet** değişmez olarak adlandırılır.
4.  $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_t + \phi_{h-k-t}$  fazına sahip  $F_{-h} F_k F_t F_{h-k-t}$ , **quartet** değişmez olarak adlandırılır.
5. Basit bir genişletme ile **quintet**, **sextet**, ..... değişmezleri tanımlamak mümkündür.

**Yarı yapı değişmezleri**, orijin pozisyonunun aynı nokta simetrisine sahip olan hücredeki noktalar için sınırlandırılması şartıyla(olası orijinler olarak adlandırılır), orijin değişimiyle ilgili değişmezler olan tek fazlar veya fazların lineer kombinasyonlarıdır[22]. Yarı yapı değişmezlerinin temel özelliği, simetrik eşdeğer fazların bir ya da daha çok çifti toplanarak yapı değişmezine dönüşebilmesidir.

İncelediğimiz yapı için, yapı çözümünde kullanılan 20 adet yarı yapı değişmezi ve bunlara uygulanan faz permütasyonları sonucu elde edilen 44 adet faz seti Çizelge 3.2. 'de verilmiştir.

## ONE-PHASE SEMINVARIANTS

H	K	L	E
0	4	2	3.379
0	8	2	3.464
0	4	0	3.485
4	0	14	2.719
0	8	0	2.698
4	0	12	2.008
0	4	10	1.978
0	0	4	1.957
0	12	0	3.341
8	6	0	1.891
0	12	4	2.178
2	0	2	1.674
2	4	0	1.708
0	14	0	1.429
2	8	0	1.622
10	0	2	1.830
4	0	6	1.301
0	10	8	1.637
0	12	6	1.791
0	0	14	1.723

TRY	FILTER	RALPHA	NQUAL	M(ABS)	CFOM	SEMINVARIANTS
1909321.	0.060	0.117	0.216	0.846	0.511	+--+ +--+ ---+ +--+
954429.	0.039	0.101	0.243	0.909	0.529	+--+ +--+ ---+ +--+
1438489.	0.042	0.101	0.245	0.899	0.533	+--+ +--+ ---+ +--+
1572821.	0.038	0.100	0.133	0.874	0.397	+--+ +--+ ---+ +--+
1191229.	0.046	0.109	0.325	0.896	0.652	+--+ +--+ ---+ +--+
1868901.	0.040	0.115	0.154	0.848	0.435	+--+ +--+ ---+ +--+
972369.	0.084	0.164	0.090	0.728	0.416	++++ +--+ +--+ +--+ +--+
729125.	0.048	0.121	-0.121	0.825	0.206	+--+ +--+ ---+ +--+
290553.	0.044	0.127	-0.223	0.811	0.162	+--+ +--+ ---+ +--+
1734765.	0.052	0.124	-0.452	0.793	0.124	+--+ +--+ ---+ +--+
1612925.	0.085	0.164	0.089	0.728	0.414	++++ +--+ +--+ +--+ +--+
1008553.	0.041	0.101	0.121	0.877	0.385	+--+ +--+ ---+ +--+
1931333.	0.042	0.116	-0.291	0.821	0.131	+--+ +--+ ---+ +--+
187325.	0.042	0.099	0.374	0.899	0.717	+--+ +--+ ---+ +--+
2008461.	0.061	0.132	-0.041	0.823	0.270	+--+ +--+ ---+ +--+
244145.	0.037	0.106	0.316	0.876	0.635	+--+ +--+ ---+ +--+
1686949.	0.049	0.123	-0.423	0.794	0.123*	+--+ +--+ ---+ +--+
322585.	0.045	0.108	0.272	0.856	0.576	+--+ +--+ ---+ +--+
1105333.	0.053	0.122	-0.377	0.799	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+
1761841.	0.050	0.122	-0.369	0.800	0.124	+--+ +--+ ---+ +--+
1450909.	0.042	0.103	0.332	0.899	0.656	+--+ +--+ ---+ +--+
1474569.	0.042	0.113	0.109	0.849	0.385	+--+ +--+ ---+ +--+
577841.	0.041	0.101	0.261	0.900	0.553	+--+ +--+ ---+ +--+
691173.	0.044	0.105	0.306	0.889	0.620	+--+ +--+ ---+ +--+
557665.	0.059	0.125	-0.438	0.795	0.125	+--+ +--+ ---+ +--+
1851745.	0.059	0.112	-0.092	0.837	0.215	+--+ +--+ ---+ +--+
1572649.	0.039	0.113	-0.087	0.846	0.218	+--+ +--+ ---+ +--+
2054785.	0.042	0.098	0.169	0.878	0.436	+--+ +--+ ---+ +--+
1206633.	0.043	0.113	-0.132	0.843	0.191	+--+ +--+ ---+ +--+
1332361.	0.041	0.102	0.234	0.900	0.520	+--+ +--+ ---+ +--+
1545989.	0.040	0.130	-0.450	0.786	0.130	+--+ +--+ ---+ +--+
477237.	0.042	0.106	0.342	0.894	0.675	+--+ +--+ ---+ +--+
1090061.	0.050	0.121	-0.371	0.800	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+
1937701.	0.039	0.111	-0.515	0.820	0.111	+--+ +--+ ---+ +--+
2029661.	0.041	0.113	-0.317	0.813	0.122	+--+ +--+ ---+ +--+
1536441.	0.042	0.109	-0.386	0.838	0.109	+--+ +--+ ---+ +--+
21025.	0.051	0.124	-0.431	0.792	0.124	+--+ +--+ ---+ +--+
305517.	0.043	0.122	-0.383	0.799	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+
1015049.	0.039	0.113	-0.342	0.813	0.118	+--+ +--+ ---+ +--+
137029.	0.040	0.110	-0.423	0.834	0.110	+--+ +--+ ---+ +--+
927465.	0.049	0.123	-0.421	0.794	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+
1011497.	0.052	0.123	-0.372	0.800	0.124	+--+ +--+ ---+ +--+
359685.	0.045	0.123	-0.468	0.795	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+
1958629.	0.039	0.113	-0.315	0.813	0.123	+--+ +--+ ---+ +--+

Çizelge 3.2.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristali için yarı yapı değişmezleri ve bunlardan elde edilen faz setleri

### 3.8. Orijini Belirlemek

Kristal yapıyı tam olarak tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre atom konumlarını tanımlamak gerekir. Yapı değişmezleri ve yarı yapı değişmezlerinden fazları elde etmek için orijinin yerleştirilmesi gerekir. Verilen bir uzay grubu için orijin olacak konumlar sınırlandırılmış olup, olası orijinler olarak adlandırılır[3]. Bu konumlar aynı nokta simetrisine sahiptir. Uygun olan noktalardan birisi orijin olarak seçilir ve eğer bu konum simetri merkezinde bulunursa, yapı faktörlerinin tamamının fazları  $0^\circ$  veya  $180^\circ$  olacaktır. Her fazı bu iki değerden birine sınırlayarak orijinin simetri merkezinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin bir simetri merkezinden diğerine taşındığında yapı faktörlerinin fazları bu değişimden etkilenecektir. Bu durumda olası orijinlerden her birine orijin taşınarak yapı faktörlerin orijin değişiminden nasıl etkilendiği incelenir. Yapı değişmezleri orijin değişiminden etkilenmezken; yarı yapı değişmezleri orijin değişiminden etkilenir.

Simetri merkezine sahip olmayan yapılar için orijinin yanında enantiyamorfun da belirlenmesi gerekir. Orijin ve enantiyamorf, aynı fazları farklı yollardan etkilerler. Bir enantiyamorfdan diğerine geçilirken, tüm fazların ve bunun sonucu olarak fazların tüm lineer kombinasyonlarının işareti değişecektir. Bu nedenle enantiyamorfu belirlemenin en genel yolu  $0 - \pi$  aralığındaki uygun yapı değişmezlerini veya yarı yapı değişmezlerini sınırlandırmaktır[5].

### 3.9. Figure of Merit (FOM) 'ler

Yapı çözümü için elde edilen çok fazla sayıdaki faz setlerinin herbiri için oluşan yapıyı görmek için tüm uygun elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak, yorumlamak ve bunların içinden doğru yapıyı belirlemek çok zordur. Bunun yerine FOM denilen bazı yaklaşık fonksiyonları hesaplayarak

bunların aldıkları değerlere göre doğru yapıyı belirlemek daha kolaydır. En olası  $\phi_h$  fazını belirlemede en uygun çözüm,  $\sum_h \alpha_h$  değerinin maksimum olduğu duruma karşılık gelir[24]. Burada,

$$\alpha_h = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h| \cdot \left| \sum_{h'} E_{h'} E_{h-h'} \right| \quad (3.35)$$

dir ve  $\sigma_n = \sum_{j=1}^N n_j^n$  ile tanımlıdır.  $\sum_h \alpha_h$  'ın maksimum olduğu durum için çeşitli FOM 'ler elde edilmiştir.

Çalıştığımız yapıda SHELXS-86 ile yapı çözümünde FILTER, R $\alpha$  , NQUAL, M(ABS) ve birleştirilmiş CFOM şeklinde belirtilen kriterler alınmıştır.

Bunlar şu şekilde verilir[5]:

R $\alpha$ , tripletlerin beklenen istatistiksel davranışından kaç tane triplet çıkacağını bir ölçüsüdür ve şu şekilde tanımlanır:

$$R\alpha = \frac{\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.36)$$

Doğru faz seti için bu değer minimum olmalıdır.

MABS kriteri, hesaplanan fazlarda kullanılan triplet bağıntıların uyum aralığının bir ölçüsüdür.

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.37)$$

Doğru yapı için  $MABS \cong 1$  olmalıdır. Pratikte doğru faz setleri için  $\sum_h \alpha_h$ ,  $\sum_h \langle \alpha_h \rangle$  'dan büyüktür ve MABS uygun faz seti için 0,9 - 1,3 aralığında bir değer gösterir.

$$NQUAL = \frac{\sum [ \sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5) ]}{\sum [ | \sum (E_1 E_2) | | \sum (E_3 E_4 E_5) | ]}$$

Doğru çözüm için NQUAL değeri -1 'e yaklaşmalıdır. Gelişigüzel fazlar için, bu değer sıfıra eşittir. Programla yapı çözülürken belli sayıda yansıma ( bizim yapımızda 162 alt yansıma alınmıştır ) ile oluşan alt yansıma kümesinin permütasyonları bulunarak bunların belli bir yüzdesi en iyi çözüm olarak belirlenir. Bu çözümü belirlemek için  $R\alpha$  ve NQUEST 'i içeren bir FİLTRE kullanılır. NQUEST şöyle verilir:

$$NQUEST = \frac{\sum_h | E_h E_k E_l E_m | \cos(\phi_h + \phi_k + \phi_l + \phi_m)}{\sum_h | E_h E_k E_l E_m |}$$

Doğru çözüm NQUEST 'in -1 olduğu duruma karşılık gelir. Programda kullanılan filtre ise,

$$FILTER = R\alpha + [ 0 \text{ veya } ( 0.25 + NQUEST ) ]^2 \quad (3.38)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu bağıntıda, köşeli parantez içindeki terimlerden 0 ile  $(0.25 + N_{QUEST})$  terimlerinden hangisi büyükse o alınır.

Farklı şekillerde tanımlanmış bu FOM 'lerin ayrı ayrı etkinliği tek başına yeterli olmadığı için FOM 'ler ağırlıklı bağıntılarla birleştirilerek, Combined Figure of Merit 'ler ( CFOM ) oluşturulur. CFOM 'ler de farklı şekilde pek çok tanımlamaya sahiptir. Doğru çözüm daima CFOM ile elde edilir. Programda kullanılan CFOM bağıntısı,

$$CFOM = R\alpha + [ 0 \text{ VEYA } ( N_{QUAL} - WN )^2 ] \quad (3.39)$$

ile verilir. WN değeri program kapsamındaki CFOM bağıntısında kullanılan bir değerdir. Bizim kristal yapımızda bu değer -0,412 olarak alınmıştır. Parantez içindeki ifadelerden 0 veya  $( N_{QUAL} - WN )$  değerlerinden hangisi büyükse o kullanılır.

Yapı çözümünde sonuçların daha iyi izlenebilmesi için CFOM değerleri belli bölgelere ayrılarak, bu bölgelere düşen faz setlerinin frekansları program tarafından, Çizelge 3.3. 'de verildiği gibi, belirlenir.



**CFOM RANGE FREQUENCY**

0.000 - 0.020	0
0.020 - 0.040	0
0.040 - 0.060	0
0.060 - 0.080	0
0.080 - 0.100	0
0.100 - 0.120	5
0.120 - 0.140	66
0.140 - 0.160	7
0.160 - 0.180	7
0.180 - 0.200	26
0.200 - 0.220	22
0.220 - 0.240	10
0.240 - 0.260	6
0.260 - 0.280	9
0.280 - 0.300	4
0.300 - 0.320	5
0.320 - 0.340	4
0.340 - 0.360	6
0.360 - 0.380	9
0.380 - 0.400	20
0.400 - 0.420	14
0.420 - 0.440	18
0.440 - 0.460	26
0.460 - 0.480	24
0.480 - 0.500	21
0.500 - 0.520	14
0.520 - 0.540	8
0.540 - 0.560	9
0.560 - 0.580	14
0.580 - 0.600	10
0.600 - 9.999	52

**Çizelge 3.3. CFOM değerlerinin dağılımı**

## 4. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan “arıtıma” geçilir.

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

### 4.1. Fark Fourier Yöntemi

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

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, gerçek yapı ile deneme yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir.

Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1)$$

iken, gözlenen elektron yoğunluğu da,

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada V birim hücrenin hacmidir. Gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^c - F_{hkl}^o] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.3)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan işleme fark Fourier sentezi denir. Bu sentez bir hata sentezidir.  $F_{hkl}^c$  ve  $F_{hkl}^o$ , hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü değerleri, Fourier katsayıları kabul edilerek iki ayrı Fourier serisi hesaplanır.  $F_{hkl}^c$  ile  $F_{hkl}^o$ , atomların buldukları yerde büyük değerlere sahiptir. Eğer deneme yapı olarak seçilen modeldeki atomların konumu ile gerçek yapıdaki atomların konumu çakışırsa, fark elektron yoğunluğu haritalarında atomların buldukları yerlerde oluşan pikler kaybolur. Çünkü, fark elektron yoğunluğu fonksiyonunu Fourier katsayıları,  $\Delta F = F_{hkl}^o - F_{hkl}^c$  şeklinde, gözlenen ve hesaplanan yapı genliklerinin farkıdır.  $\Delta F$  haritasında bazı pikler görülürse, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların bulunduğu şüphe edilir. Bu pikler incelenerek, yapıda olması muhtemel atom konumları belirlenebilir.

## 4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Eğer aynı fiziksel büyüklüğün farklı birçok ölçümü yapılmışsa ve bu ölçümler yalnızca tesadüfi hatalar içeriyorsa, en küçük kareler metodu ile hataların kareleri toplamını minimum yapan değer bulunur. Elde edilen değer ölçülen niceliğin en olası değerini verir.

En küçük kareler yöntemi ile arıtımda, örnek yapının  $F_{hkl}^c$  hesaplanan değerleri ile gerçek yapının  $F_{hkl}^o$  gözlenen değerleri arasındaki farkı belirten bir fonksiyon tanımlanır. Taylor serisi yardımıyla elde edilen,

$$D = \sum_{hkl} w (|F_{hkl}^o| - |K F_{hkl}^c|)^2 \quad (4.4)$$

bağıntı kullanılır. Bu eşitlikte toplam tüm gözlenen yansımalar üzerinden alınır.  $w$ ,  $F_{hkl}^o$  için ağırlık fonksiyonu ve  $K$  ise skala faktörüdür. Eşit. (4.4) 'ü minimum yapan parametre değerlerinin belirlenebilmesi için, bu eşitliğin değişken parametrelere göre türevlerinin alınıp, sıfıra eşitlenmesi gerekir. Bu işlem yapılırsa şu şekilde bağıntılar elde edilir.

$$\begin{aligned} a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1n}X_n &= v_1 \\ a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2n}X_n &= v_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + \dots + a_{nn}X_n &= v_n \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bu bağıntılardaki katsayılar şu şekilde verilir:

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |KF^c, r|}{\partial P_i} \frac{\partial |KF^c, r|}{\partial P_j}$$

$$X_j = \Delta P_j \quad (4.6)$$

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

Bu ifadelerdeki  $m$  ölçüm sayısı,  $n$  parametre sayısı ve  $P$  skala, sıcaklık ve konum parametrelerini tanımlar. Eşit. 4.4 'deki denklemleri matris şeklinde gösterebiliriz.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{21} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ v_n \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$a_{ij}$  elemanlarından oluşmuş matris simetrik ( $a_{ij} = a_{ji}$ ) ve kare matristir. Matris gösterimi ile,

$$A X = V \quad (4.8)$$

elde edilir. Bulunması istenilen  $X$  değerleri, dolayısıyla  $P$  değerleri olduğu için,

$$A^{-1} A X = A^{-1} V$$

$$X = A^{-1} V \quad (4.9)$$

işlemlerle sonuç bulunur.  $A^{-1}$  matrisi,  $A$  matrisinin özelliklerine sahip olup, elemanları  $b_{ij}$  ile gösterilir.

Bilgisayar programında bu metot kullanıldığında, matris hesabı hem uzun zaman alır, hem de bilgisayar belleğinde fazla yer tutar. Bu sorunları azaltmak için,  $A^{-1}$  matrisinin diyagonal terimleri dışında kalan elemanları, diyagonal

terimlere göre ihmal edilebildiğinden, *diyagonal en küçük kareler yaklaşımı* yapılır. Bunun yanı sıra bir başka yaklaşım, *blok diyagonal en küçük kareler matrisini* kullanmaktır. Bu durumda aynı atoma ait skala, sıcaklık ve konum parametrelerini kapsayan diyagonal bloklar hesaplamalarda dikkate alınırken; bunların dışında kalan elemanların değeri sıfır olarak alınır.

Sonucun güvenilirliğini arttırmak için, birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan  $R$  güvenilirlik faktörü (residü) değeri ve  $wR$  ağırlıklı güvenilirlik faktörü değerleri hesaplanır.



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. $C_{15}H_{15}NO_3$ Kristalinin Hazırlanması

2,4-dimethoxybenzylidene-2-hydroxyaniline shift bazı, eşdeğer miktarlarda 2,4 dimethoxybenzaldehyde ve 2-hydroxyaniline 'in etanolde sentezlenmesi ile oluşturulmuştur. Bir süre sonra bu karışım, karıştırıldıkları kabın dibinde renksiz kristallere dönüşmüştür.

### 5.2. $C_{15}H_{15}NO_3$ Kristalinin Yapı Çözümü ve Atom Parametrelerinin

#### Arıtılması

2,4 dimethoxybenzylidene-2-hydroxyaniline ( $C_{15}H_{15}NO_3$ ) kristali için yansıma verileri Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü X-Işınları laboratuvarında bulunan Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile toplandı. 25 yansıma dikkate alınarak birim hücre parametreleri tespit edildi. Bulunan parametrelere göre yapının  $P 2_12_12_1$  uzay grubunda ortorombik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere düzeltmeler uygulandıktan sonra, yapı SHELXS-86 programı[16] kullanılarak direkt metotlarla atom konumları belirlenerek çözüldü. Çalıştığımız kristal yapıda çözüm işlemleri sonucu  $R = 0,239$  elde ettiğimiz çözüm yapımız simetri merkezine sahip olmadığı için  $0,239 < 0,4$  kriterine uyduğundan; bu aşamadan sonra arıtım işlemlerine geçilmiştir. Arıtım işlemleri sonucu  $R$  değerinin  $0,1$  'den küçük değerlere düşmesi beklenir. 1860 deneysel yansımadan  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  şartını sağlayan 894 yansıma ve 350 parametre kullanılarak SHELXL-97[15] programı ile  $F^2$  'ye göre arıtım yapıldı. Arıtım işlemleri sonucu yapımız için  $R = 0,0615$ ,  $wR = 0,2133$  ve  $GooF = 1.521$  olarak elde edilmiştir.

Çözüm işlemi sonucunda asimetrik birimde iki molekül olduğu görüldü. Bu durum parametre sayısını artırdığı için yansıma başına düşen parametre sayısı azalmıştır. Kristal içeriği ve deneysel veriler Çizelge 4.1. 'de verilmiştir. Ağırlık faktörü programda;

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_h^O)^2 + (0,0722p)^2 + 0,00p]}$$

olarak alınmıştır.

Moleküldeki hidrojen atomlarının yerleri fark fourier sentezi ile belirlenemediği için, HFIX komutu kullanılarak hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi. Hidrojen atomları hariç diğer tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı.

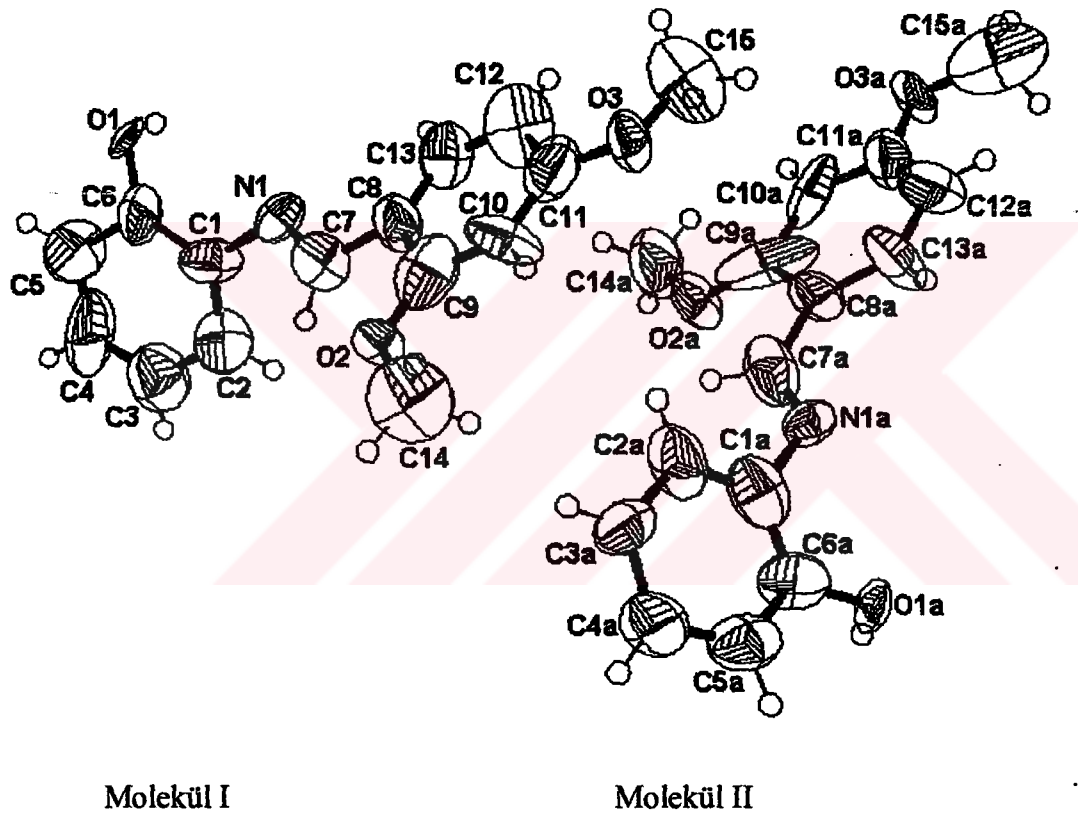
Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge 5.2 - Çizelge 5.6. arasında verilmiştir. ORTEP-III çizim programı[25] kullanılarak molekülün şekli oluşturuldu (Şekil 5.1).

Bulunan bağ uzunluk ve açılarını bizim yapımıza benzeyen yapılarla karşılaştırdığımızda, bağ uzunluk ve açı değerlerinin bu tür yapılar için uygun olduğu görüldü.



Formül	$C_{15}H_{15}NO_3$
Formül Ağırlığı	$M = 514.56$
Kristal Sistem	Ortorombik
Uzay Grubu	$P 2_12_12_1$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	$Z = 4$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 9.732(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 14.299(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$
	$c = 19.083(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Kristal Hacmi	$V = 2656.9(8) \text{ \AA}^3$
Yoğunluk	$D_x = 1.286 \text{ g/cm}^3$
Soğurma Katsayısı	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.09 \text{ mm}^{-1}$
Sıcaklık	$T = 293 (2) \text{ K}$
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Boyutları (mm)	$0.4 \times 0.2 \times 0.16$
Kullanılan X-Işını	$\text{MoK}\alpha$
$F(000)$	1088
$2\theta_{\text{max}}$	$43.87^\circ$
$R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0.0615
$\omega R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0.2133
Goof	1.521
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.052
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$	$0.197 \text{ e\AA}^{-3}$
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	$-0.203 \text{ e\AA}^{-3}$
Ölçülen Yansıma Sayısı	1860
Kullanılan Yansıma Sayısı	894 $(F^2 > 2\sigma(F^2))$
Kullanılan Parametre Sayısı	350
Ölçümler	Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler (SHELXS-86)
Arıtım	En Küçük Kareler Yöntemi (SHELXL-97) Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 5.1. Kristal içeriği ve deneysel veriler.



Şekil 5.1.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
N1	-0.2913(2)	0.3979(1)	0.0735(8)	0.058(5)
O1	-0.4173(2)	0.5365(1)	-0.0073(8)	0.046(4)
O2	-0.2536(2)	0.3631(1)	0.2809(7)	0.052(4)
O3	0.2302(2)	0.3727(1)	0.2798(9)	0.064(5)
C1	-0.4271(2)	0.3864(2)	0.0467(9)	0.074(5)
C2	-0.497(3)	0.3023(2)	0.0565(1)	0.099(7)
C3	-0.626(3)	0.2936(2)	0.0266(1)	0.114(7)
C4	-0.679(3)	0.364(2)	-0.0117(1)	0.121(9)
C5	-0.610(2)	0.4509(2)	-0.0233(1)	0.107(8)
C6	-0.4777(2)	0.4603(2)	0.0080(1)	0.086(6)
C7	-0.274(2)	0.3698(2)	0.1358(1)	0.110(8)
C8	-0.1331(2)	0.3779(2)	0.1727(1)	0.080(6)
C9	-0.134(3)	0.3674(1)	0.2459(1)	0.099(7)
C10	-0.007(2)	0.3687(2)	0.2791(1)	0.087(6)
C11	0.111(2)	0.3718(1)	0.2416(1)	0.094(6)
C12	0.105(3)	0.3782(2)	0.1682(1)	0.118(8)
C13	-0.013(2)	0.3800(1)	0.1357(9)	0.079(6)
C14	-0.256(3)	0.345(2)	0.3516(1)	0.146(1)
C15	0.356(2)	0.3646(2)	0.2475(1)	0.132(9)
N1A	0.1949(2)	0.0975(1)	0.4281(8)	0.055(5)
O1A	0.1091(2)	-0.0369(1)	0.5235(8)	0.050(4)
O2A	0.1684(2)	0.1072(2)	0.2172(9)	0.070(6)
O3A	0.6461(2)	0.1196(2)	0.1832(9)	0.074(6)
C1A	0.0741(2)	0.1087(2)	0.4687(1)	0.087(6)
C2A	0.008(2)	0.1942(2)	0.4633(1)	0.090(6)
C3A	-0.104(2)	0.2129(1)	0.5069(1)	0.088(6)
C4A	-0.149(2)	0.1481(2)	0.5555(1)	0.095(7)
C5A	-0.068(2)	0.0643(1)	0.5573(1)	0.086(6)
C6A	0.040(2)	0.0404(2)	0.5141(9)	0.094(7)
C7A	0.1963(2)	0.1163(1)	0.3643(1)	0.089(7)
C8A	0.3211(2)	0.1131(1)	0.3181(1)	0.073(5)
C9A	0.295(4)	0.1122(2)	0.2422(1)	0.141(1)
C10A	0.425(2)	0.1153(2)	0.2007(1)	0.097(7)
C11A	0.5464(2)	0.1159(2)	0.2304(1)	0.082(6)
C12A	0.565(2)	0.1197(2)	0.3026(2)	0.114(8)
C13A	0.4506(2)	0.1179(2)	0.3458(1)	0.095(7)
C14A	0.154(2)	0.115(2)	0.1477(1)	0.130(1)
C15A	0.789(3)	0.1160(2)	0.2093(1)	0.152(1)

Çizelge 5.2.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri( hidrojen atomları hariç )

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$$

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
N1	0.074(1)	0.058(1)	0.042(9)	0.011(8)	-0.007(9)	0.002(1)
O1	0.050(9)	0.027(7)	0.059(1)	0.024(8)	-0.016(8)	0.002(8)
O2	0.047(9)	0.087(1)	0.020(7)	0.012(8)	0.005(7)	-0.006(9)
O3	0.039(8)	0.096(1)	0.058(9)	0.006(1)	-0.015(9)	0.010(9)
C1	0.074(1)	0.088(2)	0.061(1)	0.008(1)	-0.006(1)	-0.021(1)
C2	0.099(2)	0.095(2)	0.104(2)	-0.005(1)	-0.004(2)	-0.003(2)
C3	0.104(2)	0.13(2)	0.112(2)	0.008(2)	0.001(2)	0.007(2)
C4	0.103(2)	0.16(3)	0.101(2)	0.011(2)	-0.034(1)	0.05(2)
C5	0.096(2)	0.086(2)	0.138(2)	0.009(2)	-0.055(2)	-0.027(2)
C6	0.067(1)	0.099(2)	0.091(1)	0.028(1)	-0.011(1)	0.020(1)
C7	0.081(1)	0.100(2)	0.15(2)	0.029(2)	0.012(2)	0.003(1)
C8	0.065(1)	0.109(2)	0.065(1)	0.018(1)	0.009(1)	0.017(1)
C9	0.15(2)	0.054(1)	0.097(2)	-0.010(1)	-0.005(2)	0.014(1)
C10	0.065(1)	0.126(2)	0.070(1)	-0.004(1)	0.017(1)	-0.028(1)
C11	0.093(2)	0.067(1)	0.121(2)	0.017(1)	-0.016(2)	0.014(1)
C12	0.15(2)	0.13(2)	0.082(2)	-0.027(2)	-0.013(2)	0.01(2)
C13	0.087(1)	0.093(2)	0.056(1)	-0.002(1)	-0.015(1)	0.009(1)
C14	0.17(3)	0.17(3)	0.099(2)	-0.031(2)	0.024(1)	0.02(2)
C15	0.099(1)	0.16(3)	0.14(2)	-0.050(2)	-0.002(1)	0.004(2)
N1A	0.072(1)	0.059(1)	0.033(8)	0.003(8)	-0.006(8)	-0.003(9)
O1A	0.057(1)	0.036(8)	0.058(1)	0.009(8)	0.000(8)	0.024(9)
O2A	0.046(9)	0.126(2)	0.039(1)	0.003(1)	-0.020(9)	-0.006(1)
O3A	0.030(8)	0.119(2)	0.073(1)	0.010(1)	0.022(1)	0.004(1)
C1A	0.065(1)	0.112(2)	0.085(1)	-0.024(2)	0.001(1)	0.018(1)
C2A	0.071(1)	0.115(2)	0.084(1)	-0.008(1)	0.025(1)	0.030(1)
C3A	0.104(2)	0.085(1)	0.075(1)	0.031(1)	0.013(1)	0.005(1)
C4A	0.079(1)	0.103(2)	0.104(2)	-0.001(1)	0.040(1)	0.021(1)
C5A	0.097(2)	0.077(1)	0.083(1)	0.006(1)	-0.008(1)	-0.033(1)
C6A	0.100(2)	0.14(2)	0.040(1)	0.015(1)	0.033(1)	0.006(2)
C7A	0.064(1)	0.081(2)	0.123(2)	-0.031(1)	-0.026(1)	0.004(1)
C8A	0.048(1)	0.088(1)	0.083(1)	-0.002(1)	0.029(9)	0.007(1)
C9A	0.28(4)	0.069(1)	0.072(2)	-0.013(1)	0.12(2)	-0.01(2)
C10A	0.14(2)	0.097(2)	0.058(1)	0.023(1)	-0.016(1)	0.040(2)
C11A	0.056(1)	0.125(2)	0.064(1)	0.030(1)	-0.006(1)	0.000(1)
C12A	0.066(1)	0.113(2)	0.16(3)	0.025(2)	0.022(2)	-0.020(1)
C13A	0.043(1)	0.16(2)	0.085(1)	-0.001(2)	0.005(1)	-0.020(1)
C14A	0.076(1)	0.20(3)	0.114(2)	0.04(2)	-0.013(1)	-0.005(2)
C15A	0.24(3)	0.11(2)	0.111(2)	-0.022(2)	0.07(2)	-0.02(2)

Çizelge 5.3. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å<sup>2</sup>). (  $\exp[-2\pi^2( U_{11} h^2a^{*2} + U_{22} k^2b^{*2} + U_{33} \ell^2c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} h\ell a^* c^* + 2U_{23} k\ell b^* c^* )]$  ifadesinin katsayıları )

Molekül I		Molekül II	
Atomlar	Bağ uzunlukları(Å)	Atomlar	Bağ uzunlukları(Å)
C1-C6	1.38(3)	C1A-C6A	1.35(3)
C1-C2	1.40(3)	C1A-C2A	1.39(3)
C1-N1	1.43(2)	C1A-N1A	1.42(2)
C2-C3	1.38(3)	C2A-C3A	1.39(2)
C3-C4	1.35(3)	C3A-C4A	1.38(2)
C4-C5	1.43(3)	C4A-C5A	1.44(3)
C5-C6	1.42(3)	C5A-C6A	1.37(3)
C6-O1	1.27(2)	C6A-O1A	1.31(3)
C7-N1	1.27(3)	C7A-N1A	1.25(2)
C7-C8	1.55(3)	C7A-C8A	1.50(3)
C8-C13	1.37(2)	C8A-C13A	1.37(2)
C8-C9	1.40(3)	C8A-C9A	1.47(3)
C9-O2	1.35(3)	C9A-O2A	1.32(4)
C9-C10	1.39(3)	C9A-C10A	1.49(3)
C10-C11	1.35(3)	C10A-C11A	1.31(3)
C11-O3	1.37(3)	C11A-O3A	1.33(2)
C11-C12	1.41(3)	C11A-C12A	1.39(3)
C12-C13	1.31(3)	C12A-C13A	1.38(3)
C14-O2	1.37(3)	C14A-O2A	1.34(2)
C15-O3	1.37(3)	C15A-O3A	1.48(3)

Çizelge 5.4.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Molekül I		Molekül II	
Atomlar	Bağ açıları (°)	Atomlar	Bağ açıları (°)
C6 C1 C2	123.8(2)	C6A C1A C2A	124.8(2)
C6 C1 N1	115.7(2)	C6A C1A N1A	118.4(2)
C2 C1 N1	120.3(2)	C2A C1A N1A	116.5(2)
C1 C2 C3	117.8(2)	C3A C2A C1A	119.2(2)
C4 C3 C2	120.0(3)	C2A C3A C4A	121.3(2)
C3 C4 C5	123.7(3)	C3A C4A C5A	113.5(2)
C4 C5 C6	116.3(2)	C6A C5A C4A	127.8(2)
O1 C6 C1	127.8(2)	O1A C6A C1A	124.8(2)
O1 C6 C5	113.7(2)	O1A C6A C5A	121.4(2)
C1 C6 C5	118.3(2)	C1A C6A C5A	113.2(2)
N1 C7 C8	121.3(2)	N1A C7A C8A	125.1(2)
C13 C8 C9	121.3(2)	C13A C8A C9A	122.7(2)
C13 C8 C7	121.8(2)	C13A C8A C7A	121.1(2)
C9 C8 C7	116.1(2)	C9A C8A C7A	116.0(2)
O2 C9 C10	123.0(2)	O2A C9A C10A	126.8(2)
O2 C9 C8	120.1(2)	O2A C9A C8A	121.1(2)
C10 C9 C8	116.7(3)	C10A C9A C8A	112.1(3)
C11 C10 C9	121.0(2)	C11A C10A C9A	122.3(2)
O3 C11 C10	116.0(2)	O3A C11A C10A	111.5(2)
O3 C11 C12	124.4(3)	O3A C11A C12A	125.4(2)
C10 C11 C12	119.5(3)	C10A C11A C12A	122.9(2)
C13 C12 C11	120.7(3)	C11A C12A C13A	119.2(2)
C12 C13 C8	120.6(2)	C8A C13A C12A	120.7(2)
C7 N1 C1	114.9(2)	C7A N1A C1A	121.2(2)
C9 O2 C14	120.8(2)	C9A O2A C14A	116.9(2)
C11 O3 C15	120.9(2)	C11A O3A C15A	117.3(2)

Çizelge 5.5. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları (°)

Molekül I		Molekül II	
Atomlar	Torsiyon açıları (°)	Atomlar	Torsiyon açıları (°)
C6 C1 C2 C3	-1.2(3)	C6A C1A C2A C3A	0.3(3)
N1 C1 C2 C3	-177.1(2)	N1A C1A C2A C3A	-173.8(2)
C1 C2 C3 C4	1.3(3)	C1A C2A C3A C4A	0.2(3)
C2 C3 C4 C5	-1.0(4)	C2A C3A C4A C5A	2.0(3)
C3 C4 C5 C6	0.3(4)	C3A C4A C5A C6A	-4.8(3)
C2 C1 C6 O1	-175.0(2)	C2A C1A C6A O1A	-173.8(2)
N1 C1 C6 O1	1.0(3)	N1A C1A C6A O1A	-0.5(3)
C2 C1 C6 C5	0.6(3)	C2A C1A C6A C5A	-1.8(3)
N1 C1 C6 C5	176.6(2)	N1A C1A C6A C5A	171.5(2)
C4 C5 C6 O1	176.1(2)	C4A C5A C6A O1A	176.9(2)
C4 C5 C6 C1	0.1(3)	C4A C5A C6A C1A	4.6(3)
N1 C7 C8 C13	-25.9(3)	N1A C7A C8A C13A	-20.9(3)
N1 C7 C8 C9	164.2(2)	N1A C7A C8A C9A	163.7(2)
C13 C8 C9 O2	-178.3(2)	C7A C8A C9A O2A	-4.9(3)
C7 C8 C9 O2	-8.3(3)	C13A C8A C9A O2A	179.8(2)
C13 C8 C9 C10	6.2(4)	C13A C8A C9A C10A	0.9(3)
C7 C8 C9 C10	176.1(2)	C7A C8A C9A C10A	176.2(2)
O2 C9 C10 C11	179.1(2)	O2A C9A C10A C11A	-176.8(3)
C8 C9 C10 C11	-5.5(3)	C8A C9A C10A C11A	2.0(3)
C9 C10 C11 O3	-179.9(2)	C9A C10A C11A O3A	-179.5(2)
C9 C10 C11 C12	3.0(4)	C9A C10A C11A C12A	-4.3(4)
O3 C11 C12 C13	-177.8(2)	O3A C11A C12A C13A	178.1(2)
C10 C11 C12 C13	-0.9(4)	C10A C11A C12A C13A	3.5(4)
C11 C12 C13 C8	1.6(4)	C11A C12A C13A C8A	-0.5(4)
C9 C8 C13 C12	-4.4(4)	C9A C8A C13A C12A	-1.7(4)
C7 C8 C13 C12	-173.7(2)	C7A C8A C13A C12A	-176.7(2)
C8 C7 N1 C1	-179.7(2)	C8A C7A N1A C1A	175.6(2)
C6 C1 N1 C7	138.3(2)	C6A C1A N1A C7A	135.8(2)
C2 C1 N1 C7	-45.5(3)	C2A C1A N1A C7A	-50.3(3)
C10 C9 O2 C14	-10.1(3)	C10A C9A O2A C14A	-6.9(4)
C8 C9 O2 C14	174.6(2)	C8A C9A O2A C14A	174.5(2)
C10 C11 O3 C15	172.2(2)	C10A C11A O3A C15A	-177.1(2)
C12 C11 O3 C15	-10.8(3)	C12A C11A O3A C15A	7.8(4)

Çizelge 5.6. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmamızda  $C_{15}H_{15}NO_3$  ( 2,4 dimethoxybenzylidene-2-hydroxyaniline ) kristali için direkt metotlar kullanılarak yapı analizi yapıldı. Bu bileşiğe ait yansıma verileri Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi[26] ile toplanmıştır.

Difraktometre tarafından toplanan veriler SHELXS-86 bilgisayar programında kullanılarak, hidrojen dışındaki atomların atomik koordinatları tespit edildi. Bu aşamada oluşturulan örnek yapıda asimetric birimde iki molekül olduğu görüldü. Bu nedenle, C1, C2, C3,.... atomlarından oluşan molekül, molekül I; C1A, C2A, C3A,..... atomlarından oluşan da molekül II olarak adlandırıldı. Yapı çözümünde bulunan koordinatlar SHELXL-97 programı kullanarak, en küçük kareler yöntemi ile arıtıldı. Arıtım sırasında hidrojen atomları HFIX komutu ile geometrik olarak yerleştirildi. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulundu. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik alınıp arıtıma devam edildi. Sonuç olarak 1860 yansımadan,  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  şartını sağlayan 894 yansıma ve 350 parametre için  $R = 0.0615$ ,  $wR = 0.2133$ , ve  $GooF = S = 1.521$  olarak elde edildi. Artık elektron yoğunluğunun minimum ve maksimum değerleri ile shift/esd değerleri sırasıyla,  $(\Delta\rho)_{min} = -0.203 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $(\Delta\rho)_{max} = 0.197 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $(\Delta\sigma)_{max} = 0.052$  olarak bulundu. Arıtımın ileri aşamalarında bu değerlerin değişmediği görüldü. Kristal için deneysel veriler, bağ uzunluk ve açıları, torsiyon açıları kesirsel koordinatlar ve sıcaklık parametreleri 4.Bölüm 'de verilmiştir.

Moleküldeki tüm halkaların düzlemsel olduğu, ancak 2,4 dimethoxybenzene ( molekül I için C1, C2, C3, C4, C5, C6 atomlarının; molekül II için C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A atomlarının oluşturduğu halka) ve 2 hydroxybenzene (molekül I için C8, C9, C10, C11, C12, C13 atomlarının;



molekül II için C8A, C9A, C10A, C11A, C12A, C13A atomlarının oluşturduğu halka) halkalarının aynı düzlemde olmadığı görüldü. Molekül I ve molekül II için düzlemler arasındaki dihedral açıları şu şekilde verebiliriz:

Molekül I : 2,4 dimethoxybenzene halkası A Halkası

2 hydroxybenzene halkası B Halkası

Molekül II : 2,4 dimethoxybenzene halkası A' Halkası

2 hydroxybenzene halkası B' Halkası , olarak tanımlansın.

Halkalar	Dihedral açıları
A - B	64.1(7)°
A' - B'	68.4(7)°
A - B'	64.3(7)°
A' - B	67.7(7)°
A - A'	4.8(1)°
B - B'	63.7(6)°

Çizelge 6.1. Molekül düzlemleri arasındaki açıları

2,4 dimethoxybenzene yapısı iki tane -OCH<sub>3</sub> (metil) bağlanması ile bir aldehid grubu oluşturur. 2 hydroxybenzene yapısı ise bir amin grubudur. Bu iki yapı -C=N- imin grubu ile birbirlerine bağlanırlar. Böylece bir schiff bazı oluştururlar. Molekül I 'de C7, N1 O1, C14, ve molekül II 'de C7A, N1A, O1A, C14A halkaların oluşturduğu düzlemlerin dışındadır. O2, O3 ve O2A, O3A atomları ise kendi moleküllerinin 2,4 dimethoxybenzene düzleminde bulunurlar. N1 atomu, B düzleminde 0.07(3) Å aşağıda ve A düzleminde 0.20(4) Å yukarıda bulunur. N1A atomu ise B' düzleminde 0.14(3) Å yukarıda, A' düzleminde 0.22(4) Å aşağıdadır. C14 ve C15 atomları, A düzleminde, sırasıyla 0.19(4) Å ve 0.13(4) Å aşağıdadır. C14A ve C15A

atomları ise, sırasıyla A' düzleminde 0.11(4) Å ve 0.09(4) Å yukarıdadır. O1 atomu B düzleminde 0.08(3) Å aşağıda ve O1A atomu B' düzleminde 0.09(3) Å yukarıda bulunur. C7 atomu B düzleminde 0.56(4) Å yukarıdayken; C7A atomu B' düzleminde 0.69(4) Å aşağıda bulunur.

Yapı için belirlenen bağ uzunluk ve açıları benzer yapılarla karşılaştırıldı ve benzer olduğu görüldü[ 27-33]. C7-N1 ve C7A-N1A bağ uzunlukları 1.27(3) ve 1.25(3)Å olarak bulundu ve benzer yapılarla uygun olduğu görüldü. O2-C14, O3-C15, O2A-C14A, O3A-C15A bağ uzunlukları sırasıyla 1.37(3), 1.37(3), 1.34(2), 1.48(3) Å olarak belirlendi. Bu uzunluklar benzer yapılar için 1.402-1.432 Å arasında değişik değerler almaktadır[29-33].

**KAYNAKLAR**

1. Cullity, B.D., 1978, **Elements of X-Ray Diffraction**, Adision Wesley, Pub. Comp., U. S. A.
2. Woolfson, M. M., 1979, **X-Ray Crystallography**, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne.
3. International Tables for X-Ray Crystallography, 1989, Vol A, Space Group Symmetry, Theo Hahn, Second, revised edition.Kluwer, **Academic Publishers**, Dordrecth, Boston, London.
4. Azaroff, L.V., 1968, **Elements of X-Ray Crystallography**, Mc Grow-Hill -Book Company, New York, 157-159
5. Giacobazzo C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti M., 1992, **Fundamentals of Crystallography**, Oxford University Press, New York.
6. Okaya, Y., Saito, Y., Pepinsky, R., 1958, **Phys: Rev.**, 1857-1858.
7. Nuffield E.W., 1966, **X-Ray Diffraction Methods**, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, cahp:5.
8. Vainstein, B. K., 1981, **Modern Crystallography**, Vol I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
9. Buerger, M.J., 1960, (Int. Tables Vol I), **Crystal Structure Analysis**, John Wiley and Sons Inc., New York.

10. Marton, L., Williams, D., 1962, **Methods of Experimental Physics**, Vol 3, Academic Press, New York, London.
11. Duncan, M., Duncan, C. M., 1986, **Essentials of Crystallography**, Black Well Scientific Publication, Oxford.
12. Iwasaki, I., Ito, T., 1977, **Acta Cryst.** , A33, 277-279.
13. Wilson, A. J. C., 1950, **Nature**, 150-151.
14. Wilson, A. J. C., 1950, **Acta Cryst.** , 3, 397-398.
15. Sheldrick, G.M., 1997, **SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures**, University of Göttingen, Germany.
16. Sheldrick, G.M., 1990, **SHELXS-86, A Program for the Solution of Crystal Structures**, University of Göttingen, Germany.
17. Schenck, H., 1990, **Direct Methods, A Primere: International School of Crystallography Lecture Notes**, Erice, 259.
18. Stout, G., H., Jensen, L. H., 1989, **X-Ray Determination**, John Wiley and Sons., New York, Chischester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453.
19. Woolfson, M. M., 1954, **Acta Cryst.**, 7, 61-64.
20. Cochran, W., Woolfson, M. M., 1952, **Acta Cryst.**, 8, 63-73.
21. Klug, A., 1955, **Acta Cryst.**, 11, 515-543.

22. Hauptman, H., Karle, J., 1956, **Acta Cryst.**, 9, 45.
23. Sayre, D., 1952, **Acta Cryst.**, 5, 60.
24. Giacovazzo, C., 1980, **Direct Methods in Crystallography**, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 432.
25. Farrugia, L. J., 1997, **ORTEP-III for Windows**, Version 1.01 Beta, University of Glasgow, Scotland, U. K.
26. Enraf-Nonius, 1993, **CAD-4 Express Software**, Version 1.1, Enraf-Nonius, Delft., The Netherlands.
27. Bocelli, G., Cantoni, A., 1992, **Acta Cryst.**, C48, 961-963.
28. Nabulsi, N. A. R., Fronczek F. R., Gandour, R. D., 1988, **Acta Cryst.**, C44, 1086-1089.
29. Siriwardane, U., Khanapure, S. P., Chu, S. S. C., Biehl, E. R., 1988, **Acta Cryst.**, C44, 374-376.
30. Shoja, M., 1988, **Acta Cryst.**, C44, 1496-1497.
31. Parvez, M., 1988, **Acta Cryst.**, C44, 1433-1435.
32. Bar, I., Bernstein, J., 1982, **Acta Cryst.**, B38, 121-125.
33. Natoli, M.C., 1988, **Acta Cryst.**, C44, 324-326.



Çizelge 1.  $C_{15}H_{15}NO_3$  kristali için gözlenen ( $F_o$ ) ve hesaplanan ( $F_c$ ) yapı faktörleri

h	k	l	$F_o^2$	$F_c^2$	h	k	l	$F_o^2$	$F_c^2$
2	0	0	270,96	422,72	4	6	0	53,82	47,24
4	0	0	556,87	542,89	5	6	0	0,33	-10,24
6	0	0	22,27	0,00	6	6	0	10,29	19,05
8	0	0	4,90	25,17	7	6	0	287,91	339,26
10	0	0	20,51	45,20	8	6	0	177,82	197,26
2	1	0	1132,48	1103,83	9	6	0	6,18	-22,10
3	1	0	16,59	-16,11	1	7	0	87,57	62,11
4	1	0	0,01	-9,49	2	7	0	2122,87	2134,70
5	1	0	785,82	791,69	3	7	0	27,80	-18,50
6	1	0	728,59	660,86	5	7	0	40,68	44,14
7	1	0	215,07	212,94	6	7	0	2,83	-18,54
8	1	0	35,65	-23,39	4	7	0	0,92	-14,98
9	1	0	37,81	-26,10	7	7	0	76,86	114,33
10	1	0	1,02	-15,33	8	7	0	187,87	79,04
0	2	0	2838,98	4355,91	9	7	0	0,01	-13,76
1	2	0	432,91	532,60	0	8	0	8954,26	8045,30
2	2	0	555,69	547,55	1	8	0	155,38	178,85
3	2	0	4977,27	4055,12	2	8	0	935,79	924,98
4	2	0	242,36	267,85	3	8	0	114,42	125,93
5	2	0	944,28	985,63	4	8	0	12,44	26,67
6	2	0	179,96	189,88	5	8	0	27,43	49,74
7	2	0	53,21	48,08	6	8	0	6,49	22,03
8	2	0	99,49	100,84	7	8	0	68,78	-26,17
9	2	0	0,03	-12,74	8	8	0	6,73	19,39
10	2	0	0,29	23,33	1	9	0	440,20	404,03
1	3	0	285,41	282,30	2	9	0	145,51	149,09
2	3	0	454,06	469,00	3	9	0	19,41	-17,87
3	3	0	2255,87	2258,09	4	9	0	46,85	71,34
4	3	0	528,56	581,69	5	9	0	2,07	-16,09
5	3	0	204,21	189,08	6	9	0	13,10	-14,92
6	3	0	238,22	240,56	7	9	0	113,22	102,57
7	3	0	31,27	13,75	8	9	0	8,07	29,93
8	3	0	16,71	-17,94	0	10	0	103,32	76,13
9	3	0	7,44	27,36	1	10	0	717,18	631,62
10	3	0	0,61	-15,42	2	10	0	25,75	29,08
0	4	0	127606,58	128617,69	3	10	0	3,60	-17,61
1	4	0	659,95	755,80	4	10	0	18,00	15,83
2	4	0	5709,99	6800,43	5	10	0	57,53	68,75
3	4	0	14,28	-11,34	6	10	0	65,46	61,28
4	4	0	14,60	-11,99	7	10	0	3,06	-23,15
5	4	0	162,60	182,10	1	11	0	9,33	-19,60
6	4	0	62,09	76,73	2	11	0	8,30	-11,05
7	4	0	98,69	93,70	3	11	0	27,73	45,59
8	4	0	46,81	74,17	4	11	0	0,24	-8,15
9	4	0	38,40	-9,69	5	11	0	24,56	-17,69
1	5	0	4454,98	4232,94	6	11	0	63,22	42,76
2	5	0	1352,62	1512,05	0	12	0	2432,17	2475,55
3	5	0	60,27	78,04	1	12	0	4,71	-15,23
4	5	0	313,98	286,13	2	12	0	64,89	86,76
5	5	0	14,55	-17,25	3	12	0	0,64	-11,74
6	5	0	54,63	79,08	4	12	0	40,44	30,46
7	5	0	83,27	94,98	5	12	0	79,40	39,68
8	5	0	430,36	428,48	6	12	0	20,47	-26,87
9	5	0	57,43	61,83	1	13	0	134,38	133,91
0	6	0	1031,71	1015,13	2	13	0	50,31	41,65
1	6	0	8560,92	6701,95	3	13	0	92,77	80,58
2	6	0	2,08	-15,91	4	13	0	0,87	-10,90
3	6	0	2717,86	2244,13	5	13	0	7,37	-21,81

0	14	0	203,80	175,41	6	6	1	82,25	77,09
1	14	0	16,53	37,00	7	6	1	26,30	-27,21
2	14	0	2,69	-14,36	8	6	1	458,48	523,92
3	14	0	12,07	32,45	9	6	1	0,86	-14,18
2	0	1	64,35	40,26	0	7	1	142,82	108,67
3	0	1	645,94	638,96	1	7	1	333,03	301,51
4	0	1	109,17	119,22	2	7	1	35,29	-28,45
5	0	1	209,44	257,14	3	7	1	84,12	53,49
6	0	1	28,01	37,69	4	7	1	16,77	9,71
7	0	1	251,57	211,77	5	7	1	47,64	63,14
8	0	1	20,88	-16,48	6	7	1	49,57	66,12
9	0	1	209,02	179,46	7	7	1	119,42	148,31
10	0	1	10,34	-18,78	8	7	1	69,25	93,88
1	1	1	417,17	484,16	9	7	1	30,55	44,69
2	1	1	1117,11	1298,95	0	8	1	1448,73	1320,13
3	1	1	685,93	621,78	1	8	1	69,64	-30,56
4	1	1	82,13	58,09	2	8	1	176,10	162,07
5	1	1	475,20	478,58	3	8	1	33,00	43,47
6	1	1	179,40	190,32	4	8	1	1,24	-6,47
7	1	1	41,90	57,17	5	8	1	49,03	48,97
8	1	1	307,18	297,49	6	8	1	17,59	-18,16
9	1	1	61,84	50,25	7	8	1	66,95	74,79
10	1	1	5,08	12,31	8	8	1	4,90	31,82
0	2	1	229,46	281,69	0	9	1	41,34	-20,46
1	2	1	444,32	555,04	1	9	1	49,51	46,41
2	2	1	219,03	278,31	2	9	1	4,61	-13,97
3	2	1	247,47	217,48	3	9	1	18,46	-25,73
4	2	1	446,06	445,78	4	9	1	12,34	22,61
5	2	1	12,07	-16,56	5	9	1	7,46	-18,93
6	2	1	428,51	442,30	6	9	1	12,44	-20,35
7	2	1	50,50	46,64	7	9	1	3,90	-14,34
8	2	1	1050,91	1087,33	8	9	1	36,11	36,96
9	2	1	14,28	28,97	0	10	1	18,36	-24,81
10	2	1	30,73	-20,50	1	10	1	20,10	-18,19
0	3	1	880,78	927,15	2	10	1	1,45	10,00
1	3	1	1333,00	1425,03	3	10	1	9,60	26,04
2	3	1	793,86	864,96	4	10	1	2,78	22,97
3	3	1	18,03	15,32	5	10	1	2,16	-15,99
4	3	1	133,85	132,73	6	10	1	12,13	21,74
5	3	1	284,17	262,27	7	10	1	7,64	41,14
6	3	1	200,24	206,01	0	11	1	68,58	-17,57
7	3	1	84,29	17,74	1	11	1	54,92	38,77
8	3	1	374,66	373,60	2	11	1	4,20	-14,99
9	3	1	67,59	74,60	3	11	1	24,58	42,13
10	3	1	3,14	-13,70	4	11	1	5,06	27,15
0	4	1	4405,31	4561,73	5	11	1	9,25	-15,94
1	4	1	107,06	31,63	6	11	1	7,64	27,53
2	4	1	666,86	659,52	0	12	1	295,69	303,69
3	4	1	263,79	234,56	1	12	1	10,27	40,27
4	4	1	68,85	0,00	2	12	1	36,46	41,10
5	4	1	81,30	68,53	3	12	1	15,03	-19,65
6	4	1	73,03	41,26	4	12	1	3,79	-22,26
7	4	1	164,98	184,09	5	12	1	1,24	-12,61
8	4	1	26,84	31,06	6	12	1	13,37	18,56
9	4	1	160,14	168,39	0	13	1	0,99	-13,09
0	5	1	66,59	31,17	1	13	1	26,55	-21,24
1	5	1	166,08	158,76	2	13	1	4,61	24,34
2	5	1	155,33	148,87	3	13	1	4,69	-12,30
3	5	1	118,13	119,64	4	13	1	1,36	-15,32
4	5	1	2,59	-12,62	5	13	1	4,06	-16,92
5	5	1	114,18	108,08	0	14	1	12,65	-12,07
6	5	1	56,92	41,43	1	14	1	7,12	-12,65
7	5	1	4,10	-15,06	2	14	1	5,30	-16,30
8	5	1	192,15	243,43	3	14	1	0,77	-13,73
9	5	1	31,04	-23,91	0	15	1	14,62	30,27
0	6	1	1,98	-11,33	1	0	2	5913,99	8040,61
1	6	1	45,91	37,35	2	0	2	12745,19	15495,96
2	6	1	45,63	44,03	3	0	2	0,10	0,00
3	6	1	108,37	129,62	4	0	2	118,43	153,33
4	6	1	46,29	28,79	5	0	2	65,46	16,03
5	6	1	14,60	32,15	6	0	2	67,48	48,84



7	0	2	273,53	262,52	6	7	2	58,15	54,98
8	0	2	30,26	24,56	7	7	2	188,54	211,16
9	0	2	0,29	17,08	8	7	2	146,95	173,47
10	0	2	203,39	130,75	9	7	2	5,16	-14,23
1	1	2	174,53	284,84	0	8	2	7323,84	6677,43
2	1	2	1710,50	2004,24	1	8	2	807,22	838,80
3	1	2	2448,92	2486,09	2	8	2	114,13	112,92
4	1	2	329,74	293,84	3	8	2	109,01	135,69
5	1	2	1368,36	1141,96	4	8	2	4,18	11,88
6	1	2	220,98	225,17	5	8	2	190,72	173,49
7	1	2	53,96	17,06	6	8	2	69,34	82,29
8	1	2	82,43	-37,96	7	8	2	97,50	109,98
9	1	2	75,08	44,01	8	8	2	72,45	89,67
10	1	2	27,09	46,78	0	9	2	1049,04	947,03
0	2	2	1302,90	1970,21	1	9	2	67,99	79,90
1	2	2	39998,93	42093,09	2	9	2	104,77	103,59
2	2	2	1171,05	1151,74	3	9	2	1,27	-10,94
3	2	2	88,14	47,34	4	9	2	14,76	-18,50
4	2	2	16,82	13,18	5	9	2	61,49	12,26
5	2	2	37,73	29,21	6	9	2	3,35	-12,12
6	2	2	429,70	412,85	7	9	2	8,78	-18,96
7	2	2	31,77	-25,43	8	9	2	47,94	54,35
8	2	2	414,03	418,64	0	10	2	53,77	63,44
9	2	2	1,98	-17,06	1	10	2	370,95	349,81
10	2	2	7,36	-21,16	2	10	2	15,03	32,62
0	3	2	2718,30	2712,37	3	10	2	40,18	62,80
1	3	2	4199,47	4150,22	4	10	2	77,84	22,91
2	3	2	2004,44	1978,55	5	10	2	10,77	29,19
3	3	2	210,70	239,46	6	10	2	8,15	-11,91
4	3	2	82,53	93,87	7	10	2	6,12	-15,53
5	3	2	105,93	103,51	0	11	2	42,82	-31,94
6	3	2	69,63	80,21	1	11	2	32,50	34,35
7	3	2	192,92	186,18	2	11	2	5,97	25,31
8	3	2	32,23	26,86	3	11	2	97,32	85,90
9	3	2	40,58	54,24	4	11	2	7,34	-22,00
0	4	2	48239,46	50252,92	5	11	2	6,49	-19,14
1	4	2	3134,19	3362,80	6	11	2	60,68	58,49
2	4	2	316,30	295,13	0	12	2	6,14	-22,84
3	4	2	152,95	155,77	1	12	2	10,81	11,72
4	4	2	140,98	147,79	2	12	2	125,07	142,36
5	4	2	34,24	-29,07	3	12	2	11,85	27,36
6	4	2	14,16	13,66	4	12	2	27,63	17,87
7	4	2	147,20	177,08	5	12	2	20,88	-20,92
8	4	2	218,06	207,52	6	12	2	15,29	27,64
9	4	2	32,37	-22,10	0	13	2	78,56	112,29
0	5	2	1837,55	1787,79	1	13	2	54,83	12,26
1	5	2	289,51	241,13	2	13	2	32,39	51,72
2	5	2	1117,67	1156,90	3	13	2	91,53	96,21
3	5	2	191,63	183,59	4	13	2	3,35	-13,58
4	5	2	209,24	228,58	5	13	2	22,43	27,61
5	5	2	59,88	34,04	0	14	2	61,45	36,86
6	5	2	314,63	305,92	1	14	2	85,63	127,55
7	5	2	120,92	128,92	2	14	2	10,99	31,66
8	5	2	183,37	178,40	3	14	2	12,71	9,43
9	5	2	15,61	-25,03	1	0	3	828,73	1021,79
0	6	2	4,95	-11,22	2	0	3	2285,85	2227,90
1	6	2	1658,75	1594,94	3	0	3	99,59	22,09
2	6	2	3,48	-11,39	4	0	3	525,55	536,46
3	6	2	748,24	773,77	5	0	3	26,51	27,87
4	6	2	42,36	-23,62	6	0	3	59,80	48,22
5	6	2	290,81	300,91	7	0	3	3,64	-15,38
6	6	2	161,05	164,46	8	0	3	195,07	175,54
7	6	2	184,36	207,20	9	0	3	71,99	101,62
8	6	2	107,25	94,24	10	0	3	1,95	-18,68
9	6	2	8,80	28,68	0	1	3	897,87	924,13
0	7	2	0,05	-15,49	1	1	3	72,85	95,36
1	7	2	85,18	-27,55	2	1	3	645,45	684,25
2	7	2	1163,84	1039,71	3	1	3	375,51	291,85
3	7	2	578,38	529,25	4	1	3	1356,77	1351,35
4	7	2	77,99	46,00	5	1	3	197,93	167,60
5	7	2	11,79	16,96	6	1	3	41,78	60,23

7	1	3	79,99	93,74	7	8	3	12,66	34,45
8	1	3	108,10	110,98	8	8	3	37,21	46,27
9	1	3	40,18	62,50	0	9	3	20,31	-13,82
10	1	3	5,29	-12,34	1	9	3	4,78	-15,33
0	2	3	749,72	768,57	2	9	3	10,03	7,38
1	2	3	106,51	56,70	3	9	3	9,11	18,33
2	2	3	429,73	482,06	4	9	3	67,67	76,68
3	2	3	338,79	315,89	5	9	3	13,67	-14,84
4	2	3	110,55	72,91	6	9	3	1,93	-9,76
5	2	3	9,52	-14,04	7	9	3	14,56	12,33
6	2	3	81,95	88,03	8	9	3	22,45	25,57
7	2	3	19,19	22,16	0	10	3	11,15	19,16
8	2	3	185,86	239,94	1	10	3	68,23	54,20
9	2	3	7,47	33,03	2	10	3	10,30	-21,96
10	2	3	12,98	14,40	3	10	3	11,43	-16,28
0	3	3	944,45	1035,63	4	10	3	30,75	42,30
1	3	3	159,75	201,29	5	10	3	21,11	-19,28
2	3	3	38,47	-14,63	6	10	3	23,92	-22,32
3	3	3	254,80	260,91	7	10	3	1,18	-18,58
4	3	3	593,04	660,69	0	11	3	37,31	57,55
5	3	3	116,88	122,15	1	11	3	52,19	-35,21
6	3	3	27,63	33,69	2	11	3	19,89	38,57
7	3	3	81,37	64,34	3	11	3	3,88	30,11
8	3	3	51,33	60,58	4	11	3	2,69	-14,06
9	3	3	4,93	-21,66	5	11	3	1,13	-17,37
0	4	3	222,20	273,87	6	11	3	13,35	27,26
1	4	3	245,22	242,42	0	12	3	77,71	73,66
2	4	3	304,78	284,86	1	12	3	11,97	-22,02
3	4	3	184,74	189,03	2	12	3	2,23	-21,21
4	4	3	135,88	124,04	3	12	3	15,65	-16,00
5	4	3	7,56	-11,16	4	12	3	17,21	-23,92
6	4	3	7,63	-14,31	5	12	3	8,28	19,74
7	4	3	53,29	41,86	0	13	3	0,01	-7,86
8	4	3	80,87	-27,33	1	13	3	39,75	-11,13
9	4	3	61,11	76,97	2	13	3	5,90	-22,13
0	5	3	2,81	8,22	3	13	3	1,27	-10,61
1	5	3	125,28	111,51	4	13	3	19,08	34,38
2	5	3	33,99	-8,55	0	14	3	3,48	28,66
3	5	3	17,24	27,11	1	14	3	13,63	-13,17
4	5	3	706,07	723,57	2	14	3	3,14	-13,63
5	5	3	92,90	42,43	3	14	3	3,73	-8,52
6	5	3	123,61	134,49	0	0	4	40223,37	49345,32
7	5	3	87,54	48,24	1	0	4	3606,21	3876,44
8	5	3	192,40	199,24	2	0	4	3148,47	2634,06
9	5	3	56,99	73,75	3	0	4	851,39	763,98
0	6	3	51,82	-17,26	4	0	4	1003,37	1079,68
1	6	3	162,08	147,97	5	0	4	500,38	437,53
2	6	3	33,15	28,86	6	0	4	155,47	133,70
3	6	3	29,76	50,73	7	0	4	0,56	-16,31
4	6	3	2,99	-18,28	8	0	4	50,36	33,45
5	6	3	9,04	21,92	9	0	4	80,42	89,57
6	6	3	18,64	-25,05	10	0	4	0,01	-14,01
7	6	3	14,70	32,62	0	1	4	926,55	1188,91
8	6	3	82,68	100,50	1	1	4	6169,09	6030,69
9	6	3	2,30	5,99	2	1	4	5078,43	5324,99
0	7	3	483,62	444,90	3	1	4	1117,62	1205,56
1	7	3	157,95	179,82	4	1	4	3272,94	3004,91
2	7	3	77,45	12,11	5	1	4	206,64	162,63
3	7	3	28,40	-20,11	6	1	4	281,02	233,02
4	7	3	204,32	233,13	7	1	4	35,19	36,36
5	7	3	36,50	22,35	8	1	4	39,79	57,67
6	7	3	10,98	-22,45	9	1	4	5,55	11,80
7	7	3	33,98	-23,21	10	1	4	2,09	14,75
8	7	3	140,02	129,00	0	2	4	1163,92	1445,91
0	8	3	452,65	439,81	1	2	4	991,94	923,87
1	8	3	26,28	8,49	2	2	4	7361,32	7121,43
2	8	3	4,13	-13,74	3	2	4	453,60	424,82
3	8	3	72,62	79,84	4	2	4	912,32	972,84
4	8	3	39,45	39,37	5	2	4	9,22	12,79
5	8	3	7,29	-22,03	6	2	4	121,62	149,17
6	8	3	9,90	25,94	7	2	4	188,88	195,59

8	2	4	59,52	47,54	3	10	4	30,26	-27,26
9	2	4	56,02	30,93	4	10	4	19,39	32,69
0	3	4	5507,33	6266,63	5	10	4	12,59	-17,33
1	3	4	5621,40	5724,69	6	10	4	12,43	25,55
2	3	4	543,67	497,12	7	10	4	14,65	-21,36
3	3	4	2226,91	1965,37	0	11	4	219,02	209,17
4	3	4	1968,48	1853,35	1	11	4	285,22	291,46
5	3	4	76,67	62,75	2	11	4	36,02	42,74
6	3	4	99,08	-13,85	3	11	4	46,93	35,91
7	3	4	150,19	162,16	4	11	4	57,17	49,19
8	3	4	106,06	91,70	5	11	4	6,55	-17,92
9	3	4	19,83	-20,36	6	11	4	17,21	13,83
0	4	4	5,18	21,08	0	12	4	539,66	493,79
1	4	4	1073,26	1078,58	1	12	4	35,34	50,66
2	4	4	1227,86	1295,84	2	12	4	35,18	54,44
3	4	4	655,66	694,76	3	12	4	28,77	-19,76
4	4	4	13,47	15,90	4	12	4	77,12	46,23
5	4	4	167,21	182,44	5	12	4	15,55	21,39
6	4	4	29,42	-9,23	0	13	4	22,68	27,78
7	4	4	39,01	54,75	1	13	4	27,14	-10,22
8	4	4	11,96	-24,82	2	13	4	9,89	-17,46
9	4	4	68,89	84,36	3	13	4	72,27	32,31
0	5	4	617,42	707,98	4	13	4	11,18	-22,49
1	5	4	424,22	353,91	0	14	4	19,73	-17,05
2	5	4	1270,50	1289,10	1	14	4	0,26	-15,09
3	5	4	31,95	28,49	2	14	4	16,36	-17,81
4	5	4	659,40	646,23	3	14	4	11,31	-21,87
5	5	4	210,49	205,25	1	0	5	2746,70	2788,67
6	5	4	153,41	114,44	2	0	5	526,59	479,03
7	5	4	140,90	119,24	3	0	5	50,59	-33,23
8	5	4	103,25	131,13	4	0	5	105,69	86,85
9	5	4	25,30	27,90	5	0	5	28,39	-23,96
0	6	4	38,67	49,21	6	0	5	3,86	-19,39
1	6	4	429,45	362,22	7	0	5	16,31	36,98
2	6	4	334,15	305,39	8	0	5	166,17	148,69
3	6	4	126,82	126,73	9	0	5	0,02	15,56
4	6	4	741,82	636,99	0	1	5	148,83	172,58
5	6	4	206,38	220,08	1	1	5	1619,23	1808,48
6	6	4	50,20	72,43	2	1	5	540,31	434,08
7	6	4	3,07	-7,52	3	1	5	157,86	52,96
8	6	4	66,48	75,44	4	1	5	1521,22	1502,70
9	6	4	73,03	39,62	5	1	5	685,78	602,85
0	7	4	63,59	50,95	6	1	5	185,00	180,25
1	7	4	257,63	262,18	7	1	5	102,92	85,42
2	7	4	186,08	201,50	8	1	5	55,97	39,38
3	7	4	531,17	452,93	9	1	5	17,43	-9,44
4	7	4	548,81	520,34	0	2	5	2442,20	2505,71
5	7	4	31,20	27,31	1	2	5	1419,79	1467,38
6	7	4	193,84	200,60	2	2	5	204,74	205,64
7	7	4	150,97	136,25	3	2	5	255,50	223,67
8	7	4	22,14	-16,49	4	2	5	552,88	540,12
0	8	4	0,40	-9,66	5	2	5	15,38	-12,80
1	8	4	165,58	174,38	6	2	5	88,64	84,59
2	8	4	192,87	182,58	7	2	5	8,68	-14,84
3	8	4	56,04	29,61	8	2	5	13,69	-17,29
4	8	4	45,75	47,47	9	2	5	16,97	30,35
5	8	4	242,22	223,47	0	3	5	1733,39	1669,01
6	8	4	141,82	149,34	1	3	5	128,67	54,82
7	8	4	6,81	-13,40	2	3	5	718,84	629,54
8	8	4	2,29	-13,39	3	3	5	248,45	207,78
0	9	4	725,62	663,16	4	3	5	1060,56	1020,36
1	9	4	85,29	92,19	5	3	5	483,15	424,96
2	9	4	76,59	91,86	6	3	5	117,05	149,90
3	9	4	19,49	-17,40	7	3	5	81,01	52,13
4	9	4	16,25	28,16	8	3	5	38,39	-24,20
5	9	4	263,07	233,99	9	3	5	0,71	27,70
6	9	4	36,83	0,00	0	4	5	124,20	128,42
7	9	4	7,35	19,37	1	4	5	1,94	-6,81
0	10	4	166,66	153,56	2	4	5	74,40	-33,03
1	10	4	32,30	-18,60	3	4	5	249,57	222,98
2	10	4	67,84	-27,43	4	4	5	459,02	391,14

5	4	5	18,72	-15,31	5	12	5	10,18	-11,71
6	4	5	51,01	35,73	0	13	5	2,55	23,83
7	4	5	0,98	21,37	1	13	5	3,99	-13,19
8	4	5	184,21	154,18	2	13	5	51,11	-23,94
9	4	5	5,32	-14,66	3	13	5	4,27	26,50
0	5	5	0,22	-9,03	4	13	5	9,39	-6,42
1	5	5	115,01	63,58	0	14	5	8,62	23,21
2	5	5	12,48	-19,88	1	14	5	4,58	14,78
3	5	5	128,20	120,59	2	14	5	2,85	-22,27
4	5	5	578,64	507,66	0	0	6	5547,07	5465,50
5	5	5	418,21	385,40	1	0	6	1063,84	1032,78
6	5	5	46,90	34,65	2	0	6	1317,25	1476,87
7	5	5	26,75	49,63	3	0	6	10,55	30,62
8	5	5	86,45	54,23	4	0	6	971,73	1002,05
9	5	5	9,37	-25,21	5	0	6	34,18	-20,65
0	6	5	207,30	215,74	6	0	6	5,94	17,65
1	6	5	103,41	108,47	7	0	6	26,31	32,78
2	6	5	178,19	142,58	8	0	6	0,39	28,63
3	6	5	186,87	183,39	9	0	6	2,80	19,63
4	6	5	383,03	378,34	0	1	6	6117,46	6749,07
5	6	5	21,26	20,81	1	1	6	3067,94	3030,91
6	6	5	12,04	14,14	2	1	6	303,09	361,60
7	6	5	28,13	-29,26	3	1	6	4204,09	3669,43
8	6	5	24,45	-17,89	4	1	6	127,40	123,35
9	6	5	24,75	-21,53	5	1	6	475,71	426,54
0	7	5	94,37	82,60	6	1	6	63,08	20,51
1	7	5	38,51	37,67	7	1	6	42,85	42,61
2	7	5	6,91	-11,36	8	1	6	39,48	19,05
3	7	5	75,43	-29,97	9	1	6	40,97	-22,93
4	7	5	110,46	120,43	0	2	6	616,96	695,09
5	7	5	61,61	81,78	1	2	6	456,24	504,75
6	7	5	12,61	11,09	2	2	6	2327,55	2279,92
7	7	5	33,66	18,50	3	2	6	512,02	544,11
8	7	5	20,49	-11,39	4	2	6	2108,58	2034,34
0	8	5	13,09	-12,74	5	2	6	20,76	32,91
1	8	5	106,53	63,63	6	2	6	0,46	15,86
2	8	5	3,32	12,94	7	2	6	0,18	16,97
3	8	5	12,24	-20,28	8	2	6	10,90	30,95
4	8	5	7,62	10,54	9	2	6	36,03	58,98
5	8	5	36,59	45,12	0	3	6	51,00	49,74
6	8	5	23,48	42,21	1	3	6	177,61	209,22
7	8	5	21,97	9,87	2	3	6	1268,88	1394,17
8	8	5	26,58	42,49	3	3	6	738,37	633,06
0	9	5	0,39	-13,69	4	3	6	614,06	626,84
1	9	5	40,76	35,16	5	3	6	76,60	77,10
2	9	5	8,17	-16,54	6	3	6	153,00	128,41
3	9	5	20,66	-18,44	7	3	6	9,20	-13,70
4	9	5	157,18	135,91	8	3	6	17,62	31,19
5	9	5	118,66	131,17	9	3	6	16,76	-19,59
6	9	5	32,57	-28,06	0	4	6	539,62	593,35
7	9	5	6,22	-13,72	1	4	6	654,66	689,07
0	10	5	62,06	51,27	2	4	6	291,12	342,86
1	10	5	12,38	-17,58	3	4	6	642,75	588,26
2	10	5	19,24	52,93	4	4	6	180,18	172,98
3	10	5	8,70	30,44	5	4	6	238,65	194,23
4	10	5	44,83	43,35	6	4	6	45,51	70,84
5	10	5	1,76	-17,11	7	4	6	96,08	110,18
6	10	5	0,48	-11,01	8	4	6	69,33	103,05
7	10	5	5,77	-21,42	9	4	6	11,26	-15,86
0	11	5	0,04	-11,89	0	5	6	1974,43	1918,36
1	11	5	21,65	35,14	1	5	6	370,15	371,48
2	11	5	25,96	54,44	2	5	6	701,03	705,73
3	11	5	36,77	55,38	3	5	6	943,96	818,89
4	11	5	23,76	19,64	4	5	6	831,19	726,19
5	11	5	24,53	0,00	5	5	6	4,73	6,88
6	11	5	18,04	-15,59	6	5	6	417,25	387,31
0	12	5	46,89	-22,86	7	5	6	13,35	28,70
1	12	5	17,20	-24,27	8	5	6	89,44	-37,00
2	12	5	0,44	-11,79	9	5	6	3,18	27,08
3	12	5	4,00	13,92	0	6	6	52,68	66,14
4	12	5	12,92	15,82	1	6	6	176,34	149,57

2	6	6	121,91	136,92	1	1	7	40,64	-13,80
3	6	6	97,26	56,89	2	1	7	428,53	377,22
4	6	6	322,27	328,83	3	1	7	159,35	177,50
5	6	6	81,35	79,32	4	1	7	170,71	176,71
6	6	6	0,54	24,31	5	1	7	290,16	227,48
7	6	6	81,10	19,58	6	1	7	41,59	-20,55
8	6	6	38,34	56,50	7	1	7	26,57	42,76
0	7	6	904,20	891,35	8	1	7	119,58	45,65
1	7	6	236,50	208,99	9	1	7	42,39	25,07
2	7	6	108,33	135,43	0	2	7	1785,18	1918,83
3	7	6	146,22	141,60	1	2	7	878,74	860,45
4	7	6	294,43	298,02	2	2	7	59,58	-17,74
5	7	6	34,14	-26,51	3	2	7	380,23	383,86
6	7	6	317,07	299,26	4	2	7	46,30	53,09
7	7	6	25,46	-26,35	5	2	7	93,08	91,65
8	7	6	93,38	88,67	6	2	7	7,34	-17,94
0	8	6	54,29	80,22	7	2	7	13,25	-11,81
1	8	6	6,43	-16,93	8	2	7	6,55	-16,47
2	8	6	60,75	58,81	9	2	7	45,68	61,55
3	8	6	1,62	-13,12	0	3	7	324,86	343,90
4	8	6	34,07	41,01	1	3	7	773,61	773,01
5	8	6	367,82	331,64	2	3	7	257,10	253,76
6	8	6	90,04	77,84	3	3	7	185,73	147,06
7	8	6	0,70	-21,32	4	3	7	37,37	-19,54
8	8	6	16,44	-19,53	5	3	7	175,48	153,36
0	9	6	0,02	-16,75	6	3	7	99,62	64,95
1	9	6	132,38	110,44	7	3	7	47,41	81,85
2	9	6	74,25	76,04	8	3	7	157,52	157,73
3	9	6	23,79	41,22	9	3	7	50,89	66,09
4	9	6	188,21	197,80	0	4	7	2,76	-16,47
5	9	6	33,51	55,73	1	4	7	70,17	70,80
6	9	6	39,76	-29,94	2	4	7	115,80	114,31
7	9	6	6,42	19,49	3	4	7	248,30	249,92
0	10	6	103,64	101,08	4	4	7	304,38	305,82
1	10	6	4,56	28,09	5	4	7	31,86	-21,16
2	10	6	32,25	44,72	6	4	7	11,31	-13,76
3	10	6	0,81	15,85	7	4	7	19,20	-9,03
4	10	6	160,58	173,75	8	4	7	27,53	-19,57
5	10	6	45,08	11,55	9	4	7	28,75	44,20
6	10	6	5,28	16,96	0	5	7	159,29	164,29
0	11	6	359,28	337,59	1	5	7	90,89	94,68
1	11	6	330,15	328,71	2	5	7	70,52	24,71
2	11	6	78,83	80,89	3	5	7	19,42	-24,14
3	11	6	41,90	61,69	4	5	7	116,14	108,98
4	11	6	31,31	51,66	5	5	7	94,32	102,70
5	11	6	28,38	-27,62	6	5	7	44,80	-30,37
6	11	6	5,83	30,45	7	5	7	27,66	-27,93
0	12	6	188,60	221,66	8	5	7	26,44	41,57
1	12	6	36,04	50,13	0	6	7	647,72	654,87
2	12	6	7,26	-19,82	1	6	7	57,85	62,30
3	12	6	33,20	-26,32	2	6	7	10,30	20,90
4	12	6	28,37	28,03	3	6	7	1,13	-18,37
5	12	6	7,54	-8,92	4	6	7	-33,47	30,40
0	13	6	6,36	-17,77	5	6	7	8,88	-14,63
1	13	6	18,92	-23,60	6	6	7	33,59	-14,41
2	13	6	9,21	-19,78	7	6	7	3,00	-19,02
3	13	6	37,57	33,87	8	6	7	4,03	-15,87
4	13	6	16,50	-12,23	0	7	7	32,55	28,93
0	14	6	37,18	-22,60	1	7	7	62,33	56,28
1	14	6	1,75	-18,28	2	7	7	36,01	47,36
2	14	6	31,59	41,88	3	7	7	42,48	42,26
1	0	7	1486,16	1577,09	4	7	7	59,96	73,87
2	0	7	66,85	-24,82	5	7	7	114,13	117,12
3	0	7	86,76	104,22	6	7	7	8,05	-18,10
4	0	7	54,92	32,10	7	7	7	39,95	37,61
5	0	7	4,30	20,17	8	7	7	17,42	56,86
6	0	7	4,83	-20,91	0	8	7	84,52	19,40
7	0	7	6,05	-10,51	1	8	7	20,42	-26,03
8	0	7	97,43	103,81	2	8	7	39,47	58,46
9	0	7	26,84	38,87	3	8	7	21,29	35,99
0	1	7	0,60	-11,86	4	8	7	75,58	56,21

5	8	7	4,16	-12,66	5	3	8	178,95	182,78
6	8	7	10,41	-14,13	6	3	8	103,12	60,39
7	8	7	8,85	29,27	7	3	8	20,50	41,17
0	9	7	120,72	138,82	8	3	8	40,19	12,76
1	9	7	157,67	107,26	9	3	8	24,78	30,98
2	9	7	46,75	-28,71	0	4	8	419,41	415,27
3	9	7	15,88	-10,53	1	4	8	413,16	514,61
4	9	7	78,44	98,18	2	4	8	199,20	201,16
5	9	7	6,56	16,22	3	4	8	609,04	689,79
6	9	7	47,01	39,00	4	4	8	326,79	316,87
7	9	7	3,96	-15,21	5	4	8	84,30	97,91
0	10	7	56,02	67,88	6	4	8	101,80	122,80
1	10	7	6,43	32,77	7	4	8	169,51	131,29
2	10	7	20,50	43,55	8	4	8	40,50	-12,73
3	10	7	9,03	-15,75	0	5	8	1369,50	1381,50
4	10	7	26,06	-14,61	1	5	8	91,68	91,57
5	10	7	0,44	-17,97	2	5	8	15,86	37,55
6	10	7	31,07	40,81	3	5	8	1,46	-10,31
0	11	7	148,46	137,55	4	5	8	18,92	-21,37
1	11	7	30,76	63,88	5	5	8	34,49	-6,93
2	11	7	12,97	-15,52	6	5	8	170,17	162,16
3	11	7	1,52	-20,98	7	5	8	28,52	32,43
4	11	7	11,30	-17,17	8	5	8	41,82	44,01
5	11	7	2,72	-17,64	0	6	8	270,53	264,27
0	12	7	5,92	0,00	1	6	8	0,57	-12,29
1	12	7	43,99	-20,60	2	6	8	84,07	98,55
2	12	7	8,73	-22,15	3	6	8	192,41	126,69
3	12	7	0,55	31,61	4	6	8	57,38	48,94
4	12	7	25,18	38,95	5	6	8	13,72	-20,26
5	12	7	9,53	30,66	6	6	8	60,98	-21,35
0	13	7	23,32	-21,07	7	6	8	4,42	-18,00
1	13	7	1,70	-15,84	8	6	8	29,45	18,90
2	13	7	11,81	-24,55	0	7	8	438,24	411,42
3	13	7	7,38	15,37	1	7	8	309,71	286,31
0	14	7	20,59	20,48	2	7	8	10,64	32,25
1	14	7	1,21	23,62	3	7	8	38,24	34,81
0	0	8	608,14	623,60	4	7	8	88,46	105,12
1	0	8	52,24	-15,27	5	7	8	19,25	0,00
2	0	8	28,00	36,78	6	7	8	156,38	142,76
3	0	8	289,69	253,50	7	7	8	19,95	32,53
4	0	8	5,10	15,09	8	7	8	22,13	-16,00
5	0	8	20,11	34,25	0	8	8	1,22	-19,50
6	0	8	13,92	26,14	1	8	8	103,22	105,14
7	0	8	54,71	65,60	2	8	8	53,64	44,28
8	0	8	48,36	-32,43	3	8	8	78,89	77,51
9	0	8	14,58	30,99	4	8	8	90,71	116,39
0	1	8	1681,97	1422,69	5	8	8	254,88	252,15
1	1	8	171,06	165,42	6	8	8	18,32	-17,22
2	1	8	464,30	480,75	7	8	8	0,80	24,97
3	1	8	324,01	337,65	0	9	8	683,59	741,75
4	1	8	739,98	685,80	1	9	8	107,37	109,83
5	1	8	147,10	122,98	2	9	8	28,52	54,57
6	1	8	3,05	19,55	3	9	8	154,90	171,24
7	1	8	3,07	14,97	4	9	8	26,16	9,74
8	1	8	3,94	-14,28	5	9	8	59,12	76,19
9	1	8	26,11	-10,55	6	9	8	56,82	40,21
0	2	8	203,23	204,32	7	9	8	12,15	-26,21
1	2	8	70,93	39,62	0	10	8	295,68	316,61
2	2	8	835,97	830,11	1	10	8	7,59	-16,75
3	2	8	450,40	454,27	2	10	8	49,35	-27,23
4	2	8	86,92	66,25	3	10	8	48,94	-24,16
5	2	8	21,54	32,06	4	10	8	4,73	-17,82
6	2	8	37,82	43,47	5	10	8	12,78	16,41
7	2	8	51,43	69,38	6	10	8	1,40	-21,07
8	2	8	79,98	95,33	0	11	8	0,51	-18,60
9	2	8	15,92	-22,75	1	11	8	96,68	35,87
0	3	8	5387,10	5331,24	2	11	8	111,67	97,46
1	3	8	492,86	435,41	3	11	8	8,13	-8,39
2	3	8	258,30	214,41	4	11	8	78,11	46,60
3	3	8	498,82	500,64	5	11	8	15,83	18,04
4	3	8	182,08	198,84	0	12	8	153,06	135,09

1	12	8	9,56	35,42	7	6	9	3,00	8,11
2	12	8	3,99	-16,25	8	6	9	18,87	37,76
3	12	8	3,43	-16,29	0	7	9	26,52	38,98
4	12	8	28,00	18,65	1	7	9	143,71	120,05
0	13	8	31,80	43,74	2	7	9	1,97	-17,63
1	13	8	15,26	33,07	3	7	9	23,96	-18,49
2	13	8	0,88	24,47	4	7	9	1,30	29,78
3	13	8	7,63	35,76	5	7	9	24,66	19,25
1	0	9	366,73	318,51	6	7	9	13,95	-16,21
2	0	9	247,57	245,07	7	7	9	7,62	26,29
3	0	9	13,88	-14,32	0	8	9	0,13	-11,65
4	0	9	51,83	73,93	1	8	9	164,24	175,25
5	0	9	0,60	-8,90	2	8	9	32,27	32,02
6	0	9	20,42	-13,78	3	8	9	31,78	-30,81
7	0	9	12,16	0,00	4	8	9	102,83	121,19
8	0	9	1,38	-21,53	5	8	9	18,87	30,88
9	0	9	1,49	31,29	6	8	9	2,43	-20,16
0	1	9	22,11	32,46	7	8	9	0,68	-9,92
1	1	9	378,50	333,74	0	9	9	14,59	-7,24
2	1	9	149,64	133,42	1	9	9	64,60	99,09
3	1	9	542,68	499,08	2	9	9	57,77	98,51
4	1	9	50,13	51,86	3	9	9	29,66	-24,33
5	1	9	65,85	79,39	4	9	9	27,78	24,52
6	1	9	132,70	64,86	5	9	9	23,88	14,08
7	1	9	32,39	-17,81	6	9	9	24,85	-21,28
8	1	9	123,59	124,91	0	10	9	104,72	98,47
9	1	9	13,48	-23,18	1	10	9	23,18	-27,49
0	2	9	511,88	513,07	2	10	9	44,47	40,51
1	2	9	25,74	37,09	3	10	9	10,16	-14,30
2	2	9	36,83	-27,99	4	10	9	3,52	-15,54
3	2	9	252,90	194,97	5	10	9	0,90	-16,44
4	2	9	15,48	20,65	6	10	9	1,92	30,41
5	2	9	93,80	73,55	0	11	9	45,82	57,83
6	2	9	12,75	-24,74	1	11	9	70,70	83,43
7	2	9	10,11	-24,45	2	11	9	16,32	31,30
8	2	9	0,25	-20,84	3	11	9	3,11	21,24
9	2	9	4,40	30,28	4	11	9	12,35	30,18
0	3	9	315,71	283,77	5	11	9	12,89	28,51
1	3	9	71,09	78,94	0	12	9	4,39	-23,14
2	3	9	318,16	300,72	1	12	9	10,93	0,00
3	3	9	296,82	303,65	2	12	9	10,96	-22,61
4	3	9	51,88	56,97	3	12	9	2,51	19,45
5	3	9	136,45	137,83	4	12	9	27,85	32,59
6	3	9	116,33	122,88	0	13	9	0,81	16,33
7	3	9	64,89	63,67	1	13	9	0,65	0,00
8	3	9	76,31	-31,81	2	13	9	13,68	0,00
0	4	9	102,57	111,28	0	0	10	955,22	895,38
1	4	9	737,43	720,86	1	0	10	1411,08	1457,30
2	4	9	620,79	544,44	2	0	10	7,80	-14,01
3	4	9	258,49	261,14	3	0	10	15,72	21,70
4	4	9	183,41	198,65	4	0	10	17,15	-21,15
5	4	9	80,11	77,89	5	0	10	268,26	250,07
6	4	9	59,01	68,89	6	0	10	11,91	21,47
7	4	9	29,84	29,34	7	0	10	1,29	-15,34
8	4	9	29,73	43,18	8	0	10	8,65	-22,92
0	5	9	7,43	-20,87	0	1	10	3296,03	3494,69
1	5	9	65,33	45,51	1	1	10	313,38	201,52
2	5	9	3,47	-16,95	2	1	10	520,36	502,71
3	5	9	195,75	201,87	3	1	10	296,65	331,32
4	5	9	79,62	96,47	4	1	10	18,06	-11,46
5	5	9	1,69	-20,84	5	1	10	41,61	40,43
6	5	9	29,52	43,27	6	1	10	21,45	20,09
7	5	9	50,48	29,00	7	1	10	6,97	-17,62
8	5	9	90,32	61,56	8	1	10	79,10	75,10
0	6	9	282,99	276,46	0	2	10	351,94	355,08
1	6	9	5,43	-10,99	1	2	10	277,37	309,51
2	6	9	10,43	-23,15	2	2	10	151,71	167,32
3	6	9	2,24	22,98	3	2	10	44,37	69,48
4	6	9	61,24	75,13	4	2	10	64,66	76,91
5	6	9	12,80	36,61	5	2	10	15,29	-19,20
6	6	9	1,39	-13,88	6	2	10	150,78	100,25

7	2	10	30,31	-14,50	0	12	10	2,05	21,45
8	2	10	9,75	-19,13	1	12	10	3,20	21,86
0	3	10	209,51	201,73	2	12	10	1,60	27,16
1	3	10	638,45	644,96	3	12	10	12,99	30,03
2	3	10	358,63	391,89	0	13	10	36,27	-28,97
3	3	10	223,51	222,26	1	0	11	4,71	-5,47
4	3	10	310,93	310,40	2	0	11	0,32	-16,26
5	3	10	275,23	301,51	3	0	11	8,53	17,49
6	3	10	12,76	32,90	4	0	11	52,00	19,38
7	3	10	43,92	-28,60	5	0	11	259,09	243,44
8	3	10	69,02	71,44	6	0	11	0,69	20,48
0	4	10	1501,44	1445,18	7	0	11	6,71	-12,46
1	4	10	195,66	199,46	8	0	11	68,69	71,33
2	4	10	89,28	88,66	0	1	11	0,72	-11,55
3	4	10	264,51	275,65	1	1	11	12,46	-10,38
4	4	10	164,45	155,87	2	1	11	288,42	260,49
5	4	10	423,24	417,27	3	1	11	63,24	-11,51
6	4	10	125,57	112,91	4	1	11	84,56	95,44
7	4	10	139,86	126,80	5	1	11	16,50	33,21
8	4	10	13,97	-14,10	6	1	11	20,58	32,80
0	5	10	729,18	756,30	7	1	11	45,28	27,98
1	5	10	151,46	168,84	8	1	11	46,61	0,00
2	5	10	391,70	355,09	0	2	11	1183,00	1126,35
3	5	10	5,80	-9,93	1	2	11	204,56	214,77
4	5	10	97,61	52,99	2	2	11	9,67	15,96
5	5	10	37,12	-23,10	3	2	11	87,04	81,44
6	5	10	101,27	113,76	4	2	11	357,94	353,01
7	5	10	37,07	25,04	5	2	11	166,96	176,83
8	5	10	9,82	-18,76	6	2	11	2,56	16,80
0	6	10	18,66	28,39	7	2	11	33,76	14,41
1	6	10	69,19	35,13	8	2	11	6,71	-23,55
2	6	10	16,66	51,06	0	3	11	0,98	12,04
3	6	10	95,98	-27,86	1	3	11	189,52	212,20
4	6	10	23,77	-13,98	2	3	11	45,01	35,67
5	6	10	16,66	-15,50	3	3	11	74,01	70,24
6	6	10	16,13	-18,89	4	3	11	107,99	136,62
7	6	10	57,77	48,25	5	3	11	59,35	71,16
0	7	10	64,76	79,11	6	3	11	13,48	-21,34
1	7	10	67,89	72,29	7	3	11	3,79	-19,28
2	7	10	14,38	8,13	8	3	11	46,95	37,13
3	7	10	42,33	38,52	0	4	11	15,29	-15,34
4	7	10	30,21	34,12	1	4	11	134,45	147,30
5	7	10	24,89	29,31	2	4	11	173,58	190,05
6	7	10	13,97	-15,94	3	4	11	17,33	-17,63
7	7	10	18,02	17,16	4	4	11	302,93	297,66
0	8	10	130,02	138,96	5	4	11	97,45	120,50
1	8	10	12,31	-19,65	6	4	11	78,89	-33,38
2	8	10	104,36	112,58	7	4	11	7,06	-17,92
3	8	10	58,01	73,45	8	4	11	7,80	-15,52
4	8	10	94,11	47,97	0	5	11	177,51	175,93
5	8	10	64,82	38,93	1	5	11	34,58	37,52
6	8	10	5,45	-7,26	2	5	11	90,48	98,29
7	8	10	0,69	15,61	3	5	11	28,17	41,94
0	9	10	79,47	80,02	4	5	11	2,07	-16,81
1	9	10	144,97	144,85	5	5	11	59,30	76,20
2	9	10	79,97	71,12	6	5	11	24,93	34,56
3	9	10	80,07	76,60	7	5	11	29,29	24,65
4	9	10	23,81	25,57	0	6	11	210,28	208,87
5	9	10	28,39	-15,46	1	6	11	70,43	50,84
6	9	10	8,30	-25,01	2	6	11	8,10	-16,35
0	10	10	18,98	38,92	3	6	11	41,76	29,15
1	10	10	42,47	58,90	4	6	11	155,59	174,25
2	10	10	131,17	92,02	5	6	11	64,15	-28,52
3	10	10	56,71	78,84	6	6	11	0,15	-19,18
4	10	10	31,42	62,61	7	6	11	3,87	-22,03
5	10	10	35,14	40,37	0	7	11	13,20	-16,61
0	11	10	26,67	-25,78	1	7	11	4,59	-17,61
1	11	10	27,91	-20,47	2	7	11	43,92	20,95
2	11	10	75,90	58,16	3	7	11	25,27	-23,83
3	11	10	13,38	25,62	4	7	11	43,96	41,92
4	11	10	17,54	-26,88	5	7	11	24,62	-12,09



6	7	11	42,61	72,39	7	4	12	41,95	26,40
7	7	11	0,85	-15,73	0	5	12	15,12	-23,67
0	8	11	0,33	-17,36	1	5	12	26,74	39,89
1	8	11	23,43	22,66	2	5	12	29,63	40,30
2	8	11	31,76	17,39	3	5	12	94,76	102,77
3	8	11	78,18	46,58	4	5	12	21,94	33,48
4	8	11	100,44	104,56	5	5	12	6,39	-16,57
5	8	11	28,87	42,61	6	5	12	27,54	-28,98
6	8	11	11,11	13,00	7	5	12	29,16	70,67
0	9	11	7,52	21,05	0	6	12	9,88	-16,12
1	9	11	53,57	78,37	1	6	12	60,10	20,48
2	9	11	151,38	135,30	2	6	12	62,50	50,17
3	9	11	7,68	8,26	3	6	12	187,60	186,97
4	9	11	27,63	-19,91	4	6	12	112,92	142,78
5	9	11	42,46	56,76	5	6	12	97,67	119,55
0	10	11	1,86	27,58	6	6	12	44,50	46,31
1	10	11	25,62	-16,76	7	6	12	12,93	23,93
2	10	11	7,27	-14,43	0	7	12	52,28	37,17
3	10	11	8,72	33,50	1	7	12	28,63	16,10
4	10	11	83,72	72,73	2	7	12	32,02	-23,36
5	10	11	10,53	-19,48	3	7	12	25,36	27,31
0	11	11	92,25	14,93	4	7	12	45,80	41,45
1	11	11	23,68	-22,41	5	7	12	41,52	11,47
2	11	11	42,10	69,23	6	7	12	14,55	-16,32
3	11	11	3,00	-12,45	0	8	12	3,06	-12,37
4	11	11	0,32	-16,65	1	8	12	11,72	-16,67
0	12	11	0,01	-14,19	2	8	12	29,56	-10,00
1	12	11	18,47	29,82	3	8	12	5,09	-13,61
2	12	11	26,33	32,14	4	8	12	103,50	123,95
0	0	12	28,43	-24,44	5	8	12	52,37	91,44
1	0	12	0,21	23,35	6	8	12	23,63	21,02
2	0	12	8,69	-19,70	0	9	12	8,71	18,50
3	0	12	311,44	296,94	1	9	12	7,75	-17,79
4	0	12	495,03	439,70	2	9	12	9,46	4,27
5	0	12	330,62	354,66	3	9	12	134,25	132,51
6	0	12	11,73	26,49	4	9	12	30,48	-23,62
7	0	12	0,98	-14,91	5	9	12	10,27	-15,77
8	0	12	0,20	-13,45	0	10	12	8,76	-22,54
0	1	12	12,78	-19,44	1	10	12	11,28	-20,42
1	1	12	22,07	-10,92	2	10	12	95,29	123,11
2	1	12	174,03	149,63	3	10	12	77,70	86,75
3	1	12	26,50	-19,20	4	10	12	55,96	58,15
4	1	12	93,35	92,08	0	11	12	2,34	-15,00
5	1	12	131,17	131,73	1	11	12	6,74	-12,58
6	1	12	3,64	-12,18	2	11	12	31,89	15,61
7	1	12	101,15	75,44	3	11	12	19,17	47,22
8	1	12	1,89	26,64	0	12	12	4,04	25,92
0	2	12	101,88	102,22	1	0	13	16,16	-15,63
1	2	12	324,67	324,88	2	0	13	307,32	280,29
2	2	12	35,63	-9,59	3	0	13	49,39	-29,89
3	2	12	222,61	185,96	4	0	13	574,14	527,89
4	2	12	393,27	388,70	5	0	13	438,45	441,84
5	2	12	198,27	198,12	6	0	13	9,67	-19,82
6	2	12	17,81	15,98	7	0	13	22,24	-18,55
7	2	12	3,28	23,16	0	1	13	24,01	-21,96
8	2	12	2,62	-21,67	1	1	13	57,63	-22,21
0	3	12	371,42	350,38	2	1	13	146,30	162,44
1	3	12	61,08	48,36	3	1	13	3,87	12,32
2	3	12	89,63	88,32	4	1	13	8,00	-20,45
3	3	12	129,72	146,93	5	1	13	109,17	93,02
4	3	12	14,56	26,47	6	1	13	82,03	100,72
5	3	12	243,31	242,68	7	1	13	28,95	-24,55
6	3	12	57,94	38,03	0	2	13	121,62	124,33
7	3	12	64,80	-18,64	1	2	13	18,62	-16,92
0	4	12	42,13	39,72	2	2	13	5,49	22,61
1	4	12	53,21	66,83	3	2	13	113,88	107,18
2	4	12	78,22	75,01	4	2	13	293,98	291,23
3	4	12	53,88	39,63	5	2	13	194,07	192,19
4	4	12	300,23	286,08	6	2	13	10,85	32,96
5	4	12	252,12	264,58	7	2	13	14,24	35,49
6	4	12	166,82	159,44	0	3	13	8,50	-21,93

1	3	13	48,03	75,69	0	2	14	48,52	-18,35
2	3	13	79,98	55,46	1	2	14	33,84	33,52
3	3	13	58,47	78,33	2	2	14	98,68	-39,99
4	3	13	99,20	111,48	3	2	14	1246,02	1190,36
5	3	13	130,43	128,45	4	2	14	98,16	107,41
6	3	13	21,56	-23,52	5	2	14	88,07	120,96
7	3	13	36,21	32,45	6	2	14	33,80	31,24
0	4	13	11,19	-16,76	7	2	14	9,62	-20,83
1	4	13	37,70	55,40	0	3	14	4,69	10,25
2	4	13	2,35	9,88	1	3	14	51,82	50,11
3	4	13	137,93	99,07	2	3	14	98,88	105,20
4	4	13	215,08	246,02	3	3	14	116,80	130,18
5	4	13	327,76	344,37	4	3	14	677,67	713,97
6	4	13	24,97	-28,19	5	3	14	17,06	33,67
7	4	13	3,88	-14,02	6	3	14	50,00	17,45
0	5	13	5,38	-14,74	7	3	14	11,62	31,54
1	5	13	5,08	28,22	0	4	14	160,29	191,95
2	5	13	59,82	70,79	1	4	14	43,28	62,93
3	5	13	31,63	34,90	2	4	14	256,33	242,93
4	5	13	123,29	126,46	3	4	14	137,49	133,78
5	5	13	128,28	164,86	4	4	14	435,25	460,84
6	5	13	12,25	0,00	5	4	14	147,68	130,35
7	5	13	13,61	34,97	6	4	14	25,36	26,18
0	6	13	18,49	6,23	0	5	14	9,48	-20,32
1	6	13	4,95	26,88	1	5	14	96,67	107,03
2	6	13	7,75	-15,53	2	5	14	16,76	-13,83
3	6	13	128,24	39,87	3	5	14	61,60	61,15
4	6	13	182,55	219,63	4	5	14	115,24	107,33
5	6	13	66,63	-29,39	5	5	14	26,60	27,43
6	6	13	2,94	-16,53	6	5	14	2,89	-18,47
0	7	13	88,52	92,22	0	6	14	46,12	51,93
1	7	13	0,24	-17,76	1	6	14	11,22	-17,16
2	7	13	19,97	-27,67	2	6	14	110,99	-21,64
3	7	13	21,85	38,19	3	6	14	414,27	445,37
4	7	13	21,58	32,32	4	6	14	31,90	-31,12
5	7	13	74,45	81,87	5	6	14	10,82	30,38
6	7	13	10,28	-19,62	6	6	14	22,60	29,18
0	8	13	14,39	4,43	0	7	14	14,59	21,56
1	8	13	47,68	52,30	1	7	14	38,75	32,64
2	8	13	56,28	46,56	2	7	14	57,37	58,48
3	8	13	4,64	-11,21	3	7	14	39,62	48,60
4	8	13	31,78	42,93	4	7	14	208,72	254,79
5	8	13	94,23	103,85	5	7	14	91,30	102,51
0	9	13	24,05	31,40	0	8	14	4,71	-12,15
1	9	13	6,18	-22,04	1	8	14	14,74	35,40
2	9	13	23,45	41,10	2	8	14	55,92	60,67
3	9	13	24,16	-26,80	3	8	14	159,42	155,40
4	9	13	87,31	93,48	4	8	14	185,85	212,50
0	10	13	13,17	-18,26	0	9	14	2,42	-13,79
1	10	13	2,23	-18,07	1	9	14	7,30	-15,98
2	10	13	26,65	22,28	2	9	14	1,87	-16,05
3	10	13	91,24	126,58	3	9	14	35,10	-29,18
0	11	13	0,56	-15,93	4	9	14	21,46	31,03
1	11	13	5,29	-9,87	0	10	14	1,03	-15,17
2	11	13	14,12	25,11	1	10	14	8,14	-21,19
0	0	14	764,47	678,13	2	10	14	25,38	56,94
1	0	14	147,49	83,62	1	0	15	36,80	-20,74
2	0	14	211,45	180,49	2	0	15	17,84	-17,20
3	0	14	2,64	30,43	3	0	15	274,86	296,32
4	0	14	797,01	802,78	4	0	15	1,15	-18,18
5	0	14	3,93	-16,56	5	0	15	115,87	83,03
6	0	14	2,93	-17,89	6	0	15	14,87	-21,07
7	0	14	7,01	-22,86	0	1	15	6,89	16,93
0	1	14	186,74	186,91	1	1	15	6,65	-13,26
1	1	14	188,10	157,48	2	1	15	28,62	9,82
2	1	14	22,88	-26,95	3	1	15	87,31	108,37
3	1	14	43,94	62,66	4	1	15	204,11	229,49
4	1	14	419,55	417,17	5	1	15	17,26	16,39
5	1	14	24,81	-26,23	6	1	15	8,53	18,93
6	1	14	37,57	43,77	0	2	15	2,07	-13,53
7	1	14	14,78	13,68	1	2	15	2,95	21,69

2	2	15	79,69	85,81	0	4	16	20,16	18,67
3	2	15	306,88	281,26	1	4	16	19,10	-15,97
4	2	15	328,64	353,05	2	4	16	24,97	54,14
5	2	15	60,49	-37,47	3	4	16	91,11	112,15
6	2	15	6,13	33,85	4	4	16	120,26	131,36
0	3	15	12,88	8,29	5	4	16	16,16	40,07
1	3	15	6,09	-15,57	0	5	16	49,52	34,42
2	3	15	2,50	6,40	1	5	16	14,28	-12,59
3	3	15	2,69	-9,88	2	5	16	8,60	8,53
4	3	15	50,99	52,72	3	5	16	24,61	-14,22
5	3	15	53,57	27,88	4	5	16	119,58	142,41
6	3	15	5,42	30,24	5	5	16	0,05	-16,33
0	4	15	14,58	-21,94	0	6	16	25,36	-15,17
1	4	15	171,35	165,29	1	6	16	41,59	64,45
2	4	15	97,66	112,30	2	6	16	18,62	35,24
3	4	15	112,56	145,14	3	6	16	38,65	71,82
4	4	15	86,46	102,97	4	6	16	23,21	33,27
5	4	15	95,95	92,80	0	7	16	3,42	27,14
6	4	15	15,01	46,76	1	7	16	29,67	56,75
0	5	15	44,57	39,30	2	7	16	17,59	41,00
1	5	15	13,35	-10,61	3	7	16	30,22	32,78
2	5	15	4,96	-9,55	0	8	16	15,60	30,31
3	5	15	79,23	112,67	1	8	16	5,32	-9,52
4	5	15	28,75	24,59	2	8	16	3,54	-20,41
5	5	15	15,27	58,63	0	9	16	1,86	30,30
0	6	15	9,11	-10,46	1	0	17	53,72	-26,91
1	6	15	1,86	-11,95	2	0	17	235,96	257,05
2	6	15	83,50	62,05	3	0	17	19,64	36,21
3	6	15	84,53	105,22	4	0	17	180,85	70,91
4	6	15	76,15	79,05	5	0	17	29,80	41,25
5	6	15	19,22	-19,96	0	1	17	9,99	23,08
0	7	15	7,94	-11,79	1	1	17	1,71	-16,22
1	7	15	9,96	13,63	2	1	17	8,76	-12,79
2	7	15	27,48	-22,99	3	1	17	23,56	41,51
3	7	15	79,83	95,22	4	1	17	32,20	48,88
4	7	15	8,55	-25,10	5	1	17	16,24	20,34
0	8	15	8,28	31,12	0	2	17	73,09	57,92
1	8	15	18,24	28,82	1	2	17	2,48	22,51
2	8	15	54,88	-25,03	2	2	17	136,07	109,57
3	8	15	76,86	95,07	3	2	17	17,37	31,60
4	8	15	96,12	116,21	4	2	17	28,00	29,76
0	9	15	5,19	-16,46	5	2	17	27,30	-19,19
1	9	15	10,63	17,70	0	3	17	1,81	-14,13
2	9	15	60,44	56,74	1	3	17	19,00	-21,23
0	0	16	3,31	-20,06	2	3	17	8,44	-20,36
1	0	16	1,14	-9,83	3	3	17	60,84	59,52
2	0	16	15,27	-16,37	4	3	17	17,99	-16,56
3	0	16	350,10	307,93	5	3	17	22,30	5,30
4	0	16	51,78	53,58	0	4	17	1,72	-13,93
5	0	16	0,05	-15,99	1	4	17	22,06	-17,15
6	0	16	66,40	-23,62	2	4	17	4,44	8,17
0	1	16	36,56	-23,43	3	4	17	62,40	19,81
1	1	16	12,71	-12,70	4	4	17	38,30	49,42
2	1	16	89,83	-36,13	0	5	17	91,90	98,75
3	1	16	132,25	147,74	1	5	17	8,16	29,75
4	1	16	171,52	169,38	2	5	17	3,74	-18,34
5	1	16	6,33	21,17	3	5	17	3,05	-16,11
6	1	16	11,03	-17,14	4	5	17	3,34	-19,01
0	2	16	11,37	27,69	0	6	17	135,47	129,44
1	2	16	6,41	-15,02	1	6	17	0,04	-17,35
2	2	16	77,75	38,46	2	6	17	4,03	0,00
3	2	16	151,43	152,55	3	6	17	43,21	-31,57
4	2	16	71,02	69,06	0	7	17	46,20	30,98
5	2	16	12,11	33,37	1	7	17	8,57	12,64
6	2	16	3,75	31,74	2	7	17	4,35	-14,82
0	3	16	1,33	-16,23	0	0	18	38,91	15,92
1	3	16	24,99	41,09	1	0	18	125,49	-14,26
2	3	16	36,91	33,71	2	0	18	0,47	-9,89
3	3	16	108,02	104,06	3	0	18	37,76	42,90
4	3	16	12,68	15,81	4	0	18	24,78	-20,05
5	3	16	13,79	-17,60	0	1	18	5,25	11,66

1	1	18	24,97	-10,58
2	1	18	139,35	46,58
3	1	18	22,18	36,51
4	1	18	4,90	-16,47
0	2	18	2,18	17,80
1	2	18	7,82	-17,71
2	2	18	8,43	-8,38
3	2	18	26,24	-25,45
4	2	18	70,85	51,79
0	3	18	47,74	-24,27
1	3	18	2,32	-11,30
2	3	18	23,33	16,97
3	3	18	30,39	-24,14
4	3	18	1,18	-14,32
0	4	18	16,53	-22,60
1	4	18	101,27	75,87
2	4	18	23,60	-24,67
3	4	18	0,30	-17,42
0	5	18	122,86	60,67
1	5	18	10,01	-23,29
2	5	18	44,08	31,78
0	6	18	7,05	0,00
1	6	18	27,92	35,38
1	0	19	0,00	-9,91
2	0	19	77,76	81,08
3	0	19	98,43	108,58
0	1	19	33,42	5,60
1	1	19	75,79	49,25
2	1	19	13,64	-18,75
3	1	19	0,35	-20,61
0	2	19	81,24	96,96
1	2	19	7,50	20,20
2	2	19	11,39	37,70
0	3	19	18,41	-24,99
1	3	19	10,87	29,03
2	3	19	5,29	-19,38
0	4	19	0,51	-16,26
1	4	19	44,15	12,05
0	0	20	110,24	32,90
0	1	20	100,36	129,34

## ÖZGEÇMİŞ

Bu çalışmayı yapan Nefise DİLEK, 1976 yılında Ankara 'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Ankara 'da yaptı. 1993 yılında Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi Bölümü 'nü kazandı ve Temmuz 1997 'de bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Eylül ayında Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı 'nda yüksek lisans programına başladı. 1998 yılında Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 'ne Araştırma Görevlisi olarak girdi ve halen bu görevde bulunmaktadır.

