

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**X-IŞINLARI TOZ KIRINIMI İLE KRİSTAL YAPILARIN  
İNCELENMESİ**

**Hazırlayan  
Nihal GÜNER**

**Danışman  
Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**X-IŞINLARI TOZ KIRINIMI İLE KRİSTAL YAPILARIN  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi )**

**Hazırlayan  
Nihal GÜNER**

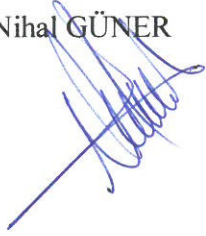
**Danışman  
Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

**Haziran 2019  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Nihal GÜNER



“X-Işınları Toz Kırınımı İle Kristal Yapıların İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

**Tezi Hazırlayan**

Nihal GÜNER

**Danışman**

Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR

**Fizik ABD Başkanı**

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

**KABUL VE ONAY**

**Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR** danışmanlığında **Nihal GÜNER** tarafından hazırlanan “**X-Işınları Toz Kırınımı İle Kristal Yapıların İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

19/06/2019

**JÜRİ:**

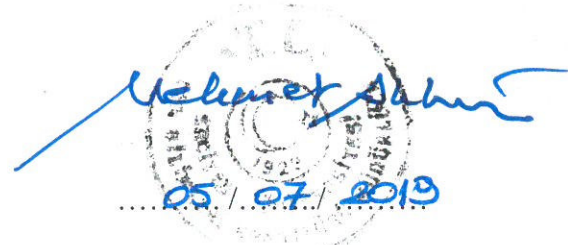
Danışman : Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR

Üye : Prof. Dr. Buket SAATÇI

Üye : Prof. Dr. Ercan KARAKÖSE

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **05/07/2019** tarih ve **2019/39-01**...sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bana çalıőmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, bilgi ve tecrübesiyle her zaman yol gösterip desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Sevim TÜRKT EKİN ÇELİKESİR'e en içten ve sonsuz Őükranlarımı sunarım.

Bu çalıőmayı yapabilmeme fırsat verip hayatımın her anında, her türlü koşulda yanımda olan değerli aileme teşekkür ederim.

Nihal GÜNER

Haziran 2019, KAYSERİ

# X-IŞINLARI TOZ KIRINIMI İLE KRİSTAL YAPILARIN İNCELENMESİ

**Nihal GÜNER**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2019  
Danışman: Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

## ÖZET

Bazı diüretik ilaçların etken maddesi olan Spironolakton'un kristal yapısı X-ışını toz kırınım yöntemi kullanılarak incelendi. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bruker AxsD8 Advence model X-ışınları toz difraksiyon cihazı ve  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak Spironolakton maddesinin X-ışını toz difraksiyon deseni elde edildi. Difraksiyon açıları ( $2\theta$ ), iki komşu ve paralel atom düzlemleri arasındaki mesafe ( $d_{hkl}$ ) ve piklerin bağıl şiddetleri (I) belirlendi. Bu toz kırınım deseni verilerinden yararlanarak analitik yöntem vasıtasıyla numunenin kristal sistemi ve latis parametreleri tayin edildi.

Analitik yöntem sonucunda numunemizin kristal sistemi ortorombik ve birim hücre parametreleri  $a=19,2575 \text{ \AA}$ ,  $b=11,1183 \text{ \AA}$  ve  $c=10,5808 \text{ \AA}$  olarak tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** X-ışınları, toz kırınım, kristal yapı, spironolakton.

# INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURES WITH X-RAY POWDER DIFFRACTION

**Nihal GÜNER**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Master Thesis, June 2019  
Supervisor : Assoc. Prof. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

## ABSTRACT

Crystal structure of Spironolactone active ingredient of some diuretic drugs is examined by using X-ray powder diffraction method. Powder diffraction pattern of Spironolactone is maintained by using  $\text{CuK}\alpha$  radiation and Bruker AxsD8 Advance Model XRD diffractometer located at Erciyes University Technology Research and Implementation Center. Diffraction angles ( $2\theta$ ), distance between two adjacent, paralel atomic planes ( $d_{hkl}$ ) and relative strengths of peaks ( $I$ ) are determined. Crystal structure and lattice parameters of sample are defined through analytical method by using data of powder diffraction design.

As a result of analytical method, crystal system of sample is orthorhombic and unit cell parameters are determined as  $a=19,2575 \text{ \AA}$ ,  $b=11,1183 \text{ \AA}$  ve  $c=10,5808 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** X-rays, powder diffraction, crystal structure, spironolactone.



## İÇİNDEKİLER

### X-IŞINLARI TOZ KIRINIMI İLE KRİSTAL YAPILARIN İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK .....	iii
KABUL VE ONAY .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vvi
ABSTRACT .....	vvii
İÇİNDEKİLER .....	vviii
TABLolar LİSTESİ.....	xxi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xxii

### 1.BÖLÜM

GİRİŞ.....	1
------------	---

### 2.BÖLÜM

#### X-IŞINLARI

2.1. X-Işınlarmın Keşfi .....	2
2.2. Elektromanyetik Spektrum ve X-Işınları.....	3
2.3. X-Işınları Tüpü .....	3
2.4. X-Işınlarmın Oluşumu .....	5
2.4.1. Sürekli X-Işınları.....	6
2.4.2. Karakteristik X-Işınları .....	6
2.5. X-Işınlarmın Özellikleri .....	7
2.6. X-Işınlarmın Kullanım Alanları.....	8
2.7. X-Işınlarmın Soğurulması .....	8
2.8. X-Işınlarmın Süzülmesi.....	8
2.9. X-Işınlarmın Tespit Edilmesi .....	10

### 3.BÖLÜM

#### KRİSTALLER

<b>3.1. Kristal Yapı .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4. Kristallerde Ters Örgü .....</b>	<b>17</b>
<b>3.5. Bragg Kanunu .....</b>	<b>18</b>
<b>3.6. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması .....</b>	<b>20</b>
<b>3.7. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması .....</b>	<b>24</b>
<b>3.8. X-Işınlarının Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması.....</b>	<b>25</b>

### 4.BÖLÜM

#### TOZ KIRINIM YÖNTEMİ ÇALIŞMASI

<b>4.1. Toz Kırınım Yöntemi .....</b>	<b>31</b>
4.1.1. Debye-Scherrer Kamerası.....	34
<b>4.2. X Işını Difraktometresi-XRD.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3. X-Işınları Toz Kırınım Yönteminde Takip Edilecek Sıralama .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4. Spirolakton ve Özellikleri .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5. Spirolaktonun Kristal Yapısının Belirlenmesi .....</b>	<b>38</b>
4.5.1. Kübik Test .....	42
4.5.2. Tetragonal Test .....	45
4.5.3. Hekzagonal Test.....	50
4.5.4. Rombohedral Test.....	51
4.5.5. Ortorombik Test.....	51
4.5.5.1. Hesse-Lipson Metodu .....	52
4.5.6. Monoklinik Test.....	59
4.5.7. Triklirik Test .....	60

**5.BÖLÜM****SONUÇ**

<b>5.1. Sonuç .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>65</b>



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. $K_{\beta}$ radyasyonunun süzülmesi için filtreler .....	10
Tablo 3.1. Bravais kristal sistemleri. ....	15
Tablo 4.1. Spironolakton toz kırınım deseni verileri. ....	41
Tablo 4.2. Kübik sistemde $h^2 + k^2 + l^2$ nin alabileceği değerler. ....	43
Tablo 4.3. Spironolakton için kübik test tablosu. ....	44
Tablo 4.4. Spironolakton için oran tablosu. ....	48
Tablo 4.4. Spironolakton için oran tablosu devamı. ....	49
Tablo 4.5. Spironolakton için fark tablosu. ....	54
Tablo 4.5. Spironolakton için fark tablosu devamı. ....	55
Tablo 4.6. Spironolakton için fark frekans tablosu. ....	56
Tablo 4.7. Spironolaktonun farklı formlardaki kristalografik verileri. ....	59

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	3
Şekil 2.2. X-ışınları tüpü .....	4
Şekil 2.3. Uygulanan tüp voltajının bir fonksiyonu olarak elde edilen X-ışınları spektrumu .....	5
Şekil 2.4. X-ışınları sürekli spektrumu .....	6
Şekil 2.5. Karakteristik X-ışınları.....	7
Şekil 2.6 Bakır radyasyonu spektrumunun nikel bir süzgeçten geçmeden ve geçtikten sonraki durumu .....	9
Şekil 3.1. Birim hücre .....	12
Şekil 3.2. Bravais örgüleri.....	14
Şekil 3.3. Miller indis gösterimine örnek düzlemler .....	16
Şekil 3.4. Gerçek örgü ve ters örgü arasındaki ilişki .....	18
Şekil 3.5. Bragg kırınımı. ....	19
Şekil 3.6. d mesafesinin geometrik gösterimi. ....	19
Şekil 3.7. yz- düzlemindeki polarize bileşenler.....	21
Şekil 3.8. Compton kayması.....	23
Şekil 3.9. Compton olayı.....	23
Şekil 3.10. X-ışınlarının atom tarafından saçılması.....	24
Şekil 3.11. Kristal yapı faktörü bileşenleri.....	27
Şekil 4.1. Bragg kırınımı. ....	33
Şekil 4.2. Bir düzleme gelen ve yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu koni.....	33
Şekil 4.3. Debye Scherrer kamerası ve film. ....	35
Şekil 4.4. Toz kırınım işlemleri.....	36
Şekil 4.5. Aldactone isimli ilaç.....	37
Şekil 4.6. Spironolaktonun 2D molekül diyagramı .....	38
Şekil 4.7. Spironolaktonun toz kırınım deseni. ....	40

# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

Türkiye’de ancak 1960’lı yıllardan sonra üzerinde çalışılmaya başlanan bağımsız bir disiplin olan kristalografi kristallerin yapılarını inceler ve içerisindeki atom ya da moleküllerin dizilimleri, konumları hakkında bilgi verir. Kristal yapıları incelemek için birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak X-ışınlarının dalga boylarının kısa olması kristal yapı analizlerinde X-ışınları kırınım yöntemlerinin daha etkin kullanılmasını sağlamıştır. X-ışınları kırınım yöntemleri içerisinde toz kırınım yöntemi diğer yöntemlere göre daha avantajlı bir durumdadır. Toz kırınım yöntemi organik ve inorganik çoklu kristal malzemelerin analizinde kullanılmaktadır. Her mineral kendine özgü parmak izi niteliğinde bir kırınım desenine sahip olduğundan, toz kırınım yöntemi sonucu elde edilen desen ilgili örneğin atomik yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi karakterize etmede kullanılmaktadır.

Numunenin kristal yapısının belirlenmesi için elde edilen toz kırınım deseni verileri kullanılarak ilk olarak indisleme işlemi yapılır. Elde edilen toz kırınım desenine ait düzlemler arası mesafe ( $d$ ), yansıma açısı ( $2\theta$ ) ve şiddet ( $I$ ) bilgileri kullanılır. Mevcut olan yedi kristal sistemin her biri için  $d$  düzlemler arası mesafe ile  $h$   $k$   $l$  miller indisleri arasındaki bağıntılar birbirinden farklı olup bunların Bragg kanununda kullanılması sonucu her sistemin kendine özgü bağıntısı elde edilir. Analitik yöntemde de elde edilen veriler mevcut kristal sistemlerin karakteristik bağıntıları kullanılarak çeşitli testlere tabi tutulur.

Bu tez çalışmasında diüretik ilaçların etken maddesi olup kristal yapısı ile ilgili çok fazla bir bilgi bulunmayan Spironolakton incelenmiştir. X-ışını toz kırınım yöntemi ile analizi yapılan Spironolakton maddesinin elde edilen verilerinden analitik yöntem kullanılarak birim hücre parametreleri ve kristal sistemi belirlenmiş, literatüre kazandırılmıştır.

## 2. BÖLÜM

### X-IŞINLARI

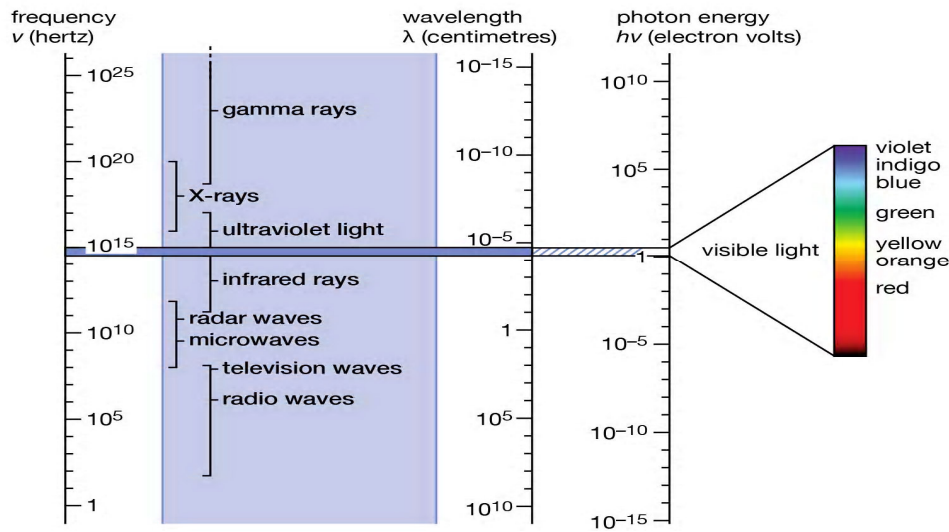
#### 2.1. X-Işınlarnının Keşfi

Günümüzde kullanılan görüntüleme tekniklerinin temelini oluşturan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1895 yılı 8 Kasım Cuma günü Röntgen, Lenard tüpünde kullandığına benzer bir karton muhafaza yaparak Hittorf-Crookers tüpünü yerleştirip elektrotları Ruhmkorff bobinine bağladı. Deneye başlamadan evvel karton muhafazanın saydamlık durumunu anlamak için odasını karanlık hale getirdi. Karton muhafazanın yeterli kalınlıkta olduğuna karar veren Röntgen deneyde bir sonraki aşamaya geçmek için hazırlığa başladığı sırada bir metre kadar uzakta bir kürsünün üzerinde belli belirsiz bir ışıltı fark etti [1]. Ortaya çıkan bu parıltılar karşısında şaşkın olan Röntgen deneyi birkaç defa daha tekrarladı ve her seferinde aynı ışıltıyı gözlemledi. Belli belirsiz durumdaki zayıf ışığın X-ışınının enerjisini görülebilir ışık enerjisine çevirebilen flüoresan özellikte bir madde olan Baryum Platinosiyanid'den geldiğini keşfetti. Bu tür parıltılara neden olan ışınlara, o zamana değin hakkında bir bilgi bulunmamasından dolayı matematikte de bilinmeyi ifade eden "X-ışınları" adını vermiştir. Birkaç hafta daha çalışmalarına yoğun bir şekilde devam eden Röntgen, 27 Aralık 1895 günü ise insanlık tarihinin ilk röntgen filmi olan eşinin el grafisini elde etmiştir [2]. Çalışmalarını resmi olarak ilk kez, "On A New Kind Of Rays" (Yeni bir ışın türü üzerine) adıyla buluşundan 50 gün sonra 28 Aralık 1895 te Würzburg Fiziksel Tıp Derneği'nde sunmuştur.

13 Ocak 1896 tarihinde özel bir sunum yapan Wilhelm Conrad Röntgen buluşunu 23 Ocak 1896 günü konferansta bilim dünyasına sundu. Konuşmasını bitirmeden önce o sırada dinleyiciler arasında yer alan kıdemli profesör anatomist Albert von Kölliker'in el grafisini elde ederek büyük bir etki yarattı. Böylelikle dünyada çekilen ikinci röntgen filmi yine bir el grafisi olmuştur.

## 2.2. Elektromanyetik Spektrum ve X-Işınları

1865’de ışığın bir elektromanyetik dalga olduğunu öne süren Maxwell yaptığı deneysel çalışmalarla elektromanyetik kuramın ana hatlarını çizmiş ve elektromanyetik spektrumun varlığını göstermiş oldu. 1888’de Heinrich Hertz düşük enerjili radyo dalgalarını keşfederek Maxwell’in kuramını doğruladı ve çalışmaları sonucu mikrodalga bölgesi dalgaları da ortaya koyarak spektrumun kızılötesi tarafındaki dalgaların tamamlanmasını sağladı. 1895 yılında Röntgen’in X-ışınları keşfiyle morötesi dalga tarafına geçilmiş, 1901 yılında ise yüksek enerjili gama ışınları Paul Villard tarafından keşfedilerek 1666 yılında Newton ile başlayan elektromanyetik spektrum macerası tamamlanmış oldu. Elektromanyetik dalgaların dalga büyüklüğüne göre sıralandığı elektromanyetik spektrumda dalga boyu 10 ile 0,01 nm aralığında olan X-ışınları gama ve ultraviyole ışınlar arasında yer almaktadır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum [4].

## 2.3. X-Işını Tüpü

Havasız boşaltılmış cam bir kılıftan oluşan X-ışını tüpü bir elektron kaynağı ve iki elektrottan meydana gelmektedir. Bir ucunda ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flaman olan katot, diğer ucunda ise kalın bir çubuk ve metal hedeften oluşan anot vardır. Yüksek voltaj uygulandığı zaman katot flamanda elektron yayınlanır ve anoda doğru hızlandırılır. Metal hedefe çarpmadan yüksek hıza erişmiş olan elektronlar çarpma anında enerjilerini foton olarak yayınlarlar. Oluşan bu foton



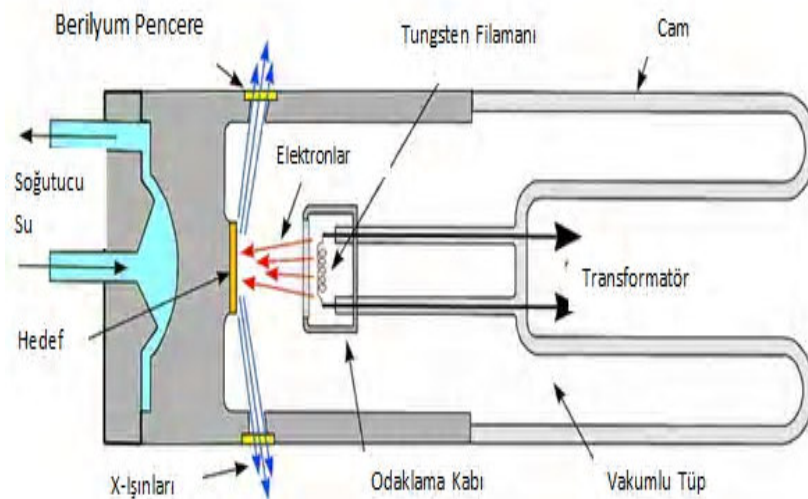
yani X-ışınları her doğrultuda yayınlanır. Burada  $e$ , elektronun yükü ,  $V$  elektrotlar arasındaki voltaj olmak üzere, elektronun kinetik enerjisi

$$KE=eV=\frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

denklemleri ile verilir. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya yüzde 1'den daha azı da X-ışınlarına dönüşür [5].

X-ışınları tüpleri elektronların temin edilmesi bakımından elektronların kaynağı sıcak bir filaman olan filamanlı tüpler ve elektronların tüpün içindeki az miktarda gazın iyonlaşmasından elde edilen gazlı tüpler olarak iki kısma ayrılır.

**Filamanlı Tüpler:** 1913 yılında Coolidge tarafından keşfedilmiş olup en çok kullanılan tüplerdir. Bir ucundaki anodu diğer ucundaki katottan izole eden havası alınmış cam ampul, tungsten filaman katot ve bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilmiş su ile soğutulan bakır bir blok olan anottan oluşur. Tüp filaman akımı ile ısıtıldığında elektronlar salınır ve yüksek potansiyel farkı ile metal hedefe doğru çekilirler. Filamanın etrafında filamanla aynı yüksek voltajda tutulan bir metal kutu elektronları iter ve hedefin odak noktası denilen dar bir bölgesinde toplanmasını sağlar. X-ışınları odak noktasından tüm doğrultularda yayınlanarak tüpün iki veya daha çok penceresinden dışarı çıkar. Bu pencerelerin hava sızdırmayacak şekilde sağlam aynı zamanda X-ışınları için iyice saydam olması gerektiğinden bu pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılır [5].

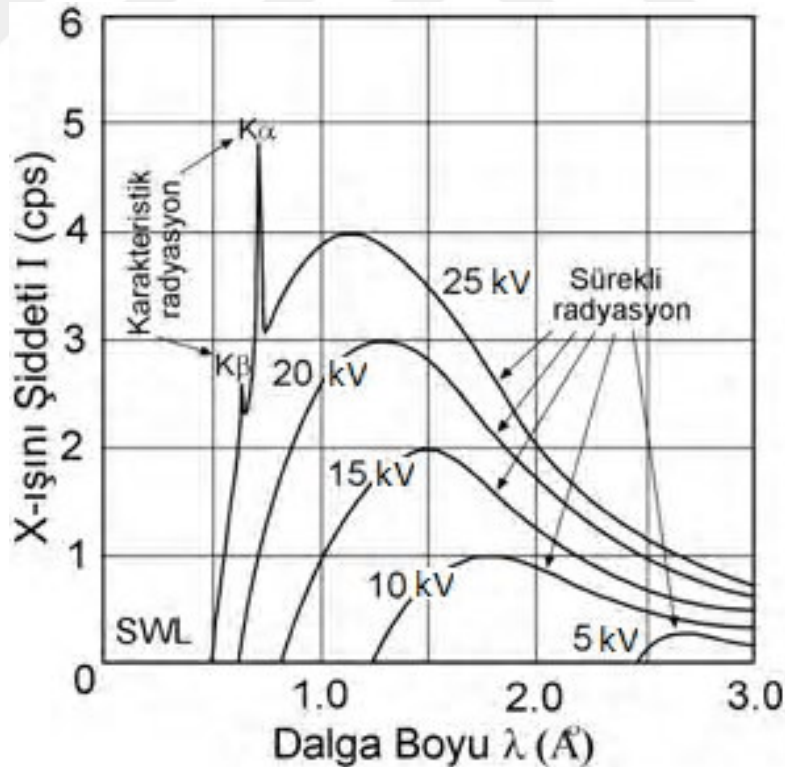


Şekil 2.2. X-ışınları tüpü [6].

**Gazlı tüpler:** İlk X-ışını tüpleri olup artık tercih edilmemektedir. Yaklaşık 0,01 mmHg basıncında çalışan tüp elektronları toplamak için konkav bir alüminyum katot kullanır. Bu basınç bir iğne supaptaki kaçağı ayarlayarak mekanik bir vakum pompası ile devamlı şekilde pompalamakla elde edilir. Cullity kitabında (Elements of X-Ray Diffraction) havada bulunan elektron, pozitif azot ve oksijen iyonlarının tüpe voltaj verildiğinde anot ve katoda çekilip pozitif iyonların katottan elektron fırlattığını belirtir. Elektronların yüksek hızla anota ilerlediğini ve hava molekülleri ile çarpışarak daha fazla iyonizasyonun oluştuğunu ifade eder.

#### 2.4. X-ışınlarının Oluşumu

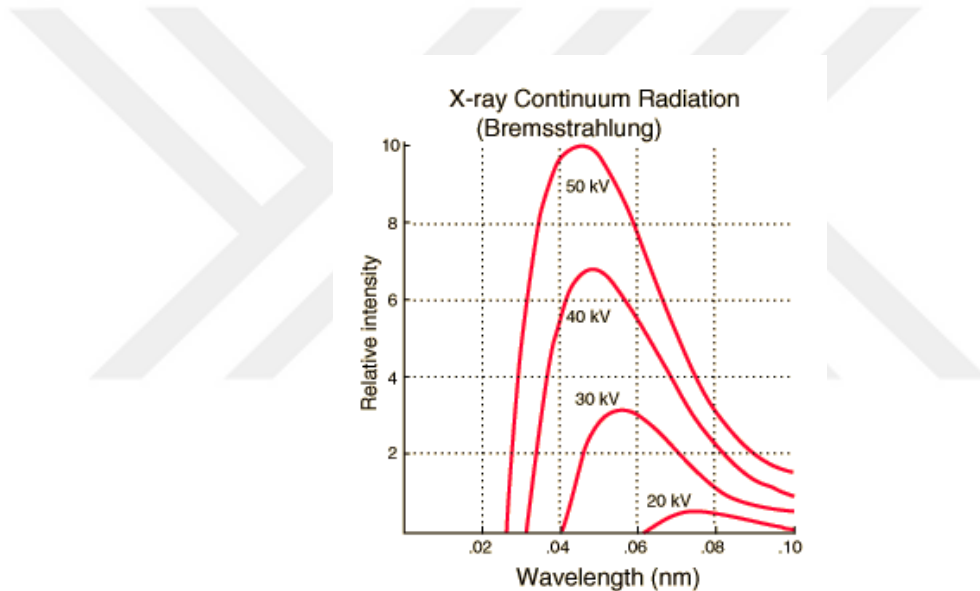
Elektrik ve manyetik alanların birbirlerine ve yayılma doğrultularına dik olduğu bir dalga olan X-ışınları, yeterli derecede kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın hızının çabuk bir şekilde azaltılması sonucu ortaya çıkar. Etkileşme şekline göre sürekli ve karakteristik X-ışını olmak üzere iki tür X-ışını oluşur.



Şekil 2.3. Uygulanan tüp voltajının bir fonksiyonu olarak elde edilen X-ışınları spektrumu [7].

### 2.4.1. Sürekli X-Işınları

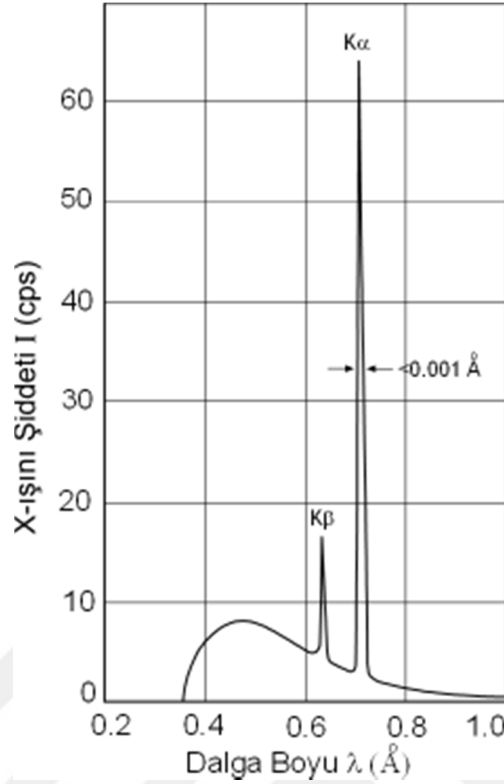
X-ışını tüpündeki metal hedeften gelen ışınlar analiz edildiğinde anot-katot gerilimi arttıkça, maksimum şiddetli dalga boyunun değerinin küçülmekte, buna karşın minimum şiddetli dalga boyunun değerinin ise büyümekte olduğu anlaşılmaktadır. Şiddet, en kısa dalga boyu sınırı (SWL=Shortest Wave Limit) denilen belirli bir minimum dalga boyuna çıkıncaya kadar sıfırdır (Şekil 2.4). Bu sınırdan hemen bir maksimuma artış gösterip dalga boyu arttıkça şiddeti yavaşça azalan bu spektruma beyaz ışıkta olduğu gibi pek çok dalga boyundan meydana geldiğinden sürekli spektrum denir. Bu olaya ise “bremsstrahlung” veya “frenleme radyasyonu” adı verilmektedir.



Şekil 2.4. X-ışınları sürekli spektrumu [8].

### 2.4.2. Karakteristik X-Işınları

Hedef atoma gelen yüksek hızlı bir elektron hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşim içine girerek üst enerji seviyelerine çıkıp iç yörüngesindeki bir elektronu bu seviyeden uzaklaştırabilir. Daha yüksek orbitallerde bulunan bir elektronun bu boşluğu doldurmasıyla oluşan kararsız durumlarda enerji seviyeleri bozunur ve foton salınır. Elektronun hareket ettiği bu iki yörüngenin bağlanma enerjisi farkı kadar X-ışınları yayılmış olur. Bağlanma enerjisi her elemente özgü olduğundan bu ışına karakteristik X-ışını adı verilmektedir. Bu spektrumda keskin şiddet maksimumları görülür ve karakteristik çizgi olarak adlandırılan bu çizgiler K, L, M gibi artan dalga boyları sırasında gruplara ayrılır.



Şekil 2.5. Karakteristik X-ışınları [9].

## 2.5. X-Işınlarının Özellikleri

Yayıma hızı ışık hızında olan X-ışınları çok yüksek enerjiye sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu küçük ( $0,02 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ ) olduğundan gözle görülmezler. Hem dalga hem tanecik özelliği gösterip yüksek enerjiye sahip oldukları için nüfuz edicidirler. Cismin saydam veya opak olması X-ışınlarının girciliğini etkilemez. Hafif atomlardan (H, C, O vb.) oluşmuş maddelerden kolayca geçerken, ağır atomlardan (S, P, Ca, vb.) oluşmuş maddelerden daha zor geçer veya bütünüyle tutunurlar [10]. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışınları” adı verilirken dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışınları” denilmektedir. Mineralojinin bir dalı olan kristalografide  $0.5-2.5 \text{ \AA}$  (yumuşak), radyolojide ise  $0.5-1 \text{ \AA}$  (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılmaktadır. Ayrıca X-ışınları elektrik ve manyetik alanda sapma göstermezler. Kimyasal bağları kırabilecek denli enerjiye sahip olduklarından iyonize radyasyonlardır.

## 2.6. X-Işınlarının Kullanım Alanları

1895 yılında X-ışınlarının keşfiyle öncelikle radyografi gelişerek tıp dünyasında çığır açan gelişmelere vesile olmuştur. Güvenlik ve çeşitli amaçlarla kullanılan X-Ray cihazları günümüzde önemli bir yere sahiptir. X-ışınları sanayi ve endüstride geniş bir alanda kullanılmaktadır. Astronomi ise X-ışınlarının kullanılmasıyla bambaşka boyutlara ulaşmakta bize bilinmeyen dünyaların kapılarını açmaktadır. Ayrıca bilim insanları evren ve insanla ilgili bilinmeyenlere ulaşmak için X-ışınlarını kullanmakta ve tesadüfi olarak yapılan bir keşfin vasıtasıyla öğrendiklerimiz bizi hep bir öteye taşımaktadır.

## 2.7. X-Işınlarının Soğurulması

Herhangi bir madde ile karşılaşan X-ışınlarının bir kısmı soğurulurken bir kısmı geçirilir. Madde üzerine düşen X-ışını demetinin  $x$  kadarlık bir kalınlığı geçtikten sonraki şiddeti;  $I_0$  gelen X-ışınlarının şiddeti,  $\mu$  lineer absorpsiyon katsayısı olmak üzere

$$I=I_0e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

şeklinde gösterilir. Lineer absorpsiyon katsayısı  $\mu$ , maddenin yoğunluğu  $\rho$  ile orantılı olup,  $\mu/\rho$  kütle absorpsiyon katsayısını verir. (2.2) denklemi şu şekilde yazılabilir

$$I_x=I_0e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (2.3)$$

Birden fazla atom içeren cisimlerin kütle absorpsiyon katsayısını bulmak için ise  $w_1, w_2$  vb. cisimdeki 1, 2 vb. elemanların ağırlık kesirleri ve  $(\frac{\mu}{\rho})_1, (\frac{\mu}{\rho})_2$  vb. kütle absorpsiyon katsayıları olmak üzere

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots \quad (2.4)$$

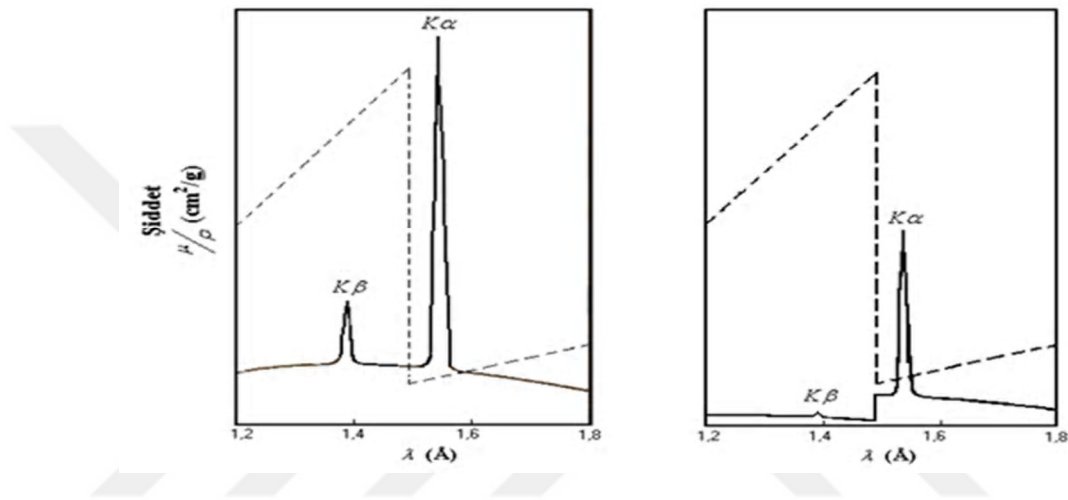
denklemini kullanılır.

## 2.8. X-Işınlarının Süzülmesi

Gerekli tüp voltajının üzerinde ( $V_k$ ) bir voltajla çalıştırılan tüpler kuvvetli  $K_\alpha$  çizgisi ile birlikte  $K_\beta$  ve sürekli spektrum içermektedir. K absorpsiyon kenarı hedef metalin  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış bir süzgeç kullanılarak

istenmeyen bileşenlerin şiddetleri azaltılabilir. Süzgecin yapıldığı maddenin atom numarası hedef metalin atom numarasından 1 veya 2 kadar az olacaktır [5].

Absorbisyon katsayısı iki dalga boyu arasında aniden değiştiği için süzgeç  $K_{\beta}$  bileşenini  $K_{\alpha}$  bileşenine kıyasla çok daha fazla absorbe eder. Bakır (Cu) radyasyonu için Nikel (Ni) süzgeç kullanıldığında süzölmüş ve süzölmemiş olan kısmi spektrumun Nikel süzgecin kütle absorbisyon katsayısının üstünde olduğu görölmektedir.



Şekil 2.6 Bakır radyasyonu spektrumunun nikel bir süzgeçten geçmeden ve geçtikten sonraki durumu [11].

Süzgecin kalınlığına bağılı olarak geçirilen demetteki  $K_{\beta}$  'nın şiddetinin  $K_{\alpha}$  'nın şiddetine oranı küçölür. Ancak filtre ne kadar kalın olursa olsun  $K_{\beta}$  'yı tamamen yok etmek mümkün değildir.  $K_{\beta}$  'nın yok edilmesi ile  $K_{\alpha}$  'nın şiddetindeki zayıflama arasında kabul edilebilir bir değer ile çalışma yapılır.  $K_{\alpha}$  'nın şiddeti başlangıçtaki şiddetin yarısına düştüğünde  $K_{\beta}$  'nın şiddetinin  $K_{\alpha}$  'nın şiddetine oranı gelen demette 1/9 iken geçirilen demette 1/500'e düşer. Elde edilen sonuç birçok çalışma için yeterli derecede düşüktür [5].

Tablo 2.1.  $K_{\beta}$  radyasyonunun süzülmesi için filtreler [12].

Hedef	Süzgeç	Gelen ışın	Geçen ışında 500/1 oranını sağlamak için oksit toz miktarı ve süzgeç kalınlığı		$K_{\alpha}$ ışını için geçen ışının gelen ışına oranı
			mg/cm <sup>2</sup>	in.	
Mo	Zr	3.9	75	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0.27
Cu	Ni	5.6	19	$0.8 \cdot 10^{-3}$	0.40
Co	Fe	5.7	14	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.44
Cr	V	5.1	11	$7.0 \cdot 10^{-3}$	0.44

Süzgeç malzemesi olarak genellikle ince folyolar tercih edilir. Yukarıdaki tablo hedef metaller için kullanılan süzgeçler, gerekli kalınlıklar ve  $K_{\alpha}$  radyasyonu için geçirme oranını göstermektedir.

## 2.9. X-Işınlarnn Tespit Edilmesi

X-ışınlarının saptanmasında floresan plakalar, fotoğraf filmi ve iyonizasyon cihazları kullanılır.

**Floresan levhalar;** karton üstüne kaplanmış ince ZnS (çinko sülfür) filminden oluşur. Bu levhalar X-ışınlarına maruz bırakıldığında ZnS bileşiği tarafından yayılan görünür ışık (sarı renk) tespit edilir. Floresan ışın yayınlayan bir kristal ile bir foto-tüp bir arada kullanılabilir. Sintilasyon sayıcısı olarak adlandırılan bu alet X-ışınlarını algılayabilmede çok hassas özelliğindedir.

**Fotoğraf filmleri;** görünür ışıktan etkilendikleri gibi X-ışınlarından da etkilenir. Ancak X-ışınlarının saptanması için film üzerindeki soğurucu tabaka kalınlığının daha yüksek olmasına ihtiyaç duyulur. Toplam emilimi artırmak maksadıyla kalın emülsiyon tabakasının filmin her iki yüzüne de koyulması sonucu X-ışın filmleri ince detayları ayıramayıp büyötmeye de tabi olamamaktadır.

**İyonizasyon cihazları;** X-ışını demetlerinin şiddetini bir gaz içinde oluşturduğu iyonizasyon miktarı sayesinde ölçer. X-ışını fotonu yüksek hızlı elektronlar gibi iyonizasyona sebep olarak bir gaz molekülünden bir elektron koparıp geride bir pozitif iyon bırakır. X-ışını demeti uygun bir gaz ve aralarında sabit bir potansiyel farkı koruyan iki elektrot içeren bir odadan geçirilerek şiddet ölçüsü hesaplanabilir. Elektronlar anoda, pozitif iyonlar ise katoda çekilir. Bu şekilde dış devrede bir akım oluşur ve akımın şiddeti X-ışınının şiddetini verir[5].





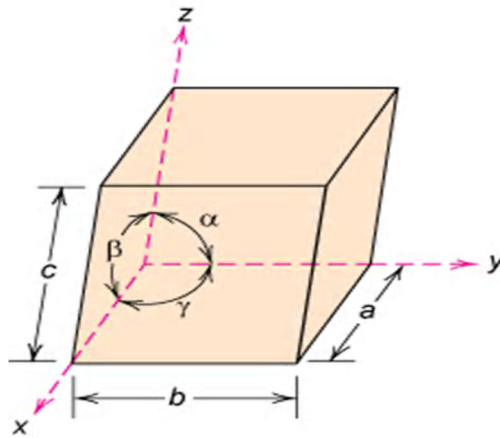
## 3. BÖLÜM

### KRİSTALLER

Maddeler arasında en düzenli hale sahip olan katıları oluşturan atom, iyon ya da moleküller düzenli bir biçimde yerleşmiştir. Tanecikleri bir arada tutan kuvvete göre atomların diziliş biçimi değişiklik göstererek katıları kristal ve amorf olmak üzere ikiye ayırır.

#### 3.1. Kristal Yapı

Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik olarak düzenlenmesinden oluşan bir katı olarak tanımlanır [13]. Kristal dışı veya amorf maddelerin aksine uzun aralıkta atomsal düzenin bulunduğu kristallerde atomların dizilişleri her doğrultuda aynıdır. Kristal yapı içerisinde tekrar eden yapıların en basiti birim hücredir. Birim hücre 3 boyutlu uzayda düzenli ve sürekli olarak kendini tekrar eder.



Şekil 3.1. Birim hücre [14].

Birim hücrelerin üç boyutta tekrar etmesi sonucu ise kristal kafes (örgü) oluşur. Birim hücrelerin kenar uzunlukları üç öteleme (  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ) ve kenarlar arasındaki üç açı (  $\alpha, \beta, \gamma$  ) kafes parametreleri olarak adlandırılır. Birim hücrenin yapı düzeninin tayini ile kristal kafesin yapı düzenine ulaşılmış olur. Üç boyutta herhangi bir nokta u, v, w tam sayı olarak alındığında (3.1) eşitliğindeki gibi gösterilir [13].

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (3.1)$$

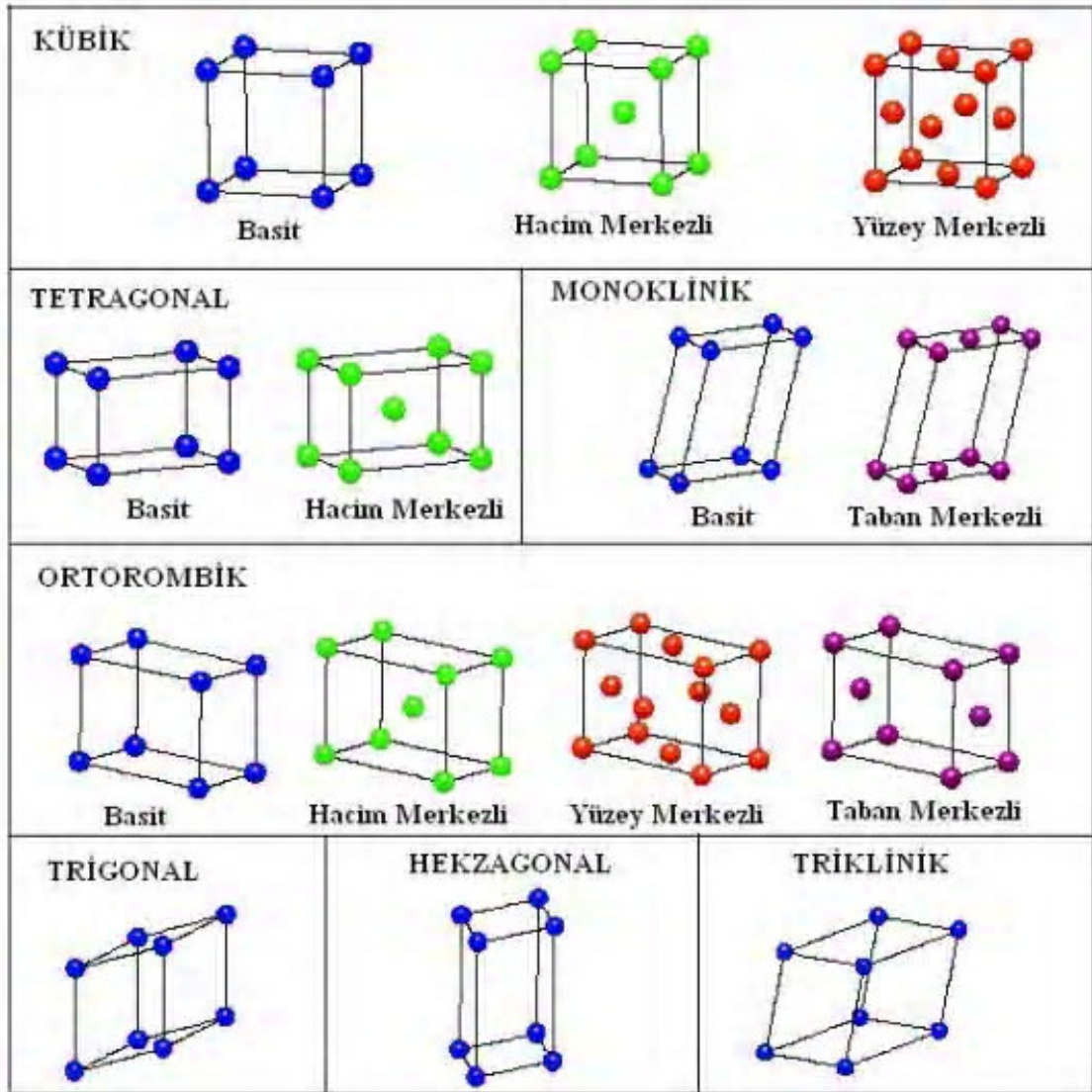
Atomların dizilişi 3.1 eşitliğindeki  $\vec{r}$  konumlu yerde nasıl ise

$$\vec{r}'_{uvw} = \vec{r}_{uvw} + u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (3.2)$$

$\vec{r}$  konumlu yerde de aynı olur. (3.2) eşitliğindeki  $r'$  noktalar kümesine örgü adı verilir [15].

### 3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Birim hücrenin kenar uzunlukları ve açıları değiştirilerek yedi kristal sistem elde edilebilir. 1848 yılında Bravais mümkün olan 14 örgü çeşidi olduğunu ispatlamış ve ismine ithafen bu örgüler 'Bravais Örgüleri' olarak adlandırılmıştır [5]. Şekil (3.2)'de 14 örgü, Tablo (3.1)'de ise Bravais sistemleri ve özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Bravais örgüleri [16].

Tablo 3.1. Bravais kristal sistemleri.

Kristal Yapı	Eksen	Açı	Birim Hücre Hacmi	Kafes Türü
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a^3$	Basit Hacim Merkezli Yüzey Merkezli
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$a^2c$	Basit Hacim Merkezli
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$abc$	Basit Hacim Merkezli Yüzey Merkezli Taban Merkezli
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$	$0,866a^2c$	Basit
Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$	Basit
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90$ $\beta \neq 90$	$abc \sin \beta$	Basit Taban Merkezli
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	$abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$	Basit

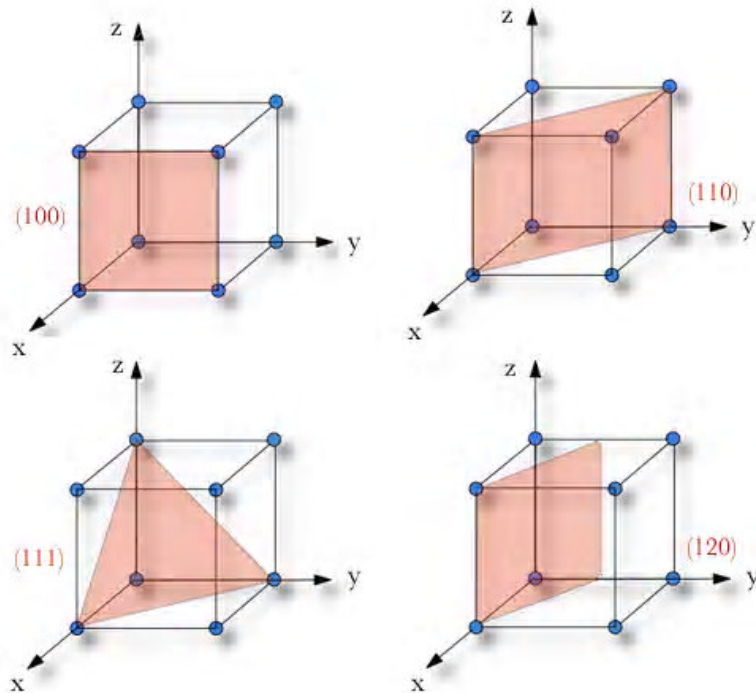
### 3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal yapıları analiz etmek için genellikle birim hücre içerisindeki bir nokta, bir yön ya da düzlemi tanımlamak gerekmektedir. Kristalografik doğrultu ve düzlemler İngiliz kristalografisi Miller tarafından kullanılmış olan bir sisteme göre gösterilebilir. Öncelikli olarak x, y, z eksenlerini kesen noktalar a, b, c örgü parametreleri cinsinden tanımlanır.

$$x_1 = a/x, \quad y_1 = b/y, \quad z_1 = c/z \quad (3.3)$$

Eğer eksene paralel bir nokta var ise ilgili eksenin sonsuzda kesildiği kabul edilir.  $x_1, y_1, z_1$  'in tersi alınır ( $1/x_1, 1/y_1, 1/z_1$ ). İndislerin tam sayı olması için çıkan sonuçlar gerekiyorsa en küçük tam sayı ile çarpılır. Elde edilen sayılar (hkl) virgül kullanılmadan normal parantez içine yazılır. Eğer negatif indis var ise üzerinde bir çizgi ile belirtilir. İndisler arasındaki farkın yalnızca eksenlerin seçiminden kaynaklandığı durumlarda düzlem grubu bir düzlem ailesi oluşturur ve  $\{ \}$  ile gösterilir.

$$\{100\} \Rightarrow (100), (010), (001), \dots \quad (3.4)$$



Şekil 3.3. Miller indis gösterimine örnek düzlemler [17].

### 3.4. Kristallerde Ters Örgü

Bir kristaldeki elektronların hareketi hem gerçek uzayda hem de  $\vec{k}$  uzayında yani ters örgüde tanımlanarak Bragg yasası daha anlaşılır hale gelmektedir. Bu örgü temel örgü vektörlerinin biriminin gerçek uzaydaki vektörlerin biriminin tersi olması sebebiyle ters örgü olarak adlandırılır.  $\Psi_0$  dalganın genliği,  $\vec{k}$  dalga vektörü,  $\vec{r}$  ise dalganın temsil ettiği konum vektörü olmak üzere düzlem dalga

$$\Psi = \Psi_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.5)$$

olarak ifade edilir.

Gerçek uzayda Bravais örgüsü içine bir dalga yollandığında genellikle düzlem dalganın periyodu örgünün periyodu ile aynı olmaz.  $\vec{k}$  dalga vektörünün özel seçimiyle ( $\vec{k} = \vec{G}$ ) oluşan düzlem dalga  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$  Bravais örgüsünün periyodik oluşunu sağlar [18].  $\vec{G}$  dalga vektörlerinin oluşturduğu Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlayan düzlem dalgalar ters örgü olarak bilinir. Gerçek örgüdeki Bravais örgüsünü oluşturan  $\vec{R}$  vektör seti ile ters örgüdeki  $\vec{G}$  vektör seti

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \quad (3.6)$$

koşulunu sağlamalıdır. Gerçek örgüdeki  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel öteleme vektörleri ile ters örgüdeki ilkel öteleme vektörleri arasında

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \times (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_3 \times (\vec{a}_2 \times \vec{a}_1)} \quad (3.7)$$

bağıntısı bulunmaktadır. Ters örgü ilkel vektörleri

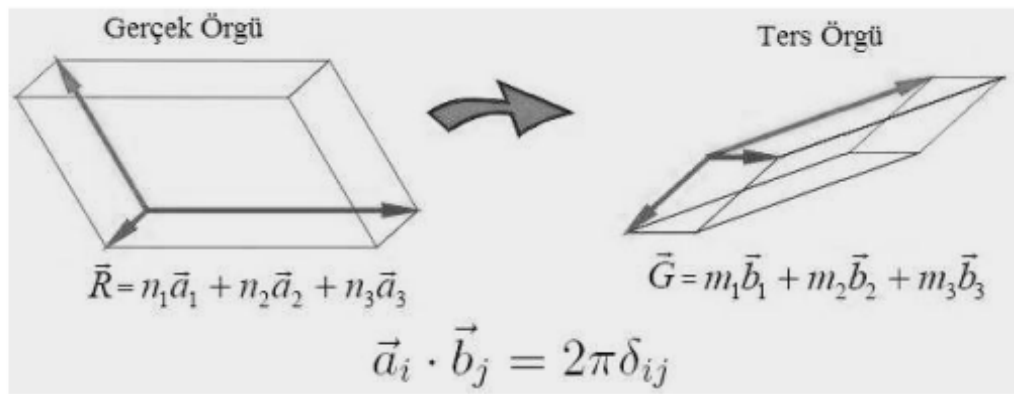
$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad (3.8)$$

ile ifade edilir.

$\vec{G}$  ters örgü vektörü  $\vec{b}_i$  ilkel öteleme vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak  $m_i$  tamsayı olmak üzere

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

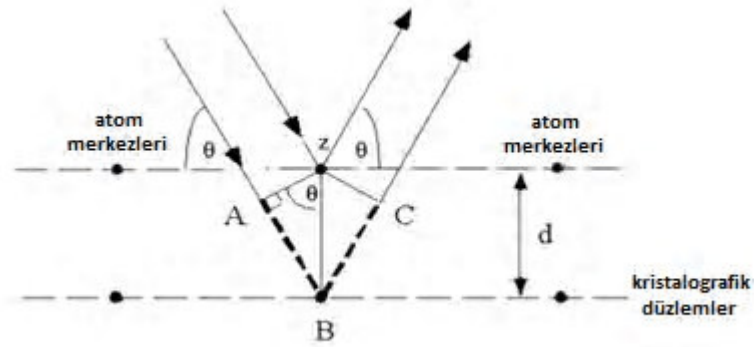
olarak yazılır [18].



Şekil 3.4. Gerçek örgü ve ters örgü arasındaki ilişki [18].

### 3.5. Bragg Kanunu

X-ışınlarının kristal düzlemleri tarafından kırınımına uğradığı, bu keşfiyle 1914'te Nobel fizik ödülünü alan Laue tarafından 1912 yılında gösterildi. X-ışınlarının dalga boyu bir kristalin içindeki atomlar arasındaki mesafe mertebesinde olduğu için kristallerin atom dizilişlerinin incelenmesinde X-ışınları kullanıldı. 1913 yılında ise İngiliz fizikçiler W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg kristal düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının neden belirli açılarda gelen X-ışınları için gözlemlenebilir olduğunu açıkladı [19]. Bragg paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli koşulun saçılan dalganın gelen dalga gibi düzlemle  $\theta$  açısı yapması durumunda gerçekleşeceğini türetmiştir [20]. Bragg'a göre paralel olan atomik düzlemlere bilinen dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar. Ancak komşu kristal düzlemler arasındaki mesafe farkı ( $d$ ) nedeniyle ışın demetleri farklı uzunlukta yol kat eder.

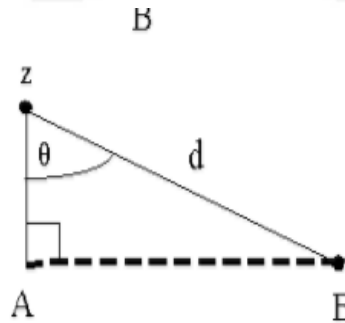


Şekil 3.5. Bragg kırınımı.

$n$  bir tam sayı olmak üzere kristal düzlemler arasındaki uzaklığın  $d$  olduğu,  $\theta$  açısıyla gönderilen,  $\lambda$  dalga boylu X-ışınlarının kat ettiği yol farkı;

$$n\lambda = AB + BC \quad (3.10)$$

olarak yazılır ve trigonometri kullanılarak Şekil (3.6) dan

Şekil 3.6.  $d$  mesafesinin geometrik gösterimi.

$$AB = d \sin \theta \quad (3.11)$$

eşitliğine ulaşılır.

$$AB = BC \quad (3.12)$$

olduğundan



$$n\lambda=2AB \quad (3.13)$$

eşitliği elde edilir ve sonuç olarak

$$\lambda n= 2d \sin \theta \quad (3.14)$$

eşitliği sağlatılarak Bragg kanununa ulaşılmış olur.  $\sin \theta$  , 1'den büyük olamayacağına göre

$$n\lambda \leq 2d \quad (3.15)$$

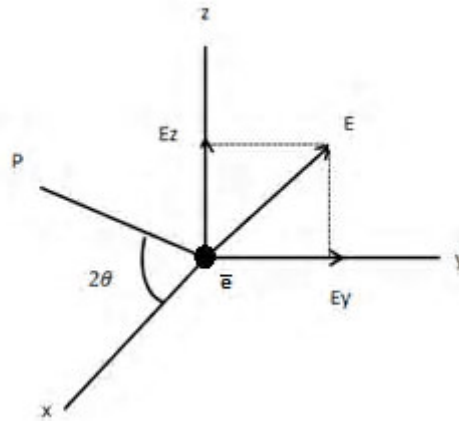
şartı meydana gelir. Bu şartı sağlamak görünür ışık kullanarak mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır. Herhangi bir kristal takımından kırınıma veya sık kullanılan adıyla yansımaya uğramış demetler Bragg yasasının izin verdiği belli açılarda gerçekleşir [20].

### 3.6. X-Işınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması

X-ışını yayılma doğrultusuna dik elektrik ve manyetik alandan oluşmuş bir elektromanyetik dalgadır. X-ışınının sahip olduğu bu elektrik alanın yüklü bir parça olan elektrona uyguladığı kuvvet elektrona bir salınım hareketi yaptırır. Salınım hareketindeki elektron bu hareket esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Bunun sonucu olarak da elektromanyetik dalga açığa çıkar ve bu olay elektronun X-ışınlarını saçması olarak değerlendirilir. Saçılan demet gelen demetle aynı frekans ve dalga boyuna sahiptir [5]. Saçılan demetle onu oluşturan demetin fazlarının arasında bağlantı olması sebebiyle bu saçılma koherent saçılma olarak adlandırılır. Saçılan demetin şiddetinin saçılma açısı ile olan bağlantısı Thompson tarafından bulunmuştur. Elektronun yükü  $e$ , kütlesi  $m$ , gelen demetin şiddeti  $I_0$ ,  $c$  ışık hızı ve saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesinin doğrultusu arasındaki açı  $\alpha$  olmak üzere elektrondan  $r$  kadar mesafede

$$I=I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (3.16)$$

bağıntısıyla demetin  $I$  şiddeti bulunur.



Şekil 3.7. yz- düzlemindeki polarize bileşenler.

Gelen demetin Şekil 3.8 deki gibi Ox doğrultusunda yayıldığını ve O daki bir elektrona çarptığını düşünelim. OP gelen ışınla  $2\theta$  saçılma açısı yaptığına göre xz düzleminde bulunan P noktasındaki saçılma şiddetini bulmak istiyoruz. Polarize olmayan gelen demet yz düzleminde doğrultusu tesadüfi bir E elektrik vektörüne sahiptir. Bu demet elektrik vektörleri  $E_y$  ve  $E_z$  olan iki düzlem polarize bileşene ayrıldığında

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (3.17)$$

eşitliği yazılabilir. E'nin doğrultusu için belirli bir doğrultu olmadığından ortalama olarak  $E_y$  bileşeni  $E_z$  ye eşit olacaktır. Bu eşitlik

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (3.18)$$

şeklinde yazılır.  $E_y$  ve  $E_z$  bileşenlerinin şiddetleri kendi elektrik vektörlerinin kareleri ile orantılıdır. Dolayısıyla

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0 \quad (3.19)$$

denklemini yazılabilir. Gelen demetin y bileşeni elektrona Oy doğrultusunda ivme verir. y bileşeni için  $\alpha$ , Oy'nin OP ile yaptığı açı olmak üzere bu bileşenin, P noktasındaki şiddeti

$$I=I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (3.20)$$

denklemini kullanılarak  $\alpha=yOP=\pi/2$  olduğu için

$$I_{Py}=I_{0y} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (3.21)$$

olarak bulunan bir saçılmış demet verir. Benzer şekilde z bileşeninin şiddeti için

$$\alpha= \pi/2-2\theta \quad (3.22)$$

olduğundan

$$I_{Pz}=I_{0z} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (3.23)$$

bulunur. P'deki toplam saçılmış şiddet bu iki şiddetin toplanmasıyla

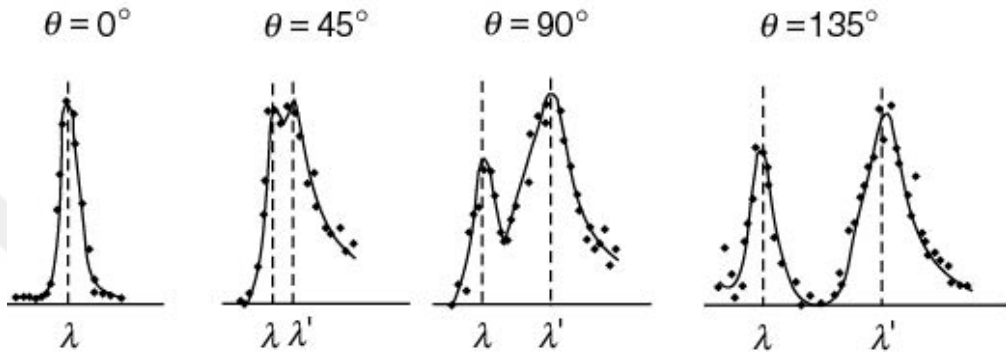
$$I_p=I_{Py}+I_{Pz} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{0y}+I_{0z} \cos^2 2\theta) \\ &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) \\ &= I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

olarak bulunur. Bu bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemidir. Eğer e, r, m ve c sabitleri denklemde yerine konulursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür. Thomson denklemi saçılan demetin mutlak şiddetini  $\text{erg/cm}^2/\text{s}$  olarak gelen demetin mutlak şiddeti cinsinden verir.  $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$  çarpanına polarizasyon faktörü denir. Bu faktör difraksiyona uğrayan demetlerin şiddet ölçümlerinde kullanılır.

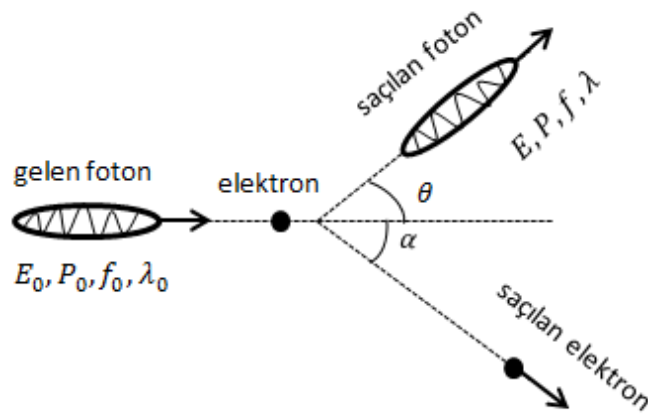
Elektronların X-ışınlarını saçtığı bir diğer olay Compton olayıdır. 1923 yılında Compton yüksek enerjili bir X-ışını fotonunun serbest bir elektrona çarptığı zaman elektronu bir doğrultuda fırlatırken kendisinin de bir doğrultuda saçıldığını ortaya

koymuştur. Compton bir grafit hedefi  $\lambda_0$  dalga boyu hemen hemen monokratik X-ışınları demeti ile ışınlamış, dalga boyunun fonksiyonu olarak saçılan ışınımın şiddetini ölçmüştür. Şekil (3.8)' de gösterildiği gibi ölçü sonuçları saçılan ışınımın bir kısmının gelen ışınım ile aynı  $\lambda_0$  dalga boyuna sahip olmasına rağmen  $\lambda_1 > \lambda_0$  olan  $\lambda_1$  dalga boyunda ikinci bir bileşenin mevcut olduğunu göstermiş ve sonuçlar Thompson modeli ile açıklanamamıştır [21].



Şekil 3.8. Compton kayması [22].

Saçılan X-ışınlarının gelen X-ışınlarına kıyasla daha uzun dalga boyu dolayısıyla daha düşük enerjili olduğunu gözlemlendi. Dalga boyundaki bu değişim” Compton kayması” olarak adlandırılmakta ve X-ışınlarının saçılma açısına göre değişmektedir.



Şekil 3.9. Compton olayı.

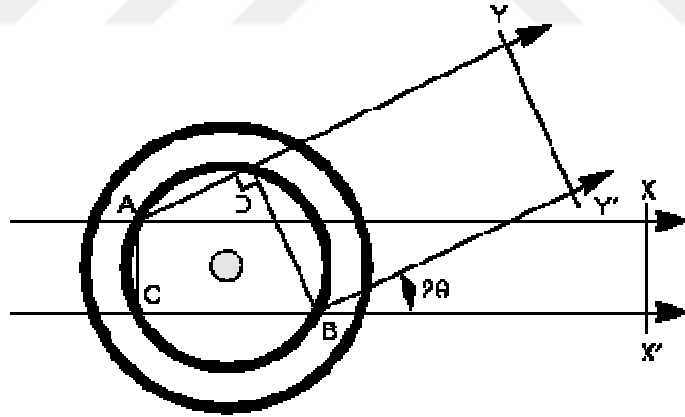
Compton enerji ve momentumun korunumu yasalarını kullanarak  $h$  plank sabiti,  $m$  elektronun kütlesi ve  $c$  ışık hızı olmak kaydıyla

$$\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0=\frac{h}{m_e c}(1-\cos\theta) \quad (3.26)$$

dalga boyundaki kaymayı formülleştrdi. Compton olayı koherent olmayan veya değişmiş saçılma olarak da isimlendirilir [5].

### 3.7. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

X-ışını bir atom üzerine düştüğünde elektronları sahip oldukları radyasyonun bir kısmını Thomson denkleminde göre koherent olarak saçar. Atomun çekirdeği elektrona göre çok büyük bir kütleyle sahip olduğundan Thomson denkleminin de öngördüğü üzere koherent saçılma şiddeti saçıcı parçanın kütlesinin karesi ile ters orantılı olarak önemli bir değer almaz. Dolayısıyla bir atomun koherent saçmasını sadece bu atomun elektronları oluşturur [5].



Şekil 3.10. X-ışınlarının atom tarafından saçılması.

Saçılmanın ileriye doğru yani  $2\theta=0$  olduğu durumlarda atom numarası  $Z$  olan bir atomun saçtığı dalganın genliği bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin  $Z$  katıdır.  $2\theta=0$  olduğu durumlarda elektronlar tarafından saçılan tüm dalgalar aynı fazda olup bu dalgaların genlikleri doğrudan toplanabilir. Ancak uzayda farklı noktalarda bulunan elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı bulunduğundan bu söylem diğer saçılma doğrultuları için geçerli olamamaktadır. Şekil (3.11) deki A ve B elektronlarının öne doğru saçtığı dalgalar  $XX'$  cephesi üzerinde aynı fazda bulunur. Diğer saçılmış

dalgalar ise CB-AD'ye eşit bir yol farkına sahip olduklarından ve YY<sup>1</sup> cephesi üzerinde yol farkı bir dalga boyundan az olduğu için farklı fazlarda bulunmaktadır. A<sup>1</sup> dan ve B<sup>1</sup> den saçılan dalgalar arasında kısmi girişim olmaktadır. Aynı zamanda bu doğrultudan saçılan dalganın genliği aynı elektronların saçtığı dalganın genliğinden küçüktür.

Bir atomun bir doğrultudaki saçmasının verimi  $f$  , “atomik saçma faktörü” adı verilen bir değerle belirtilir. Bu değer

$$\frac{\text{bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (3.27)$$

olarak yazılır. İleri yönde saçan bir atom için  $f=Z$  olur ancak  $\theta$  artış gösterdikçe elektronların saçtığı dalgalar arasındaki faz farkı artar ve  $f$  azalır.

### 3.8. X-Işınlarnın Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması

Bir kristale çarpan X-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş olan atomlar tarafından Bragg kanununun gerçekleştiği doğrultularda difraksiyon demetleri oluşturur. Bir tek birim hücredeki atomların dizilişlerinin difraksiyon şiddetine etkisi bulunduğu birim hücrenin tekrarı olan kristaller için de sonuç geçerli olur. Birim hücreden saçılma her yönde gerçekleşir. Birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru olan yön ( $2\theta=0$ ) hariç tutulmak üzere aynı fazda olmak zorunda değildir. Dalgalar arasında oluşan bu faz farkı dalga boyuyla ifade edilebileceği gibi açı ölçeği ile de ifade edilir. Yol farkı bir dalga boyuna eşit olan iki ışının fazlarının 360 derece veya  $2\pi$  radyandır. Yol farkı  $\delta$  olarak alındığında faz farkı radyan cinsinden

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (3.28)$$

olarak yazılır.

Kesirsel koordinatları  $u, v, w$  ( $x/u, y/v, z/w$ ) olup  $hkl$  düzleminden yansıyan atom tarafından Bragg yansımaya uğrayan dalgaların toplam yol farkı

$$\delta = \lambda(hu + kv + lw) \quad (3.29)$$

ile verilir. Denklem (3.28) de yerine yazıldığında

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (3.30)$$

bağıntısı elde edilir.

Birim hücredeki atomların konumları kristal örgüde  $\vec{r}$  örgü vektörleri olan

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.31)$$

ile gösterilirken ters örgüde ise  $\vec{s}$  örgü vektörü

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.32)$$

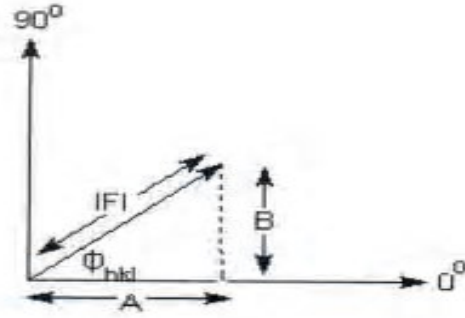
olarak ifade edilir. X-ışınlarının saçılması sonucu oluşan bileşke dalganın şiddetinin ölçmek için birim hücreyi oluşturan bütün atomların saçıkları dalganın toplanması gerekir. Dalgaların her biri karmaşık üstel fonksiyon olarak ifade edildiğinde toplama işlemi yapılabilir [23]. Birim hücreyi oluşturan bütün atomlar tarafından saçılan dalgaların bileşkesine ‘yapı faktörü’ denir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı  $f_A$  atomik saçılma faktörü olmak üzere

$$|F_{hkl}|_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{s}} \quad (3.33)$$

ile ifade edilir. Bu denklem birim hücresinde N tane atom bulunan bir kristal için yazıldığında

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (3.34)$$

elde edilir. Saçılan dalganın toplam genliği veya yapı faktörü bulunmuş olur.



Şekil 3.11. Kristal yapı faktörü bileşenleri.

Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.35)$$

şeklinde yazılır.

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} \quad (3.36)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} \quad (3.37)$$

olarak yazılır.

$F_{hkl}$  kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı ise

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.38)$$

ifadesi ile verilir.

Kırılmaya uğrayan X-ışınlarının şiddeti genliğin, dolayısıyla kristal yapı faktörünün karesi ile orantılı olduğu için

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (3.39)$$

denklemini yazılır.  $A_{hkl}$  ve  $B_{hkl}$  denkleminde yerine yazıldığında



$$I_{hkl} = \sum_i^N \sum_j^N f_i f_j [\cos 2\pi (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{s}] \quad (3.40)$$

denkleminde ulaşılır. Elde edilen denklem şiddetin sadece atomlar arası uzaklık vektörüne bağlı olduğunu ve gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olan orijin seğiminin bir önemi olmadığını gösterir.



## 4. BÖLÜM

### TOZ KIRINIM YÖNTEMİ ÇALIŞMASI

#### 4.1. Toz Kırınım Yöntemi

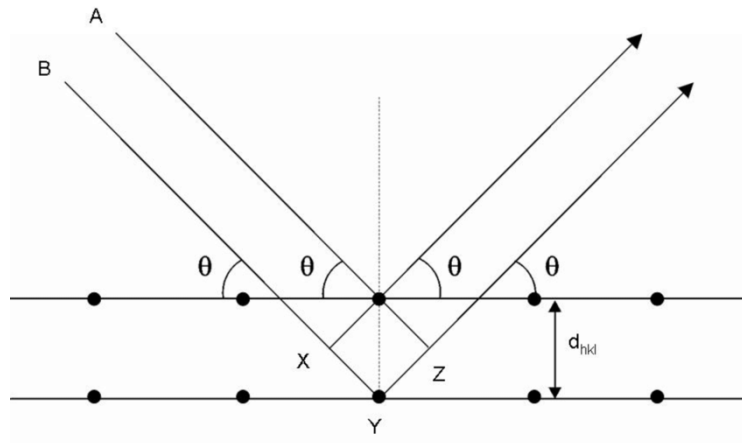
X-ışını kırınım yöntemleri Laue, döner kristal ve toz kırınım olmak üzere üç çeşittir. Laue yönteminde sabit kristalden yansıyan radyasyon ölçülerek büyük tek kristallerin yönelimi ve simetrisi belirlenir. Döner kristal yönteminde ise bir tek kristal monokromatik X-ışını demetine silindirik bir film etrafına konumlandırılan dik bir eksen üzerine yerleştirilerek bu eksen etrafında döndürülür. Gelen ışın ile örgü düzlemleri takımı bir noktada doğru Bragg açısı yaparak o noktada kırınımın gerçekleşmesini sağlar. Toz kırınım yönteminde ise incelenecek kristal çok küçük parçacıklar (mikronmetre) haline getirildiğinden dolayı, kristali döndürmeye gerek kalmaz.

1916 yılında Paul Scherrer doktora tezi devam ederken asistanı Peter Debye ile birlikte kristallerin yapısal analizinde X ışınlarını kullanıp bu yöntemi bulmuş ve yöntem bu ikiliden ayrı olarak Hull tarafından geliştirilmiştir. Toz kırınım yöntemi kırınım bilgilerini elde etmek için tüm kristallere uygulanabilen en kullanışlı ve hızlı yöntemdir. Bir insandaki parmak izi gibi her maddenin de kırınım bilgileri eşsizdir ve toz kırınım yöntemiyle maddelerin kimliği saptanabilir [24]. Toz kristaller uygun bir tutucuya örneğin cam üzerine yayılarak yapıştırılır ve X-ışınları demetinin içine yerleştirilir [25]. Toz kristalin her bir parçası çok küçük bir tek kristal ya da küçük kristallerin birleşimi olup X-ışını demetinin gelişine göre rasgele düzenlenmişlerdir. Toz kristalin içindeki bazı kristallerin aynı düzlemlerinden X-ışını yansımaları olur. Bu yansımalar bir film üzerine düşürüldüğünde film üzerinde çizgiler ortaya çıkacaktır ki bu yöntem film yöntemidir.

Oluşan yansımalar detektörle toplandığında ise difraktometre olarak isimlendirilir. X-Işını toz kırınım deseni arka plan ve birçok Bragg piki içerir ve her bir pikin kendine ait alanı, yüksekliği, genişliği, şekli ve konumu vardır. Bir pikin alanından şiddet bilgisi ve yüksekliğinden maksimum şiddet bilgisi elde edilir [26]. Toz haline getirilmiş kristallerin X-ışını kırınım verilerinden;

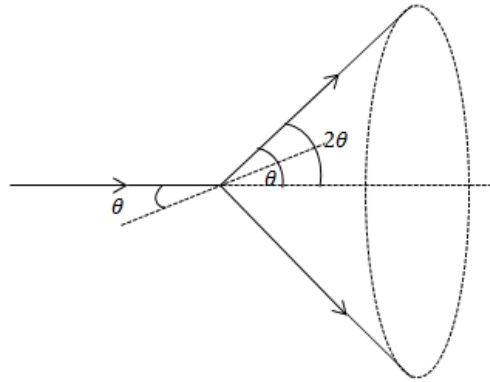
- Kristal malzemeyi oluşturan atomlar belirlenebilir,
- Kırınım deseninin indislenmesiyle kristal yapı tanımlanabilir,
- İndislenmiş kırınım deseninden ve düzlemler arası uzaklıktan örgü parametreleri bulunabilir,
- Scherrer formülü kullanılarak toz taneciklerin büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilir,
- Malzemede bir yönelimin olup olmadığı başka düzlemlerden gelen yansımalarla kıyaslanarak öğrenilebilir,
- Karışımın bağıl miktarlarının hesaplanması (fazlarının sayısal analizi) yapılabilir,
- Yapıdaki safsızlıklar ortaya çıkarılabilir [25].

Bütün bu elde edilen veriler sebebiyle toz kırınım yöntemi jeoloji, mineraloji, fen bilimleri, malzeme bilimi, eczacılık, polimer bilimi, çevre bilimi, arkeoloji ve adli bilimleri gibi birçok farklı disiplinde kullanılmaktadır [27].



Şekil 4.1. Bragg kırınımı.

Toz kristal içindeki  $d$  aralıklı bir düzlem takımının  $hkl$  düzleminde  $X$ -ışınlarının yansıması ele alınacak olursa  $hkl$  düzlemlerinin normalleriyle yansıyan  $X$ -ışınları Bragg açısı yapar. Toz içindeki pek çok tanede birçok düzlem takımı gelen demetle  $\theta$  açısı yapar ve yansıyan  $X$ -ışını demeti gelen ışınla aynı eksenli olan bir koni oluşturur.



Şekil 4.2. Bir düzleme gelen ve yansıyan  $X$ -ışınlarının oluşturduğu koni.

Toz kırınım yöntemi her türlü kristalen maddeye uygulanabilen tek yöntem olması, tüm spektrumun kısa bir film üzerine kaydedilerek sonucun görülebilir ve örnek hazırlayıp uygulama yönteminin kolay aynı zamanda hızlı olması sebebiyle kristal tayinindeki diğer yöntemleri saf dışı bırakmaktadır [28].

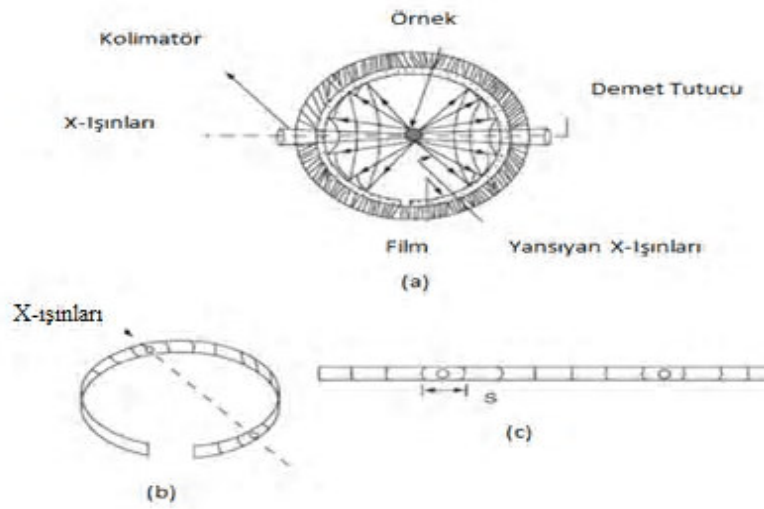
#### 4.1.1. Debye-Scherrer Kamerası

Debye Scherrer yönteminde demet haline getirilmiş X-ışınları yaklaşık 0.5 mm çaplı metal bir tüp içinden geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örnekten yansıyan X-ışınları yarıklardan geçirilerek kamera içine yerleştirilmiş şerit halka şeklindeki dar bir film üzerinde ince çizgilerin ve desenlerin oluşmasını sağlar. Örnek kamera halkasının tam merkezine ne yansıma şiddetlerinin zayıf olmasına neden olacak kadar az ne de X-ışınlarını fazla soğuracak kadar çok olmayacak şekilde konur. Kırınımına uğramış X-ışını demetleri yansıma konilerinin yüzeyini doğrular halinde geçer şerit fotoğraf filmi düz bir biçimde açıldığında kırınım deseni Şekil (4.3)'teki gibi olur [25].

Debye-Scherrer kamerası ile elde edilen filmlerde difraksiyon konileri ile filmin oluştuğu silindirik şeklin kesiti dolayısı ile tayflar hafifçe eğilir [29]. Ancak  $2\theta=90$  derece olduğu durumlarda düz çizgiler ortaya çıkar. Film üzerinde oluşan kırınım çizgilerinin merkeze olan uzaklıkları yani  $2\theta$  açısı ölçülerek d mesafesi hesaplanabilir. Ayrıca elde edilen toz kırınım deseninden Scherrer formülü vasıtasıyla toz taneciklerinin büyüklükleri de öğrenilebilir. Bu formüle göre toz tanecikleri küçüldükçe film üzerinde oluşan çizgilerin genişlikleri de daralır. X-ışının dalga boyu  $\lambda$ , toz taneciğinin çapı t, dikkate alınan pikin genişliği B ve dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısı  $\theta_B$  olmak üzere Scherrer formülü

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (4.1)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 4.3. Debye Scherrer kamerası ve film.

#### 4.2. X Işını Difraktometresi-XRD

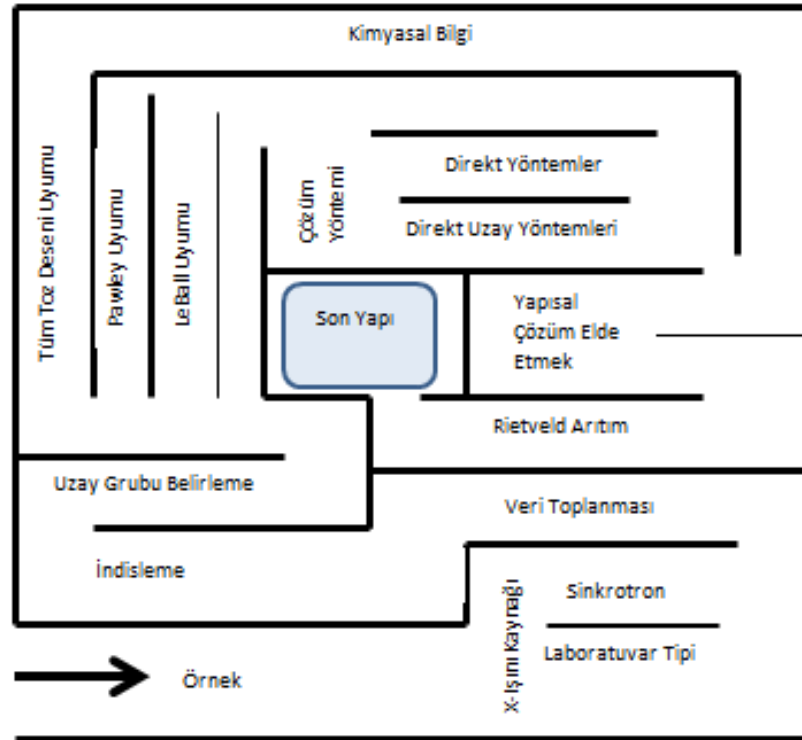
X-Işını Kırınım yöntemi, her bir kristalin kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve analiz sırasında numuneyi tahrip etmez aynı zamanda çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar [30]. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozyon maddeler, çelik, kaplama malzemeleri, maden analizleri, toprak analizleri, safsızlık dope edilmiş yarı iletkenler, böbrek ve mesane taşları, bazı adli konularda, bazı boyar maddeler, pigmentler, çimentolar, doğal veya yapay mineraller, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir [31]. Bu çalışmada da full otomatik yüksek gerilim jeneratörü, su soğutmalı X ışını tüpü ve tek dalga boylu x ışınları elde edilmesini sağlayan monokromatöre sahip BRUKER AXS D8 ADVANCE model XRD cihazı kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları daha sonra TREOR90 bilgisayar programında kullanılmış ancak geçerli bir sonuç alınamamıştır. İsveçli bilim adamı Dr.Per-Eric Werner tarafından yazılan bu program basit pikler gibi görünen ama birbirleriyle ilişkilendirilen pik pozisyonları arasında bir ilişki kurmaya çalışır ve kübik test ile

başlayıp triklinik test ile biten bir sistemde simetri arar [32]. Çalışmamızda da TREOR90 programına XRD cihazından elde ettiğimiz kırınım desenine ait pik bilgileri ve diğer bilgiler giriş verisi olarak yüklenmiştir ancak anlamlı bir sonuç elde edilememiştir.

### 4.3. X-Işınları Toz Kırınım Yönteminde Takip Edilecek Sıralama

Toz kırınım metodunun uygulanma basamakları sırasıyla:

- X-ışını toz kırınımı ölçümü için örnek hazırlama ve veri toplanması,
- birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi (indisleme),
- tüm toz kırınım deseni uyumu (fiti)
- yapı çözümü
- yapının artırılmasıdır [33].



Şekil 4.4. Toz kırınım işlemleri[33].

Elde edilen toz kırınım verileri kullanılarak ilk yapılacak işlem X-ışınlarının yansıdığı örgü düzlemlerine ait birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun belirlenmesi yani indisleme işlemidir. Bu çalışmada da örnek hazırlama ve veri toplama işlemlerinden sonra birim hücre parametrelerinin ve kristal yapının tayin edilmesi işlemleri yapılacaktır. Analitik yöntem kullanılarak indisleme yapılmaya çalışılacaktır.

#### 4.4. Spironolakton ve Özellikleri

Etken maddesi spironolakton olan Aldactone adlı ilaç esansiyel hipertansiyonda, primer hiperaldosteronizil hastaların ameliyat öncesi kısa süreli tedavisinde, standart tedaviye ek olarak kullanıldığında yaşam süresini uzatmak ve hastaneye yatışları azaltmak için, NYHA 3 ve 4. evre şiddetli kalp yetersizliğini de kapsayan konjestif kalp yetersizliğinin tedavisinde ödem ve/veya assit ile seyreden karaciğer sirozu, nefrotik sendrom ve diğer ödemli durumlar dahil sekonder hiperaldosteronizmin bulunabileceği durumların tedavisinde, diüretiklerin neden olduğu hipokalemi/hipomagnezemi tedavisinde, primer hiperaldosteronizmin tanısını kesinleştirmede kullanılmaktadır [34].

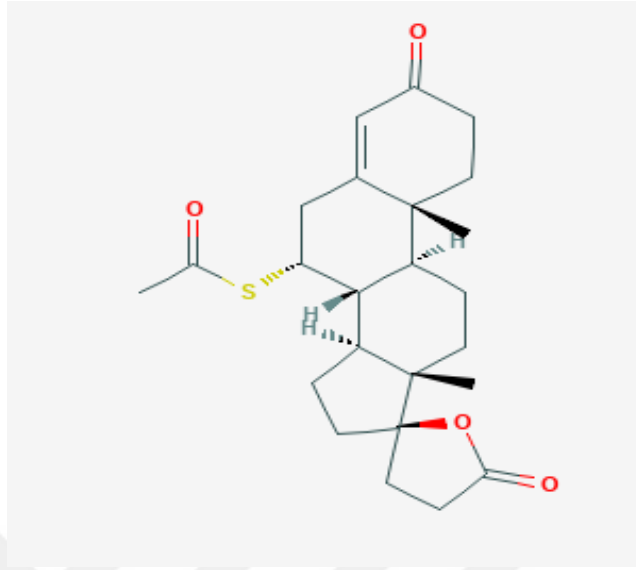


Şekil 4.5. Aldactone isimli ilaç [35].

ARİS firmasına ait olan Aldactone, idrar söktürücü ve diüretikler olarak adlandırılan gruba dahil olup beyaz, bir yüzünde “SEARLE” yazan yuvarlak nane kokulu tablet olup, 16 tablet içeren blister ambalajlarda temin edilmektedir.

Moleküler formülü  $C_{24}H_{32}O_4S$  olan Spironolaktonun kimyasal formu Şekil (4.6)'daki gibidir.





Şekil 4.6. Spironolaktonun 2D molekül diyagramı [36].

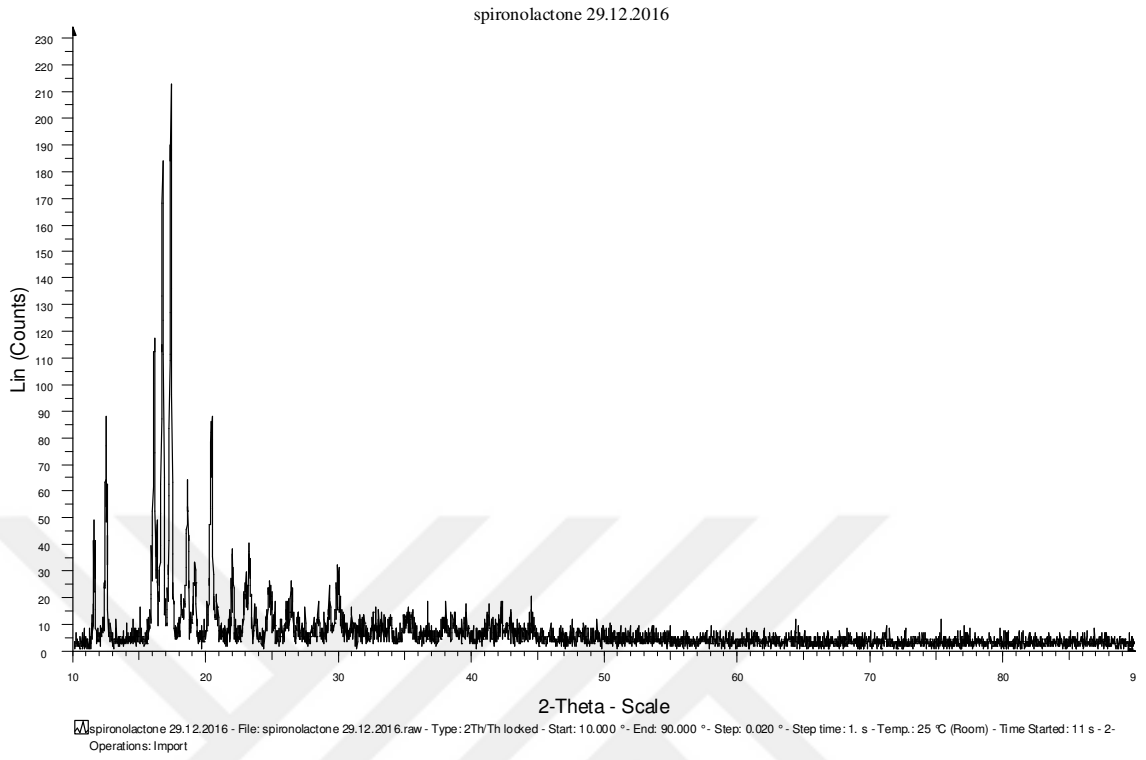
#### 4.5. Spironolaktonun Kristal Yapısının Belirlenmesi

Kristal yapının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen toz kırınım deseni verileri hem geliştirilen bilgisayar programları hem de analitik çözümlerde kullanılarak birim hücre parametreleri ve kristal sistem bulunabilmektedir. Spironolakton için elde ettiğimiz toz kırınım deseninin indislenmesi ve kristal sisteminin belirlenmesi için analitik yöntem ve bilgisayar programları kullanılmış, işlemler sonucunda kristal yapısı tayin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde de bahsedildiği üzere yedi kristal sistem mevcuttur. Analitik yöntemde bu kristal sistemlerin her birinin sahip olduğu karakteristik bağıntılara göre elde ettiğimiz veriler simetrisi en yüksek olan kristal sisteme uydurabilmek için test edilir. Her bir kristal sistemin d düzlemler arası mesafe ve hkl Miller indisleri arasındaki bağıntı kendine hastır. Bu bağıntılar Bragg kanununda kullandığında her kristal sistem için  $\sin\theta$  ve hkl Miller indisleri arasında yeni bağıntılar elde edilir. Deneme yanılma temeline dayanan algoritmalar kullanılarak her bir kristal sistem kübik kristal sistemden başlanarak triklinik kristal sisteme kadar birbiri ardına denir [37]. Belirlenen  $2\theta$  değerleriyle hesaplanan  $2\theta$  değerlerinin uyumuna bakılarak

sistematik olarak indisleme işlemi yapılır ve kristal yapı belirlenir. Ölçüm verisinin saf fazlı ve yeterince doğru olması sağlandığında indislemenin başarı yüzdesi %90'dır [37]. Ancak numunedeki safsızlık ve arka plan katkısı dolayısıyla indislenmeyen pikler olabilmektedir. X-ışını toz kırınım desenini oluşturan unsurlardan arka plan katkısının oluşmasının birçok nedeni olabilir [38]. Bunlar:

- Örneğin içerisinde varsa amorf bileşeninden kaynaklanan saçılmalar,
- Örneğin yaydığı floresans radyasyonundan gelen saçılmalar,
- Örnekteki lokal kusurlardan kaynaklanan uyumsuz saçılmalar,
- Compton saçılmaları,
- Örnek yapıştırıcıları, tutucuları ve örneğin içerisine yerleştirildiği kapiler nedeniyle oluşan saçılmalar,
- Havadan dolayı oluşan saçılmalar,
- Cihaz sayacından kaynaklanan uyumlu olmayan saçılmalar,
- X-ışını tüpünden karakteristik olmayan yayılım,
- Elektronik gürültü,
- Kolimatörlerden meydana gelen saçılmalar [39].



Şekil 4.7. Spironolaktonun toz kırınım deseni.

Tablo 4.1. Spirolakton toz kırınım deseni verileri.

No	$2\theta$	I	I/I <sub>0</sub>
1	11.54	49	23.0
2	12.44	88	41.3
3	16.08	117	54.9
4	16.70	184	86.3
5	17.34	213	100
6	18.08	21	9.8
7	18.52	64	30.0
8	19.08	33	15.4
9	20.42	86	40.3
10	20.74	21	9.8
11	21.92	38	17.8
12	22.98	29	13.6
13	23.22	40	18.7
14	24.78	26	12.2
15	26.88	14	6.5
16	28.44	18	8.4
17	29.88	32	15.0
18	30.00	31	14.5
19	31.86	13	6.1
20	32.78	16	7.5
21	33.90	12	5.6
22	35.42	13	6.1
23	36.70	18	8.4
24	38.68	14	6.5
25	39.56	17	7.9
26	41.34	17	7.9
27	44.50	20	9.3

### 4.5.1. Kübik Test

Simetrisi en yüksek olan sistem kübik sistem olduğu için numunenin kristal yapısının ilk olarak kübik olup olmadığı araştırılır. Birim hücre eksenleri  $a=b=c$  şeklinde olan kübik sistemler için düzlemler arası uzaklıkla hücre kenarı arasındaki bağıntı

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

olarak yazılır. Bragg kanunu

$$2d \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (4.3)$$

olduğundan, her iki tarafın karesi alındığında

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (4.4)$$

ve  $d$  yerine konduğunda

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4.5)$$

denkleme ulaşılır.  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  ifadesi sabit bir sayı olduğundan  $A$  olarak alınır

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4.6)$$

formülü elde edilir.

Numune eğer kübik kristal sisteme sahipse  $h, k, l$  tam sayı değerleri alacağı için  $\sin^2 \theta_{hkl}$  değerleri  $A$ 'nın belirli katları olacaktır. Miller indisleri  $hkl$  her değeri alamaz. Kübik kristal sistem basit, cisim merkezli ve yüzey merkezli olarak üçe ayrılmış ve bu kristal sistemlerde  $hkl$  Miller indisleri için verilebilecek sayılar belirlenmiştir. Tablo (4.2)'de  $hkl$  indislerinin alabileceği sayısal değerler gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Kübik sistemde  $h^2 + k^2 + l^2$  nin alabileceği değerler.

<b>Kübik Kristal Sistem</b>	<b><math>h^2 + k^2 + l^2</math> değerleri</b>
Basit Kübik	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16,17,18,...
Cisim Merkezli Kübik	2,6,8,10,12,14,16,18,...
Yüzey Merkezli Kübik	3,4,8,11,12,16,...
Yasaklı Numaralar	7,15

$h^2 + k^2 + l^2$  hiçbir zaman üç tamsayının karesinin toplamı 7,15,23... değerleri olmayacağından matematiksel olarak bu sayıları alamaz. Ayrıca  $h^2 + k^2 + l^2$  nin cisim merkezli kübik yapı için 1'e eşit olması da imkânsızdır. Çünkü hkl ancak (100), (010) ya da (001) değerlerinden birini aldığı anda sonuç 1 olabilir. Cisim merkezli kübik yapı için, bu yüzeylerden meydana gelen yansımalar yapıcı girişim meydana getirmezler [25].

Spirolakton maddesi için öncelikle  $\sin^2\theta$  değerleri bulunup Tablo (4.2)'deki değerler kullanılarak Tablo (4.3) oluşturuldu. A değerleri tablosu olarak da adlandırabileceğimiz bu tablo incelendiğinde sütunlar arasında ortak bir A değeri bulunmadığından numunenin kübik kristal sisteme sahip olmadığı sonucuna varıldı.

Bilinmeyen parametrelerin arttığı kübik olmayan diğer sistemler için indisleme işlemi daha da zor olacaktır. Kübik sistem yalnızca bir bilinmeyene sahipken diğer kristal sistemler 2 ve daha fazla parametreye sahip olduğundan bazı özel analitik yöntemlerle çözüme gidilecektir.

Tablo 4.3. Spirolakton için kübik test tablosu.

$\theta$	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta / 2$	$\sin^2 \theta / 3$	$\sin^2 \theta / 4$	$\sin^2 \theta / 5$	$\sin^2 \theta / 6$	$\sin^2 \theta / 8$	$\sin^2 \theta / 9$	$\sin^2 \theta / 10$	$\sin^2 \theta / 11$	$\sin^2 \theta / 12$	$\sin^2 \theta / 13$	$\sin^2 \theta / 14$
5,77000	0,10054	0,01011	0,00505	0,00337	0,00253	0,00202	0,00168	0,00126	0,00112	0,00101	0,00092	0,00084	0,00078	0,00072
6,22000	0,10835	0,01174	0,00587	0,00391	0,00293	0,00235	0,00196	0,00147	0,00130	0,00117	0,00107	0,00098	0,00090	0,00084
8,04000	0,13986	0,01956	0,00978	0,00652	0,00489	0,00391	0,00326	0,00245	0,00217	0,00196	0,00178	0,00163	0,00150	0,00140
8,35000	0,14522	0,02109	0,01054	0,00703	0,00527	0,00422	0,00351	0,00264	0,00234	0,00211	0,00192	0,00176	0,00162	0,00151
8,67000	0,15074	0,02272	0,01136	0,00757	0,00568	0,00454	0,00379	0,00284	0,00252	0,00227	0,00207	0,00189	0,00175	0,00162
9,04000	0,15712	0,02469	0,01234	0,00823	0,00617	0,00494	0,00411	0,00309	0,00274	0,00247	0,00224	0,00206	0,00190	0,00176
9,26000	0,16091	0,02589	0,01295	0,00863	0,00647	0,00518	0,00432	0,00324	0,00288	0,00259	0,00235	0,00216	0,00199	0,00185
9,54000	0,16574	0,02747	0,01373	0,00916	0,00687	0,00549	0,00458	0,00343	0,00305	0,00275	0,00250	0,00229	0,00211	0,00196
10,21000	0,17726	0,03142	0,01571	0,01047	0,00785	0,00628	0,00524	0,00393	0,00349	0,00314	0,00286	0,00262	0,00242	0,00224
10,37000	0,18000	0,03240	0,01620	0,01080	0,00810	0,00648	0,00540	0,00405	0,00360	0,00324	0,00295	0,00270	0,00249	0,00231
10,96000	0,19012	0,03615	0,01807	0,01205	0,00904	0,00723	0,00602	0,00452	0,00402	0,00361	0,00329	0,00301	0,00278	0,00258
11,49000	0,19920	0,03968	0,01984	0,01323	0,00992	0,00794	0,00661	0,00496	0,00441	0,00397	0,00361	0,00331	0,00305	0,00283
11,61000	0,20125	0,04050	0,02025	0,01350	0,01013	0,00810	0,00675	0,00506	0,00450	0,00405	0,00368	0,00338	0,00312	0,00289
12,39000	0,21456	0,04604	0,02302	0,01535	0,01151	0,00921	0,00767	0,00575	0,00512	0,00460	0,00419	0,00384	0,00354	0,00329
13,44000	0,23243	0,05402	0,02701	0,01801	0,01351	0,01080	0,00900	0,00675	0,00600	0,00540	0,00491	0,00450	0,00416	0,00386
14,22000	0,24565	0,06034	0,03017	0,02011	0,01509	0,01207	0,01006	0,00754	0,00670	0,00603	0,00549	0,00503	0,00464	0,00431
14,94000	0,25781	0,06646	0,03323	0,02215	0,01662	0,01329	0,01108	0,00831	0,00738	0,00665	0,00604	0,00554	0,00511	0,00475
15,00000	0,25882	0,06699	0,03349	0,02233	0,01675	0,01340	0,01116	0,00837	0,00744	0,00670	0,00609	0,00558	0,00515	0,00478
15,93000	0,27446	0,07533	0,03766	0,02511	0,01883	0,01507	0,01255	0,00942	0,00837	0,00753	0,00685	0,00628	0,00579	0,00538
16,39000	0,28217	0,07962	0,03981	0,02654	0,01991	0,01592	0,01327	0,00995	0,00885	0,00796	0,00724	0,00664	0,00612	0,00569
16,95000	0,29154	0,08499	0,04250	0,02833	0,02125	0,01700	0,01417	0,01062	0,00944	0,00850	0,00773	0,00708	0,00654	0,00607
17,71000	0,30420	0,09254	0,04627	0,03085	0,02313	0,01851	0,01542	0,01157	0,01028	0,00925	0,00841	0,00771	0,00712	0,00661
18,35000	0,31482	0,09911	0,04956	0,03304	0,02478	0,01982	0,01652	0,01239	0,01101	0,00991	0,00901	0,00826	0,00762	0,00708
19,34000	0,33117	0,10968	0,05484	0,03656	0,02742	0,02194	0,01828	0,01371	0,01219	0,01097	0,00997	0,00914	0,00844	0,00783
19,78000	0,33841	0,11452	0,05726	0,03817	0,02863	0,02290	0,01909	0,01432	0,01272	0,01145	0,01041	0,00954	0,00881	0,00818
20,67000	0,35298	0,12460	0,06230	0,04153	0,03115	0,02492	0,02077	0,01557	0,01384	0,01246	0,01133	0,01038	0,00958	0,00890
22,25000	0,37865	0,14337	0,07169	0,04779	0,03584	0,02867	0,02390	0,01792	0,01593	0,01434	0,01303	0,01195	0,01103	0,01024

### 4.5.2. Tetragonal Test

5 simetri düzlemi, 5 simetri eksen ve simetri merkezi olan tetragonal kristal sistemde düzlemler arasındaki uzaklık

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4.7)$$

olarak verilir. Bragg kanununda yerine yazıldığında

$$\lambda n = 2d \sin \theta_{hkl} \quad (4.8)$$

$$\lambda n = 2 \sqrt{\frac{1}{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \sin \theta_{hkl} \quad (4.9)$$

elde edilir. n=1 olarak ifadenin karesi alınır ise

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (4.10)$$

denkleme ulaşılır.

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2+k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} (l^2) \quad (4.11)$$

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = A \quad \frac{\lambda^2}{4c^2} = C \quad (4.12)$$

olarak yazılırsa

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2+k^2) + C(l^2) \quad (4.13)$$

denkleme elde edilir. Bu denklem spironolaktan için elde edilen toz kırınım deseni verilerine uygulanarak sistemin tetragonal olup olmadığı bilgisine ulaşılır.

Spironolaktan numunesinin elde edilen verilerinde h, k ve l'ye tam sayı değeri verildiğinde  $\sin^2 \theta$  nın aldığı değerler kullanılarak A ve C bulunmaya çalışılır. Öncelikle l =0 olduğunda hk0 düzlemi için (4.13) eşitliği



$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) \quad (4.14)$$

halini alır. Eşitlik çeşitli düzlemler için yazılırsa

$$\begin{aligned} q_1 &= \sin^2 \theta_{100} = A & q_5 &= \sin^2 \theta_{220} = 8A \\ q_2 &= \sin^2 \theta_{110} = 2A & q_6 &= \sin^2 \theta_{300} = 9A \\ q_3 &= \sin^2 \theta_{200} = 4A & q_7 &= \sin^2 \theta_{310} = 10A \\ q_4 &= \sin^2 \theta_{210} = 5A & q_8 &= \sin^2 \theta_{320} = 13A \end{aligned} \quad (4.15)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlikler arasında

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{q_3}{q_2} = \frac{q_5}{q_3} = \frac{q_7}{q_4} = 2 \quad (4.16)$$

oranı olduğu görülür. Kübik ve tetragonal sistemler dışında bu orana rastlanılmaz.

Spironolakton için elde edilen toz kırınım deseni verileri kullanılarak  $\sin^2\theta$  değerlerinin birbirlerine oranından oluşan bir tablo hazırlayıp, bu tabloda bir tamsayı bulduğumuzda sistemin tetragonal olduğunu düşünebiliriz. Ancak düzlemi  $hk0$  olarak sınırladığımız için oluşturduğumuz tablolar bize hem tetragonal hem de kübik sistem adına numunemizin düzenli bir kristal yapıya sahip olup olmadığı bilgisinin ipuçlarını verebilmektedir. Numunemizin kristal yapısına ilişkin en net sonucu ancak kristal desenindeki piklerin en azı açıkta kalacak şekilde yapılan indisleme işlemi sonrası öğrenebiliriz.

Spironolakton maddesinin toz kırınım deseni verilerinden elde edilen  $\sin^2\theta$  değerleri ilk sütuna yazılmış, ilk sütun birinci sıradaki  $\sin^2\theta$  değerine bölünmüş ve sonuç 1 numaralı sütuna sırasıyla yazılmıştır. Yine ilk sütun ikinci sıradaki  $\sin^2\theta$  değerine bölünmüş ve 2 numaralı sütuna yazılmış bu işlem tüm sıradaki  $\sin^2\theta$  değerleri için tekrarlanmıştır. Spironolakton için oluşturulan oran Tablo 4.4'te verilmiştir.

Oran tablosunda en küçük  $\sin^2\theta$  değeri olan 0,0101 değeri için en küçük  $hkl$  100 olarak indislendiğinde denklem

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + C(l^2) \quad (4.17)$$

$$\sin^2 \theta_{100} = A(1^2) = 0,0101$$

şeklinde yazılır. Diğer  $\sin^2 \theta_{h00}$  değerlerini de indislemeğe çalışırsak

$$\sin^2 \theta_{200} = 4A = 0,0404 \quad \dots\dots\dots(13. \text{ pik})$$

$$\sin^2 \theta_{120} = 5A = 0,0505 \quad \text{yansıma yok}$$

$$\sin^2 \theta_{300} = 9A = 0,0909 \quad \text{yansıma yok}$$

denklemleriyle hkl için yaptığımız 100 seçimimizde 0,0101 in sadece 4 katındaki değeri indisledebildiğimizi görürüz. Ayrıca tetragonal yapıda 100 ve 010 düzlemleri özdeş olduğundan 010 düzlemi için aynı işlemlerin yapılmasına gerek yoktur.

Seçimimiz doğru olmadığından başka bir düzlem olan 101 düzlemini kabul edip pikleri indislemeğe çalışalım.

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + C(l^2) \quad (4.18)$$

$$\sin^2 \theta_{101} = A(1^2 + 0^2) + C(1^2) = A + C = 0,0101$$

olarak kabul edilir. Bu kabule göre

$$\sin^2 \theta_{202} = 4(A + C) = 0,0404 \quad (13. \text{ Pik})$$

$$\sin^2 \theta_{303} = 9(A + C) = 0,0909 \quad \text{yansıma yok}$$

elde edildiğinde sadece bir pik indislenebildiği için seçim yanlış kabul edilerek başka bir seçime geçilir. 0,0101 değerinin  $\sin^2 \theta_{110}$  a karşılık geldiğini düşünerek

$$\sin^2 \theta_{110} = A(1^2 + 1^2) + C(0^2) = 2A = 0,0101$$

eşitliğini yazalım. Diğer  $\sin^2 \theta_{hk0}$  değerleri için indisleme işlemi yaparsak

$$\sin^2 \theta_{220} = A(2^2 + 2^2) + C(0^2) = 8A = 0,0404 \quad (13. \text{ Pik})$$

$$\sin^2 \theta_{330} = A(3^2 + 3^2) + C(0^2) = 18A = 0,0909 \quad \text{yansıma yok}$$

eşitlikleri ile pikleri indisleyemeyeceğimizi anlarız. Çeşitli denemeler sonucu Spironolakton maddesinin toz kırınım deseni verilerinin tetragonal sisteme göre indisleneemediğini görürüz.

Tablo 4.4. Spirolakton için oran tablosu.

$\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,0101												
0,0117	1,1614											
0,0196	1,9354	1,6664										
0,0211	2,0865	1,7965	1,0780									
0,0227	2,2482	1,9357	1,1616	1,0775								
0,0247	2,4426	2,1031	1,2620	1,1707	1,0864							
0,0259	2,5619	2,2058	1,3237	1,2278	1,1395	1,0488						
0,0275	2,7177	2,3399	1,4042	1,3025	1,2088	1,1126	1,0608					
0,0314	3,1086	2,6766	1,6062	1,4899	1,3827	1,2727	1,2134	1,1439				
0,0324	3,2057	2,7602	1,6563	1,5364	1,4259	1,3124	1,2513	1,1796	1,0312			
0,0361	3,5763	3,0792	1,8478	1,7140	1,5907	1,4642	1,3960	1,3159	1,1505	1,1156		
0,0397	3,9258	3,3802	2,0284	1,8815	1,7462	1,6072	1,5324	1,4445	1,2629	1,2246	1,0977	
0,0405	4,0071	3,4502	2,0704	1,9205	1,7823	1,6405	1,5641	1,4745	1,2890	1,2500	1,1205	1,0207
0,0460	4,5549	3,9218	2,3534	2,1831	2,0260	1,8648	1,7780	1,6760	1,4653	1,4209	1,2736	1,1603
0,0540	5,3448	4,6020	2,7616	2,5617	2,3774	2,1882	2,0863	1,9667	1,7194	1,6673	1,4945	1,3615
0,0603	5,9701	5,1403	3,0846	2,8613	2,6555	2,4442	2,3304	2,1968	1,9205	1,8623	1,6693	1,5207
0,0665	6,5759	5,6619	3,3976	3,1517	2,9249	2,6922	2,5668	2,4197	2,1154	2,0513	1,8387	1,6750
0,0670	6,6276	5,7064	3,4243	3,1764	2,9479	2,7134	2,5870	2,4387	2,1320	2,0674	1,8532	1,6882
0,0753	7,4530	6,4171	3,8508	3,5720	3,3151	3,0513	2,9092	2,7424	2,3975	2,3249	2,0840	1,8985
0,0796	7,8776	6,7827	4,0702	3,7756	3,5040	3,2251	3,0750	2,8987	2,5341	2,4574	2,2027	2,0066
0,0850	8,4091	7,2403	4,3448	4,0303	3,7403	3,4427	3,2824	3,0942	2,7051	2,6231	2,3513	2,1420
0,0925	9,1554	7,8829	4,7304	4,3880	4,0723	3,7483	3,5738	3,3689	2,9452	2,8560	2,5600	2,3321
0,0991	9,8059	8,4430	5,0666	4,6998	4,3617	4,0146	3,8277	3,6082	3,1544	3,0589	2,7419	2,4978
0,1097	10,8511	9,3429	5,6066	5,2007	4,8265	4,4425	4,2356	3,9928	3,4906	3,3849	3,0342	2,7640
0,1145	11,3305	9,7557	5,8542	5,4304	5,0398	4,6387	4,4228	4,1692	3,6449	3,5344	3,1682	2,8862
0,1246	12,3275	10,6141	6,3694	5,9083	5,4832	5,0469	4,8119	4,5361	3,9656	3,8455	3,4470	3,1401
0,1434	14,1852	12,2136	7,3292	6,7986	6,3095	5,8075	5,5371	5,2196	4,5632	4,4249	3,9664	3,6133

Tablo 4.4. Spirolakton için oran tablosu devamı.

$\sin^2\theta$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
0,0101														
0,0117														
0,0196														
0,0211														
0,0227														
0,0247														
0,0259														
0,0275														
0,0314														
0,0324														
0,0361														
0,0397														
0,0405														
0,0460	1,1367													
0,0540	1,3338	1,1734												
0,0603	1,4899	1,3107	1,1170											
0,0665	1,6411	1,4437	1,2303	1,1015										
0,0670	1,6540	1,4550	1,2400	1,1101	1,0079									
0,0753	1,8599	1,6362	1,3944	1,2484	1,1334	1,1245								
0,0796	1,9659	1,7295	1,4739	1,3195	1,1980	1,1886	1,0570							
0,0850	2,0986	1,8462	1,5733	1,4085	1,2788	1,2688	1,1283	1,0675						
0,0925	2,2848	2,0100	1,7129	1,5335	1,3923	1,3814	1,2284	1,1622	1,0888					
0,0991	2,4471	2,1528	1,8347	1,6425	1,4912	1,4796	1,3157	1,2448	1,1661	1,0711				
0,1097	2,7080	2,3823	2,0302	1,8176	1,6501	1,6373	1,4559	1,3775	1,2904	1,1852	1,1066			
0,1145	2,8276	2,4875	2,1199	1,8979	1,7230	1,7096	1,5203	1,4383	1,3474	1,2376	1,1555	1,0442		
0,1246	3,0764	2,7064	2,3064	2,0649	1,8747	1,8600	1,6540	1,5649	1,4660	1,3465	1,2571	1,1361	1,0880	
0,1434	3,5400	3,1143	2,6540	2,3760	2,1572	2,1403	1,9033	1,8007	1,6869	1,5494	1,4466	1,3073	1,2520	1,1507

### 4.5.3. Hekzagonal Test

Düzlemi için 4, doğrultusu için ise 3 indisli sistemin kullanıldığı hekzagonal sistemde düzlemler arası uzaklık d

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.19)$$

olarak belirtilmiştir. Bragg kanununu hatırlayacak olursak

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (4.20)$$

şeklinde idi. Hekzagonal sistemde düzlemler arası mesafeyi Bragg kanununda yerine koyarsak

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.21)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} \quad (4.22)$$

eşitliği elde edilir.

$$\frac{\lambda^2}{3a^2} = A \quad \frac{\lambda^2}{4c^2} = C \quad (4.23)$$

olarak alınır ise

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (4.24)$$

denklemini yazılır. Bu denklemi çeşitli yüzeylerden oluşan yansımalar için kullanırsak

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

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

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

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

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

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

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

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

Eşitlikleri elde edilir ve incelendiğinde  $q_2/q_1 = q_6/q_3 = q_5/q_2 = 3$  olduğu görülür. 3 oranı küçük bir olasılık dışında hekzagonal sistemler hariç diğer kristal sistemlerde meydana gelmez [40]. Spironolakton maddesinin toz kırınım deseni verilerinden oluşturduğumuz oran tablosu Tablo (4.5) incelendiğinde 3 oranının olmadığı tespit edilir ve spironolaktonun hekzagonal sisteme sahip olmadığı sonucuna ulaşılır.

#### 4.5.4. Rombohedral Test

Birim hücre eksenleri  $a=b=c$  şeklinde olan rombohedral kristal sistemde eksenler arasındaki açılar 90 dereceden farklıdır. Bu sistemde düzlemler arası uzaklık

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2 a + 2(hk+kl+hl)(\cos^2 a - \cos a)}{a^2(1-3\cos^2 a + 2\cos^3 a)} \quad (4.25)$$

şeklinde ifade edilir. Rombohedral sistem ile hekzagonal sistem arasındaki bağıntılar Rombohedral sistemin Miller indislerini  $p, q, r$  ile ifade ettiğimizde

$$3p=h-k+l, \quad 3q=h+2k+l, \quad 3r=-2h-k+l \quad (4.26)$$

eşitlikleri yazılır. Rombohedral sistemin birim hücre parametreleri ile hekzagonal sistemin birim hücre parametreleri arasındaki ilişki ise

$$a_R^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{9} \quad \sin \frac{a}{2} = \frac{3}{2} \frac{1}{\left[3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.27)$$

şeklinde ifade edilir. Tüm bu bağıntılarla birlikte rombohedral yapının düzlemler arasındaki mesafe Bragg kanununda yerine konduğunda

$$\sin \theta_{pqr} = \frac{\lambda}{4} \left[ \frac{\cos^2 \frac{a}{2}}{a^2 \sin \frac{a}{2} \sin \frac{3a}{2}} \right] \left\{ (p^2+q^2+r^2) - \left[ \left(1 - \tan^2 \frac{a}{2}\right) (pq+qr+pr) \right] \right\} \quad (4.28)$$

ifadesine ulaşılır. Spironolakton maddesinin rombohedral yapıda olduğunu söylemek için yaptığımız oran tablosuna göre hekzagonal yapıya uygun olması gerekirdi. Ancak tablo incelendiğinde yapıya uygun olmadığından rombohedral sisteme sahip olduğundan da bahsedilemez.

#### 4.5.5. Ortorombik Test

3 simetri eksen, 3 simetri düzlemi ve bir simetri merkezi olan bu sistemde  $a, b$  ve  $c$  eksenleri birbirinden farklı boylarda olup aralarındaki açı 90 derecedir. Ortorombik kristal sistemi için düzlemler arası uzaklık

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.29)$$

şeklinde yazılır. Bu ifade Bragg kanununda yerine konduğunda

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (4.30)$$

eşitliği elde edilir.  $\frac{\lambda^2}{4a^2}=A$ ,  $\frac{\lambda^2}{4b^2}=B$ ,  $\frac{\lambda^2}{4c^2}=C$  olarak yazılırsa

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (4.31)$$

denkleme ulaşılır. Diğer kristal sistemlere göre bu sistemde A,B,C bilinmeyenleri olduğu için işlemler biraz daha zor hale gelmektedir. Ortorombik sistemde Hesse-Lipson metodu kullanılır. Öncelikle elimizde olan  $\sin^2 \theta$  değerleri ile bir fark tablosu oluşturulur. En küçük  $\sin^2 \theta$  değeri sırasıyla diğer  $\sin^2 \theta$  değerlerinden çıkarılır ve değerler birinci sütuna yazılır. İkinci sütun için ise ikinci en küçük  $\sin^2 \theta$  değeri diğer  $\sin^2 \theta$  değerlerinden çıkarılır. İşlem tüm  $\sin^2 \theta$  değerleri için tekrarlanır ve bir fark tablosu oluşturulur. Fark tablosu oluşturulunca farkların ne kadar tekrar ettiğine bakılır.

#### 4.5.5.1. Hesse-Lipson Metodu

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \quad (4.32)$$

ifadesine göre

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{h00} &= Ah^2 \\ \sin^2 \theta_{0k0} &= Bk^2 \\ \sin^2 \theta_{00l} &= Cl^2 \end{aligned} \quad (4.33)$$

eşitlikleri yazılır. Bu eşitlikler kullanılarak

$$\sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} = Ah^2 + Bk^2 \quad (4.34)$$

$$\sin^2 \theta_{hk0} = Ah^2 + Bk^2 \quad (4.35)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemler kullanılarak

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} &= \sin^2 \theta_{h_1 0 0} + \sin^2 \theta_{0 k_1 l_1} \\ \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} &= \sin^2 \theta_{0 k_1 0} + \sin^2 \theta_{h_1 0 l_1} \\ \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} &= \sin^2 \theta_{0 0 l_1} + \sin^2 \theta_{h_1 k_1 0} \end{aligned} \quad (4.36)$$

eşitlikleri yazılabilir. Ayrıca denklemlerden

$$\sin^2 \theta_{h_1 0 0} = \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} - \sin^2 \theta_{0 k_1 l_1}$$

$$\sin^2 \theta_{0 k_1 0} = \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} - \sin^2 \theta_{h_1 0 l_1}$$

$$\sin^2 \theta_{0 0 l_1} = \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} - \sin^2 \theta_{h_1 k_1 0} \quad 4.37$$

ifadelerine ulaşılır. Bu değerler belirlendiğinde A, B, C ve birim hücre parametrelerine ulaşılır. Spironolakton maddesi için hazırlanacak fark tablosunda yukarıdaki denklemler göre  $\sin^2 \theta_{100}$ ,  $\sin^2 \theta_{010}$  ve  $\sin^2 \theta_{001}$  değerleri mutlaka oluşacaktır. Fark tablosu oluşturulduktan sonra farkların ne kadar tekrar ettiğini gösteren bir fark frekans tablosu hazırlanacaktır.



Tablo 4.5. Spirolakton için fark tablosu.

	$\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,0101													
2	0,0117	0,0016												
3	0,0195	0,0094	0,0078											
4	0,0210	0,0109	0,0093	0,0015										
5	0,0227	0,0126	0,0109	0,0031	0,0016									
6	0,0246	0,0145	0,0129	0,0051	0,0035	0,0019								
7	0,0258	0,0157	0,0141	0,0063	0,0048	0,0031	0,0012							
8	0,0274	0,0173	0,0157	0,0079	0,0063	0,0047	0,0027	0,0015						
9	0,0314	0,0213	0,0196	0,0118	0,0103	0,0086	0,0067	0,0055	0,0039					
10	0,0324	0,0222	0,0206	0,0128	0,0113	0,0096	0,0077	0,0065	0,0049	0,0009				
11	0,0361	0,0260	0,0244	0,0165	0,0150	0,0134	0,0114	0,0102	0,0086	0,0047	0,0037			
12	0,0396	0,0295	0,0279	0,0201	0,0185	0,0169	0,0149	0,0137	0,0122	0,0082	0,0072	0,0035		
13	0,0405	0,0303	0,0287	0,0209	0,0194	0,0177	0,0158	0,0146	0,0130	0,0090	0,0081	0,0043	0,0008	
14	0,0460	0,0359	0,0342	0,0264	0,0249	0,0233	0,0213	0,0201	0,0185	0,0146	0,0136	0,0098	0,0063	0,0055
15	0,0540	0,0439	0,0422	0,0344	0,0329	0,0313	0,0293	0,0281	0,0265	0,0226	0,0216	0,0178	0,0143	0,0135
16	0,0603	0,0502	0,0486	0,0407	0,0392	0,0376	0,0356	0,0344	0,0328	0,0289	0,0279	0,0241	0,0206	0,0198
17	0,0664	0,0563	0,0547	0,0469	0,0453	0,0437	0,0417	0,0405	0,0389	0,0350	0,0340	0,0303	0,0267	0,0259
18	0,0669	0,0568	0,0552	0,0474	0,0458	0,0442	0,0422	0,0410	0,0395	0,0355	0,0345	0,0308	0,0273	0,0264
19	0,0753	0,0652	0,0635	0,0557	0,0542	0,0526	0,0506	0,0494	0,0478	0,0439	0,0429	0,0391	0,0356	0,0348
20	0,0796	0,0695	0,0678	0,0600	0,0585	0,0569	0,0549	0,0537	0,0521	0,0482	0,0472	0,0434	0,0399	0,0391
21	0,0849	0,0748	0,0732	0,0654	0,0639	0,0622	0,0603	0,0591	0,0575	0,0535	0,0525	0,0488	0,0453	0,0444
22	0,0925	0,0824	0,0807	0,0729	0,0714	0,0698	0,0678	0,0666	0,0650	0,0611	0,0601	0,0563	0,0528	0,0520
23	0,0991	0,0890	0,0873	0,0795	0,0780	0,0763	0,0744	0,0732	0,0716	0,0676	0,0667	0,0629	0,0594	0,0586
24	0,1096	0,0995	0,0979	0,0901	0,0885	0,0869	0,0849	0,0837	0,0822	0,0782	0,0772	0,0735	0,0699	0,0691
25	0,1145	0,1044	0,1027	0,0949	0,0934	0,0918	0,0898	0,0886	0,0870	0,0831	0,0821	0,0783	0,0748	0,0740
26	0,1245	0,1144	0,1128	0,1050	0,1035	0,1018	0,0999	0,0987	0,0971	0,0931	0,0921	0,0884	0,0849	0,0840
27	0,1433	0,1332	0,1316	0,1238	0,1222	0,1206	0,1186	0,1174	0,1159	0,1119	0,1109	0,1072	0,1036	0,1028

Tablo 4.5. Spirolakton için fark tablosu devamı.

	$\sin^2\theta$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1	0,0101												
2	0,0117												
3	0,0195												
4	0,0210												
5	0,0227												
6	0,0246												
7	0,0258												
8	0,0274												
9	0,0314												
10	0,0324												
11	0,0361												
12	0,0396												
13	0,0405												
14	0,0460												
15	0,0540	0,0079											
16	0,0603	0,0143	0,0063										
17	0,0664	0,0204	0,0124	0,0061									
18	0,0669	0,0209	0,0129	0,0066	0,0005								
19	0,0753	0,0292	0,0213	0,0149	0,0088	0,0083							
20	0,0796	0,0335	0,0256	0,0192	0,0131	0,0126	0,0042						
21	0,0849	0,0389	0,0309	0,0246	0,0185	0,0180	0,0096	0,0053					
22	0,0925	0,0464	0,0385	0,0321	0,0260	0,0255	0,0172	0,0129	0,0075				
23	0,0991	0,0530	0,0450	0,0387	0,0326	0,0321	0,0237	0,0194	0,0141	0,0065			
24	0,1096	0,0636	0,0556	0,0493	0,0432	0,0426	0,0343	0,0300	0,0246	0,0171	0,0105		
25	0,1145	0,0684	0,0605	0,0541	0,0480	0,0475	0,0391	0,0349	0,0295	0,0219	0,0154	0,0048	
26	0,1245	0,0785	0,0705	0,0642	0,0581	0,0576	0,0492	0,0449	0,0396	0,0320	0,0254	0,0149	0,0100
27	0,1433	0,0973	0,0893	0,0830	0,0769	0,0763	0,0680	0,0637	0,0583	0,0508	0,0442	0,0336	0,0288

Tablo 4.6. Spironolakton için fark frekans tablosu.

$\sin^2\theta$ Farkları	Frekans
0,0129±0,0004	13
0,0134±0,0004	13
0,0141±0,0004	13
0,0094±0,0004	11
0,0078±0,0004	10
0,0048±0,0004	10
0,0053±0,0004	9
0,0016±0,0004	8

Öncelikli olarak seçeceğimiz  $\sin^2 \theta_{100}$  değeri gözlemlediğimiz  $\sin^2 \theta_{hkl}$  değerlerinin en küçüğünden yani tablomuzun ilk  $\sin^2 \theta$  değerinden büyük olmamalıdır. Frekans tablosunda frekanslar birbirine çok yakın olduğundan ve çeşitli denemeler sonucu pikler indislenemediğinden en küçük  $\sin^2 \theta$  değeri olan 0,0016' nın  $\sin^2 \theta_{100}$  olduğu kabul edilir.

$$\sin^2 \theta_{100} = Ah^2 = A = 0,0016$$

$$0,0016 + 0,0048 = 0,0064$$

$$0,0048 + 0,0053 = 0,0101 \text{ (1.pik 0,0101)}$$

$$0,0048 + 0,0053 + 0,0015 = 0,0116 \text{ (2.pike yakın 0,0117)}$$

olduğundan  $A=0,0016$ ,  $B=0,0048$  ve  $C=0,0053$  olarak kabul edip pikleri indislemeye çalışalım.

$$\sin^2 \theta_{011} = B + C = 0,0101 \text{ (1.pik 0,0101)}$$

$$\sin^2 \theta_{111} = A + B + C = 0,0116 \text{ (2.pike yakın 0,0117)}$$

$$\sin^2 \theta_{020} = 4B = 0,0192 \text{ (3.pike yakın 0,0195)}$$

$$\sin^2 \theta_{002} = 4C = 0,0212 \text{ (4. pike yakın 0,0210)}$$

$$\sin^2 \theta_{102} = A + 4C = 0,0228 \text{ (5. Pike yakın 0,0227)}$$

$$\sin^2 \theta_{021} = 4B + C = 0,0245 \text{ (6. pike yakın 0,02469)}$$

$$\sin^2 \theta_{220} = 4A + 4B = 0,0256 \text{ (7. pike yakın 0,0258)}$$

$$\sin^2 \theta_{112} = A + B + 4C = 0,0276 \text{ (8. pike yakın 0,0274)}$$

$$\sin^2 \theta_{221} = 4A + 4B + C = 0,0309 \text{ (9. pike yakın 0,0314)}$$

$$\sin^2 \theta_{212} = 4A + B + 4C = 0,0324 \text{ (10. pik 0,0324)}$$

$$\sin^2 \theta_{302} = 9A + 4C = 0,0356 \text{ (11. pike yakın 0,0361)}$$

$$\sin^2 \theta_{500} = 25A = 0,0400 \text{ (12. pike yakın 0,0396)}$$

$$\sin^2 \theta_{022} = 4B + 4C = 0,0404 \text{ (13. pike yakın 0,0405)}$$

$$\sin^2 \theta_{222} = 4A + 4B + 4C = 0,0468 \text{ (14. pike yakın 0,0460)}$$

$$\sin^2 \theta_{113} = A + B + 9C = 0,0541 \text{ (15. pike yakın 0,0540)}$$

$$\sin^2 \theta_{502} = 25A + 4C = 0,0612 \text{ (16. pike yakın 0,0603)}$$

$$\sin^2 \theta_{132} = A + 9B + 4C = 0,066 \text{ (17. pike yakın 0,0664)}$$

$$\sin^2 \theta_{313} = 9A + B + 9C = 0,0669 \text{ (18. pik 0,0669)}$$

19. pik indislenemedi.

$$\sin^2 \theta_{332} = 9A + 9B + 4C = 0,0788 \text{ (20. pike yakın 0,0796)}$$

$$\sin^2 \theta_{004} = 16C = 0,0848 \text{ (21. pike yakın 0,0849)}$$

$$\sin^2 \theta_{133} = A + 9B + 9C = 0,0925 \text{ (22. pik 0,0925)}$$

$$\sin^2 \theta_{304} = 9A + 16C = 0,0992 \text{ (23. pike yakın 0,0991)}$$

$$\sin^2 \theta_{404} = 16A + 16C = 0,1104 \text{ (24. pike yakın 0,1096)}$$

$$\sin^2 \theta_{414} = 16A + B + 16C = 0,1152 \text{ (25. pike yakın 0,1145)}$$

$$\sin^2\theta_{043}=16B+9C=0,1245 \text{ (26. pik } 0,1245)$$

$$\sin^2\theta_{334}=9A+9B+16C=0,1424 \text{ (27. pike yakın } 0,1433)$$

Yapılan seçimler neticesinde yalnızca 1 pik hariç diğer tüm pikleri indisleyebildiğimiz için Spironolakton maddesinin kristal yapısının ortorombik olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca seçimlerimizi toz kırınım deseninden elde ettiğimiz verilerin daha geniş bir tablosu üzerinde de denediğimizde yüksek oranda pikleri indisleyebildiğimiz görüldü. Yaptığımız kabullere göre birim hücre parametrelerini bulacak olursak

$$A=\frac{\lambda^2}{4a^2} \text{ ve } A=0,0016$$

$$a=\sqrt{\frac{\lambda^2}{4A}} \text{ ve } \lambda=1,5406 \text{ \AA} \text{ değerini yerine koyarsak}$$

$a=19,2575 \text{ \AA}$  olur. Aynı şekilde b ve c parametreleri için işlem yaptığımızda

$$b=\sqrt{\frac{\lambda^2}{4B}} \text{ ve } c=\sqrt{\frac{\lambda^2}{4C}} \text{ denklemlerini kullanırsak}$$

$b=11,1183 \text{ \AA}$  ve  $c=10,5808 \text{ \AA}$  değerlerine ulaşırız.

Spironolakton maddesinin literatürde 2 polimorf ve 5 solvat bilgisi bulunmaktadır ancak raporlanan 4 kristal yapısı vardır [41]. 1991 yılında yayınlanan makaledeki değerleriyle karşılaştırdığımızda bulduğumuz değerlerin Form 2 parametreleriyle uyumlu olduğunu görürüz [42]. Ancak parametrelerin sıralaması farklıdır. Elde ettiğimiz verileri literatüre göre sıralarsak  $a=10,5808 \text{ \AA}$ ,  $b=19,2575 \text{ \AA}$ ,  $c=11,1183 \text{ \AA}$  değerlerine ulaşırız.

Tablo 4.7. Spirolaktonun farklı formlardaki kristalografik verileri [42].

Parameter	Form 1	Form 2	Form 3	Form 4	Form 5
Morphology	Needle-like	Prism	Trigonal Prism	Needle-like	Needle-like
Symmetry	Orthor.	Orthor.	Monoc.	Orthor.	Orthor.
a, Å	9,979	10,584	11,857	10,14	10,15
b, Å	35,573	18,996	19,655	36,21	36,22
c, Å	6,225	11,005	11,346	6,28	6,29
$\beta$ °	-	-	118,13	-	-
Space group	P2,2,2	P2,2,2	P2	P2,2,2	P2,2,2
Z	4	4	2	4	4
V, Å <sup>3</sup>	2209,8	2212,6	2318,7	2306	2315

#### 4.5.6. Monoklinik Test

Birbirine dik ve farklı boyda (a ve b) ve bunlarla 90° den daha büyük açı yapan ve daha uzun bir eksenden (c) oluşan bu sistemde düzlemler arasındaki uzaklık

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl}{ac} \cos\beta + \frac{k^2}{b^2}}} \quad (4.38)$$

eşitliği ile ifade edilir. Denklem Bragg kanununda yerine konduğunda

$$\sin^2\theta_{hkl} = q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 - Dhl \quad (4.39)$$

elde edilir. Bu eşitlikte,

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \sin^2\beta} \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \sin^2\beta} \quad D = \frac{\lambda^2 \cos^2\beta}{2ac \sin^2\beta} \quad (4.40)$$

olarak yazılmıştır. (4.39) eşitliğinde hkl indislerinin yerine  $h\bar{k}l$  indisi kullanılır ise

$$\sin^2\theta_{hkl} = q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl \quad (4.41)$$

eşitliği sağlanır. (4.39) ve (4.41) ifadeleri birbirinden çıkarılırsa

$$q_{hkl} - q_{hkl} = 2Dhl \quad (4.42)$$

sonucuna ulaşılır. Bu sonuç bize  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerlerinin arasındaki farkların D değerinin katları şeklinde olacağını gösterir. Bir numunenin kristal yapısının monoklinik olup olmadığını anlaşılması için öncelikle kırınım deseninden elde edilen  $\sin^2\theta_{hkl}$  değerlerinin farklarının arasında belli bir oranın mevcudiyeti araştırılmalıdır. Biz numunemizin kırınım deseni verilerini kullanarak uyguladığımız analitik yöntem sonucu ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu öğrendiğimiz için monoklinik ve aşağıda açıklanan triklinik testi uygulamaya ihtiyacımız yoktur.

#### 4.5.7. Triklinik Test

Kristal sistemler arasında simetrisi en düşük olan yapı triklinik yapıdır. Triklinik sistemde birim hücre eksen uzunlukları ve bu eksenler arasındaki açılar birbirinden aynı zamanda 90 dereceden farklı olduğu için altı bilinmeyen mevcuttur. Tek simetri unsuru simetri merkezidir. Toz kırınım deseninden altı bilinmeyeni tespit etmenin neredeyse imkânsız olduğu bu sistemde düzlemler arası uzaklık

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (4.43)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde V birim hücrenin hacmi olmak üzere

$$\begin{aligned} S_{11} &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha & S_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ S_{22} &= a^2 c^2 \sin^2 \beta & S_{23} &= a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ S_{33} &= a^2 b^2 \sin^2 \gamma & S_{13} &= ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (4.45)$$

denklemleri mevcuttur[43].

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ

#### 5.1. Sonuç

Bu tezde, bir diüretik ilaç olan Aldactone'un etken maddesi olan Spironolaktonun kristal yapısı araştırılmıştır. X-ışını toz kırınım yöntemi ile toz kırınım deseni elde edilmiş ve bu veriler yardımıyla toz kırınım desenindeki pikler indislenmeye çalışılmıştır. Simetrisi en yüksek olan sistemden en düşük olana doğru yapılan analitik hesaplamalar sonucu Spironolakton maddesinin toz kırınım desenindeki piklerin indislenebildiği tek sistemin ortorombik sistem olduğu görülmüştür. Ortorombik testte yapılan deneme yanımlar sonucunda tüm pikler indislenerek hkl Miller indisleri tespit edilmiş, yalnızca  $2\theta = 31,86^\circ$  konumunda gözlenmiş olan 19. pik indislenememiştir. Bu durumun safsızlıktan kaynaklanmış olacağı düşünülebilir. Kristal yapının birim hücre parametreleri  $a=19,2575 \text{ \AA}$ ,  $b=11,1183 \text{ \AA}$  ve  $c=10,5808 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Spironolakton için yapılan literatür taramasında Spironolaktonun tek kristallerinden yapı çözümü yapıldığı ancak toz kırınım deseninden analitik hesaplama ile birim hücre parametrelerinin elde edilmediği tespit edilmiştir. Bir malzeme için her zaman tek kristal elde etmek mümkün olmayabilir. Bu bakımdan yapılan çalışma toz kırınım desenini elde etmenin daha pratik olması ve hiçbir bilgisayar programına ihtiyaç duyulmadan az veri ile kristal yapının tespit edilebilirliğini göstermesi açısından önemlidir.

Yapılan literatür çalışması Spironolaktonun tek bir kristal yapıda kristallenmediğini, farklı formlarda bulunabileceğini göstermiştir. Analitik hesaplama sonucunda bulunan veriler Tablo (4.6)'da verilmiş olan formlardan form 2 ile yakın değerlerdedir. Form 2 için literatürde bulunan değerler  $a=10,584 \text{ \AA}$ ,  $b=18,996 \text{ \AA}$  ve  $c=11,005 \text{ \AA}$  tur. Burada a, b, c birim hücre parametrelerinin sırasının farklı olması bir önem arz etmemektedir.



## KAYNAKÇA

1. Güvenç, A., 2017. Bazı Üriner Sistem Taşlarının X-Işını Toz Kırınımı Yöntemi İle Nitel Analizi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, s.3-4.
2. Riesz PB, 1995. The Life of Wilhelm Conrad Roentgen. American Journal of Roentgenology, 165(6):1533-1537.
3. Murphy WA, 1990. Introduction To The History of Musculoskeletal Radiology. Radiographics, 10(5):915-943.
4. <https://www.britannica.com/science/electromagnetic-spectrum/media/183297/106806>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
5. Cullity, B.D., Çeviren: Sürmeli, A., 1986. X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul.
6. <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/xrdtube.jpg>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
7. <https://slideplayer.biz.tr/slide/15305813/>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
8. <https://www.slideshare.net/7878131049/x-rays-rai-university-ppt>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
9. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19124/mod\\_resource/content/0/6-X%20I%C5%9EINLARI.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19124/mod_resource/content/0/6-X%20I%C5%9EINLARI.pdf), (Erişim tarihi: Nisan 2019)
10. Zeren, M. A.,1998. Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi, İstanbul.
11. Çakmak, B., 2010.X-Işını Toz Kırınımı İle Kristal Yapıların İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
12. [https://engineering.case.edu/centers/scsam/sites/engineering.case.edu.centers.scsam/files/images/xrdfinal\\_1.pdf](https://engineering.case.edu/centers/scsam/sites/engineering.case.edu.centers.scsam/files/images/xrdfinal_1.pdf), (Erişim tarihi: Nisan 2019)
13. Durlu, T.N., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş, Ankara Üniversitesi Yayını, Ankara, s.4-5.
14. <https://slideplayer.biz.tr/slide/9136384/>, (Erişim tarihi: Mayıs 2019)
15. Kittel, C., Çeviren: Karaoğlu B.,1996.Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Kitapevi Yayını, İstanbul.

16. Koç, H., 2010.  $Sb_2S_3$  ve  $SbI_3$  Kristallerinin Enerji Band Yapısı Ve Optik Özellikleri :Ab İnitio (Temel Prensip) Hesaplamaları, Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, Adana, s.6.
17. <https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/kristal-yapilarda-yon-ve-duzlemler/>, (Erişim tarihi: Mayıs 2019)
18. Turgut, K., 2014. L21 Yapısındaki Heusler Tipi  $Ni_2XGa$  ( $X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V$  ve  $Zn$ ) Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Fonon Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi, Ahi Evran Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir, s.8-11.
19. <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/> , (Erişim tarihi: Şubat 2019)
20. Hook, J.R., Hall , H.E., Çeviren: Köksal F.,2006.Katıhal Fiziği, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
21. Bransden, B.H., Joachain C.J., Çevirenler: Köksal F., Gümüş H.,1999. Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, Ankara.
22. [http://ne.phys.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld1\\_E/Part3\\_E/P37\\_E/Compton\\_effect\\_E.htm](http://ne.phys.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld1_E/Part3_E/P37_E/Compton_effect_E.htm), (Erişim tarihi: Nisan 2019)
23. [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19126/mod\\_resource/content/0/8-YAPI%20FAKT%C3%96R%C3%9CNE%20ETK%C4%B0%20EDEN%20ETMENLER.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19126/mod_resource/content/0/8-YAPI%20FAKT%C3%96R%C3%9CNE%20ETK%C4%B0%20EDEN%20ETMENLER.pdf) ,(Erişim tarihi: Şubat 2019)
24. Turton, R., 2000.The Physics of Solids, Oxford University Press, New York.
25. Kabak, M.,2004.X-Işınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
26. Gündoğdu, G., 2018. Antikanser Aktiviteye Sahip Kondanse Triazol Türevlerinin Kristal Yapılarının X-Işını Toz Kırınımı Yöntemiyle Belirlenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, s.13.
27. Das,R., Ali, M.E., Hamid, S. B. A., 2004. Current applications of X-ray powder diffraction-A review, Reviews on Advanced Materials Science, 38:95-109.
28. Aslaner,M.,1995. Mineroloji-1 (Kristalografi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
29. Sağıroğlu G.,1984.Kristallografi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
30. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
31. <http://taum.erciyes.edu.tr/xrdn.html>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)

32. Akdemir, Hatice Kübra., 2014. X-Işınları Toz Kırınımı ile Azitromisin'in Kristal Yapısının Araştırılması, Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, s.43.
33. David, W. I.F., Shankland, K., McCusker, L. B., Baerlocher,2002. Structure Determination from Powder Diffraction Data, Oxford University Press,1.
34. Aris İlaç Firması, Aldactone 100 mg Prospektüsü.
35. <https://www.ilactr.com/ilac/aldactone-100-mg.html>, (Erişim tarihi: Şubat 2019)
36. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Spironolactone>, (Erişim tarihi: Şubat 2019)
37. Stahl, K., 2008. Powder Diffraction and The Rietveld Method, Department of Chemistry, Technical University of Denmark.
38. Dinnebier, R. E.,2013.Kristallstrukturbestimmung Molekularer Substanzen aus Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern.
39. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/chapter.htm>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
40. Phill,D.,1960. X Ray Powder Photography In Inorganic Chemistry,Worths Scientific Publications, Londra.p.93-97.
41. <http://www.icdd.com/assets/ppxrd/presentations/15/P19-Fabio-Furlan-Ferreira.pdf>, (Erişim tarihi: Nisan 2019)
42. V. Agafonov, B. Legendre, N. Rodier, 1991. Acta Crystallogr, Struct. Commun., Sect.C.
43. Kumar, V.,1992. Basic Pathology, Saunders Company, A. Division of Harcourt Brace&Comp., London.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Nihal GÜNER  
**Uyruğu:** Türkiye (T.C)  
**Doğum Tarihi ve Yeri:** 21.09.1984 - Kahramanmaraş  
**Medeni Durum:** Bekar  
**e-mail:** nihalguner25@gmail.com  
**Yazışma Adresi:** Havzan Mah. Santral Cad. Altınbaşak Konakları 4E/20  
 Meram/KONYA

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü	2007-2008
Lisans	Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü	2003-2007
Lise	Karatay Süleyman Demirel Milli Piyango Anadolu Lisesi, Konya	1999-2003

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2011-Halen	Garanti Bankası	Ki Miy
2008-2010	Başarakavak İlk Öğretim Okulu	Sınıf Öğretmeni

### YABANCI DİL

İngilizce