

65658

**X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE  
C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N ' NİN KRİSTAL YAPISININ ARAŞTIRILMASI**

**Tezi Hazırlayan**

**Sait YILMAZ**

**Tez Yöneticisi**

**Yrd. Doç. Dr. Ayhan GÜLDESTE**

**Erciyes Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü ' ne  
Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Sunulmuştur**

**EKİM 1997<sup>e</sup>. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
KAYSERİ DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

26.10.1997

Başkan : Mehmet AKKURT

Üye : Yılmaz DAĞDEMİR

Üye : Ayhan GÜLDESTE

*Mehmet Akkurt*

*Y. Dağdemir*

*Ayhan Güldeste*

ONAY :

Yukarıda imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

30.10.1997

Prof. Dr. Latif FLÇİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## ÖZGEÇMİŞ

Kırşehir iline bağlı Mucur ilçesinde 1968 yılında doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı ilçede Cumhuriyet İlkokulu, Mucur Hürriyet Ortaokulu ve Mucur Lisesinde tamamladı. 1992 bahar yarıyılında Atatürk üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Halen Kocasinan İşitme Engelliler Çok Programlı Lisesinde fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Ekim 1994 yılından beri Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrencisidir.

## TEŞEKKÜR

Bana bu tez konusunu veren, çalışmalarım sırasında yapıcı, sıcak ve güler yüzlü yaklaşımlarıyla, benden her konuda ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çok saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayhan GÜLDESTE 'ye en içten şükran ve minnetlerimi sunarım. Yine çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet AKKURT 'a, Sayın Arş. Gör. Kazım KEŞLİOĞLU 'na ve çalışılan kristali sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Makbule TEZCAN 'a teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Aynı zamanda bu tezi yapabilecek bilgi birikimine sahip olmamda emeği geçen bütün hocalarıma da en içten şükranlarımı sunarım.

## ÖZET

### X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE $C_{20}H_{19}O_7N$ ' NİN KRİSTAL YAPISININ ARAŞTIRILMASI

✓ bileşiğin adı  
böyle mi?

Bu çalışmada kristal yapısı incelenen Dimetoksi Dibenzoin ↔ Asetikasit - N - Karboksimetil ↔ Amit ( $C_{20}H_{19}O_7N$ ) bileşiği etanol ile çözülüp oda sıcaklığında yeniden kristallendirildi. Tek kristal çalışması için uygun büyüklük ve düzgün geometriye sahip olan tek kristaller polarizasyon mikroskobu ile seçilerek Buerger Presesyon ve Weissenberg kameralarında sıfıncı ve üst tabaka filmleri çekildi. Elde edilen difraksiyon filmlerinden kristal sisteminin ortorombik ve yansıma şartlarının  $(h00)$ :  $h=2n$ ,  $(0k0)$ :  $k=2n$ ,  $(00l)$ :  $l=2n$ ,  $(0kl)$ :  $k+l=2n$ ,  $(h0l)$ :  $h+l=2n$ ,  $(hk0)$ :  $h,k=2n$ ,  $(hkl)$ :  $h+k+l=2n$ , olduğu tesbit edildi.

Kristal verileri :  $C_{20}H_{19}O_7N$ ,  $M_r=385,379$  akb, ortorombik,  $a=22,511$  (3) Å,  $b=23,065$  (1) Å,  $c=18,104$  (1) Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=9399,89$  Å<sup>3</sup>,  $Z=16$ ,  $d=1,09$  gr/cm<sup>3</sup>,  $\lambda(Cu_{K\alpha})=1,54182$  Å,  $Imma$  (No:74),  $\mu(Cu)=7,089$  cm<sup>-1</sup>,  $t=2,82$  mm,  $F(000)=3232$ ,  $T=293$  °K ' dir.

Kristalin Weissenberg kamerasında, Weissenberg ve Döner Kristal metodu ile sıfıncı ve üst tabaka filmleri çekildi. Bu filmlerden bulunan yansıma şartları ve birim hücre parametrelerinin Buerger Presesyon metodu ile bulunanlarla aynı olduğu görüldü.

Buerger kamerasında  $[100]$ ,  $[010]$  ve  $[001]$  doğrultularında Geçirme Laue Metodu kullanılarak çekilen filmlerden Laue sınıfının  $mmm$ , özel Laue simetrilerinde  $[100]$ ,  $[010]$  ve  $[001]$  doğrultularının hepsinde  $2mm$  olduğu tesbit edildi.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF $C_{20}H_{19}O_7N$ BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

↓  
Laua standard  
bi-  
igarditi.

In this study we have investigated the crystal structure of “ Dimethoxy Dibenzoine ↔ Aceticacide — Nitrogen — Carboxymethyl ↔ Amide ( $C_{20}H_{19}O_7N$ ). The substance was solved with ethanol and crystalized in room temperature. Single crystals which have suitable size and smooth surfaces was chosen with an optical polarization microscope. The zeroth and upper layer diagrams were obtained by Buerger and Weissenberg cameras. The crystal system was determined to be orthorombic from the diffraction films. The reflection conditions were obtained as (h00):  $h=2n$ , (0k0):  $k=2n$ , (00 $l$ ):  $l=2n$ , (0k $l$ ):  $k+l=2n$ , (h0 $l$ ):  $h+l=2n$ , (hk0):  $h,k=2n$ , (hk $l$ ):  $h+k+l=2n$ .

The datums of crystal :  $C_{20}H_{19}O_7N$ ,  $M_r=385,379$  amu, orthorombic,  $a=22,511$  (3) Å,  $b=23,065$  (1) Å,  $c=18,104$  (1) Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=9399,89$  Å<sup>3</sup>,  $Z=16$ ,  $d=1,09$  gr/cm<sup>3</sup>,  $\lambda(Cu_{K\alpha})=1,54182$  Å, Imma (No:74),  $\mu(Cu)=7,089$  cm<sup>-1</sup>,  $t=2,82$  mm,  $F(000)=3232$ ,  $T=293$  °K.

The zeroth and upper layer films of the crystal were also obtained by using Weissenberg and Rotating Crystal methods in Weissenberg camera. We found out that reflection conditions and unit cell parametries are same in both Buerger and Weissenberg methods.

It was obtained from the films taken with transmitted Laue method, that the Laue group is mmm and the special Laue symetries are 2mm for all [100], [010], [001] orientations.

**İÇİNDEKİLER**

Sayfa No

Özgeçmiş	iii
Teşekkür	iv
Özet	v
Abstract	vi
İçindekiler	vii
Şekillerin Listesi	ix
Tabloların Listesi	xii

**BÖLÜM I. GİRİŞ****BÖLÜM II. X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ**

2.1. Giriş	3
2.2. X-Işınlarının Özellikleri Ve Maddeyle Etkileşmeleri	4
2.2.1. Maddeyle Karşılaştıklarında Meydana Gelen Olaylar	4
2.2.2. X-Işını Soğuran Madde de Meydana Gelebilecek Değişimler	4
2.2.3. X-Işınlarının Maddeyle Etkileşmeleri Sonucunda Yayınlanan Radyasyon Tipleri	5
2.2.3.1. Parçacık Olanlar	5
2.2.3.2. Elektromanyetik Dalga Olanlar	5
2.2.4. X-Işınlarının Parçacık Özelliği Gösterdiği Olaylar	5
2.3. X-Işınlarının Kullanım Alanları	5
2.4. Elektromanyetik Spektrumda X-Işınlarının Yeri	6
2.5. X-Işınlarının Elde Edilmesi	7
2.6. Sürekli Spektrum	9
2.7. Karakteristik Spektrum	11
2.8. X-Işınlarının Soğurulması	14
2.9. Soğurma Kenarları	16
2.10. X-Işınlarının Süzülmesi Ve Süzgeçler	17
2.11. X-Işınlarının Tesbit Edilmesi	19
2.11.1. Floresan Levhalar	19

2.11.2. Fotoğraf Filmleri	19
2.12. X-Işını Sayaçları	19

### BÖLÜM III. KRİSTAL YAPI

3.1. Giriş	22
3.2. Kristal Örgüde Doğrultu Ve Düzlemler	25
3.3. Ters Örgü Ve Bragg Kanunu	26
3.4. X-Işınlarnın Elektronlar Tarafından Saçılması	30
3.5. X-Işınlarnın Bir Atom Tarafından Saçılması	33
3.6. X-Işınlarnın Birim Hücre Tarafından Saçılması	34

### BÖLÜM IV. TEK KRİSTAL KIRINIM ÇALIŞMALARI

4.1. Giriş	38
4.2. Buerger Presesyon Yöntemi İle İnceleme	39
4.3. Döner Kristal Metodu İle İnceleme	45
4.4. Weissenberg Metodu İle İnceleme	49
4.5. Geçirme Laue Metodu İle İnceleme	54
4.6. Tek Kristal Çalışmalarının Değerlendirilmesi	56
4.6.1. Bileşimin Molekül Ağırlığı	56
4.6.2. Kristalin Birim Hücredeki Molekül Sayısı	57
4.6.3. Kristalin Lineer Absorbsiyon Katsayısı	57
4.6.4. Optimum Kristal Kalınlığı	58
4.6.5. Kristalin Uzay Grubu	59

BÖLÜM V. SONUÇ VE TARTIŞMA	62
----------------------------	----

KAYNAKLAR	64
-----------	----



Şekil 2.1.	Elektromanyetik Spektrum	7
Şekil 2.2.	X-Işını Tüpünün Şematik Gösterimi	8
Şekil 2.3.	X-Işınları Tüpünün Bağlantıları	9
Şekil 2.4.	Sürekli Spektrumda Şiddet- Dalga Boyu İlişkisi	10
Şekil 2.5.	Molibden Hedef İçin Karakteristik Ve Sürekli Spektrum	12
Şekil 2.6.	Karakteristik X-Işınları Frekansının Atom Numarası İle Değişimi	13
Şekil 2.7.	$K_{\alpha_1}$ ve $K_{\alpha_2}$ Işınları Yayınlanırken Atomdaki Elektron Geçişleri	14
Şekil 2.8.	X-Işınlarının Soğurulması	15
Şekil 2.9.	Lineer Soğurma Katsayısının X-Işınının Dalga Boyu İle Değişimi	16
Şekil 2.10.	Bakır Radyasyonu Spekturumunun Bir Nikel Süzgeçten (a) Geçmeden Önceki , (b) Geçtikten Sonraki Durumu	18
Şekil 2.11.	Orantılı Ve Geiger Sayaçlarına Ait Temel Devre Bağlantıları	20
Şekil 3.1.	Bir Birim Hücrede Eksenler Ve Açılar	23
Şekil 3.2.	Birim Hücre Çeşitleri Ve 14 Bravais Örgüsü	24
Şekil 3.3.	Kübik Kristallerde Yüksek Simetriye Sahip Bazı Düzlemler	26
Şekil 3.4.	Kristal Düzlemlerinden X-Işınlarının Kırınımı	27
Şekil 3.5.	[001] Zonuna Ait Düzlemler	28
Şekil 3.6.	X-Işınlarının Elektronlar Tarafından Saçılması	31
Şekil 3.7.	Atomik Saçma Faktörünün ( $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ) İle Değişimi	33
Şekil 3.8.	Atom Konumlarının Kırınım Işınlarının Faz Farkına Etkisi	35
Şekil 4.1.	Buerger Presesyon Metodunun Geometrisi	40
Şekil 4.2.	(hk0) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA, $CuK\alpha$ , Ni Filtre, $\mu=20^\circ$ , $r_s=15$ mm, $s=41,21$ mm, Işınlama Süresi 15 Saat	41
Şekil 4.3.	(h0 $\ell$ ) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA, $CuK\alpha$ , Ni Filtre, $\mu=20^\circ$ , $r_s=15$ mm, $s=41,21$ mm, Işınlama Süresi 10 Saat	41
Şekil 4.4.	(0k $\ell$ ) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA, $CuK\alpha$ , Ni Filtre, $\mu=20^\circ$ , $r_s=15$ mm, $s=41,21$ mm, Işınlama Süresi 8 Saat	42

Şekil 4.5.	(hk1) Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA, CuK $\alpha$ , Ni filtre, $\mu=20^{\circ}$ , $r_s=20$ mm, $s=32,12$ mm, $Fd^*=5,45$ mm, Işınlama Süresi 12 Saat	44
Şekil 4.6.	(h1 $\ell$ ) Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA, CuK $\alpha$ , Ni Filtre, $\mu=20^{\circ}$ , $r_s=20$ mm, $s=34,92$ mm, $Fd^*=4,32$ mm, Işınlama Süresi 10 Saat	45
Şekil 4.7.	(1k $\ell$ ) Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA, CuK $\alpha$ , Ni filtre, $\mu=20^{\circ}$ , $r_s=20$ mm, $s=34,92$ mm, $Fd^*=4,32$ mm, Işınlama Süresi 15 Saat	45
Şekil 4.8.	Döner Kristal Metodunda Ters Örgü Tabakalarının Filme Kaydedilişi	46
Şekil 4.9.	Döner Kristal Metodu Geometrisi	47
Şekil 4.10.	b* Ekseninden Takılı Döner Kristal Filmi. Os. $\pm 40^{\circ}$ , 20 mA, 40 kV, CuK $\alpha$ , Filtresiz, Işınlama Süresi 10 Saat	48
Şekil 4.11.	c* Ekseninden Takılı Döner Kristal Filmi. Os. $\pm 40^{\circ}$ , 20 mA, 40 kV, CuK $\alpha$ , Işınlama Süresi 15 Saat	49
Şekil 4.12.	Normal Demet Weissenberg Metodu İle Bragg Yansımalarının Tespiti	50
Şekil 4.13.	(hk0) Normal Demet Weissenberg Filmi. 40 kV, 20 mA, Os. $\pm 110^{\circ}$ , CuK $\alpha$ , Işınlama Süresi 13 Saat	51
Şekil 4.14.	Eş-Eğim Weissenberg Metodu ile Bragg Yansımasının Tespiti	52
Şekil 4.15.	(hk1) Eş-Eğim Weissenberg Filmi. 40 kV, 20 mA, $\mu=3^{\circ}$ , $s=1,3$ mm, CuK $\alpha$ , Işınlama Süresi 13 Saa.	53
Şekil 4.16.	a) Geçirme Laue Metodu, b) Geri Yansımali Laue Metodu	54
Şekil 4.17.	[100] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, $F=30$ mm, CuK $\alpha$ , $s_p=129^{\circ}(6')$ , Işınlama Süresi 8 Saat	55
Şekil 4.18.	[010] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, $F=60$ mm, CuK $\alpha$ , $s_p=27^{\circ}(36')$ , Işınlama Süresi 4 Saat	55

- 
- Şekil 4.19. [001] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, F=30 mm,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $s_p=39^\circ(6')$ , Işınlama Süresi 8 Saat 56
- Şekil 4.20. Imma (No : 74) Uzay Grubunun Simetri Elemanları 61



**TABLULARIN LİSETESİ****Sayfa No**

Tablo 2.1.	X-Işını Tüpünde Kullanılan Hedef Metaller Ve Bunlara Uygun Filtreler	18
Tablo 4.1.	Şekil 4.3'deki ( $h0\ell$ ) Tabakasına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve a Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması	42
Tablo 4.2.	Şekil 4.4'deki ( $0k\ell$ ) Tabakasına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve b Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması	43
Tablo 4.3.	Şekil 4.4'deki ( $0k\ell$ ) Tabakalarına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve c Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması	43
Tablo 4.4.	Şekil 4.10'daki Döner Kristal Filminden Ölçülen Değerler ve b Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması	48
Tablo 4.5.	Şekil 4.11'deki Döner Kristal Filminden Ölçülen Değerler ve c Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması	49
Tablo 4.6.	Şekil 4.13'deki Normal Demet Weissenberg Filminden Alınan Ölçümler ve a Ekseninin Hesaplanması ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54182 \text{ \AA}$ )	51
Tablo 4.7.	Şekil 4.13'deki Normal Demet Weissenberg Filminden Alınan Ölçümler ve b Ekseninin Hesaplanması ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54182 \text{ \AA}$ )	52
Tablo 5.1.	Farklı Metodlarla Elde Edilen Birim Hücre Parametreleri	63

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Kristallerin elektriksel, manyetik, iletkenlik, kapasitif ve elastikiyet v.b. özellikleri kristal yapısına ve anizotropik maddeler için kristallerin doğrultularına bağlıdır. Bu amaçla kullanılan teknikler elektron difraksiyonu, nötron difraksiyonu ve X-ışını difraksiyonudur. Kristal yapı tayininde daha pratik olması açısından yaygın olarak kullanılan X-ışını difraksiyonu yöntemidir.

Teorik ve deneysel araştırmalarda başvurulacak veriler birim hücre parametreleri, birim hücre tipi ( P, F, I, A ) ve birim hücredeki molekül sayısı (Z) 'dir. Bu kristalin incelenmesi ile ortaya çıkan sonuçlar, kristalin diğer özelliklerinin incelenmesine temel teşkil etmiş olacaktır. Bu nedenle kristal yapı tayini, maddeyi karakterize etmede kaçınılmazdır.

Tek kristal çalışmalarında kristallerin uygun büyüklüklerde olması için etanol çözücüsü kullanılarak yeniden kristallenme sağlandı. Daha sonra safsızlıklardan arınmış uygun kristaller stereo mikroskobu ( Euromex-Arnhem Model KTD-2 ) altında seçildi. Seçilen bu

kristaller polarizasyon mikroskobu ( Hertel & Reuss, Optik Kassel, CN-Hf ) ile incelenerek tek kristaller belirlendi. Kristalin kare prizma şeklinde olmasına özen gösterildi. Bu kristale ait parametreleri ve uzay grubunu fotoğraflık yöntemle belirlemek için sırasıyla Buerger Presesyon, Döner, Weissenberg ve Laue metodları ile filmler çekildi. Deneysel olarak üzerinde çalıştığımız kristal yeni sentezlenen bir bileşik olduğundan dolayı kimyasal, biyolojik vb. özellikler şu anda bilinmemektedir.

Üzerinde çalışılan kristalin yoğunluğu yüzdürme metodu ile deneysel olarak ölçüldü. Bunun için yoğunluğu  $1,59 \text{ gr/cm}^3$  olan karbontetraklörür ve yoğunluğu  $0,867 \text{ gr/cm}^3$  olan toluene sıvı bileşiklerinden yararlanıldı.

Buerger Presesyon, Döner ve Weissenberg metodları ile çekilen tabaka filmlerine ait ölçümler  $1/100 \text{ mm}$  oranında hassas Enraf-Nonius, Delft, marka mikrodensitometre ile yapıldı. Tabaka filmlerinden alınan ölçümlerle birim hücredeki a, b ve c eksen uzunlukları, buradan da birim hücrenin hacmi hesaplandı. Daha sonra sırasıyla bileşiğin molekül ağırlığı, birim hücredeki molekül sayısı, birim hücredeki elektron sayısı, kristalin lineer absorpsiyon katsayısı ve optimum kristal kalınlığı hesaplandı. Aynı zamanda Buerger Presesyon metoduyla çekilen filmde kristalin uzay grubu belirlendi. Laue metoduyla çekilen filmlerden de ortorombik sisteme sahip olan kristalin Laue sınıfı ve özel Laue simetrisi belirlendi.

Bu çalışmada Enraf-Nonius, Diffractis 583 model X-ışınları jeneratörüyle  $20 \text{ mA}$  ve  $40 \text{ kV}$  şartlarında Normal Fokus bakır tüpünden elde edilen  $K\alpha$  ışınları kullanılmıştır ( $\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,54182 \text{ \AA}$ ).

## BÖLÜM II

### X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ

#### 2.1. Giriş

X-Işınları 1895 yılında Alman Fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Keşfedilen bu ışığın tabiatı bilinmediğinden X-ışınları denmiştir. Aynı zamanda keşfedenin adından dolayı bu ışınlara Roentgen ışını da denmektedir. Bu ışınlar duyu organları ile hissedilemez. Görünür bölgedeki ışıklar gibi doğrusal yolla yayılırlar ve fotoğraf filmini aynı şekilde etkilerler. Dalga boyları küçük olduğundan normal ışığa göre nüfuz etkileri daha büyüktür. Bu nedenle rahatlıkla insan vücudundan, kalın metal parçalardan, tahtadan ve diğer saydam olmayan cisimlerin içinden geçebilirler. X-ışınları kristallerde kırınıma uğrayabilirler. Bu da X-ışınlarının dalga tabiatı ile açıklanabileceğinin bir isbatıdır. Fazla miktarda ve uzun süreli olarak X-ışınlarına maruz kalmak çeşitli bedensel hastalıklara sebebiyet verebilir [1]. X-ışınlarının özellikleri daha ayrıntılı olarak aşağıda verilir.

## **2.2. X-Işınlarının Özellikleri Ve Maddeyle Etkileşmeleri**

- 1.- Sürekli spektrum oluştururlar.
- 2.- Karakteristik çizgi spektrumu oluştururlar.
- 3.- Karakteristik band spektrumu oluştururlar.
- 4.- Karakteristik soğurma spektrumu oluştururlar.
- 5.- Işık hızında yayılırlar.
- 6.- Doğru çizgiler boyunca yayılırlar.
- 7.- Madde transfer etmeksizin yayılırlar.
- 8.- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmeksizin yayılırlar.
- 9.- İnsan duyu organları ile hissedilmeksizin yayılırlar.

### **2.2.1. Maddeyle Karşılaştıklarında Meydana Gelen Olaylar**

- 1.- Etkilenmeden geçiş.
- 2.- Yansıma.
- 3.- Polarizasyon.
- 4.- Difraksiyon.
- 5.- Koharent saçılma.
- 6.- İnkoharent saçılma.
- 7.- Fotoelektrik soğurma.
- 8.- Çift oluşum ( 1.02 MeV `den daha büyük enerjilerde).

### **2.2.2. X-Işını Soğuran Maddede Meydana Gelebilecek Değişimler**

- 1.- Sıcaklık artar.
- 2.- Dielektrik özellikler değişir.
- 3.- Elektriksel özellikler değişir.
- 4.- İyonizasyon meydana gelir.
- 5.- Radyoliz, fotoliz, elektroliz, kimyasal reaksiyonlar, çökmeler, gaz elde edilmesi ve benzeri olaylar meydana gelir.
- 6.- Fotoğrafik olaylar meydana gelir.
- 7.- Renk merkezleri ve örgü kusurları meydana gelebilir.
- 8.- Radyasyon hasarları oluşabilir.
- 9.- Floresans ve fosforesans olayları meydana gelebilir.



10.- Hasar, genetik değişme ve ölüm olayları meydana gelebilir.

### **2.2.3. X-Işınlarının Maddeyle Etkileşmeleri Sonucunda Yayınlanan Radyasyon Tipleri**

#### **2.2.3.1. Parçacık Olanlar**

- 1.- İyonlar.
- 2.- X-ışınları ile uyarılmış primer ve seconder fotoelektronlar.
- 3.- Görünür veya ultraviyole ışınlarla uyarılmış fotoelektronlar.
- 4.- Auger elektronları.
- 5.- Geri tepme elektronları.
- 6.- Elektron-pozitron çifti (1.02 Mev enerjili X-ışınlarından).

#### **2.2.3.2. Elektromanyetik Dalga Olanlar**

- 1.- Gelen, geçen ve yansıyan X-ışınları.
- 2.- Kırılan, polarize olan ve kırınıma uğrayan X-ışınları.
- 3.- Koharent ve inkoharent saçılan X-ışınları.

### **2.2.4. X-Işınlarının Parçacık Özelliği Gösterdiği Olaylar**

- 1.- Fotoelektrik absorbsiyon.
- 2.- İnkoharent saçılma.
- 3.- Gazları iyonlaştırma
- 4.- Sintilasyon meydana getirme.

### **2.3. X-Işınlarının Kullanım Alanları**

**Radyoęrafi;** X-ışınlarının maddeler tarafından soğurulması olayına dayanır. Bu metodla katıların içindeki kusurlar, iç boşluklar ve çatlaklar tesbit edilebilir. Aynı zamanda hastanelerde kırık ve çatlak kemiklerin belirlenmesinde ve iç organların incelenmesinde kullanılır.

**X-Işınları Floresans Analizi;** elementlerin nitel ve nicel analizlerinde kullanılır. Atomlara gönderilen yüksek enerjili X-ışınları demeti atomların karakteristik X-ışınları meydana getirmesini sağlar. Işımanın dalga boyu karakteristik X-ışını piklerinden bulunur ve sonuç elementler tanımlanır. Ayrıca şiddet ölçümlerinden atomun konsantrasyonu tayin edilir.

**Radyoterapi;** X-ışınları canlı hücrelerde mutasyonlar meydana gelmesine neden olabilirler. Dolayısıyla doku yapısının bozulmasına neden olabilirler. Bu özellik radyolojide tanı, radyoterapide ise tedavi amaçlı kullanılmaktadır.[2]

**X-Işınları Kristalografisi;** X-ışınlarının dalga karakterinde olması özelliğine dayanır. Katı kristalden saçılan X-ışınlarının konum ve şiddetleri kristale ait kristal kusurları, tercihli yönelmeler, değişik şekillerde kristalleşme ve düzensiz yapılaşma hakkında bilgiler verir.

#### **2.4. Elektromanyetik Spektrumda X-Işınlarının Yeri**

X-ışınları, normal ışığa göre küçük dalga boylu elektromanyetik ışımalarıdır. Kristallerde difraksiyon oluşması için kullanılan X-ışınlarının dalga boyları 0,5 ile 2,5Å mertebesi arasındadır. Fakat duyularımız tarafından algılanan ışınlar ise 4000Å ile 7000Å arasında dalga boyu değerine sahiptir. X-ışınları elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlar ile gama ışınları arasında kalan bölgeyi kaplarlar (Şekil 2.1) [3]. Elektromanyetik dalgalar enerji taşırlar, o halde X-ışınlarında enerji taşımaktadır. Birim zamanda birim yüzeyden geçen enerji miktarına şiddet denir ve birim yüzeyden geçen enerji miktarı da dalganın hareket doğrultusuna bağlıdır. Şiddetin ortalama değeri, dalga genliğinin karesi ile orantılıdır. Şiddetin birimi SI birim sisteminde  $j.s/m^2$ 'dir. X-ışınlarının şiddeti ışın demetinin fotoğraf filmini karartma derecesi ile de ölçülebilir.



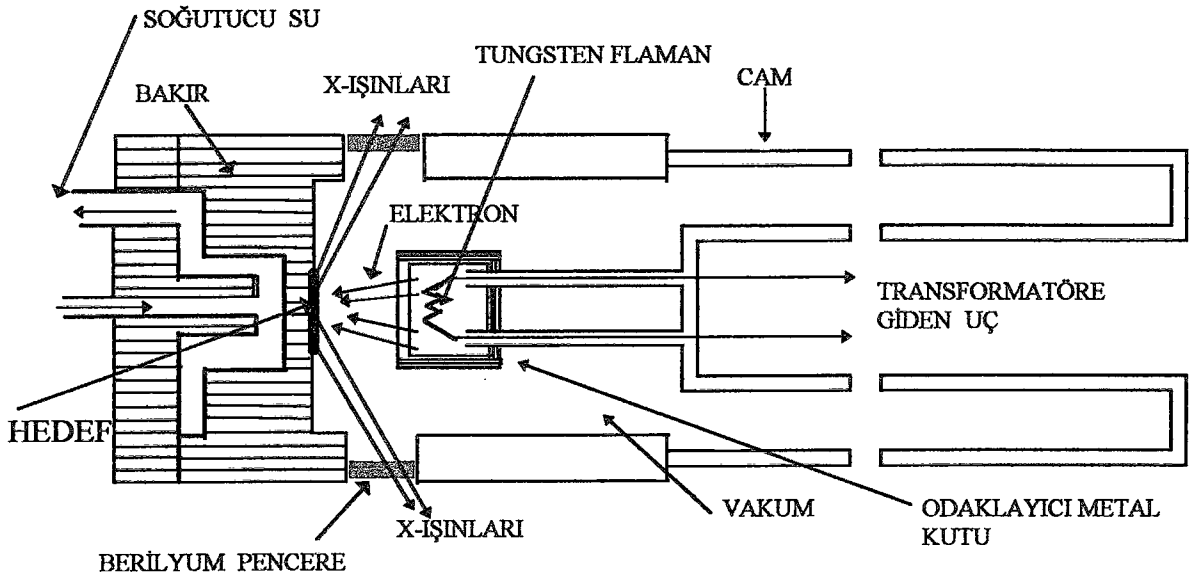
Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrum

### 2.5. X-Işınlarının Elde Edilmesi

X-ışınları, yeteri derecede kinetik enerjiye sahip olan elektronlar tarafından, atomların K tabakasındaki elektronlarının uyarılması ile meydana gelir. X-ışınlarının üretilmesi için bir X-ışını tüpünde aşağıdaki elemanlar bulunmalıdır:

- 1.- Elektron kaynağı
- 2.- Hızlandırıcı yüksek voltaj
- 3.- Metal hedef

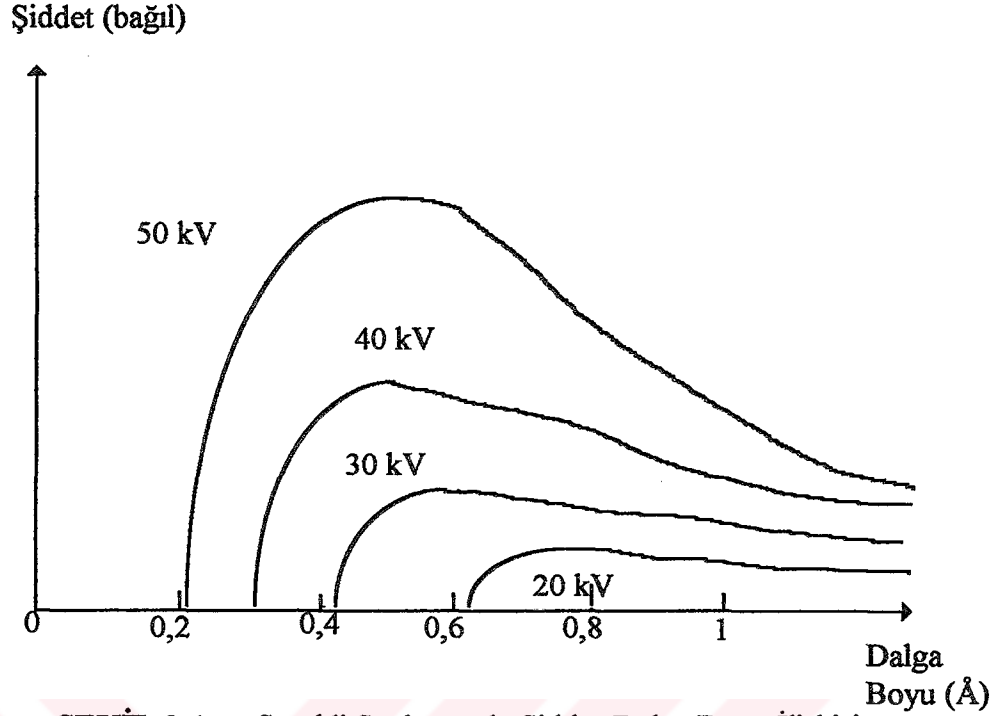
Aynı zamanda yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronların enerjilerinin büyük bir kısmı çarpışma esnasında metal hedef üzerinde ısıya dönüştüğünden metal hedefin erimesini önlemek için suyla soğutulması gerekir. X-ışını tüpü iki adet elektrot ihtiva eder. Bunlar toprak potansiyelinde tutulan bir anot ve normal olarak 30-40 kV mertebesinde bir negatif potansiyelde tutulan katotdur. Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi elektrotlar, havası boşaltılmış bir cam tüp içerisine yerleştirilir [4]. Eşik enerjisi düşük olan tungsten flaman katot olarak kullanılırken istenen X-ışını dalgaboyuna bağlı olarak bakır, molibden ve zirkonyum gibi muhtelif metaller hedef olarak seçilebilir.



**Şekil 2.2. X-Işını Tüpünün Şematik Gösterimi**

Tungsten flaman yaklaşık olarak 3 Amperlik akım ile ısıtılır. Bu flamandan ısıtılmayla kopan elektronlar, elektrotlar arasındaki yüksek gerilimle anot hedefe doğru hızlandırılırlar ve yüksek hızla metal hedefe çarparlar. Metal hedefe çarpan elektronların bazıları, kısa bir süre içinde hedef tarafından yavaşlatılır veya durdurulur. İvmeli hareket yapan yüklü cisimlerin, ışınım yapmalarından dolayı, negatif bir ivmeyle yavaşlayan elektronlar enerji kaybederler ki; bu anda enerjik bir elektromanyetik ışınım atması meydana gelir. İşte meydana gelen bu ışınım "X-Işını" denir. Bu olay fotoelektrik olayın tersidir. Yani burada elektronlar foton oluşturmaktadır [5]. Hedefe çarpan elektronların enerjilerinin çoğu ısı enerjisine, %1' den daha az bir kısımda X-ışınlarına dönüşür.





ŞEKİL 2.4. Sürekli Spektrumda Şiddet-Dalga Boyu İlişkisi

Şekil 2.4.'den de görüldüğü gibi sürekli spektrum anodun tabiatına bağlı olmayıp gelen elektronların enerjisine bağlıdır. Şiddet belli bir minimum dalga boyu olan  $\lambda_{\min}$  değerine çıkıncaya kadar sıfırdır.  $\lambda_{\min}$  değerine ulaşıldığında şiddet aniden maksimuma çıkar ve sonrada keskin sınırlı olmayan değerlerde azalır.

Yavaşlayan herhangi bir yük enerji yayımlar. O halde sürekli spektrumda, hedefe çarpan elektronların hızlı bir şekilde yavaşlamasından meydana gelmektedir. Fakat her elektron aynı şekilde yavaşlamaz. Elektronların bazıları tek bir çarpışmayla durur ve bütün enerjilerini dışarıya verirler. Diğer elektronlarda hedefin atomları tarafından saptırılırlar. Bu nedenle toplam kinetik enerjilerini, hepsi harcanıncaya kadar kısım kısım kaybederler. Bu çarpışmada durdurulan elektronlar maksimum enerjili fotonları yani minimum dalga boyu X-ışınlarını oluştururlar. O halde;

$$eV = h\nu_{\max}$$

$$eV = h \frac{c}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV}$$

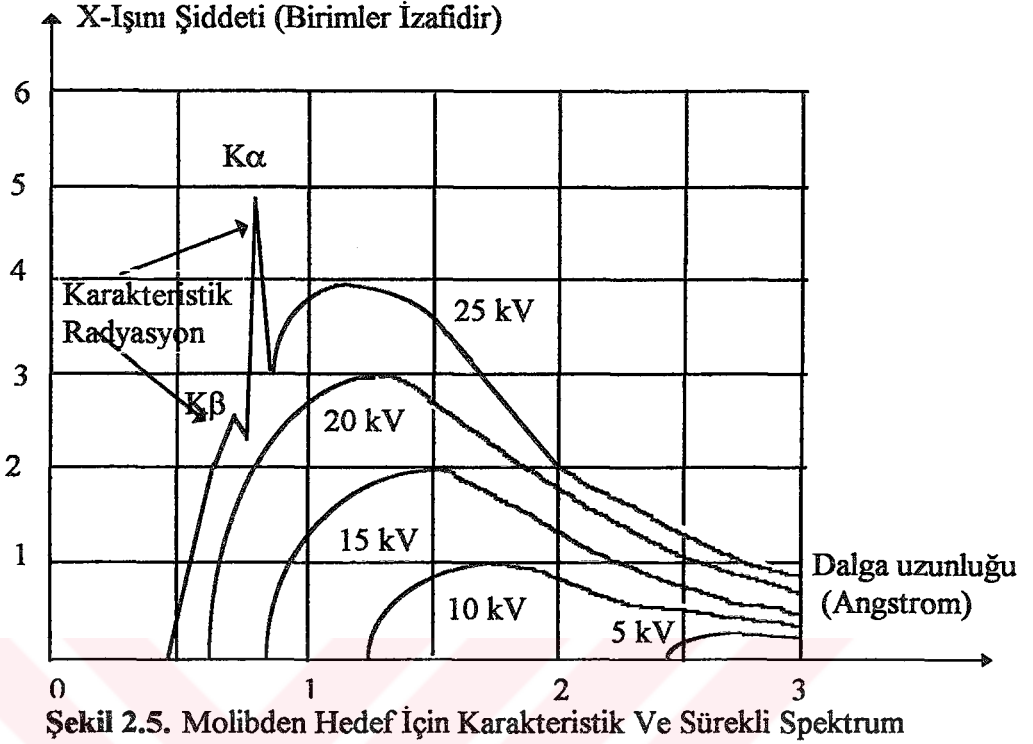
$$\lambda_{\min} = \frac{12421}{V} \quad (2.1)$$

eşitliği yazılabilir.

Burada  $h=6,625.10^{-34}$  j.s ,  $c=3.10^8$  m/s,  $e=1.6.10^{-19}$  C değerlerine sahip olup sırasıyla Planck sabiti, ışık hızı ve elektronun yükünü temsil eder. (2.1) denklemi en kısa dalga boyu limitini (angstrom cinsinden) uygulanan V voltajının (volt) fonksiyonu olarak verir.

### 2.7. Karakteristik Spektrum

X-ışını tüpünde hızlandırılan elektronlar, hedefe yani anoda çarptıklarında hedefin elektronlarına enerji verebilirler. Atoma bağlı bu elektronlar, aldıkları bu enerji ile serbest hale geçerek iyon oluştururlar. Düşük enerji seviyesinde bir elektron boşluğuna sahip olan bir iyonun bu boşluğu, hemen üst enerji seviyesindeki elektronlardan birinin buraya geçmesi ile doldurulur. Dış yörüngedeki bir elektronun, iç yörüngedeki bir boşluğa geçmesi ile elektronların enerji seviyeleri arasındaki farka eşit enerjide bir foton yayınlanır. Bu yolla yayınlanan X-ışınlarının dalgaboyları belirli olup hedef maddesinin birer karakteristiği olduğu için bu ışınlar "Karakteristik X-Işınları" denir [5]. Şekil 2.5.'de molibden hedef kullanılarak elde edilen karakteristik ve sürekli X-ışınları spektrumları görülmektedir.



Dalga boyu daha uzun olan çizgilerin kolayca absorbe edilmesi nedeniyle X-ışınlarının kırınımında genellikle K çizgileri kullanılır. Molibdende K radyasyonunu uyarabilmek için gerekli olan voltaj değeri 20,01 kV'dur. Bu sebeple K çizgileri şekil 2.5'de görüleceği üzere ancak 25 kV'luk bir voltajla ortaya çıkmıştır. Voltaj değeri 25 kV olduğunda dalga boyları sırasıyla 0,63225 Å, 0,71354 Å ve 0,70926 Å olan üç ayrı pik gözlenir. Bu pikler hedef atomların K kabuğundan elektron sökülmesi sonucunda yayınlanan X-ışınlarını temsil ederler. Gerilim artırdıkça bu pikler ince yarılmalara uğrayarak pik sayısı artırılabilir.

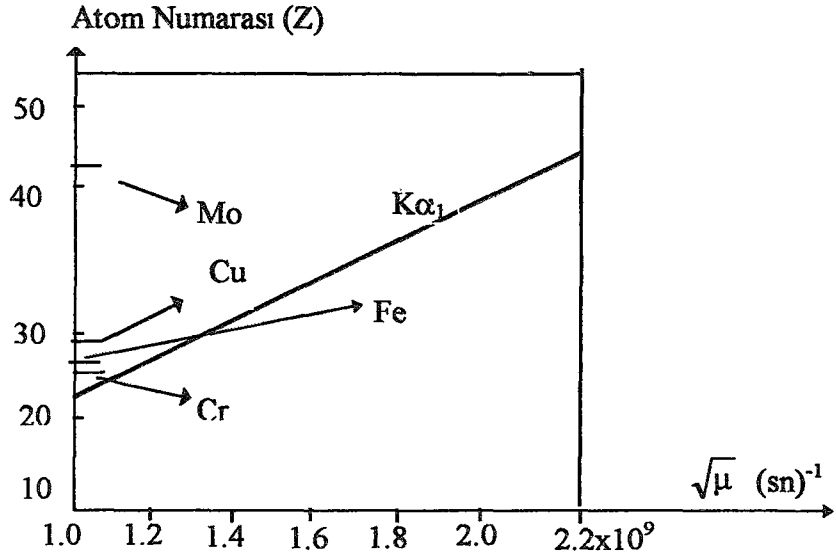
H. G. Moseley 1913 yılında çok sayıda elementi X-ışını tüpünde hedef maddesi olarak kullandı ve her elementin  $K_{\alpha}$  ışınlarının dalgaboylarının birbirlerinden farklı olduklarını keşfetti [6]. Böylelikle Moseley, bir elemente ait atom numarası arttıkça, o elementten yayınlanan en şiddetli karakteristik çizginin frekansında arttığını keşfetti. Buradan da

$$\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma) \quad (2.3)$$

şeklinde bir ifade bulmuştur (Moseley kanunu) [7].

Burada  $c$  ve  $\sigma$  sırasıyla orantı sabiti ve çekirdeksel perdeleme sabitidir. K serisi çizgileri için  $\sigma = 1$ 'dir [6].





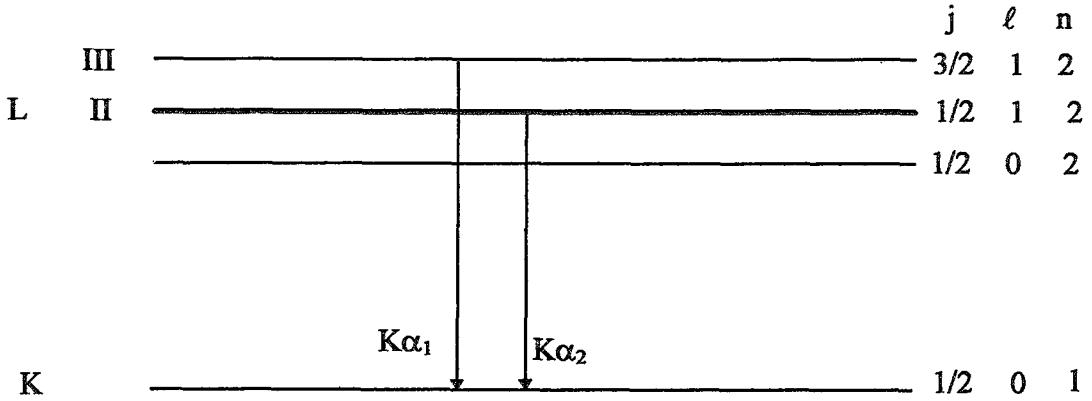
Şekil 2.6. Karakteristik X-Işınları Frekansının Atom Numarası ile Değişimi

Son yazılan Moseley eşitliği günümüzde modern spektrometrelerde elde edilen doğru bilgileri büyük bir yaklaşıklıkla vermesine rağmen  $K_{\alpha}$  olarak adlandırılan en şiddetli pik'in ikiye yarılarak çiftlenmesi olayını açıklayamamıştır. Kuantum teorisi kullanılarak karakteristik X-ışınları spektrumunun yarılmasını açıklamak mümkündür. Karakteristik bir X-ışını çizgisinin oluşabilmesi için alt enerji seviyesinde en az bir adet elektron boşluğu ve üst enerji seviyesinden de o boşluğa geçişler olmalıdır. Bu geçişler

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.4)$$

şeklinde verilen seçim kurallarını sağlamalıdır. Burada  $\ell$  yörünge açısal momentumu kuantum sayısı,  $j$  de toplam açısal momentumdur [8].



Şekil 2.7.  $K_{\alpha_1}$  ve  $K_{\alpha_2}$  Işınları Yayınlanırken Atomdaki Elektron Geçişleri

K ve L arasındaki üçüncü bir geçişin olmaması seçim kurallarında belirtilen sınırlamadan dolayıdır.

### 2.8. X-Işınlınının Soğurulması

X-ışınları demeti, bir madde üzerine gönderildiğinde bu demetin bir kısmı maddeden geçerken bir kısmında madde tarafından absorbe edilir. X-ışını demeti, madde içerisinden geçerken maddenin atomları tarafından bütün doğrultularda saçıldığından X-ışınının şiddetinde bir azalma olur.

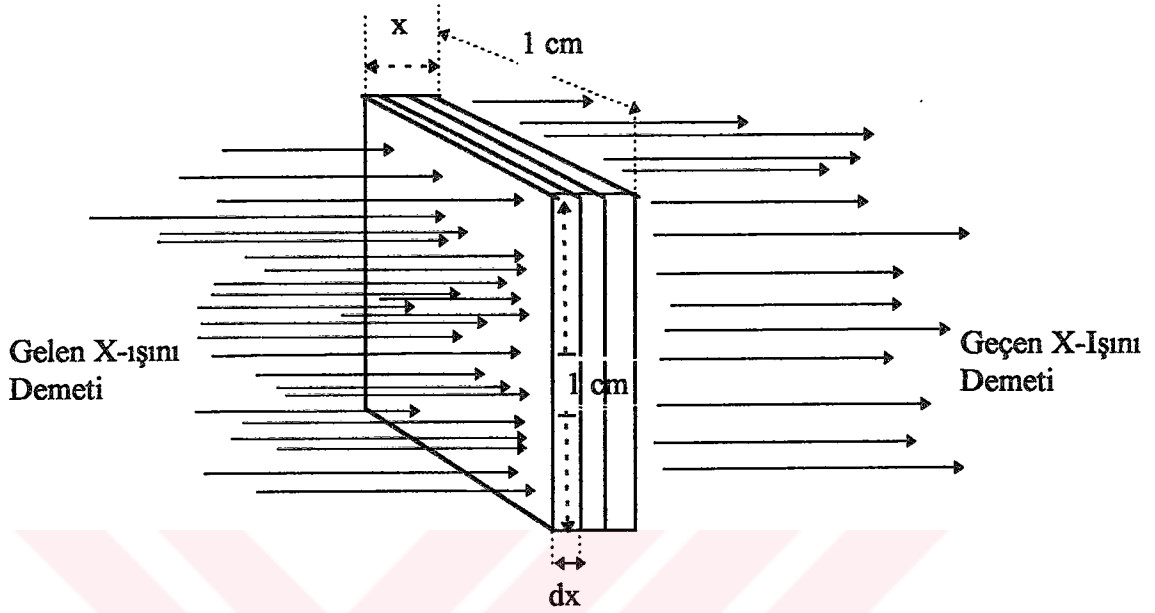
Bir X-ışını demeti dikkate alınan bir cismin bir kesitine dik olacak biçimde gönderilsin. Bu durumda X-ışınının bir kısmı madde tarafından soğurulurken bir kısmı da şiddeti ilk şiddetine göre azalarak maddenin diğer tarafına geçer. Bu durum şekil (2-8)'de gösterilmiştir. X-ışınının üzerine gönderildiği maddenin yoğunluğu  $\rho$ , birim kesitindeki atom sayısı  $n$  ise  $dV$  hacmi içerisindeki atom sayısı  $n\rho dV$  kadar olur. Madde üzerine gönderilen X-ışınının madde içerisinde geçerken demetin şiddetindeki bağıl azalmaya  $I$  denirse bunun diferansiyel şekli:

$$dI = -I\mu dx \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bura da  $x$ , X-ışını demetinin madde içerisinde aldığı yoldur. Yani, X-ışını demetinin içinden geçtiği maddenin kalınlığıdır.  $\mu$  ise maddenin lineer absorpsiyon katsayısıdır. Lineer absorpsiyon katsayısı, kullanılan maddenin cinsine, yoğunluğuna ve madde üzerine gönderilen X-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Denklem (2.6) 'da verilen ifadenin integrali alınırsa

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $I_0$  ve  $I_x$  değerleri sırasıyla gönderilen X-ışınının maddeye temas etmeden önceki şiddeti ve X-ışınının madde içinden geçtikten sonraki şiddetidir.



Şekil 2.8. X-Işınlarnın Soğurulması

Lineer absorpsiyon katsayısı ( $\mu$ ) ile kütle absorpsiyon katsayısı ( $\mu_m$ ) birbirleri cinsinden

$$\mu = \mu_m \rho \quad (2-7)$$

şeklinde ifade edilir. Bu son ifadeyi (2-7) denkleminde yerine yazarsak

$$I_x = I_0 e^{-\mu_m \rho x} \quad (2-8)$$

denklemini elde edilir.

Tek kristal çalışmalarında ise lineer absorpsiyon katsayısı

$$\mu = d_s \sum_i^n f_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2-9)$$

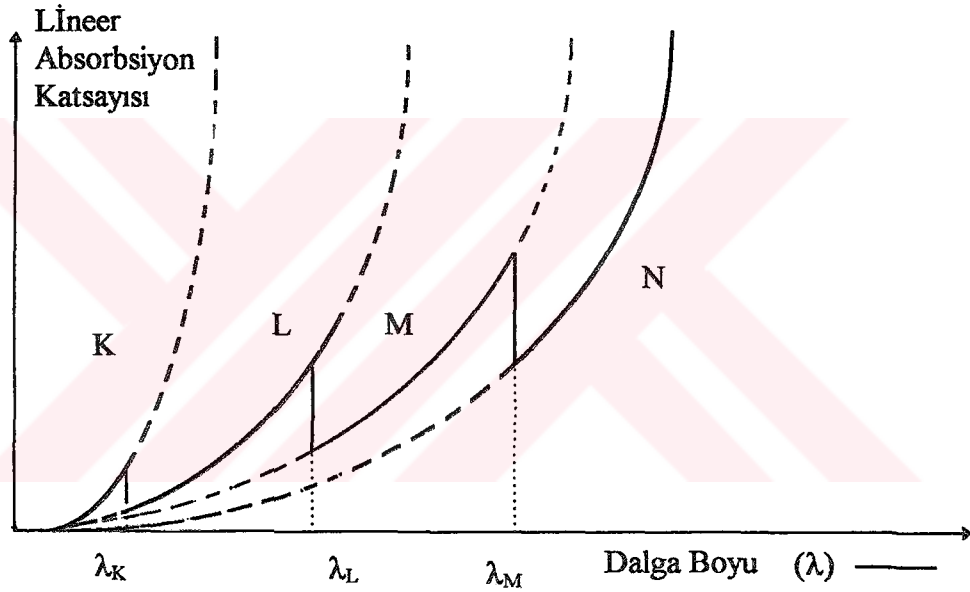
bağıntısı ile hesaplanmıştır. (2-10) denkleminde verilen  $f_i$  atomların moleküldeki kesirsel ağırlıklarıdır ve  $\sum f_i = 1$  'dir.  $d_s$  kristalin yoğunluğudur. Farklı atomların, ışınları soğurma sırası toplam soğurmayı etkilemeyecektir. Bu halde toplam  $x$  kalınlığını geçen ışınların şiddeti

$$I = I_0 e^{-(f_1 \mu_{m1} + f_2 \mu_{m2} + f_3 \mu_{m3} + \dots) \rho x} \quad (2-10)$$

denklemini ile verilir. Bu ifadede parantez içerisinde bulunan terim kütle absorpsiyon katsayısının ifadesidir.

### 2.9. Soğurma Kenarları

X-ışınlarının soğurulmasını açıklarken lineer absorpsiyon katsayısının, maddenin cinsine ve X-ışını demetinin dalga boyuna bağlı olduğunu belirtmiştik. Lineer absorpsiyon katsayısı  $\mu$  gönderilen X-ışını demetinin dalga boyunun küpü ( $\lambda^3$ ) ile orantılıdır. Eğer gönderilen X-ışını demetinin dalga boyu büyükse bu durumda bu X-ışını demeti içinden geçtiği madde atomlarının sadece dış elektronlarını uyarabilme yeteneğine sahiptir. Şayet gönderilen X-ışını demetinin dalga boyu kısa ise bu durumda madde atomlarının L, M ve K elektronlarını da sökebilir. Dikkate alınan bir madde için ( $\mu$ ) lineer absorpsiyon katsayısının dalga boyu ile değişimi şekil (2.9) 'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Lineer Soğurma Katsayısının X-ışınının Dalga Boyu İle Değişimi

Şekilden de görüleceği üzere lineer absorpsiyon katsayısı ile dalga boyu arasındaki değişim bir süreksizlik içerir. Bu süreksizlikler modern atom teorisi ile açıklanabilmektedir. Şimdi  $W_K$ ,  $W_L$ ,  $W_M$  değerleri sırasıyla atomun K, L ve M yörüngelerindeki elektronları sökmek için gerekli olan enerji miktarları olsun. L yörüngesindeki bir elektronun bir X-ışını fotonu ile sökülmesi olayını göz önüne alalım. Atom üzerine düşen X-ışını demetinin enerjisi  $E = h\nu$  olsun ( $E > W_L$ ). Şayet atom, X-ışını fotonunun enerjisini absorbe etmezse, bu fotonun L elektronuna çarpma ihtimaliyeti fotonun dalgaboyunun ( $\lambda^3$ ) kübü ile orantılıdır [9]. Şekil (2.9) 'a göre sola doğru gidildikçe dalgaboyu azalacak yani X-ışını fotonunun enerjisi artacaktır.  $E < W_L$  durumunda ise absorpsiyon K elektronlarının sökülmesine bağlı hale gelecektir. Bu durumda ise çarpma ihtimali azalacaktır. Dolayısıyla absorpsiyon azalacaktır.

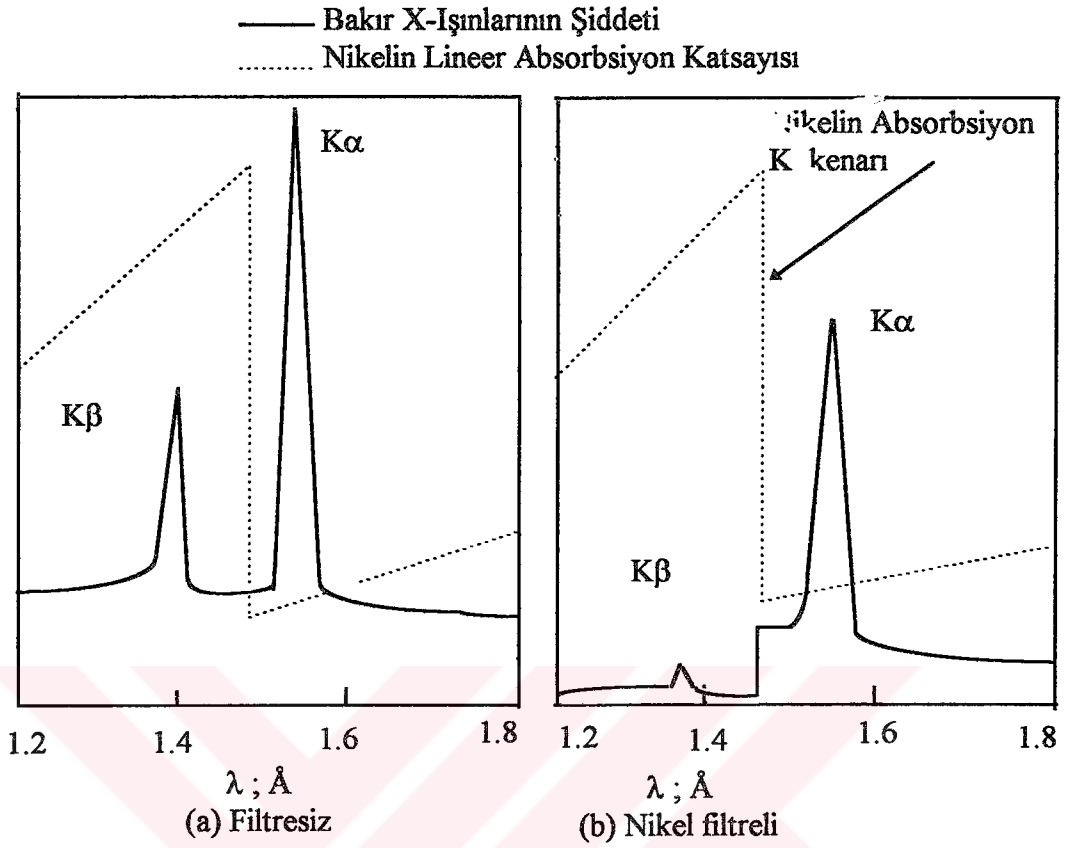
$E=W_L$  durumuna gelindiğinde ise X-ışını fotonları L tabakasındaki elektronları sökmek için kullanıldığından absorpsiyon aniden artacaktır.  $E>W_L$  bölgesinde yine çarpma ihtimali ( $\lambda^3$ ) ile orantılı olarak azalacaktır.

Yukarıda verilen şekil her tabaka için bir soğurma kenarı ihtiva eden basitleştirilmiş bir diyagramdır. Halbuki K da bir tane, L de üç tane ve M de beş tane soğurma kenarı mevcuttur. Çünkü K 'daki elektronların bir, L 'deki elektronların üç ve M 'deki elektronların beş ayrı enerji seviyesi vardır.

### ***2.10. X-Işınlınının Süzülmesi Ve Süzgeçler***

X-ışınları ile kırınım deneylerinin birçoğu monokromatik (tek dalga boylu) ışın gerektirmektedir. Buna rağmen belirli bir voltaj üzerinde çalıştırılan X-ışını tüpü kuvvetli  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  karakteristik çizgileri ile beraber sürekli spektrumuda üretir. Bu nedenle en şiddetli piki yani  $K_\alpha$  çizgisini diğerlerinden ayıracak bir yol bulunmalıdır. Bunun yolu absorpsiyon kenarı  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış süzgeç kullanmaktır. Süzgeç metalin atom numarası, hedef metalin atom numarasından bir veya iki kadar daha küçük olmalıdır. Kullanılan süzgeç ne kadar kalın olursa demetin geçirilen kısmındaki  $K_\beta$  çizgisinin  $K_\alpha$  çizgisinin şiddetine oranı o kadar küçük olur. Fakat süzme olayı süzgeç ne kadar kalın olursa olsun hiç bir zaman mükemmel değildir.

Bir bakır hedeften neşredilen X-ışını spektrumunun nikel süzgeçten geçmeden önceki durumu şekil 2.10-a 'da ve bu spektrumun süzgeçten geçtikten sonraki durumu şekil.2.10-b 'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.10.** Bakır Radyasyonu Spektrumunun Bir Nikel Süzgeçten (a) Geçmeden Önceki (b) Geçtikten Sonraki Durumu. Kesik Çizgilerle Verilen Eğri, Nikelin Lineer Absorbsiyon Katsayısıdır.

Süzgeçten geçmeden önce  $K_{\beta}$  'nın şiddetinin  $K_{\alpha}$  'nın şiddetine oranı 1/9 iken, süzgeçten geçirilen demette bu oran 1/500 'e düşer [10]. Tablo (2.1)'de X-ışını tüpünde kullanılan hedef metaller ve bunlara uygun filtreler görülmektedir.

**Tablo 2.1.** X-Işını Tüpünde Kullanılan Hedef Metaller Ve Bunlara Uygun Filtreler

Hedef Metal	Süzgeç	$K_{\alpha}$ $\lambda$ (Å)	Süzgecin Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Optimum Kalınlık (mm)
Cr	V	2.2909	0.009	0.016
Fe	Mn	1.9373	0.012	0.016
Co	Fe	1.7902	0.014	0.018
Ni	Co	1.6591	0.014	0.013
Cu	Ni	1.5418	0.019	0.021
Mo	Zr	0.7107	0.069	0.108

### **2.11. X-Işınlarının Tesbit Edilmesi**

Herhangi bir bölgede X-ışınlarının olup olmadığının tesbit edilmesinde ve eğer varsa dalgaboyunun, şiddetinin ve diğer bilgilerin elde edilmesinde fluoressan ekran, fotoğraf filmi ve sayaçlar kullanılır.

#### **2.11.1. Fluoresan Levhalar**

Üzerine az miktarda nikel sürülmüş bir kartonun arka tarafına monte edilmiş ince bir çinkosülfat tabakasından meydana gelir. Bu şekilde hazırlanan ekrana X-ışını düştüğünde bu ışının düştüğü nokta sarı renkli bir hal alır. Difraksiyona uğrayan ışınların çoğu çok zayıf olduğundan bu metodla tesbit edilmez. Genellikle fluoressan ekranlar, primer ışın demetinin konumunu belirlemek için yapılan kırınım çalışmalarında yaygın olarak kullanılır.

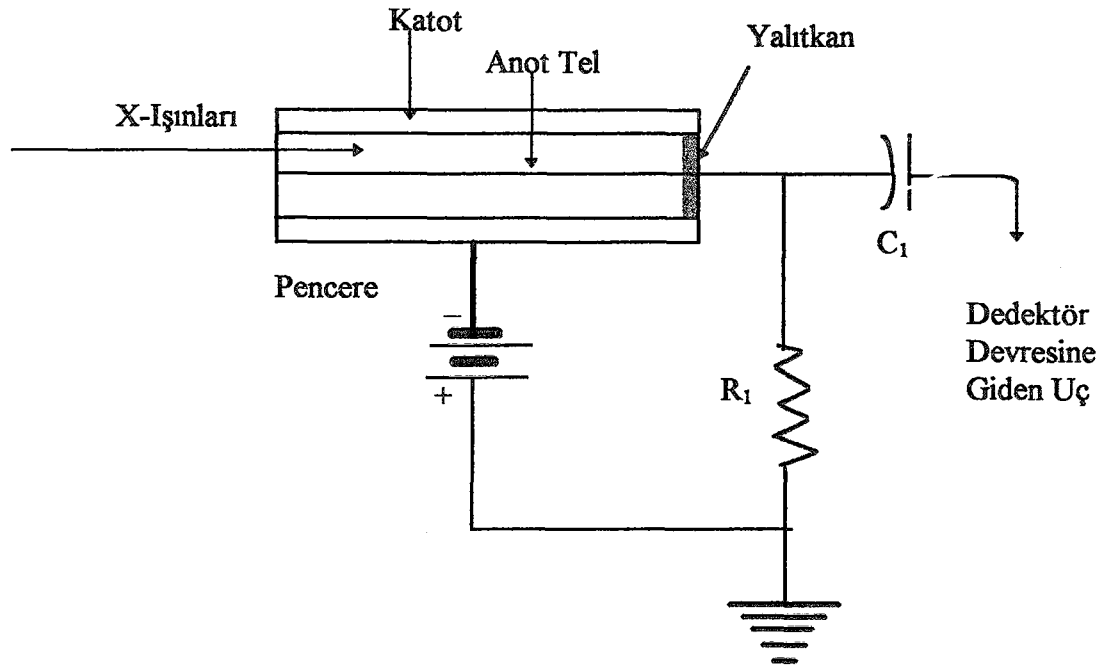
#### **2.11.2. Fotoğraf Filmleri**

Fotoğraf filmleri görünür ışıktan etkilendikleri gibi X-ışınlarındanda etkilenirler. Fotoğraf filmleri ile kırınıma uğrayan X-ışınlarının tesbiti çok yaygın kullanılan bir yöntemdir.

### **2.12. X-Işını Sayaçları**

X-ışını sayaçları, X-ışınlarını elektrik akımı şeklinde atmalara dönüştüren düzenekler olup, birim zamanda oluşan akım atmaları sayaca giren X-ışınlarının şiddeti ile doğru orantılıdır. Günümüzde en fazla kullanılan sayaçlar; Orantılı, Geiger, Sintilasyon ve Yarı İletken sayaçlarıdır.

**Orantılı ve Geiger Sayaçları ;** Bu sayaçlara ait temel devre bağlantıları şekil 2-11 'de verilmiştir. Yaklaşık olarak 10 cm boyunda ve 1 cm yarıçapında metal silindir (katot) ve bu silindirin ekseni boyunca uzatılmış telden (anot) oluşur. Aynı zamanda bu silindirin içi gazla doldurulmuştur. Anot ile katot arasında sabit olarak 200 voltluk bir potansiyel uygulansın. Bu durumda silindir içine giren X-ışınlarının büyük çoğunluğu yine bu silindir içerisinde bulunan gaz tarafından soğurulur. Bu durumda elektrik alan etkisiyle elektronlar anoda ve meydana gelen pozitif gaz iyonlarında katoda doğru hareket ederler.



Şekil 2.11. Orantılı ve Geiger Sayaçlarına Ait Temel Devre Bağlantıları

Bu yüklü parçacıkların hareketlenmesi sonucunda şekilde gösterilen  $R_1$  direnci üzerinde bir akım hasil olur. Meydana gelen bu akım, X-ışını şiddetinin bir ölçüsüdür. Eğer alet bu şekilde kullanılırsa bu alete "İyonizasyon Odası" denir.

Şayet anot ve katot arasına uygulanan potansiyel 600 volt civarında olursa bu alete "Orantılı Sayaç" adı verilir. Eğer bu potansiyel bir kaç yüz volt daha artırılırsa bu alete "Geiger Sayacı" adı verilir [11].

Kırınımına uğrayan X-ışını şiddetinin çok zayıf olması halinde iyonizasyon odası X-ışınının tesbitinde kullanılamaz. Bu sebeple X-ışınlarının tesbitinde Orantılı ve Geiger Sayacı kullanılır. Bu durumda ise çoklu iyonlaşma meydana gelir. Elektrik alan şiddeti çok yüksek olduğundan birinci iyonlaşma ile oluşan elektronlar anoda doğru büyük bir hızla ivmelenirler. İvmelenen bu elektronlar diğer gaz atomlarından elektron sökebilecek kadar enerjiye sahip olabilirler. Bu nedenle iyonlaşma fazla olacağından elektron bulutunun anotta yoğunlaşması ile dış devrede kolayca algılanabilecek bir akım meydana gelir.

**Sintilasyon sayaçları ;** Bu sayaçlar, X-ışınlarının bazı maddelere fluoresan ile görünür ışık verebilme özelliğinden yararlanır. Yayınlanan ışık miktarı X-ışını şiddeti ile orantılıdır ve bir fototüp vasıtası ile ölçülebilir. Yayınlanan ışık miktarı az olduğundan, ölçülebilecek



büyükte bir çıkış akımı eldesi için fotomultiplier adında özel bir cins fototüp kullanılır. X-ışınlarını tesbit etmek için kullanılan madde genellikle az miktarda Talyum ile aktive edilmiş olan sodyumiyodür kristalidir ve X-ışını bombardumanı altında mavi ışık yayınlar [12].



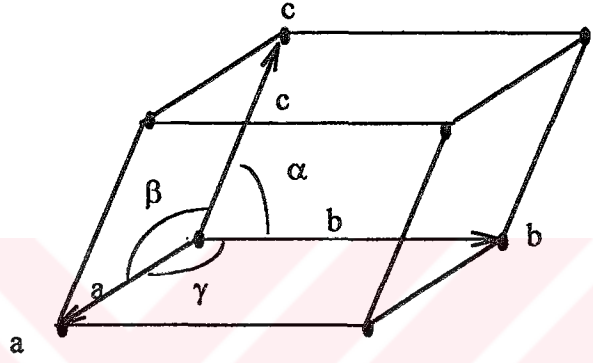
## BÖLÜM III

### KRİSTAL YAPI

#### 3.1. Giriş

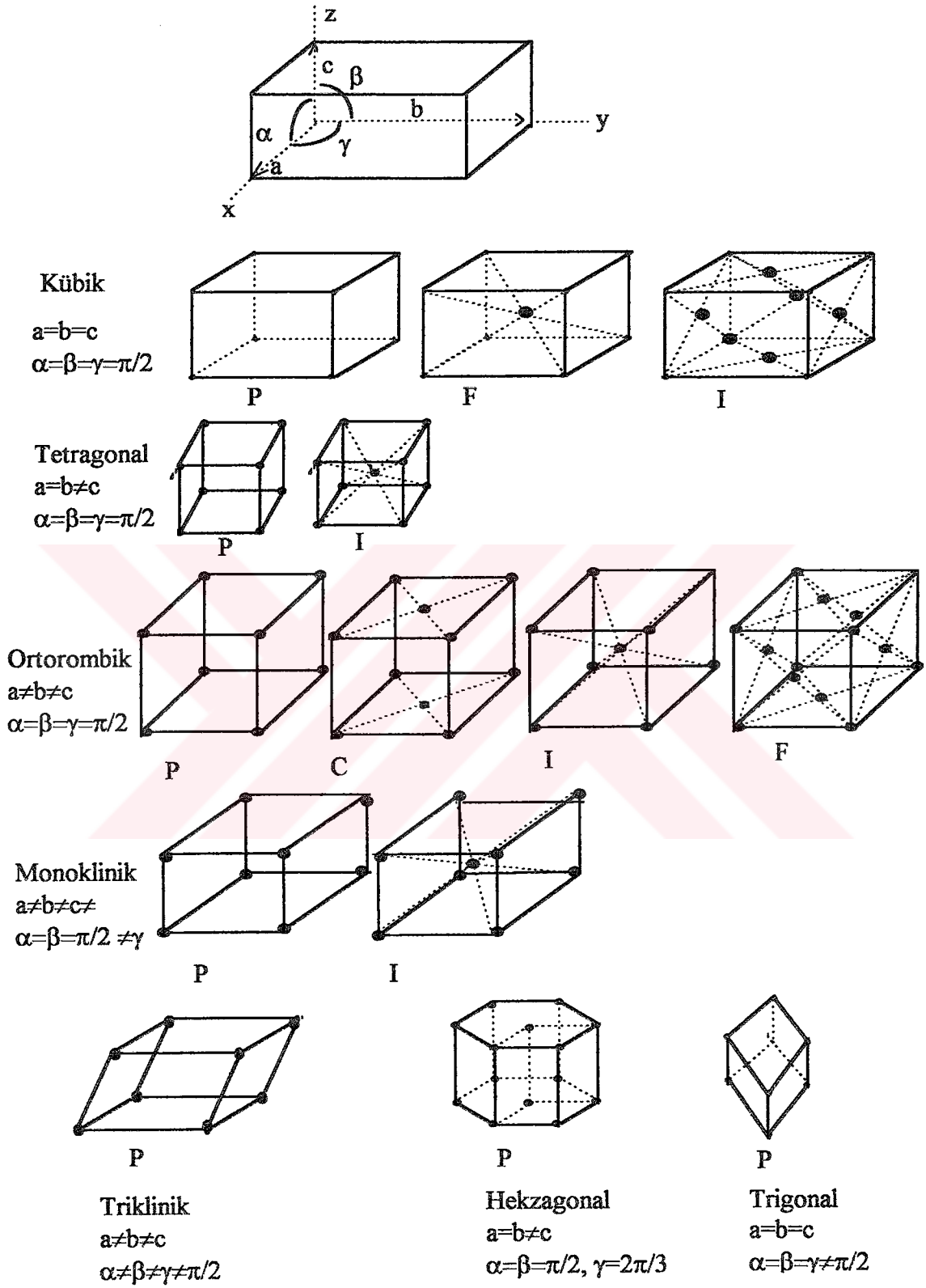
Madde; Dünyada tanıdığımız şekliyle normal şartlardaki gazlarda  $30\text{Å}$ , sıvı ve katılarda yaklaşık olarak  $2\text{Å}$  ile  $5\text{Å}$  mertebesindeki atom aralıkları ile karakterize edilir. 18. yüzyıldan itibaren epeyce çalışmalar yapılmış olmasına rağmen kristal yapının anlaşılabilmesi, ancak, 1912 tarihinde Max Von Laue'nin X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğradığını keşfetmesinden sonra mümkün olmuştur. Daha sonra Sir Laurence Bragg ilk kez X-ışınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adımı atmıştır. Böylece araştırmacılar kristali oluşturan en küçük birim olan **Birim Hücre** 'yi ve bunun uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğunu anlamak imkanını bulmuşlardır [13]. Kristal yapı, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atom gruplarının, bu düzeni periyodik olarak tekrarlamalarıyla meydana gelir. Şayet bu düzen bu atom gruplarının boyutuna göre belirli bir mesafede periyodik olarak tekrarlanmıyorsa meydana gelen yapıya **AMORF** yapı denir. Mükemmel tek (single) kristal tabiatda nadiren bulunur ve laboratuvar şartlarında elde edilemez. İdeal bir kristal  $a, b$  ve  $c$

öteleme vektörleri ile tanımlanan bir örgüde sıralanmış atomlardan meydana gelir. Örgü ise atom konumları ile çakışan noktaların üç boyutta düzenlenişidir ve uzayda noktaların periyodik olarak dizilmesi ile oluşan geometrik sistemdir. Kristal yapıyı tanımlamada yapıyı, birim hücre diye adlandırılan ve tekrarlanan küçük alt birimlere bölmek genellikle uygundur. Belirli bir başlangıç noktasından çıkan  $a, b$  ve  $c$  öteleme vektörleri tarafından belirlenen hacme **birim hücre** adı verilir. Şekil 3.1'de birim hücre eksenleri ve bu eksenler arasındaki açılar gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Bir Birim Hücrede Eksenler Ve Açılar

$a, b$  ve  $c$  öteleme vektörlerinin büyüklüklerine ve aralarındaki açılara bağlı olarak belirlenmiş 7 ayrı kristal sistemi vardır. Bunlar toplam olarak 14 Bravais örgüsü meydana getirir. Kristallerde örgü kavramını belirleyen ilk formülasyon Bravais tarafından 1948 yılında belirlendiğinden bu örgü çeşitlerine "**Bravais Örgüleri**" denmiştir [13]. Birim hücre türleri ve 14 Bravais örgüsü şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Birim Hücre Çeşitleri Ve 14 Bravais Örgüsü

### 3.2. Kristal Örgüde Doğrultu Ve Düzlemler

Kristal malzemelerden bahsederken atomların bazı kristalografik düzlemlerini veya doğrultularını belirtmek gerekli olur. Doğrultu ve düzlemleri göstermek için üç tamsayı veya indislerin kullanıldığı bir etiketleme antlaşması tesis edilmiştir.

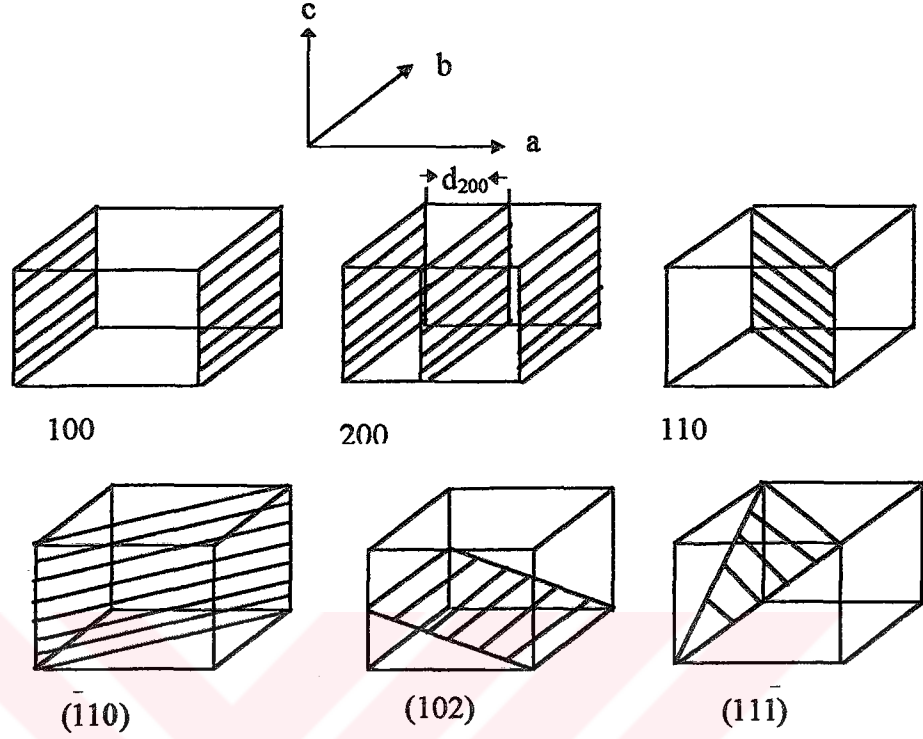
Orjinden  $uvw$  noktasına uzanan doğrultu  $[uvw]$  şeklinde gösterilir. Birbirine paralel olan doğrultu takımlarında  $\langle uvw \rangle$  olarak gösterilir.

Örgü düzlemi örgü noktalarından geçen düzlemdir. Bir örgü düzlemini belirlemek için aynı doğrultuda olmayan üç örgü noktasının koordinatlarının bilinmesi yeterlidir. Örgü noktalarından her biri bir kristal ekseninde alınabilir. Daha sonra bir örgü noktasını orjin kabul ederek diğer üç örgü noktasının koordinatları örgü sabiti cinsinden düzlemde belirtilir. Bir örgü düzlemini bulmak için ;

- 1.- İlk olarak üç eksen üzerinde bulunan üç örgü noktasının koordinatları belirlenir. Bunlar üç tamsayıdan ibarettir.
- 2.- Bu sayıların tersleri alınır.
- 3.- Kesirli sayılar meydana gelirse bunlar en küçük tamsayılara çevrilir.

İki veya üç boyutta düzlem  $(hkl)$  şeklinde gösterilir. İki veya üç boyutta kristal örgüde düzlemi belirleyen bu sayılara "Miller İndisleri" denir. Şekil 3.3'te kübik kristallerde yüksek simetriye sahip bazı düzlemlerin Miller indisleri gösterilmiştir.

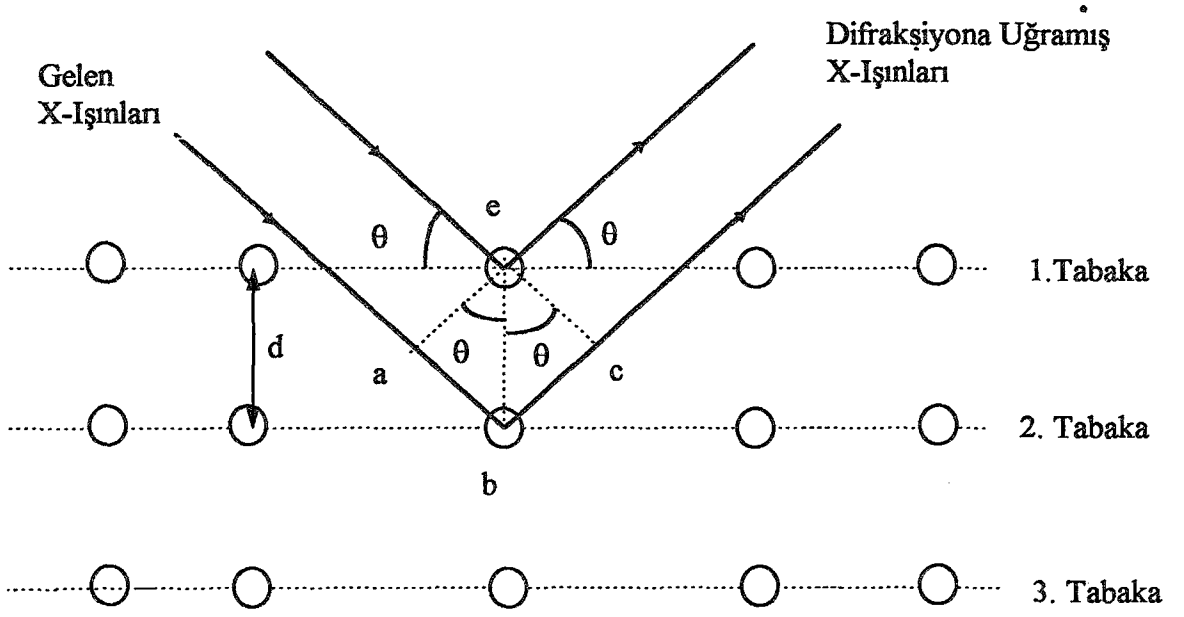
Miller indislerinin bulunmasını bir örnekle açıklayalım. Birim hücre boyutları  $a, b, c$  olan bir örgüde  $x$  eksenini  $4a$  'da,  $y$  eksenini  $3b$  ' de ve  $z$  eksenini  $2c$  'de kesen bir düzlemi dikkate alalım. Bu durumda gerçek koordinatlar  $x=4a, y=3b, z=2c$  ve kesirsel koordinatlar;  $u=4, v=3, w=2$  olur. kesirsel koordinatların tersini alırsak  $1/4, 1/3, 1/2$  elde edilir. Bu kesirli sayıların en küçük ortak katı  $12$  'dir. O halde elde edilen  $3, 4, ve 6$  değerleri bize Miller indislerini verir. Bu düzlemde  $(346)$  şeklinde gösterilir.



Şekil 3.3 Kübik Kristallerde Yüksek Simetriye Sahip Bazı Düzlemler

### 3.3. Ters Örgü ve Bragg Kanunu

Bir kristal içinde her bir rasyonel düzleme bir nokta karşılık getirilerek kurulan noktalar kümesine "*Ters Örgü*" denir. Bir kristal üzerine düşen X-ışınları demeti kristal içerisindeki tüm atomlar tarafından kırınıma uğratılır. Kırınıma uğrayan atomların yapıcı bir girişim oluşturabilmesi için yapı faktörlerinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bunun yanında kırınımın gerçekleşebilmesi için gelen ve difraksiyona uğrayan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [14]. Aşağıdaki şekilde kristal düzlemlerinden X-ışınlarının kırınımı gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Kristal Düzlemlerinden X-Işınlarının Kırınımı

Şekilden de görüldüğü gibi 1. ve 2. tabakalara gelip kırınıma uğrayan X-ışınları arasındaki yol farkı ;  $|ab|+|bc|$  uzunlukları kadardır. Yapıcı bir girişim oluşabilmesi için bu yol farkının dalga boyunun bir tam katı  $n\lambda$ ' ya eşit olması gerekir. O halde

$$|ab|+|bc| = n\lambda$$

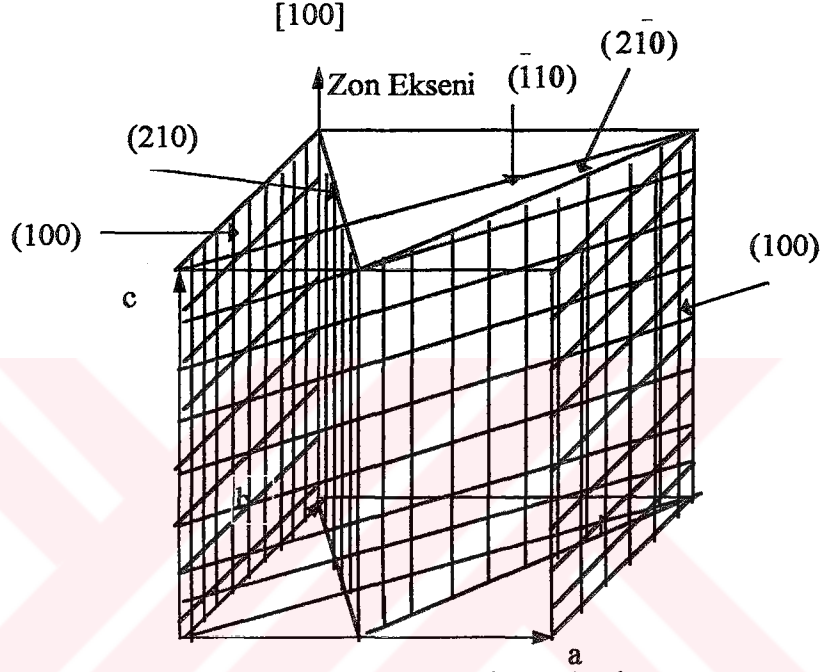
$$d\sin\theta + d\sin\theta = n\lambda$$

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

şartı sağlanmalıdır. (3.1) denklemi "*Bragg denklemi*" olarak bilinir. Burada  $\lambda$ ; kullanılan X-ışınının dalga boyu, birden daha büyük değer alamayan  $\sin\theta$  ile uygun herhangi bir tamsayı (1,2,3,...) olan  $n$ ; yansımanın mertebesi,  $d$ ; kristal düzlemleri arası uzaklık ve  $\theta$  ise Bragg saçılma açısıdır.

Dikkate alınan kristaldeki düzlemlerden, gelen X-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için,  $\sin\theta$  birden daha büyük olamayacağından kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekmektedir. O halde  $\lambda \leq 2d$  şartı sağlanmalıdır. Buda görünür ışığın kırınım için kullanılamamasını izah eder [15].

Kristalografik düzlemler  $(hkl)$  ve düzlem doğrultuları  $[hkl]$  şeklinde Miller indisleri ile gösterilirken, zon eksenleri kesirsel koordinatlar cinsinden  $[uvw]$  şeklinde gösterilir. Zon eksenine birbirine paralel düzlem takımlarını gösterir. Bir zona ait olan bütün düzlemler zon eksenine ve birbirlerine paraleldirler. Aşağıdaki şekilde  $[001]$  zonuna ait düzlemler görülmektedir.



Şekil 3.5.  $[001]$  Zonuna Ait Düzlemler

Miller indisleri  $(hkl)$  olan bir düzlem için zon eksenine

$$\text{Zon Ekseni} = ua + vb + wc \quad (3-2)$$

Düzleme dik olan ters örgü vektörü ise

$$\sigma_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3-3)$$

dir.

Bir zona ait düzlem zon eksenine paralel ve düzlemin normali zon eksenine dik olduğundan zon eksenine ile ters örgü vektörünün skaler çarpımı sıfıra eşit olmalıdır. O halde

$$(ua + vb + wc) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = 0$$



burada

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

olduğu gözönüne alınır,

$$(\mathbf{h}u + \mathbf{k}v + \mathbf{l}w) = 0 \quad (3-4)$$

elde edilir.  $K$ , ters örgü vektörünün derece faktörü olmak üzere, ters örgü vektörü  $\sigma_{hkl}$ , düzlemler arası uzaklık  $d_{hkl}$

$$\sigma_{hkl} = K \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3-5)$$

şeklinde birbirine bağlanır.

Eğer  $K=1$  alınır,  $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  olmak üzere

$$\sigma_{100} = \mathbf{a}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / V$$

$$\sigma_{010} = \mathbf{b}^* = (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / V \quad (3.6)$$

$$\sigma_{001} = \mathbf{c}^* = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / V$$

eşitlikleri yazılabilir. Ters örgü ve gerçek örgü parametreleri arasındaki ilişkiyi veren (3-6) eşitlikleri sırasıyla  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ve  $\mathbf{c}$  vektörleri ile çarpılırsa

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / V = 1$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / V = 1$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / V = 1$$

elde edilir. Ters örgü vektörünün tersi gerçek örgü vektörünün kendisidir. Bunu göstermek için (3.6) denkleminde

$$(\mathbf{c}^*)^* = (\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*) / V^* \quad (3-8)$$

yazılabilir. Aynı zamanda

$$V^* = a^* \cdot (b^* \times c^*) = b^* \cdot (a^* \times c^*) = c^* \cdot (a^* \times b^*)$$

dir. Bu ifade (3-8) denkleminde yerine yazılırsa

$$(c^*)^* = (a^* \times b^*) / [c^* \cdot (a^* \times b^*)] \quad (3-9)$$

elde edilir. (6.9) eşitliğinin sağ tarafı  $c^* \cdot c$  ile çarpılırsa ( $c^* \cdot c = 1$ )

$$(c^*)^* = c^* \cdot c \cdot \{(a^* \times b^*) / [c^* \cdot (a^* \times b^*)]\}$$

$$(c^*)^* = c \quad (3-10)$$

elde edilir. O halde benzer şekilde

$$(a^*)^* = a$$

$$(b^*)^* = b \quad (3-11)$$

$$(c^*)^* = c$$

yazılabilir. (3-11) denkleminde bulunan sonuçlar (3-8) denkleminde yerine yazılırsa

$$a = (b^* \times c^*) / V^*$$

$$b = (c^* \times a^*) / V^*$$

$$c = (a^* \times b^*) / V^*$$

denklemleri elde edilir [16].

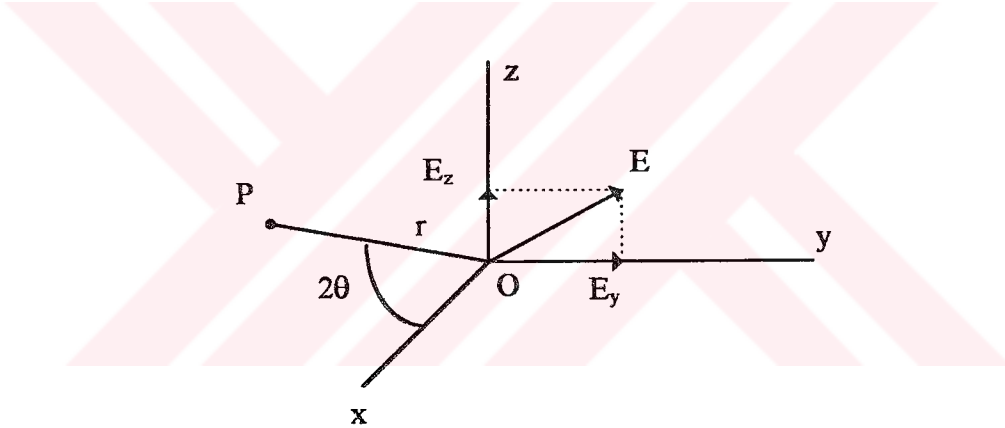
### 3.4. X-Işınlının Elektronlar Tarafından Saçılması

Bir X-ışını demeti, demet içinde herhangi bir noktada zamanla sinüzoidal olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilmiş olan bir elektromanyetik dalgadır. Böyle bir X-ışını demeti elektronla etkileşmeye girerse; elektron, üzerine gelen X-ışını fotonunun elektromanyetik alanı tarafından titreşim yapmaya zorlanır. Titreşim hareketi yapan bu

elektron, hareketi sırasında sürekli olarak hızlanıp yavaşlamakta yani ivmeli bir hareket yapmaktadır. Elektron yüklü bir parçacık olduğundan, bu ivmeli hareket nedeniyle bir elektromanyetik dalga yayınlanır. Bu anlamda bir elektronun X-ışınlarını saçtığı söylenir. Elektron tarafından saçılan demetle elektrona gelen demet aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir. Saçılan demetin saçılma açısına bağlılığı Thomson bağıntısı olarak adlandırılan (3-13) denklemi ile verilir [17].

$$I=I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (3-13)$$

Burada  $I_0$  ; gelen demetin şiddeti,  $e$ ; elektronun yükü,  $m$ ; elektronun kütlesi,  $c$ ; ışık hızı,  $r$ ; saçılan demetin elektrondan uzaklığı,  $\alpha$ ; saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesine ait doğrultu arasındaki açı,  $I$  ise elektrondan  $r$  kadar mesafede saçılan demetin şiddetidir.



Şekil 3.6. X-ışınlarının Elektronlar Tarafından Saçılması

Şimdi OX doğrultusunda ilerleyen bir X-ışını demetinin (şekil 3.6.) O noktasındaki bir elektron tarafından saçılması halinde saçılan demetin, xz-düzleminde bulunan p noktasındaki şiddetini bulmaya çalışalım. Polarize olmayan ışık yz-düzleminde herhangi bir  $E$  elektrik alan vektörüne sahiptir.  $E$  elektrik alan vektörü  $E_y$  ve  $E_z$  bileşenleri cinsinden

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (3-14)$$

şeklinde yazılabilir. E'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak  $E_y$  ile  $E_z$  bileşenleri eşit olmalıdır. Bu durumda

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (3-15)$$

yazılabilir.  $E$  vektörü dalganın genliğidir. Bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır. Bu nedenle 3.15 eşitliği şiddet bileşenleri cinsinden

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_0 \quad (3-16)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Gelen demetin y bileşeni elektrona  $O_y$  doğrultusunda ivme verir. Burada  $\alpha = \gamma \mathbf{OP} = \pi/2$ 'dir.

Böylece saçılan demetin y yönündeki şiddeti (3-13) denkleminde

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (3-17)$$

şeklinde bulunur. Benzer olarak z bileşeninin şiddeti için  $\alpha = (\pi/2) - 2\theta$  olduğundan

$$I_{pz} = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (3-18)$$

elde edilir. (3-17) ile (3-18) denklemlerinin toplamı ise P noktasındaki toplam şiddeti verir. O halde

$$\begin{aligned} I_p &= I_{py} + I_{pz} \\ I_p &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta) \\ I_p &= I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right) \\ I_p &= I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3-19) \end{aligned}$$

Bu denklemdaki  $\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$  çarpımına 'polarizasyon faktörü' denir ve bu P harfi ile gösterilir. Polarizasyon faktörü; Polarize ışık için

$$(\sin^2 2\alpha)$$

Polarize olmayan ışık için

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

şeklinde dir. (3-19) denkleminde e,m,c ve r sabitleri yerine konursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür [17].

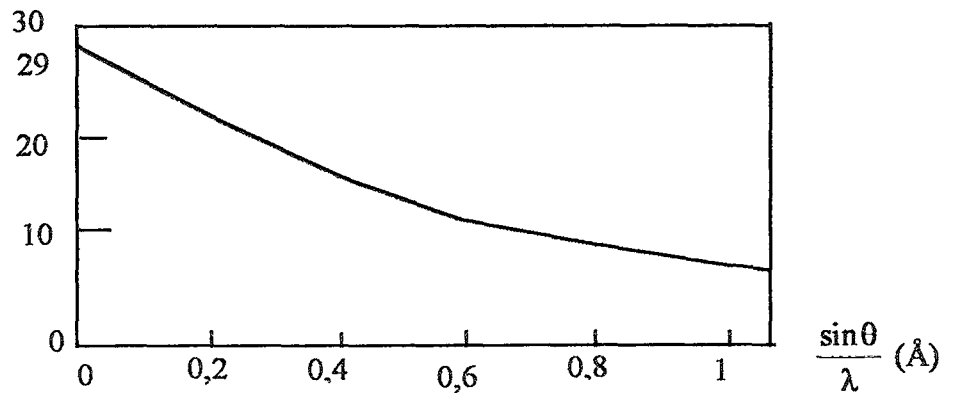
### 3.5. X-Işınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

Bir X-ışını demeti atom üzerine düşürüldüğünde bu demet atomun her bir elektronu tarafından yukarıda tartışıldığı gibi kısmen saçılır. Çekirdeğinde yüklü olması nedeniyle gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği düşünülür. Fakat çekirdek elektrona göre çok daha büyük kütleli olduğundan önemli bir titreşim yapmaz. O halde X-ışını demetinin atom tarafından koherent saçılması tamamen bu atomun elektronları ile sağlanır. Saçılma ileri doğru ise ( $2\theta=0^\circ$ ) bu durumda atom elektronlarının tamamının saçtığı dalgalar aynı fazdadır ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir. Fakat bu diğer saçılma doğrultuları için doğru değildir. Uzayda elektronların farklı noktalarda bulunması nedeniyle farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır. O halde bir kristalde saçılmayı gerçekleştiren birim elektrondur. Kolaylık olması bakımından saçılma olayı atomik boyutta tanımlanır. Bir atoma ait saçılma faktörü ( $f$ ) ile gösterilir ve

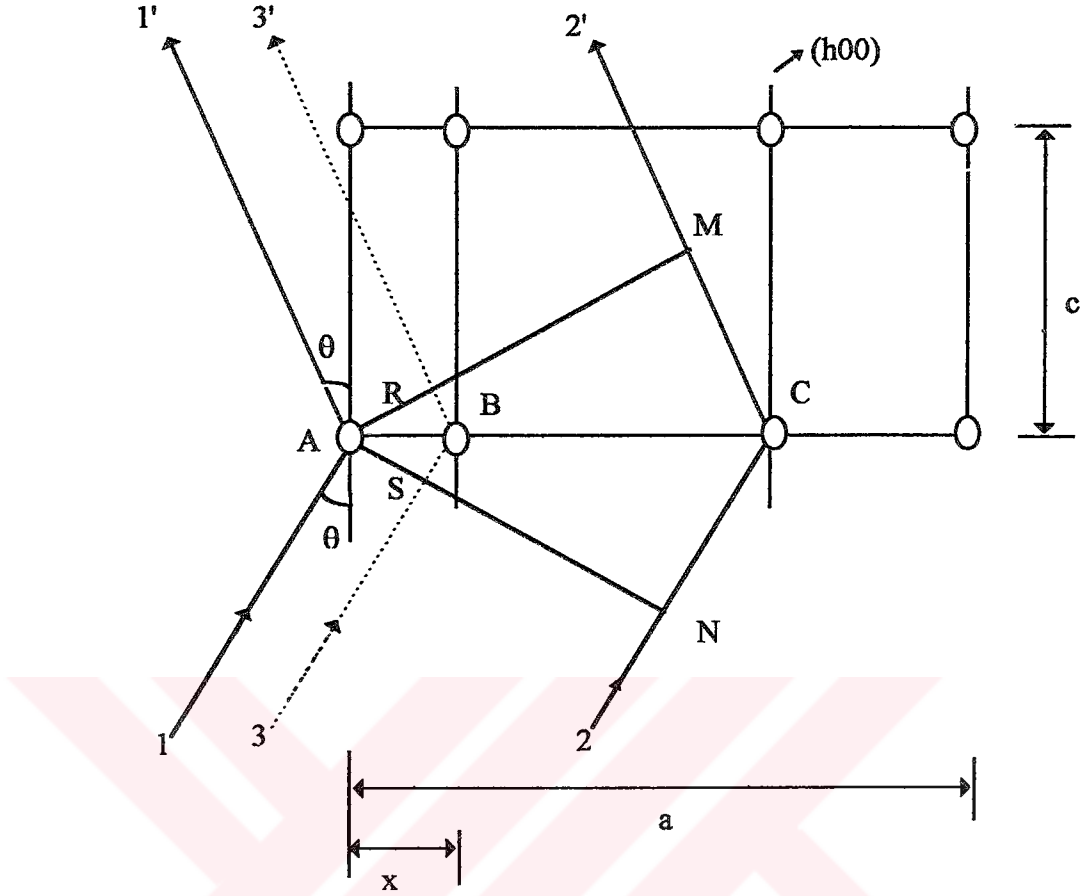
$f =$  Bir atomun saçtığı dalganın genliği / bir elektronun saçtığı dalganın genliği

şeklinde tanımlanır. İleri yönde saçan bir atom için  $f$ , atomdaki elektron sayısına, yani  $Z$  atom numarasına eşittir ( $f=Z$ ). Fakat  $\theta$  arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar. Dolayısıyla  $f$  azalır. Aynı zamanda atomik saçılma faktörü gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır.  $\theta$ 'nin sabit bir değerinde, dalga boyu ne kadar küçük ise  $f$ 'de o kadar küçüktür. Öyleki ( $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ) niceliği artınca  $f$  azalır. Şekil 3-7 'de bakır için

( $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ) değerinin  $f$  ile değişimi gösterilir [16].



Şekil 3.7. Atomik Saçılma Faktörünün ( $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ) İle Değişimi



Şekil 3.8: Atom Konumlarının Kırınım Işıklarının Faz Farkına Etkisi

2' ile 1' ışıklarının yapıcı bir girişim oluşturabilmesi için yol farkının dalga boyuna eşit olması gerekir. Şekil 3.8'e göre

$$\delta_{2,1'} = MCN = \lambda = 2d_{h00} \sin \theta \quad (3-22)$$

yazılabilir. Aynı zamanda Miller indislerinin tanımından hareketle

$$(d_{h00} = AC = \frac{a}{h})$$

yazılabilir. A ile B atomlarından yansıyan X-ışınları arasındaki yol farkı,

$$\delta_{3,1'} = RBS = \frac{AB}{AC} \lambda = \frac{x}{a/h} (\lambda) \quad (3-23)$$

şeklinde bulunur. Faz farkı uzunluk cinsinden yazılabileceği gibi açısal olarak ifade edilebilir.  $2\pi$  radyanlık açısal faz farkı  $\lambda$  kadar yol farkına eşit olur. Bu durumda faz farkına ( $\Phi$ ) dersek,

$$\Phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (3-24)$$

yazılabilir. O halde 3' ile 1' dalgaları arasındaki faz farkı için,

$$\Phi_{31'} = \frac{\delta_{31'}}{\lambda} 2\pi = \frac{2\pi h x}{a} = 2\pi h u \quad (3-25)$$

elde edilir. Burada B atomunun kesirsel koordinatı olan  $u = \frac{x}{a}$  eşitliği kullanılmıştır. 3.25 eşitliği üç boyutta

$$\Phi = 2\pi (hu + kv + \ell w) \quad (3-26)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Birim hücre içerisindeki bütün atomlar tarafından saçılan dalgaların bileşkesine "Yapı Faktörü" adı verilir. Yapı faktörünü kısaca atomların saçtığı dalgaları toplayarak bulabiliriz. Eğer bir birim hücre, kesirsel koordinatları  $u_1, v_1, w_1$  ;  $u_2, v_2, w_2$  ;  $u_3, v_3, w_3$  ... ve atomik saçma faktörleri  $f_1, f_2, f_3, \dots$  olan  $1, 2, 3, \dots, N$  atomlarını içeriyorsa bir  $(hkl)$  düzleminden yansımaya ait yapı faktörü

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + \ell w_n)} \quad (3-27)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadede N, birim hücredeki örgü noktası yani atom veya molekül sayısıdır. Yapı faktörü F 'nin mutlak değerinin karesi bir birim hücrenin bütün atomlarının saçtığı dalga genliği cinsinden, bileşke dalga genliğinin şiddetini verir.

Kristalde kırınımına uğrayan X-ışınları demetinin gözlenebilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı olması gerekir. Çeşitli birim hücre tipleri için yapı faktörlerini inceleyelim. İlk olarak Primitif birim hücreyi dikkate alalım. Bu hücrede orjinde tek bir örgü noktası vardır. O halde  $N=1$  ve örgü noktasının kesirsel koordinatları  $(u, v, w) = (0, 0, 0)$  olduğu için

$$F = f e^{2\pi i(0)} = f$$

olur. Bu durumda  $F^2$  'nin değeri  $(hkl)$  'den bağımsız ve her yansıma için aynıdır. Cisim merkezli kübik yapıyı dikkate alacak olursak bu birim hücrede iki örgü noktası vardır.

Bunlar hücrenin  $(0, 0, 0)$  ve  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  koordinatlarında bulunur. Atomlarında aynı oldukları düşünülürse,

$$F = f (e^{2\pi i(0)} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{\ell}{2})}) = f(1 + e^{\pi i(h+k+\ell)})$$

$$F = \begin{cases} 0 & h+k+\ell = \text{çift sayı} \\ 2f & h+k+\ell = \text{tek sayı} \end{cases}$$

sonucu bulunur.

Taban merkezli birim hücreyi dikkate alalım. Aynı cins iki atom  $(0,0,0)$  ve  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

konumlarındadır.  $N=2$ ,  $(u_1, v_1, w_1) = (0,0,0)$ ,  $(u_2, v_2, w_2) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  alınır

$$F = f(e^{2\pi i(0)} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + 0)}) = f(1 + e^{\pi i(h+k)})$$

$$F = \begin{cases} 0 & h \text{ ve } k \text{ karışık} \\ 2f & h \text{ ve } k \text{ karışık değil} \end{cases}$$

sonucu bulunur.

Şimdide yüzey merkezli birim hücreyi dikkate alalım. Dört tane örgü noktası vardır. Yine atomların aynı cins olduğunu kabul edelim. O halde

$$(u_1, v_1, w_1) = (0,0,0), (u_2, v_2, w_2) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (u_3, v_3, w_3) = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}),$$

$$(u_4, v_4, w_4) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$F = f(e^{2\pi i(0)} + e^{2\pi i(h/2 + k/2)} + e^{2\pi i(k/2 + \ell/2)} + e^{2\pi i(k/2 + \ell/2)})$$

$$F = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+\ell)} + e^{\pi i(k+\ell)})$$

$$F = \begin{cases} 0 & h, k \text{ ve } \ell \text{ karışık} \\ 4f & h, k \text{ ve } \ell \text{ karışık değil} \end{cases}$$

bulunur.

Miller indislerinin karışık olması  $h, k$  ve  $\ell$  'nin çift veya tek olması, karışık olmaması ise  $h, k$ , ve  $\ell$  'nin hepsinin çift veya tek olması anlamındadır.



## BÖLÜM IV

### TEK KRİSTAL KİRİNİM ÇALIŞMALARI

#### 4.1. Giriş

Tek kristal çalışmalarında, kristal yapı analizinin sağlıklı olabilmesi için, üzerinde çalışılan kristalin uygun büyüklükte, kristal kusurlarından arınmış, parlak ve düzgün yüzeylere sahip olması gerekmektedir. Eğer kristal gereğinden büyük olursa, kristalin soğurma etkisi fazla olur ve kırınıma uğrayan X-ışınlarının tesbiti oldukça zorlaşır. Aynı zamanda kristali meydana getiren molekül içinde bulunan ağır atomlar da soğurma etkisini artırır. Ağır atomlardan gelen soğurma etkisini azaltmak için daha küçük kristaller kullanmak gerekir. Bu deneysel çalışmada incelenen  $C_{20}H_{19}O_7N$  bileşiğinde en ağır atom Oksijen (O) atomudur.

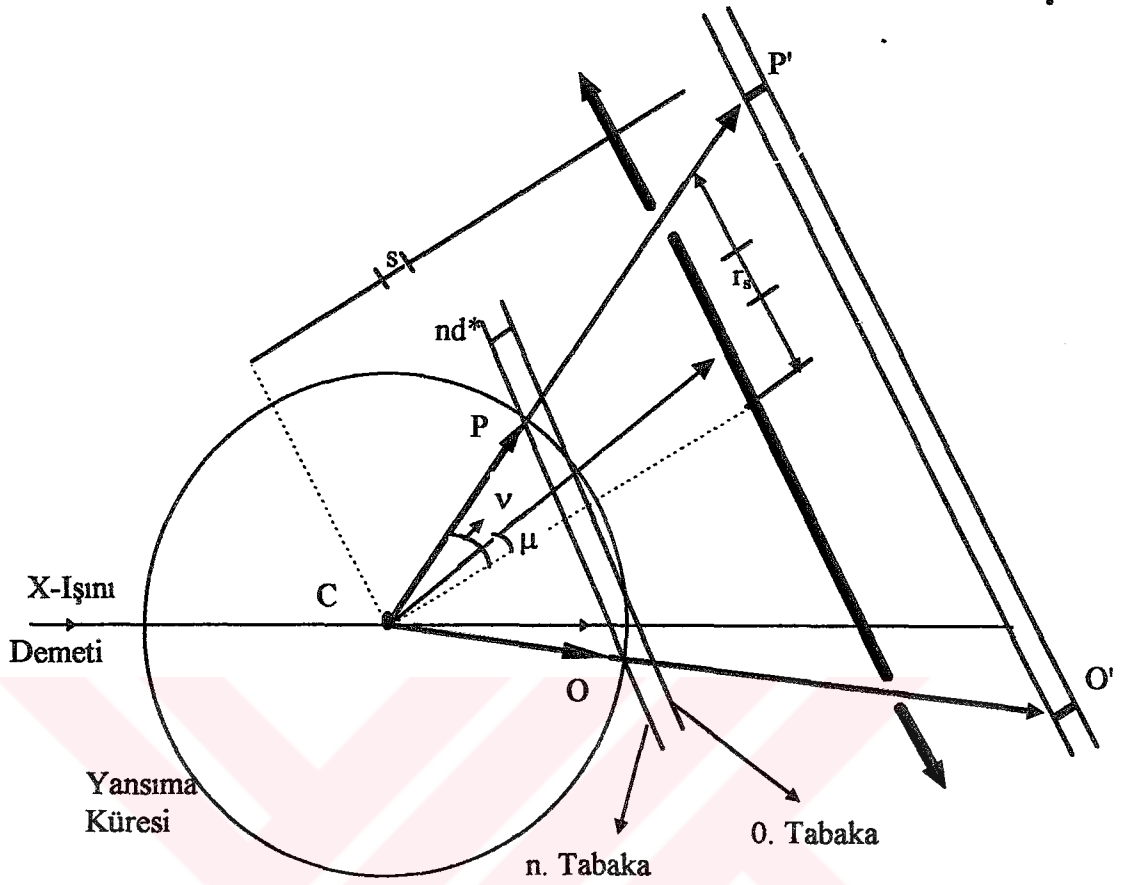
Kare prizma şekline sahip beyaz renkli  $C_{20}H_{19}O_7N$  kristallerinden uygun büyüklükte olanlar stereo mikroskop altında (Euromex-Arnhem, Model KTD-2 ) seçildi ve polarizasyon mikroskopunda ( Hertel & Reuss, Optik Kassel CN-hF ) tek kristaller tesbit edildi. Dikkate alınan bu kristal iyi bir yapıştırıcı ile fiber çubuğun ucuna yapıştırılarak gonyometre

başlığına yerleştirildi. Bu işlem yapılırken kristalin büyüme doğrultusunun fiber çubuğa ve kristal yüzeylerinin de gonyometre arklarına paralel olmasına özen gösterildi. Gonyometre başlığına takılan kristal, Enraf-Nonius, Diffractis 583 model X-Işınları jeneratörü ile bakır tüpten elde edilen  $\lambda_{CuK\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$  dalga boylu X-ışını ile Buerger presesyon ve Weissenberg kameralarında ışınlanarak kristal yapısı incelendi.

#### *4.2. Buerger Presesyon Yöntemi İle İnceleme*

Bu metodla, kristale ait ters örgü tabakaları, F ile gösterilen ve büyütme faktörü olarak adlandırılan bir faktörle büyütülerek film üzerine düşürülür. Büyütme faktörü filmin kristale olan uzaklığına eşittir. Buerger kamerası ile ters örgü geometrisi herhangi bir değişikliğe uğramadan tam olarak film üzerine kaydedilir. Bunun nedeni, ters örgü tabakaları gelen X-ışını çevresinde presesyon hareketi yaparken, hareketli bir bağlantı aracılığı ile kristale bağlı olan düzlemsel filmin de ters örgü düzlemlerine paralel olacak şekilde presesyon hareketi yapmasıdır. Buerger presesyon metodu ile desenlerin indislenmesi, kristal boyutlarının ölçülmesi, uzay gurubunun tesbit edilmesi gibi işlemler diğer metodlara göre daha kolay yapılabilir [19,20]. Şekil 4.1'de Buerger Presesyon metodu ile ters örgü tabakalarının film üzerine kaydedilişi gösterilmiştir. Eğer Buerger filmi çekilirken tabaka seçici kullanılmazsa film üzerine kristalin bütün tabakalarından yansımalar kaydedilecektir.

Ters örgü tabakalarından birine ait olan kırınım deseninin film üzerine düşürülmesi için diğer tabakalardan gelen ışınların tutulması gerekir. Bu nedenle kristalden  $s$  kadar uzağa konulan  $r_s$  yarıçaplı tabaka seçici (screen) kullanıldı.



Şekil 4.1. Buerger Presesyon Metodunun Geometrisi

Uygun olan  $s$  ve  $r_s$  değerleri kullanılmak suretiyle istenilen tabakanın filmi çekmek mümkündür. Şekil 4.1'den hareketle

$$\cot \nu = \frac{s}{r_s} \quad (4.1)$$

$$nd^* = \cos \mu - \cos \nu \quad (4.2)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu iki eşitlikten hareketle

$$s = r_s \cot \cos^{-1}(\cos \mu - nd^*) \quad (4.3)$$

yazılabilir. Burada sırasıyla

$s$ ; Tabaka seçicinin (screen) kristale olan uzaklığı,

$r_s$ ; Tabaka seçicinin yarıçapı,

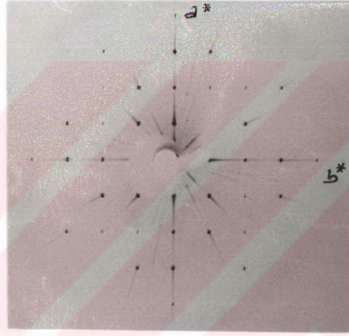
$\mu$ ; Presesyon açısı,

$\nu$ ; Yansıma açısının tepe yarım açısı,

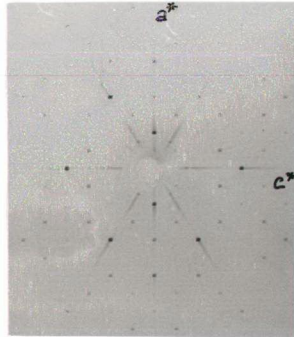
$d^*$ ;  $\lambda/d$  olup ters örgü birimi,

$n$ ; Ters örgü tabaka sayısıdır [21].

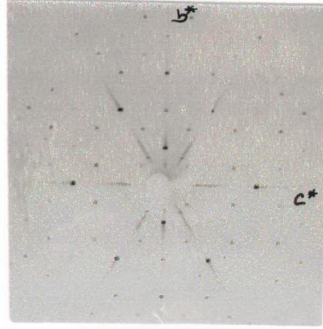
$F=60$  mm 'lik büyütme faktörü kullanılarak yapılan bu çalışmada Buerger Presesyon tekniği ile elde edilen sıfıncı tabaka filmleri şekil 4.2, şekil 4.3 ve şekil 4.4'de verilmiştir. Bu filmler üzerinde ters örgü eksen uzunlukları  $0,01$ mm duyarlıklıklı Enraf-Nonius marka mikrodensitometre ile ölçülmüştür. Yapılan ölçümler ve ortalama eksen uzunlukları Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de verilmiştir. Filmlerdeki eksenler arasındaki açılar ise  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  olarak ölçüldü.



Şekil 4.2. (hk0) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA, CuK $\alpha$ , Ni Filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=15$  mm,  $s=41,21$  mm, Işınlama Süresi 15 Saat.



Şekil 4.3. (h0l) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA, CuK $\alpha$ , Ni Filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=15$  mm,  $s=41,21$  mm, Işınlama Süresi 10 Saat.



**Şekil 4.4.** ( $0k\ell$ ) Buerger Filmi 40 kV, 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni Filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=15$  mm,  $s=41,21$  mm, Işınlama Süresi 8 Saat.

**Tablo 4.1.** Şekil 4.3'deki ( $h0\ell$ ) Tabakasına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve a Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması

Sıra No	Aralık Sayısı (n)	$X_1$ (mm)	$X_2$ (mm)	$\Delta X=X_2-X_1$ (mm)	$a^*=\Delta X/n$ (mm)	$a=\lambda F/a^*$ (Å)
1	6	99,11	123,77	24,66	4,11	22,508
2	12	51,58	100,96	49,38	4,115	22,481
3	2	77,66	85,85	8,19	4,095	22,591
4	10	73,33	114,45	41,12	4,112	22,497
5	6	99,22	123,91	24,69	4,115	22,481
6	4	77,58	94,00	16,42	4,105	22,536
7	2	86,53	94,75	8,22	4,11	22,508
8	14	48,95	106,53	57,58	4,113	22,492
9	4	82,19	98,63	16,44	4,11	22,508

$$a=22,511\pm 0,03 \text{ \AA}$$

**Tablo 4.2.** Şekil 4.4'deki (0kℓ) Tabakasına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve b Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması

Sıra No	Aralık Sayısı (n)	Y <sub>1</sub> (mm)	Y <sub>2</sub> (mm)	ΔY=Y <sub>2</sub> -Y <sub>1</sub> (mm)	b* = ΔY/n (mm)	b = λF/b* (Å)
1	2	87,82	95,84	8,02	4,01	23,07
2	8	83,22	115,29	32,07	4,009	23,075
3	6	70,34	94,41	24,07	4,012	23,058
4	12	48,48	96,62	48,14	4,012	23,058
5	4	79,06	95,12	16,06	4,015	23,041
6	10	61,63	101,7	40,07	4,007	23,087
7	2	100,69	108,71	8,02	4,01	23,07
8	16	48,08	112,29	64,21	4,013	23,052
9	8	78,84	110,91	32,07	4,009	23,075

$$b=23,065\pm 0,01 \text{ \AA}$$

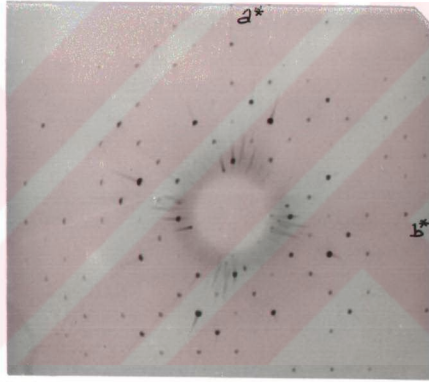
**Tablo 4.3.** Şekil 4.4'deki (0kℓ) Tabakalarına Ait Filmden Ölçülen Değerler ve c Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması

Sıra No	Aralık Sayısı (n)	Z <sub>1</sub> (mm)	Z <sub>2</sub> (mm)	ΔZ=Z <sub>2</sub> -Z <sub>1</sub> (mm)	c* = ΔZ/n (mm)	c = λF/c* (Å)
1	2	78,85	89,08	10,23	5,115	18,086
2	6	89,31	119,96	30,65	5,108	18,111
3	8	67,78	108,66	40,88	5,11	18,104
4	4	78,73	99,17	20,44	5,11	18,104
5	6	73,29	103,92	30,63	5,105	18,121
6	2	89,4	99,62	10,22	5,11	18,104
7	8	62,42	103,29	40,87	5,109	18,107
8	4	89,32	109,76	20,44	5,11	18,104
9	10	62,38	113,5	51,12	5,112	18,096
10	12	56,93	118,24	61,31	5,109	18,107

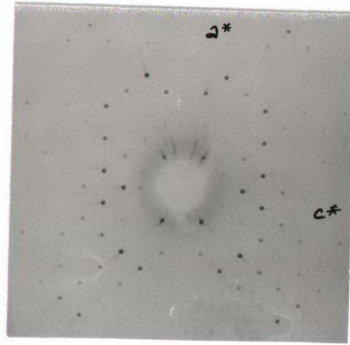
$$c=18,104\pm 0,01 \text{ \AA}$$

Yansıma şartlarını bulmak için yine Buerger presesyon kamerasında  $(hk1)$ ,  $(h1\ell)$  ve  $(1k\ell)$  birinci tabaka filmleri çekildi (Şekil 4.5. , Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.). Bu filmler ve sıfırncı tabaka filmleri incelenerek yansıma şartları aşağıdaki gibi tesbit edildi.

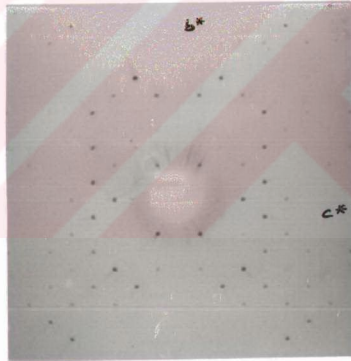
$$\begin{aligned} (h00) : h=2n, & & (0k0) : k=2n, \\ (00\ell) : \ell=2n & & (0k\ell) : k+\ell=2n, \\ (h0\ell) : h+\ell=2n, & & (hk0) : h,k=2n, \\ (hk\ell) : h+k+\ell=2n, \end{aligned}$$



Şekil 4.5.  $(hk1)$  Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=20$  mm,  $s=32,12$  mm,  $Fd=5,45$  mm, Işınlama Süresi 12 Saat.



Şekil 4.6. (h1 l) Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=20$  mm,  $s=34,92$  mm,  $Fd^*=4,32$  mm, Işınlama Süresi 10 Saat.

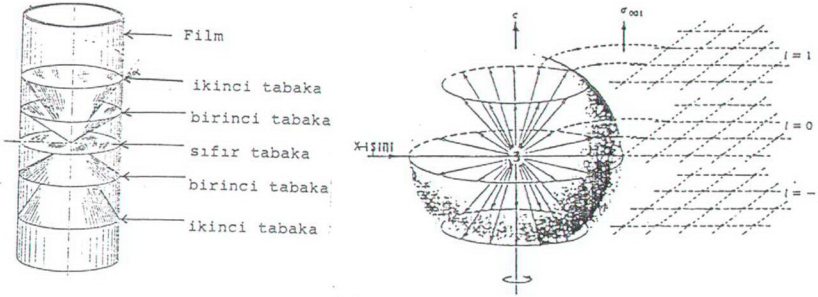


Şekil 4.7. (1k l) Buerger Filmi, 40 kV, 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filtre,  $\mu=20^\circ$ ,  $r_s=20$  mm,  $s=34,92$  mm,  $Fd^*=4,32$  mm, Işınlama Süresi 15 Saat.

#### 4.3. Döner Kristal Metodu İle İnceleme

Kristal, gelen X-ışını doğrultusuna dik bir eksen etrafında döndürülürse "Normal Demet Weissenberg" metodu olarak isimlendirilir. Ters örgünün her bir noktası Ewald küresini X-ışını demetine paralel daireler boyunca keser.



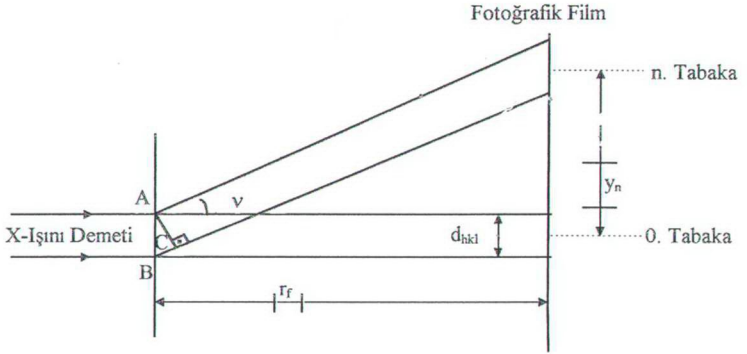


**Şekil 4.8.** Döner Kristal Metodunda Ters Örgü Tabakalarının Filme Kaydedilişi

Bir ( $hk\ell$ ) ters örgü noktasının Ewald küresini kestiği her durumda kristalden yansıyan X-ışınları, küre üzerinde oluşan bu noktadan geçer. Kristalin kürenin merkezinde olması nedeniyle ters örgü noktasına karşılık gelen ( $hk\ell$ ) düzlemi için Bragg şartı sağlanmış olur. [22].

Tek kristalin eksenlerinden biri, monokromatik X-ışını demetine dik olacak biçimde yerleştirilir. Yine silindirik bir film de kristal eksenini boyunca yerleştirilir. Kristalde küçük osilasyon açısıyla salınacak şekilde seçilen eksen etrafında döndürülerek ışınlama yapılır. Bu çalışmaya ait geometrik şekil, Şekil 4.18'de verilmiştir.

Kristale çarpan X-ışınları, Bragg şartını sağlayarak kristalden yansıyan demetleri oluştururlar. Yansıyan demetler zahiri koniler üzerinde bulunurlar ve konilerin eksenleri dönme eksenini ile çakışiktir. Yapılan ışınlamalar sonucunda film üzerinde meydana gelen lekeler, film açıldığı zaman bir takım zahiri paralel doğrular üzerinde bulunurlar. Böylece yansımalar tek tek tabaka çizgisi denilen yatay doğrular boyunca noktalar şeklinde kaydedilirler. Bu yatay doğrular arasındaki uzaklık, ters örgü tabakaları arasındaki uzaklıkla orantılıdır. Döner kristal filminden kristalin takılı olduğu eksenin düzlemler arası uzaklığı bulunabilir [23].



Şekil 4.9. Döner Kristal Metodu Geometrisi

Şekil 4.9'dan

$$\tan \nu = \frac{y_n}{r_f} \quad (4.4)$$

eşitliği yazılabilir. Burada

$y_n$  ; n. tabaka yansımalarının, sıfıncı tabaka yansımalarına olan uzaklığı,

$r_f$  ; Film kamerasının yarıçapı ( 28,65 mm )'dir.

Bragg şartına uygun yansıma olabilmesi için A ve B noktalarından kırınıma uğrayan ışınlar arasındaki yol farkının, dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

$$|BC| = n\lambda \quad (4.5)$$

$$|BC| = d_{hkl} \sin \nu \quad (4.6)$$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\sin \nu} \quad (4.7)$$

ve

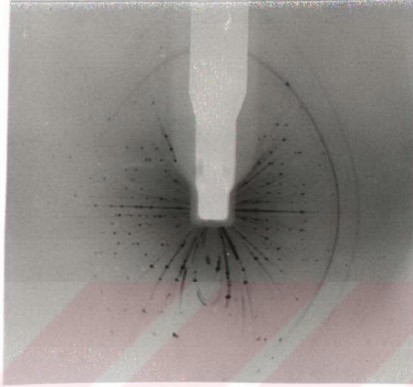
$$\nu = \tan^{-1} \left( \frac{y_n}{r_f} \right) \quad (4.8)$$

olduğundan dolayı

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\sin \tan^{-1} \left( \frac{y_n}{r_f} \right)} \quad (4.9)$$

denklemini elde edilir [24].

Şekil 4.10'da verilen döner kristal filminden ölçülen değerler ve 4.7 eşitliği kullanılarak hesaplanmış dönme eksenini doğrultusundaki b ekseninin boyutu, Tablo 4.4'de verilir.

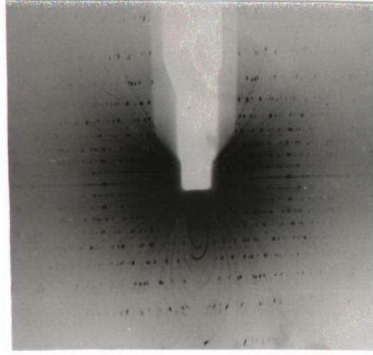


Şekil 4.10. b\* Ekseninden Takılı Döner Kristal Filmi. Os.  $\pm 40^\circ$ , 20 mA, 40 kV,  $\text{CuK}\alpha$ , Filtresiz, Işınlama Süresi 10 Saat

Tablo 4.4. Şekil 4.10'daki Döner Kristal Filminden Ölçülen Değerler ve b Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması.

Sıra No	Aralık No (n)	$Y_1$ (mm)	$Y_2$ (mm)	$2Y_i$ (mm)	$Y_i = \frac{Y_2 - Y_1}{2}$ (mm)	$b = \frac{n\lambda}{\sin \tan^{-1} \left( \frac{Y_i}{r_f} \right)}$ (Å)
1	1	86,35	90,19	3,84	1,92	23,012
2	2	84,62	92,35	7,73	3,865	23,012
3	3	82,71	94,47	11,76	5,88	23,012
4	4	80,9	96,8	15,9	7,950	23,098
5	5	78,96	99,28	20,32	10,160	23,081

$$b=23,043\pm 0,04 \text{ \AA}$$



**Şekil 4.11.**  $c^\circ$  Ekseninden Takılı Döner Kristal Filmi. Os.  $\pm 40^\circ$ , 20 mA, 40 kV,  $\text{CuK}\alpha$ , Filtresiz, Işınlama Süresi 15 Saat

Yine şekil 4.11'de verilen döner kristal fotoğrafından, dönme doğrultusundaki  $c$  ekseninin boyutu, Tablo 4.5'deki veriler (4.7) denkleminde yerine yazılarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.5.** Şekil 4.11'deki Döner Kristal Filminden Ölçülen Değerler ve  $c$  Birim Hücre Parametresinin Hesaplanması.

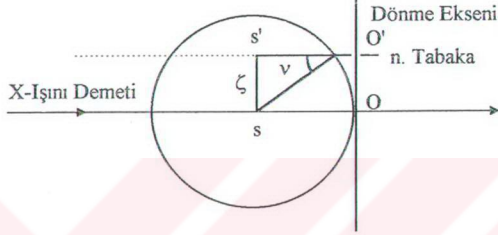
Sıra No	Aralık No (n)	$Z_1$ (mm)	$Z_2$ (mm)	$2Z_i$ (mm)	$Z_i = \frac{Z_2 - Z_1}{2}$ (mm)	$c = \frac{n\lambda}{\sin \tan^{-1} \left( \frac{Z_i}{r_f} \right)}$ (Å)
1	1	84,88	89,78	4,9	2,45	18,139
2	2	82,91	92,81	9,9	4,95	18,139
3	3	90,22	95,4	15,18	7,59	18,068
4	4	76,78	97,53	20,75	10,375	18,086

$$c = 18,108 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

#### 4.4. Weissenberg Metodu İle İnceleme

Kullanılan bu yöntemde dikkate alınan kristal, silindirik film kaseti içerisinde dönmektedir. Bu kristal dönme hareketi yaparken silindirik film kaseti kristalin dönme eksenini doğrultusunda sabit hızla salınım hareketi yapmaktadır.

Normal Demet Weissenberg metodu ile Bragg yansımalarının tespiti Şekil 4.12'de gösterilir. Normal Demet Weissenberg metodunda herhangi bir üst tabaka civarında kör bölge meydana gelir. Bu kör bölge üst tabakalara gidildikçe büyür. Bu sebepten dolayı üst tabaka filmlerinde, üst tabakaların ortjini civarında bazı yansımalar film üzerine kaydedilemeyebilir. Bu metodla elde edilen üst tabaka diyagramlarında merkezi diziler doğrusal çizgiler şeklinde olmayıp, çeşitli eğriler şeklindedir. Bu nedenle diyagramların indislenmesi oldukça zordur.



**Şekil 4.12.** Normal Demet Weissenberg Metodu İle Bragg Yansımalarının Tespiti

Sıfırıncı tabaka Weissenberg filminden birim hücre parametrelerini bulmak için Bragg şartından ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) faydalanılır.

Bragg şartından ;

$$2\sin\theta = n \frac{\lambda}{d} = nd^* \quad (4.10)$$

eşitliği yazılabilir. (4.10) ifadesini,  $a^*$  ters örgü eksenii için düzenlersek,

$$2\sin\theta = h \frac{\lambda}{a} = ha^* \quad (4.11)$$

elde edilir. (4.10) ifadesini,  $b^*$  ters örgü eksenii için düzenlersek,

$$2\sin\theta = k \frac{\lambda}{b} = kb^* \quad (4.12)$$

(4.10) ifadesini,  $c^*$  ters örgü eksenii için düzenlersek,

$$2\sin\theta = \ell \frac{\lambda}{c} = \ell c^* \quad (4.13)$$

bağıntıları yazılabilir [25].



**Şekil 4.13.** (hk0) Normal Demet Weissenberg Filmi. 40 kV, 20 mA, Os.  $\pm 110^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha$ ,  
Işınlama Süresi 13 Saat

Normal Demet Weissenberg metodu kullanılarak, kristalin c eksenini boyunca çekilen kırınım deseni Şekil 4.13'de verilir. Bu verilen şekilde yapılan ölçüm sonuçları ve gerekli hesaplamalar ise Tablo 4.6. ve Tablo 4.7'de verilir.

**Tablo 4.6.** Şekil 4.13'deki Normal Demet Weissenberg Filminden Alınan Ölçümler ve a Ekseninin Hesaplanması ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54182 \text{ \AA}$ ).

Sıra No	Aralık No (n)	$X_1$ (mm)	$X_2$ (mm)	$X_h = X_2 - X_1$ (mm)	$a = \frac{\lambda h}{2 \sin\left(\frac{X_h}{\sqrt{5}}\right)}$ (Å)
1	4	92,39	109,99	17,6	22,508
2	6	88,26	114,77	26,51	22,508
3	8	84,14	119,65	35,51	22,549
4	10	80,13	124,91	44,78	22,508

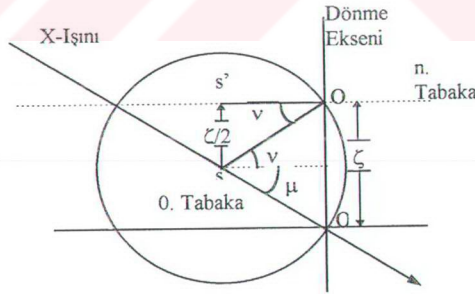
$$a = 22,518 \pm 0,02 \text{ (\AA)}$$

**Tablo 4.7.** Şekil 4.13'deki Normal Demet Weissenberg Filminden Alınan Ölçümler ve b Ekseninin Hesaplanması ( $\lambda_{CuK\alpha}=1,54182 \text{ \AA}$ ).

Sıra no	Aralık No (n)	$Y_1$ (mm)	$Y_2$ (mm)	$Y_k=Y_2-Y_1$ (mm)	$b = \frac{k\lambda}{2 \sin(\frac{Y_k}{\sqrt{5}})}$ (Å)
1	4	75,21	92,39	17,18	23,098
2	6	70,47	96,34	25,87	23,07
3	8	65,64	100,32	34,68	23,055
4	10	60,76	104,42	43,66	23,081

$$b=23,076 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Normal Demet Weissenberg filminde eğim açısı  $\mu=0$  'di. Buerger, X-ışınının gelme eğimini değiştirerek ( $\mu=\mu_c$ ) "Eş -Eğim Weissenberg" metodunu geliştirmiştir [26]. Eş-Eğim Weissenberg metodu ile Bragg yansımalarının filme kaydedilişi şekil 4.14'de verilmiştir. Bu yöntemle yansımalar belirlenirken  $\mu = -\nu$  eğimli X-ışınları kullanılmaktadır. Gelen ve yansıyan demet ters örgü tabakalarına göre eşit eğimlidir. Üst tabakaların belirlenmesi için  $\mu$  eğim açısının ve tabaka seçicinin dönme eksenine paralel doğrultudaki ilk konumundan itibaren öteleme miktarının bilinmesi gerekir.



**Şekil 4.14.** Eş-Eğim Weissenberg Metodu ile Bragg Yansımasının Tespiti

X-ışınlarının eğim açısı  $\mu_c$ ;  $\zeta$ ; n. tabaka ile 0. tabaka arasındaki mesafe olmak üzere ;

$$\sin \mu_c = \frac{\zeta}{2} \quad (4.15)$$

yazılabilir. Normal Demet Weissenberg metodunda  $\zeta$  'nin alabileceği maksimum değer 1 dir. Çünkü Şekil 4.12'den

$$\sin\mu = \zeta \quad (4.15)$$

olduğu görülmektedir. Eş-Eğim Weissenberg metodunda ise  $\zeta$  'nin alabileceği maksimum değer 2'dir. Bu da eğim açısının  $90^\circ$  olmasına karşılık gelir. Oysa sistemin mekanik kısıtlamaları,  $\zeta$  'nin bu değeri almasını engeller. O halde  $\mu_e$  eğim açısının alabileceği maksimum değeri hesaplayalım. Döner kristal metoduna ait (4.4) denklemi

$$v = \tan^{-1} \left( \frac{y_n}{r_r} \right)$$

şeklindeydi. Sırasıyla (4.4), (4.14), ve (4.15) denklemleri birleştirilirse

$$\mu_e = \sin^{-1} \left( \frac{\sin \tan^{-1} \left( \frac{y_n}{r_r} \right)}{2} \right) \quad (4.16)$$

denklemini bulunur. Pratikte  $n$ . tabakanın 0. tabakaya olan uzaklığı sonsuzdur. Bu ise  $\mu$  'nün  $30^\circ$  olmasına karşılık gelir. Oysa Weissenberg filminde  $y_n$  'nin maksimum değeri, filmin boyu kadar yani 50 mm 'dir. Bu  $y_n$  değerine karşılık  $\mu$  'nün maksimum değeri ise  $25^\circ$ - $26^\circ$  civarındadır [27].



Şekil 4.15. (hk1) Eş-Eğim Weissenberg Filmi. 40 kV, 20 mA,  $\mu=3^\circ$ ,  $s=1,3$  mm,  $\text{CuK}\alpha$ , Işınlama Süresi 13 Saat.

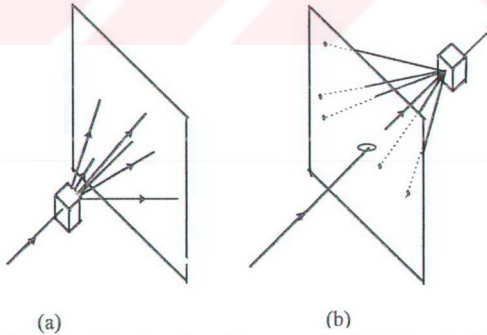


Buerger Presesyon yöntemi ile elde edilen sıfıncı ve birinci tabaka kırınım filmlerinin incelenmesi sonucunda yansıma şartları bulunmuştur. Weissenberg metodu ile bulunan yansıma şartları ve birim hücre parametre değerleri daha önce Buerger ve Döner Kristal metodu ile bulunanlarla uyum içindedir.

#### 4.5. Geçirme Laue Metodu İle İncileme

Dikkate alınan beyaz bir radyasyon demetinin sabit bir tek kristal nümune üzerine gönderilmesi sonucu meydana gelen kırınım demetinin bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilmesi metoduna " **Laue Metodu** " denir. Kristal içinde her düzlem takımı için  $\theta$  Bragg açısı sabittir. Her özel  $d$  ve  $\theta$  değerleri için Bragg kanununu gerçekleyen özel bir  $\lambda$  dalga boyu vardır. Bu nedenle her kırınım demeti farklı dalga boyuna sahiptir.

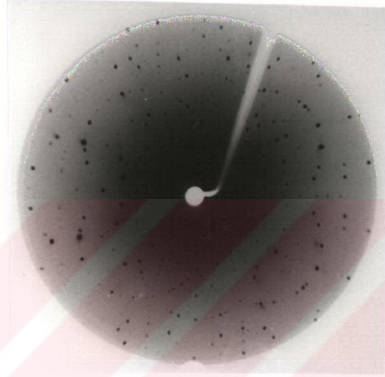
Laue metodu, Geçirme Laue Metodu ve Geri Yansımali Laue Metodu olmak üzere iki çeşittir. Her iki metotda da film düzdür ve gelen demete dik yerleştirilir. Geçirme Laue Metodunda film kristalin arkasına yerleştirilir ve ileri yönde saçılan kırınım demetini kaydeder ( Şekil 4.16-a ). Bu metoda bu ismin verilmesinin sebebi kırınım demetlerinin kısmen kristal içinden geçmesidir.



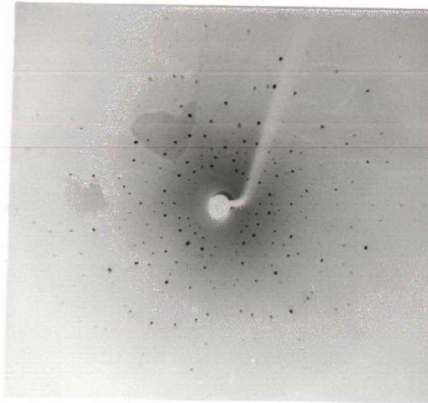
Şekil 4.16. a) Geçirme Laue Metodu, b) Geri Yansımali Laue Metodu

Geri yansımali Laue metodunda film, kristal ile X-ışını kaynağı arasında konur ( Şekil 4.16-b). Gelen demet filmdeki bir delikten geçer ve geriye doğru olan kırınım demetleri kaydedilir [23]. Geçirme Laue metoduyla çekilen filmlerde, düzlemlere karşılık gelen noktalar elips

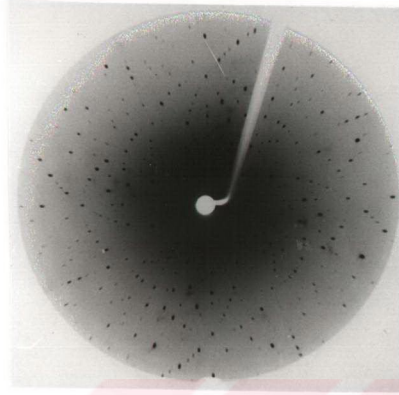
veya hiperbol üzerinde oluşurlar [28]. Laue metoduyla kristalin yönelmesi, kristal içerisindeki yapı kusurları, dış zorların kristal yapıda ortaya çıkarttığı bozulmalar gibi özellikler bulunabilir.



Şekil 4.17. [100] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, F=30 mm,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $s_p=129^0(6')$ , Işınlama Süresi 8 Saat.



Şekil 4.18. [010] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, F=60 mm,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $s_p=27^0(36')$ , Işınlama Süresi 4 Saat.



**Şekil 4.19.** [001] Doğrultusunda Buerger Kamerasında Çekilen Geçirme Laue Filmi. 40 kV, 20 mA, Filtresiz, F=30 mm, CuK $\alpha$ , s<sub>p</sub>=39<sup>0</sup>( 6' ), Işınlama Süresi 8 Saat.

Ortorombik sisteme sahip olan kristalin Laue sınıfı *mmm* 'dir. Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 'da gösterilen Laue filmlerinde özel Laue simetrilerinin, [100], [010] ve [001] doğrultularında *2mm* simetrisi olduğu tesbit edildi [29].

#### 4.6. Tek Kristal Çalışmalarının Değerlendirilmesi

**C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N** ( Dimetoksi Dibenzoin $\leftrightarrow$ Asetikasıit-N-Karboksümetil $\leftrightarrow$ Amit ) tek kristalinin Buerger Presesyon, Döner Kristal, Weissenberg ve Laue filmleri çekildi. Kristal sisteminin ortorombik olduğu tesbit edildi. Buerger Presesyon yöntemi ile çekilen sıfırıncı ve üst tabaka filmleri vasıtasıyla kristalin birim hücre parametreleri ve yansıma şartları bulundu. Döner kristal ve Weissenberg filmlerinden elde edilen sonuçların da Buerger kamerasından elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü. Laue filmleri ile kristalin özel Laue simetrisi tesbit edildi. Kristalin en iyi birim hücre parametreleri ,  
 $a=22,511$  (3) Å,  $b=23.065$  (1) Å,  $c=18,104$  (1) Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^0$   
 şeklindedir.

##### 4.6.1. Bileşiğin Molekül Ağırlığı

$m_c=12,011$  akb

$m_H=1,0080$  akb

$$m_O = 16,000 \text{ akb}$$

$$m_N = 14,007 \text{ akb [35].}$$

$$M_r = (20 \times m_C) + (19 \times m_H) + (7 \times m_O) + (1 \times m_N)$$

$$M_r = 385,379 \text{ akb}$$

$$M_r = 385,379 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ gr} \quad M_r = 6,40 \times 10^{-22} \text{ gr}$$

#### 4.6.2. Kristalin Birim Hücreesindeki Molekül Sayısı

Birim hücredeki molekül sayısını bulmak için kristalin hacminin bulunması gerekir. Ortorombik sistemde ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) birim hücrenin hacmi:

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (4.17)$$

dır.

$a = 22,511 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 23,065 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,104 (1) \text{ \AA}$  eksen uzunlukları 4.17 ifadesinde yerine yazılarak

$$V = 22,511 \text{ \AA} \times 23,065 \text{ \AA} \times 18,104 \text{ \AA}$$

$$V = 9399,89 \text{ \AA}^3$$

$$V = 9399,89 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

elde edildi. Birim hücredeki molekül sayısı :

$$Z = \frac{dxV}{M} \quad (4.18)$$

$$Z = \frac{1,09 \times 9399,89 \times 10^{-24}}{6,40 \times 10^{-22}}$$

$$Z = 16,0092$$

$$Z = 16,0092 \cong 16$$

bulundu.

#### 4.6.3. Kristalin Linear Absorbsiyon Katsayısı

Kristalin linear absorpsiyon katsayısı,  $\mu = d \sum_i P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  (2.10 eşitliği) ifadesi kullanılarak

hesaplandı. Burada:

$d$  ; Kristalin yoğunluğu,

$P_i$  ; i. elementin molekül içindeki ağırlık kesri,

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  ; i. elementin kütle absorpsiyon katsayısıdır.

$C_{20}H_{19}O_7N$  molekülündeki elementlerin  $Cu_{K\alpha}$  radyasyonu için kütle absorpsiyon katsayıları aşağıda ki gibidir.

$$\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_C = 4,60 \text{ cm}^2/\text{gr},$$

$$\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_H = 0,435 \text{ cm}^2/\text{gr}$$

$$\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_O = 11,5 \text{ cm}^2/\text{gr},$$

$$\left[\frac{\mu}{\rho}\right]_N = 7,52 \text{ cm}^2/\text{gr} \quad [31].$$

Molekül içindeki ağırlık kesirleri ise

$$P_C = \frac{20 \times 12,011}{385,379} = 0,623334 \quad , \quad P_H = \frac{19 \times 1,009}{385,379} = 0,049697$$

$$P_O = \frac{7 \times 16,000}{385,379} = 0,290623 \quad , \quad P_N = \frac{1 \times 14,007}{385,379} = 0,036346$$

dir. Bu değerler (2.10) eşitliğinde yerine yazılarak  $Cu_{K\alpha}$  radyasyona için kristalin lineer soğurma katsayısı;

$$\mu(Cu) = 1,09. ( 0,623334 \times 4,6 + 0,049697 \times 0,435 + 0,290623 \times 11,5 + 0,036346 \times 7,52 )$$

$$\mu(Cu) = 7,089 \text{ cm}^{-1}$$

elde edildi.

#### 4.6.4. Optimum Kristal Kalınlığı

Kristalin gereğinden fazla kalın olması absorblama etkisini artıracığından kristal içinden geçen radyasyon miktarı azalır. Ayrıca kristal kalınlığının artırılması film üzerinde çok miktarda lekenin gözlelenebilir hale gelmesini sağlar. kristal içinde en uzun yolu kateden ışının şiddeti,

$$I_1 = KI_0 e^{-\mu t^2} \quad (4.19)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadeye; K orantı sabiti,  $\mu$  lineer absorpsiyon katsayısı, t kristalin kalınlığıdır. Bu net şiddetin maksimum olabilmesi için birinci türevinin sıfıra eşit olması gerekir.

$$\frac{dI_1}{dt} = KI_0 (e^{-\mu t} 2t - t^2 \mu e^{-\mu t})$$

$$\frac{dI_1}{dt} = K \dots e^{-\mu t} t (2 - \mu t)$$

Bu eşitliğin sıfıra eşit olması için  $(2 - \mu t) = 0$  olmalı [32]. O halde kristalin optimum kalınlığı

$$2 - \mu t = 0$$

$$t = \frac{2}{\mu} \quad (4.20)$$

dir.

Bir numuneden geçen demetin şiddeti gelen demetin şiddetinin  $\frac{1}{e}$  veya yaklaşık  $\frac{1}{3}$  'lik kesrine eşit olduğunda numune kalınlığı optimumdur [33]. Bu durumda  $C_{20}H_{19}O_7N$  kristalin optimum kalınlığı,

$$t = \frac{2}{\mu} = \frac{2}{7,089} = 0,282 \text{ cm}$$

$$t = 2,82 \text{ mm}$$

olarak hesaplandı. Deneyde kullanılan kristal kare prizma şeklindedir.

#### 4.6.5. Kristalin Uzay Grubu

Ortorombik sisteme sahip olan kristalin Buerger presesyon yöntemi ile çekilen  $(0k\ell)$ ,  $(h0\ell)$ ,  $(hk0)$ ,  $(1k\ell)$ ,  $(h1\ell)$ , ve  $(hk1)$  filmleri incelenerek sönüm ve yansıma şartları tayin edildi. Kristalin yansıma şartları,

$$\dots 00) \text{ için } h=2n$$

$$(0k0) \text{ için } k=2n$$

$$(00\ell) \text{ için } \ell=2n$$

$$(0k\ell) \text{ için } k+\ell=2n$$

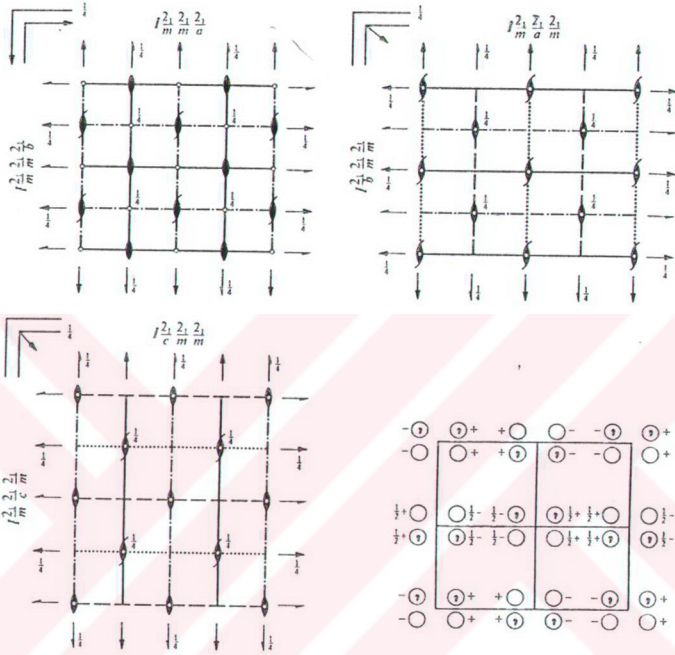
$$(h0\ell) \quad \text{için} \quad h+\ell=2n$$

$$(hk0) \quad \text{için} \quad h,k=2n$$

$$(hk\ell) \quad \text{için} \quad h+k+\ell=2n$$

şeklinde belirlendi. Weissenberg kamerasında çekilen sıfırncı ve üst tabaka Weissenberg filmlerinin incelendiğinde de aynı yansıma şartlarının geçerli olduğu görüldü.

Kristal sistemi, yansıma şartları ve birim hücredeki molekül sayısı ( $Z=16$ ) dikkate alınarak incelenen uzay gurubunun *Imma* (No: 74) olduğuna karar verildi. Şekil 4.20' de ilgili uzay gurubunun simetri elemanları gösterilmiştir [29].



Asimetrik Birim :  $0 \leq x \leq 1/4, 0 \leq y \leq 1/4, 0 \leq z \leq 1$

Eşdeğer Konumlar :  $(0,0,0)^+, (1/2, 1/2, 1/2)$

- (1)  $x, y, z$       (2)  $\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$       (3)  $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$       (4)  $x, \bar{y}, \bar{z}$
- (5)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$       (6)  $x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$       (7)  $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$       (8)  $\bar{x}, y, z$

Şekil 4.20. Imma (No : 74) Uzay Grubunun Simetri Elemanları



## BÖLÜM V

### SONUÇ VE TARTIŞMA

**Dimetoksi Dibenzoin** ↔ **Asetikasit-N-Karboksimetil** ↔ **Amit** (  $C_{20}H_{19}O_7N$  ) tek kristali X-ışını kırınımı tekniği ile incelendi. Kristalin, Buerger Presesyon, Weissenberg ve Geçirme Laue metotları kullanılarak kırınım desenleri elde edildi. Buerger presesyon yöntemi ile kristal sisteminin ortorombik olduğu belirlendi. (hk0), (h0ℓ), (0kℓ) sıfıncı tabaka filmleri ve (hk1), (h1ℓ) ve (1kℓ) birinci tabaka filmleri çekildi. Birim hücre parametreleri ve yansıma şartları tesbit edildi. Ayrıca Döner Kristal ve Normal Demet Weissenberg filmlerinden de birim hücre parametreleri tayin edildi. Bulunan sonuçların Buerger filmlerinden elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü. Tablo 6.1'de farklı metodlarla elde edilen birim hücre parametreleri toplu olarak gösterilmiştir. Kristalin deneysel olarak bulunan yoğunluğu  $d_1=1,09 \text{ gr/cm}^3$  'dür. Kristalin birim hücresinde mevcut molekül sayısının  $Z=16$  olarak hesaplandı. Bu veriler ve yansıma şartları göz önüne alınarak kristalin uzay grubunun **Imma** ( No:74 ) olduğu sonucuna varıldı. Kristalin lineer absorpsiyon katsayısı  $\mu(\text{Cu})= 7,089 \text{ cm}^{-1}$  ve optimum kristal kalınlığı da  $t=2,82 \text{ mm}$  olarak hesaplandı. Kristalin Geçirme Laue metodu ile incelenmesi sonucunda Laue

sınıfının  $mmm$  , özel Laue simetrisinin ise  $[100]$  ,  $[010]$  , ve  $[001]$  doğrultularında  $2mm$  olduğu tesbit edildi.

**Tablo 5.1.** Farklı Metodlarla Elde Edilen Birim Hücre Parametreleri

Kullanılan metot	Çekilen Film	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Buerger Presesyon	( $0k\ell$ )	—	$23,065 \pm 0,01$	$18,104 \pm 0,01$
Buerger Presesyon	( $h0\ell$ )	$22,511 \pm 0,03$	—	$18,107 \pm 0,03$
Buerger Presesyon	( $hk0$ )	$22,516 \pm 0,03$	$23,059 \pm 0,03$	—
Döner Kristal	$b^*$ eksen	—	$23,043 \pm 0,04$	—
Döner Kristal	$c^*$ eksen	—	—	$18,108 \pm 0,03$
Weissenberg	( $hk0$ )	$22,518 \pm 0,02$	$23,076 \pm 0,02$	—
Weissenberg	( $h0\ell$ )	$22,512 \pm 0,03$	—	$18,106 \pm 0,03$

Mikrodensitometre ile  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları  $90^\circ$  olarak ölçüldü. Kristalle ileri aşama inceleme için yüksek ve düşük sıcaklıklarda çalışılabilir. Kristal sistemi ve birim hücre parametrelerinin değişip değişmediği araştırılabilir.

- [33]. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, p. 174, Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1978.

Y.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

