

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TOZ KRİSTAL SİSTEMLERDE RIETVELD ANALİZİNİN
GSAS PAKET PROGRAMINDA BAZI TEORİK UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat TAŞDEMİR

Balıkesir, Eylül – 2008

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TOZ KRİSTAL SİSTEMLERDE RIETVELD ANALİZİNİN
GSAS PAKET PROGRAMINDA BAZI TEORİK UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat TAŞDEMİR

Balıkesir, Eylül – 2008

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

TOZ KRİSTAL SİSTEMLERDE RIETVELD ANALİZİNİN
GSAS PAKET PROGRAMINDA BAZI TEORİK UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat TAŞDEMİR

Tez Danışmanı: Doç Dr. Halil GÜLER

Sınav Tarihi: 12.09.2008

Jüri üyeleri: Doç Dr. Halil GÜLER (Danışman)

Yrd. Doç Dr. Figen KURTULUŞ

Yrd. Doç Dr. İlhan GÜLGÖNÜL

H. Güler
F. Kurtuluş
İ. Gülgönül

Balıkesir, Eylül - 2008

ÖZET

TOZ KRİSTAL SİSTEMLERDE RIETVELD ANALİZİNİN GSAS PAKET PROGRAMINDA BAZI TEORİK UYGULAMALARI

Murat TAŞDEMİR
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Halil GÜLER)

Balıkesir, 2008

Katı hal kimyası ve teknolojideki son gelişmeler tek kristal difraksiyon yöntemi ile yoğun yapı analizi yapılmasına gereksinim doğurmuştur. Ancak bir çok katı için tek kristal elde etmek kolay değildir. Böylece eğer yapı aydınlatmasının üstünden gelinemezse genellikle aranan fazlar bulunamazlar, özellikle polikristallerde kristalallografik tanımlama imkansız hale gelir. Ancak son birkaç on yıldır difraksiyon tekniklerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır, bu gelişmede özellikle Rietveld yaklaşımı ve bilgisayar bilimindeki gelişmeler önemli rol oynamıştır. Şüphesiz bu gelişmeler birincil olarak büyük kristaller elde edilemeyen durumlarda önem taşır. Bunun yanı sıra klasik katı-hal reaksiyonları ile elde edilen bütün maddeler, ince tortulu yapılar, killer gibi doğal maddeler ve son zamanlarda küçük kristallerin kararlılığı ile detaylar gerektiren nano maddeler için de son derece önemlidir.

Rietveld metodunun doğuşundan beri onbinlerce madde tanımlanmış ve binlercesi de sadece toz örneklerin difraksiyon verilerinden çözülmüştür. Bu tekniği kullanan araştırma ve endüstriyel laboratuvarlar gün geçtikçe artmakta ve işbirliğine giderek çeşitli birleştirilmiş yaklaşımlar kullanmaktadırlar.

Bu çalışmada, öncelikle x-ışınları ve uzay grupları üzerine bilgi verilmiş, ardından Rietveld yöntemine değinilmiştir. Rietveld yönteminin mantığı ve hesaplama yöntemleri matematiksel ifadelerle açıklanılmıştır. Daha sonra Rietveld yöntemini kullanarak çözümlene yapan programlardan biri olan GSAS (General Structure Analysis System) programı hakkında bilgi verilmiş ve bu program kullanılarak, daha önceden XRD çekimi yapılan Nikel üzerinde Rietveld yöntemi ile hesaplamalar yapılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: X-ışını toz difraksiyonu, Rietveld analizi, GSAS, Uzay grupları, Kristal yapı çözümlene.

ABSTRACT

SOME THEORETICAL APPLICATIONS OF RIETVELD ANALYSIS VIA GSAS COMPUTER PROGRAM ON POWDER CRYSTAL SYSTEMS

Murat TAŞDEMİR

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Ms Thesis / Supervisor : Associate Prof. Dr. Halil GÜLER)

Balıkesir, Turkey, 2008

Solid-state chemistry which is a technology, the recent developments gave rise to necessity of intensive structural analysis from single crystal diffraction. However for many solids, single crystal growing is not easy to manage and sometimes impossible. When this is the case, or when structural defects cannot be overcome, the corresponding phases have often been forsaken, due to the inherent difficulties to carry out crystallographic characterizations on polycrystals. But in the last decades powder diffraction techniques progressed significantly, notably due to the Rietveld analysis approach and computer science developments. Undoubtedly these developments are of prior importance in the study of solids that do not form large crystals, but also of all materials elaborated by classical solid-state reactions, thin deposited structures, natural materials like clays and more recently nanomaterials in which the required properties are intimately linked to the stabilization of small crystals.

Since the Rietveld method's birth, several thousands of structures have been refined and some thousands have been resolved from the only diffraction data of powder samples. The number of laboratories and industries using this technique, still fairly new when dealing with the incorporation of various formalisms like in the combined approach, does not stop increasing.

In this study, firstly given information about X-ray crystallography and space groups with Rietveld approach and its mathematical meanings. After that given information about GSAS (General Structure Analysis System) which uses Rietveld approach for crystal structure refinement. Finally some calculations have done over Nickel which XRD diffraction parameters taken before calculations.

KEY WORDS: X-ray powder diffraction, Rietveld analysis, GSAS, Space groups, Crystal structure refinement.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORD	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ : DİFRAKSİYON	1
1.1 Difraksiyona uğramış demetlerin doğrultuları	1
1.2 Bragg Yasası	8
1.3 Kristal geometrisi	10
1.3.1 Eksenler	11
1.3.2 Birim Hücreler	13
1.3.3 Uzay Kafesleri	14
1.3.4 İndisler	16
2. X-IŞINLARI	19
2.1 X-ışınları spektroskopisi	19
2.2 Difraksiyon doğrultuları	22
2.3 Difraksiyon metodları	24
2.3.1 Laue Metodu	24
2.3.2 Döner kristal metodu	28
2.3.3 Toz metodu	29
2.4 İdeal olmayan şartlar altında difraksiyon	33
2.5 X-ışınları ile kalitatif analiz	40
2.5.1 Hanawalt Metodu	40
2.5.2 Kalitatif analize örnekler	43
2.5.3 Pratik güçlükler	47

3.	UZAY GRUPLARI	49
3.1	Uzay gruplarının çıkarılışı	53
3.1.1	İlkeler	53
3.2	Uzay gruplarına örnekler	54
3.2.1	Triklinik sistem	54
3.2.1.1	P1 uzay grubu	54
3.2.1.2	$\bar{P}1$ uzay grubu	55
3.2.2	Monoklinik sistem	56
3.2.2.1	P2 uzay grubu	56
3.2.2.2	C2 uzay grubu	57
3.2.3	Vida eksenlerinin bileşimi	59
3.2.4	222, 322, 422 ve 622 nokta gruplarından elde edilen uzay gruplarıVida eksenlerinin bileşimi	62
3.2.5	P222 uzay grubu	63
3.2.6	2/m nokta grubundan türeyen uzay grupları	65
3.3	Uzay grubu tayini	69
4.	RİETVELD METODU VE YAPI ÇÖZÜMLEMESİ	74
4.1	Difraksiyon profil ayarlaması ile profil aydınlatması	75
4.1.1	Ana prensip	75
4.1.2	Rietveld ana kodları	77
4.1.3	Parametrelerin örneklenmesi	78
4.1.3.1	Arka plan örnekleme	78
4.1.3.1.1	Empirik yaklaşımlar	78
4.1.3.1.2	Sıralı polinomik fonksiyon	78
4.1.3.1.3	Fourier serileri	78
4.1.3.1.4	2D dedektörler	79
4.1.3.2	Fiziksel yaklaşımlar	79
4.1.4	Yapı faktörü	79
4.1.5	Pik asimetrisi	81
4.1.5.1	Rietveld düzeltmesi	81
4.1.5.2	Howard düzeltmesi	82
4.1.6	Pik kaydırma	82
4.1.6.1	Sıfır kayma	82
4.1.6.2	Debye-Scherrer geometrisi	82
4.1.6.3	Düz plakalarda θ -2 θ Bragg-Brentano simetrik geometrisi	83
4.1.6.4	Düz plaka ve ω sabit açısında asimetric geometri	83
4.1.6.5	Düz plaka aktarım geometrisi	83
4.1.6.6	Örnekten kaynaklanan hatalar	83
4.1.6.7	Örnek geçirgenliği	83
4.1.6.8	Örnek düzlemi	84
4.1.7	Dalga boyu	84
4.1.8	Mikroyapı modellemesi	84

4.2	Kristal yapısı veritabanı	85
4.3	Yapı çözümlerinde güvenilirliği etkileyen faktörler	86
4.4	Le Bail Metodu	90
4.5	Çözümleme prosedürü	90
4.5.1	En küçük kareler yöntemi	90
4.5.2	Algoritmanın gelişimi ve genetiği	92
4.6	Çözümleme stratejisi	93
4.7	GSAS	95
4.7.1	Genel bilgi	95
4.7.2	Programın Windows için kurulumu	95
4.7.3	GSAS program altyapısı	97
4.7.3.1	GSAS alt programları	97
4.7.3.2	Program genel algoritması	98
4.7.4	Programın örnek üzerinde uygulaması	99
5.	MATERYAL VE YÖNTEM	124
6.	BULGULAR	125
6.1	GSAS programında kullanılan veriler	125
7.	SONUÇ VE TARTIŞMA	143
7.1	Rietveld programları	143
7.2	Diğer programların denenmesi	143
7.3	GSAS program sonuçlarının değerlendirilmesi	144
	KAYNAKLAR	145

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Sembol Adı
(hkl)	Miller indisleri
i	Simetri Merkezi
P	Basit (primitif) birim hücre
F	Yüzey merkezli birim hücre
I	Hacim merkezli birim hücre
XRD	X-ışınları Toz difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Şekil adı	Sayfa
Şekil 1.1	Yol farkının izafi faz üzerine tesiri	3
Şekil 1.2	X ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu	5
Şekil 1.3	Bir ikinci dereceden 100 yansımasının ve bir birinci dereceden 200 yansımasının denkliği	10
Şekil 1.4	Kristal eksenleri	11
Şekil 1.5	Hegzagonal eksenler	13
Şekil 1.6	Uzay kafesi	15
Şekil 1.7	Bir düzlemin kesişme noktaları	17
Şekil 1.8	Bir doğrultunun indisleri	18
Şekil 2.1	X-ışını spektroskopisi	19
Şekil 2.2	Geçirme ve geri yansımali Laue Metodları	25
Şekil 2.3	Alüminyum kristalinin (kübik) geçirme, geriye Yansıma Laue fotoğrafları	26
Şekil 2.4	Laue lekelerinin yeri ve metodları	27
Şekil 2.5	C eksenini etrafında döndürülen Quartzın döner kristal metodundaki fotoğrafı.	28
Şekil 2.6	Toz metodunda difraksiyon oluşturan radyasyon konileri	30
Şekil 2.7	Debye-Scherrer tozu metodu	31
Şekil 2.8	Debye-Scherrer tozu patronları	32
Şekil 2.9	Kristal büyüklüğünün difraksiyon üzerine etkisi	35
Şekil 2.10	Difraksiyon şiddet eğrisinin 2θ 'ya göre değişimi	36
Şekil 2.11	Monokristal yapısı	38
Şekil 2.12	Bir atomun ve bir kristalin saçılışı	39
Şekil 2.13	Kristal halindeki katılar, amorf katılar, sıvılar ve tek atomlu gazların X-ışınlarını saçılışı	39
Şekil 3.1	Uzay grupları dizisi	52
Şekil 3.2	P1 uzay grubunun [001] doğrultusundaki	
Şekil 3.3	$P\bar{1}$ uzay grubunun [001] doğrultusundaki izdüşümü	56
Şekil 3.4	P2 uzay grubunun [010] doğrultusundaki izdüşümü	57
Şekil 3.5	C2 uzay grubunun [0ab] yüzünde görünen eksenleri	58
Şekil 3.6	C2 uzay grubu	59
Şekil 3.7	İki vida ekseninin bileşimi	60
Şekil 3.8	Kesişmeyen iki vida ekseninin bileşimi	62
Şekil 3.9	P222 uzay grubu	64
Şekil 3.10	T, t vida eksenini ile m_T kayma düzleminin bileşimi	65
Şekil 3.11	i_1 ile $\left(\frac{\bar{c}}{2} - \frac{\bar{b}}{2}\right)$ nin bileşkesi i_2 simetri merkezi	67
Şekil 3.12	P21/c uzay grubunda simetri öğelerinin yerleri	68
Şekil 3.13	Weissenberg fotoğrafında sıfıncı tabaka film deseni	70

Şekil 4.1	GSAS kurulumunda Winzip Ekranı	96
Şekil 4.2	Programın genel algoritması	98
Şekil 4.3	GSAS karşılama ekranı	99
Şekil 4.4	Hesaplama için dosya adlandırma ekranı	100
Şekil 4.5	GSAS programında dosyanın isimlendirilmiş hal ekranı	100
Şekil 4.6	Dosya yaratım ekranı	101
Şekil 4.7	GSAS veri girişine başlama ekranı	101
Şekil 4.8	GSAS veri girişi komut açıklama ekranı	102
Şekil 4.9	Faz bilgisi ekranı	102
Şekil 4.10	Faz bilgisi komut ekranı	102
Şekil 4.11	Pahase-Lattice & Sp. Group menüsü ekranı	103
Şekil 4.12	Yeni fazı tanımlama ekranı	103
Şekil 4.13	Uzay grubu tanıma ekranı	103
Şekil 4.14	Hücre bilgilerini Angstrom cinsinden giriş ekranı	104
Şekil 4.15	Hücre parametreleri giriş ekranı	105
Şekil 4.16	Hücre parametreleri alt ekranı	105
Şekil 4.17	Histogram alt menüsü	105
Şekil 4.18	Ham data giriş ekranı	106
Şekil 4.19	Ham veri dosyasının doğrulama ekranı	106
Şekil 4.20	(.prm) uzantılı aletsel verilerin dosya yolunun belirtme ekranı	106
Şekil 4.21	RAW ve PRM dosyalarının birleştirilme ekranı	106
Şekil 4.22	Ham data verilerinin grafik üzerinde gösterilme isteği ekranı	107
Şekil 4.23	Ham veri grafik görüntüleme opsiyonları	107
Şekil 4.24	İşleme tabi tutulmamış ham verilerin görüntülenmesi	108
Şekil 4.25	Ham verilerin sıkıştırma faktörü 2 olduğunda görüntülenmesi	109
Şekil 4.26	Şekil 4.25 in 1-2 msec arası görüntülenmesi	110
Şekil 4.27	POWPLOT ana ekranı	111
Şekil 4.28	POWPLOT komutları ana ekranı	111
Şekil 4.29	Nikel verilerinin POWPLOT'a yüklenmesi ekranı	112
Şekil 4.30	Nikel verilerinin görüntülenmesi	112
Şekil 4.31	Şekil 4.30 un 3-4 msec arası görüntülenmesi	113
Şekil 4.32	Hesaplama için EXPEDT ana ekranı	113
Şekil 4.33	En küçük kareler alt menüsü ekranı	114
Şekil 4.34	Nikele ait parametreler ekranı	114
Şekil 4.35	Hesaplama seçenekleri ana ekranı	115
Şekil 4.36	Verilerin en küçük kareler yöntemine göre işlenmesi	116
Şekil 4.37	GENLES ana ekranı	117
Şekil 4.38	POWPLOT ana ekranı	118
Şekil 4.39	İşlenmiş verilerin görüntülenme opsiyonları ekranı	118
Şekil 4.40	İşlenmiş verilerin görüntülenmesi	119
Şekil 4.41	İşlenmiş verilerin 3-4 msec arası görüntülenmesi	120

Şekil 4.42	İkinci veri dizisinin eklenmesi sonucunda grafiğin görüntülenmesi	121
Şekil 4.43	Şekil 4.42 nin 3-4 msec arasında görüntülenmesi	122
Şekil 4.44	Yapılan çalışmanın sağlanması	123

TABLO LİSTESİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa
Tablo 1.1	Yedi kristal sistemi	12
Tablo 1.2	Uzay Kafesleri	14
Tablo 2.1	Bilinmeyen maddenin kalıbı	44
Tablo 2.2	ASTM numerik indeksi	45
Tablo 2.3	Örneğin kalıbı	46
Tablo 2.4	Bakırın kalıbı	46
Tablo 2.5	Bakır ve bilinmeyen maddenin karşılaştırılması	47
Tablo 3.1	Ortorombik sistemle ilgili uzay grubu bilgileri	53
Tablo 3.2	222 nokta grubu ile bağdaşan uzay grupları	63
Tablo 3.3	2/m uzay grubundan türeyen uzay grupları	66
Tablo 3.4	Laue grubu kristal sınıfları	71
Tablo 3.5	Dicyclopentadienyldi-Fe uzay grubu P21/c	72
Tablo 3.6	Tablo 3.5'in yeniden düzenlenmiş hali	88
Tablo 6.1	Nikel için ham veriler	125
Tablo 6.2	Nikel örneğine ait aletsel parametreler	136
Tablo 6.3	GSAS tarafından oluşturulan aletsel veri dosyası	137

ÖNSÖZ

Kimyager ünvanını almaya hak kazandığımdan beri kimyanın başta teorik kısmı ve özellikle katı-hal kimyası her zaman ilgimi çekmişti. Yüksek lisans süresince gerek işe yerleşmem, başka bir şehire taşınmam, gerekse askerlik görevim gibi sebeplerden dolayı uzun bir süre akademik çalışmalardan ayrı kaldım. Buna rağmen yüksek lisans eğitimimi bitirmek için başta danışman hocam Doç. Dr. Halil GÜLER olmak üzere eşim ve ailem zaman zaman beni çalışmaya zorlayarak çalışmalarımı sonlandırmamda her zaman destek oldular. Eğitimi aldığım bilim dalından başka bir sektörde çalışmak benim için her zaman zor olsa da, yüksek lisans eğitimi bir süre sonra bir an için de olsa yeniden beni bilimsel düşünceye yaklaştıran bir etken olarak gördüm.

Bu çalışmanın her aşamasında, bana sabırla yol göstererek desteğini esirgemeyen, her türlü sorunumda bütün bilgisi ile bana yardımcı olan danışman hocam Doç. Dr. Halil GÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her hangi bir bilgi-belge gerektiğinde hiç çekinmeden bana yardımcı olan arkadaşım Kemal TAŞTEMÜR'e de teşekkür ederim.

Ayrıca bana her konuda manevi destek veren sevgili eşim Gülistan'a ve tüm aileme minnettarım.

Balıkesir, 2008

Murat TAŞDEMİR

1. GİRİŞ: DİFRAKSİYON:

1.1 Difraksiyona Uğramış Demetlerin Doğrultuları

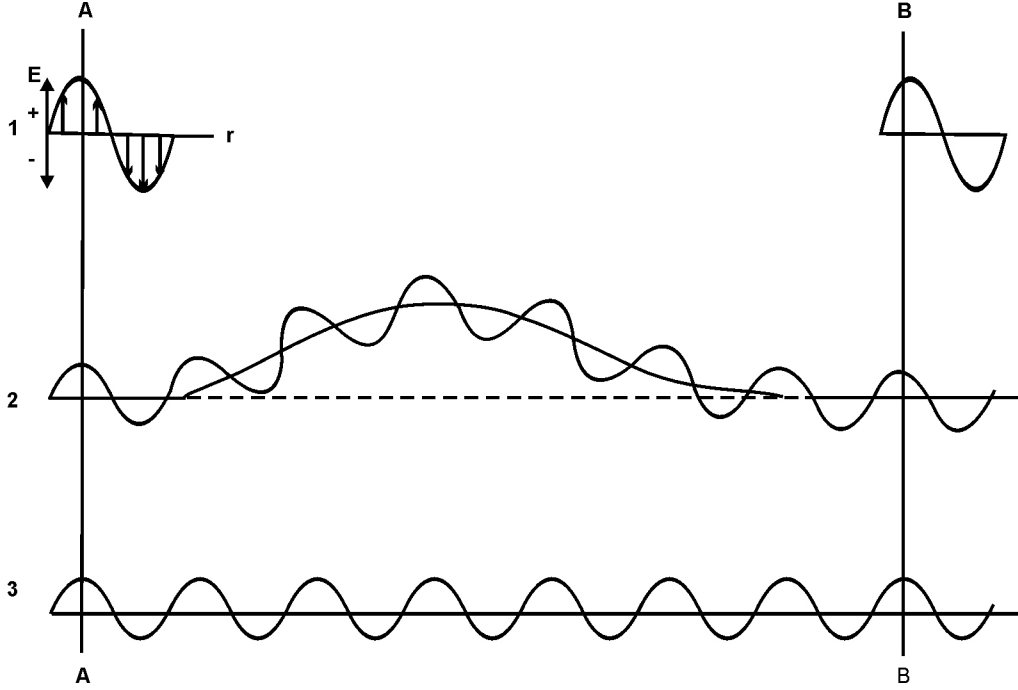
Bilim alanının tarihsel gelişimi ile başlamak gerekirse söylenebilecek ilk şey yıllar boyunca mineralojistler ve kristallograflar kristaller hakkında bilhassa yüzler arasındaki açıları ölçmek, kimyasal analiz yapmak, ve fiziksel özelliklerini tayin etmek suretiyle bilgi toplamalarıdır. İç yapı hakkında meselâ kristallerin muhtemelen bir atom veya bir molekül ünitenin periyodik olarak tekrarlanması ile kurulduğu ve bu ünitelerin birbirinden 1 veya 2 Å aralıklı olduğuna dair zekice tahminler yapılmış olmakla beraber az bilgi mevcuttu. Diğer taraftan x-ışınlarının 1 veya 2 Å dalga boylu elektromanyetik dalga olacağına dair tahminler vardı. Halbuki difraksiyon olayı iyice anlaşılmıştı ve difraksiyon çizilerek elde edilmiş bir şebeke ve görünür ışık halinde olduğu gibi, dalga hareketi düzgün aralıklı cisimlerle karşılaşınca, dalga hareketinin dalga boyunun saçıcı merkezler arasındaki mesafelerle aynı büyüklük derecesinden olması şartıyla, meydana geliyordu.

Alman fizikçisi Von Laue problemi ele aldığı zaman 1912'deki bilgi durumu bundan ibaretti. Von Laue eğer kristaller eşit aralıklı atomlardan oluşmuş iseler, ki bu atomlar x-ışınları için saçıcı merkez rolü oynayabileceklerdi ve x-ışınları dalga boyları takriben kristallerdeki atomlar arası mesafeye eşit olan elektromanyetik dalga ise, bu takdirde x-ışınlarının kristaller tarafından difraksiyona uğratılması, mümkün olmalıdır diye düşündü. Onun idaresinde bu hipotezi sınamak için deneyler yapıldı: Bir bakır sülfat kristali dar bir x-ışını demetinin üzerine kondu ve difraksiyona uğrayan demeti kaydetmek için, eğer varsa, bir fotoğraf plağı yerleştirildi. Bu ilk deney olumlu idi ve şüphe bırakmayacak şekilde x-ışınlarının kristaller tarafından primer demetin dışında difraksiyona uğratıldığı ve fotoğraf plağı üzerinde lekeler örneği oluşturduğunu gösterdi. Bu deneyler aynı zamanda x-ışınlarının dalga tabiatında olduğunu ve atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş

bulduğunu ispatladı. Özellikle 1912 yılının şartları göz önünde bulundurulduğunda o yıllarda bunlar bilinmiyordu ve Von Laue'nin hipotezi ve bu hipotezin deneysel sağlanması büyük bir başarıdır [25].

Bu deneylerin raporları iki İngiliz fizikçisi W. H. Bragg ve oğlu W. I. Bragg tarafından büyük bir ilgi ile okundu ikincisi o zaman genc bir öğrenci olmasına rağmen (1912 yılında) Laue deneyini başarı ile analiz etti ve difraksiyon için gerek olan şartları bir bakıma Von Laue'nin kullandığından daha basit bir matematik formda ifade edebildi. O da yeni x-ışını difraksiyon imkanını kullanarak kristal yapısını ele aldı ve daha sonraki yıllarda hepsi de NaCl yapısında olan NaCl, KCl, KBr ve KI 'ün yapılarını tayin etti, bunlar o zamana kadar tam olarak yapılan ilk yapı tayini idi.

Difraksiyon esas itibariyle iki yada daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından ileri gelir ve başlangıçta faz bağıntılarından ne kastedildiğinin açıkça anlaşılması tavsiye edilir. Şekil 1.1'deki 1 demeti gibi, soldan sağa doğru ilerleyen bir x-ışınları demetini göz önüne alınırsa ve uygunluk sağlaması açısından bu demetin düzlem-polarize olduğunu farz ediyoruz., bu takdirde E elektrik alan vektörünü daima bir düzlem içine çizebiliriz. Bu demetin 2 ve 3 ışını gibi her birinin genliği 1'in genliğinin yarısı olan iki eşit kısımdan meydana geldiğini düşünebiliriz. Bu iki ışının AA' dalga cephesinde tamamen *aynı fazda* veya adımda olduğu söylenir yani bunların elektrik alan vektörlerinin yön ve şiddeti dalganın yayılma doğrultusunda ölçülen herhangi bir x noktasında aynı anda aynıdır. Bir *dalga cephesi* bu yayılma doğrultusuna dik bir yüzeydir.



Şekil 1.1. Yol farkının izafi faz üzerine tesiri.

Şimdi 3 ışınının doğru çizgi boyunca gidişine müsaade edilen fakat 2 ışınının 3 ile tekrar birleşmeden önce herhangi bir yolla eğri bir yola saptırıldığı düşünülürse, ışınların her ikisinin birden ilerledikleri ilk doğrultusundaki BB' dalga cephesindeki durum için bu cephede 2 ışınının elektrik vektörü gösterilen anda maksimum değerindedir fakat 3 ışıninki sıfırdır. Bu iki ışın *aynı fazda değildir*. Eğer demetin bu teorik bileşenlerini birbirine ilâve edersek bu takdirde 1 ışınının şeklin sağ üst kısmındaki gibi olduğunu buluruz. Eğer 2 ve 3 ışınlarının her birinin genliği 1 birim ise 1 ışınının soldaki genliği 2 birim, ve 1 ışınının sağdaki genliği de, E 'in x ile sinüsoidal olarak değiştiği kabul edildiğine göre. 1.4 birimdir.

Yukarıdaki hesaplamadan iki sonuç çıkarılabilir:

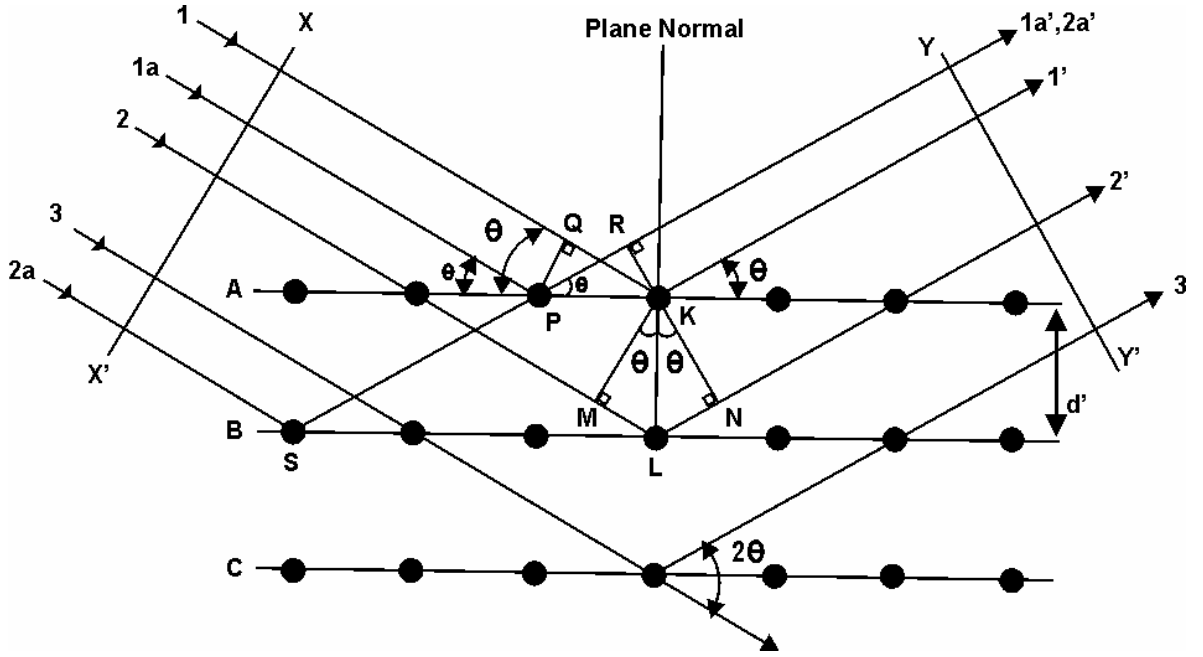
- (1) Alınan yolların uzunluklarındaki fark faz farkı oluşturur.
- (2) Fazda meydana gelen değişmeler genlikte bir değişme oluşturur.

Dalga boyu ile ölçülen yol farkı keza dalga boyu ile ölçülen faz farkına tamamen eşit olduğundan yol farkı ne kadar büyük ise faz farkı da o kadar büyük olur.

Eğer Şekil 1.1'deki değişik yollu 2 ışınının yolu görünenden çeyrek dalga boyu daha uzun olsaydı faz farkı yarı dalga boyu olacaktı. Bu halde iki ışın BB' dalga doğrultusunda ve daha ötede tamamen zıt fazda bulunacak ve herhangi bir noktada ya her ikisinin elektrik vektörü sıfır veya eşit şiddetle fakat zıt işaretle olacaklarından birbirlerini yok edeceklerdi. Eğer yol uzunlukları farkı görünenden üç çeyrek dalga boyu daha büyük yapılsaydı iki ışın arasında bir tam dalga boyu kadar faz farkı bulunacaktı. Bu, aynı fazda olmaktan farksızdır çünkü iki dalga bileşince ilk halde olduğu gibi genliği 2 birim olan bir demet verir, iki ışının yol uzunlukları farkının sıfır veya dalga boyunun tam katı kadar olması halinde tamamen aynı fazda oldukları sonucuna ulaşılabilir.

Bir kristalin x-ışınlarını nasıl difraksiyona uğrattığını daha yakından incelersek, çeşitli ışınların yol uzunluklarındaki farkların meydana geldiği görülür. Şekil 1.2, atomları A, B, C, D, \dots gibi şekil düzlemine dik, aralarındaki mesafe eşit ve d' olan paralel düzlemler takımının üzerinde sıralanmış bir kristalin kesitini gösterir. Mükemmel olarak paralel, ve mükemmel olarak monokromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal üzerine Bragg açısı denilen ve gelen ışın ile göz önüne alınan kristal düzlemleri arasındaki açı olan θ açısı ile düştüğünü farz edilirse;

Bu gelen X-ışınlarının kristal tarafından difraksiyona uğratılıp uğratılmayacağını ve eğer uğratılacaksa bunun hangi şartlar altında olacağını tetkik etmek için difraksiyona uğramış bir demeti birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tarif edilebilir. Bu sebeple difraksiyon x-ışınları ile atomlar arasında "yeni" tip karşılıklı etki içeren bir olay olmayıp tamamen bir saçılma olayıdır. Atomların gelen x-ışınlarını her doğrultuda saçtıkları bilinir, şimdi bu doğrultulardan bazılarında saçılan demetlerin tamamen aynı fazda olacağını ve bu suretle birbirlerini kuvvetlendirerek demetleri oluşturacağı görülecektir.



Şekil 1.2 X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.

Şekil 1.2’de betimlenmiş olan özel şartlar için oluşan tek difraksiyon demeti şeklinde gösterilen yani yansıma açısı θ , geliş açısı θ' ya eşit olan demettir. Öncelikle bunu bir düzlemdeki atomlar ve sonra da bütün kristali oluşturan atomlar için göstermek gerekirse; Gelen demet içindeki 1 ve 1a ışınları ilk olarak göz önüne alınarak; bunlar birinci atomlar düzleminde K ve P atomlarına çarparlar ve bütün doğrultularda saçılırlar. Fakat yalnız 1’ ve 1a’ doğrultularında saçılan demetler aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirebilirler, çünkü XX’ ve YY’ dalga cepheleri arasındaki yol farkı

$$QK - PR = PK \cdot \cos\theta - PK \cdot \cos\theta = 0 \text{ ‘dır.}$$

Benzer şekilde birinci düzlem içinde bulunan bütün atomların 1’ ne paralel doğrultularda saçtığı ışınlar aynı fazdadırlar ve difraksiyon demetine katkıda bulunurlar. Bu, her düzlem için ayrı ayrı doğrudur, ve geriye farklı düzlemlerdeki atomların saçtığı ışınların kuvvetlendirme şartını bulmak kalır. Örneğin 1 ve 2 ışınları K ve L atomları tarafından saçılmıştır, ve 1K1’ ve 2L2’ ışınları için yol farkı

$$ML + LN = d'\sin\theta + d'\sin\theta$$

Bu, aynı zamanda göz önüne alınan doğrultuda S ve P nin saçtığı üst üste bulunan ışınlar için de yol farkıdır çünkü bu doğrultu için S ve L, P ve K atomlarının saçtıkları ışınlar için yol farkı yoktur. Eğer bu yol farkı dalga boyunun bir n tam katına eşit yani eğer;

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (1.1)$$

ise 1' ve 2' saçılmış ışınları tamamen aynı fazda olacaktır. Bu bağıntı ilk olarak W. L. Bragg tarafından formüle edilmiştir ve Bragg kanunu olarak bilinmektedir. Bu bağıntı difraksiyonun oluşması için gerek olan esas şartı ifade eder. N'ye yansımanın derecesi denir. $\sin\theta$ 'nın 1'den büyük olmaması şartı ile uyuşabilen herhangi bir tam değeri alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkının dalga boyu sayısına eşittir. Böylece, λ ve d'nin sabit değerleri için $n= 1, 2, 3 \dots$ değerlerine karşılık gelen $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ gibi çeşitli açılar için difraksiyon olabilir. Birinci dereceden yansımada ($n=1$) Şekil 1.2'deki 1' ve 2' saçılmış ışınlarının yol farkı (ve faz farkı) bir dalga boyudur. 1' ve 3' ışınlarınınki iki dalga boyudur, 1' ve 4' ışınlarınınki üç dalga boyudur ve bütün kristalin içi için böylece devam eder. Bu itibarla bütün düzlemlerdeki bütün atomların saçtığı ışınlar tamamen aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirerek (yapıcı girişim) gösterilen doğrultuda difraksiyon oluşturan bir demet verirler. Uzayın diğer bütün doğrultularında saçılan demetler aynı fazda değildirler ve birbirlerini yok ederler (bozucu girişim). Difraksiyon demeti aynı doğrultuda saçılan ışınların hepsinin toplamına oranla, meydana gelen kuvvetlendirme dolayısıyla oldukça şiddetli fakat kristal atomlarının üzerlerine gelen enerjinin ancak küçük bir kesrini saçmaları dolayısı ile gelen demete nispetle son derece zayıftır.

Burada difraksiyon demetini kristal içindeki ardarda gelen atom düzlemlerinin meydana getirdiğini düşündük. Fakat sadece bir A atomlar düzleminin x-ışınlarını tıpkı bütün kristal gibi fakat daha zayıf olarak difraksiyona uğrattığını düşünmek hatalıdır. Gerçekte tek düzlem kristalin bütünü gibi sadece 1' doğrultusunda bir demet vermez diğer doğrultularda da ilave demetler verir ve

bunların bazıları şekil düzlemi içinde değildir. Bu ilave demetler kristalin bütününe difraksiyonu içinde diğer düzlemlerdeki atomların saçtıkları demetler 1' doğrultusu hariç A düzleminin atomlarının saçtıkları ile bozucu girişim oluşturmaları sebebi ile, mevcut değildir.

İlk bakışta x-ışınlarının kristallerden difraksiyonu ile görünür ışığın aynalardan yansımaları çok benzer görünür, çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşittir. Atomların düzlemlerine x-ışınlarını "yansıtan" küçük aynalar gibi bakılabileceği yanlıcıdır çünkü temel olarak difraksiyon ve yansıma üç bakımdan esaslı şekilde farklıdır:

- 1- Bir kristalin verdiği difraksiyon demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından teşkil edilir. Görünür ışığın yansımaları sadece ince bir yüzey tabakasında olur.
- 2- Monokromatik x-ışınlarının difraksiyonu yalnız Bragg kanununu doğrulayan özel açılarda meydana gelir. Görünür ışığın yansımaları herhangi bir geliş açısında olur.
- 3- Görünür bir ışığın iyi bir aynadan yansımaları hemen hemen yüzde yüz verimle olur. Difraksiyona uğramış x-ışını demetinin şiddeti gelen demetin şiddetine oranla son derece zayıftır.

Bu farklılara rağmen gerçekte difraksiyon oluşturan düzlemler ve difraksiyon demetleri oldukları halde fazladan "yansıtıcı düzlemler" ve "yansıyan demetler" denir

Özetle, difraksiyon esas itibarıyla çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar bir kafeste periyodik olarak yerleşmiş olduğundan bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları vardır, bu faz bağıntıları öyledir ki saçılma doğrultularının çoğunda bozucu girişim olur fakat çok az doğrultuda yapıcı girişim gerçekleşir ve difraksiyon demetleri oluşur. İki esas unsur, girişim oluşturabilen dalga hareketi (x-ışınları) ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir (kristalin atomları).

1.2 Bragg Yasası

Bragg yasasından söz edilince iki geometrik gerçek hatırlanmalıdır:

(1) Gelen demet, yansıtan düzlemin normal ve difraksiyon demeti daima aynı düzlemedirler.

(2) Difraksiyon demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır. Bu açı difraksiyon açısı olarak bilinir, ve θ değil daha ziyade bu açı deneysel olarak ölçülür.

Daha önce de belirtildiği gibi difraksiyon genel olarak dalga hareketinin dalga boyu saçıcı merkezler arasındaki tekrarlanma mesafeleri ile aynı büyüklük derecesinden olduğu zaman meydana gelir. Bu şart Bragg kanunundan çıkar, $\sin\theta$ birden büyük olamayacağına göre

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin\theta < 1 \quad (1.2)$$

yazılabilir. Bu sebeple $n\lambda$ uzunluğu $2d'$ den daha küçük olmalıdır. Difraksiyon için n 'nin en küçük değeri 1'dir ($n=0$ geçirilen demet doğrultusundaki difraksiyon demetine karşılık gelir ve gözlenemez). Böylece gözlenebilen herhangi bir 2θ açısındaki difraksiyon şartı için

$$\lambda < 2d' \quad (1.3)$$

bulunur. Kristal düzlemleri takımının çoğu için d' mesafesi 3 \AA veya daha küçük bir derecededir ki λ 'nın takriben 6 \AA 'u geçmeyeceğini ifade eder. Örneğin bir kristal dalga uzunluğu yaklaşık 500 \AA olan mor ötesi radyasyonunu difraksiyona uğratamaz. Diğer taraftan eğer λ çok küçük olursa difraksiyon açısı uygun şekilde ölçülemeyecek kadar küçük olur.

Bragg yasası:

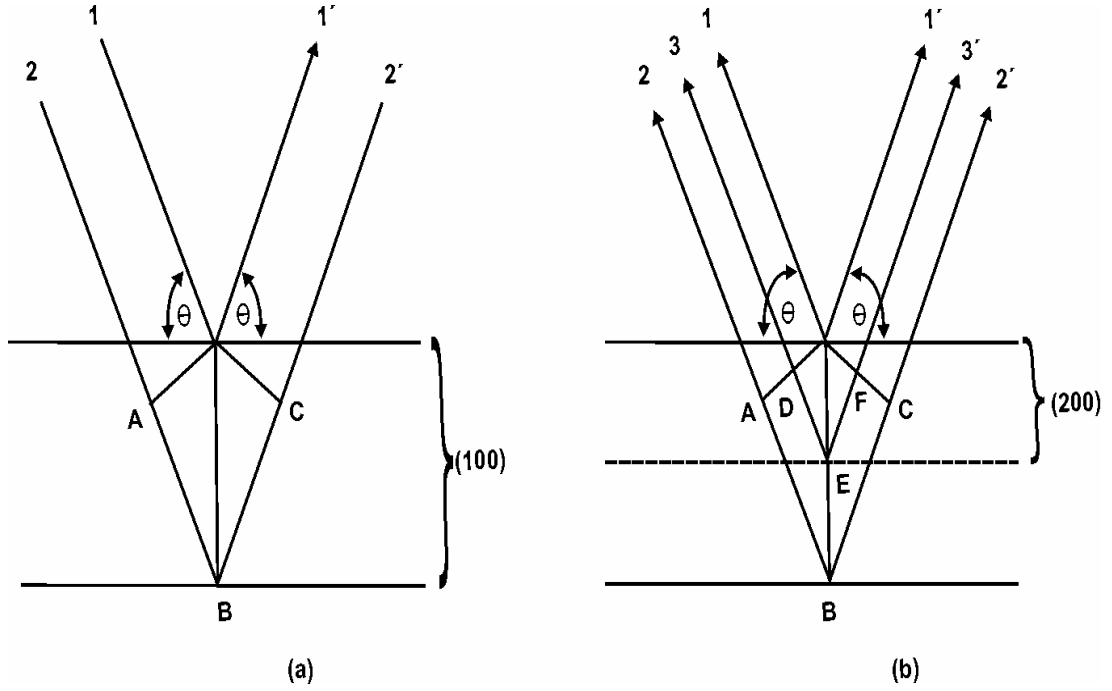
$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta \quad (1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Şimdi λ 'nın katsayısı bir olduğundan herhangi bir dereceden yansımayı, derecesi, Önceki mesafenin $1/n$ katı olan, hakiki veya itibari düzlemlerden birinci derece yansıma olarak göz önüne alabiliriz. Bunun çok daha uygun olduğu görülür, bu sebeple $d=d'/n$ kabul edip, Bragg kanunu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.5)$$

Şeklinde yazılır.

Şekil 1.3'de bu durum açıklanmıştır. (a) da gösterilmiş olan ikinci dereceden (100) yansımasını göz önüne alalım. Bu yansıma madem ki ikinci derecedendir (100) komşu düzlemlerinden yansıyan ışınların A B C yol farkı iki tam dalga boyuna eşit olmalıdır. Eğer (100) düzlemleri arasında hakiki atomlar düzlemi yok ise Şekil 1.3'deki gibi (100) düzlemleri arasında ve ortada noktalı çizgi ile gösterilen (200) düzlem takımını daima tasarlanılabilir.



Şekil 1.3 (a) Bir ikinci dereceden 100 yansımasının ve (b) bir birinci dereceden 200 yansımasının denkliliği.

(a)'daki aynı yansıma için şimdi (200) komşu düzlemlerinden saçılan ışınlar arasındaki DEF yol farkı yalnız bir tam dalgaboyudur, ve bu yansıma doğru olarak birinci dereceden (200) yansıması denilebilir: Benzer şekilde (300), (400), vs... yansımaları (100) düzlemlerinden üçüncü, dördüncü vs. dereceden yansımalara karşılıktır. Genel olarak mesafeleri d' olan (hkl) düzlemlerinden n -inci dereceden yansıma, mesafeleri $d=d'/n$ olan (nh, nk, nl) düzlemlerinden birinci derece yansıma olarak düşünülebilir. Şu noktaya da dikkat edilmelidir ki bu anlaşma Miller indisleri tarifiyle uyumaktadır çünkü (nh, nk, nl) indisi, (hkl) düzlemine paralel mesafeleri (hkl) 'nin mesafesinin $1/n$ 'i olan düzlemlerin Miller indisleridir.

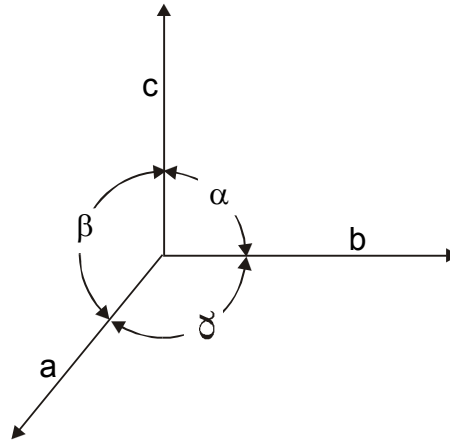
1.3 Kristal Geometrisi

Kristallerin geometrisi, katılardaki atomların ve moleküllerin düzenini yansıttığından dolayı önemli bir konudur. Sıvı bir materyal veya amorf bir katı içerisindeki atomlar ve moleküllerin düzenlenmesi, herhangi bir tekrarlı dizilim göstermez. Bir sıvı ile amorf bir katı arasındaki fark gerçekte yalnızca bir akışkanlık farkıdır. Bir tarafta sıvı veya amorf bir katı, diğer tarafta ise bir kristal

bulduğunda, aralarındaki başlıca fark, kristal içindeki yapının düzgünlüğüdür. Bazı maddeler, düzgün aralıklı moleküllerin uzun zincirlerini içerirler ve sadece tek bir doğrultuda periyodiktirler. Bazı maddeler iki doğrultuda da periyodik özellik gösterirler. Bununla beraber bilimsel ve teknolojik uygulamalarda öne çıkan özellik, kristallerin her üç boyutta da düzgün bir yapılanmaya sahip olmasıdır.

1.3.1 Eksenler

Atom ve moleküllere ilişkin düzen ve düzenlenmenin açıklanmasında a, b ve c denilen ve birer vektör ile tanımlanan eksenler kullanılır. Kübik kristallerde birbirleriyle dik açı yapan, eşit uzunlukta ($a=b=c$) eksenler bulunur. Fakat diğer kristal sistemlerinde açılar 90^0 ve eksen uzunlukları eşit olmayabilir. Şekil 1.4'de a ekseninin karşısındaki açı " α ", b karşısındaki " β "; ve c karşısındaki ise " γ " ile gösterilmiştir. Her kristalin uygun olarak tanımlanması için gerekli olan eksen sistemleri, bu eksenler ve açıların kombinasyonlarını içeren 7 kristal sisteminden oluşurlar. Kristal sistemlerinin tam bir listesi Tablo 1.1'de verilmiştir.



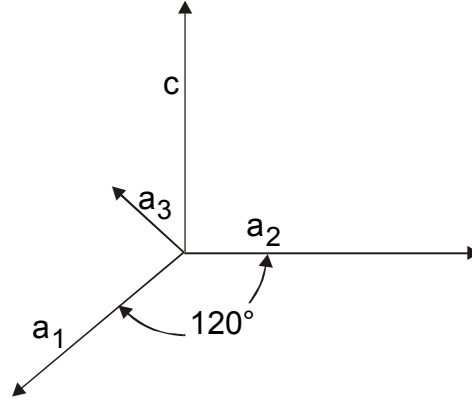
Şekil 1.4 Kristal eksenleri.

Tablo 1.1 Yedi Kristal Sistemi

<u>Kristal Sistemi</u>	<u>Parametreler</u>
Triklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^0$; $\beta \neq 90^0$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Tetragonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Rombohedral	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
Hekzagonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^0$; $\gamma = 120^0$
Kübik	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Triklinik kristallerde birbirine eşit olmayan açılarda eşit uzunlukta olmayan eksenler vardır. Bazı kristal sistemlerinde ise bazı eksenler eşit uzunlukta olabilir fakat atom düzenleri eşit eksenler boyunca farklı olur. Monoklinik kristallerde de birbirine eşit olmayan eksenler vardır fakat açılardan biri 90^0 değildir. Ortorombik, tetragonal ve kübik kristaller sistemlerinin hepsinde α , β ve γ açıları 90^0 dir. Eksenler ise ortorombikte tümünden eşitsiz, tetragonalde ikisi eşit, kübikte bütünüyle eşittir.

Hekzagonal kristallerde (Şekil 1.5), a_1 uzunluğundaki bir eksen, diğer bir a_2 'ye eşit uzunlukta ve üçüncü bir a_3 eksenine eşit olur. Ancak bu üç eksen, hepsine dik olan dördüncü bir eksene eşit değildir. Rombohedral sistem, hekzagonal sistemin bir alt sınıfı olarak düşünülebilir; üç eksenin hepsi birbirine eşit fakat aralarındaki açılar 90^0 değildir. Bir küpün cisim köşegeni boyunca sıkıştırılması veya uzatılması durumunda, küpün kenarlarını rombohedral eksen takımı olarak düşünebiliriz.



Şekil 1.5 Hekzagonal eksenler

1.3.2 Birim Hücreler

Birim hücre, Şekil 1.6’da gösterildiği gibi, yan yana yerleştirildiğinde kristali meydana getiren ve üç boyutta yinelenen bir birimdir. Birim hücre, üç boyutlu olarak uzay kafesi yahut örgüsüne yerleştirildiğinde tüm komşularıyla özdeş olur, yani kristal içinde yerleşim olarak tüm komşularıyla tam uyum içindedir. İki boyutta yinelenen birim hücre, uygun desenler oluşturur, üç boyutlu yinelenme ise bir kristali meydana getirir.

Birim hücre parametrelerini, eksen uzunlukları (hücre kenarları) ve eksenler aralarındaki açılar oluştururlar. Eksenlerin angström (Å) ve açıların derece birimleri cinsinden belirtilmesi, birim hücrenin büyüklüğünü ve şeklini tanımlar. Bir kristal içindeki düzeni açıklamak üzere birden fazla eksen takımı kullanılması olanağı vardır. Örneğin, bir hücrenin bir yüz-köşegeni, farklı bir hücrenin kenarı olarak seçilebilir. Fakat eksenlerin, her bir kristal için mümkün olan en çok simetrik bir hücre verecek şekilde seçilmesi istenir.

Sadece köşeler üzerinde kafes noktaları bulunan bir birim hücreye basit (primitif) birim hücre denir. Bu da kristalografi kitaplarında “P” ile tanımlanır. Köşelerde ve her yüzün merkezinde noktaları bulunan bir birim hücre yüzey

merkezli olarak tanımlanır , “F” ile sembolize edilir. Köşeler üzerinde ve bir tane de tam merkezde noktaları bulunan bir birim hücreye hacim merkezli denir ve “I” ile gösterilir. Bakır, gümüş, altın ve alüminyum gibi tanınmış metaller, yüzey merkezli kübik sisteme sahiptirler. Tungsten, demir ve molibden ise hacim merkezlidirler. Primitif kübik yapıya da örnek olarak Polonyum gösterilebilir. Köşelerde noktaları ve sadece bir yüzün merkezinde nokta bulunan bir hücre, o yüze dik eksen ile adlandırılır. Eğer merkez nokta “c” eksenine dik bir yüzdeyse hücre C ile, eğer diğer yüzlerden biri üzerinde olursa A veya B ile tanımlanır. Eğer bir yüz üzerinde bir merkez nokta varsa karşı yüz üzerinde de (örneğin taban yüzünde) başka bir nokta bulunur. Çünkü o yüz, birinci hücre üzerine yerleştirilen ikinci birim hücrenin tabanı olacaktır.

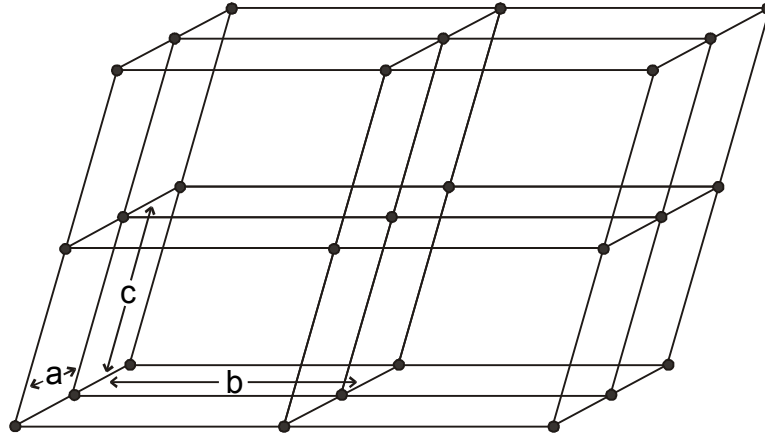
1.3.3 Uzay Kafesleri

Bir kristal içindeki atomların düzeni bir uzay kafesiyle tanımlanır. Tablo 1.2'de görüldüğü gibi, 14 uzay kafesi bulunmaktadır.

Tablo 1.2 Uzay Kafesleri

<u>Sistem</u>	<u>Uzay kafesleri</u>	<u>Hermann-Mauguin Sembolü</u>
Triklinik	Basit (örneğin; Primitif)	P
Monoklinik	Basit	P
Ortorombik	Taban-Merkezli	C(veya A veya B)
	Basit	P
	Taban –Merkezli	C (veya A veya B)
	Yüzey-Merkezli	F
Tetragonal	Hacim –Merkezli	I
	Basit	P
	Hacim-Merkezli	I
Hekzagonal	Basit	P (veya C)
Rombohedral	Basit	R
Kübik	Basit	P
	Yüzey-Merkezli	F
	Hacim –Merkezli	I

Her bir gerçek kristal, 7 eksen sisteminden biri üzerine kurulan, bir uzay kafesine aittir. Uzay kafesleri, üç boyutlu uzay içinde yinelenme arz eden matematiksel noktaların temsil ettiği kafes noktalarının üç boyutta sıralanması ile oluşur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Uzay kafesi

Uzay kafesleri, atomların, atom gruplarının veya moleküllerin yerleştirildiği noktalardır. Bu kafes yapılarını aılamak için a, b ve c vektörleri yeterlidir. Bu durumda, bir uzay kafesi üzerindeki herhangi bir nokta bir vektör takımı ile tanımlanabilir.

Bir uzay kafesinin en önemli özelliği, her bir nokta etrafındaki çevrenin tamamen özdeş olmasıdır. Kusursuz bir kristal içinde bu noktalardan birinin üzerinde atomlar bulunuyorsa, hepsinin üzerinde de özdeş atomlar bulunur. Eğer biri üzerinde bir molekül bulunursa, diğer her bir kafes noktası üzerinde de özdeş moleküller bulunur. Bu bakımdan kafes noktalarının herhangi biri arasında bir farklılık yoktur.

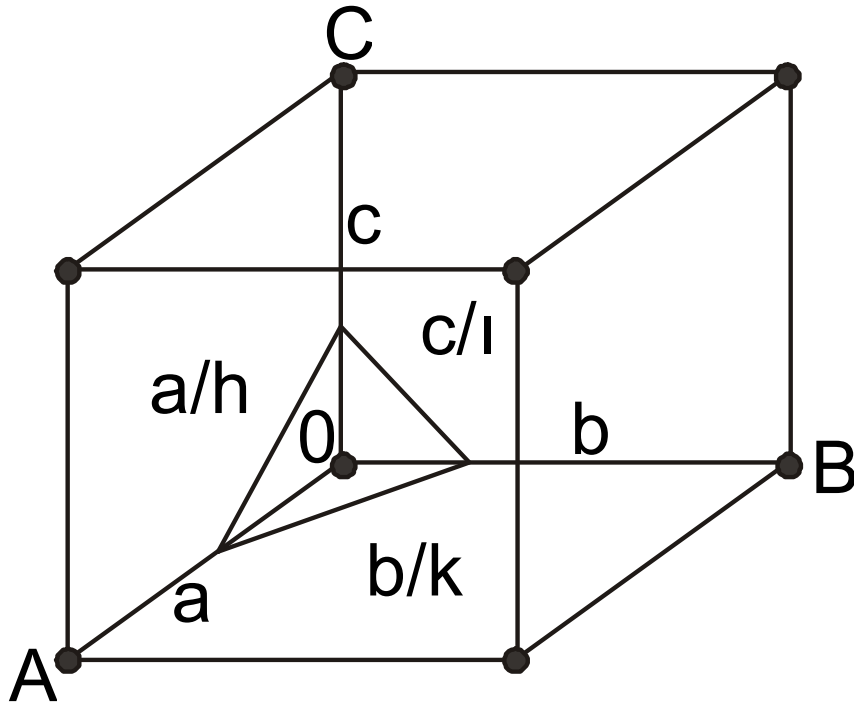
1.3.4 İndisler

Eksenler ve birim hücreler, kristalografik düzlemlerin temsili için kullanılırlar. Düzlemlerin eksenleri kesim noktaları sırasıyla a, b ve c birimleri veya bunların kesirleri ile ifade edilir. Şekil 1.7 içindeki düzlemin kesim noktaları “a” uzunluğunun $\frac{1}{h}$, “b” uzunluğunun $\frac{1}{k}$ ve “c” uzunluğunun $\frac{1}{l}$ katı olur. Şekil 1.7’deki düzlem yaklaşık $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$ değerlerindedir. Bu kesim noktalarının tersleri alınır, düzlemin Miller indisleri elde edilir. a, b ve c eksenlerini $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$ değerlerinde kesen bir düzlemin Miller indisleri (243) olur. İndislerin bir düzleme ait olduğunu göstermek üzere, etrafı parantezlerle çevrilir. Eksenleri 1,1 ve sonsuzda kesen bir düzlemin kesim noktalarının tersleri alındığında 1,1,0 değerleri elde edilecek ve Miller indisleri (110) olarak bulunacaktır. Açık ki bu düzlem, c eksenine paralel olacaktır. Örnek olarak, küpün bir yüzü düzlem olarak seçilirse bu küp yüzü (100) indisli olacak ve küpün bütün yüzeyleri bu indisle tanımlanacaktır. Miller indislerinin gösteriminde tersi alınan üç sayı, kendileri ile aynı oranda bulunan en küçük tam sayıya indirgenmelidir. Örneğin, eksen kesim noktaları $\frac{1}{2}, \frac{-1}{4}, \frac{1}{4}$ olduğunda tersleri alınarak 2,-4,4 değerleri elde edilecektir. Fakat Miller indisleri ($\bar{1}22$) olacaktır. Burada eksi işareti ait olduğu sayının üzerine yazılır.

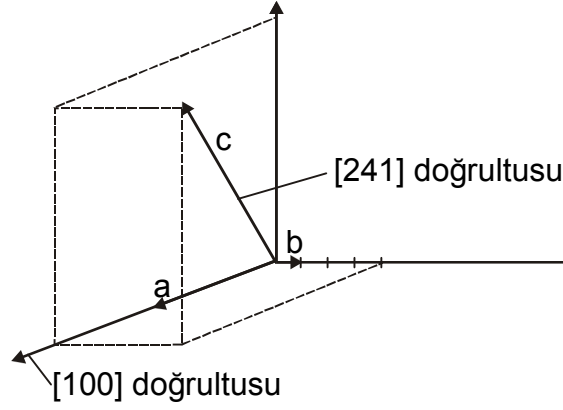
Hekzagonal sistem ele alındığında (Şekil 1.6), “a” eksenlerinin üçü de birbirine eşit ve “c” eksenini bunlara diktir. Bu nedenden dolayı, dört indis gerekmektedir. Diğer taraftan alternatif bir yöntem olarak üçüncü eksen alınmadan birinci, ikinci ve dördüncü eksenler kullanılır. Dört eksenin tümünü ve bunların üzerindeki kesim noktalarının hepsini kullanmak, tümünün terslerini almak ve sonuçta en küçük tam sayılara indirmek, daha iyi bir yoldur. a_1, a_2 ve c üçlü eksen sistemi için 1,1 ve 1 kesişme noktaları bulunan bir düzlemin a_3 için negatif bir kesişme noktası vardır ve tersleri hesaplandığı zaman, bu düzlemin indislerinin ($1\bar{1}21$) olduğu bulunacaktır. Genellikle, aralarında 120° açı bulunan üç eksenin geometrisinden dolayı; herhangi (hkil) dörtlü indislerinde her zaman $i=-(h+k)$ olacaktır. Bir birim hücrenin bütün

eşdeğer yüzlerinin belirtilmesi istenirse, kıvrık parantezler kullanılır. O halde bir kübik birim hücrenin bütün yüzleri eşdeğer olup $\{100\}$ işareti ile gösterilirler.

Bazen kristallerdeki doğrultuların, örneğin, “a” eksenı doğrultusunun belirtilmesi istenir. Bu durumda sadece orijine göre uygun doğrultudaki bir noktanın koordinatları kullanılır. Koordinatlar, birim hücre eksenlerinin birimleri cinsinden alınır ve bu örnekte 1,0,0 olarak alınmıştır. Bir doğrultunun koordinatları her zaman köşeli parantezler $[100]$ içine alınır. Şekil 1.12’ de $[100]$ ve $[241]$ gösterilmektedir. Eşdeğer doğrultular, $\langle \rangle$, sivri uçlu parantezler ile tanımlanırlar. Buna göre, küp kenarları doğrultularının bütünü $\langle 100 \rangle$ olarak yazılır ve anlamı $[100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$ olur.



Şekil 1.7 Bir düzlemin kesişme noktaları.



Şekil 1.8 Bir doğrultunun indisleri.

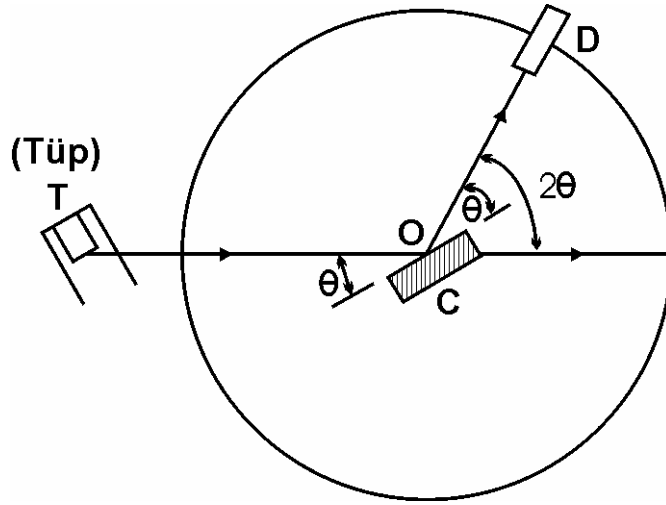
Bir atomun kristal içindeki yerinin koordinatlarının verilmesi basittir. Eksenleri a, b, c olan bir kristal içindeki bir nokta; genellikle bir birim hücrenin köşesinde bulunan koordinat merkezinden başlayıp bu noktaya ulaşan, sırasıyla a, b ve c uzunluklu birimler olarak alınıp bu uzunlukların katları veya bunların kesirleri cinsinden tanımlanır. Koordinatların, angström birimleriyle değil; a, b, c eksen uzunlukları cinsinden verildiğine dikkat edilmelidir. Buna göre, hücrenin merkezinde bulunan bir atom, hücrenin büyüklüğüne ve şekline bağlı olmaksızın, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ konumundadır.

Bir kristaldeki atomlara ait üç koordinat; bu parametrelerin kesirler halindeki belirli değerleri ile x, y, z olarak verilebilir. Örneğin, arseniğin yapısı genellikle, (“x = 0.226, a = 4.13 Å, α = 54°.8’ olan x,x,x ve $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$ üzerinde, birim hücre başına iki atomlu, rombohedral”) olarak verilir. Parametrelerin değeri (bu durumda sadece x) ,çoğu kez bir difraktometre ile ölçülmüş difraksiyona uğrayan demetlerin şiddetlerinin matematiksel bir analizi ile bulunur [13].

2. X-IŞINLARI

2.1 X-Işımları Spektroskopisi

Deneysel bakımdan Bragg kanunundan iki şekilde faydalanılabilir. λ dalga boyu bilinen x-ışınını kullanarak θ açısını ölçüp kristal içindeki çeşitli düzlemlerin d mesafesini tayin edilebilir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısını ölçerek kullanılan radyasyonun λ dalga boyunu tayin edilebilir.



Şekil 2.1 X-Işını Spektroskopisi

Şekil 2.1’de X-ışınları spektroskopisinin esas kısımları gösterilmiştir. T tüpünden çıkan x-ışınları, spektrometrenin O merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek gelen demete oranla istenilen açıda konulabilen C kristali üzerine düşer. D bir iyonizasyon odası veya difraksiyona uğramış x-ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır, bu sayıcı da O etrafında dönebilir ve istenilen açısal duruma getirilebilir. Kristal genellikle, şekilden de anlaşılacağı gibi, dış yüzü

mesafeleri bilinen düzlemler takımına paralel olarak kesilir veya bölünebilen bir kristal ise bölünür. Kullanırken kristale öyle bir durum verilir ki yansıtıcı düzlemleri gelen demetle özel bir θ açısı yapar, ve D bu açığa karşılık gelen 2θ durumuna konur. Sonra difraksiyon demetinin şiddeti ölçülür ve Bragg kanunundan dalga boyu hesaplanır, ve bu işlem çeşitli θ açıları için tekrarlanır [6].

Anlatılan şekilde yapılan dalga boyu ölçüleri açık olarak görecelidir ve doğruluk derecesi düzlemlerin mesafelerinin bilinmesi derecesinden daha doğru değildir. Kübik bir kristal için bu mesafe bağımsız olarak kristalin yoğunluk ölçüsünden elde edilebilir. Her hangi bir kristal için

$$\text{Yoğunluk} = \frac{\text{birim hücredeki atomların kütlesi}}{\text{birim hücrenin hacmi}}$$

$$\rho = \frac{\Sigma A}{NV} \quad (2.1)$$

dır. Burada $\rho =$ yoğunluk (g/cm^3), $\Sigma A =$ birim hücredeki atomların atom ağırlıkları toplamı, $N =$ Avagadro sayısı, ve $V =$ birim hücrenin hacmi (cm^3) dür. Örneğin NaCl kristali bir birim hücrede dört sodyum ve dört klor atomu ihtiva eder, böylece;

$$\Sigma A = 4(\text{Na atom ağırlığı}) + 4(\text{Cl atom ağırlığı})$$

Eğer bu değer Avagadro sayısı, ve yoğunluğun ölçülebilen değeri ile birlikte (2.1) denkleme konulursa, birim hücrenin hacmi V bulunabilir ki NaCl kübik olduğundan a kafes parametresi V hacminin küp kökü alınarak bulunur. a nın bu değerinden ve kübik kristal için düzlemler mesafesi denkleminde

$$(d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}) \text{ herhangi bir düzlem takımının mesafesi bulunabilir.}$$

Bu yoldan Siegbahn kaya tuzunun (200) düzlemlerinin mesafesi için 2.814 \AA değerini buldu ki bunu dalga boyu ölçüsünde bir temel olarak kullandı. O, dalga boyunu bu mesafe cinsinden, bu mesafenin kendisinin doğruluk derecesinden daha büyük bir doğrulukla ölçebildi. Öyle ki göreceli dalga boyu ölçülerini altı anlamlı

rakama kadar doğru olarak ölçtü. Oysa mesafeler mutlak birimlerle (angstrom) dört manalı rakama kadar doğru idi. Bu sebeple kaya tuzunun (200) mesafesini keyfi olarak 2814.00 X birimi (XU) olarak tarif etmek kararlaştırıldı, bu yeni birim 0,001 A a mümkün olduğu kadar yakın olamak üzere seçildi.

Özel bir dalgaboyu bir defa bu mesafe cinsinden tayin edilince diğer herhangi bir kristalin verilen düzlem takımlarının mesafesi ölçülebildi. Siegbahn bu şekilde kalsitin (200) mesafesini ölçtü ve bunu standart bir kristal olarak daha uygun buldu ve bundan sonraki bütün dalgaboyu ölçülerini bu mesafeye dayandırdı. Bu mesafenin değeri 3029,45 XU dir. Daha sonra X biriminin bin katı olan ve yaklaşık olarak angstroma eşit olan kilo X birimi (kX) kullanıldı. Bu şekilde kX birimi

$$1 \text{ kX} = \frac{\text{kalsitin (200) düzlemleri mesafesi}}{3,02945} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile tarif edilmiştir. Bu temele göre Siegbahn ve arkadaşları (kX) birimi ile çok doğru göreceli dalgaboyu ölçüleri yaptılar ve bu ölçüler neşredilmiş olan dalgaboyu tablolarının esasını teşkil eder.

Daha sonra geliş açısı (gelen demet ile şebeke düzlemi arasındaki açı) tam yansıma kritik açısından aşağı tutulmak şartıyla x-ışınlarının görünür ışık spektroskopisinde olduğu gibi çizilmiş şebekelerden difraksiyon oluşabileceği bulundu. Bu suretle şebekeler, kristal yapısı hakkındaki herhangi bir bilgiden bağımsız olarak mutlak dalga boyu ölçülerine imkan verir. Bu şekilde elde edilmiş değerlerle Siegbahn'ın kristal difraksiyonundan elde ettiği değerleri mukayese ederek göreceli ve mutlak birimler arasında aşağıdaki bağıntıyı hesaplamak mümkün oldu:

$$1 \text{ kX} = 1,00202 \text{ \AA} \quad (2.3)$$

Bu dönüşüm çarpanı 1946'da uluslararası antlaşma ile kararlaştırıldı ve gelecekte X-ışınları dalga boyları ve kristal kafes parametrelerinin angström cinsinden ifade edilmesi tavsiye edildi. Eğer bir kristalin yoğunluğuna ait (2.1)

denklemindeki V hacmi Å ile (kX³ ile değil) ifade edilir ve Avogadro sayısının bu gün için kabul edilen değeri konursa, denklem

$$\rho = \frac{1,66020 \Sigma A}{V} \quad (2.4)$$

Eğer üç anlamlı rakamdan fazlası muhafaza edilmiyorsa kX ile A arasındaki fark önemli değildir. Presizyonlu işlerde birimler doğru olarak ifade edilmelidir ve bu konuda geçmişte oldukça karışıklıklar olmuştur. 1946'dan önce yayımlanan dalga boyu değerleri angström cinsinden olduğu ifade edildiği halde gerçekte kX birimidir. Bazı kristallograflar temel olarak bir kristalin kafes parametrelerinin doğru ölçüsü için bu değerleri kullandılar ve yine angström dedikleri değerler angström değildir. Bu itibarla yayımlanmış birçok parametreler hatalıdır ve maalesef hangisinin hatalı ve hangisinin halasız olduğunu tespit etmek kolay değildir. Takip edilecek emin yol bir parametreyi doğru olarak ifade ederken tayin esnasında kullanılan radyasyonun dalga boyunu vermektir. Benzer şekilde, yayımlanmış herhangi dalga boyu cetvelinin birimlerinin doğruluğu herhangi bir karakteristik çizginin meselâ CuK α in dalga boyuna bakılarak anlaşılabilir. Bu çizginin dalga boyu 1,54051 Å veya 1,53740 kX'dir.

2.2 Difraksiyon Doğrultuları

Verilen bir kristalin üzerine monokromatik x-ışınları düşünce meydana gelebilecek difraksiyonun doğrultularını yani 2θ yi belirlemek için Şekil 1.3'de görülen ki (100) düzlemine $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ gibi uygun açılarla gelen ışın düşünce $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3$ gibi çeşitli difraksiyon açıları elde edilmiş ve birinci, ikinci, üçüncü dereceden yansımalar oluşmuştur. Fakat difraksiyon (110) düzlemlerinden, (213) düzlemlerinden ve diğer düzlemlerden de oluşabilir. Açık olarak herhangi bir düzlem takımı için difraksiyon açılarını önceden hesaplayabilen genel bir bağıntıya ihtiyaç vardır. Bu bağıntı Bragg kanunu ile ilgili kristale ait düzlem mesafeleri denklemini kombine ederek bulunur.

Örneğin kristal kübik ise ;

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

ve

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

dir. Ve bu denklemlerden d'yi dışarıda bırakarak

$$2d \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.5)$$

bulunur. Bu denklem, özel bir λ dalga boyu gelen radyasyon için hücre uzunluğu a olan kübik bir kristalin (hkl) düzlemlerinden oluşacak difraksiyonların mümkün bütün Bragg açılarını verir. Örneğin (110) düzlemleri için (2.5 no'lu) denklem

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2}$$

olur. Eğer kristal tetragonal ve eksen uzunlukları a ve c ise genel denklem

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (2.6)$$

olur ve diğer kristal sistemleri için de benzer denklemler elde edilebilir.

Bu örnekler, dalga boyu verilen bir demetin verilen bir kristal düzlemleri takımından difraksiyonuna ait doğrultuların kristalin ait olduğu sistem ve parametreleri ile belirildiğini gösterir. Kısaca, difraksiyon doğrultuları yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirir. Bu ve bunun tersi önemli bir sonuçtur: difraksiyon demetlerinin doğrultularını ölçerek bilinmeyen bir kristalin ancak birim hücrenin şeklini ve büyüklüğünü tayin edilebilir. Birçok kristaller için, bazı difraksiyon demetlerinin şiddetlerini sıfıra düşüren atomik düzenlenmeler olduğu gözlenir. Böyle bir halde (2.5) ve (2.6) tipindeki denklemlerin öngördüğü açılarda difraksiyon demeti hiç yoktur. Bu denklemler bu anlamda mümkün difraksiyon doğrultularını öngörürler.

2.3 Difraksiyon Metotları

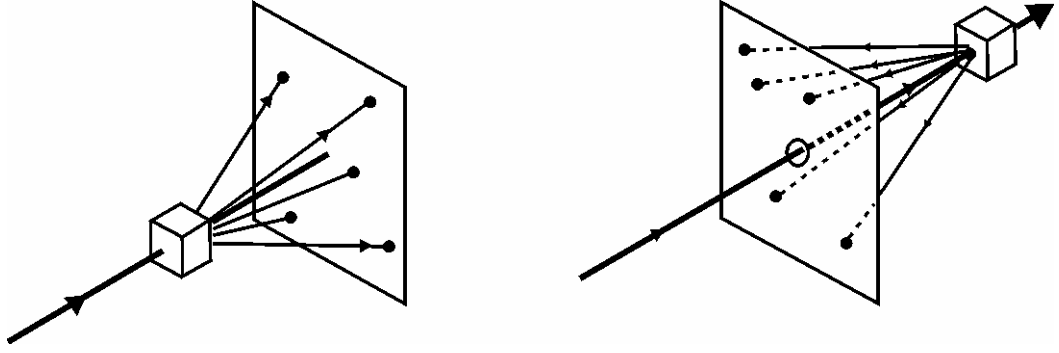
$\lambda=2d \sin\theta$ Bragg kanununu doğrulayınca difraksiyon oluşabilir. Bu denklem verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Monokromatik bir radyasyonla, bir mono kristalin x-ışını demeti içine keyfi şekilde konulması halinde, genel olarak hiç difraksiyon demeti oluşmaz. Bragg kanununun doğrulanması için bir yol bulunmalıdır ve bu, deney devamınca ya λ 'yı ya da θ 'yı sürekli olarak değiştirmekle yapılabilir. Bunların değiştirilme tarzına göre üç esas difraksiyon metotuna varılır:

Metot	λ	θ
Laue Metodu	Değişken	Sabit
Döner Kristal Metodu	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz Metodu	Sabit	Değişken

2.3.1 Laue Metodu

Bu metot kullanılan ilk difraksiyon metodu ve bu metotta Von Laue'nin orijinal deneyi tekrarlanır. Bir beyaz radyasyon demeti yani bir x-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektrumun sabit bir mono kristal üzerine düşmesine müsaade edilir. Bu durumda kristal içinde her düzlem takımı için θ Bragg açısı sabittir ve her takım özel d ve θ değerleri için Bragg kanununu gerçekleyen özel bir λ dalga boyunu seçer ve difraksiyon oluşur. Bu sebeple her difraksiyon demeti farklı dalga boyuna sahiptir.

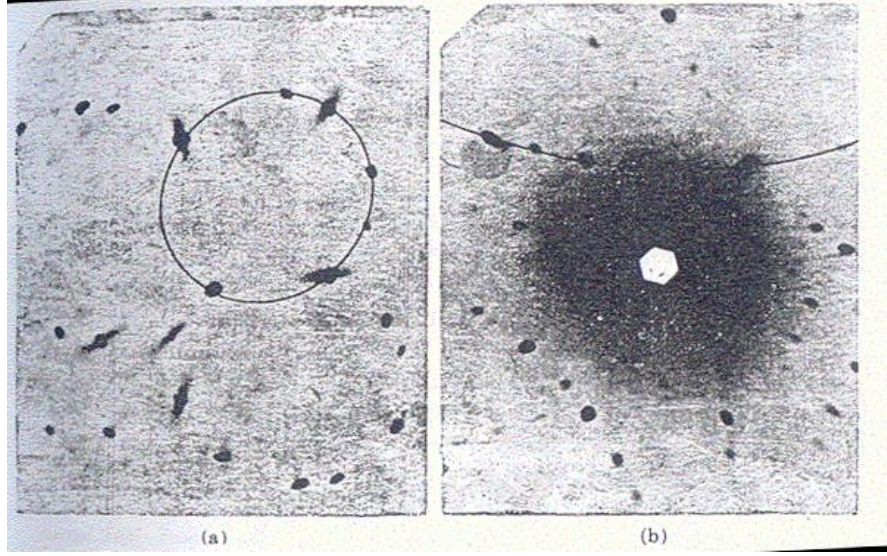
Kaynak, kristal ve filmin izafi durumlarına göre (Şekil 2.2) Laue metodunun iki şekli vardır. Her birinde film düzdür ve gelen demete dik konur. Geçirme Laue metodunda (orijinal Laue metodu) film kristalin arkasına konur ve öne doğru olan difraksiyon demetlerini kaydeder.



Şekil 2.2 (a) Geçirme ve (b) geri yansımali Laue metodları.

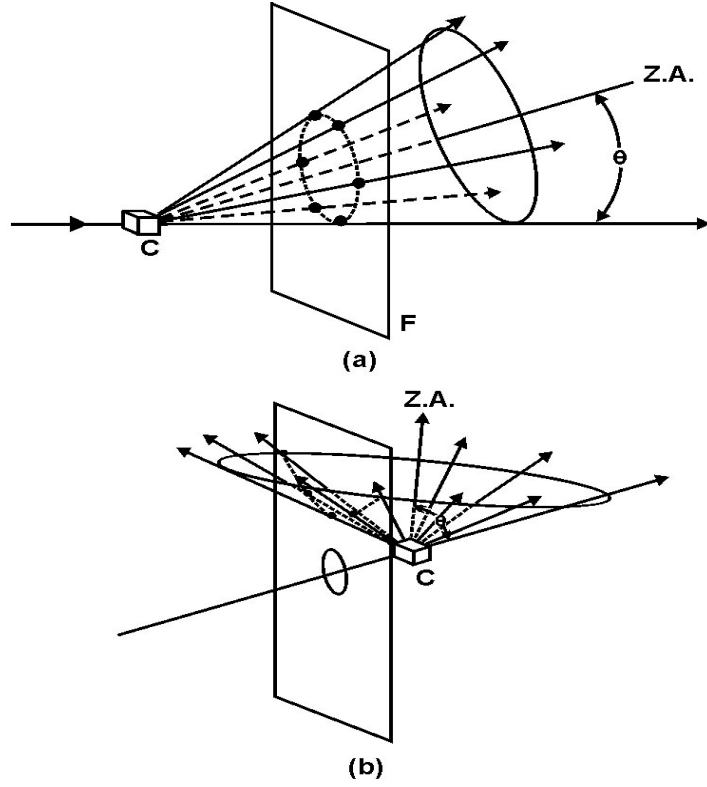
Bu metoda bu ismin verilmesinin sebebi difraksiyon demetlerinin kısmen kristal içinden geçmesidir. *Geri yansımali Laue metodunda* film kristal ile x-ışınları kaynağı arasında konur, gelen demet filmdeki bir delikten geçer ve geriye doğru olan difraksiyon demetleri kaydedilir.

Metotların ikisinde de difraksiyon demetleri film üzerinde Şekil 2.3'deki gibi lekeler takımı oluşur. Bu lekeler demetine bir "patron" demek adet olmuştur fakat periyodik bir sıralanma manasına gelmez. Tersine lekelerin, fotoğraflar üzerine çizilmiş olan çizgilerin gösterdiği gibi, bazı eğriler üzerinde olduğu görülür. Eğriler genel olarak geçirme patronları için elipsler veya hiperboller (Şekil 2.3-a) ve geri yansıma patronları için hiperbollerdir. (Şekil 2.3-b).

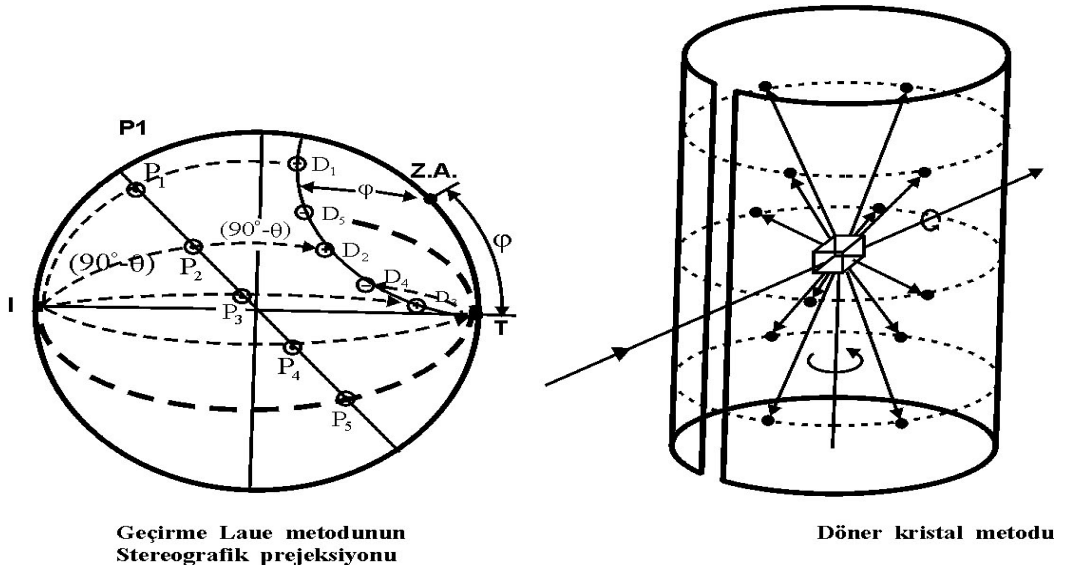


Şekil 2.3. Alüminyum kristalinin (kübik) (a) geçirme, (b) geriye yansıma Laue fotoğrafları

Eğrilerden herhangi biri üzerinde bulunan lekeler bir bölgeye ait düzlemlerin verdiği lekelerdir. Böyle olmasının sebebi bir bölgenin düzlemlerinin Laue yansımalarının hepsinin ekseni bölge ekseni olan hayali bir koni üzerinde bulunmasıdır. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi koninin bir tarafı geçirilen demete teğettir, ve zon ekseninin (Z.A) geçirilen demetle yaptığı Φ açısı koninin yarı tepe açısına eşittir. Şekildeki gibi konulan bir film koniyi filmin merkezinden geçin zahiri bir elips boyunca keser, bir zona dahil olan düzlemlerin verdiği lekeler bu elips üzerinde sıralanırlar. Φ açısı 45° yi geçince kristal ile x-ışını arasına, geriye yansıma patronunu kaydetmek için, konulan bir film koniyi Şekil 2.4’de görüldüğü gibi bir hiperbol boyunca keser.



Laue lekelerinin geometrik yeri, (a) Geçirme metodunda elipsler,, (b) geri yansımaya metodunda hiperbollerdir. (C= kristal, F= film, Z.A. = zon eksenini.)



Geçirme Laue metodunun Stereografik prejeksiyonu

Döner kristal metodu

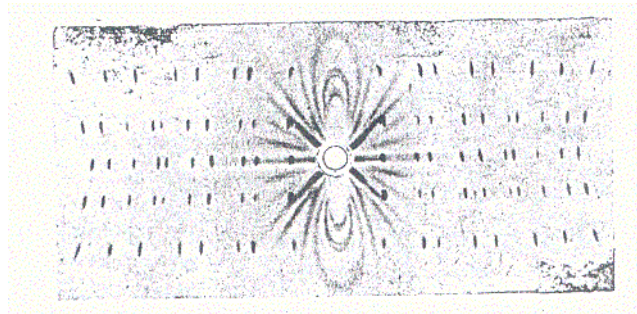
Şekil 2.4 Laue lekelerinin yeri ve metotlar

Bir alanın düzlemlerinin verdiği Laue yansımalarının bir koni yüzeyi üzerinde kaldığı esas stereografik projeksiyonla güzel bir şekilde gösterilebilir. Şekil 2.4'de kristal referans küresinin merkezindedir. I gelen demeti soldan girer ve T geçirilen demeti sağdan çıkar. Zon eksenini temsil eden nokta temel dairenin çevresi üzerinde bulunur, ve bu zona dahil olan P_1 den P_5 e kadar olan kutuplar görülen

büyük daire üzerinde bulunur. Bu düzlemlerden herhangi biri mesela P_2 nin nasıl ortaya çıktığı difraksiyon demeti aşağıdaki şekilde görülebilir. I, P_2 , D_2 (D_2 aranılan difraksiyon doğrultusudur) ve T'lerin hepsi bir düzlem içindedir. Bu sebeple D_2 kutbu; I, P_2 ve T'den geçen büyük daire üzerinde bulunur. I ile P_2 arasındaki açı $90^\circ - \theta$ dır. D_2 şekilde gösterildiği gibi P_2 'nin öbür tarafında eşit bir açısal mesafede olmalıdır. Bu şekilde bulunan D_1 den D_5 e kadar olan difraksiyon demetlerinin ekseni zon ekseni olan bir koni ile referans küresinin ara kesiti olan bir küçük daire üzerinde bulunduğu görülüyor.

2.3.2 Döner Kristal Metodu

Bir mono kristal bir ekseni veya önemli bir kristalografik doğrultusu monokromatik x-ışını demetine dik olarak monte edilir. Silindirik bir film kristalin etrafına konur ve kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür, filmin ekseni kristalin ekseni ile çakışmaktadır (Şekil 2.4). Kristal dönerken bir an için özel bir kafes düzlemleri takımı monokromatik olarak gelen demetin yansımaları için doğru Bragg açısını yapacak ve bu açıda yansımış demet meydana gelecektir. Yansıyan demetler yine hayali koniler üzerinde bulunurlar fakat bu halde konilerin eksenleri dönme ekseni ile çakışırlar. Bunun sonucu olarak, film üzerinde meydana gelen lekeler film açıldığı zaman Şekil 2.5'de görüldüğü gibi bir takım zahiri paralel doğrular üzerinde bulunacaktır.



Şekil 2.5 c ekseni etrafında döndürülen kuartzın (hekzagonal) döner-kristal metodundaki fotoğrafı.

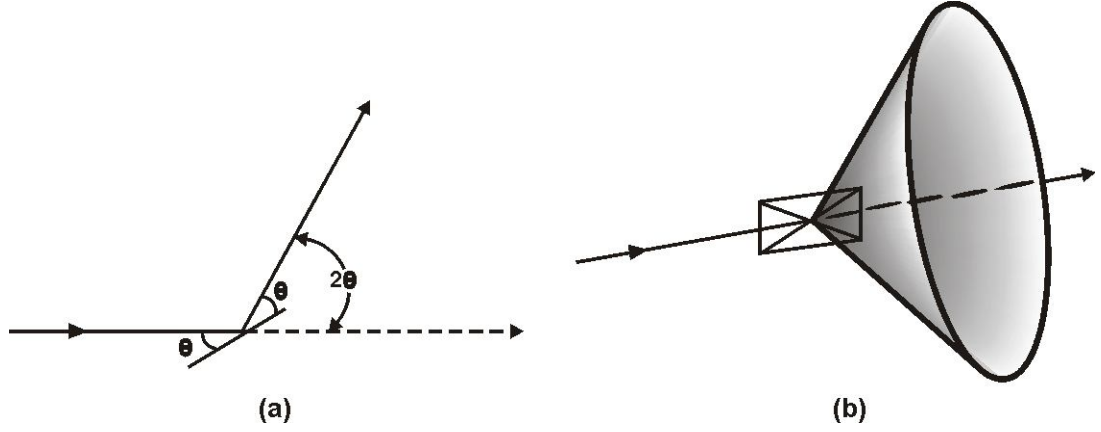
Kristal yalnız bir eksen etrafında döndürüldüğünden Bragg açısı her düzlem takımı için 0° ile 90° arasındaki bütün mümkün değerleri almaz. Bu sebeple her takım bir difraksiyon demeti ortaya çıkartamaz, dönme eksenine dik veya hemen hemen dik olanlar bunun açık örnekleridir.

Döner kristal metodu ve değişik şekilleri özellikle bilinmeyen kristal yapılarını tayin ederken kullanılır. Bu bakımdan x-ışınları kristalografilerinin elinde en güçlü vasıtaadır.

2.3.3 Toz Metodu

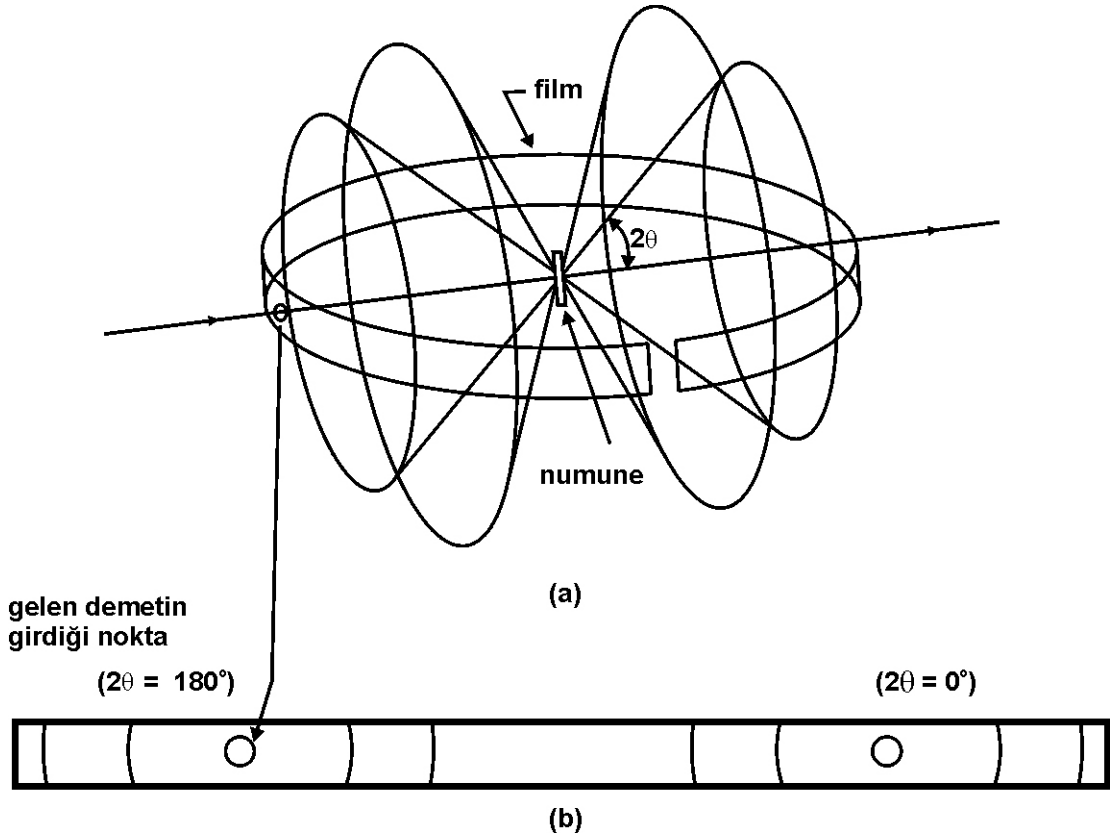
İncelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik X-ışınları demeti içine konur. Tozun her taneciği gelen demete göre keyfi şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir. Tamamen tesadüfi olarak tanecikden bazıları doğru olarak yönlenmiş olup mesela (100) düzlemleri gelen demeti yansıtabilirler. Diğer tanecikler (110) yansımaları için doğru olarak yönlenmiş bulunacaktır. Sonuçta her kafes düzlemi takımı yansıtmak imkanına sahip olacaktır. Tozun hepsi birden, esasta bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir monokristale karşılıktır.

Özel bir hkl yansımasını göz önüne alalım. Tozun bir veya daha çok taneciği, rastlantısal olarak (hkl) düzlemleri yansıma için doğru Bragg açısı yapacak şekilde yönlenmiş olacaktır. Şekil 2.6 bu takıma dahil bir düzlemi ve oluşan difraksiyon demetini gösteriyor. Eğer şimdi bu düzlem gelen ışın etrafında θ açısı sabit tutularak döndürülürse yansıyan demet Şekil 2.6'da görüldüğü gibi bir koni yüzeyi üzerinde gezinecek ve koninin ekseni geçirilen demetle çakışacaktır. Gerçekte toz metodunda bu dönme mevcut değildir, fakat her doğrultuyu alması mümkün olan çok sayıda kristal taneciklerinin mevcut olması bu dönmeye denktir. Çünkü bu tanecikler arasında (hkl) düzlemleri gelen demet ile doğru Bragg açısı yapan bir kısım vardır ve bu tip düzlemler gelen demet eksenine etrafında bütün dönme durumlarında bulunurlar. Bu itibarla duran bir toz kütesinden oluşan hkl yansıması difraksiyona uğramış radyasyon konisi oluşturur ve kafes düzlemleri mesafesi farklı her takım ayrı bir koni verir.



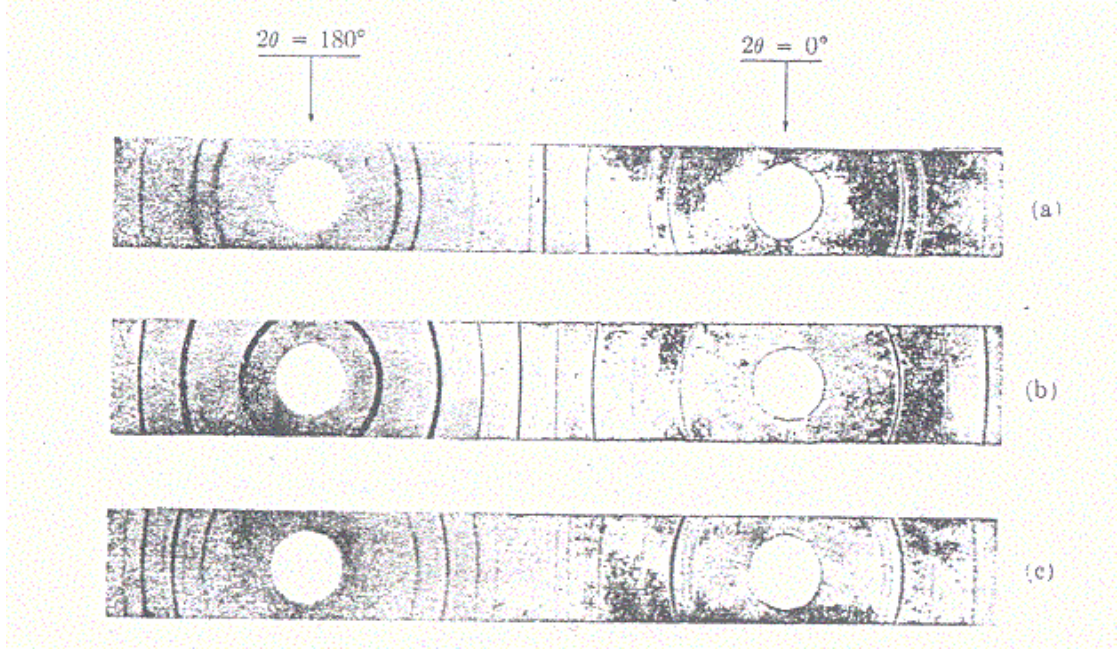
Şekil 2.6 Toz metodunda difraksiyon oluşturan radyasyon konileri.

Şekil 2.7 bu şekilde oluşan dört koniyi ve aynı zamanda en çok kullanılan toz-difraksiyon metodunu gösteriyor. Bu metotta, Debye – Scherrer metodu, dar bir film şeridi kısa bir silindir şeklinde bükülür ve cisim silindirin eksenine konur ve gelen demet bu eksene dik olarak gönderilir. Difraksiyon oluşturan radyasyon konileri silindirik film şeridini çizgiler boyunca keser ve film açılır ve düz bir yüzey üzerine yayılırsa oluşan patron Şekil 2.7’de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.7 Debye – Scherrer tozu metodu: (a) filmin gelen demet ve cisme nazaran durumu; (b) açıldığı zaman filmin görünüşü.

Çeşitli metal tozlarından elde edilmiş olan gerçek patronlar Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Difraksiyon çizgilerinden her biri ayrı bir kristal taneciğine ait, çok sayıda küçük lekelerden meydana gelmiştir, bu küçük lekeler birbirlerine o kadar yakındır ki sürekli çizgi gibi görünürler. Çizgiler genel olarak eğridirler, yalnız $2\theta = 90^\circ$ ye karşılık gelenler doğru çizgidir. Verilen difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki mevkilerinden θ tayin edilebilir ve λ bilindiğinden çizgiyi oluşturan kafes düzlemlerinden d mesafesini hesaplayabiliriz. Tersine olarak kristalin birim hücrenin şekli ve büyüklüğü biliniyorsa mümkün bütün difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki yerlerini tayin edebiliriz. En küçük 2θ değeri kafes mesafeleri en büyük olan düzlemlerden yansıyarak oluşur. Mesela kübik sistemde d mesafesi $(h^2+k^2+l^2)$ minimum olduğu zaman maksimumdur, ve bu terimin minimum değeri (hkl) nin (100) değerine karşılık gelen 1 ’dir. Bu sebeple de 100 yansıması en küçük 2θ değerinden biridir. Bundan sonraki yansıma $(h^2+k^2+l^2)$ nin en küçük değerinden hemen sonra gelen değeri aldığı zamanki hkl indisine karşılık gelen yansımadır yani (hkl) nin (110) olduğu zamanki yansımadır.



Şekil 2.8 Debye - Scherrer toz patronları, (a) bakır (FCC), (b) tungsten (BCC), ve (c) çinko (HCP).

Debye – Scherrer metodu ve toz metodunun diğer şekilleri özellikle metalurjide çok kullanılır. Bir mono kristal cisim elde edilemediği vakit tabi olarak kullanılacak tek metot toz metodudur ve yalnız metalurji çalışmalarında değil, genelde tek bir mono kristal bulunmaz. Metot özellikle kafes parametrelerini yüksek doğrulukla tayin etmekte ve tek veya çok fazlı alaşımlar, korozyon ürünleri, refraktörler ve kayalar gibi karışım fazlarının karakterizasyonunda elverişlidir.

Sonuçta, x-ışını spektrometresi difraksiyon analizinde bir vasıta olarak kullanılabilir. Bilinen dalga boylu x-ışınlarıyla kristal düzlemlerinin bilinmeyen mesafelerini tayin etmek için kullanılan alete **difraktometre** (kırınım ölçer) denir. Ancak sadece kristal düzlemleri mesafesi ile bilinmeyen dalga boylarını tayin etmek için kullanılıncaya spektrometre denir. Difraktometre daima monokromatik x-ışınları ile kullanılır ve ölçüler mono kristaller veya toz kristaller üzerinde yapılabilir. Sonuncu halde daha çok Debye – Scherrer kamerası gibi çalışır ve sayıcı difraksiyon ışınları konisinin küçük bir yayını içine alır ve ölçer.

2.4 İdeal Olmayan Şartlar Altında Difraksiyon

Bu konuyu tam olarak ele almadan önce Bragg kanununun çıkarılışını, bu kanunun tam olarak hangi şartlar altında geçerli olduğunu anlamak için dikkatli bir şekilde incelemek önemlidir. Kanunu çıkarırken bazı mükemmel şartlar farz edildi, mesela bir kusursuz kristal ve mükemmel şekilde paralel ve tam olarak monokromatik radyasyondan meydana gelmiş bir demet alındı. Bu şartlar gerçekte hiçbir zaman mevcut değildir bu sebeple ideal halden çeşitli şekildeki ayrılmaların difraksiyon üzerindeki etkileri tayin edilmelidir.

Özel olarak difraksiyon demetlerine karşılık gelen doğrultular farklı diğer bütün doğrultularda bozucu karışmanın oluşması, hem difraksiyon teorisinin temeli olması ve hem de çok küçük kristallerin büyüklüklerinin tahmin edilmesi için bir metoda sevk etmesi bakımından oldukça geniş olarak incelenmeye değerdir. Ancak sonsuz bir kristal gerçekte mükemmeldir ve sadece boyutların küçük olması, diğer bakımlardan mükemmel bir kristal olsa bile, bir kristal kusuru olarak düşünülebilir.

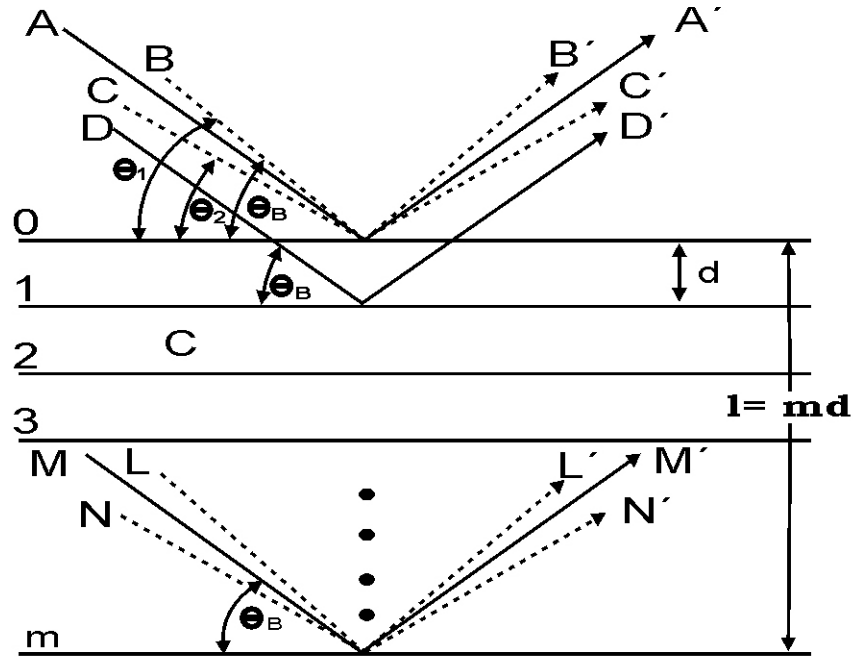
Bragg kanununda kullanılan kuvvetlendirme şartı olaya katılan dalgaların yol yani fazında tam olarak dalga boyunun tam katı kadar fark olmasıydı gözlenecek durum için farz edelim ki Şekil 1.2'deki θ açısı öyle ki, birinci ve ikinci düzlemlerden yansıyan ışınlar için yol farkı ancak çeyrek dalga boyudur. Bu ışınlar birbirlerini yok etmezler fakat Şekil 1.1'de görüldüğü gibi tamamen aynı fazda olan iki ışının ortaya çıkardığı demetin genliğinden daha küçük genlikli bir demet meydana getirirler. O halde bozucu girişimlerin nasıl meydana geldiği için verilecek cevap ise kristal içinde daha derindeki düzlemlerin katkısında bulunmaktadır. Kabul edilen şartlar altında ikinci ve üçüncü düzlemlerden saçılan ışınların faz farkı da çeyrek dalga boyudur. Fakat bu demektir ki birinci ve üçüncü düzlemlerden saçılan ışınların faz farkı tam olarak yarı dalga boyudur ve birbirini tamamen yok edecektir. Benzer şekilde bütün kristal içinde ikinci ve dördüncü ile üçüncü ve beşinci düzlemlerden saçılan ışınlar tamamen zıt fazdadırlar, netice bozucu girişimdir ve difraksiyon demeti yoktur. O halde bozucu girişim de yapıcı girişim gibi atomların periyodik düzenlenişinin bir sonucudur.

Bu aşırıya kaçan bir örnektir. Eğer birinci ve ikinci düzlemlerin saçtığı ışınlarını yol farkı tam dalga boyundan biraz farklı ise birinci düzlemin saçtığı ışınla zıt fazda ışın saçan düzlem kristal içinde daha derinde bulunacaktır. Eğer kristal, bu düzlem mevcut olmayacak kadar küçük ise bütün saçılan ışınların birbirlerini tamamen yok etmesi mevcut olmayacaktır. O halde tolerans gösterilebilecek “aynı fazda olmama” miktarı ile kristalin büyüklüğü arasında bir bağıntı vardır.

Örneğin kristal bir özel yansıtıcı düzlem takımına dik doğrultuda ölçülen t kalınlığına sahip olsun (Şekil 2.9) Bu takımında $(m + l)$ düzlem bulunsun. θ Bragg açısına bir değişken gözü ile bakacak ve Bragg kanununu λ ve d 'nin göz önüne alınan özel değerleri için gerçekleyen θ değerini θ_B ile gösterilecektir yani,

$$\lambda = 2d \sin\theta_B$$

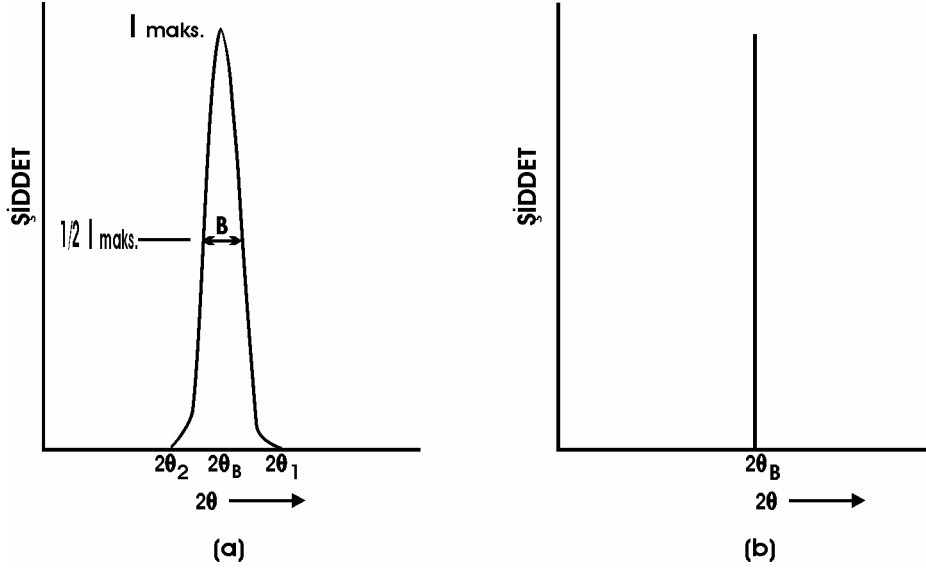
Şekil 2.9’da **A**, **D**, ...**M** ışınları yansıtan düzlemlerle tam bu θ_B açısını yapmaktadırlar. Yüzeyin altındaki birinci düzlemden saçılan **D'** ışını ile **A'** ışını arasındaki faz farkı bir dalga boyudur, ve yüzeyin altında m inci düzlemin saçtığı **M'** ışını ile **A'** arasındaki faz farkı m dalga boyudur. Bundan dolayı $2\theta_B$ difraksiyon açısında **A'**, **D'**, ... **M'** ışınları tamamen aynı fazdadırlar ve maksimum genlikli bir difraksiyon demeti verirler, fakat şiddet genliğin karesi ile orantılı olduğundan bu, şiddetli maksimum olan bir demettir.



Kristal büyüklüğünün difraksiyon üzerine etkisi.

Şekil 2.9 Kristal büyüklüğünün difraksiyon üzerine etkisi

θ_B den az farklı Bragg açıları yaparak gelen ışınları göz önüne alınca bozucu girişimin tam olmadığını buluruz. Mesela **B** ışını biraz farklı θ açısını yapıyor ve yüzeyin altında m inci düzlemden saçılan L' ışını ile yüzeyden saçılan B' arasında $(m+1)$ dalga boyu kadar faz farkı vardır. Bu, kristal içinde ortada yüzeyden saçılan B' ışını ile faz farkı yarım (gerçekte bir tam artı yarım) dalga boyu olan bir ışın yansıtan düzlem bulunduğunu ifade eder. Bu ışınlar birbirlerine yok ederler, ve kristal içinde benzer düzlem çiftlerinden saçılan diğer ışınlar da birbirlerini yok ederler ve net sonuç kristalin üst yarısından saçılan ışınların alt yarısından saçılanları yok etmesi olur. Bu sebeple $2\theta_2$ açısında da sıfırdır. $2\theta_B$ açısı civarında fakat $2\theta_1$ den büyük ve $2\theta_2$ den küçük olmayan açılarda şiddet *sıfır değil* fakat sıfır ile $2\theta_B$ açısına karşılık gelen difraksiyon demetinin şiddeti arasında bir değer alır. Bu sebeple difraksiyon şiddet eğrisinin 2θ 'ya göre değişimi tam Bragg açısında meydana gelen hipotetik difraksiyon halini gösteren Şekil 2.10(a)'daki gibi değil fakat şekil 2.10(b)'deki gibidir.



Şekil 2.10 Difraksiyon şiddet eğrisinin 2θ 'ya göre değişimi

Kristalin kalınlığı azaldıkça Şekil 2.10(a)'daki difraksiyon eğrisinin genişliği artar. B genişliği genellikle maksimum şiddetin yarısına eşit şiddette radyan cinsinden ölçülür. B'nin kaba bir ölçüsü olarak şiddetin sıfır olduğu iki uç değere karşılık gelen açılarının farkının yarısını alınabilir, veya

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

Bu iki açı için yol farkı denklemleri

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda$$

$$2t \sin \theta_2 = (m + 1)\lambda$$

olur. Taraf tarafa çıkartılarak

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

fakat θ_1 ve θ_2 nin her ikisi de büyük bir yakınlıkla θ_B ye eşit olduklarından

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \text{ (yaklaşık)}$$

ve

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \text{ (yaklaşık)}$$

yazılabilir. Böylece

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_B = \lambda$$
$$t = \frac{\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.7)$$

bulunur. Problemin daha doğru bir analizi Scherrer formülü olarak bilinen

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (2.8)$$

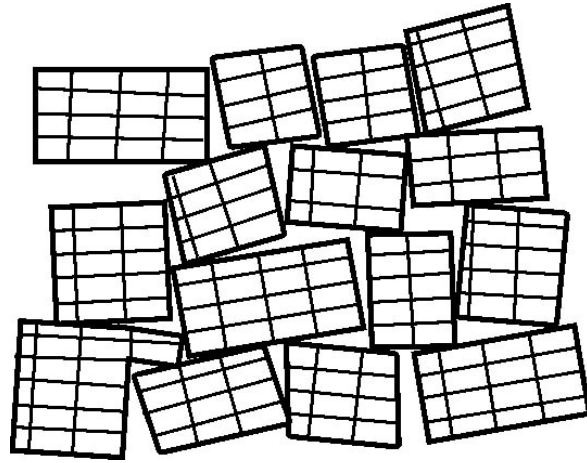
eşitliğini verir. Bu eşitlik ölçülen difraksiyon eğrileri genişliğinden çok küçük kristallerin tanecik büyüklüğünü tahmin etmek için kullanılır. Bu olayın büyüklük derecesi için $\lambda=1.5\text{\AA}$, $d=1.0\text{\AA}$ ve $\theta=49^\circ$ olduğu farz edilir ise bu takdirde çapı 1 mm olan bir kristal için sadece kristalin küçüklüğü sebebiyle B genişliği yaklaşık olarak 2×10^{-7} radyan (0,04 s) yani gözlenemeyecek kadar küçük olacaktır. Böyle bir kristal yukarıda kabul edilen mesafeli paralel kafes düzlemlerinden 10^7 tane kadar içerecektir. Fakat eğer kristal 500\AA kalınlıkta olsaydı, sadece 500 düzlem içerecek ve difraksiyon eğrisi nispeten geniş yani yaklaşık olarak 4×10^{-3} radyan (0.2°) olacaktır.

Şekil 1.3’de kabul edilen “mükemmel paralel demet” laboratuvarda asla elde edilemediğinden Şekil 2.9’daki **B** ve **C** gibi paralel olmayan gelen ışınlar herhangi bir gerçek difraksiyon deneyinde mevcuttur. Gerçek bir x-ışını demeti paralel ışınlar demeti ile birlikte yakınsak ve ıraksak ışınlar da içerirler ve bu sebeple Bragg kanununu tam olarak doğrulamayan açılarda difraksiyon olayı meydana gelir.

Hakiki bir demet tamamen monokromatik de değildir. Alışılmış “monokromatik” demet sürekli spektrum üzerindeki şiddetli $K\alpha$ bileşenidir.

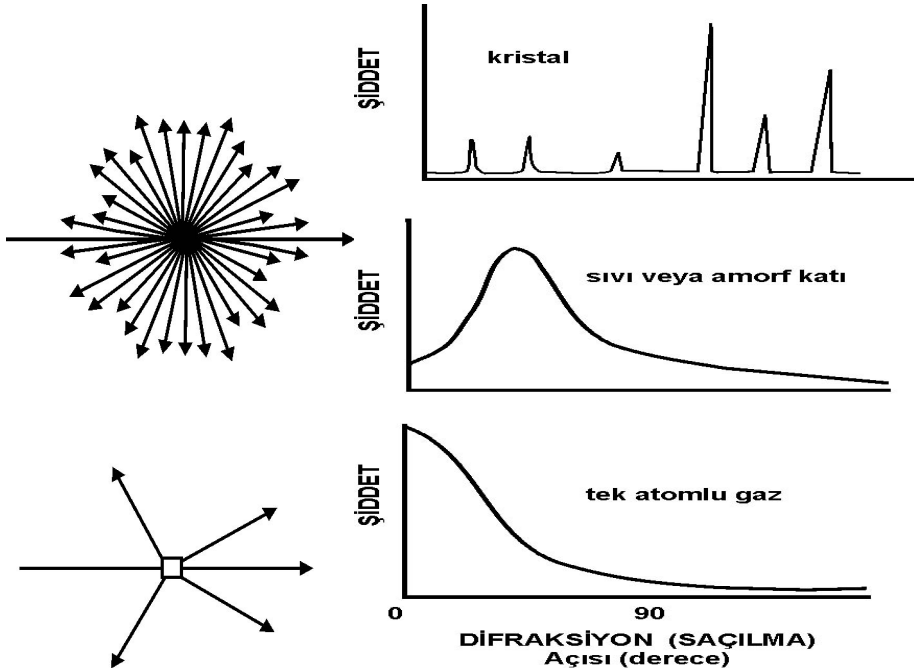
Fakat $K\alpha$ çizgisinin kendisinin de yaklaşık 0.001\AA genişliği vardır ve ismen monokromatik olan bu demetteki bu dar dalga boyu aralığı ayrıca bir çizgi genişlemesi sebebidir, yani her λ dalga boyuna bir θ değeri karşılık geldiğinden, $2\theta_B$ ye yakın fakat eşit olmayan ölçülebilir açılarda difraksiyon olur. (Difraksiyon çizgi genişliğine çevrilirse 0.001\AA 'luk bir dalga boyu aralığı $\lambda=1.5\text{\AA}$ ve $\theta=45^\circ$ için gelen ışık tam monokromatik olduğu zamanki genişliğe ilave olarak 0.08° bir genişlemeye karşılık gelir.) Bu, tabii “spektral genişlikten” ileri gelen çizgi genişlemesi $\tan \theta$ ile orantılıdır ve θ açısı 90° ye yaklaşırken gittikçe daha büyük olur.

Sonuçta *mozaik yapı* denilen bir kristal kusuru vardır ki bütün gerçek kristaller az veya çok bu kusura sahiptirler ve bu kusurun difraksiyon olayında kesin bir etkisi vardır. Bu bir tür bir “mono” kristalin kırılarak meydana getirdiği ve Şekil 2.11’de abartılı olarak gösterilmiş olan alt yapıdır. Mozaik yapıda olan bir kristalin atomları kristalin bir ucundan diğer ucuna kadar mükemmel düzgün bir kafes üzerine yerleşmiş değildir; kafes bir takım küçük bloklara parçalanmıştır ve blokların her biri diğerine oranla pek az değişik yöndedir. Bu blokların büyüklükleri 1000\AA derecesindedir ve doğrultuları arasındaki açı kristaline göre çok küçük değerden başlayıp bir dereceye kadar çıkar. Eğer bu açı ε ise, bir paralel demet bir mono kristalden yalnız θ_B geliş açısında değil fakat $\theta_B + \varepsilon$ ile $\theta_B - \varepsilon$ arasındaki bütün açılarda difraksiyon verecektir. Mozaik yapının diğer bir tesiri de yansıyan demetin şiddetini ideal olarak mükemmel kabul edilen bir kristalden hesaplanan şiddete nazaran arttırılmasıdır.



Şekil 2.11 Mono kristal yapısı

Bunlar ideal olmayan şartlar altındaki difraksiyona yani gerçekte meydana gelen difraksiyona ait örneklerdir. Bunları Bragg kanunundan ayrılmalar olarak düşünmeyeceğiz çünkü bu kanun bazı ideal şartlar altında çıkarılmıştır ve difraksiyon saçılmanın sadece özel bir halidir. Bu sonuncu nokta ne kadar kuvvetle belirtilse yeridir. Bir tek atom gelen x-ışınları demetini uzayda her doğrultuya saçar fakat üç boyutlu uzayda mükemmel periyodik bir dizi halinde düzenlenip bir kristal teşkil eden çok sayıda atom Şekil 2.12’de şematik olarak gösterildiği gibi x-ışınlarını nispeten az doğrultularda saçar (difraksiyona uğratır). Bu şekilde saçar çünkü atomların periyodik düzenlenmesi Bragg kanununun gerektirdiği doğrultular değişik diğer bütün doğrultularda saçılan ışınların bozucu girişim oluşturmasına sebep olur yalnız Bragg kanununun gerektirdiği doğrultularda yapıcı girişim (kuvvetlendirme) olur. Bu sebeple, mükemmel bozucu girişimin meydana gelmesi için gereken şartların bir veya daha fazlasının kristal kusuru dolayısı ile bulunmaması halinde, Bragg açısı olmayan doğrultularda ölçülebilen bir difraksiyon (kırınım) meydana gelmesi şartıca değildir. Bu kusurlar kafesin bütününün yanında genel olarak azdır ve difraksiyon demetleri ideal şartlar için Bragg kanununun gerektirdiği açılar civarında toplanmıştır.



Şekil 2.12 Bir atomun ve bir kristalin saçılışı

Şekil 2.13 Kristal halindeki katılar, amorf katılar ve sıvılar ve tek atomlu gazların X-ışınlarını saçılışı.

Bozucu girişim ile yapıdaki periyodiklik arasındaki bu bağıntı x-ışınlarının katılar, sıvılar ve gazlar tarafından saçılmalarını kıyaslayarak da görülebilir (Şekil 2.13) Saçılan şiddetin 2θ 'ya göre eğrisi kristal halindeki bir katı için yüksek keskin maksimumların meydana geldiği bazı açılar değişik hemen her yerde sıfırdır. Amorf katılar ve sıvılar hemen tamamen periyodiklik yokluğu ile karakterize edilen bir yapıya sahiptirler ve atomların orta sıcaklıkta paket edilmeleri ve özel bir atomlar arası mesafeyi istatistik bakımdan tercih etmeleri manasında bir "sıralanmaya" yatkındırlar: sonuç bir veya iki maksimumdan başka bir şey göstermeyen x-ışını saçılma eğrisidir. Nihayet hiç periyodik yapıya sahip olmayan tek atomlu gazlar vardır; bu tip gazlarda atomlar mükemmel bir şekilde tesadüfi olarak bulunmaktadır ve bunların göreceli durumları zamanla daimi olarak değişir. Bu hale karşılık gelen saçılımı eğrisi maksimum göstermez sadece şiddet saçılma açısının artmasıyla düzgün olarak azalır.

2.5 X-Işınları ile Kalitatif Analiz

2.5.1 Hanawalt Metodu

Bilinen kalıpların koleksiyonunu oluşturma işine 1000 farklı cimin difraksiyon verilerini elde edip tasnif eden Hanawalt ve arkadaşları tarafından başlandı. Bu iş daha sonra milletler arası ölçüde diğer bazı bilim topluluklarının da yardımıyla ASTM (American Society for Testing Materials) tarafından genişletildi. ASTM ilk olarak 1941'de 1300 kadar cisme ait 3×5 inç boyutlarında kartlardan ibaret bir takım halinde difraksiyon verilerine ait bir koleksiyon yayımladı. Çeşitli tamamlayıcı takımlar zaman zaman çıktı, en sonuncusu 1955'de çıkandır ve şimdi bütün takımlar birlikte alınca 5900 kadar cisim kapsamaktadır. Bazı organik bileşikler mineraller dahil ise de bunların çoğu elemanlar ve inorganik bileşiklerdir.

Maddenin alınan XRD çekimlerinin en kuvvetli çizgisi ve hatta ikinci kuvvetli çizgisi için aynı, veya yaklaşık olarak aynı, d değerine sahip birden fazla madde bulunabileceğinden, Hanawalt cisimlerden her birini en kuvvetli üç çizgisinin d değerleriyle yani en kuvvetli, ikinci derecede kuvvetli ve üçüncü derecede kuvvetli çizgilerin sırasıyla d_1 , d_2 ve d_3 değerleri göreceli şiddetle birlikte, bir bilinmeyen

maddenin kalıbını karakterize etmek için genellikle yeterlidir ve bilinmeyene karşılık gelen kalıbı koleksiyonun dizisinde bulmaya yeter. ASTM dizisinin kısımlarının her birinde kartlar belirli d_1 mesafe aralıklarına göre gruplanmış olarak sıralanmıştır. Grupların her biri içinde, mesela 2.29'dan 2.25 Å'a kadar olan d_1 değerleri için, kartlar d_1 in değil d_2 'nin azalan değerlerine göre sıralanmışlardır. Aynı grup içinde birkaç cisim aynı d_2 değerlerine sahip olursa, d_3 'ün azalan değerlerine göre bir sıra takip edilir. Grupların kendileri bu grupların d_1 mesafe aralıkları azalacak şekilde sıralanmıştır.

Her ne kadar bir özel kalıp doğrudan doğruya kartlar dizisinde aranarak bulunabilirse de dizi ile birlikte verilen indeks kitaplarını kullanarak zamandan tasarruf sağlanabilir. Kitaplardan her biri iki indeks içerir:

- 1- *Her bir madde için maddeye göre alfabetik indeks.* İsimden sonra kimyasal formülü üç kuvvetli çizginin d değerleri ve göreceli şiddetleri, sözü geçen maddenin kart dizisindeki seri numarası. Kayda geçirilenlerin hepsi tam olarak çapraz şekilde de indekste geçirilmiştir. Yani hem “sodyum klorür” ve hem de “klorür, sodyum” indekste vardır. Bu indeks araştırmayı yapanın örnekteki kimyasal bileşenlerden bir veya daha fazlası hakkında bir bilgisi olduğu zaman kullanılır.
- 2- *Numaraya dayalı indeks:* En şiddetli çizginin mesafelerini ve şiddetlerini, kimyasal formülü, ismi ve kart numarasını verir. Cisimlerden her biri indekste üç defa yazılıdır, bir defa en kuvvetli üç çizgi $d_1d_2d_3$ sırasında olmak üzere, tekrar $d_2d_1d_3$ sırasında olmak üzere ve son olarak $d_3d_1d_2$ sırasında olmak üzere. Kaydedilen cisimlerin hepsi ilk mesafeye göre gruplara ayrılmıştır, grupların her biri içinde sıralanma ikinci mesafenin azalan değerlerine göredir. Bu ilave listelemenin amacı, türlü sebeplerle bilinmeyen maddenin en şiddetli üç çizgisinin izafi şiddetleri değişse bile, kullanıcıya bu bilinmeyi indekse girmiş maddelerin biri ile uyuşturmayı temin eder. Türlü karıştırıcı sebepler genellikle örnek içinde birden fazla fazın bulunmasından ileri gelir. Bu, ilave çizgilere hatta üst üste binen çizgilere sebep olur. Numerik indeksin kullanılması örneğin kimyasal terkiibini bilmeyi gerektirmez.

Hanawalt metodunda kalitatif analiz bilinmeyen kalıbını hazırlamakla başlar. Bu bir Debye-Scherrer kamerası veya difraktometre ile ve floresans minimum hale getirilmiş olmak ve kalıpta yeterli sayıda çizgi görünmek şartıyla uygun herhangi bir karakteristik radyasyonla yapılabilir. (ASTM dizisindeki verilerden çoğu bir Debye-Scherrer kamerası ve $MoK\alpha$ radyasyonu ile elde edilmiştir. Dalga uzunluğundaki bir değişme difraksiyon çizgilerinin izafi şiddetlerini değiştirdiğinden, örneğin $CuK\alpha$ radyasyonu ile yapılan bir kalıbın dizideki bir kalıpla doğrudan doğruya mukayese edilemeyeceği anlaşılır. Şiddetleri bir $CuK\alpha$ dan bir $MoK\alpha$ ya dönüştürme için esaslar ASTM dizisinde bir giriş kartında verilmiştir.) Örneğin hazırlanması tercihli doğrultuları minimuma düşürecek şekilde olmalıdır. Çünkü tercihli doğrultular izafi çizgi şiddetlerini normal değerlerinden farklı hale koyar. Eğer numunenin soğurma katsayısı büyük ve örnek bir Debye-Scherrer kamerası ile tetkik ediliyorsa küçük açılara karşılık gelen çizgiler çift olarak görünür ve bunların hem mevkileri, hem de izafi şiddetleri çok hatalı olabilir. Bunun önüne bilinmeyen madde seyreltilerek geçilebilir.

Bilinmeyen maddenin kalıbı hazırlandıktan sonra kalıp üzerindeki her çizgiye karşılık gelen d düzlem mesafesi hesaplanır, veya çeşitli karakteristik dalga uzunlukları için d yi 2θ 'nın fonksiyonu olarak veren cetvellerden alınır. Bir başka yol da film ya da difraktometre kartı üzerine uygulandığı zaman d 'yi doğrudan doğruya veren bir eşel hazırlamaktır, böyle bir eşel ile elde edilebilecek doğruluk derecesi çok yüksek olmamakla beraber, umumiyetle özdeşleme amaçları için yeterlidir. Eğer difraksiyon kalıbı film üzerinde elde edilmiş ise izafi çizgi şiddetleri göz ile tahmin olunur. ASTM bu tahminlere aşağıdaki numerik değerlerin tahsis edilmesini tavsiye ediyor:

En kuvvetli çizgi= 100

Çok kuvvetli= 90

Kuvvetli= 80-70

Orta= 60-50

Zayıf= 40-30

Sönük= 20

Çok sönük= 10

Pek çok hallerde lazım olan sadece çok kaba tahminden ibarettir. Eğer daha fazla doğruluk gerekirse izafi çizgi şiddetleri bir film şeridinin çeşitli kısımlarını şiddeti sabit olan bir x-ışını demetine bilinen zaman uzunluklarınca arzederek derecelenmiş bir şiddet eşeli ile mukayese edilmek suretiyle bulunabilir (ASTM dizisindeki şiddetlerin çoğu, Şekil 14-1'deki molibdenyum karbit için verilen değerler de dahil olmak üzere, bu yolla elde edilmiştir). Eğer kalıbı elde etmek için bir difraktometre kullanılmış ise, otomatik kayıt yeterli doğruluk derecesi sağlar ve integre edilmiş şiddet daha temel bir miktar ise de çizgilerden her birinin “şiddeti” olarak integre edilmiş şiddeti değil de back ground'un üzerindeki maksimum şiddeti almak adet olmuştur.

Deneysel d ve I / I_1 değerlerinin bir tablosu yapıldıktan sonra bilinmeyen ne olduğu aşağıdaki yöntemle söylenebilir:

- 1- Numerik indekste uygun d_1 grubunun yeri bulunur.
- 2- d_2 ye en iyi uyanı bulmak için ikinci sütundaki d değerine bakılır. (Deneysel ve cetveldeki d değerlerini kıyaslarken, daima takımların her ikisinin de $\pm 0.01 \text{ \AA}$ kadar hatalı olabileceğini düşününüz.)
- 3- d_1 , d_2 ve d_3 için en yakın uygunluk bulunduktan sonra, bunların izafi şiddetlerini cetveldeki değerlerle kıyaslanır.
- 4- İndeksteki üç en şiddetli çizgi için iyi uygunluk bulununca, dizide gerekli kart bulunup, gözlenen bütün çizgilerin d ve I / I_1 değerleri kartta sıralananlarla kıyaslanır. Tam uygunluk bulununca bilinmeyen tayini tamamlanmıştır.

2.5.2 Kalitatif Analize Örnekler

Bilinmeyen bir basit faz olunca bunun ne olduğunu bulmak nisbeten doğrudan doğruya yapılabilir. Örneğin Tablo 2.1'de verilen örnek göz önüne alınırsa; cetveldeki veriler $\text{MoK}\alpha$ radyasyonu ve Debye-Scherrer kamerası ile elde

edilmiş ve çizgi şiddetleri tahmin edilmiştir. Deneysel olarak bulunan d_1 , d_2 ve d_3 çizgileri sırasıyla 2.27, 1.50 ve 1.34 Å'dur. ASTM numerik indeksinde aradığımız zaman en şiddetli çizginin d_1 için 2.29 ile 2.25 aralığına düştüğünü görüyoruz. Sıralanmış olan d_2 değerlerine bakıldığında zaman d_2 değeri 1.50 Å değerine yakın olan dört cisim bulunduğunu gösteriyor. Bu maddelere ait veriler Tablo 2.2'de indekste verilmiş olduğu gibi gösterilmiştir. Bu dört tane içinden yalnız molibdenum karbit bilinmeyen maddeye yakın bir d_3 değerine sahiptir ve yine görülür ki bu cismin sıralanmış üç en şiddetli çizgisinin izafi şiddetleri gözlenen şiddetlere uymaktadır.

Tablo 2.1 : Bilinmeyen maddenin kalıbı.

d(A)	I / I ₁	d(A)	I / I ₁
2.59	30	1.14	10
2.35	30	1.07	5
2.27	100	1.01	10
1.75	20	0.97	20
1.50	40	0.93	10
1.34	40	0.91	10
1.27	40	0.89	10
1.25	40	0.84	10
1.19	10		

Bilinmeyen bir *fazlar karışımından* meydana gelmişse, analiz daha güç olur. Tablo 2.3'de görünen ve $d_1=2.09$ Å, $d_2= 2.74$ Å ve $d_3= 1.80$ Å olan kalıbı ele alalım. Numerik indeksin 2.09'dan 2.05 Å değerine kadar olan d_1 grubu analiz edildiğinde d_2 değeri 2.47 Å değerine yakın birkaç cisim olduğu görülür, fakat hiçbir zaman üç en kuvvetli çizgi birlikte alındığında zaman bilinmeyen üç en kuvvetli çizgisiyle uyumsuz. Bu açmaz, bilinmeyen gerçekte bir fazlar karışımı olduğunu ve bilinmeyen kalıbındaki üç en kuvvetli çizgini aynı cisme ait olduğunu kabul etmekle hata yaptığımızı gösterir. En şiddetli çizgi ($d= 2.09$ Å) ve ikinci en şiddetli çizginin ($d= 2.47$ Å) iki farklı fazdan meydana geldiğini ve üçüncü en şiddetli çizginin ($d= 1.80$ Å)'de mesela, birinci fazdan oluştuğu kabul edildiğinde, diğer bir

deyişle bir faz için $d_1 = 2.09 \text{ \AA}$ ve $d_2 = 1.80 \text{ \AA}$ olarak kabul edilir. Aynı d_1 grubunda fakat bu defa $d_2 = 1.80 \text{ \AA}$ civarında arama seri numarası 4-0836 olan bakırın kalıbının üç en kuvvetli çizgisi ile bilinmeyen maddenin üç en kuvvetli çizgisinin uyduğunu gösterir. Şimdi 4-0836 kartını ele alırsak Tablo 2.1’de tasvir edilmiş olan bakırın kalıbını bütün çizgileriyle, bilinmeyen kalıbı olan Tablo 2.3’deki yıldızlı çizgiler arasında iyi bir uygunluk olduğu görülür.

Tablo 2.2 ASTM numerik indeksi

d(A)			I / I ₁			Madde	Seri Numarası
2.28	1.50	1.78	100	100	70	$\text{Cs}_3\text{Bi}(\text{NO}_2)_6$ <i>Sezyum Bizmut Nitrit</i>	2-129
2.28	1.50	1.35	100	35	35	Mo_2C <i>Molibdenyum Karbit</i>	1-1188
2.28	1.49	1.10	100	100	100	$\text{Cs}_2\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ <i>Sezyim İridyum Nitrit</i>	2-1130
2.27	1.49	1.07	100	60	60	$\alpha\text{-W}_2\text{C}$ <i>Alfa Tungsten Karbit</i>	2-1134

Karışımın bir fazının bakır olduğu böylece kararlaştırılır ve geri kalan çizgileri bir başka maddenin oluşturduğu görülür. Bu geriye kalan çizgiler Tablo 2.5’de sıralanmıştır. Gözlenen bütün şiddetleri 1.43 normalleştirme çarpanı ile çarparak en şiddetli çizginin şiddeti 100 değerinden çıkartılır. Daha sonra indeks ve kart dizisi tarandığı zaman, geriye kalan çizgilerin Tablo 2.5’in sağında verilmiş olan bakır oksitin kalıbı ile uyduğu gözlemlenir. Böylece bilinmeyen bakır oksitin bir karışımı olduğu gösterilmiş olur.

Fazların birinden bir çizgi fazların diğerinden bir çizgi ile üst üste gelir ve bu mürekkep çizgi bilinmeyen kalıbındaki en şiddetli üç çizgiden biri olursa karışımın analizi daha da güç olur. Bu takdirde takip edilen yöntem bir fazın deneme yoluyla

tainine sevk eder, böylece bütün şiddetler için olmasa da bazılarına karşılık gelen d değerleri için uygunluk elde edilir. Bunun kendisinin çizgilerin üst üste gelmiş olduğunun bir kanıtıdır. Bu şekildeki kalıplar d değerleri X fazındaki ile uyuşan çizgiler bir tarafa ayrılarak ve üst üste gelen çizgilerin şiddetleri iki kısma bölünmek suretiyle çözümlenebilir. Kısımlardan biri X fazına verilir ve geriye kalan ne oldukları tayin edilmemiş çizgilerle birlikte önceki örnekte olduğu gibi işleme konur.

Tablo 2.3 Bilinmeyen Kalıbı

d(A)	I / I ₁	d(A)	I / I ₁
3.01	5	1.28*	20
2.47	70	1.08*	20
2.13	30	1.04*	5
2.09*	100	0.98	5
1.80*	50	0.91*	5
1.50	20	0.83*	10
1.29	10	0.81*	10
1.22	5		

Tablo 2.4 Bakırın Kalıbı

d(A)	I / I ₁
2.088	100
1.808	46
1.278	20
1.0900	17
1.0436	5
0.9038	3
0.8293	9
0.8083	8

Tablo 2.5 Bakır ve bilinmeyen maddenin karşılaştırılması

Bilinmeyen kalıbın geriye kalan çizgileri			Cu ₂ O nun kalıbı	
(d)	I / I ₁		d(A)	I / I ₁
	Gözlenen	Normalize edildikten sonra		
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	43	2.135	37
			1.743	1
1.50	20	29	1.510	27
1.29	10	14	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.067	2
0.98	5	7	0.979	4
			0.954	3
			0.871	3
			0.821	3

2.5.3 Pratik Güçlükler

Teorik olarak difraksiyon patronu kart dizisinde bulunan her hangi bir maddenin Hanawalt metodu ile ne olduğunun anlaşılması gerekir. Pratikte, muhtelif güçlükler çıkar ve bunlar genellikle ya bilinmeyen difraksiyon kalıbındaki hatalardan ya da kart dizisindeki hatalardan ileri gelir.

Göz önüne alınması gereken diğer bir kavram da soğurmadır. Soğurma faktörü 2θ açısından bağımsızdır, halbuki bir Debye-Scherrer kamerasında absorpsiyon, çizgi şiddetini küçük açılarda büyük açılardan daha çok azaltır, bunun sonucu olarak çok cismin küçük açı çizgileri, orta veya yüksek açı çizgilerine oranla bir difraktometre kayıt kağıdı üzerinde, bir Debye-Scherrer

fotoğrafındakinden daha şiddetli görünecektir. Bu konu bir difraktometre kalıbı ASTM dizisindeki standart fotoğraflardan biri ile karşılaştırıldığı zaman göz önünde tutulmalıdır çünkü sonuncuların hepsi hemen hemen Debye-Scherrer kamerası ile elde edilmiştir. Diğer taraftan Hanawalt metodunun başarılı şekilde kullanılmasının çok presizyonlu izafi şiddet ölçülerini gerektirdiği sonucu çıkarılmamalıdır. Çok haller için, çizgileri azalan şiddetlere göre doğru olarak *sıralamak* yeterlidir.

Kart dizisinin kendisindeki hatalar genellikle daha tehlikelidir çünkü analizci tarafından fark edilmeyebilir ve örneğin yanlış tanımlanmasına sebep olabilir. ASTM alfabetik indeksinin incelenmesi pek çok maddenin dizide iki yada daha çok kartla gösterildiğini, özellikle büyük farkın sıralanmış en şiddetli üç çizgide olduğu görünür. Bu belirsizlik bilinmeyen tanınmasını çok güçleştirir, çünkü kartları kullanan kimse dizide hangi patrona en çok güveneceğine karar vermelidir. Bunun gibi güçlükleri çözmek diğer tür hataları düzeltmek ve yeni standart kalıplar elde etmek için Standartlar Milli Bürosunda çalışmalar yapılmaktadır. Hepsi de difraktometre ile yapılmış olan bu çalışmaların sonuçları zaman zaman NBS sirküler 539'da "Standart X-ışınları Difraksiyon Toz Kalıpları" yayınlanmaktadır ve ASTM dizisinin verilen kısımlarında kartlar halinde toplanmıştır.

Özel bir tayinin doğruluğu konusunda şüphe oluşursa analizci kendi kartını hazırlamalıdır. Buna göre eğer bir bilinmeyen deneme ile X cismi olarak bulunmuş ise saf X in kalıbı bilinmeyen kalıbının hazırlandığı aynı şartlar altında hazırlanmalıdır. İki kalıbın kıyaslanması analiz doğru yada yanlış yapıldığının sonucunu verir.

Bilinmeyen cisim kart dizisinde bulunmayan bir cisim ise veya bilinmeyen cisim bir karışım ve tayini istenen bileşin iyi bir difraksiyon kalıbı vermeye yetecek miktarda mevcut değilse Hanawalt metodu tamamen başarısızdır [1].

3. UZAY GRUPLARI

Simetrisinin mikroskobik ve makroskobik ögeleri, 14 uzay kafesinin, kafesleri üzerinde çeşitli şekillerde düzenlenirler. Kendi başına tutarlı olan, çeşitli simetri ögelerinin olabilen her dizilişi araştırıldığı zaman, 230 farklı uzay grubu bulunur. Her kristal, bu 230 uzay grubundan birine veya daha fazlasına ait olur.

Örneğin, bir açısı 90^0 olmayan ve birim hücre kenarları eşit uzunlukta olmayan, monoklinik bir kristalin bulunduğu kabul edilsin. Kafes noktaları, köşeler üzerinde ve kristal içinde cisim merkezi konumunda bulunsun. Bu durumda c-ekseni a ve b eksenlerinin her ikisine de dik olur. 230 uzay grubunun birinde, c-ekseni boyunca iki-katlı eksenler bulunur ve bu örnek bu uzay grubuna aittir. c-ekseni boyunca ve her kafes noktasında geçen 2-katlı simetri bulunur.

C222 uzay grubu örneği, Şekil 3.1 içinde gösterilir. “a” nın “x” kesiri, “b” nin “y” kesiri ve “c” nin “z” kesiri demek olan xyz koordinatları ile belirtilmiş bir konum üzerinde bir atom varsa, buna göre c boyunca 2-katlı eksen etrafında 180^0 döndürülerek elde edilir. Diğer bir ifadeyle, a ve b eksenleri doğrultusundaki koordinat eksi olur, fakat kendi aynı değerlerini korurlar ve c eksenine koordinatlı bu dönme ile değişmemiş kalır. Atom konumları, Şekil 3.1 içindeki aktarılarak basılmış sayfanın üst kısmında, küçük daireler ile gösterilirler. Her kafes noktasında benzer atom kümesi bulunur. Belirli bir cins kimyasal elementin bir atomu, eşdeğer kafes noktalarının her biri üzerinde bulunacaktır ve bu durum, orada yerleşik olan atomun büyüklüğü için yer açmak üzere gerek duyulmuş olan xyz değeri ne olursa olsun, doğrulanır. Şekil 3.1 içinde, örneğin birim hücre köşelerinde ve her kenarın ortasında 2-katlı eksenin bulunmasına dikkat etmek gerekir. Bu da, köşe üzerindeki 2-katlı eksenin Şekil 3.1 içindeki “+” ile işaretlenmiş eşdeğer konumların hepsini birbiriyle simetrik yapması demek olur. “+” işaretli, z koordinatının pozitif olması anlamındadır. Sayfa düzlemi içindeki herhangi iki katlı eksen “+z” değerini, “-z”

değerine dönüştürür, bu şekilde niçin bazı noktaların “-” işaretlendiği açıklanır. Şekil 3.1 içindeki ok işaretleri ve mercek-şekilli siyah noktalar, sayfa düzlemine sırasıyla paralel ve dik, 2-katlı eksenleri gösterirler. Bu uzay grubunda, birim hücre köşelerinde kenarların ortasında ve başka noktalar üzerinde, kağıt düzlemine dik eksenler olup, kağıt düzlemine paralel olan bazı diğer eksenler de bulunur. Oysa, hiç ayna düzlemi yoktur. Bu uzay grubu “International Tables” içinde 21 numaralı olanıdır. 21 numaralıda biri diğerine dik 2-katlı eksenlerin üç takımı bulunur. Simgesi C222 olur. C’nin anlamı c ekseninin karşı tarafındaki yüzün merkezlenmiş olmasıdır. Buna göre köşeler üzerindeki atom grupları a-b yüzünün merkezinde yinelenirler.

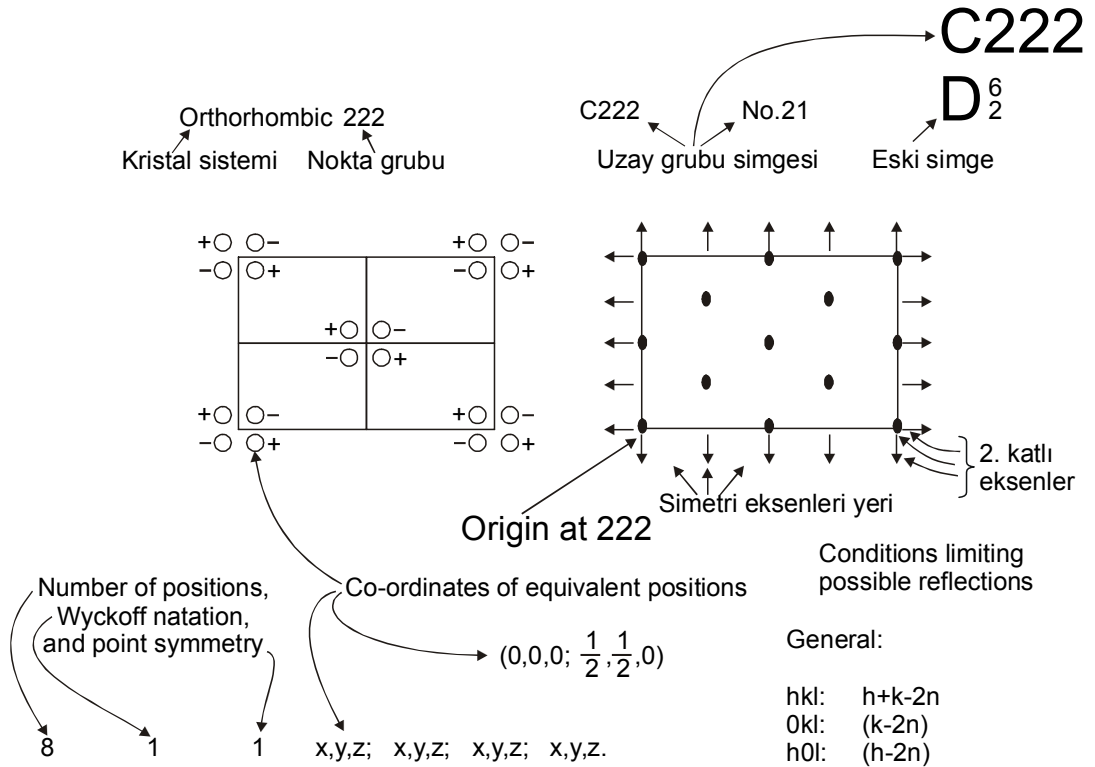
Simetri öğelerinin biri üzerine tam olarak yerleşik bir atom bulunursa, bunun sonucunda, pek fazla eşdeğer konum bulunamaz. Örneğin, üzerinden 2-katlı eksenin geçtiği $0, 0, z$ (z herhangi bir sayı) üzerine bir atom yerleştirilirse, " $0,0,z$ " ye eşdeğer olan başka bir nokta elde edilmez. Böylece eğer, (x,y,z) 'nin herhangi sınırsız değerler alabildiği “genel konumlardan” daha az olurlar ve bu az olanlar “özel konumlar” diye adlandırılan bir grubu oluştururlar.

Uzay grubu çizgileri içinde, tüm eşdeğer konumların koordinatları bulunabilir. Genellikle onların basit olarak yazılmasının bir yöntemi vardır. Eşdeğer konumların bir dizisini elde etmek üzere, sayfanın üst tarafındaki koordinatları (kafes noktalarının koordinatları) sayfanın daha aşağısında sıralanmış eşdeğer konumların her birinin koordinatları üzerine eklenilir. Bu durumda, örnekte; x, y, z' yi kapsayan koordinatlara $0,0,0$ ve $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ilave edilir. “Genel konumların”, ve “özel konumların” her bir grup içinde kaç tane olduğunun da belirtildiğine dikkat edilmelidir. Her konum üzerindeki simetriyi tanımlayan simgeler de bulunur, ve üstte nokta grubu simetrisi de yazılıdır.

Bir uzay grubu simgesi, örneğin C222 gibi, önce kafesin cinsini (c-eksenini kesen yüz üzerinde merkezlenmiş demek olan, C' yi), sonra a, b, c eksenleri boyunca, bu sıraya göre (her biri bu örnekte 2-katlı eksenler olan) simetri öğelerini belirtir. Bu adlandırmaya ilişkin, tartışma gerektirmeyen, bazı özel kurallarda vardır. Simge kristalin tüm simetrisini anlatır. Bakırın ve bakır tipindeki bütün kristallerin

yapısı $Fm\bar{3}m$ uzay grubunda olup, bu da onlarda; ayna, 3-katlı dönme eksen ve ayna demek olan $m\bar{3}m$ simetrikli, yüzey merkezli bir kafesi bulunduğunu gösterir. Simetri öğelerinin dizildiği sıranın anlamı vardır. Eğer uzay grubu, kübiklerden biri olursa; önce $[100]$ bundan sonra $[111]$ ve en son $[110]$ doğrultusu boyunca simetri belirtilir. $[111]$ 'de 3-katlı dönme simetrisi bulunması gerçeği yalnızca kübik sistem içinde ortaya çıktığından, kristalin kübik olduğu anlamını taşır, böylece kübiği belirleyen bir ek simge, uzay grubu simgesi içinde kullanılmaz ve gereği de olmaz. Gerçekten, kristal içinde çok daha fazla simetri cinsleri vardır, fakat başkaları simge içinde sıralananların bir sonucu kendiliğinden oluştuklarından, onların simge içine konulmasına gerek duyulmaz.

Şekil 3.1'in alt tarafında; a, b, c eksenleri kafes içinde farklı olarak, örneğin, standart olandan başka yönlerde seçildiği zaman, uzay gruplarının simgelerini veren, ve uzay grup numarasını veren, uzay grupları dizisinin bir bölümü bulunmaktadır.



4	k	2	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 2;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z}$
4	j	2	$0, \frac{2}{2}, z;$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$
4	i	2	$0, 0, z;$	$0, 0, \bar{z}$
4	h	2	$0, y, \frac{1}{2};$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2}$
4	g	2	$0, y, 0;$	$0, \bar{y}, 0$

Şekil 3.1 Uzay grupları dizisi

Tablo 3.1 Ortorombik sistemle ilgili uzay grubu bilgileri

No.of space group	Schoenflis symbol	Standart full symbol a b c	Symbols for various settings of the same unit cell					
			a b c (standart)	c a b	b c a	\bar{a} \bar{c} b	b a \bar{c}	\bar{c} b a
52	$D_{24}^6 = V_4^6$	$P \frac{2}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{a}$	Pnna	Pbnn	Pncn	Pnan	Pnnb	Pcnn
53	$D_{24}^7 = V_4^7$	$P \frac{2}{m} \frac{2}{n} \frac{2}{a}$	Pmna	Pbmn	Pncm	Pman	Pnmb	Pcnm
54	$D_{24}^8 = V_4^8$	$P \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{a}$	Pcc	Pbaa	Pcbcb	Pbab	Pccb	Pcaa

3.1 Uzay Gruplarının Çıkarılışı

3.1.1 İlkeler

Uzay gruplarının nokta grubu simetrisi ile öteleme simetrisinin bileşimi olduğu bilinmektedir. Öteleme olarak uzay örgülerindeki ötelemeler ile kayma düzlemleri ve vida eksenlerinin ötelemelerini ele alacağız. P yalın örgülerindeki ötelemelerin \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , $\vec{a}+\vec{b}$, $\vec{a}+\vec{c}$, $\vec{b}+\vec{c}$, $\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$ olduğunu, yalın olmayan A (veya B, veya C), F, I örgülerinde bunlara ek olarak başka ötelemelerin de bulunduğu da bilinmektedir. 14 Bravais örgüsünün hangi nokta grupları ile ilişkili olduğu aşıkardır. Uzay grubunu bulmak için;

- 1- Bir nokta grubu seçilecek
- 2- Bu nokta grubunun ilgili olduğu örgü tipi alınacak
- 3- Nokta grubundaki eksenlerin vida ekseni olma olasılığı ile varsa simetri düzleminin kayma düzlemi olma olasılığı göz önüne alınacaktır.

Böylece bir birim hücredeki tüm simetriler bulunmuş olacaktır. Yani birim hücrenin nerelerinde hangi simetri öğelerinin ne şekilde yerleştiği görülecektir [13].

Uzay grubu, nokta grubu gibi steografik izdüşümle değil doğrudan birim hücrenin izdüşümü ile belirtilir. Son uluslar arası çizelgede x, y, z doğrultularındaki üç izdüşüm çizilerek verilmiştir.

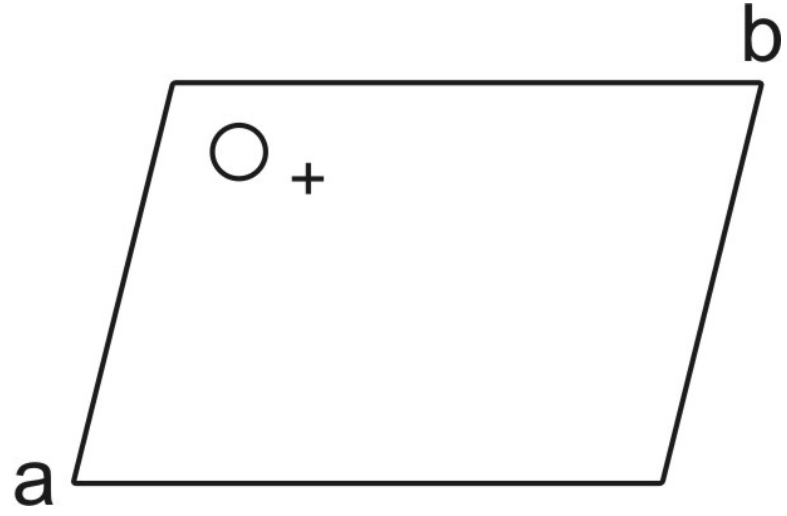
Uzay gruplarının sayısı $14 \times 32 = 448$ + vida ve kaymalardan gelecek daha büyük bir sayı değildir. Örgü nokta gruplarının bir çoğu aynı uzay grubunu verir. Sonuçta 230 çeşit uzay grubu bulunur.

3.2 Uzay Gruplarına Örnekler

3.2.1 Trikilinik Sistem

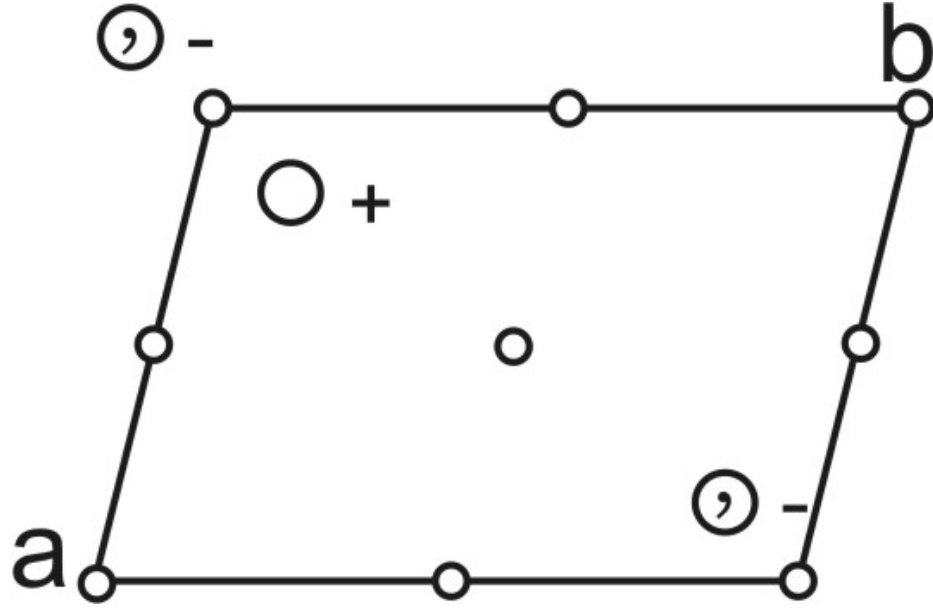
Bu sistemde sadece P primitif örgü tipi ve 1 ve $\bar{1}$ olmak üzere iki nokta grubu vardır. 1'li vida ekseni olmaz. Şu halde sistemde iki uzay grubu mümkündür. P1 ve $P\bar{1}$. Bu iki simetri bileşimini ayrı ayrı görelim

3.2.1.1.1 P1 Uzay Grubu: 1'li eksenden başka hiçbir simetri ögesi olmayan bu uzay grubu şekil 3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2 P1 Uzay grubunun [001] doğrultusundaki izdüşümü.

3.2.1.2 $P\bar{1}$ Uzay Grubu: P örgü tipi ile 1 inversiyonu ekseninin bileşimidir. P'deki ötelemeler kenar ve köşegen ötelemeleridir. İversiyon merkezini örgünün başlangıcında alırsak, \bar{a} ötelemesi $a/2$ 'de de bir inversiyon merkezi verir. Aynı şekilde b ve c de $b/2$, $c/2$ (diğer kenarların ortalarında $a+b$, $a+c$, $b+c$ ötelemeleri de yüz merkezlerinde $a+b+c$ köşegeni de hacim merkezinde bir inversiyon merkezi verir.



Şekil 3.3 P1 uzay grubunun [001] doğrultusundaki izdüşümü.

Her x, y, z noktasına karşılık x, y, z noktasında (ya da $(1-x, 1-y, 1-z)$) noktasında da bir atom veya molekül vardır. Bu iki molekül birbirinin enantiyomofığıdır. Konumları belirten küçük dairenin içindeki “,” virgül işareti (“O” gibi) bu atomun x, y, z dekinin enantiyomofığı olduğunu belirler.

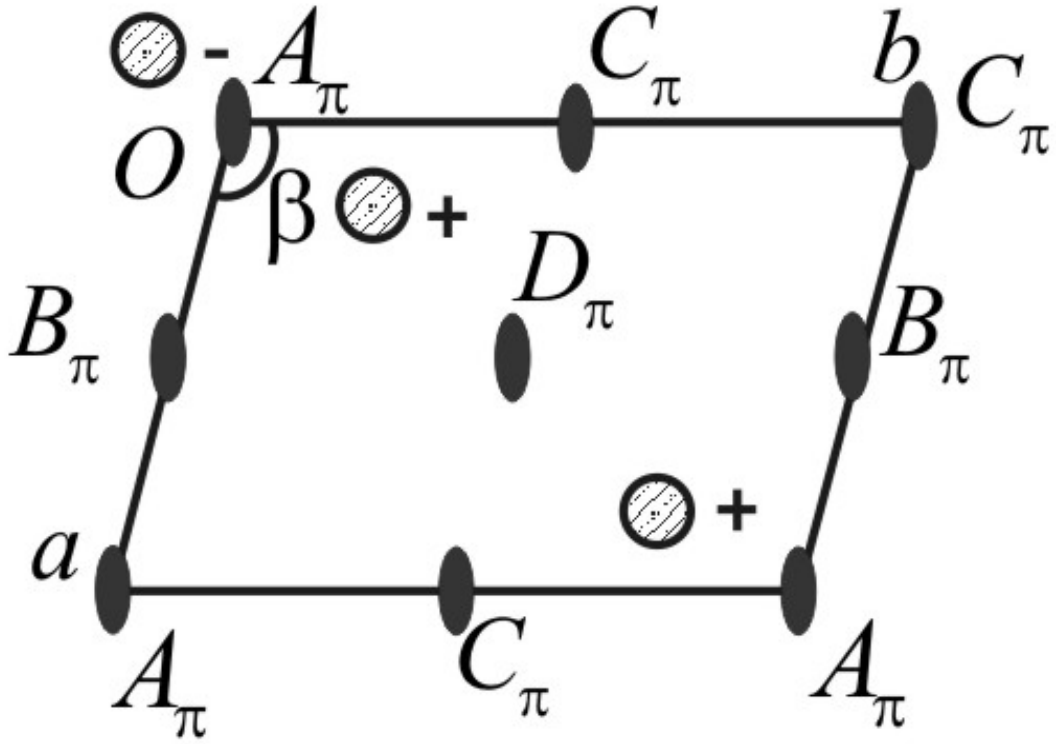
3.2.2 Monoklinik Sistem

Bu sistemde iki türlü örgü vardır: P (yaln) ve C (C – merkezli). Üç nokta grubu $(2, m, 2/m)$ 'nin bu örgü tipleri ile bileşimlerini bulmamız gerekir. Önce 2 nokta grubu ele alınacak olursa; Bu grubun 2'li eksenini bir vida eksenini de olabilir. Şu halde dört tane uzay grubu mümkündür. Bunlar $P2, C2, P2_1$ ve $C2_1$ 'dir.

	P	C
2	$P2$	$C2$
2_1	$P2_1$	$C2_1$

3.2.2.1 P2 Uzay Grubu: Örgünün tabanı olan a, c paralel kenarını çizerek dört örgü noktasını elde ederiz (Şekil 3.4). 2 nokta grubunun 2'li eksenini olan $A\pi$ 'nin başlangıçtan geçtiğini kabul edelim. a ile A 'nın bileşeni B eksenini, c ile A 'nın

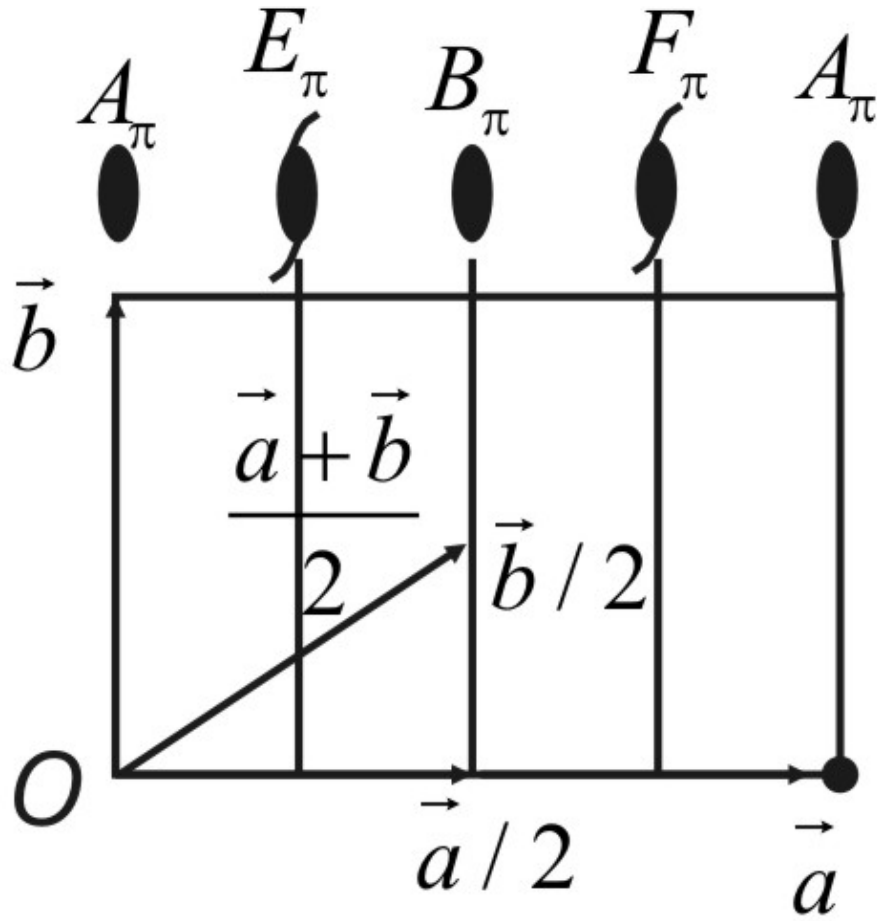
bileşimi C eksenini $(a + c)$ 'nin A ile bileşimi D eksenini verir, b ile A çakışık olduğu için yeni bir eksen vermez, $a + b$ köşegeni yine B eksenini verir.



Şekil 3.4 P2 uzay grubunun [010] doğrultusundaki izdüşümü.

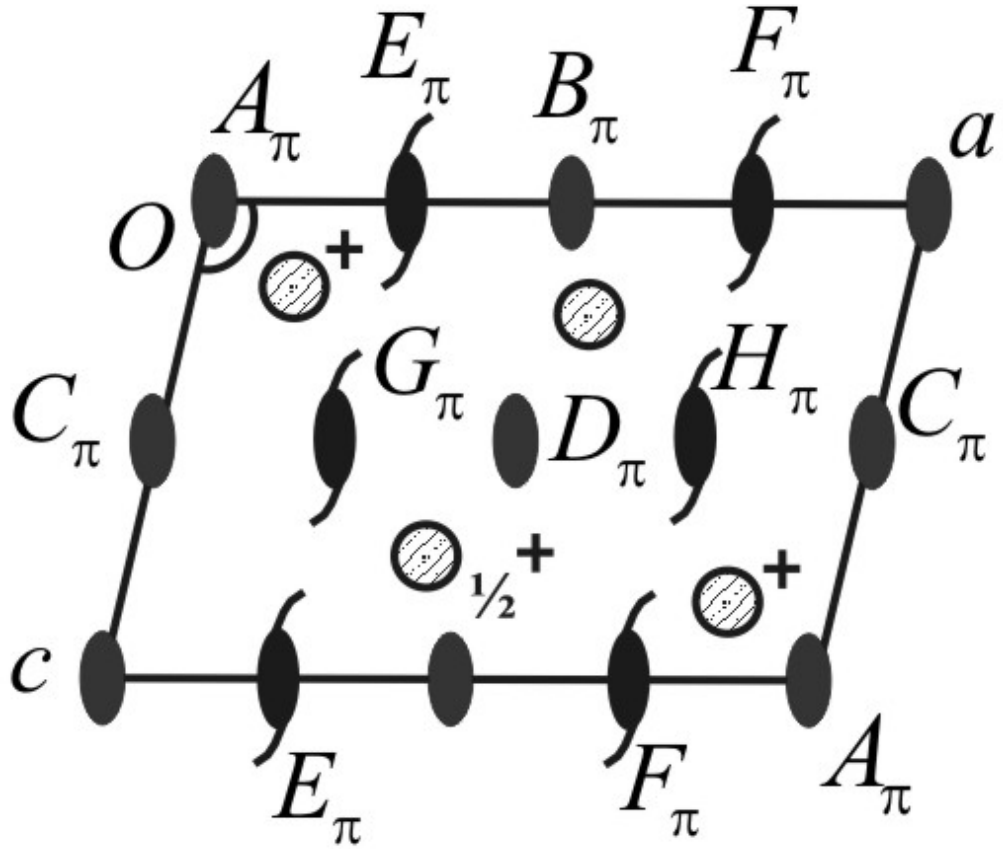
Her x, y, z atomuna karşılık bir x, y, z kongrüant atomu karşılık gelir.

3.2.2.2 C2 Uzay Grubu: Şekil 3.5'de C örgü tipinin \vec{a} , \vec{b} yüzü çizilmiştir. A_π 2'li ekseninin \vec{b} doğrultusunda başlangıçtan geçtiğini kabul edelim. C merkezli olduğu için \vec{a} , \vec{b} yüzünün dört köşesinden başka yüz merkezinde $\vec{a}/2$, $\vec{b}/2$ noktasında da bir örgü noktası vardır. A_π . \vec{a} bileşimi B_π 2'li eksenini $A_\pi \cdot \left(\frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2}\right)$ bileşimi E_π nin bir 2 li vida eksenini olmasını gerektir. $A_\pi E_\pi$ uzaklığı $a/4$ kadardır.



Şekil 3.5 C2 uzay grubunun O a b yüzünde görünen eksenler.

B_{π} ikili eksenini E_{π} yi F_{π} ye götürür. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi $A_{\pi} \vec{c} = C_{\pi} A_{\pi} \cdot (\vec{a} + \vec{c}) = D_{\pi}$ dir. G_{π} ve H_{π} nin E_{π} vida ekseninin zorunlu sonucu olduğunu bir atomun koordinatlarını inceleyerek bulabiliriz. Bir atomun koordinatları (x, y, z) ise birim hücre içinde bundan başka (\bar{x}, y, \bar{z}) ; $\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z\right)$; $\left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}\right)$ noktalarında da birer atom bulunacağı Şekil 3.6'dan çıkarılabilir.



Şekil 3.6 C2 Uzay grubu

3.2.3. Vida Eksenlerinin Bileşimi

Nokta gruplarında $A_\alpha \cdot B_\beta = C_\gamma$ 'dir. (3.1)

Bu bileşim ve

$$\cos(w) = \frac{\cos(U) \cos(V) + \cos(W)}{\sin(U) \sin(V)} \quad (3.2)$$

Bağıntısı yardımı ile dihedral nokta grupları elde edilir. Bunlardan dördü 222, 322, 422 ve 622'dir. Bu gruplarda son iki eksen ikili eksen olduğundan $\alpha = \beta = \pi$ 'dir. (Bu bağıntılarda $U = \alpha/2$, $V = \beta/2$, $W = \gamma/2$ ve u, v, w eksenler arasındaki açılardır) bu durumda bir önceki bağıntıda $\cos(w) = \cos(W)$ ve dolayısı ile $w = W = \gamma/2$ 'dir. 3.3 bağıntısı yukarıdaki dört nokta grubu için:

$$A_{\pi} \cdot B_{\pi} = C_w \quad (3.3)$$

Şeklinde yazılabilir. $u = v = \pi/2$ olduğundan C eksenini diğer ikisine denktir.

Şimdi A ve B eksenlerinin vida eksenini olması halinde C ekseninin yerini bulmaya çalışalım. $A_{\alpha} \rightarrow A_{\alpha, t_1}$ ve $B_{\beta} \rightarrow B_{\beta, t_2}$ olsun. Bunların bileşimi;

$$A_{\alpha, t_1} \cdot B_{\beta, t_2} = t_1 \cdot A_{\alpha} \cdot B_{\beta} \cdot t_2 = t_1 \cdot C_{\gamma} \cdot t_2 \quad (3.4)$$

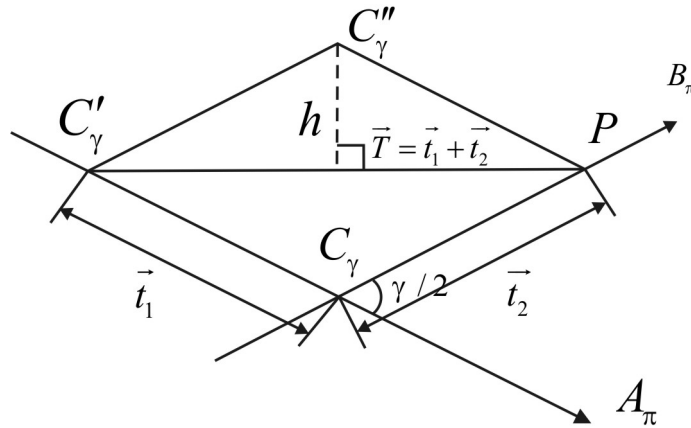
olur. t_1 ve t_2 ötelemeleri A_{α} ve B_{β} ya paralel olduğundan $t_1 \cdot A_{\alpha} = A_{\alpha, t_1}$ ve $t_2 \cdot B_{\beta} = B_{\beta, t_2}$ dir. Ama t_1 ve t_2 , C ye dik olduğundan 3.4 sonucunda bu değişme özelliği yoktur: $t_1 \cdot C_{\gamma} \neq C_{\gamma} \cdot t_1$. Şekil 4.4'de C'nin L vasıtasıyla dönüşümünün C_{γ} olduğu görünmektedir.

$$t^{-1} \cdot C_{\gamma}' \cdot t_1 = C_{\gamma} \quad (3.5)$$

eşitliğinin her iki yanını önden t ile çarparak

$$C_{\gamma}' \cdot t_1 = t_1 \cdot C_{\gamma} \quad (3.6)$$

bulunur. Bu sonuç 3.4 'de yerine konur.



Şekil 3.7 İki vida ekseninin bileşimi

C'' nin yerini Şekil 3.7 yardımı ile bulabiliriz. t_1, t_2 şekilde $\vec{T} = \vec{t}_1 + \vec{t}_2$ vektörel toplam olarak görülmektedir. C'_γ ile T nin çarpımı C'' eksenini verecektir. C'' eksenini bir vida eksenini değildir. Öyle ise w açısı ile kesişen A ve B vida eksenlerinin adımları t_1, t_2 ise kesim noktalarından itibaren iki eksen üzerinde t_1 ve t_2 uzunluklarını alarak $C'CP$ üçgenini meydana getiririz. $C'P$ nin ortasından üçgen düzleminde $\vec{t}_1 + \vec{t}_2 = \vec{T}$ ye çıkılan dikme üzerinde $h = \frac{(t_1 + t_2)}{2} \cot g\left(\frac{\gamma}{2}\right)$ uzunluğunu alırız. Bulduğumuz C'' noktasından üçgen düzlemine çıkılan dikme C'' bileşke eksenini verecektir.

A_{π, t_1} ve B_{π, t_2} gibi iki vida eksenini birbirini kesmeyebilir. Böyle iki vida ekseninin bileşkesi bulunmalıdır. Bu iki eksen arasındaki dik uzaklık s alınırsa, bir eksenle dik ötelemenin bileşiminden Şekil 3.5'e bakılarak

$$B'_{\pi} \cdot 2s = B_{\pi} \quad (3.7)$$

olduğu bellidir. Şekil 3.8'e bakarak;

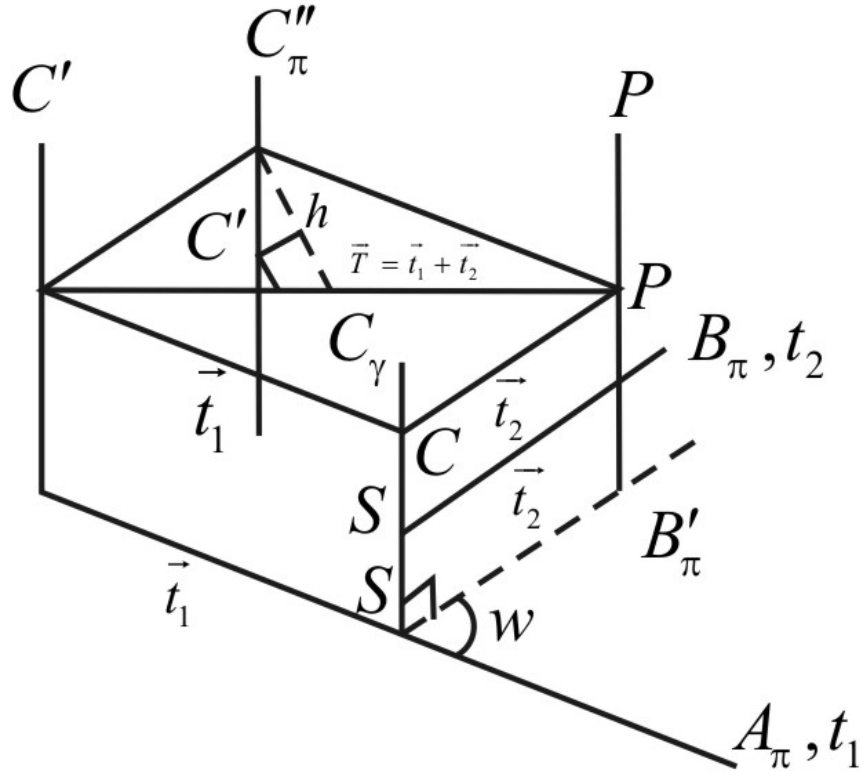
$$A_{\pi, t_1} \cdot B_{\pi, t_2} = t_1 \cdot A_{\pi} \cdot B_{\pi} \cdot t_2 \quad (3.8)$$

$$= t_1 \cdot A_{\pi} \cdot B'_{\pi} \cdot 2s \cdot t_2 \quad (3.9)$$

$$= t_1 \cdot C_{\gamma} \cdot 2s \cdot t_2 \quad (3.10)$$

$$= C'_{\gamma} \cdot 2s \cdot t_1 \cdot t_2 \quad (3.11)$$

$$= C'_{\gamma} \cdot 2s \cdot T \quad (3.12)$$



Şekil 3.8 Kesişmeyen iki vida ekseninin bileşimi

Bu durumda birbirini kesmeyen S aralıklı iki ikili vida ekseninin bileşimi bunlara dik bir vida eksenidir. Bu vidanın adımı S aralığının iki katıdır. Vidanın dönme açısı ikili eksenler arasındaki açının iki katıdır. İkili vida ekseninin yerinin nasıl bulunacağı Şekil 3.8 de açıklanmıştır.

3.2.4. 222, 322, 422 ve 622 nokta gruplarından elde edilen uzay grupları.

Bu gruplar çıkartılırken Şekil 3.8 den yararlanıp w açısının değeri ($2w=\gamma$) yerine konulacaktır.

222 nokta grubu ile ilgili uzay grubunda üç eksen birbirine dik olduğu bilinmektedir. Bu üç eksenin ortorombik sistemin eksenleri olduğu da bellidir. Ortorombik örgülerin p yalın (primitive), C (veya A ve B) taban merkezli (base centered), F yüzey merkezli (face centered) ve I hacim merkezli (body centered) olabileceğini biliyoruz. Diğer yandan üç eksen bazılarının vida olma olasılığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu olasılıklar;

$$222, 222_1, 2_12_12 \text{ ve } 2_12_12_1 \quad (3.13)$$

'dir. Bu durumda aşağıda gösterilen Çizelge 3.2'ye göre 16 tane olmalıdır. Fakat bunların bazıları tekrar olduğundan bu sayı 9'a iner.

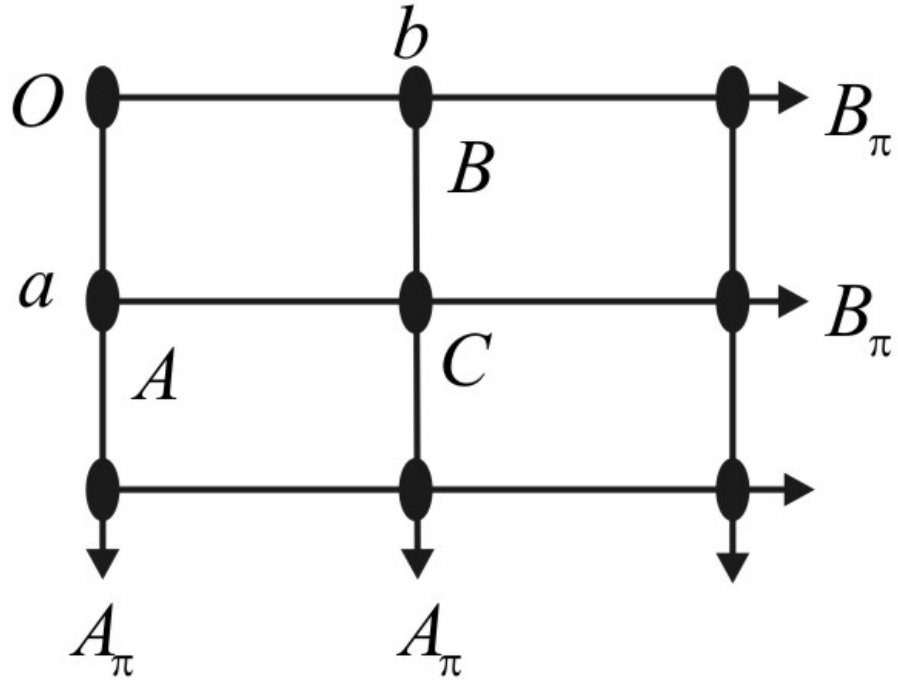
Çizelge 3.2 222 nokta grubu ile bağdaşan uzay grupları.

	P	C	I	F
222	P222	C222	I222	F222
222 ₁	P2 ₁ 22	C2 ₁ 22	I2₁22	F2₁22
2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ 2 ₁ 2	C2₁2₁2	I2₁2₁2	F2₁2₁2
2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2₁2₁2₁	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	F2₁2₁2₁

Bu uzay gruplarından P222'nin çıkarılışını örneklemek gerekirse;

3.2.5 P222 Uzay Grubu.

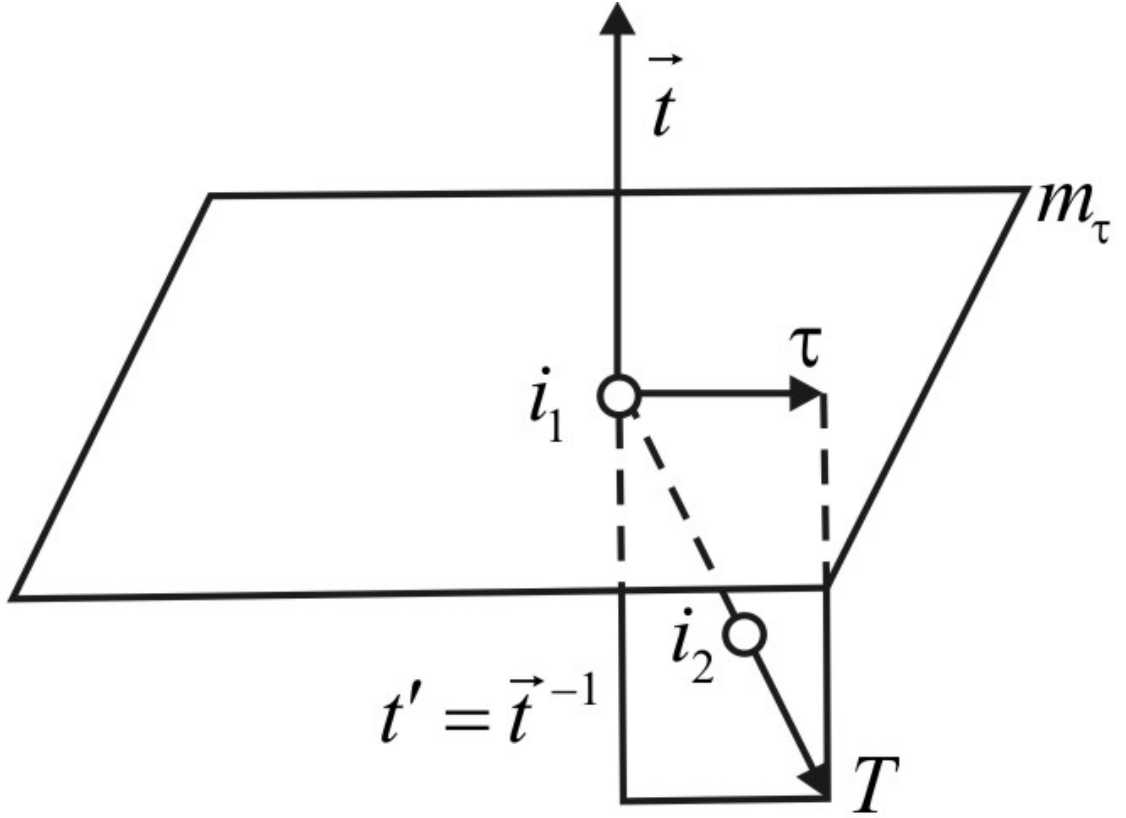
Üç ikili eksenin başlangıçtan geçtiğini kabul edelim. \vec{a}, \vec{b} ve $\vec{a} + \vec{b}$ ötelemeleri ile z doğrultusundaki ikili eksenin bileşimleri A, B ve C den geçen ve yine z doğrultusundaki üç ikili ekseni doğurur. Benzer şekilde y doğrultusunda başlangıçtan geçen ikinci ikili eksenin \vec{a}, \vec{c} ve $\vec{a} + \vec{c}$ ile bileşimleri \vec{a}, \vec{c} dikdörtgen yüzeyine dik yeni üç tane ikili eksen doğurur. Son olarak başlangıçtan x doğrultusunda geçen 2'li eksenin \vec{b}, \vec{c} ve $\vec{b} + \vec{c}$ ile bileşimleri de \vec{b}, \vec{c} dikdörtgenine dik yeni üç ikili eksen doğurur. Şekil 3.9 da bütün bu eksenlerin x, y düzlemindeki izdüşümleri görünmektedir. Şekildeki kesirler eksenin geçtiği yüksekliği göstermektedir.



Şekil 3.9 p222 uzay grubu

Vida eksenini ile buna dik bir kayma düzleminin bileşimi

A_2 ikili eksenini ile buna dik bir m simetri düzleminin bileşiminin bir inversiyon merkezi olduğu açıklanmıştı. Şimdi de sadece ikili vida eksenini ile bir kayma düzleminin bileşimi açıklanacaktır. Şekil 3.10'da bu durum gösterilmektedir.



Şekil 3.10 T,t vida eksenini ile m_τ kayma düzleminin bileşimi.

$$A_{\pi,t} \cdot m_\tau = A_\pi \cdot t \cdot \tau = A_\pi \cdot m \cdot t' \cdot \tau = i_1 \cdot t \cdot \tau \quad (3.14)$$

t' , t nin m yardımı ile dönüşmüştür. Bunun t'' olduğu bellidir. Öyle ise

$$i_1 \cdot t' \cdot \tau = i_1 \cdot t^{-1} \cdot \tau = i_1 \cdot T = i_2 \quad (3.15)$$

buluruz i_2 , T nin orta noktasıdır.

3.2.6 $\frac{2}{m}$ Nokta Grubundan Türeyen Uzak Grupları

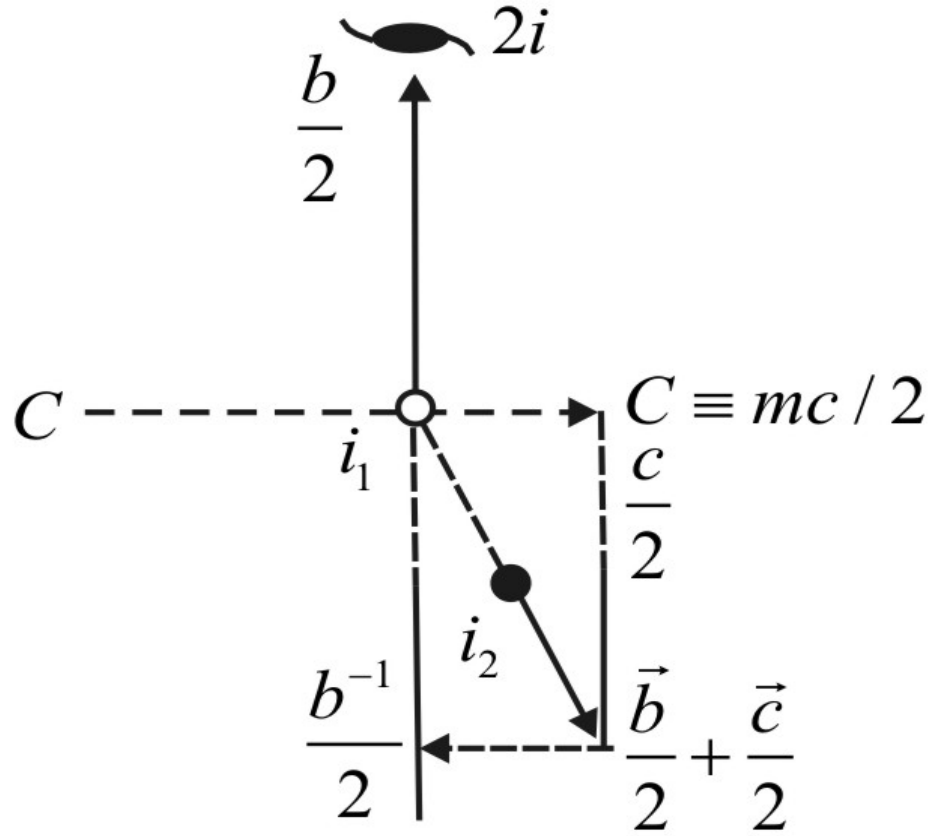
Bu nokta grubundaki 2'li eksen 2 ya da 2_1 , m yansıma düzlemi de m veya c olabilir (ikili eksenin b eksen doğrultusunda olduğu kabul edilir). Monoklinik sistemde olduğundan örgü tipi de P veya C olabilir. Öyle ise sekiz tane uzak grubu türetmek mümkündür. Bunlar Tablo 3.3 'de görülmektedir.

Tablo 3.3 $2/m$ uzay grubundan türeyen uzay grupları

	$2/m$	$2_1/m$	$2/c$	$2_1/c$
P	$P 2/m$	$P 2_1/m$	$P 2/c$	$P 2_1/c$
C	C	$C 2_1/m$	$C 2/c$	$C 2_1/c$

Bu sekiz uzay grubundan $C \frac{2_1}{c}$ ve $C \frac{2}{c}$ nin diğerlerinin tekrarı olduğu konum koordinatları hesaplanarak gösterilecektir.

Bu altı uzay grubundan sadece $P 2_1/c$ nin çıkarılışını görelim. 2_1 den ötürü b doğrultusunda $b/2$ kadar öteleme ve c den ötürü c eksenini doğrultusunda $c/2$ kadar öteleme vardır. 2_1 ekseninin c kayma düzlemine dik olduğu bellidir. Önce 2_1 ile c 'nin bileşimini düşünelim.



Şekil 3.11 i_1 ile $\left(\frac{\vec{c}}{2} - \frac{\vec{b}}{2}\right)$ nin bileşkesi i_2 simetri merkezidir.

$$A_{\pi, t} \cdot m_{\tau} = i_2 \quad (3.16)$$

bağlantısı daha önce gösterilmişti. $t=b/2$ ve $\tau=c/2$ olduğundan;

$$A_{\pi, b/2} \cdot mc/2 = A_{\pi} \cdot \frac{b}{2} \cdot m \cdot \frac{c}{2} = A_{\pi} \cdot m \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^{-1} \cdot \frac{c}{2} = i_1 \cdot \frac{b^{-1}}{2} \cdot \frac{c}{2} = i_2 \quad (3.17)$$

elde edilir. bu bağıntı vida eksenini ile kayma düzleminin kesim simetri noktasında bulunan i_1 simetri merkezinden başka $\frac{\vec{c}}{4} - \frac{\vec{b}}{4}$ noktasında da bir simetri merkezi bulunduğunu gösterir. P örgüsünün ötelemeleri ile diğer simetri öğelerinin

bileşimini bulmak için başlangıç noktasını i_2 noktasında alalım. Şekil 3.12 c kayma düzlemi $\frac{\vec{b}}{4}$ kadar yukarı ve birim hücre $\frac{\vec{c}}{4}$ tabanı kadar sağa kaymış olur.

Diğer simetri merkezlerinin ve vrida eksenlerinin yerlerini bulalım.

$$i_2 \cdot a = a_3$$

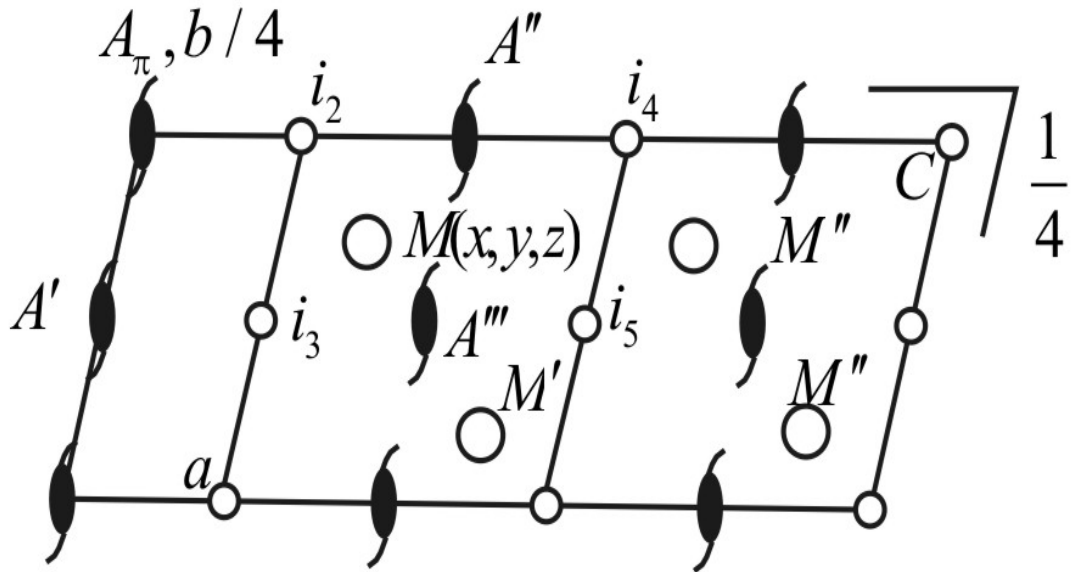
$$i_2 \cdot c = i_4$$

$$i_2 \cdot (a+c) = i_5$$

$$A_{\pi, b/2} \cdot a = A'$$

$$A_{\pi, b/2} \cdot c = A''$$

$$A_{\pi, b/2} \cdot (a + c) = A''' \quad (3.18)$$



Şekil 3.12 P2₁/c uzay grubunda simetri öğelerinin yerleri

Bir $M(\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2})$ noktasının eşleniklerinin koordinatları:

$$M'(\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}) \quad (3.19)$$

$$M''(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \quad (3.20)$$

$$M(x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}) \quad (3.21)$$

olur.

3.3 Uzay Grubu Tayini

- 1- Fiziksel özellikler ölçülerek simetri merkezi olup olmadığı araştırılır.
- 2- Friedel Kanunu $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ bu yüzden simetri merkezli uzay grupları b simetrisi elde edilir.
- 3- X-ışını fotoğraflarının simetrisi
 - a) Laue fotoğrafında x-ışını bir eksen doğrultusunda gidiyorsa fotoğraftan bu eksenin kaçlı eksen olduğu hemen görülür.
 - b) Diğer yöntemlerle fotoğraf indislendikten sonra yansımalara bakılır. Örneğin b doğrultusunda 2'li eksen veya bu eksene dik bir m düzlemi varsa;

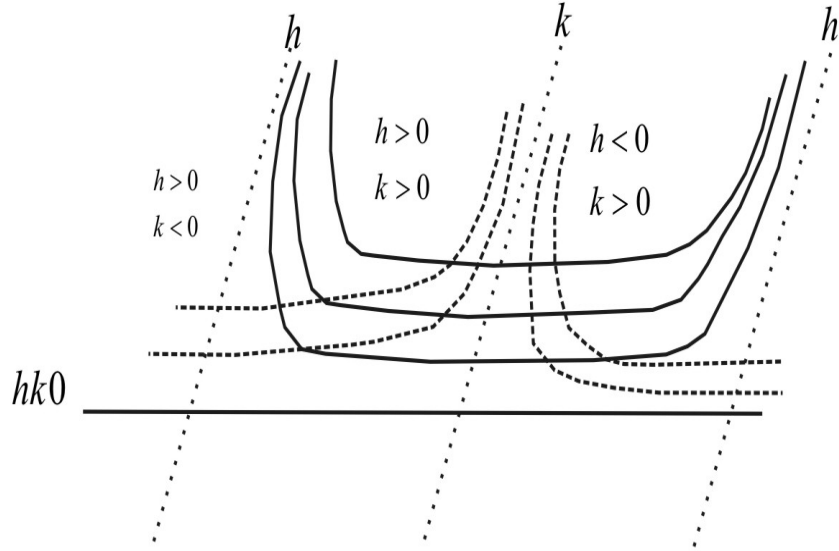
$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| = |F_{h\bar{k}l}| = |F_{h\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.22)$$

olduğu gözlenir. Çünkü örneğin 2'li eksen için her x, y, z noktasına karşılık $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 'de bir atom bulunur.

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^N f_m e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)}$$

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^{N/2} f_m e^{2\pi i(ky_m)} \cos(2\pi(hx_m + lz_m)) \quad (3.23)$$

bulunur. $\cos(-\alpha) = \cos(\alpha)$ olduğundan h ve l pozitif de olsa, negatif de olsa aynı F bulunur. $(F_{hkl}) = (F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}})$ osilasyon fotoğrafı 2_1 , 2_1 veya m 'ye dik eksen etrafında çekilmişse fotoğrafta bir m simetri düzlemi görülür. C eksenini etrafında çekilmiş bir Weissenberg fotoğrafında 0'nci tabakada h ve k eksen doğrultuları ise elde edilen desen aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.13 Weissenberg fotoğrafında 0'nci tabaka film deseni

Üç simetri (2_1 , 2_1 ve m) için h ve k çizgisinin simetri düzlemleri olduğu görülür. Eğer 1., 2. vs. tabakalarda h 'nin sağ ile solu simetrik ise h den geçen bir m , olduğu anlaşılır [12].

X- ışını fotoğrafları dönme eksenlerini ve simetri (ayna) düzlemlerini açığa çıkarır. Ters örgü, kristalin bir simetri merkezi olsun olmasın, bir simetri merkezine sahip olduğu için ancak simetri merkezli on bir Laue grubunun eksen ve düzlemlerini gösterir. Bu kristal sınıfları Laue grubu kristal sınıflarıdır.

Çizelge 3.4 Laue grubu kristal sınıfları

$\bar{1}$	1	$\bar{1}$		
$\frac{2}{m}$	2	m	$\frac{2}{m}$	
mmm	222	$mm2$	mmm	
$\frac{4}{m}$	4	$\bar{4}$	$\frac{4}{m}$	
$\frac{4}{m} \frac{1}{m} \frac{1}{m}$	422	$4mm$	$42m$	$\frac{4}{m}mm$
$\bar{3}$	3	$\bar{3}$		
$\bar{3}m$	32	$3m$	$\bar{3}m$	

İstatistik dağılımdan yararlanarak i bulunabilir. Kristal yapının simetri merkezli olup olmadığını anlamak için istatistik dağılım fonksiyonlarından istifade edilerek;

$$M = \frac{|F|}{|F|^2}$$

hesaplanır. Simetri merkezli kristal yapılar için:

$$M_i = \frac{2}{\pi} = 0.637$$

olmayanlar için

$$M_1 = \frac{\pi}{4} = 0.785$$

dir. Bir yapı için bunlar hesaplanır ve kristalin simetri merkezli olup olmadığı konusuna varmaya çalışılır. Daha iyi bir karar F 'leri $\sin(\theta)$ 'nın gittikçe artan büyüklüklerine göre bölgelere ayrılıp grafikleri çizilerek bulunabilir. Bunun için önce $|F|$ yapı faktörleri açlarına göre bölgelere ayrılır.

Tablo 3.5 Dicyclopentadienyldi-Fe. Uzay grubu $P2_1/c$

$\sin(\theta)$ derinliği	Nokta sayısı	$\sum F $	$\sum F ^2$
0.2 – 0.3	3	60	1814
0.3 – 0.4	6	133	3843
0.4 – 0.5	8	181	5028
0.5 – 0.6	9	104	2096
0.6 – 0.7	12	130	2094
0.7 – 0.8	16	166	3434
0.8 – 0.9	11	84	1238
0.9 – 1.0	18	49	267

Daha doğru bir sonuç almak için üst üste gelmelerini sağlayacak biçimde yeniden düzenleriz.

Tablo 3.6 Tablo 3.5'in yeniden düzenlenmiş hali

$\sin(\theta)$ aralığı	Nokta sayısı	$\sum F $	$\sum F ^2$	$ F $	$ F ^2$	$M = \frac{ F }{ F ^2}$
0.2 – 0.4	9	193	5657	21.4	629	0.728
0.3 – 0.5	14	314	8870	22.4	634	0.791
0.4 – 0.6	17	285	7123	16.8	419	1.674
0.5 – 0.7	21	234	4197	11.1	200	0.616
0.6 – 0.8	28	296	5528	10.6	197	0.570
0.7 – 0.9	27	250	4672	9.3	173	0.500
0.8 – 1.0	29	130	1505	4.6	52	0.407

4. RIETVELD METODU VE YAPI ÇÖZÜMLEMESİ

Katı hal kimyası ve teknolojiadaki son gelişmeler tek kristal difraksiyon yöntemi ile yoğun yapı analizi yapılmasına gereksinim doğurmuştur. Ancak bir çok katı için tek kristal elde etmek kolay değildir. Böylece eğer yapı aydınlatmasının üstünden gelinemezse genellikle aranan fazlar bulunamazlar, özellikle poli kristallerde kristallografik tanımlama imkansız hale gelir. Ancak son birkaç on yıldır difraksiyon tekniklerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır, bu gelişmede özellikle Rietveld yaklaşımı (Rietveld, 1969) ve bilgisayar bilimindeki gelişmeler önemli rol oynamıştır [3]. Şüphesiz bu gelişmeler birincil olarak büyük kristaller elde edilemeyen durumlarda önem taşır. Bunun yanı sıra klasik katı-hal reaksiyonları ile elde edilen bütün maddeler, ince tortulu yapılar, killer gibi doğal maddeler ve son zamanlarda küçük kristallerin kararlılığı ile detaylar gerektiren nano maddeler için de son derece önemlidir.

Rietveld metodunun doğuşundan beri onlarca madde tanımlanmış ve binlercesi de sadece toz örneklerin difraksiyon verilerinden çözülmüştür. Bu tekniği kullanan araştırma ve endüstriyel laboratuvarlar gün geçtikçe artmakta ve işbirliğine giderek çeşitli birleştirilmiş yaklaşımlar kullanmaktadırlar.

Buna rağmen genellikle azeotropik karışımlar olmak üzere kendine has birçok özelliğe sahip maddeler düşük simetrik fazlardan elde edilirler. Ancak çok detaylı süreçlerle elde edilen bu maddelerin kendine has mikroskobik anizotropisinin makroskobik düzeyde de korunması gerekmektedir. Bu detaylı süreçler genelde birçok etmeni içerdiği için (tek yönlü basınç altında sıralama, manyetik ve elektrik alan, termal değişimler, erime... ve koşullar) son derece karışık, örnek hazırlamak zor ve fazla zaman alması problemidir. Böylece maddeye zarar vermeden ve herhangi bir özelliğini bozmayan karakterizasyonlar gerekmektedir. Maalesef bir çok maddenin karakterizasyonu için bir çok analiz yönteminde maddenin öğütülmesi

gerekmektedir. Birçok analiz işleminde bu öğütme yukarıda sayılan sebeplerden dolayı hatalara neden olmaktadır fakat fosiller gibi bazı maddelerde veya öğütmenin fiziksel özellikleri değiştireceği kalmı filmler gibi maddelerde maddelerde öğütme kabul edilemez [24].

Burada toz difraksiyon verilerinin işlenmesi ele alınacak ve Rietveld metodu gerek teorik olarak, gerekse örnek bilgisayar programı ile pratik olarak işlenecektir.

4.1 Difraksiyon Profil Ayarlaması ile Yapı Aydınlanması

4.1.1 Ana Prensiptir

Geleneksel yöntemlerin yanında bir başka yaklaşım ise bütünleştirilmiş tahmini yoğunluklar (I_k^0) yerine n+1 dönüşünde yeni yoğunlukları I_k^{n+1} 'in aşağıdaki ifade ile hesaplanması yöntemine dayanır.

$$I_k^{n+1} = \sum_i I_k^n \Omega_k \frac{y_i - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)}$$

1967 yılında Rietveld tarafından önerilen bu metot sayısal olarak Pawley Metodundan daha kararlı ve etkilidir [2]. Bu yöntem daha da geliştirilerek 1985 yılında Taylor, 1992 yılında Le Bail ve 2003 yılında Rodriguez tarafından yeni algoritmalar eklenmiştir [25]. Bu teknik günümüzde hala yoğun şekilde kullanılmaktadır çünkü bu teknik sayesinde kristal yapısı bilindiğinde, yapı aydınlatmasında kullanması kolaydır. İlk olarak monokromatik nötron toz difraksiyon analizi için kullanılan bu yöntem zaman içerisinde geliştirilerek monokromatik x-ışınları deneyleri ve TOF (time of flight) nötron ve x-ışınları enerji dağılımı data analizlerinde de kullanılmaya başlanılmıştır [5].

Rietveld yöntemi spektral aralıktaki bir çok bilgiyi, difraksiyon pikleri de içinde olmak üzere kullanır. Kullanılabilen parametreler aşağıda yazılmıştır:

- Enstrümental karakteristikler (difraktometrenin çözünürlük eğrisi, uygulamalı geometri, dedektör özellikleri...)
- Yapısal parametreler (hücre parametreleri, atomik pozisyonlar, atomik boşluklar, termal titreşimler...)
- Mikroyapı parametreleri (ana kristal boyutları, mikro gerilimler, kusurlar...)
- Örnek parametreleri (fark gerilimleri, faz fraksiyonları, absorpsiyonlar, kalınlık...)

Çözümleme kodu aşağıdaki fonksiyonu minimuma indirger:

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (4.1)$$

burada $w_i = \frac{1}{\delta_i^2}$, i^{th} ölçüm noktasında, yoğunluk y_i ile birleştirilmiş istatistiksel

ağırlıklardır. Çözümleme süresince kullanılan ağırlıklar içinde maksimumu ise

Bernoulli (1861) ve Fisher (1922)'ye göre $w_i = \frac{1}{y_i}$ ile ifade edilir. (4.1)

denklemini ölçümlerin bağımsız ve gözlemlerdeki değişimlerin normal frekans dağılımına uyduğunu gösterir [6].

Toplam, bütün ölçülen noktaları içerir. Hesaplanan yoğunluklar örneğin $N\Phi$ fazlarındaki piklerin de katılması ile hesaplanır ve her i noktası için üzerine arkaplan (background) da eklenir.

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\phi=1}^{N_{\phi}} S_{\phi} \sum_{k=K_1}^K j_{\phi k} L P_{\phi k} P_{\phi k} |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \quad (4.2)$$

denkleminde:

- S_ϕ : skala faktörü
- $j_{\phi k}$: Φ fazı için multiplisite
- $LP_{\phi k}$: Lorentz polarizasyon faktörü
- $P_{\phi k}$: düzeltme faktörü
- $|F_{\phi k}|^2$: termal faktörü ve yapı faktörünü de içeren ölçü
- $\Omega_{i\phi k}$: Φ fazı için piklerin profil fonksiyonu

İlk toplam örnekteki bütün fazlar için ve ikincisi ise 1th ölçüm noktalarının da katılması ile bulunan K yansımalarıdır.

4.1.2 Rietveld Temel Kodları

Programın orijinali Rietveld tarafından 1969 yılında monokromatik nötron toz difraksiyon analizi için yazılmış ve dağıtılmıştır [3]. Bundan sonra program ve algoritmaları bir çok araştırmacı tarafından yeniden düzenlenmiştir. Böylece yöntem ve programlar bazında bir çok gelişmeye ulaşılmıştır. Von Dreele tarafından (1982) FDT (flight nötron data) kullanacak şekilde geliştirilmiştir. 1970 lerin sonunda çok sayıda x-ışınları ve nötron data bire bir kullanılabilir hale geldi. Bir çoğunda kompleks veya basit maddeler için analiz yapılabilir duruma ulaşılabildi (Pawley 1977, Wiles 1981, Bearlocher 1993, WimMProf Jouanneaux 1999, Von Dreele 2002, Rodriguez 2003) [22]. Bu analizler bir çok program tarafından bire bir kullanılmaktadır. Fullprof (Rodriguez 2003) gibi bazı programlar manyetik yapı aydınlatması yapabilmektedir. Luetterotti nini MAUD programı (1999) bir çok yaklaşımı (gerilim, yapı, sertlik, yumuşaklık... vs) ve deneysel konfigürasyonları kullanabilmektedir. Bu yeni programların çoğu görsel arayüze ve bir çok fonksiyonun daha kolay kullanımına olanak sağlamaktadır. Günümüzde çok fazla program Rietveld metodunu kullanarak hızlı şekilde yapı ve özellik çözümlemesi yapabilmektedir [23].

4.1.3 Parametrelerin Örneklenmesi

4.1.3.1 Arka Plan Örnekleme

Arka plan iki farklı yaklaşımla örneklenebilir.

4.1.3.1.1 Empririk Yaklaşımlar

Empririk yaklaşımda veriler kullanıcı tarafından dizilebilir ya da program bunları kendisi uygun şekilde kullanabilir. Burada yapılan interpolasyon veya sığdırma polinomik veya Fourier serisi analitik fonksiyonlarla yapılır.

4.1.3.1.2 Sıralı Polinomik Fonksiyon

Böyle bir fonksiyon ancak daha kullanışlı bir modelin yokluğunda kullanılır. Bunun yanı sıra arka planı göstermek için Gaussian fonksiyonları da kullanılabilir. Buna örnek olarak düşük açılarda ışın demetine maruz bırakılan örnek gösterilebilir. Böyle bir durumda aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$y_{ib} = \sum_{g=1}^G G_{ig} + \sum_{m=0}^M B_m [(2\phi_i / Bkpos) - 1]^m \quad (4.3)$$

eşitlikde G ve M sırasıyla Gaussian ve polinomun toplamlarıdır.

y_{ib} = her nokta için hesaplanan arka plan

$2\phi_i$ ve $bkpos$ ise açılardır.

4.1.3.1.3 Fourier Serileri

$$B(i) = BK_0 + BK_1 \cos 2\theta_i + \dots + BK_{11} \cos(11 * 2\theta_i) \quad (4.4)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Tanımlanabilir parametreler: BK_j (j=0...11)

4.1.3.1.4 2D Dedektörler

2θ diagramlarının aksine CCD veya eş düzlemlili dedektörler 2 derece sapma gösterebilir. Merkezden itibaren dedektörün radyal değişimi 2θ daki değişime uyar ve 4.3 ve 4.4 no'lu eşitlikler kullanılabilir. Eğer arka plan homojen değilse o zaman eşitlik aşağıdaki şekle uygulanabilir.

$$y_{i\delta} = \sum_{g=1}^G G_{ig} + \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^N B_{mn} [(2\phi_i / Bkpos) - 1]^{mn} \delta^n \quad (4.5)$$

Gaussiyen yaklaşımları genelde aksiyal olarak ışına göre simetriktir.

4.1.3.2 Fiziksel Yaklaşımlar

Amorf faz dağılımı, termal dağılım gibi fiziksel bazı özellikler bilindiğinde yib nin aydınlatılmasında fenomen-mantıksal (phenomenological) fonksiyonlar kullanılabilir.

4.1.4 Yapı Faktörü

Yapı faktörü Eberhardt tarafından aşağıdaki eşitlikte tanımlanmıştır;

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (4.6)$$

denklemden;

hkl : miller indisleri

x_j, y_j, z_j : birim hücre içinde j atomunun atomik pozisyonu

f_j : j atomu için atomik dağılım faktörü

X ışınları için dağılım faktörü ise:

$$f_j(\sin \theta / \lambda) = f_0 + f' + if'' \quad (4.7)$$

burada f_0 normal atomik sıkıştırma faktörü, f' ve f'' ise gerçek ve gerçek olmayan yayılım terimleridir.

f_0 terimi bunun yanında aşağıdaki formül ile de hesaplanabilir:

$$f_0(\sin \theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 [a_i \exp(-b_i (\sin \theta / \lambda)^2)] + c \quad (4.8)$$

N_j : j bölümündeki doluluk oranı

$\exp(-mj)$: termal titreşim parametresi

Atomik parametrelerin belirlenmesi:

1- Atomik sıkıştırma faktörü: Nötron difraksiyonu için nükleer ve manyetik sıkıştırmayı içerebilir. Bunun yanında x-ışınları difraksiyonu için gerçek ve gerçek olmayan sıkıştırmayı da içerebilir.

2- Site doluluk oranı: Genellikle kristalografik simetri öğelerine göre yerleşmiş atom pozisyonlarından doğru yapı faktörünün elde edilmesinde kullanılır.

3- Termal titreşim parametreleri: İzotropik ve anizotropik titreşimlerin tanımlanmasında kullanılır. Hesaplanan yapı faktörü için izotropik sıcaklık düzeltmesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\exp[-B(\sin \theta / \lambda)^2] \quad (4.9)$$

Bunun yanında yansımalar için (hkl) anizotropik düzeltme:

$$\exp[-h^2\beta_{11} + h^2\beta_{22} + l\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}] \quad (4.10)$$

şeklindedir.

Burada β_{11} 'den β_{23} 'e kadar terimler termal titreşimden kaynaklanan simetrik gerginliği temsil eder.

4- Birim hücre eksenleri boyunca uzanan manyetik vektör bileşenleri: Eğer bu parametreler tedarik edilirse, birim hücre içindeki her manyetik atom için manyetik vektörün yönü tayin edilmelidir. Eğer yapı kübik simetride ise manyetik sıkıştırmanın hesaplanması büyük ölçüde kolaylaşır.

4.1.5 Pik Asimetrisi

Sık sık özellikle düşük Bragg açıları ve Bragg-Brentano diziliminde difraksiyon piklerinin asimetrikliği gözlenir. Bu ganyometrenin dar aralıktaki sinyalleri yuvarlaklaştırmasından olabilir. Geometrik olarak düzlem kesikli bir dedektör ile yarım diyafram ayarlanmış Debye-Scherrer konisinin arasındaki pik şekillerinin bozulması düşük ve yüksek açılarda tespit edilebilmektedir.

4.1.5.1 Rietveld Düzeltmesi

$$A(2\theta_i - 2\theta_h) = 1 - A \operatorname{sign}(2\theta_i - 2\theta_h)(2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h \quad (4.11)$$

A bir katsayı ve θ_k düzlem pozisyonudur. Asimetri örnek olarak asimetrik Lorentzian fonksiyonunda kullanılabilir.

$$AL = A(2\theta_i - 2\theta_h)L \quad (4.12)$$

4.1.5.2 Howard Düzeltmesi

Düzeltme temel olarak Simpson veya Bode'un bütünleşme kuralı ile uyushmaktadır. n katsayısı kaynaştirılan piklerin toplamı ve sırasını gösterir. Örnek olarak eğer bir Pseudo-Voight fonksiyonu kullanılırsa düzeltilmiş pik şekli fonksiyonu aşğıdaki gibi tanımlanır:

$$\Omega_{ik}(2\theta_i) = \sum_{l=1}^n g_l PV[2\theta_i - f_l(\alpha)P / \tan(2\theta_k)] \quad (4.13)$$

Burada P asimetri parametresidir. Eğer P sıfır ise düzeltme yok demektir. Simpson veya Bode kuralının katsayılarının (f_i ve g_i) değeri toplanacak büyüklüklerin sayısı ile alakalıdır. $f(\alpha)$ sıralı pozisyonları kapsar. α tanımlanabilir bir parametre olup, sadece eşit uzaklıkta konuşlanmış atomlar için kullanılabilir.

4.1.6 Pik Kaydırma

Difraksiyon diagramlarında gerek difraktometre, gerekse örnekten dolayı sistematik hatalar olabilir. Bunarın hepsi $\sin\theta$ veya $\cos\theta$ için Bragg açısında kayarak bir başkasının yerini almıştır. Rietveld yazılımları bu kaymaları da göz önüne alarak bir hesaplama sunar.

4.1.6.1 Sıfır Kayma

Eğer dedektör gerçek yayım yerine değişmiş yayım alırsa $\Delta 2\theta_0$ daki değişim bütün pikler için aynı olur ve aydınlatma yapılabilir.

4.1.6.2 Debye Scherrer Geometrisi

$$\Delta 2\theta = a \cos \theta / R - b \sin 2\theta / R \quad (4.14)$$

Burada a ve b paralel ve dik düzlemdaki kaymayı R ise örnek ve dedektör arasındaki mesafeyi temsil eder.

4.1.6.3 Düz Plakalarda θ - 2θ Bragg-Brentano Simetrik Geometrisi

$$\Delta 2\theta = -2s \cos \theta R \quad (4.15)$$

s örnekteki kayma, R ganiometrenin çember çapıdır.

4.1.6.4 Düz Plaka ve ω Sabit Açısında Asimetrik Geometrisi

$$\Delta 2\theta = b \sin 2\theta / R \sin \omega \quad (4.16)$$

4.1.6.5 Düz Plaka Aktarım Geometrisi

$$\Delta 2\theta = -a \sin 2\theta / R \quad (4.17)$$

4.1.6.6 Örnekten Kaynaklanan Hatalar

Pik pozisyonlarındaki en büyük hataların kaynağı örnekten kaynaklanan hatalardır.

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta \quad (4.18)$$

s; Δk doğrultusunda (ganiometre ekseninde) örnekteki kaymayı temsil eder. Denklemdaki eksi (-) işaret olarak çemberdeki düşük açılara kayma içindir. Çözüm parametresi bütün olarak $-2SR^{-1}$ dir.

4.1.6.7 Örnek Geçirgenliği

Geçirgenlik düzeltmesi Alexander tarafından 1948 yılında aşağıdaki şekilde verilmiştir;

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (4.19)$$

Burada μ örneğin düzlemsel absorpsiyon sabitidir.

4.1.6.8 Örnek Düzlemi

Bu geometride örnek yüzeyi goniometre çemberinin odağı için yeterince derişik değildir. Genelde çembere düz veya teğettir. Bu düzlem profilinin asimetrik olarak genişlemesinin veya ağırlık merkezinin kaymasının sonucudur.

$$\Delta(2\theta) = \frac{6}{\alpha^2} \cot an\theta \quad (4.20)$$

burada α ışımının uzaklaşmasını temsil eder.

4.1.7 Dalga boyu

Deneyler monokromatik radyasyon kullanılarak gerçekleştirilse bile, ışınların spektral dağılımı hiçbir zaman tamamen monokromatik olmaz. Piklerin genişlemesinde spektral yayılım deneyler sonucunda gözlemlenir. Bu genişlemeler difraktometre içindeki çözünürlük eğrisi ile kalibre edilir.

Çoğu cihazlar metallerin K-kenarlarından (K-EDGE) gelen emisyonu dikkate alan dalga boylarında çalışsa da, monokromatör pik şeklinden de etkilenmektedir. Örnek vermek gerekirse; düzlemsel profil kullanılarak yapılan deneylerde bile $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ radyasyonları ayırıştırılamaz. Sonradan ışınlar aynı yoğunlukta olmadığından monokromatörde yapılacak düzeltme ile aralarındaki gerçek oran tespit edilebilir. Bir başka yol ise değişmeyen (sabit) güç kullanmaktır.

4.1.8 Mikroyapı Modellemesi (Klasik)

İfadeler *Pseudo-Voigt* profilini oluşturan *Gaussian* ve *Lorentzian* yaklaşımlarının kararlılıklarını verirler. Terimler $\tan\theta$ ve $\cos\theta$ ile çalışmaktadır. Kristal yapı içindeki dezenformasyonlar ve ölçüleri iki önemli sapma nedenidir. Mikro bozulma (dezenformasyon) iki etmeden etkilenir.

$$\varepsilon_G(\%) = \frac{\pi}{1.8} [U - U_0]^{1/2} \quad (4.21)$$

$$\varepsilon_L(\%) = \frac{\pi}{1.8} [X - X_0]^{1/2} \quad (4.22)$$

U_0 ve X_0 düzlemsel genişlemeye aletsel Gaussian ve Lorentzian katkılarıdır. Standart bir örnek üzerinde bile gözlemlenebilir.

Kristal boyutu sadece Lorentzian ise;

$$T_L = K\lambda / H \quad (4.23)$$

K ; Scherrer sabiti ve H 2 θ 'daki piktir. Yine de Lorentzian'da mikro gerilimler genelde ihmal edilirler.

4.2 Kristal Yapısı Veritabanı

Kristalografi programları tarafından tanınan ve işlenebilen daha önceden tanımlanmış birçok veritabanı oluşturulmuştur. Bir çok format kullanılmasına rağmen *Uluslar Arası Kristalografi Birliği* (IUCR) tarafından geliştirilen “.CIF” formatı en çok kullanılan formattır. Buradaki dosyalar, yapısı bilinen veya tam olarak çözümlenmeye yaklaşılmış maddelerin birim hücre değerleri, atomik pozisyonları gibi bilgileri de içermektedirler.

Veritabanının kapsamına göre serbest ve ücretsiz erişimli (Free Access) veya ücretli olarak bu bilgilere erişilebilmektedir. Birçok kontrolden geçtikten sonra veritabanında yerini alan CCSD, ICDD, CRYSMET gibi veritabanlarından yararlanmak ücret gerektirir. Ancak araştırmacılar veya bir çok kişisel dosyanın toplandığı COD, AMSCD, gibi veritabanlarından yararlanmak ücretsizdir. Ancak ücretsiz hizmet sunan bu veritabanı depolarında ücretli hizmet veren veritabanı depolarına göre çok daha az yapıya erişmek mümkündür.

MAUD gibi bilgisayar programları ile tam veya parçasal olarak çözülmüş maddeler “.cif” formatında veritabanını kaydedilebilir.

4.3 Yapı Çözümlerinde Güvenilirliği Etkileyen Faktörler

Toz örneklerin çözümlerinin doğrulaması tek kristallere göre daha ince ve dikkat isteyen bir iştir. Tek kristallerde kristal açıları mevcuttur, toz diyagramlarında ise bundan söz edilemez. Toz difraksiyon çizgileri birleştirilmiş yoğunluklara denk gelecek şekilde olmalıdır. Bundan dolayı bütün toz diyagramının sarmalanmış (örtüşmüş) çizgileri çeşitlilikten etkilenirler [9].

Çözümlemenin kalitesini ve istatistiksel olarak hesaplanan ve gözlemlenen değerler arasındaki farkı etkileyen bir çok faktör vardır.

R- örnek:

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum y_i \quad (4.24)$$

R-ağırlıklı profil:

$$R_{wp} = \left[\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2} \quad (4.25)$$

Burada y_i ve y_{ic} ; i basamağında ölçülen ve hesaplanan şiddettir. Bazı programlar R_{wp} yi arka plan'ı (background) da kapsayacak şekilde hesaplarlar.

Bu durum özellikle yüksek arka plana sahip örneklerde R_{wp} değerinde bir yükselmeye yol açar. Bundan dolayı R faktörleri arasında bir ayrıma gitmek tercih edilir.

Elde edilen sonuçlar ile tek kristalden alınan sonuçların karşılaştırılması için;

R-Bragg:

$$R_B = \sum |I_k - I_k^{cal}| / \sum I_k \quad (4.26)$$

kullanılır. Denklemden $I_k = mF_k^2$, m yansıma çeşitliliği ve

$$I_k = \sum I_k^{cal} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (4.27)$$

veya R-yapı faktörü;

$$R_F = \sum |F_k - F_k^{cal}| / \sum F_k \quad (4.28)$$

kullanılabilir.

R_{wp} değeri genelde profil fonksiyonu tarafından belirlenir, yapısal parametrelerden fazla etkilenmez. Bundan dolayı profil fonksiyonlarının karşılaştırılmasında rahatça kullanılabilir.

Bütün parametreler birbirleri ile bağıntılı, uygun ve yapılan gözlemlerin sayısı bütün bu faktörlerin değerini etkilese de bazı faktörler hepsinden bağımsızdır.

Uygunluk:

$$X^2 = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / (N - P + C) = (R_{wp} / R_{exp})^2 \quad (4.29)$$

R-beklenen:

$$R_{exp} = R_{wp} / \sqrt{X^2} = [N - P + C] / \sum_i w_i y_i^2 \quad (4.30)$$

Burada N ve P kullanılan değerlerin (y_i) sayısı ve çözümleme parametrelerinin sayısıdır. Ç ise parametreler arasında uygulanan sabitlerin sayısıdır.

Uygunluk da verilen “ χ^2 ” doğru doğru çözümleme için 1’e gitmelidir. Gerçekte bu değer her zaman 1’den büyük çıkar. Bulunan R_{exp} değeri ölçülen değerler açısından en mükemmel sonucun ne olacağı hakkında ipucu verir.

Kristalografide kullanımda bu değerler hiçbir zaman tam olarak istatistiksel ölçümlerde olduğu gibi tam olarak uymaz. Bundan dolayı Rietveld’in kullandığı “en küçük kareler yöntemi” (Least squares) ve Fisher’in “en yüksek olasılık” yöntemi aynı anlayışla olaya yaklaşır. Eğer yeterli derecede hesaplama imkanı yoksa en yüksek olasılık yöntemi kullanılır. Bu yöntem sonucunda da bazı parametreler tanımlanmalıdırlar.

D (sapma) : Maksimum log (en yüksek olasılık) yaklaşımını temel alır. Bunu yaparken gerçek modelle uyumsuzlukları ve hesaplanan-gözlemlenen arasında uyumların sayısını kullanır.

$$D = 2 \sum_{i=1}^N [y_i \ln \frac{y_i}{y_{ci}} - (y_i - y_{ci})] \quad (4.31)$$

Burada n yapılan gözlemlerin sayısıdır. n-p derecelerinin uyumunda sistematik bir hata yapılmamışsa D dağılımı yaklaşık χ^2 gibi genişletilebilir ve “uygunluk” yakalanılabilir. Buradan bir başka tahmine yarayan yöntem ölçülebilir. Hesaplamaya χ^2 dahil edilerek ve k^{th} modeli için bağımsız parametreler;

$$C_k = D_k + \alpha(n)m(k) \quad (4.32)$$

olur.

Bu gibi parametreler “en yüksek olasılık metodu tarafından kullanılır ve buradaki sapma $\alpha(n)m(k)$ fonksiyonundan kaynaklanır. D_k , k^{th} modelinin sapmasıdır. $\alpha(n)$ uyumluluk için gereken farkı hesaplayan fonksiyondur.

Dubin-Watson parametreleri d ve Q: Hill ve Flack tarafından 1987 yılında önerilmiştir. Geri kalan iki yakın anlamlı bağıntı arasındaki korelasyon'a değinir.

$$d = \frac{\sum_{i=1}^N [w_i(y_i - y_{ci}) - w_{i-1}(y_{i-1} - y_{ci-1})]^2}{\sum_{i=1}^N [w_i^2(y_i - y_{ci})^2]} \quad (4.33)$$

$$Q = 2 \left[\frac{N-1}{N-P} \cdot \frac{3.0902}{(N+2)^{1/2}} \right] \quad (4.34)$$

Bu korelasyon %99.9 düzeyinde d ve Q'nun karşılaştırılması ile test edilebilir. Bunun sonucunda üç konu açığa çıkar;

a) $d \leq Q$ pozitif seri korelasyonu; iki komşu noktanın ($y_i - y_{ic}$) değerleri aynı işareti verirler.

b) $Q < d < 4-Q$ iki komşu nokta arasında korelasyon yoktur.

c) $d > 4-Q$ negatif seri korelasyonu farklı ($y_i - y_{ic}$) değerleri farklı işarettedirler.

Sonuçta değişik ölçümlerde yapılan çözümler karşılaştırılırken kalite faktörü açılı ölçüm basamağına ve her basamakta kaç ölçüm yapıldığına bağlıdır.

Hesaplanan ve gözlemlenen ölçümlerin farklarını yakalamak için en güvenilir kaynaklardan birisi de insan gözü ve gözlemidir. Örneğin değişik biçimde çıkan eğriler kolaylıkla fark edilebilir.

4.4 Le Bail Metodu

Rietveld metodu kristal yapısının çözümlenmesi için geliştirilmiştir. Toz verilerinden yola çıkıldığında üst üste binen piklerin şiddetlerinin ayıklanması gerekir. Le Bail metodu olası yansımalar ve birim hücre parametrelerini kullanarak buna imkan tanımaktadır. Metod Rietveld yöntemine çok benzerdir; en küçük kareler yöntemi ile hesaplanan örnek profilinin gözlenen değerlerle karşılaştırılmasına dayanır. Bundan dolayı kafes parametreleri, pik genişlikleri ve pik şekli parametreleri değişken olabilmektedir. Buna rağmen şiddetler bilinmezdir. Rietveld metodunda en küçük kareler işleminin sonunda üst üste binen şiddet yansımalar arasında bölüştürülebilir. Bunda yapı modelinden alınan oranlar kullanılır. Le Bail metodunda ise şiddet isteğe bağlı olarak verilen başlangıç değerleri ve denklemden yola çıkılarak şiddet üst üste binen pikler arasında bölüştürülür [25].

İlk işlem sonunda artık piklerin hiç biri eşit şiddette değildir. Büyük şiddete sahip olanlar daha güçlü, zayıf şiddettekiler ise daha zayıftır. Bu işlem defalarca tekrar edilir. Böylece üst üste binmiş şiddet dağıtılarak büyük şiddetliler yeni bir fonksiyon oluştururlar. Bunun yanında bir dizi yeni yansıma elde edilir. İşlem kararlı bir çözümlenme yapılarına kadar devam ettirilir. Böylece Le Bail metodu gözlenen şiddetleri direkt olarak üst üste binen pikler arasındaki şiddeti dağıtmakta kullanılır.

4.5 Çözümleme Prosedürü

4.5.1 En Küçük Kareler:

Rietveld ve Le Bail metodlarında bu işlem ikiye bölünebilir:

1) Yapı çözümlenmesine başlamadan önce örnekten alınan hangi yansımanın hangi bölgeye ait olduğunu belirtmek zorunluluktur. Bu, en küçük kareler yöntemini uygulamadan önce elde edilen bilgilerin gruplandırılması ve kullanıma hazırlanması için yapılan hazırlık aşamasıdır. En küçük kareler yöntemi ile her profile atanan

noktalarda bu basamakta belirlenir. Bu işlem çözümlene boyunca birkaç kez yapılmalıdır çünkü birim hücre ve profil parametrelerindeki değişiklik yansımalar ve gözlemlenen profil arasındaki ilişkiyi etkileyecektir. Profil hazırlama basamağı her önemli değişiklik gözlemlendiğinde yeniden gerçekleştirilmelidir.

2) Yapı çözümlenmesi veya şiddetlerin ayrıştırılması, bir önceki basamakta hazırlanan veriler kullanılarak yapılmaktadır. Gözlemlenen toz difraksiyon profilindeki her nokta için bir şiddet hesaplamak gerekliliktir.

En küçük kareler yöntemi ve çözümlene aşağıda anlatıldığı gibidir; P_j çözümlenecek yapının parametresi ve j 1'den P 'ye kadar değiştiği kabul edilirse P_1 'den P_p 'ye kadar en küçük karelerin kullanabileceği bir seri elde edilmiş olur. Her profil noktası için matriks;

$$[A][s] = [d] \quad (4.35)$$

olarak değerlendirilmelidir. $[A]$; P sıralamasında simetrik pozitif matriks ve aşağıdaki bileşenlerden oluşur.

$$\sum \left[w \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial p_m} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial p_n} \right) \right] \quad (4.36)$$

$[d]$ kolonu P sıralamasında vektördür. d_m ise;

$$\sum \left[w \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial p_m} \right) (y_{io} - y_{ic} \cdot \text{scale}) \right] \quad (4.37)$$

$[s]$ kolon vektörüdür ve $[P]$ matriksinin tersinden (devriğinden) hesaplanır. Bütün noktaları için toplamlar alınır. $[s]$ nin elemanlarından s_n değerleri çözümlenmiş parametre üzerine uygulanan değişim değeridir. Yaklaşık standart sapma (The estimated standart deviation-ESD_j) aşağıdaki formül ile gösterilir.

$$ESD_j = \sqrt{[A]^{-1} \sum [w(y_{io} - y_{ic} \cdot \text{scale})^2 / (N - P + C)]} \quad (4.38)$$

A^{-1} ters matris, N toplam gözlem sayısı, P çözümlenmiş parametre sayısı ve C sabit terimleri simgeler. Konu ile ilgili daha fazla ayrıntı Rollett tarafından 1965 yılında incelenmiştir.

4.5.2 Algoritmanın Gelişimi veya Genetiği

Bu tür problemleri çözmek ve çözümlenmelerde bulunmak için ilk algoritmalar Goldberg tarafından 1989 yılında yazılmıştır. Böylece hesaplanan bir çok parametrenin bir çok deneysel nokta ile uyumunda minimum farklılık yakalanmıştır. Torres ve Costa 2004 yılında görünür bölge spektrumlarında bu yöntemi başarı ile uygulamıştır. Bu yöntemlerde herhangi bir değişken hesaplanmaz, bunun yerine sadece son fonksiyon bulunur.

Bu yaklaşımda, problem için olası çözüm x_i parametrelerinin vektör olarak kullanılmasıdır. Bu vektör v olarak adlandırılırsa;

$$v = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.39)$$

Bu tür parametreler bütünde deneysel verilerle karşılaştırıldığında bir simülasyon problemi ile karşılaşılır. Böylece son veya toplam fonksiyon $F(v)$ bütün j deneysel noktaları için hesaplanır.

$$F(v) = \sum_{j=1}^J P(i)(y_{io} - y_{ic})^2 \quad (4.40)$$

Burada $P(y_i)$ faktörü ağırlıklı olarak Rietveld metodundaki w_i ile benzerdir. Bu parametre spektral aralığa diğerlerinden daha iyi uymaktadır.

$F(v)$ fonksiyonu böylece deneysel ve hesaplanmış veriler arasında ağırlıklı olarak daha büyük örtüşmeye erişir. Özellikle $F(v)$ nin düşük değerlerinde örtüşme daha fazladır.

Bu konu genetik bilimindeki gibi ele alınırsa benzerlik şu şekilde açıklanılabilir:

Bütün çözümlenebilir parametreler a geni olsun. Böylece bütün parametrelerden oluşan v ise bir kromozomdur. Bir toplumdaki her birey kendi kromozomları ile tanımlanabilir. Bütün bireylerin kromozomları farklı dizilişte olacaktır. Sonuç fonksiyonu ise bu kromozomların bireyler ile ne kadar örtüştüğünü hesaplar. Düşük f değerine sahip bireyler “çevre” olarak adlandırılır. Bireyler birbirleri ile etkileşimde buldukça birçok yeni nesil ortaya çıkar. Yeni nesilin kromozomları doğal olarak ebeveynlerden gelmektedir. Böylece genişleme süreci en iyi genlerin en iyi deneysel sonuçlarla örtüşmesi ile sona erer.

4.6 Çözümleme Stratejisi

Her en küçük kareler yöntemi'nde olduğu gibi Rietveld yönteminde de parametreler için bir yakınsama aralığı (çapı) kullanılır.

Difraktometrede sapmanın en düşük hale gelmesi için standart örnek üzerinde kalibrasyon işlemi yapmak önemli bir avantaj ve gerekliliktir. Bu işlem göreceli olarak arka plan (background) ve hücre parametreleri için basittir. Başlangıç modeli kabataslak olarak alındığında bütün örnek için uyum yardımcı olabilir. Bütün parametreler bir seferde kullanıma sunulmalıdır. Ancak bazı parametreler fonksiyonun minimize edilmesinden daha fazla etkileneceğinden daha önce işleme tabi tutulmalıdır. Diğerleri ise daha sonraya bırakılabilir.

Genelde kullanılan sıralama;

- 1- Skala faktörü + polinomik arka plan
- 2- Aynı + sıfır teta kayması
- 3- Atomik pozisyonlar + global Debye-Waller faktörü. Atomik koordinatlar başta en ağır atomlar veya en yüksek sıkıştırma değerine sahip nötronlar tek tek eklenerek belirlenir.
- 4- Asimetrik örnek parametreleri
- 5- Site boşlukları
- 6- Yer değiştirme parametreleri
- 7- Beş adet özel Debye – Waller faktörü
- 8- Birim hücre parametreleri

X-ışınlarından çözümlenme yaparken termal anizotropik titreşim parametreleri genelde sonuçlar üzerinde sapmaya neden olur. Bu sapma büyük Q değerlerinde daha büyüktür.

Her zaman hesaplanan ve gözlemlenen verilerin birlikte yer aldığı plot diyagramlarını büyük hatalara veya yazılım kararlılığına karşı kontrol etmek faydalıdır. Bunlar bazı programlarda güvenilirlik parametreleri ile birlikte verilmektedir. Böylece daha sağlıklı çözümlenmeye gidilebilir [16].

4.7 GSAS

4.7.1 Genel Bilgi

General Structure Analysis System (GSAS) bir dizi programdan oluşan tek kristal ve toz difraksiyon verilerinden yola çıkarak

- 1- Faz Analizi
- 2- Yapı Analizi
- 3- XRD verilerinin doğrulanması

İşlemlerinin gerçekleştirilmesine imkan veren paket programlar bütünüdür.

GSAS ilk olarak Las Alamos National Laboratory'de yazılmış ve geliştirilmiştir. Açık kod mantığına göre hazırlanan programın bugünkü haline gelmesinde bütün dünya üzerindeki programcılarının katkısı bulunmaktadır. İlk programın yazılımı FORTRAN dilinde olmuş ve bunun üzerine geliştirmeler yapılmıştır [4]. Günümüzde intel tabanlı bilgisayarlar ve bir çok işletim sisteminde kullanılabilinecek düzeye getirilmiştir. Bu sistemleri kısaca sıralamak gerekirse;

- MS-DOS 6.x
- Windows 95/98/ME/XP ve NT 4.0
- Linux
- Mac OS
- Silicon Graphics Irix 6.x

4.7.2 Programın Windows İçin Kurulumu

1- Öncelikle programın .exe uzantılı dosyası CCP14 sitesinin FTP (File Transfer Protocol) bölümünden indirilerek oluşturulacak olan C:\GSAS klasörü altına kaydedilir. Bu işlem için ortalama 20MB alana ihtiyaç duyulmaktadır.

2- Ardından gsas.exe dosyası tıklanılarak kurulumu başlanılır. Tıklanıldığında karşımıza Winzip ekranı çıkacaktır.



Şekil 4.1 GSAS kurulumunda Winzip Ekranı

3- Eğer Win 95/98/ME kullanılıyorsa autoexec.bat dosyası aşağıda anlatıldığı gibi yeniden düzenlenmelidir.

```
set path=%path%;c:\gsas\exe  
set gsas=c:\gsas  
set PGPLOT_FONT=c:\gsas\fonts\grfont.dat
```

4- Win 95/98/ME için sistem yeniden başlatılmalıdır.

5- Ardından GSAS dosyaları sisteme tanıtılmalıdır bunun için aşağıdaki yol izlenir;

a- Windows Explorer 'da "View" ardından "Folder Options" seçilir

b- "File types" ve ardından "new type" seçilir

c- "GSAS experiment file" olarak adlandırma yapılır

ç- Dosya uzantısı için "exp" yazılır

d- "New" seçilir

e- Yeni action için "expedt" yazılır

f- Program uygulaması için "browse" a basılır ve \gsas\exe\expedt.exe yolu tanımlanır

g- Aynı uygulama powpref, genles, powplot ve diğer programlar için de ayrıca yapılır

h- “change icon” seçilerek browse yolu ile \gsas\gsas.ico gösterilir

i- İşlemi sonlandırmak için “OK” tuşuna basılır.

4.7.3 GSAS Program Altyapısı

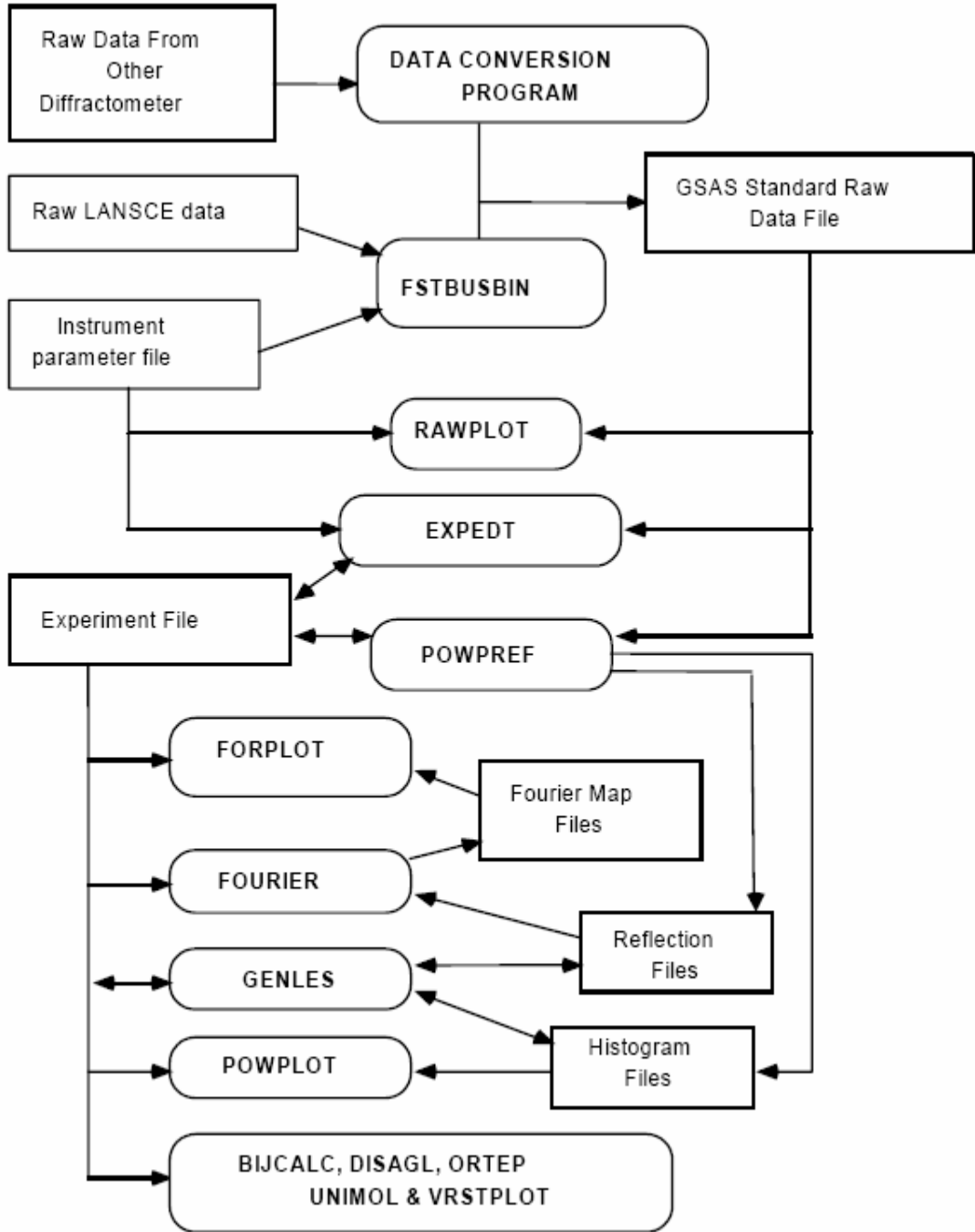
GSAS kristalografik hesaplamaları yapmak için bir dizi programdan oluşmuştur. Aşağıda bu programların bazıları ve kısa tanımları alfabetik sıra ile verilmiştir. Çeşitli GSAS özel dosyaları bu programlar tarafından yaratılır, işlenir ve görüntülenirler. Programların hepsine GSAS kısayolu üzerinden erişmek mümkündür. Açılacak olan GSAS ana penceresinden bütün alt programlara erişim sağlanılmaktadır.

4.7.3.1 GSAS Alt Programları

- 1- **BIJCALC**: Anizotropik termal analiz parametreleri işlenir
- 2- **CAD4RD**: Enraf-Nonius CAD4 cihazı için yazılmış özel program
- 3- **CLLCHG**: Hücre parametreleri için program
- 4- **DISAGL**: Bağ açıları ve açılarının yönelimi
- 5- **EXPEDT**: GSAS editor, veri girişlerinin sağlandığı bölüm
- 6- **EXPNAM**: Dosyaları isimlendirme işlemini gerçekleştirir
- 7- **FORSRH**: Fourier dönüşümü için modül
- 8- **FORPLOT**: Fourier grafikleri için görüntüleme programı
- 9- **FOURIER**: Fourier hesaplamaları
- 10- **GENLES**: En küçük kareler hesaplamaları
- 11- **GOMETRY**: Moleküler geometri hesaplamaları
- 12- **HKLSORT**: Basım için yansıma listesi
- 13- **ISTATS**: Intensity değerleri için istatistiksel değerlendirme
- 14- **POWPLOT**: Grafik görüntüleyici
- 15- **POWPREF**: Grafikler için en küçük kareler yöntemi işletimi

4.7.3.2 Program Genel Algoritması

GSAS programının genel algoritması aşağıda verildiği gibidir;

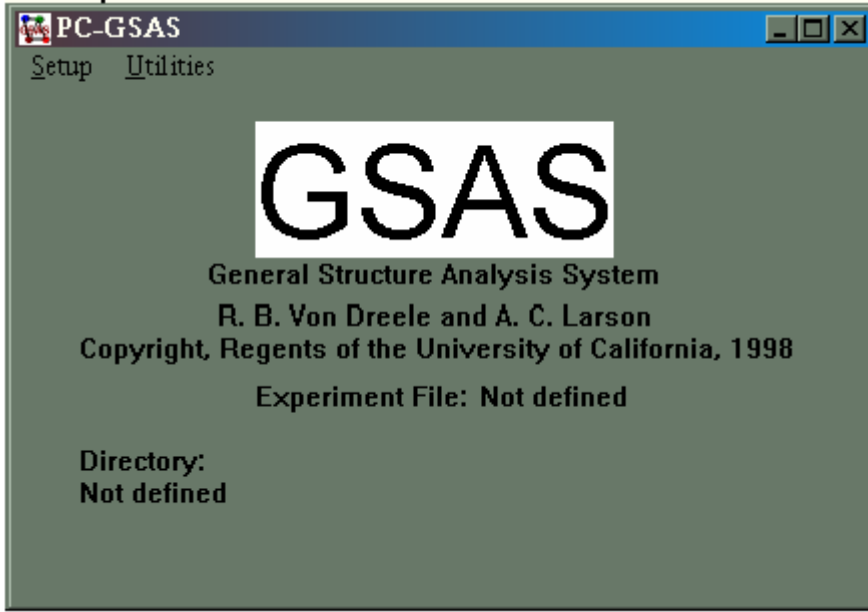


Şekil 4.2 Program genel algoritması

4.7.4 Programın Örnek Üzerinde Uygulaması

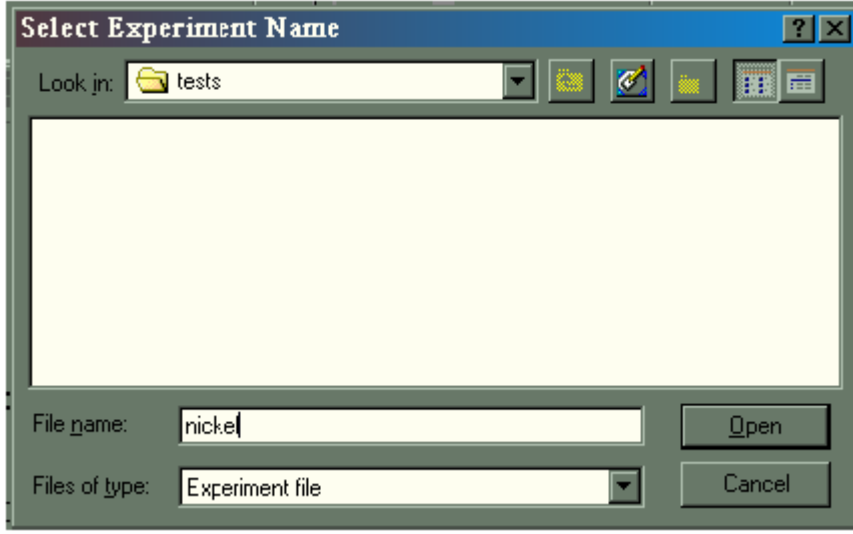
Burada verilecek örnek için Nikel'e ait Nötron TOF toz verileri kullanılmıştır. Kullanılacak veriler ve aletsel parametreler ICDD ve CCP4 veri tabanından elde edilmiştir.

Program simgesine tıkladığında aşağıdaki karşılama ekranı ile karşılaşılır:



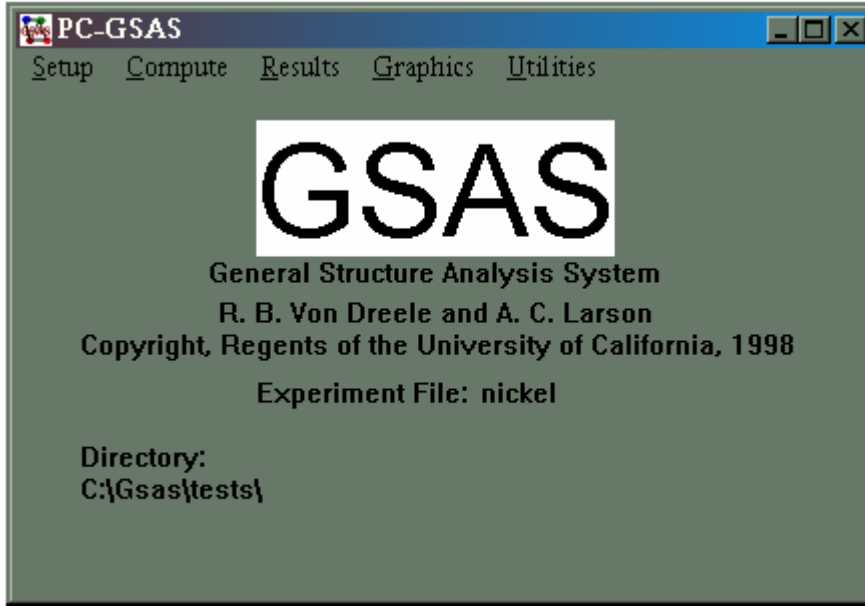
Şekil 4.3 GSAS karşılama ekranı

Ardından Setup menüsünden Expname seçilerek yapılacak deneme için yeni dosya ismi verilir. Örnekte dosya ismi için “nickel” seçilmiştir.



Şekil 4.4 Hesaplama için dosya adlandırma ekranı

Dosya ismi belirlendikten sonra artık veri girişi için işlemlere başlanılabilir. Bu işlem için yine *Setup>Expedite* kullanılır



Şekil 4.5 GSAS programında dosyanın isimlendirilmiş hal ekranı.

Ardından DOS ekranı üzerinde çıkacak olan soruya klavye ile “Y” harfi girilir. Böylece dosyanın veritabanında da yaratılmasına onay verilmiş olur.

```
Experiment - NICKEL - was not found in directory
C:\GSAS\TESTS
Do you wish to create it (Y/<N>)? >
```

Şekil 4.6. Dosya yaratım ekranı

Bu işlem yapıldıktan sonra artık program üzerinde analizi yapılacak maddeye dair veri girişi ve analiz yapılmaya adım adım başlanılır

```
-----|
|      Program EXPEDT Version Win32      |
| A menu driven routine to edit .EXP files |
| Distributed on Tue Sep 21 10:37:34 2004 |
|-----|

-----|
|      Allen C. Larson and Robert B. Von Dreele      |
| Manuel Lujan, Jr. Neutron Scattering Center, MS-H805 |
| Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 |
|-----|
| Copyright, 2000, The Regents of the University of California. |
|-----|

Experiment title:
      Nickel Powder Data Input
EXPEDT data setup option (<?>,D,K,P,R,S,X) >
```

Şekil 4.7 GSAS veri girişine başlama ekranı.

Gelen ekranda harflerin hangi fonksiyonları temsil ettiğini görmek “**Enter**” tuşuna basılır

```
EXPEDT data setup options:
<?> - Type this help listing
D - Distance/angle calculation set up
K n - Delete all but the last n history records
P - Powder data preparation
R - Review data in the experiment file
S - Single crystal data preparation
X - Exit from EXPEDT
EXPEDT data setup option (<?>,D,K,P,R,S,X) >
```

Şekil 4.8 GSAS veri girişi komut açıklama ekranı.

Klavye ile “**P**” yazılarak (Powder data preparation) veri girişine başlanılır.

```
You have no phase information
Select editing option for Powder data preparation (<?>,P,T,X) >
```

Şekil 4.9 Faz bilgisi ekranı

Tekrar “**Enter**” tuşuna basılarak P,T,X kodlarının anlamları açılır.

```
The available powder data preparation options are:
<?> - Type this help listing
P - Phases - lattice & sp. Group
T - Change the experiment title
X - Return to the main EXPEDT menu
You have no phase information
Select editing option for Powder data preparation (<?>,P,T,X) >
```

Şekil 4.10 Faz bilgisi komut ekranı

Açılan ekranda **P** seçeneği seçilerek Phases-Lattice& Sp.Group alt menüsüne giriş yapılır.

```
Phase editing commands:
<?> - Type this help listing
$ - Enter DCL command
I - Insert new phase
R - Read phase info. from another experiment file
At least one phase must be defined before leaving this menu
*** No phase exists ***
Enter phase edit command(<?>,$,I,R) >
```

Şekil 4.11 Phase-Lattice & Sp. Group menüsü

Şekil 4.11 de verilen menü de “**T**” seçeneği seçilerek yeni faz eklenme işlemine başlanılır. Daha önceden bir faz bilgisi girilmiş ise “**R**” seçeneği ile bu faza ilişkin bilgiler yine bu menü yardımı ile izlenilebilir.

```
Enter identifying name for new phase number 1.
>
```

Şekil 4.12 Yeni fazı tanımlama ekranı

Şekil 4.12’de açılan ekrana daha sonraki çalışmalarda kolaylık sağlaması açısından tanıtıcı bir bilgi veya başlık girilir.

```
No space group information found
Enter space group symbol (ex: P n a 21, P 42/n c m, R -3 c, P 42/m,
R -3 m R for rhombohedral setting) >
```

Şekil 4.13 Uzay grubu tanıma ekranı

Açılan ekrana Analizi yapılan maddenin Herman-Maugin simetri grubu girilir. Grupları hangi harflerin temsil ettiği “International Tables for Crystallography” ‘den referans alınarak bulunabilir.

Verilen örnekte Nikel, Yüzey Merkezli Kübik Yapıda olduğundan **F m 3 m** girilir. Ardından aşağıdaki ekran görüntülenir.

```
Space group F m 3 m
The lattice is centric F-centered cubic           Laue symmetry m3m
Multiplicity of a general site is 192
The symmetry of the point 0,0,0 contains 1bar

The equivalent positions are:

( 1)  X   Y   Z ( 2)  Z   X   Y ( 3)  Y   Z   X
( 4)  X   Y  -Z ( 5)  -Z  X   Y ( 6)  Y  -Z   X
( 7)  -Z  X  -Y ( 8)  -Y  -Z  X ( 9)  Y  -Z  -X
(10)  -X  Y  -Z (11)  -Z  -X  Y (12)  X  -Y  -Z
(13)  Y   X   Z (14)  Z   Y   X (15)  X   Z   Y
(16)  Y   X  -Z (17)  -Z  Y   X (18)  X  -Z   Y
(19)  -Z  Y  -X (20)  -X  -Z  Y (21)  X  -Z  -Y
(22)  -Y  X  -Z (23)  -Z  -Y  X (24)  Y  -X  -Z

Enter real lattice parameters (Angstroms)
Enter a >
```

Şekil 4.14 Hücre parametrelerini Angstrom cinsinden giriş ekranı

Yeni açılan ekranda (Şekil 4.14) bu yapı için bazı değerler bulunur ve küp için bir köşenin uzunluğunun girilmesi istenir. “a” değeri için **3.5234** değeri girilir.

```
Lattice parameters are
  a,b,c = 3.523400 3.523400 3.523400
  angles = 90.000 90.000 90.000
  volume = 43.741
Lattice symmetry is cubic
Space group symmetry is cubic
Enter phase edit command(<?>,$,D,E,F,M,I,L,R,S,X) >
```

Şekil 4.15 Hücre parametreleri giriş ekranı

Burada tanımlanan harf kodlarının açık hallerini görmek için tekrar “**Enter**” tuşuna basılır.

```
The available powder data preparation options are:
<?> - Type this help listing
H - Select and prepare histograms
P - Phases - lattice & sp. Group
T - Change the experiment title
X - Return to the main EXPEDT menu
You have no data
Select editing option for Powder data preparation (<?>,H,P,T,X) >
```

Şekil 4.16 Hücre parametreleri alt ekranı

“**H**” seçeneği ile histogramların hazırlanmasına başlanılır.

```
Histogram modification options:
<?> - Type this help listing
I - Insert a new histogram
J - Insert a dummy histogram
X - Return to previous menu
Histogram data editing menu (<?>,I,J,X) >
```

Şekil 4.17 Histogram alt menüsü

“T” seçeneği ile yeni bir histogram eklenilmek istenildiği belirtilir. Ardından aşağıdaki gibi dosya yolunu soran bir ekranla karşılaşılır.

```
Enter raw histogram input file name (<?>,$,QUIT)
>
```

Şekil 4.18 Ham data giriş ekranı

Burada aletle yapılan çekim üzerine alınan ham data (RAW) ‘nın kaydedildiği yer belirtilir. Örneğin: *C:\\Belgelerim\\calismalar\\gsas\\nickel.raw* gibi.

```
Header on file:
  NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP    22:32:50  9/ 8/1984
Is this the correct file (<Y>/N/Q)? >
```

Şekil 4.19 Ham veri dosyasının doğrulama ekranı

Giriş yapılmak istenen veri doğru tanımlanmış ise “Y” harfi ile doğrulama yapılarak bir sonraki aşamaya geçilir.

```
Enter POWDER instrument parameter file name (<?>,$,QUIT)
>
```

Şekil 4.20 (.prm) uzantılı aletsel verilerin tanıtma ekranı

XRD çekimi yapılan cihaza dair özel parametrelerin bulunduğu dosyanın yeri belirtilir. (.prm uzantılı). Bu özel parametrenin içeriği Ek-2 de verilmiştir.

```
Available banks of data:
Bank 1 DIFC =    789.51 2-theta =    13.880
Bank 2 DIFC =   4368.97 2-theta =    88.050
Bank 3 DIFC =   5829.29 2-theta =   148.290
Bank 4 DIFC =   5821.89 2-theta =   148.290
The raw data file is : /gsas/example/nickel.raw
Enter bank number desired (<0 for list, 0 to quit) >
```

Şekil 4.21 RAW ve PRM dosyalarının birleştirilme ekranı.


```
Reading histogram - please wait
Bank 2 DIFC = 4368.97 2-theta = 88.050
Do you wish to preview this histogram (Y/<N>)? >
```

Şekil 4.22 Ham data verilerinin grafik üzerinde gösterilme isteği ekranı

Böylece ham veriye ait (Raw Data) 2teta değerleri okutulur ve buna ait grafiğin görüntülenip istenip istenmediği seçilir. Y seçeneği ile görüntüleme opsiyonlarına girilir.

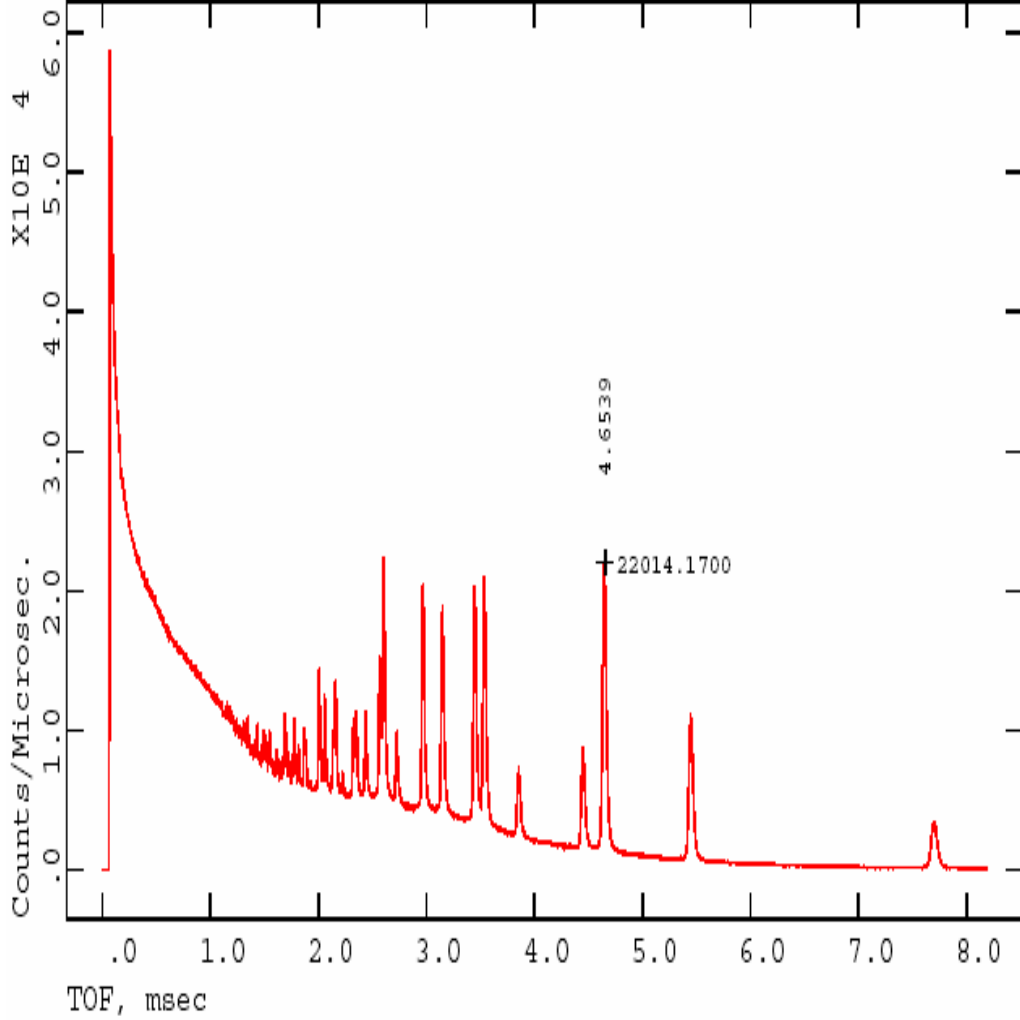
```
Editing of histogram information:
Histogram no. 1 Bank no. 2 Two-theta = 88.05
Title: NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
Histogram is not ready to be used in least-squares
Minimum d-spacing must be set before processing by POWPREF
The data compression factor is 1
The data sampling factor is 0
There are 0 channels in the profile
There are 5120 channels in the spectrum
The first 0 channels are not used
Enter histogram data modification command
(<?>,A,B,C,D,E,F,I,L,M,P,S,T,W,Z) >
```

```
Histogram editing commands:
<?> - Type this help listing
A - Edit sample orientation angles
B - Edit fixed background
C - Edit the data compression factor
D - Set minimum d-spacing - REQUIRED for new histograms
E - Edit excluded regions
F - Set phase flags for this histogram
I - Edit instrumental constants
L - List histogram title
M - Modify incident spectrum source
P - Plot histogram
S - Edit the Rfree sampling factor and seed
T - Set max 2-Theta or Energy or min TOF (equivalent to D option)
W - Edit profile params.
Z - Edit detector azimuthal angle
Enter histogram data modification command
(<?>,A,B,C,D,E,F,I,L,M,P,S,T,W,Z) >
```

Şekil 4.23 Ham veri grafik görüntüleme opsiyonları

“P” seçeneği ile görüntüleme gerçekleştirilir. Daha sonraki ekranda siyah beyaz veya renkli görüntüleme tercih edilir.

NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
Histogram no. = 1 Bank no. = 2 Two-theta = 88.05

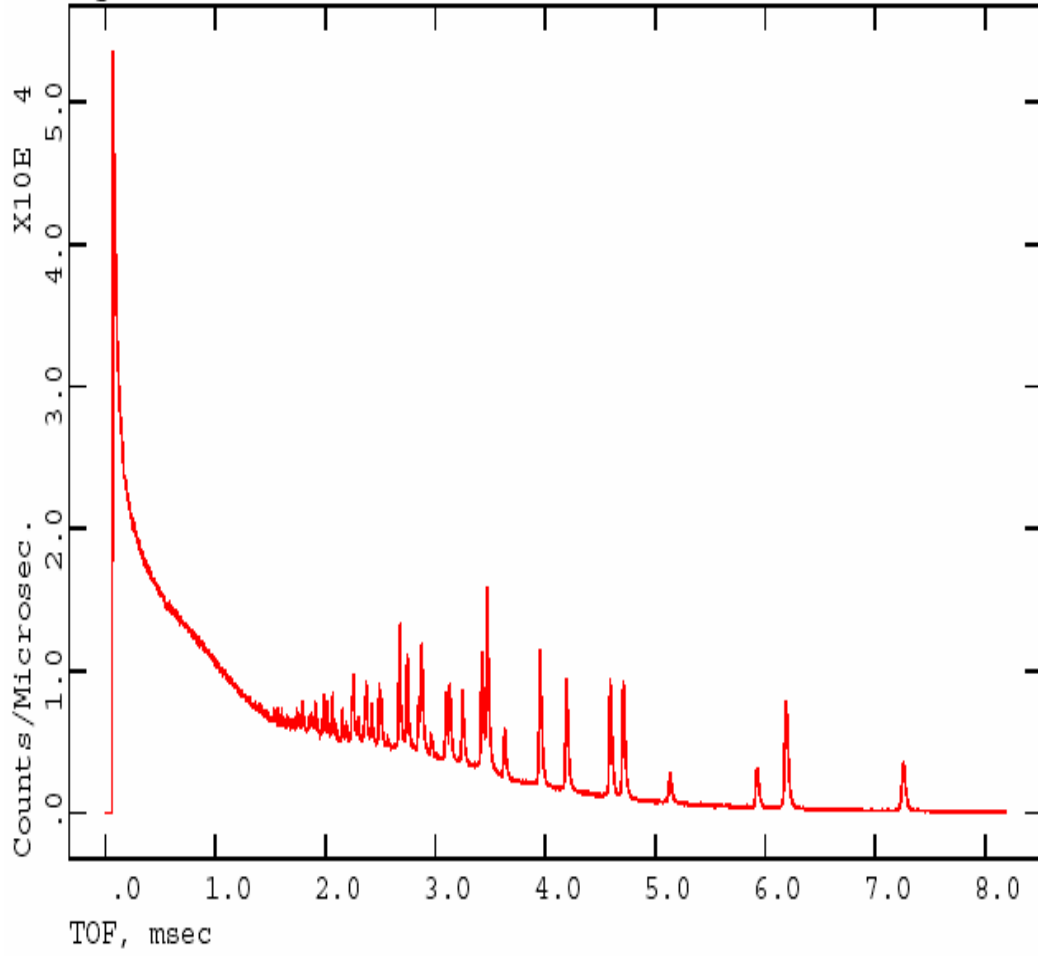


Şekil 4.24 İşleme tabi tutulmamış ham verilerin görüntülenmesi.

Henüz hiçbir işlem yapılmadığından (d-spacing, compression factor, least squares) grafikler oldukça şekilsiz olarak görülmektedir.

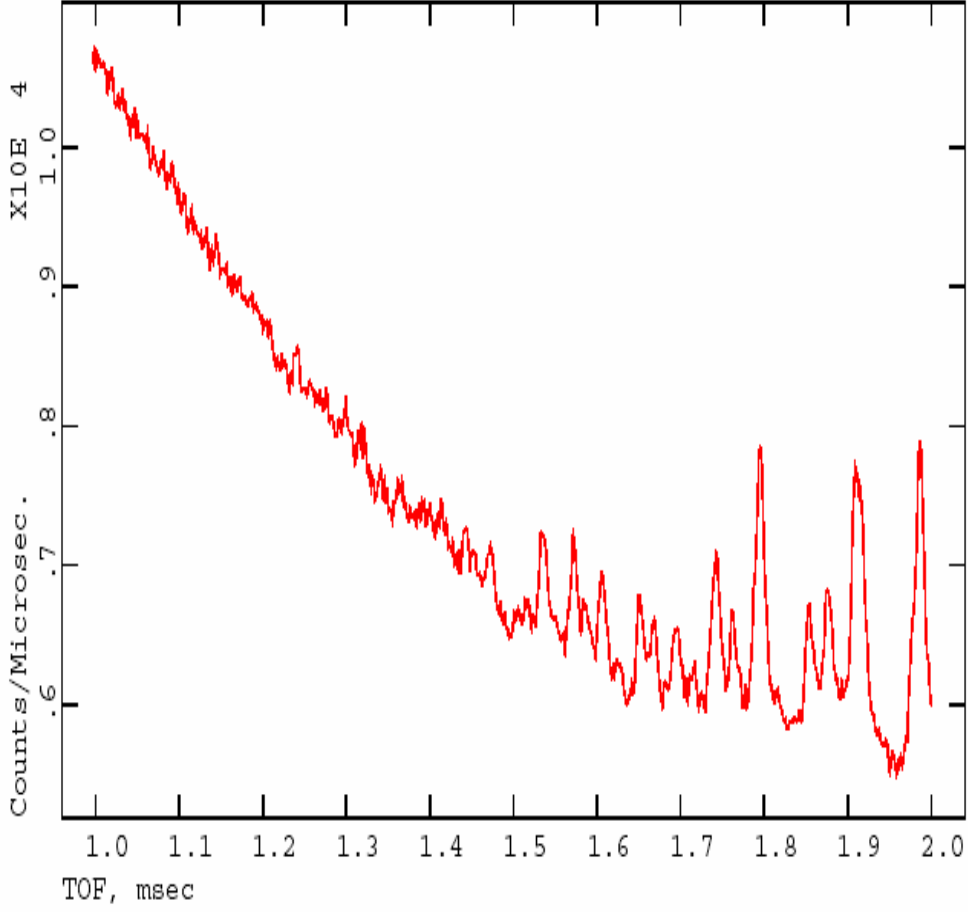
Compression factor için 2 değeri girilerek ve bölümler tek tek işlenerek grafik üzerinde değişiklikler izlenir. Burada belli olmayan bazı pikler de yavaş yavaş devreye girmeye başlarlar.

NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
Histogram no. = 2 Bank no. = 3 Two-theta = 148.29



Şekil 4.25 Ham verilerin sıkıştırma faktörü 2 olduğunda görüntülenmesi

NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
Histogram no. = 2 Bank no. = 3 Two-theta = 148.29



Şekil 4.26 4.25 No'lu şeklin 1-2 msec arası görüntülenişi.

Bundan sonra pik genişliği “W” ile ayarlanır ve grafik üzerinde hesaplanan değerlerde gösterilmesi gereken önemli noktalar grafik üzerinde belirtilmesi için gerekli seçimler yapılır.

Artık grafik üzerinde bazı veriler girileceğinden en küçük kareler hesaplaması öncesi POWPLOT işlemlerine geçilir.

POWPLOT daha önce de bahsedildiği gibi ham ve hesaplanmış verilerin grafiksel olarak görüntülenmesine yarayan bir programdır.

```
|-----|
|         Program POWPLOT Version Win32         |
|         Powder pattern plotting program       |
|         Distributed on Tue Sep 21 12:16:22 2004 |
|-----|

|-----|
|         Allen C. Larson and Robert B. Von Dreele
|         Manuel Lujan, Jr. Neutron Scattering Center, MS-H805
|         Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545
|
|         Copyright, 2000, The Regents of the University of California.
|-----|

The last history record is :
HSTRY 2 POWPREF Win32 Sep 21 11:23:18 2004
Enter graphic screen option (<?>,A,B,C,D,Z) >
```

Şekil 4.27 POWPLOT ana ekranı

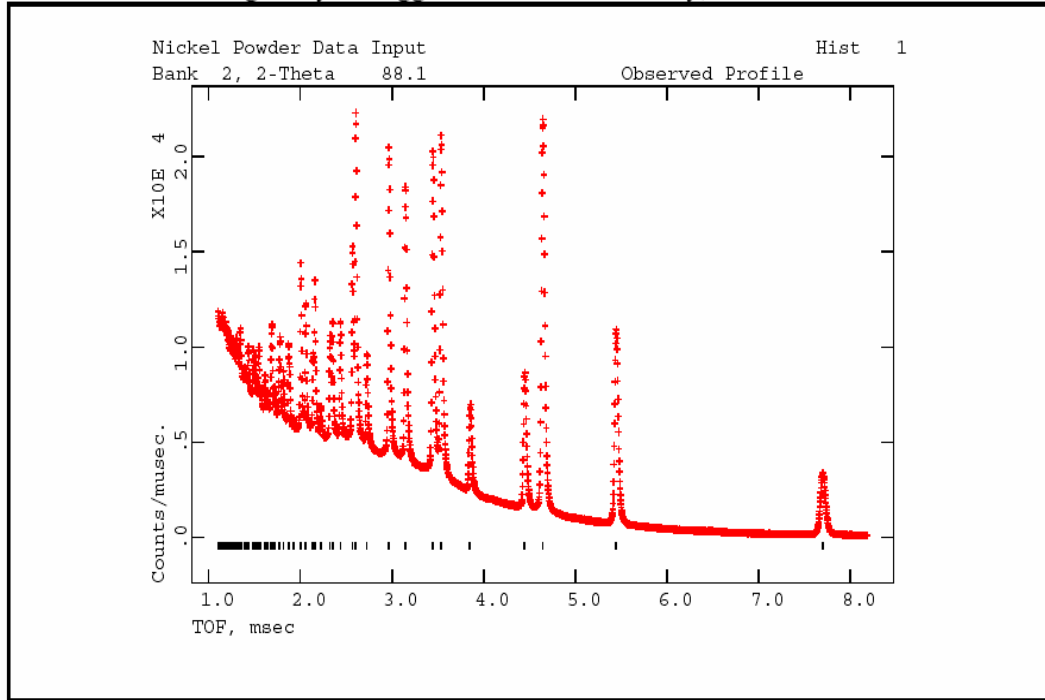
```
POWPLOT Commands:
<?> - Type this help listing
B   - Toggle background subtraction control
C   - Toggle cursor control
D   - Difference curve toggle
H n - Read powder histogram "n"
I   - I/Io or I on Y-axis toggle
L   - List histogram titles & plot options
M   - Mark reflection positions toggle
N   - Read next powder histogram
O   - Toggle the observed point plotting mode
P   - Plot histogram
R   - Plot radial distribution functions
S   - Set initial plot ranges toggle
T   - D-spacing or TOF/2-theta on X-axis toggle
W   - Weighted plot toggle
X   - Exit from POWPLOT
Enter command (<?>,B,C,D,H,I,L,M,N,O,P,R,S,T,W,X) >
```

Şekil 4.28 POWPLOT komutları ekranı

Şekil 4.28 de gelen ekranda N seçeneği ile toz verilerinin okutulma işlemine geçilir.

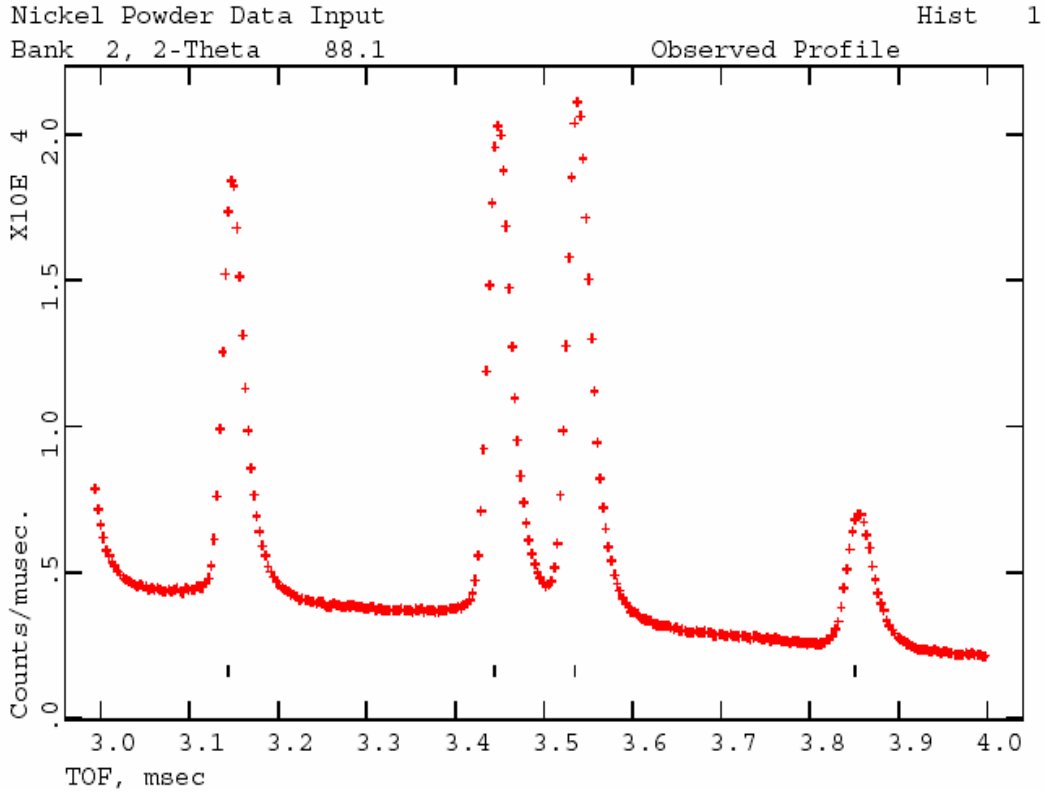
```
The selected histogram is:
Histogram no. 1 Bank no. 2 Two-theta = 88.05
Title: NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
**** Histogram will be used in least-squares
Reading histogram - please wait
Enter command (<?>,B,C,D,H,I,L,M,N,O,P,R,S,T,X) >
```

Şekil 4.29 Nikel verilerinin POWPLOT'a yüklenmesi ekranı.



Şekil 4.30 Nikel verilerinin görüntülenmesi.

Daha yakından bakmak ve 3-4 msec arasını otomatik olarak ayarlamasını sağlamak için **3 4 A** komutu girilir



Şekil 4.31 4.30 No'lu şekildeki verilerin 3-4 msec arası görüntülenmesi.

Bir önceki işlemde N komutu ile ilk bölüm okutulduğu gibi aynı şekilde ikinci bölüm (H2) okutularak, ideal grafiğe doğru adım adım gidilir ve en küçük kareler yöntemine göre düzenlemek için EXPEDT e dönülür

```
EXPEDT data setup options:
  <?> - Type this help listing
  D   - Distance/angle calculation set up
  F   - Fourier calculation set up
  K n - Delete all but the last n history records
  L   - Least squares refinement set up
  P   - Powder data preparation
  R   - Review data in the experiment file
  S   - Single crystal data preparation
  X   - Exit from EXPEDT
EXPEDT data setup option (<?>,D,F,K,L,P,R,S,X) >
```

Şekil 4.32. Hesaplama için EXPEDT ana ekranı

Yeni gelen ekranda “L” seçeneği ile en küçük kareler yöntemi ile hesaplama yoluna gidilir. Daha sonraki basamakta (Şekil 4.33) ise “A” seçeneği ile atom parametrelerine girilir.

```
The available options are:
<?> - Type this help listing
A    - Edit atom parameters
B    - Edit rigid body constraints
F    - Edit atom form factor parameters
H    - Edit Pawley extraction controls
L    - Edit least squares controls
O    - Edit overall parameters
R    - Review some of the EXP file data
S    - Edit soft constraint data
T    - Change the experiment title
X    - Exit to main EXPEDT menu
Select editing option for Least Squares calculation
(<?>,A,B,F,H,L,O,R,S,T,X) >
```

Şekil 4.33. En küçük kareler alt menüsü ekranı.

Burada “A” komutu girildiğinde;

“**Insert one atom or read atoms from a file**” olarak bir sorgu ile karşılaşılır. Ardından Nikelin değeri ve atom ağırlığı sisteme “**NI+2_58**” olarak girilir.

```
SER TYPE   X       Y       Z       FRAC  NAME   UIO   CODE  STSYM MULT  FXU
  1 NI    0.00000 0.00000 0.00000 1.00000 NI1    0.00400 I      M3M    4 000
Phase No. 1; Phase has      1 atoms; Title: Nickel Powder
Give atom editing command
(<?>,$,C,D,E,F,I,K,L,M,S,T,U,V,X,+,-,*,/) >
```

Şekil 4.34 Nikele ait parametreler ekranı.

Ardından hesaplamaların yapılacağı ekran ile karşılaşılır. Burada “B” komutu ile arka plana ait işlemler yapılmaya başlanır.


```
Overall parameters editing options:  
<?> - Type this help listing  
A - Absorption coefficients  
B - Background coefficients  
C - Diffractometer constants  
D - Diffuse scattering parameters  
E - Extinction parameters  
H - Histogram scale factors  
L - Lattice parameters  
O - Preferred orientation parameters  
P - Profile coefficients  
S - Phase and element fractions  
X - Exit from editing overall parameters  
Enter overall parameter to be edited (<?>,A,B,C,D,E,H,L,O,P,S,X) >
```

Şekil 4.35. Hesaplama seçenekleri ana ekranı.

```

Background edit commands:
  <?> - Type this help listing
  B    - Modify the full background refinement flag
  C    - Change background function type, number of terms and their values
  D n  - Enter refinement damping factor "n" (n = 0 to 9)
        The applied shift is (10-n)*10% of the computed shift, n = 0 for full
shift
  F    - Fix specific background parameters
  G    - Global setting of refinement flags
  H m  - Select histogram "m"
  K b  - Set constraints for background coeff. "b"
  L    - List the background parameters and refinement flag
  N    - Select next powder histogram
  V    - Toggle background refinement flag
  X    - Exit to overall parameter menu
Give background parameter edit command (<?>,B,C,D,F,G,H,K,L,N,V,X) >

Editing histogram scale factors
Histogram no. 1 Bank no. 2 Two-theta = 88.05
Title: NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
**** Histogram will be used in least-squares

Histo. scale = 1.0000 Refine Y Damping flag = 0
Histogram scale editing options - (<?>,C,D,G,H,K,L,N,V,X) >

Histogram no. 2 Bank no. 3 Two-theta = 148.29
Title: NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
**** Histogram will be used in least-squares

Histo. scale = 1.0000 Refine Y Damping flag = 0
Histogram scale editing options - (<?>,C,D,G,H,K,L,N,V,X) >

STOP EXPEDT terminated successfully statement executed
Press any key to continue . . .

```

Şekil 4.36 Verilerin en küçük kareler yöntemine göre işlenmesi.

Yapıya ait veriler ve/veya yeni veriler varsa sırasıyla “H” ve “N” komutları kullanılarak sisteme tanımı ve hesaplaması yapılabilir. Eğer yoksa her yeni veri seçiminden sonra yapılan hesaplama sonlandırılır ve EXPEDT programından çıkış yapılır.

Daha sonraki aşama ise GENLES ile toz verilerinin ayrıştırılması ve tanımlanması aşamasıdır. Bunun için GENLES programı açılır, program kendisi otomatik olarak daha önceden girilmiş olan verileri okur ve gerekli hesaplamaları yapar.

Restraint data statistics:
No restraints used

```
Powder data statistics
```

					Fitted		-Bknd		Average		
	Bank	Ndata	Sum(w*d**2)	wRp	Rp	wRp	Rp	DWd			
Integral											
Hstgm	1	PNT	2	2215	44352.	0.0427	0.0330	0.0441	0.0336	0.173	0.987
Hstgm	2	PNT	3	4182	24416.	0.0378	0.0286	0.0455	0.0329	0.212	0.997
Powder totals			6397	68768.		0.0408	0.0312	0.0446	0.0333	0.187	
Cycle	3	There were 6397 observations.									
Total before-cycle CHI**2 (offset/sig) = 6.8768E+04 (5.5194E+02)											

```
Reduced CHI**2 = 10.77 for 10 variables  
Histogram 1 Type PNT Nobs= 105 R(F**2) = 0.1976  
Histogram 2 Type PNT Nobs= 97 R(F**2) = 0.1178
```

```
CPU times for matrix build 0.11 sec; matrix inversion 0.00 sec  
Final variable sum((shift/esd)**2) for cycle 3: 0.00 Time: 0.11 sec  
Convergence was achieved and  
STOP GENLES terminated successfully statement executed  
Press any key to continue . . .
```

Şekil 4.37 GENLES ana ekranı

Gerekli hesaplamalar bu şekilde görüntülenebilecek duruma getirildikten sonra, artık sonuçların görüntülenmesi aşamasına geçilebilir.

```
|-----|
|   Program POWPLOT Version Win32   |
|   Powder pattern plotting program |
| Distributed on Tue Sep 21 12:16:22 2004 |
|-----|
```

```
|-----|
|   Allen C. Larson and Robert B. Von Dreele   |
|   Manuel Lujan, Jr. Neutron Scattering Center, MS-H805 |
|   Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 |
|   Copyright, 2000, The Regents of the University of California. |
|-----|
```

```
The last history record is :
HSTRY 4 GENLES Win32 Sep 21 13:24:24 2004 Sdsq= 0.688E+05 S/E= 0.271E-
04
Enter graphic screen option (<?>,A,B,C,D,Z) >
```

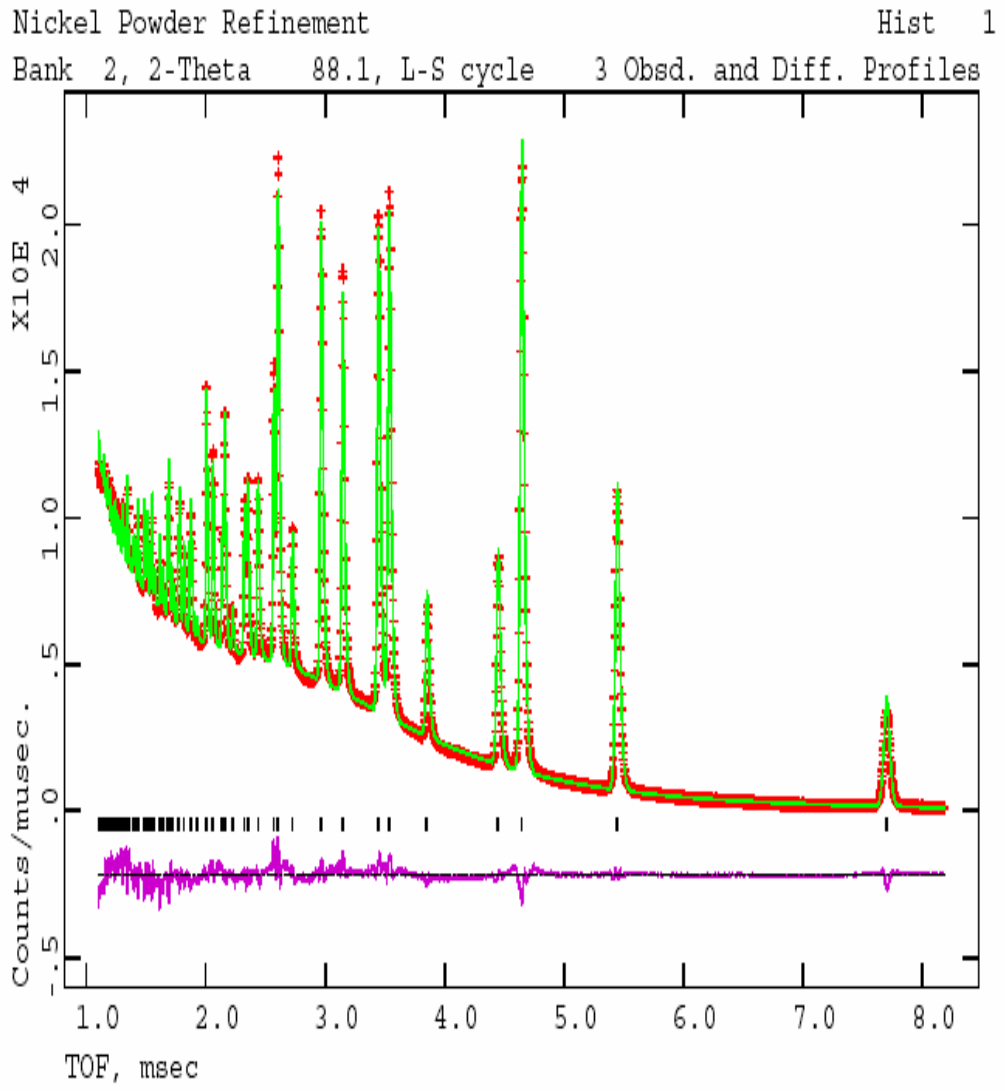
Şekil 4.38 POWPLOT ana ekranı.

```
Experiment title:
Nickel Powder Refinement
Enter command (<?>,B,C,D,H,I,L,M,N,O,P,R,S,T,X) >

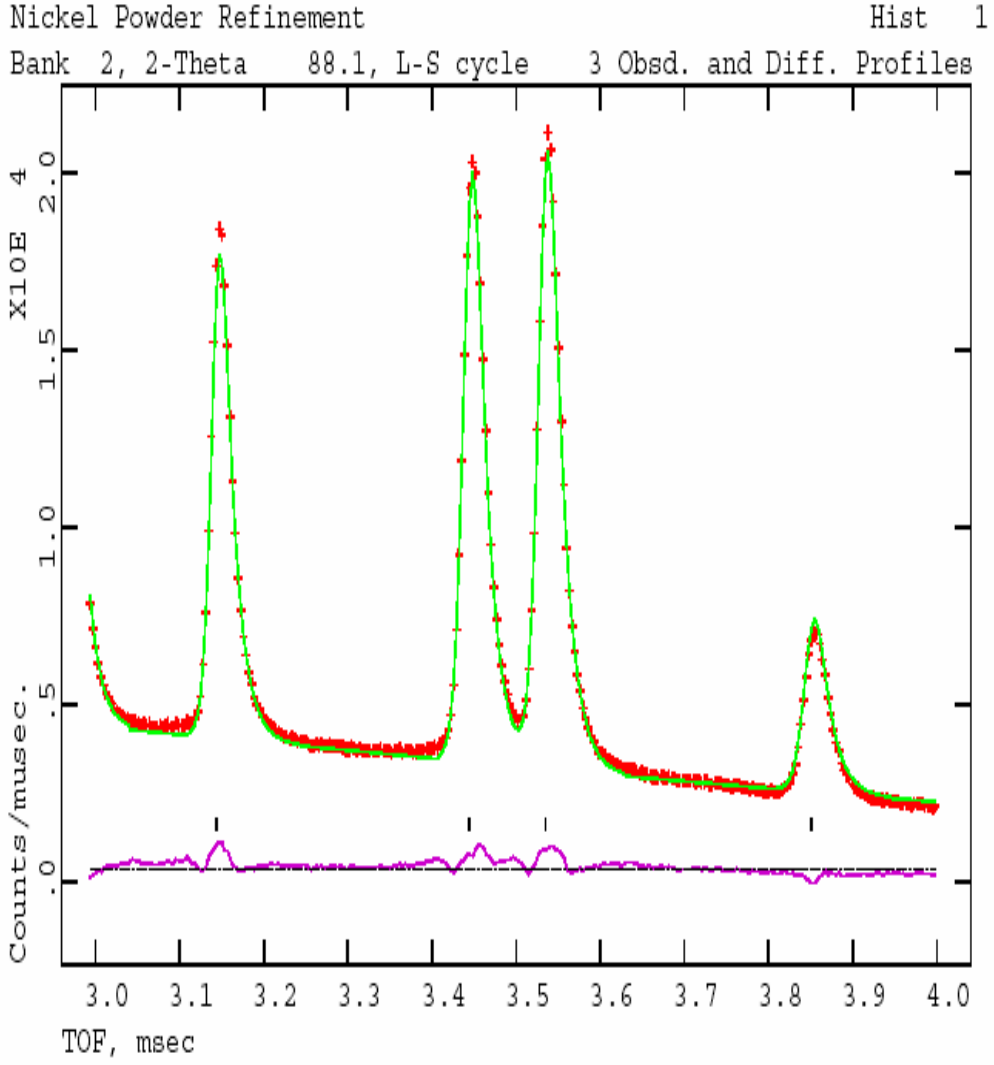
The selected histogram is:
Histogram no. 1 Bank no. 2 Two-theta = 88.05
Title: NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/ 8/1984
**** Histogram will be used in least-squares
Reading histogram - please wait
Enter command (<?>,B,C,D,H,I,L,M,N,O,P,R,S,T,W,X) >
```

Şekil 4.39 İşlenmiş verilerin görüntülenme opsiyonları ekranı.

Bütün veriler işlenmiş olduğundan sadece bunların grafik olarak görüntülenmesi gerekmektedir. Bunun için sırayla H1 ve H2 komutları verilir ya da N komutu ile veriler ard arda okutulur ve grafikler görüntülenir.

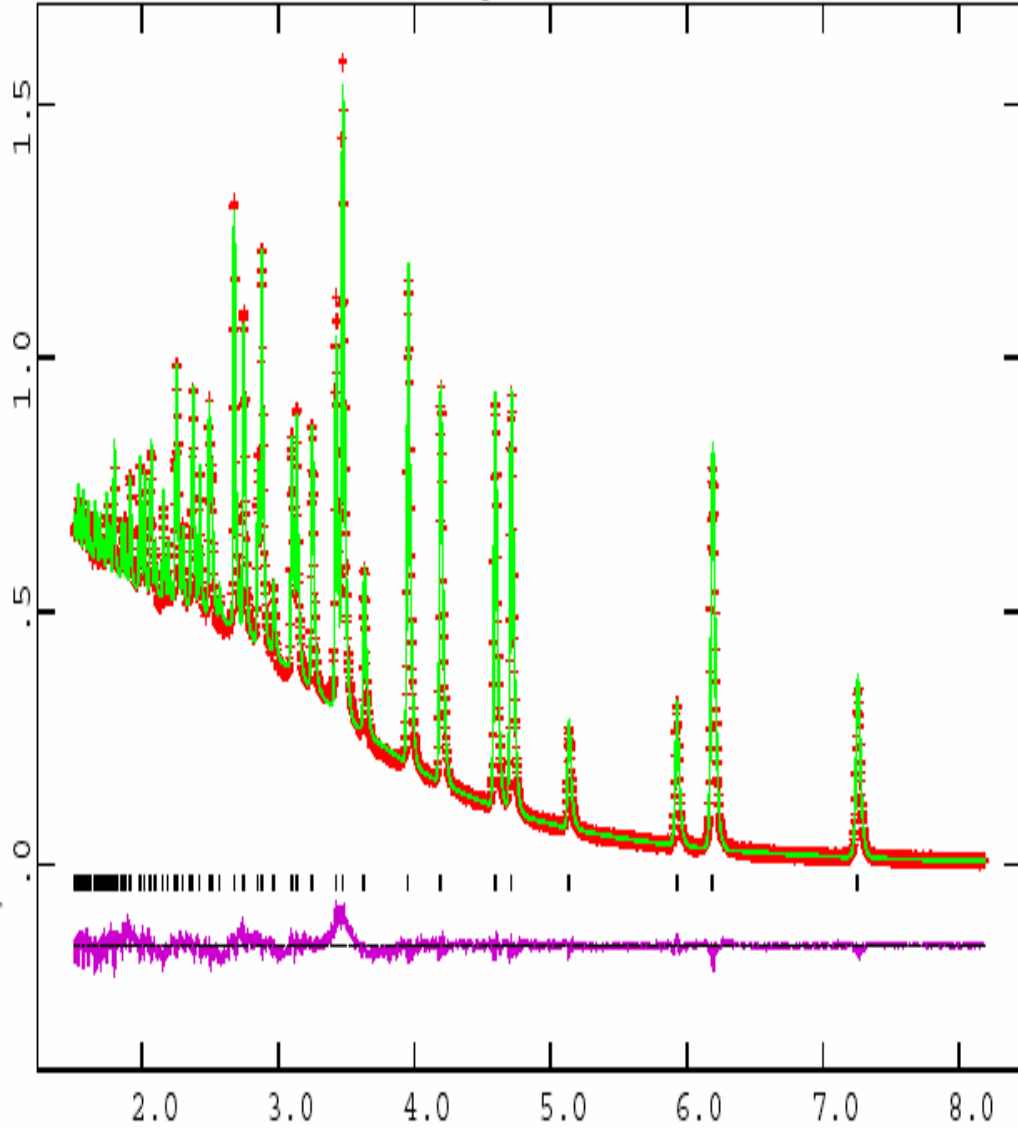


Şekil 4.40 İşlenmiş verilerin görüntülenmesi.



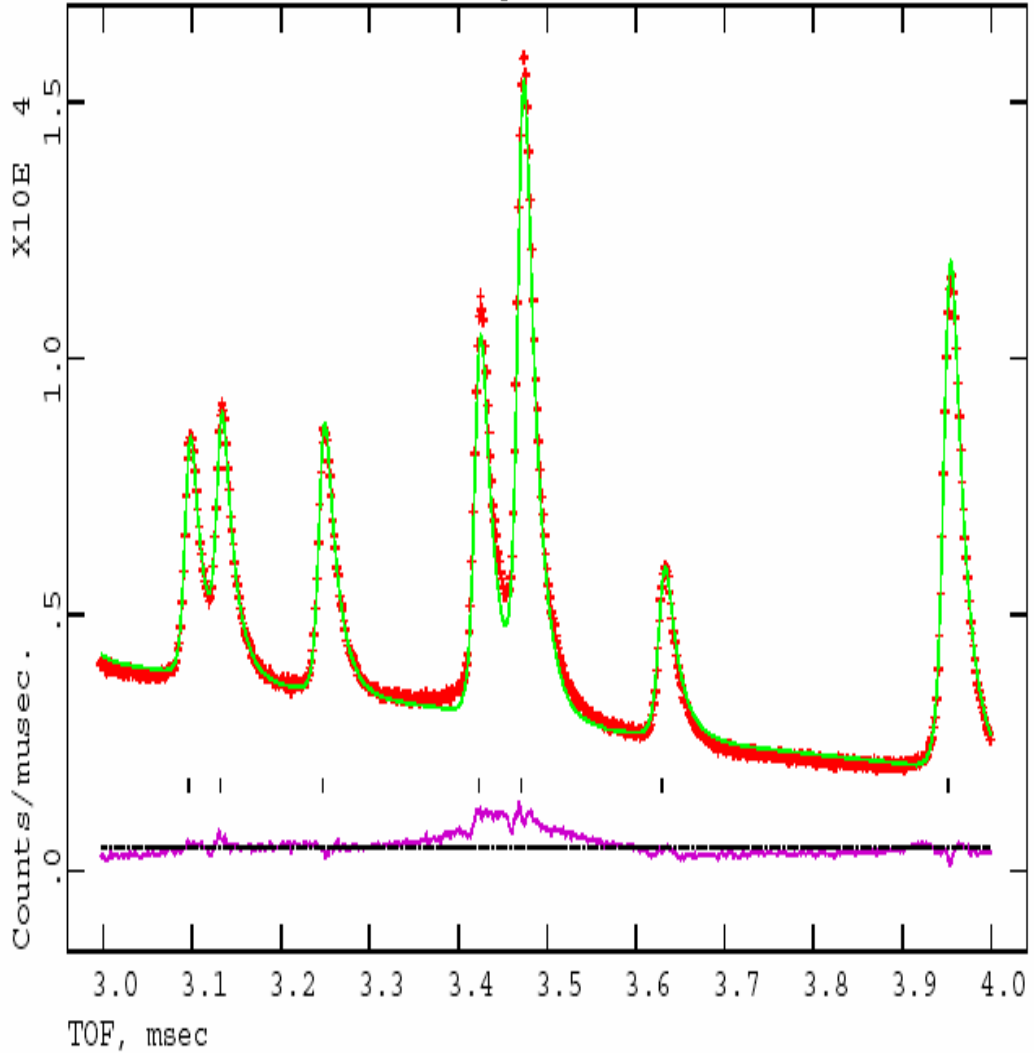
Şekil 4.41 İşlenmiş verilerin 3-4 msec arası görüntülenmesi.

Ardından “H2” komutu ile ikinci veri dizisi okutulur ve bu da grafik üzerinde görüntülenir. Grafik üzerinde hesaplanan değerler eğri ile, gözlenen değerler ise eğri ile gösterilir. Alt tarafta ise ikisi arasındaki farkları gösteren bir eğri vardır.



Şekil 4.42 İkinci veri dizisinin eklenmesi sonucunda grafiğin görüntülenmesi.

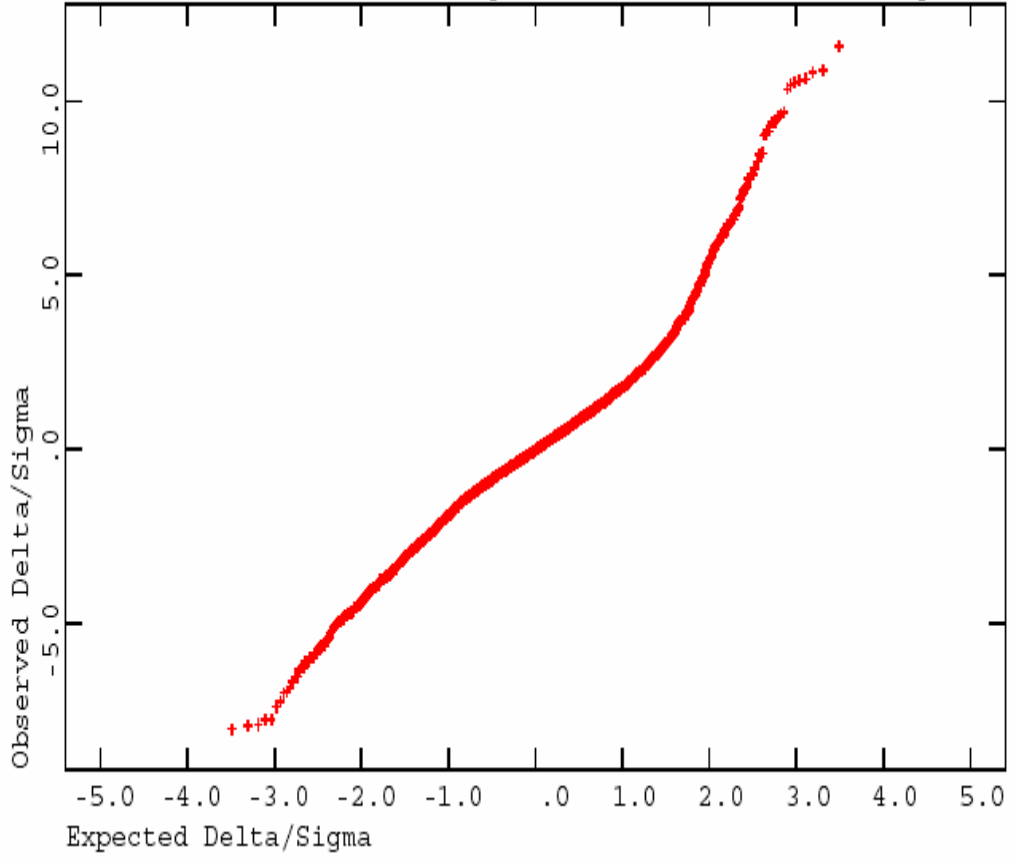
Aynı grafik 3-4 msec arasında detaylı olarak incelenirse;



Şekil 44.3 4.42 No'lu grafiğin 3-4 msec arasında görüntülenmesi.

Son olarak yapılan çalışmanın sağlaması ve hataları görebilmek için korelasyon eğrisi çizdirilmiştir. Yeni çıkan grafikte eğrinin düzlük derecesi çalışmanın doğruluğunu gösterir.

Nickel Powder Refinement Hist 2
Bank 3, 2-Theta 148.3, L-S cycle 3 Normal Probability Plot



Şekil 4.44 Yapılan çalışmanın sağlanması.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması tamamı ile teorik olup, Rietveld yöntemi ile çalışan GSAS Programı kullanılarak daha önceden XRD çekimi yapılmış olan Nikel'e ait hesaplanan-gözlenen parametreler arasında uyumun derecesi hesaplanmıştır. GSAS programı WinXP işletim sistemi altında DOS 5.1.2600 versiyonunda çalıştırılmıştır. Programların çalıştırıldığı bilgisayar donanımı ise şu şekildedir: İşlemci (CPU) *Pentium P4 2.4 GHz*, RAM *512 MB DDR*. Bununla birlikte kullanılan programların daha alt seviyedeki konformasyonlarla çalışması mümkündür. Şekil çizimleri CorelDRAW programında yapılmıştır. Hesaplama kullanılan veriler ise daha önce XRD çekimi yapılmış olan maddelerin depolandığı veri bankalarından alınmıştır.

6. BULGULAR

6.1 GSAS Programında Kullanılan Veriler

Nikel maddesi için yapılan hesaplamada kullanılan ham (RAW) verilerin içeriği aşağıda bulunan tablodaki gibidir. Bu veriler kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile hesaplama yapılmış ve uyumluluk test edilmiştir. Böylece yapılan çekimin ne derece sağlıklı yapıldığı ve yapı çözümlemesi ve modelleme için hataların baştan giderilmesi sağlanmıştır.

Tablo 6.1 Nikel için ham veriler

NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP										22:32:50	9/ 8/1984
BANK	1	5120	512	CONST	0.0	1.6	0.0	0.0			
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
4952	12587	21481	31085	37477	36893	35882	34571	33803	32581		
31685	30710	29730	28709	28054	27381	26616	25853	25237	24519		
24186	23498	22818	22178	21692	21256	21049	20441	19897	19699		
19216	18605	18451	18239	17811	17285	16837	16680	16546	16297		
16010	15708	15360	15201	15000	14672	14576	14490	14223	14083		
13822	13468	13371	13228	13100	12902	12824	12509	12485	12309		
12092	11985	11775	11623	11620	11362	11209	11034	10821	10727		
10666	10726	10526	10305	10141	10081	9994	9884	10069	9866		
9695	9623	9501	9501	9282	9242	9086	9129	9103	8959		
8702	8646	8562	8681	8577	8444	8425	8522	8361	8380		
8279	8197	8148	7902	7976	8055	7768	7811	7848	7724		
7781	7571	7646	7567	7587	7455	7327	7255	7252	7247		
7038	7121	6944	6872	6858	6951	6908	6826	6836	6801		
6673	6711	6710	6707	6736	6730	6589	6622	6543	6602		
6486	6414	6351	6292	6180	6238	6275	5943	5972	6039		
6119	6071	5976	6040	5972	6008	6064	6098	5976	5998		
5916	5722	5835	5821	5833	5755	5768	5757	5789	5685		
5645	5588	5517	5538	5432	5462	5510	5502	5453	5297		
5350	5353	5264	5193	5224	5062	5020	5047	4985	5113		
5129	5167	5383	5429	5493	5448	5257	5289	5232	5147		

Tablo 6.1'in devamı

5046	5010	4875	4948	4966	5073	5035	5200	5142	5080
5092	5106	4954	4802	4716	4649	4520	4465	4357	4508
4430	4461	4361	4357	4403	4520	4552	4652	4643	4810
4817	4648	4699	4678	4414	4503	4459	4442	4393	4435
4572	4539	4521	4402	4307	4302	4295	4268	4210	4142
4209	4216	4409	4432	4565	4633	4815	4920	5023	5048
4955	4988	5031	4845	4734	4439	4355	4314	4135	4124
3930	4067	4032	3949	3947	3931	3891	3918	3880	3825
3700	3665	3563	3560	3616	3496	3454	3559	3573	3458
3471	3538	3563	3641	3734	3824	3851	3894	4014	4156
4200	4329	4319	4318	4405	4325	4142	4037	3969	3810
3653	3610	3590	3595	3602	3651	3703	3869	3973	3926
3953	4063	4076	4056	3963	4050	3913	3852	3711	3591
3544	3456	3343	3278	3217	3144	3216	3060	3109	3079
3006	3165	3068	3107	3102	3083	3095	3294	3353	3378
3470	3675	3770	3856	3985	4100	4336	4259	4329	4487
4598	4619	4556	4555	4570	4480	4491	4476	4364	4336
4134	4149	4074	3883	3699	3599	3413	3283	3273	3140
3010	2931	3032	2945	3000	2982	2845	2868	2809	2846
2876	2799	2806	2806	2893	2917	2942	2999	2955	2985
3062	3057	3061	3088	3147	3131	3126	3032	3003	3040
2946	2864	2874	2975	2799	2846	2849	2732	2837	2812
2809	2844	2755	2715	2785	2769	2756	2772	2753	2717
2738	2694	2696	2698	2610	2654	2697	2670	2627	2582
2591	2640	2565	2608	2548	2562	2559	2520	2516	2554
2546	2560	2573	2485	2483	2506	2554	2532	2492	2559
2639	2683	2731	2795	2893	2887	2963	2941	3091	3118
3096	3111	3173	3146	3159	3165	3201	3062	3071	3185
3144	3169	3182	3270	3420	3590	3785	3966	4221	4516
4701	4828	4883	4998	5017	5023	5112	5031	4841	4774
4657	4397	4197	3951	3725	3458	3278	3113	2901	2706
2643	2499	2453	2411	2367	2307	2318	2312	2190	2194
2248	2184	2143	2112	2132	2128	2137	2115	2201	2136
2132	2132	2097	2148	2071	2093	2122	2100	2128	2048
1989	2047	2103	2016	2011	2081	2015	2037	2013	2073
2059	2048	2024	1991	1994	2102	2050	2050	2106	2033
2108	2103	2105	2062	2091	2183	2158	2185	2256	2232
2376	2451	2504	2663	2770	2801	3029	3174	3352	3471
3691	3824	3916	4050	4184	4208	4250	4259	4228	4208
4153	4009	3999	3841	3765	3522	3373	3329	3168	2990
2767	2621	2532	2396	2292	2354	2284	2141	2054	2024
2023	1983	1994	1956	1947	1941	1913	1901	1864	1861
1808	1850	1822	1827	1869	1822	1751	1771	1737	1826
1823	1729	1739	1764	1647	1712	1691	1690	1723	1702
1698	1701	1675	1748	1727	1723	1695	1730	1773	1693
1766	1846	1762	1744	1735	1769	1762	1780	1791	1754

Tablo 6.1'in devamı

1790	1822	1707	1701	1753	1722	1692	1731	1687	1730
1702	1696	1625	1651	1687	1666	1646	1650	1664	1633
1647	1638	1699	1683	1665	1611	1626	1683	1620	1629
1618	1649	1650	1605	1615	1607	1626	1559	1551	1593
1610	1566	1570	1571	1568	1549	1511	1527	1514	1488
1467	1437	1433	1452	1443	1417	1392	1434	1348	1390
1392	1446	1436	1337	1348	1328	1363	1410	1335	1395
1331	1333	1303	1347	1298	1339	1369	1365	1314	1296
1317	1319	1305	1295	1292	1301	1276	1255	1264	1289
1233	1292	1237	1262	1281	1311	1231	1267	1313	1260
1247	1281	1282	1223	1184	1183	1189	1233	1218	1179
1216	1203	1188	1168	1169	1171	1152	1134	1153	1215
1219	1127	1181	1133	1155	1172	1193	1141	1145	1127
1178	1157	1191	1147	1159	1162	1183	1207	1130	1143
1129	1095	1120	1171	1153	1169	1111	1081	1103	1131
1110	1122	1157	1131	1115	1166	1132	1194	1245	1207
1235	1352	1443	1470	1517	1600	1657	1853	1932	2091
2158	2368	2546	2643	2670	2876	3075	3210	3315	3349
3500	3511	3584	3581	3546	3538	3681	3674	3568	3587
3563	3480	3458	3281	3214	3034	3025	2892	2754	2599
2463	2320	2166	2038	1953	1852	1730	1685	1646	1546
1432	1363	1346	1285	1236	1192	1179	1142	1111	1095
1093	1067	1060	1061	1042	1065	1059	1025	1001	1019
994	987	1000	990	1016	1034	1019	979	1021	972
1018	972	988	983	957	966	951	972	994	982
1004	985	1002	984	895	936	1003	943	963	967
954	934	926	976	980	928	943	921	969	993
938	978	979	974	921	951	979	963	947	938
936	951	961	1011	981	1016	1009	1026	1030	1078
1108	1129	1191	1257	1351	1459	1599	1720	1840	1981
2174	2361	2568	2829	2977	3226	3567	3728	3912	4039
4324	4536	4699	4930	5077	5210	5472	5502	5554	5472
5536	5720	5710	5765	5650	5603	5529	5515	5514	5272
5157	5036	4860	4675	4505	4255	4128	3792	3568	3347
3131	2966	2762	2520	2356	2239	2145	1903	1768	1734
1576	1534	1364	1371	1264	1228	1192	1123	1075	1053
1004	995	1004	978	950	948	947	910	876	885
855	877	843	818	761	809	881	825	803	772
779	827	773	776	786	782	798	815	793	765
783	818	790	749	746	725	811	774	808	800
777	777	771	789	761	764	702	762	840	765
780	740	766	717	732	751	766	689	744	775
773	752	740	734	699	739	718	759	803	761
733	722	787	745	742	764	723	741	739	721
724	714	729	740	701	735	715	710	715	679
692	739	691	727	763	721	689	705	752	709
765	732	706	705	708	720	714	662	685	690

Tablo 6.1'in devamı

716	708	677	722	742	709	726	653	643	659
702	675	674	658	675	707	682	660	661	696
708	682	678	660	670	663	663	638	658	655
616	630	650	707	642	640	667	697	651	656
707	663	659	650	668	702	669	684	659	647
674	662	653	691	655	666	653	641	655	640
647	655	671	664	628	608	633	628	634	625
646	656	634	630	616	614	605	646	614	604
628	616	587	667	637	592	654	627	627	639
628	597	602	607	608	621	637	635	624	654
629	628	623	602	600	624	614	618	599	608
612	608	633	627	627	604	592	649	627	595
587	620	567	602	580	596	632	619	609	586
605	596	588	593	583	581	557	600	587	581
583	565	601	625	571	567	609	571	558	586
588	569	568	558	600	555	572	593	566	603
545	541	574	580	583	587	555	547	554	602
573	560	578	549	567	556	558	558	544	562
528	558	567	579	553	523	583	550	570	540
553	556	549	522	539	552	520	568	590	586
593	546	541	583	529	526	549	514	557	596
576	529	529	579	551	540	537	551	537	533
542	554	556	522	538	541	552	537	523	539
553	543	539	561	539	549	537	569	544	534
526	550	549	520	531	551	542	556	537	521
556	529	518	525	557	526	564	536	499	481
498	552	524	530	526	536	518	523	528	514
522	543	510	510	541	519	537	524	504	493
516	525	519	518	483	499	508	513	512	506
534	506	504	509	495	496	523	526	488	518
541	531	527	525	509	500	512	500	503	468
497	472	472	488	510	498	493	518	502	501
519	524	507	482	463	515	510	479	503	482
499	518	508	488	488	485	496	522	475	497
508	506	501	488	486	468	512	533	501	511
488	479	489	522	519	495	488	512	506	530
484	480	499	512	501	499	499	509	512	530
519	500	477	446	499	492	504	497	503	471
505	458	480	497	500	471	462	472	488	482
476	478	484	474	474	470	490	484	481	471
505	519	462	454	437	468	478	472	488	477
484	478	462	500	484	476	477	460	493	508
516	481	477	462	466	438	483	475	506	520
449	446	468	459	424	466	488	483	480	446
455	472	491	509	453	487	477	464	455	454
472	494	456	474	470	473	430	485	465	471
481	456	492	505	464	482	497	470	463	441

Tablo 6.1' in devamı

469	475	490	452	486	437	442	448	470	437
455	440	443	452	449	440	474	470	452	449
474	475	459	488	465	476	468	470	500	447
462	471	471	465	462	421	462	473	439	428
441	430	445	470	433	460	433	442	476	448
430	469	438	423	456	477	457	432	458	458
471	454	443	443	430	429	469	445	468	439
471	433	426	456	458	443	467	417	420	446
440	458	462	450	448	475	449	480	416	436
442	480	472	460	446	461	481	436	460	441
431	467	456	453	488	456	470	473	422	428
410	461	445	429	438	422	414	433	434	431
451	445	443	425	458	441	423	415	447	457
432	429	394	414	435	458	479	427	421	450
452	451	424	439	424	427	445	442	413	390
441	474	420	410	440	422	425	425	457	462
444	461	455	468	452	437	424	433	404	408
428	413	403	432	416	402	424	414	423	418
400	438	442	424	442	444	429	417	411	428
401	411	395	429	439	410	430	435	400	407
434	422	405	437	404	430	436	400	415	406
392	412	388	402	415	433	408	408	422	395
395	426	428	418	440	425	428	453	412	394
404	408	418	444	432	388	412	399	398	394
383	409	403	393	396	399	427	374	412	421
386	382	381	402	402	415	415	402	378	432
390	390	377	400	410	430	399	393	378	416
393	435	384	396	427	427	400	358	381	399
400	383	386	392	394	409	420	427	390	390
397	393	394	371	376	417	395	395	396	390
375	368	409	397	387	380	358	363	388	387
389	384	402	385	423	397	370	410	403	380
389	391	387	381	383	393	378	396	382	355
377	387	397	392	390	384	384	367	376	384
367	383	401	347	378	375	357	372	390	387
374	366	384	365	385	381	390	358	354	359
362	380	356	341	346	375	364	366	363	392
371	367	367	345	381	383	370	364	348	313
357	320	367	342	342	381	391	366	356	363
344	341	347	353	349	356	334	334	338	368
348	373	331	338	336	328	340	372	334	356
372	381	350	325	330	374	382	352	330	322
353	335	349	353	352	334	335	332	329	333
346	360	358	348	371	377	354	369	336	346
343	320	321	347	327	339	346	335	318	324
360	344	340	357	348	356	357	310	328	344

Tablo 6.1' in devami

341	333	343	346	321	315	323	325	323	353
338	335	335	347	344	335	363	340	326	358
315	330	353	347	361	313	313	331	336	345
347	314	341	316	339	316	333	310	306	309
325	345	333	321	276	296	331	313	340	329
305	303	324	332	340	304	321	332	342	348
304	283	310	318	303	311	345	309	319	323
322	309	301	316	340	315	314	334	306	310
318	316	326	300	305	294	296	300	297	292
286	306	305	287	288	294	291	306	317	289
285	310	306	290	283	296	279	311	315	304
321	312	301	292	301	288	308	313	320	301
292	295	296	293	311	301	298	268	289	274
311	295	302	274	283	279	305	285	306	282
308	318	308	305	300	288	284	283	301	284
289	287	301	297	306	283	272	272	275	280
277	247	275	287	291	278	275	271	297	279
276	288	283	292	296	288	277	281	269	273
270	304	273	269	275	280	275	278	287	261
266	274	295	278	269	273	264	279	270	259
276	271	304	272	274	292	285	282	284	283
272	266	264	255	242	251	277	254	249	259
277	273	265	272	294	285	291	245	269	258
251	257	275	265	264	251	249	261	269	251
250	260	282	268	270	265	268	255	259	283
257	273	279	256	265	245	231	268	281	263
252	255	290	282	276	266	264	262	257	258
266	247	242	251	229	270	237	242	250	244
242	256	245	254	247	269	234	235	262	235
256	238	246	261	252	243	227	239	221	238
243	291	249	240	242	240	242	219	226	233
232	236	222	238	218	245	241	231	222	231
244	242	248	243	220	221	229	231	242	243
227	222	258	232	214	238	235	232	216	215
219	230	242	223	247	246	242	212	250	217
228	227	210	211	209	207	207	203	208	223
234	202	212	220	240	226	246	225	217	205
238	244	234	242	210	211	206	208	209	209
213	244	235	201	214	217	216	213	233	238
242	201	193	192	214	200	200	208	211	238
197	199	213	211	222	213	177	215	211	232
217	195	187	201	203	221	220	203	205	209
203	199	215	208	218	215	228	204	185	242
243	183	204	204	195	180	188	213	204	179
194	204	191	194	171	192	227	206	193	180
193	204	202	220	196	203	209	177	175	196
210	201	201	191	195	194	188	213	189	204

Tablo 6.1'in devamı

193	194	199	193	167	194	192	198	216	212
203	183	182	193	183	195	200	190	200	186
193	203	187	174	206	210	180	183	179	179
195	188	166	179	179	181	189	190	237	187
160	200	196	200	193	197	183	175	189	176
207	189	197	178	175	164	174	176	142	166
177	178	167	186	186	190	163	169	185	191
182	184	181	165	174	183	175	180	183	189
167	182	157	177	176	177	187	168	171	161
169	171	196	180	168	177	160	159	177	168
159	160	184	181	175	167	183	174	166	177
183	169	158	171	189	177	176	167	173	181
173	173	143	142	154	159	170	172	187	177
166	161	164	153	169	174	188	167	176	168
169	159	167	160	157	161	157	167	157	170
176	159	156	163	164	160	162	176	176	176
173	174	177	179	170	156	162	161	162	155
155	166	168	159	161	147	151	159	158	174
178	145	143	146	152	151	144	149	139	174
167	136	152	149	164	162	164	159	156	143
163	151	176	140	130	139	156	145	161	152
145	153	152	160	138	136	160	149	150	158
148	157	168	155	155	153	162	142	127	140
140	149	145	147	143	151	151	143	145	135
134	158	151	148	152	155	150	134	126	146
157	149	147	161	145	153	150	124	138	140
148	154	135	160	147	140	127	130	151	135
140	145	135	133	131	139	144	148	153	151
130	122	138	134	144	141	143	132	130	120
120	133	133	127	139	143	146	127	137	132
152	151	138	136	124	140	135	155	157	139
151	142	120	136	120	124	127	136	113	128
140	138	117	133	126	137	142	131	132	118
110	129	137	135	144	115	130	122	107	139
130	139	137	138	136	149	127	137	129	129
135	134	129	110	120	145	121	127	111	119
127	110	119	121	133	139	113	119	114	125
130	131	138	133	133	129	129	143	130	120
118	128	122	112	117	136	126	126	148	131
121	140	127	140	129	120	130	134	121	131
123	120	126	138	129	122	120	125	122	127
129	129	110	134	127	125	136	135	126	118
121	112	113	116	118	118	98	94	123	122
122	105	118	118	108	117	110	127	103	119
120	112	108	116	120	123	106	111	111	108
95	111	125	117	124	124	124	115	126	129

Tablo 6.1'in devamı

109	114	109	106	111	115	122	102	103	103
107	122	122	125	118	117	120	103	105	106
113	120	112	112	103	112	116	98	113	112
113	112	106	94	102	116	106	112	118	105
75	82	84	87	90	82	76	77	71	84
74	71	74	76	80	90	77	83	102	85
82	75	78	71	82	85	72	73	72	68
83	82	67	76	73	77	73	89	70	67
67	78	78	82	77	67	70	80	81	75
71	76	86	91	88	75	74	69	79	82
83	93	88	87	76	73	76	81	84	86
72	72	78	64	73	76	69	70	80	87
76	83	86	64	78	74	64	72	77	71
78	78	69	81	91	71	74	85	76	79
83	87	66	61	73	70	72	87	79	64
74	90	78	71	75	86	72	69	69	78
75	76	77	68	78	71	79	72	60	58
65	67	80	76	78	68	63	69	82	73
77	68	67	67	69	69	73	69	63	59
66	89	70	65	78	79	74	79	78	73
72	71	74	76	64	63	77	74	76	64
90	78	72	60	64	65	73	75	78	77
64	69	63	71	70	76	71	60	70	54
64	76	70	60	75	80	69	63	57	73
63	66	63	66	66	73	61	83	83	68
70	65	68	61	76	59	53	60	59	56
64	72	79	69	81	71	57	68	64	70
78	74	70	72	68	62	57	65	62	60
80	74	71	49	60	64	69	68	67	68
65	70	59	77	70	70	62	66	62	70
74	71	65	55	54	67	59	70	64	53
64	53	63	63	64	65	56	53	55	61
58	64	47	66	65	56	68	70	75	58
60	87	77	72	54	61	65	66	76	65
60	61	58	71	64	72	71	59	68	63
66	76	53	60	72	63	56	41	59	63
51	52	57	65	63	71	77	67	57	59
58	66	56	62	76	75	62	72	63	65
62	55	60	68	67	72	63	60	65	69
66	66	68	63	60	51	51	56	61	57
59	55	62	69	67	60	61	50	56	55
53	62	58	58	56	65	55	55	52	49
62	60	61	63	62	56	58	60	63	61
68	70	52	65	68	53	57	50	68	46
56	50	65	53	54	52	53	58	56	61
55	55	52	52	58	67	55	59	62	56
65	66	62	47	51	65	49	48	52	50

Tablo 6.1'in devamı

52	59	58	62	61	59	50	54	69	56
52	43	53	53	42	47	62	63	55	53
61	55	54	57	69	53	60	60	51	47
51	61	52	44	58	61	54	49	63	59
51	55	56	52	61	67	52	57	70	67
63	53	42	51	53	58	59	49	50	47
57	44	53	49	48	47	60	49	48	44
60	63	55	47	41	44	62	62	51	51
48	41	55	49	56	53	48	47	46	48
62	60	46	49	60	52	51	51	54	55
60	51	47	44	55	54	53	53	51	47
59	49	44	65	57	47	40	41	58	62
55	58	60	53	49	51	56	53	44	47
56	51	53	50	47	67	70	54	49	51
53	48	46	48	55	58	51	50	52	55
44	61	56	47	37	40	46	42	50	59
62	62	65	46	51	52	45	51	56	60
61	53	52	50	53	46	50	52	43	45
47	47	47	46	43	43	48	57	46	48
45	42	57	45	49	48	36	48	40	50
43	48	36	46	51	52	52	55	57	54
44	49	45	35	50	57	49	47	49	51
48	44	57	49	47	43	44	47	47	53
48	50	50	44	47	46	45	44	48	55
53	37	39	35	40	46	55	45	39	44
42	46	43	42	42	45	44	55	47	44
39	39	46	43	33	37	44	42	46	54
52	60	47	43	51	50	41	38	42	59
41	44	55	46	52	44	32	40	48	45
43	43	37	31	49	46	38	47	39	41
42	41	45	39	46	43	44	40	42	37
44	44	49	44	43	51	47	45	41	51
53	39	44	35	50	45	47	41	51	59
42	48	47	42	48	48	37	43	39	48
42	46	44	54	38	40	49	48	39	39
35	34	41	44	54	45	41	39	36	42
39	39	41	33	41	44	39	40	44	40
39	41	46	36	44	45	39	40	46	34
43	47	39	42	36	46	44	45	38	36
37	43	48	48	43	32	37	42	44	45
43	44	52	46	37	37	39	41	34	40
40	46	42	40	36	48	38	37	34	50
48	54	48	43	47	32	33	41	39	46
44	40	49	44	44	51	42	40	28	33
43	41	37	42	49	44	43	37	44	40
41	46	35	38	46	41	38	44	36	45

Tablo 6.1'in devamı

37	30	46	31	34	37	35	39	41	42
40	42	36	35	31	38	33	30	36	49
42	42	37	26	27	42	43	41	36	38
32	37	37	38	40	43	40	51	34	40
42	41	48	45	33	35	31	39	34	36
43	34	34	35	32	42	40	40	47	41
39	31	46	44	46	36	34	47	29	40
40	32	32	45	37	38	46	44	38	37
39	39	38	36	34	38	35	40	41	40
38	37	41	45	39	34	32	41	39	38
42	33	34	32	36	35	43	39	36	37
37	38	29	36	37	42	39	37	32	29
38	26	38	42	35	35	46	49	32	34
21	31	36	30	34	43	37	30	34	37
36	39	42	41	39	38	45	32	37	38
45	40	28	34	28	43	42	34	39	37
40	43	44	43	33	45	29	42	28	34
38	35	32	27	41	37	36	33	31	29
44	40	36	35	35	42	41	33	27	28
25	45	36	33	28	33	37	45	32	41
35	31	32	34	24	35	42	40	35	34
43	34	32	40	44	44	30	33	40	42
43	32	26	34	38	31	36	44	36	39
29	35	32	34	38	37	36	30	29	33
38	39	33	31	35	41	35	30	32	34
40	45	32	26	25	38	35	36	38	33
37	39	38	39	34	40	39	37	31	48
32	37	32	40	39	39	38	38	34	34
31	23	36	33	39	40	28	30	37	40
36	32	42	39	34	30	21	30	26	34
29	43	34	30	42	32	31	32	32	33
32	33	28	30	41	35	33	35	31	40
36	31	28	25	18	22	32	43	41	28
27	28	38	29	35	36	39	36	27	30
34	44	34	29	34	33	28	34	28	33
37	34	38	37	28	36	38	35	37	39
31	37	24	27	30	25	25	31	38	32
24	26	33	38	31	37	35	35	38	43
31	25	36	35	29	30	42	31	36	31
45	38	32	26	28	38	45	37	38	37
32	31	41	30	30	37	37	31	35	28
32	35	32	28	26	24	35	32	31	30
26	24	31	34	26	28	33	34	31	35
28	42	43	36	31	35	33	38	31	29
37	27	37	34	38	33	34	37	35	38
25	29	41	27	26	21	30	33	30	36
45	32	33	28	30	37	37	35	29	28

Tablo 6.1'in devamı

26	29	33	39	31	35	32	30	24	25
35	36	33	35	38	37	32	34	35	28
26	28	31	37	31	32	27	27	37	33
33	30	33	30	28	29	43	39	33	25
25	38	35	37	28	30	31	29	31	34
31	37	27	39	32	30	38	32	35	31
28	28	31	28	28	33	28	35	26	28
29	40	42	37	39	41	29	33	35	22
32	28	30	36	33	30	38	28	29	36
37	45	39	27	29	36	35	32	27	29
35	45	45	39	33	33	27	35	30	33
34	33	29	30	27	39	32	32	40	36
29	28	28	34	31	36	30	28	27	36
34	39	29	25	40	41	34	34	35	25
29	34	38	30	31	24	34	35	36	26
25	32	35	30	39	37	32	28	37	33
34	27	27	29	32	36	35	39	36	33
27	34	31	31	29	27	30	36	30	31
34	32	38	28	28	25	30	26	37	35
34	31	37	36	37	36	40	36	33	28
25	25	40	35	25	27	29	31	28	25
35	35	29	30	28	42	25	34	25	32
29	34	31	40	36	28	27	29	36	30
35	31	31	32	28	33	29	26	32	32
39	33	31	31	27	25	36	30	30	28
31	27	28	31	34	39	32	26	32	38
36	34	36	38	33	31	27	31	31	27
24	28	32	30	26	25	32	34	33	32
34	30	28	35	39	35	23	30	24	26
32	28	25	26	32	30	29	33	36	33
27	30	33	19	27	28	33	32	26	29
27	29	29	26	26	27	27	32	28	34
33	26	40	31	34	26	24	29	30	27
20	34	34	31	28	33	32	30	24	23
27	23	30	31	30	21	24	29	28	25
26	27	34	25	30	29	23	21	22	30
32	29	25	36	31	33	29	26	25	34
26	24	26	29	33	33	33	29	28	30
22	25	30	40	33	30	25	27	30	26
28	31	26	29	25	25	36	32	26	33
31	30	26	29	29	34	35	25	22	19
24	27	28	29	33	27	21	27	26	26
37	32	23	33	27	26	30	28	26	27
BANK	2	5120	512	CONST	0.0	1.6	0.0	0.0	
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tablo 6.1'in devamı

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18045	47734	78633	93896	93559	91173	89249	87205	85289	83648	
82512	81240	79475	77649	75946	74711	72833	71826	71215	70378	
69062	68284	67559	66306	65262	63745	62801	62228	60859	60365	
59850	59619	59048	58151	58025	57471	57352	56704	56228	55847	
55687	54996	54330	53859	53763	53454	52941	52635	52066	51610	
51731	51629	51370	50987	50690	50320	49836	49630	49575	48804	
48750	48092	47546	47294	46801	46090	45924	45696	45492	45441	
45287	45027	44999	44851	45034	44741	44677	44378	44404	44215	
43938	43809	43652	43641	43233	43185	43282	42928	42675	42566	

XRD çekiminden elde edilen bu verilerin yanında kullanılması gereken diğer değerler ise aletsel verilerdir. Aletsel veriler çekim yapılan X-ışınları difraktometresine göre değişim gösteren, bir yerde onu tanımlayan parametrelerin bulunduğu bilgilerdir. Yapılacak her Rietveld çözümü için aletsel parametreler büyük önem arz etmektedir. Çünkü maddeye ait bilgiler yanında aletsel parametrelerdeki en küçük bir sapma bile analizin hatalı yapılmasına yol açmaktadır. Bu nedenle yapılan her çekime özel olarak üretilen içinde çekim tarihinden ortam sıcaklığına ve zamana kadar bir çok bilgiyi barındıran aletsel parametrelerin titizlikle kaydının tutulması ve çekim yapılan maddenin çekim bilgilerinin yanında saklanması gerekmektedir.

Tablo 6.2. Nikel örneğine ait aletsel parametreler.

```
123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
INS BANK 2
INS DTYPE STND
INS HTYPE PNCR
INS 1 ICONS 1.909000 0.000000 -7.3 0
INS 11 HEAD DUMMY INCIDENT SPECTRUM FOR DIFFRACTOMETER
D1A
INS 11 ITYP 0 0.0000 180.0000 1
INS 1PRCF1 1 6 0.01
INS 1PRCF11 0.354031E+03 -0.760404E+03 0.651592E+03 0.000000E+00
INS 1PRCF12 0.000000E+00 0.000000E+00
INS 1PRCF2 2 6 0.01
INS 1PRCF21 0.354031E+03 -0.760404E+03 0.651592E+03 0.000000E+00
INS 1PRCF22 0.000000E+00 0.000000E+00
```

Tablo 6.2'nin devamı

```
INS 2 ICONS 2.980000 0.000000 -20.14 0
INS 2I HEAD DUMMY INCIDENT SPECTRUM FOR DIFFRACTOMETER
D1A
INS 2I ITYP 0 0.0000 180.0000 2
INS 2PRCF1 1 6 0.01
INS 2PRCF11 0.354031E+03 -0.760404E+03 0.651592E+03 0.000000E+00
INS 2PRCF12 0.000000E+00 0.000000E+00
INS 2PRCF2 2 7 0.01
INS 2PRCF21 0.354031E+03 -0.760404E+03 0.651592E+03 0.000000E+00
INS 2PRCF22 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
```

Bu parametreler programa tanıtıldıktan sonra hesaplama aşamasında GSAS tarafından (.EXP) uzantılı bir dosya oluşturulmaktadır. Bu dosya içeriğinde çalışmanın ilk ne zaman başladığından üzerindeki değişikliklerin ne zaman yapıldığına ve programa hangi veri değerlerinin girildiğine kadar bir nevi günlük gibi bilgiler barındırmaktadır. Söz konusu çalışma için oluşturulan (.EXP) deneysel dosyasının içeriği aşağıdaki gibidir.

Tablo 6.3. GSAS tarafından oluşturulan deneysel veri dosyası

```
VERSION 6 Mon Dec 05 14:18:54 2005
DESCR NIKEL DENEME MURAT
HSTRY 1 EXPEDT Win32 Jan 07 18:39:34 2006 P PH
HSTRY 2 POWPREF Win32 Jan 07 18:39:42 2006
HSTRY 3 EXPEDT Win32 Feb 12 23:16:50 2006 File cleanup only
HSTRY 4 EXPEDT Win32 Mar 15 08:38:49 2006 File cleanup only
HSTRY 5 POWPREF Win32 May 26 14:03:37 2006
HSTRY 6 EXPEDT Win32 May 26 14:08:57 2006 P P LA L
DSGL CDAT1 DRAD ARAD NOFO
GNLS CDAT1 MXCY 3
EXPR HTYP1 PNT PNT
EXPR NHST 2
EXPR NPHAS 3 0 0 0 0 0 0 0 0
CRS1 PNAM NIKEL FAZ F
CRS1 NATOM 0
```

Tablo 6.3'ün devamı

CRS1 ABC 1.540000 1.540000 1.540000 N 0
CRS1 ANGLES 90.0000 90.0000 90.0000
CRS1 CELVOL 3.652
CRS1 MXDSTR 1.0
CRS1 SG SYM F m 3 m
CRS1 SPAXIS 0 0 1
CRS1 SPNFLP 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
HAP1 1 ZONE 0 0 0 0
HAP1 1EXTPOW 0.00000E+00 N 0
HAP1 1NAXIS 1
HAP1 1PHSFR 1.0000 N 0
HAP1 1PRCF 1 12 0.01000
HAP1 1PRCF 1 0.000000E+00 0.142760E+00 0.557661E-01 0.344498E-02
HAP1 1PRCF 2 0.000000E+00 0.977951E+02 0.000000E+00 0.000000E+00
HAP1 1PRCF 3 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
HAP1 1PREFO1 1.00000 1.00000 0.00000 0.00000 1.00000 NN 0
HAP1 1RADDAM 0.00000E+00 N 0 0.00
HAP1 2 ZONE 0 0 0 0
HAP1 2EXTPOW 0.00000E+00 N 0
HAP1 2NAXIS 1
HAP1 2PHSFR 1.0000 N 0
HAP1 2PRCF 1 8 0.01000
HAP1 2PRCF 1 0.000000E+00 0.137360E+00 0.557661E-01 0.137232E-02
HAP1 2PRCF 2 0.000000E+00 0.487643E+02 0.000000E+00 0.000000E+00
HAP1 2PREFO1 1.00000 1.00000 0.00000 0.00000 1.00000 NN 0
HAP1 2RADDAM 0.00000E+00 N 0 0.00
HST 1 HFIL C:\gsas/example/nickel.raw
HST 1 HNAM NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/
8/1984
HST 1 IFIL C:\gsas/example/inst_tof.prm
HST 1 BANK 2

Tablo 6.3'ün devamı

HST 1IECOF3 0.102681E+02 0.430473E+01 0.668140E+00 0.000000E+00
 HST 1IECOR1 1.000-0.913-0.523-0.965 0.911-0.892 0.980-0.992 0.921-0.767
 HST 1IECOR2 0.643 0.000 1.000 0.706 0.910-0.861 0.829-0.877 0.941-0.922
 HST 1IECOR3 0.779-0.649 0.000 1.000 0.650-0.766 0.755-0.538 0.545-0.794
 HST 1IECOR4 0.876-0.859 0.000 1.000-0.961 0.959-0.984 0.969-0.973 0.872
 HST 1IECOR5-0.767 0.000 1.000-0.984 0.933-0.903 0.982-0.946 0.876 0.000
 HST 1IECOR6 1.000-0.921 0.880-0.977 0.948-0.876 0.000 1.000-0.971 0.931
 HST 1IECOR7-0.819 0.718 0.000 1.000-0.925 0.759-0.625 0.000 1.000-0.942
 HST 1IECOR8 0.853 0.000 1.000-0.977 0.000 1.000 0.000 0.000
 HST 1MNREF 0 1.0000
 HST 1OMEGA 0.0000
 HST 1PHI 0.0000
 HST 1PRCF1 1 12 0.01000 0NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
 HST 1PRCF11 0.000000E+00 0.142760E+00 0.557661E-01 0.344498E-02
 HST 1PRCF12 0.000000E+00 0.977951E+02 0.000000E+00 0.000000E+00
 HST 1PRCF13 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 HST 2 HFIL C:\gsas/example/nickel.raw
 HST 2 HNAM NICKEL POWDER STANDARD, ROOM TEMP 22:32:50 9/
 8/1984
 HST 2 IFIL C:\gsas/example/inst_tof.prm
 HST 2 BANK 3
 HST 2 CHANS 100000 2 0 130993664 5120
 HST 2 EPHAS 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 Y
 HST 2 ICONR 5829.29 -4.41 0.66 0
 HST 2 ICONS 5829.29 -4.41 0.66 0
 HST 2 MAXRF 0
 HST 2 NEXC 2
 HST 2 NPHAS 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 HST 2 NREF 0 1.5000
 HST 2 TRNGE***** 0.00000
 HST 2 WREXP -1.#IND

Tablo 6.3'ün devamı

HST 2ABSCOR 0.000000E+00 0.000000E+00 N 0
HST 2BAKGD 4 4 Y 0 Y
HST 2BAKGD1 0.100000E+01
HST 2BNKPAR 1.0000 148.29 45.50 .01905 .3048 16 33
HST 2BNKTC1 5756.15 5759.37 5763.32 5766.84 5770.59 5775.21 5779.06
5783.73
HST 2BNKTC2 5787.72 5792.11 5796.54 5801.05 5805.55 5810.08 5814.99
5819.54
HST 2CHI 90.0000
HST 2DETAZM 0.0000
HST 2EXC 1 0.000 8.735
HST 2EXC 2 8.190 1000.000
HST 2HSCALE 1.000000E+00 Y 0
HST 2I HEAD VANADIUM ROD FOR CALIBRATION 17:23: 9 8/
7/1984
HST 2I ITYP 4 1.0000 8.1904 74791
HST 2ICOFF1 0.207324E+04 0.127894E+08 0.236261E+02 0.137440E+04
HST 2ICOFF2 0.139185E+04 -0.185647E+04 0.857325E+03 -0.106585E+03
HST 2ICOFF3 0.190350E+03 -0.442901E+03 0.377538E+03 -0.158456E+03
HST 2IECOF1 0.447416E+02 0.503168E+06 0.107162E+00 0.116643E+03
HST 2IECOF2 0.154789E+03 0.140744E+03 0.837396E+02 0.446230E+02
HST 2IECOF3 0.387125E+02 0.423752E+02 0.300650E+02 0.136218E+02
HST 2IECOR1 1.000 0.889 0.173-0.990 0.972-0.972 0.987-0.995 0.982-0.965
HST 2IECOR2 0.948-0.920 1.000 0.363-0.920 0.939-0.952 0.948-0.901 0.900
HST 2IECOR3-0.945 0.977-0.954 1.000-0.127 0.094-0.139 0.212-0.217 0.050
HST 2IECOR4-0.107 0.204-0.483 1.000-0.993 0.993-0.994 0.989-0.994 0.990
HST 2IECOR5-0.974 0.919 1.000-0.998 0.990-0.967 0.993-0.997 0.988-0.906
HST 2IECOR6 1.000-0.993 0.972-0.988 0.998-0.992 0.924 1.000-0.986 0.985
HST 2IECOR7-0.987 0.985-0.948 1.000-0.972 0.966-0.950 0.940 1.000-0.985
HST 2IECOR8 0.968-0.886 1.000-0.986 0.915 1.000-0.933 1.000
HST 2MNREF 0 1.5000

Tablo 6.3'ün devamı

```
HST 2OMEGA 0.0000
HST 2PHI 0.0000
HST 2PRCF1 1 8 0.01000 0NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
HST 2PRCF11 0.000000E+00 0.137360E+00 0.557661E-01 0.137232E-02
HST 2PRCF12 0.000000E+00 0.487643E+02 0.000000E+00 0.000000E+00
HST 2PRCF2 2 15 0.01000 0NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
HST 2PRCF21 .300000E+00 .000000E+00 .138657E+02 .243956E+03
HST 2PRCF22 .000000E+00 .683072E+02 .000000E+00 .000000E+00
HST 2PRCF23 .659558E+01 .000000E+00 .000000E+00 .000000E+00
HST 2PRCF24 -.600454E+01 -.644431E+00 .225138E+01
HST 2PRCF3 3 9 0.01000 0NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
HST 2PRCF31 0.137360E+00 0.557661E-01 0.137232E-02 0.000000E+00
HST 2PRCF32 0.487643E+02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
HST 2PRCF33 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
HST 2PRCF4 4 6 0.01000 0NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN
HST 2PRCF41 0.137360E+00 0.557661E-01 0.137232E-02 0.487643E+02
HST 2PRCF42 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
ZZZZZZZZZZZZ Last EXP file record
HSTRY 7 EXPEDT Win32 Nov 12 18:04:20 2006 File cleanup only
```

Yukarıda içerikleri verilen veriler kullanıldıktan sonra alınan sonuçlar sırası ile **Şekil 4.24**, **Şekil 4.30**, **Şekil 4.40**, **Şekil 4.42** ve **Şekil 4.44** de belirtilmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Rietveld Programları

Kristal geometrik sistemlerin, deneysel X-ışını toz difraksiyonundaki TOF (Time of flight) nötron verilerinden faydalanarak yapılacak çözümlenmeler için gerek Windows gerekse Linux sistemleri ile çalışacak GSAS programı kullanılarak bir veri analizi yapılmıştır. Veri analizinin nasıl yapılacağı, dosyaların içerikleri ve son aşama olan grafikleme yöntemi önceki bölümlerde sırası ile verilmiştir.

7.2 Diğer Programların Denenmesi

Veri analizleri yapılması için en zor program olan GSAS programı özellikle seçilmiştir. Gerek MS-Dos tabanlı olması ve gerekse bir çok verinin elle girilmesini istemesi, geriye dönüş aşamalarının zor olması sebebi ile son derece dikkat isteyen bir süreçtir. Bunun yanında daha kullanıcı dostu arayüze ve kullanımı daha basit olan programlar vardır. Ancak her programın kendine göre avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. GSAS ham verilerin okutulmasında en çok kolaylık sağlayan programdır. İşlemlere ulaşmanın zorluğu yanında veri analizinin güvenilirliği açısından ve program algoritmasının tutarlılığı en üst seviyededir. Bunun yanında Rietica, Rietquan, FullProf, MAUD gibi programlarda aynı sürecin farklı aşamalarda tekrarlanmasında yarar vardır. Ancak aletsel parametreler ve ham verilerin adı anılan programlarda işlenilebilmesi için bir çevrim işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Bunun için yazılmış bir çok (converter) program olsa da veri satırlarındaki en küçük bir kayma bütün analizin baştan aşağı yanlış neticelendirilmesine sebep vermektedir.

7.3 GSAS Program Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Rietveld GSAS programında Nikel bileşiği analiz edilerek, programın çalıştırılması bu çalışmada denenmiştir. GSAS programının yukarıda da anlatıldığı gibi içerik olarak çok fazla parametreye ihtiyaç duyması çalışmanın zorluğu açısından önemlidir. Fakat, bu programın, bu tür çalışma yapacak kişilere verilerin doğrulanması açısından büyük kolaylıklar sağladığı dşnlektedir. Nikel'e ait ham ve işlenmiş veriler ile hesaplanan-gözlenen verileri ve hesaplama yöntemleri daha önceki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir. Şekil 44'de ortaya çıkan doğrulamadan programın başarılı Şekilde çalıştırıldığı ve yapılan hesaplamannın doğruluğu gözlenmektedir.

Daha sonraki çalışmalarda, gerek GSAS, gerekse diğer programlar da kullanılarak tek kristallerde kolaylıkla elde edilebilen molekül modellemesinin yapılmasına çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction" *Addlison-Wesley Pub. Co. Inc.*, Indiana, USA, (1978).
- [2] Rietveld, H. M., *Acta Cryst.* (1967), 22, 151.
- [3] Rietveld, H. M. J., *Appl. Cryst.* (1969), 2, 65.
- [4] Larson C., Von Dreele R., "GSAS", *Los Alamos National Laboratory Report*, Los Alamos, California, USA (2004).1, 60.
- [5] Chateigner D., "Combined Analysis: structure-texture-microstructure-phase-stress-reflectivity determination by x-ray and neutron scattering" Caen, FRANCE (2004), 8, 50.
- [6] Marinoni N., Pavese A., Voltolini M., Merlini M., "Long-term leaching test in concretes: An X-ray powder diffraction study" *Cement and Concrete Composites*, ITALY (2007)
- [8] De la Torre A., De Vera R., Cuberos A., "Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis", *Cement and Concrete Research*, Malaga, İSPANYA (2008).
- [9] Weirich, Th. E., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H. and Fuess, H., "Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂", *Ultramicroscopy*, (2000) **81**, 263.
- [10] Güler H. "Synthesis and Characterization of Some Conducting Oxides and Sulfides", (Bazı İletken Oksit ve Kükürtlü Bileşiklerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu), *ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, (1996).
- [11] Güler H. "Synthesis of Some Sulfides and Oxides Through Solid-State Reactions and Structural Properties", (Bazı Sülfür ve Oksit Bileşiklerinin Katı-Hal Reaksiyonları İle Sentezi ve Yapısal Özellikleri), *ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, (1990).
- [12] Kim, Y.I., Jung J. K. and Ryu K.S., "Structural study of nano BaTiO₃ powder by Rietveld refinement", *Materials Research Bulletin*, (2004) **39**, 1045.
- [13] Yardan A., "Kristal parametrelerinin, pascal programlama tekniğiyle teorik olarak hesaplanması", *BAU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi* (2004)
- [14] Tyagi, A. K. and Köhler, J., "Preparation and Rietveld refinement of the structure of β -Li₃AlF₆", *Materials Research Bulletin*, (1997) **32**, 1683.

- [15] Wu, L. Zhan, W. and Chen, X. , "Rietveld X-ray spectrum analysis for $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{2-x}Si_x$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, (1997) **255**, 236.
- [16] Okazaki, M., Taira, M. and Takahashi, J., "Rietveld analysis and Fourier maps of hydroxyapatite", *Biomaterials*, (1997) **18**, 795.
- [17] Yang, P., Fun, H.K., Rahman, I. A. and Saleh, M. I., "Two phase refinements of the structures of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 made from rice husk by Rietveld analysis", *Ceramics International*, (1995) **21**, 137.
- [18] Joubert, O., Jouanneaux, A. and Ganne, M., "Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by Rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data (α - $Bi_4V_2O_{11}$)" *Materials Research Bulletin*, (1994) **29**, 175.
- [19] Luo, S., Noguchi, Y., Miyayama, M. and Kudo, T., "Rietveld analysis and dielectric properties of Bi_2WO_6 - $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric system", *Materials Research Bulletin*, (2001) **36**, 531.
- [20] Zouari, N., Mhiri, T., Daoud, A., Gravereau, P. and Lebraud, E., "Crystal structure and Rietveld refinement using X-ray powder diffraction data of two potassium and ammonium-samarium condensed phosphates: $KSmHP_3O_{10}$ and $NH_4SmHP_3O_{10}$ ", *International Journal of Inorganic Materials*, (2000) **2**, 379.
- [21] Teneze, N., Mercurio, D., Trolliard, G. and Frit, B., "Cation-deficient perovskite-related compounds $(Ba,La)_nTi_{n-1}O_{3n}$ (n = 4, 5, and 6): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data", *Materials Research Bulletin* (2000) **35**, 1603.
- [22] Young, Mackie and Von Dreele, "Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns", *Journal of Applied Crystallography*, 10, 262-269, 1977.
- [23] Pawley, G. S., G. A. MacKenzie, et al. Neutron powder diffraction and constrained refinement. The structures of p-dibromo- and p-diiodotetrafluoro benzene, 1977, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **A33**, 142-5.
- [24] Young, R. A., P. E. Mackie, et al. , Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns . *J. Appl. Crystallogr.* 1977, 10, 262-9
- [25], A. Le Bail, H. Duroy & J.L. Fourquet, *Ab-initio* structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447-452