

149896

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

KRİSTAL PARAMETRELERİNİN, PASCAL PROGRAMLAMA  
TEKNİĞİYLE TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alper YARDAN

149896

Bahkesir, Temmuz - 2004

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

KRİSTAL PARAMETRELERİNİN, PASCAL PROGRAMLAMA  
TEKNİĞİYLE TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alper YARDAN

Tez Danışmanı: Yrd. Doç Dr. Halil GÜLER

Sınav Tarihi: 13.07.2004

Jüri üyeleri: Yrd. Doç Dr. Halil GÜLER (Danışman)

Yrd. Doç Dr. İmdat KADAN

Yrd. Doç Dr. Hakan KÖÇKAR

Balıkesir, Temmuz - 2004

## ÖZET

### KRİSTAL PARAMETRELERİNİN, PASCAL PROGRAMLAMA TEKNİĞİYLE TEORİK OLARAK HESAPLANMASI

Alper YARDAN

Bahkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

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

Bahkesir, 2004

Bu çalışmada, çeşitli kimyasal yöntemlerle sentezlenen kristal yapılu bileşiklerin yapı parametreleri, X-ışını toz difraksiyon verileri temel alınarak teorik bir yöntemle hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Pascal programlama diliyle yazılan yeni programlarla hazır Rietveld Rietica paket programı kullanılmıştır.

Katı-hal kimyası pratiğinde, bileşiklerin X-ışını toz difraksiyonu alınmakta ve bu difraksiyon verileri literatür bilgi tabanıyla karşılaştırılmaktadır. Karşılaştırma sonunda yeni bir faz ya da bileşik oluştuğuna karar verildikten sonra, difraksiyon verileri kullanılarak yeni faz ya da bileşiklerin hangi geometrik sistemde kristallendiği aydınlatılır. Yeni faz ya da türünlerin tek kristalleri büyütülebilirse tek kristal teknikleriyle yapı kolayca çözümlenir. Ancak tek kristal elde edilemediği hallerde kristal yapının toz örnekler üzerinden aydınlatılması zorunluluğu vardır. Günümüz teknolojik koşullarında toz difraksiyon verilerini temel alarak yapı tayininde matematiksel ve istatistiksel bazı teorik programlar kullanılmaktadır. En yaygın uygulama Rietveld yöntemidir.

Teorik çerçeveli bu tez çalışmasında, Pascal programlama dili kullanılarak çeşitli kristal geometrisi sistemleri için hem deneysel "d" değerleriyle uyuşan hem de olası bütün Miller düzlemlerini hesaplayabilen programlar yazılmıştır. Programların bir özelliği hem hesaplamalarda genel kabul gören istatistiksel hata paylarını gözetmesi hem de kaynak kodunun açık olması nedeniyle indeksleme hata limit değerlerinin değiştirilebilir olmasıdır. Böylece hesaplanan (hkl), Miller düzlemlerinin hangi hata aralığını kapsadığı kolaylıkla görülebilmektedir.

Yazılan Pascal programları Bakır,  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{MoBP}_3\text{O}_{12}$  ve  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{S}_{6-y}$  maddelerinin XRD verilerine çeşitli hata aralıklarında uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise son yıllarda geliştirilen ve kullanımı oldukça kolay olan Rietica Programı  $\text{CaF}_2$  bileşiğine ait deneysel X-ışını toz difraksiyon verileriyle çalıştırılmış ve ayrıntılı kristal birim hücre parametreleri saptanmıştır.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** X-ışını toz difraksiyonu, Rietveld analizi, kristal yapı çözümlenme, Pascal programlama, Rietica Rietveld programı.

## ABSTRACT

### THEORETICAL CALCULATIONS OF THE CRYSTAL STRUCTURE PARAMETERS BY USING PASCAL PROGRAMMING TECHNIQUES

Alper YARDAN

Bahkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

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

Bahkesir, Turkey, 2004

In this study, crystal structure parameters of compounds synthesized by various chemical techniques were theoretically estimated from XRD data by using the Rietveld Rietica program and some new programs based on Pascal Programming Language.

In practice for solid-state chemistry, X-ray powder diffraction data of solid compounds with powder form are collected by XRD measurements on solid samples and they are compared to the literature database. On comparing, if it is decided that a new phase or compound has been occurred, it is necessary to solve their crystal geometry systems utilizing XRD data. In case of obtaining growth single crystals of new phases or products, the structure is solved easily by single crystal techniques. But otherwise, there is an obligation to solve crystal structure through powder samples. On current technological conditions, the structure determination from powder XRD data is carried out by theoretical techniques or programs based on mathematics and statistics.

In framework of this theoretical thesis working, by using Pascal Programming Language, some new computer programs, which are both consistent to experimental "d" values and able to calculate all probable (hkl) Miller planes, were created for a variety of crystal geometry systems. One property of the programs is to taking account into statistical errors reasonable for calculations. As an extra advantage belongs to the programs, due to being open of source code, it is possible to change indexing error limit values and it can be easily seen that which are error ranges of the calculated (hkl) Miller planes.

The Pascal programs were applied for XRD data of metallic copper,  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{MoBP}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{S}_{6-y}$  substances in various statistical error ranges. In this work, the RIETICA packet program, which was developed in recent years and user-friendly, was runned in case of  $\text{CaF}_2$  compound using experimental X-ray powder diffraction data and it was shown how the detailed crystal unit cell parameters are gained from this program's outputs.

**KEY WORDS:** X-ray powder diffraction, Rietveld Analysis, Solving crystal structure, Pascal Programming Language, RIETICA Rietveld Program.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORD	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ : X IŞINLARI VE DİFRAKSİYON İLE İLGİLİ TEMEL İLKELER	1
1.1 Işıma	1
1.2 Soğurma	6
1.3 Difraksiyon, Bragg Kanunu	11
1.4 X-Işınlarda Işıma, Soğurma ve Floresan Olayı	13
1.5 Kristal Geometrisi	14
1.5.1 Eksenler	15
1.5.2 Uzay Kafesleri	17
1.5.3 Birim Hücreler	19
1.5.4 İndisler	20
1.6 Toz Difraksiyon Yöntemi	23
1.6.1 Difraktometreler	23
1.7 Kristal Simetrisi	25
1.7.1 Döndürme, Yansıtma, Evirtme, Döndürerek Evirtme Simetri işlemleri	25
1.7.1.1 Dönme Simetrisi	25
1.7.1.2 Yansıtma	26
1.7.1.3 Simetri Merkezi, Evirtme	27
1.7.1.4 Döndürerek Evirtme	27
1.8 Vida Eksenleri ve Kayma Düzlemi Simetrisi	28
1.9 Uzay Grupları	31
2. DİFRAKSİYON DEMETLERİNİN ŞİDDETLERİ	36
2.1 Genel Kurallar	36
2.2 Bir Elektron Tarafından Saçılma	38

2.3	Bir Atom Tarafından Saçılma	42
2.4	Bir Birim Hücre Tarafından Saçılma	46
2.5	Bazı Faydalı Bağıntılar	55
2.6	Yapı Faktörü Hesapları	55
2.7	Toz Metoduna Uygulama	62
2.8	Multiplisite Faktörü	63
2.9	Lorentz Faktörü	64
2.10	Soğurma Faktörü	69
2.11	Sıcaklık Faktörü	71
2.12	Toz Desen Çizgilerinin Şiddetleri	73
2.13	Şiddet Hesaplarına ait Örnekler	74
2.13.1	Tablo 2.3 İle İlgili Açıklamalar	76
2.13.2	Tablo 2.4 ile İlgili Açıklamalar	78
2.14	X-Işını Şiddetinin Ölçülmesi	79
3.	RIETVELD METOT	80
3.1	Çalışmanın Amacı	81
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	82
5.	BULGULAR	83
5.1	Pascal Programlarında Kullanılan X-ışını Toz Difraksiyon Desenleri ve Tabloları	83
5.2	Rietica Programında Kullanılan Veriler	88
5.2.1	CaF <sub>2</sub> Bileşiği için Rietveld Verileri	88
5.2.2	CaF <sub>2</sub> Bileşiğine ait X-ışını Toz Difraksiyon Verileri	89
6.	SONUÇ VE TARTIŞMA	99
6.1	İndeksleme programları	99
6.1.1	Kübik Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı	99
6.1.2	Kübik Sistem İçin İndeksleme Programı	100
6.1.3	Tetragonal Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı	102
6.1.4	Tetragonal Sistem İçin İndeksleme Programı	103
6.1.5	Hekzagonal Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı	105
6.1.6	Hekzagonal Sistem İçin İndeksleme Programı	106
6.1.7	Ortorombik Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı	108
6.1.8	Ortorombik Sistem İçin İndeksleme Programı	109
6.2	Olası (hkl) Miller düzlemlerinin Bulunması	111
6.2.1	Kübik Sistem İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	111
6.2.2	Tetrahedral Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	113

6.2.3	Rombohedral Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	114
6.2.4	Ortorombik Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	116
6.2.5	Hekzagonal Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	117
6.2.6	Monoklinik Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım	118
6.3	"d" Değerlerini İki Tetaya Çevirme Programı	121
6.4	İndeksleme Programlarının Örneklerde Denenmesi	122
6.4.1	Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Bileşiğinin XRD Verilerinin Pascal Programı ile Çözümü	123
6.4.2	Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Bileşiğinin XRD Verilerinin (4/10000) Hata Payı ile Hesaplanması	124
6.4.3	Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Bileşiğinin XRD Verilerinin (15/10000) Hata Payı ile Hesaplanması	125
6.4.4	MoBP <sub>3</sub> O <sub>12</sub> bileşiğinin XRD Verilerinin Pascal Programı ile Çözümü	127
6.4.5	MoBP <sub>3</sub> O <sub>12</sub> bileşiğinin XRD Verilerinin (8/10000) Hata Payı ile Hesaplanması	128
6.4.6	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> S <sub>6-y</sub> Bileşiğinin XRD Verilerinin Pascal Programlama ile Çözümü	129
6.4.7	Bakırın XRD Verilerinin Pascal Programlama ile Çözümü	132
6.5	Rietveld Rietica Program Sonuçlarının Değerlendirilmesi	132
	KAYNAKLAR	134

## 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	X-Işınları çizgilerinin spektrumu	3
Şekil 1.2	X-Işınlarının oluşumu	4
Şekil 1.3	Bazı belirgin X-ışınları çizgileri için Moseley Kanunu.	6
Şekil 1.4	Bir atomdan X-ışınlarının saçılması	7
Şekil 1.5	Uranyum ve bakır ( kesikli çizgi) için soğurma kenarlarını gösteren soğurma eğrileri .	9
Şekil 1.6	Şekil 1.1 içinde gösterilen demetin spektrumunun bir $\beta$ filtresinden geçtikten sonraki durumu.	10
Şekil 1.7	Bragg Kanunu	11
Şekil 1.8	Kristal eksenleri.	15
Şekil 1.9	Hekzagonal eksenler	17
Şekil 1.10	Uzay kafesi	18
Şekil 1.11	Bir düzlemin kesişme noktaları.	21
Şekil 1.12	Bir doğrultunun indisleri	22
Şekil 1.13	Bir X-ışınları difraktometresi	24
Şekil 1.14	Difraktometrenin şematik gösterimi	25
Şekil 1.15	Kristal yüzeyleri simetrisi	26
Şekil 1.16	Altı katlı vida simetri eksenleri	29
Şekil 1.17	Öteleme ile birlikte yansımayı kapsayan bir kayma düzlemi simetrisi	29
Şekil 1.18	“International Tables for X-ray Crystallography” kitabından alınmış sayfaların kısımları.	34
Şekil 2.1	(a) Taban merkezli (b) Cisim merkezli ortorombik birim hücreler	37
Şekil 2.2	Taban ve Cisim merkezli ortorombik latislerin (001) düzlemlerinden meydana gelen difraksiyon.	37
Şekil 2.3	X-ışınlarının bir tek elektron tarafından koherent olarak saçılışı	40
Şekil 2.4	Foton ve elektronun esnek çarpışması.	40
Şekil 2.5	Bir atomun X-ışınlarını saçması.	44
Şekil 2.6	Bakırın atomik saçma faktörü	44
Şekil 2.7	X-ışınlarının madde içinden geçmesi halinde olan olaylar.	45
Şekil 2.8	Atom konumunun difraksiyon ışınlarının fazları farkına etkisi	47
Şekil 2.9	Şekil 2.8’in üç boyutlu analog gösterimi	49
Şekil 2.10	Fazları ve genlikleri farklı dalgaların toplanması	50
Şekil 2.11	Dalgaların vektörel olarak toplanması	50
Şekil 2.12	Kompleks düzlemde bir dalga vektörü	50
Şekil 2.13	Bragg açısı etrafında dönen kristalin	

	oluşturduğu difraksiyon.	64
şekil 2.14	Kristalin rotasyonu esnasında sabit bir doğrultudaki saçılma.	65
şekil 2.15	Yansıyan ışınların özel bir konisi için düzlem normallerinin dağılımı.	67
şekil 2.16	Difraksiyon ışınları konisinin Debye- Scherrer filmi ile keşişmesi.	68
şekil 2.17	Lorentz – Polarizasyon faktörü.	69
şekil 2.18	Debye – Scherrer numunelerinde soğurma	70
şekil 5.1	$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ bileşişinin X-Işını toz difraksiyonu deseni.	83
şekil 5.2	$\text{MoBP}_3\text{O}_{12}$ bileşişinin X-ışını toz difraksiyonu deseni.	85
şekil 5.3	$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{S}_{6-y}$ bileşişinin X-ışını toz difraksiyonu deseni.	86
şekil 5.4	$\text{CaF}_2$ bileşişinin Rietica programından alınan sonuç verileri	98

## TABLO LİSTESİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa
Tablo 1.1	Yedi Kristal Sistemi	16
Tablo 1.2	Uzay Kafesleri	17
Tablo 1.3	“International Tables for X-ray Crystallography” kitabından alınmış, ortorombik sistemle ilgili uzay grubu bilgileri	35
Tablo 2.1	Bravais latisleri için mevcut olan ve olmayan yansımalar.	58
Tablo 2.2	(hkl) değerleri için mümkün olan bağıl şiddetler.	62
Tablo 2.3	Bakır için bağıl şiddet hesabının gösterimi	75
Tablo 2.4	ZnS için bağıl şiddet hesabı	78
Tablo 5.1	Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri	83
Tablo 5.2	MoBP <sub>3</sub> O <sub>12</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri	85
Tablo 5.3	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> S <sub>6-y</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri	86
Tablo 5.4	Bakır metalinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri	87
Tablo 5.5	CaF <sub>2</sub> bileşiği için Rietveld verileri	88
Tablo 5.6	CaF <sub>2</sub> bileşiğine ait X-ışını toz difraksiyon verilerinin teta ve şiddet değerleri	89
Tablo 5.7	CaF <sub>2</sub> bileşiğinin Rietica programı ile yapılan analizinin sonuç verileri	94
Tablo 6.1	Na <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Bileşiğinin deneysel verileri	123
Tablo 6.2	MoBP <sub>3</sub> O <sub>12</sub> bileşiğinin XRD verileri	127
Tablo 6.3	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> S <sub>6-y</sub> bileşiğinin XRD verileri	129

## **ÖNSÖZ**

Hem kimyager hem de eğitimci olarak bilginin değerlerini sürekli görmek, bu çalışmada bana önemli derecede güç verdi. Buna rağmen bu teorik çalışmada bazen umutsuzluğa kapıldım. Bunda "kullanıcı dostu" olmayan bilgisayar programlarının payı büyüktü. Her şeye rağmen kimya denizinde bir kaç kulaç atmak güzeldi.

Bu çalışmanın her aşamasında, bana yol gösteren ve benden desteğini esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Pascal program yazımında yardım eden Özkan SERPER'e teşekkür ederim.

Programlama konusundaki bilgilerini benimle paylaştığı ve tezdeki düzeltmelerde bana yardımcı olduğu için arkadaşım Gürcan GÜZEL ve Şengül SARI KAYA'ya teşekkür ederim.

Tez yazımında ve şekil çizimindeki ustalığıyla işlerimi kolaylaştıran Bilgin ÖNAÇAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca bana her konuda manevi destek veren eşim Selma'ya, kızım Yağmur Zülal'e ve tüm aileme minnettarım.

**Bahkesir, 2004**

**Alper YARDAN**

## 1. GİRİŞ: X IŞINLARI VE DİFRAKSİYON İLE İLGİLİ TEMEL İLKELER

X-ışınları maddelerin analiz edilmesini, tanımlanmasını ve karakterize edilmesini sağlayan en güçlü yöntemlerden biridir. X-ışınları ile donatılan laboratuvarların sayısı son yıllarda sürekli olarak artmıştır. X-ışını cihazlarının niteliği ve etkinliği sürekli olarak geliştirilmekte ve bu gelişmeyle ilgili sürekli yeni bilgiler ortaya çıkmaktadır. Bu konudaki kaynakların önemli bir kısmının İngilizce kaynaklı kitap ve literatür bilgisi olması ve Türkçe kaynakların yetersizliği sebebiyle bu tezin teorik kısmında, X-ışınlarının bazı temel özellikleri, X-ışınları yayını ve difraksiyonu ile yapısal analiz uygulamalarının temel ilkeleri hakkında bilgiler verilmeye çalışılacaktır [1-4].

### 1.1 Işıma

X-ışınları tüpüne uygulanan yüksek gerilimden dolayı tüpün katodundan çıkan elektronlar anot hedefine doğru yönelir ve hedefe çarptıklarında X-ışınları açığa çıkar. Hedeften yayımlanan ve tüp penceresinden dışarı çıkan X-ışınları bir tür elektromanyetik ışımadır ve bir dalga boyları spektrumu vardır. Bu ışımının uygun şekilde kullanılabilmesi için açığa çıkan spektrumu yakından incelemek gerekir.

Spektrumun bir kısmı, dalga boylarının sürekli bir bandını içerir. Bu “sürekli spektrum” a çoğunlukla “beyaz ışınım” denir. Işınımın diğer kısmı ise bir çok tekil keskin pik olarak ortaya çıkan, dalga boylarıdır. Bu ışınım yayımlanan hedef malzemesine özgüdür. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi bir malzemenin X-ışınları spektrumunda her iki spektrum birlikte bulunur. Tungsten hedefli X-ışınları tüplerinde “beyaz ışınım”; Cu, Ni, Co, Fe ve Cr’dan olanlarda ise “belirgin ışınım” daha etkin olur. Sürekli spektrum (Şekil 1.1), kısa dalga boyu sınırı denilen minimum dalga boyunda keskin olarak başlar ve spektrumun şiddeti bu dalga

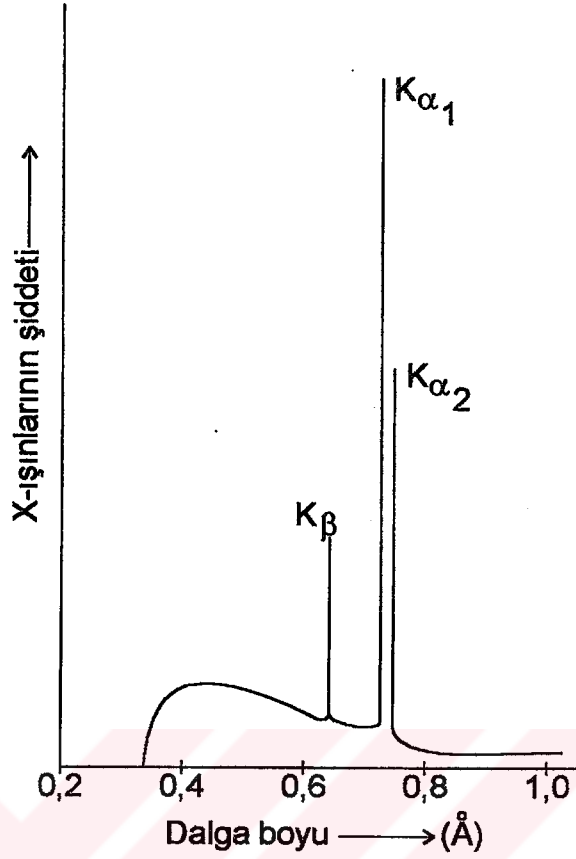
boyunun yaklaşık 1,5 katına kadar artmaya devam eder. Sonrasında ise şiddet yavaşça azalır. Bir elektronun, atomla doğrudan çarpışması sonucu, elektronun kinetik enerjisinin tamamı, kısa dalga boyu sınırındaki bir X-ışınları fotonunun enerjisine dönüşür. Burada kinetik enerji eV olarak verilir. “e” elektronun yükünü “V” ise elektron kaynağı ile X-ışınları tüpünün hedefi arasındaki gerilim farkını gösterir. Foton enerjisi  $E = hv$  olup, “h”, Planck sabiti ve “v”, ışın içindeki fotonun frekansıdır. Frekans dalga boyuna  $v=c/\lambda_{\min}$  denklemi ile bağlıdır. Burada “c”, ışık hızıdır.

$$E = hv = hc/\lambda_{\min} \quad (1.1)$$

V gerilim farkı kilovolt ve  $\lambda_{\min}$  Angström ( $10^{-8}$  cm.) birimleri cinsinden yazılırsa bağıntı şu şekli alır:

$$\lambda_{\min} = \frac{12,4}{V} \quad (1.2)$$

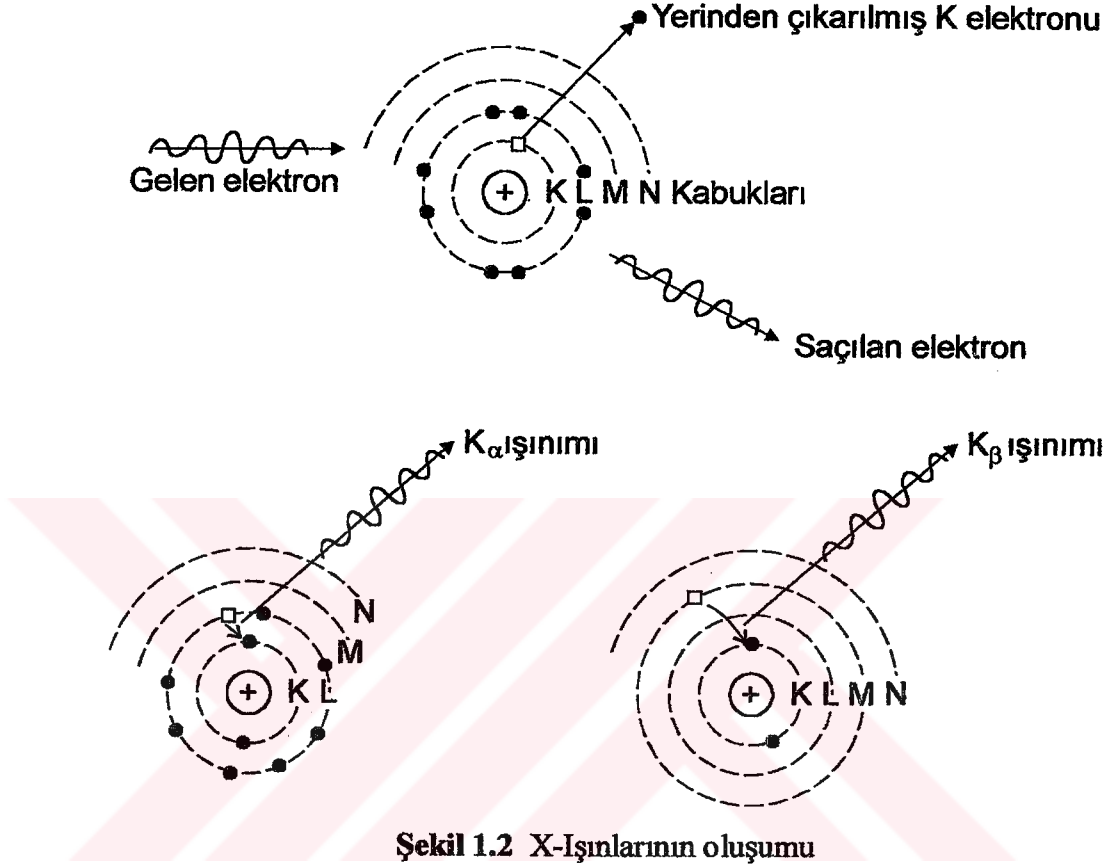
Sürekli spektrumda toplam enerji  $iZV^m$  çarpımıyla orantılıdır. Burada akım şiddeti , X-ışınları tüpündeki hedefe çarpan elektronların kinetik enerjisidir. Z hedefin atom numarası ve m bir sabit olup, yaklaşık olarak 2' ye eşittir.



Şekil 1.1 X-Işınları çizgilerinin spektrumu

Şiddetli ve keskin pikleriyle belirgin ışınım sürekli spektrumun üzerine binmiş durumdadır. Bu ışınım, Şekil 1.1’de işaretlenmiş olduğu gibi, Yunan alfabesinden alt simgeler eklenmiş ve K, L, M ... ile gösterilmiş dalga boylarından oluşur. Şekil 1.1’de bulunanlara “K dizisi çizgileri” denir. Çok yüksek şiddetlerinden dolayı onlar, olanak bulunduğu her zaman spektrometri ve difraksiyonda kullanılırlar. L, M ve N dizilerine ait çizgilerin hepsi, K dizisi çizgilerinden daha uzun dalga boylu ve zayıf olurlar. K dizisi çizgileri Şekil 1.2’de gösterilen süreçte oluşurlar. Bir mermi gibi hareket ederek hedefe vuran elektron, atomun K-düzeyinden (en iç düzeyden) bir elektron sökerek bu düzeyde bir boşluk bırakır. Bu boşluk L, M ve N düzeylerinden bir elektronun boşluk oluşan düzey üzerine düşmesiyle doldurulur. Bu düşüşe karşılık gelen enerji farkı, belirli bir frekans ve dalga boyunda bir ışınım olarak yayımlanır. Geçişe karşılık gelen enerji  $E=h\nu=hc/\lambda$  bağıntısıyla verilir.  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$  çizgileri L düzeyi elektronlarının düşmesinden,  $K_{\beta}$  ise M düzeyi elektronlarının düşmesinden oluşur.  $\alpha$  ve  $\beta$  sembolleri elektronların farklı enerji

düzeyinden düşmesinden kaynaklanır.  $K_{\beta}$  sürecinde yayınlanan enerji  $K_{\alpha}$ 'dan daha yüksektir. Dolayısıyla,  $K_{\beta}$ 'nın dalga boyu daha kısadır.



Şekil 1.2 X-Işınlarının oluşumu

Şekil 1.2'ye göre X-ışınları tüpünde çok hızlı hareket eden elektronlar atoma çarpar ve bir K elektronunu fırlatır. Bir L elektronu, boşalan yere düştüğü zaman,  $K_{\alpha}$  çizgileri veya X-ışınları yayınlanır. Eğer bu hızlı elektron yerine atoma bir X-ışınları fotonu çarpar ise saçılmış ışın çarpandan daha düşük bir enerjide (daha uzun dalga boyunda) olur. Bu olaya uyumsuz saçılma denir. Böylesi bir süreç sonunda floresan özellikte  $K_{\alpha}$  X-ışınları yayınlanır.

Belirli spektrum çizgilerinden her biri,  $K_{\alpha 1}$  gibi o ışınımı yayımlayan atomun atom numarasına bağlı olan bir dalga boyuna sahiptir. Bu durum Şekil 1.3'deki eğride görülmektedir.

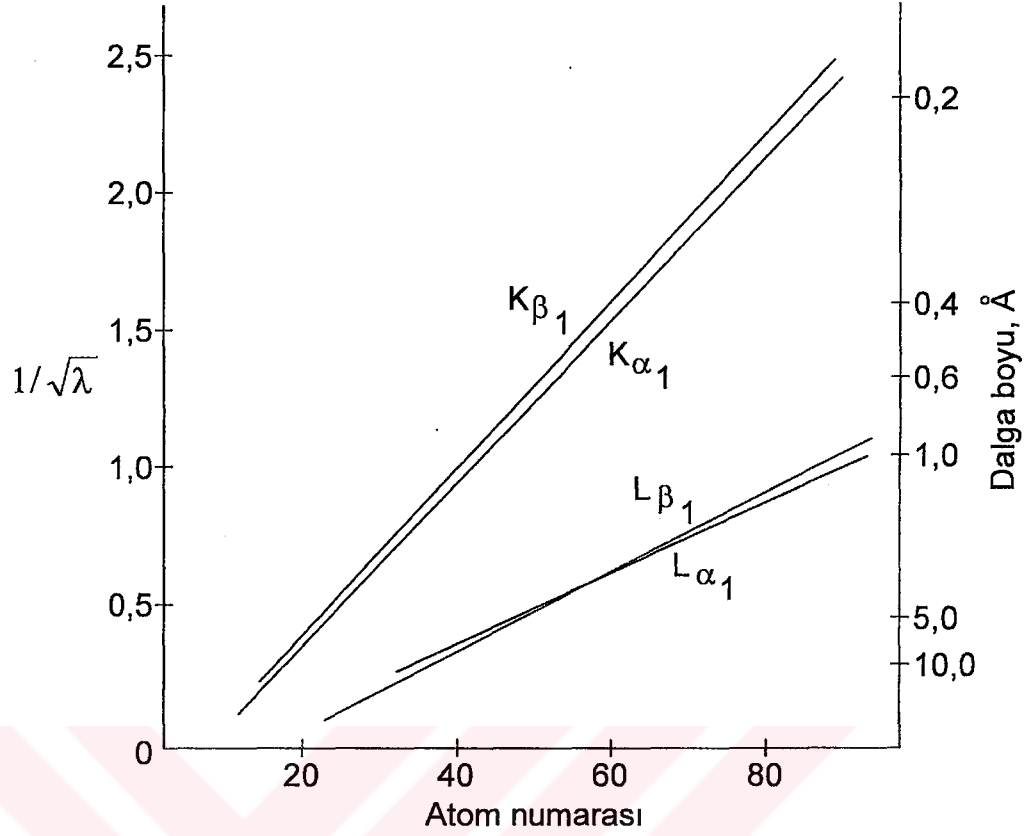


Moseley tarafından bulunan bağıntı :

$$\sqrt{\nu} = K(Z - c) \quad (1.3)$$

Burada; “Z” atom numarası, “K” ve “c” sabitler olup, bunlar  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta}$  için farklıdır. Bu dalga boylarından biri ölçülürse ve dalga boyu tablolarına bakılırsa, aranan element tanımlanabilir. X-ışınları spektroskopisi bu ilke üzerinde kurulmuştur.

Şekil 1.2’de gösterildiği gibi, K-ışınmasının olması için gelen elektronların, bir K elektronunu yerinden sökecek, yeterli enerjilerinin bulunması gerekir. Eğer elektronların yeterli enerjileri yoksa, K-ışınması yayımlanamaz. V gerilimi, bir K-düzeyi elektronunu sökebilmek için gerekli kritik minimum değerin ötesine arttığında, K-ışınmasının şiddeti V geriliminin artma miktarıyla,  $i(V-V_0)^n$  bağıntısıyla orantılı olarak artar. Bu bağıntıda  $n$ , yaklaşık olarak 1.5 ve  $i$ , X-ışınları tüpündeki akım şiddetidir.



Şekil 1.3 Bazı belirgin X-ışınları çizgileri için Moseley Kanunu.

## 1.2 Soğurma

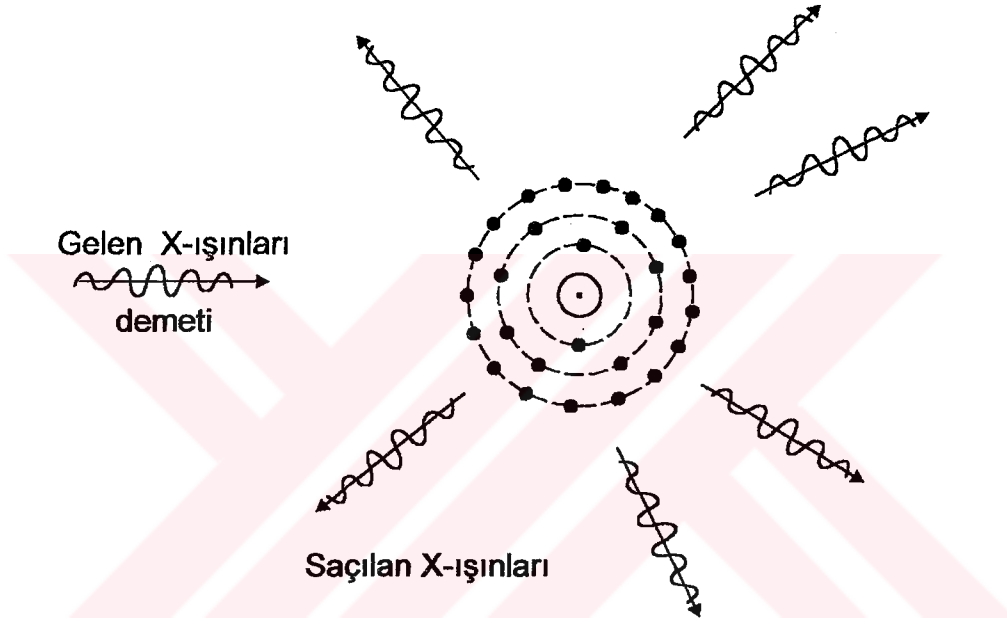
Herhangi bir dalga boyundaki X-ışınlarının saniye başına foton sayısı olarak ifade edilen şiddeti, bu ışınlar madde içine girdiğinde azalır. Bazı fotonlar atomların titreşmesine neden olur ve bu yolla X-ışınları enerjisi termal enerjiye dönüşür ve alıcı ortamın ısınmasına neden olur. Şekil 1.4'te çizildiği gibi bazı X-ışınları ise rasgele doğrultularda saçılırlar. Bu olaylar dolayısıyla orijinal X-ışınları demetinin şiddeti azalır ve buna soğurulma denir. Şiddetin bağıl değişimi,  $dI / I$ , soğurucu cismin kalınlığı ile orantılıdır. Burada soğurucu ortama giren ışın tek bir dalga boyunda yani "monokromatik" olmalıdır. Küçük bir  $dx$  kalınlığı için bağıntı şu şekilde olur:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad (1.4)$$

İntegrali alınırsa,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.5)$$

olur.



Şekil 1.4 Bir atomdan X-ışınlarının saçılması

Bir atomdan X-ışınlarının saçılması, elektronların gelen fotonlarla eş zamanlı olarak, ortalama pozisyonları etrafında titreşmesinden ileri gelir. Saçılan ve gelen demetler faz uyumlu (koherent) olurlar.

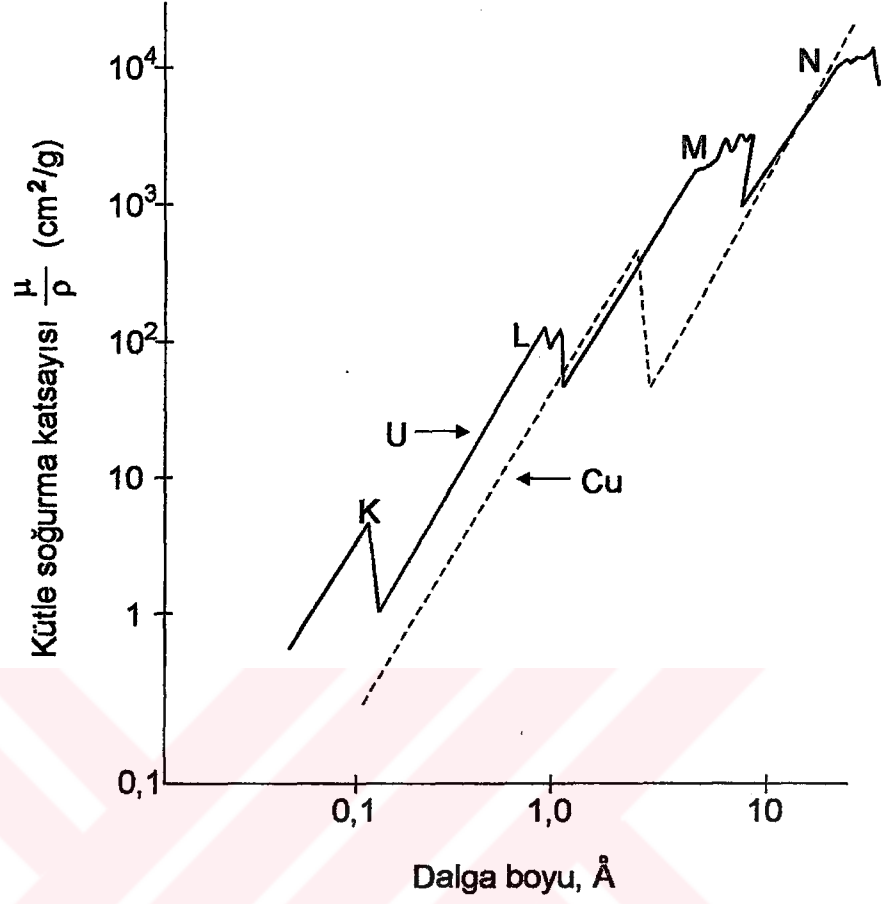
Burada; " $I_0$ " soğurucuya gelen demetin şiddeti, " $\mu$ " doğrusal soğurma katsayısı ve " $I$ ", soğurucunun bir  $x$  kalınlığını geçtikten sonraki şiddettir.  $\mu$  katsayısı, soğurucunun yoğunluğuna " $\rho$ " bağlıdır. Bu nedenle yoğunluğa bağlı olan bir katsayının tanımlanması ve kullanılması uygun olur. Buna da,  $\mu/\rho$  "kütlece soğurma katsayısı" denir.  $(\mu / \rho) \cdot \rho = \mu$  olduğundan, gerektiğinde basit bir çarpma ile  $\mu$

değeri  $\mu/\rho$  değerinden hesaplanabilir. Sonuç olarak, x kalınlığından geçen monokromatik bir demetin şiddeti;

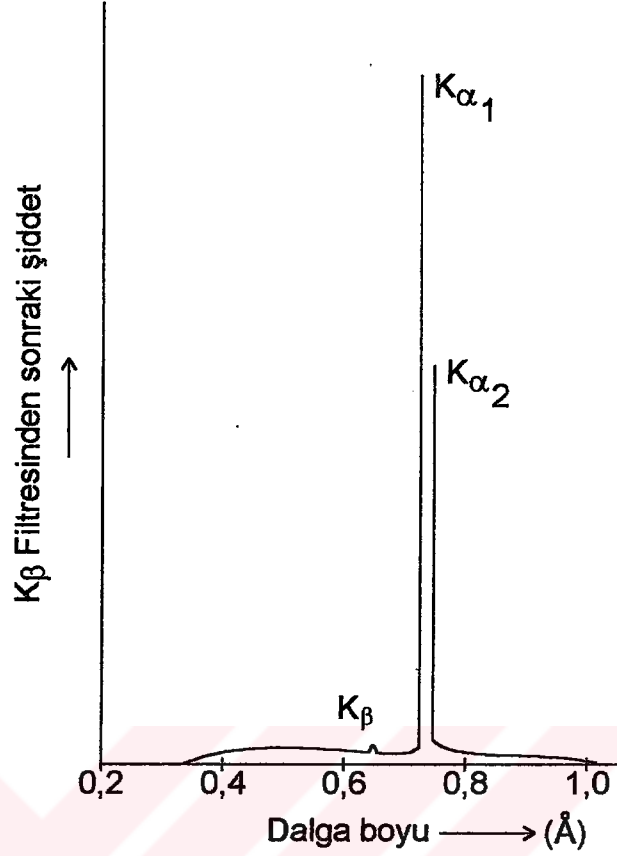
$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (1.6)$$

olur.

Kütlece soğurma katsayıları tabloları, bir çok kaynakta verilmiştir. Dalga boyu belirli kritik değerlerin altına düştüğünde bu tablolarda ani soğurma artışları gözlenir. En büyük soğurma katsayısına “K-soğurma kenarı” denir. Bu ani yükselişin açıklaması basittir. K-soğurma kenarına ait dalga boyunda, soğurucu atomun K-düzeyinden bir elektron sökülür. Gelen fotonun bu olayı gerçekleştirmesi için yeterli enerjiye sahip olması gerekir. Bu sökme işlemi düşük enerjili herhangi bir fotonla gerçekleşemez. Bu nedenle, soğurma miktarı çok yüksek değildir. Bütün kimyasal elementlerin K-soğurma kenarlarının dalga boyları, ışınma spektrumunun belirgin çizgilerinin dalga boyları ile birlikte, çizelgeler halinde düzenlenmiştir. K çizgilerine ait soğurma kenarları yanında L ve M soğurma kenarları da bulunmaktadır, fakat bu dalga boylarının  $\mu/\rho$  değerlerine ait tepeler daha küçüktür. Bu durum Şekil 1.5'deki eğrilerle gösterilmektedir. Genel olarak soğurmanın, X-ışınlarının girme kalınlığına, soğurucu yoğunluğuna ve soğurma katsayısına bağlılığı, endüstri ve tıptaki bütün radyografilerin temelini oluşturur. Soğurmanın difraksiyon deneylerindeki kullanımı ise şu şekilde açıklanır. Eğer soğurucu olarak K-soğurma kenarı,  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  çizgileri arasındaki bir dalga boyuna karşılık gelen bir metal soğurucu olarak seçilirse, K-kenarından daha kısa dalga boylarındaki bütün ışınlar, uzunlardan daha fazla soğurulacaktır. Bu metal uygun kalınlıkta bir plaka halinde ışın demetinin önüne yerleştirilirse, plaka istenmeyen dalga boylarını oldukça azaltacak  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$  dalga boylarını ise difraksiyon deneylerinde kullanılabilecek şekilde yeterli şiddette bırakacaktır. Böyle bir soğurucuya  $K_\beta$  süzgeci denir. Şekil 1.1'deki aynı X-ışınları demetinin  $K_\beta$  süzgecinden geçmeden önceki spektrumuyla Şekil 1.6'daki spektrum karşılaştırılmak suretiyle süzme olayının etkisi açıkça görülebilir.



**Şekil 1.5** Uranyum ve bakır ( kesikli çizgi ) için soğurma kenarlarını gösteren soğurma eğrileri .



**Şekil 1.6** Şekil 1.1 içinde gösterilen demetin spektrumunun bir  $\beta$  filtresinden geçtikten sonraki durumu.

X-ışınları demetinin fotonları, bir numunedeki atomlara çarptığı zaman bir çok etkileşim oluşur. Etkileşimler spektrometri ve difraksiyonda, çeşitli yol ve mekanizmalarla çok farklı olaylara yol açtıkları için bunları sırasıyla açıklamak gerekir.

a) Fotonların bir kısmı değişikliğe uğramadan ve soğurulmadan geçerler .

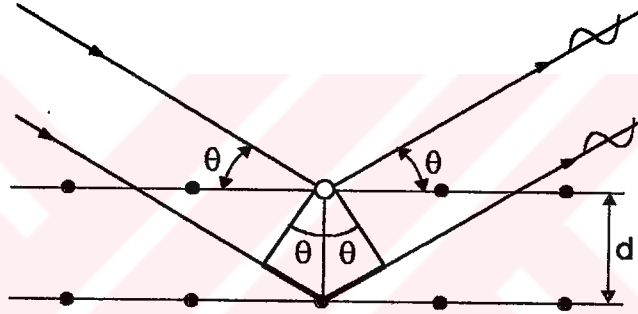
b) Fotonların bir kısmı atomlardan elektron sökerler, iyonize olmuş atom normal duruma dönüştüğü zaman, gelen demetten daha uzun dalga boyulu floresan X-ışınları yayarlar.

c) Bazıları elektronları titreştirirler ve gelen fotonla aynı fazda anlamına gelen uyumlu ışımaya (koherent ışımaya) yaymalarına neden olurlar. Difraksiyonu oluşturan bu ışımadır.

d) Bazı fotonlar numune atomlarının üst enerji seviyelerindeki zayıf bağlı elektronlarla çarpışırlar ve bu olay sonucu enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Böyle bir çarpışmadan sonra sıçrayan, saçılan foton, enerjisinin bir kısmını kaybettiğinden daha uzun dalga boyundadır ve gelen ışımayla aynı fazda olmadığından, uyumlu olmayan saçılmış ışımadır ve numune tarafından difraksiyona uğratılmıştır.

e) Gelen enerjinin birazı numunenin ısınmasına gider.

### 1.3 Difraksiyon, Bragg Kanunu



Şekil 1.7 Bragg Kanunu

Difraksiyon olayı ve Bragg Kanunu X-ışını uygulamalarında temel öneme sahip kavramlardır. Çünkü bu kavramlar, uyumlu saçılmaya dayanmaktadır. Kristale çarpan, monokromatik bir X-ışınları demeti olsun. Kristal, aralarındaki uzaysal mesafe eşit olacak şekilde birbiri üzerine sıralanmış düzlemlerde yer alan atomlardan oluşmuştur. X-ışınları demetinin bu düzlem ve atomlara bir  $\theta$  açısıyla çarptığını düşünelim. Böylesi iki atom düzleminin yandan görünümü Şekil 1.7'de şematik olarak gösterilmiştir. Uyumlu tipte ışın, düzlemlerdeki her atomun elektronları tarafından bütün doğrultularda saçılır. Fakat sadece oklar tarafından gösterilen doğrultuda saçılmış ışınların şiddetleri artacaktır. Bunun nedeni pekiştirme ya da yapıcı girişimin sadece bu doğrultuda giden bütün ışınlar için tam olarak meydana gelmesi, farklı doğrultularda kristalden yansıyan ışınlar için tam bir girişimin meydana gelmemesidir. Böylece yukarıdaki düzlemin atomları tarafından saçılan

ışın ile ikinci düzlem tarafından saçılan ışının dalga tepeleri birbiriyle çakışır, aynı fazlı dalgalar yapıcı girişime neden olurlar. Bu durum şeklin sağ üst kısmında şematik dalgalar ile gösterilmiştir. Kristal düzlemlerinden, bir  $\theta$  açısı ile çıkan ışınlar doğrultusunda, pekiştirme kuvvetli diğer bütün doğrultularda ise zayıf olacaktır. Bundan dolayı difraksiyon olayının gerçekleşebilmesi için  $\theta$  açısının ve  $\lambda$  dalga boyunun Bragg Kanununa uyması gerekir. Bragg Kanunu, ardışık atom düzlemleri tarafından saçılmış ışınlar arasındaki yol farkının,  $n\lambda$  olması gerektiğini ifade eder. Şekil 1.7'de kalın çizgiyle gösterilen bu yol farkı  $2d \sin\theta$ 'ya eşittir. Bragg eşitliği şu şekilde formüle edilebilir:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1.7)$$

Burada, “n”, bir tamsayı ve “d”, düzlemler arası uzaklıktır. Şekil 1.7'deki iki ışının birbirini pekiştirmesinin nedeni, aşağıdaki ışının yukarıdakinden n dalga boyunun tam katı kadar fazla yol almasıdır. Eklenmiş yol uzunluğu  $2d \sin\theta$  olur. Bundan dolayı, aşağıdaki ışının dalgaları yukarıdakilerden n dalga boyu geridedir ve dalga tepeleri, birbirini güçlendirerek bir demet oluştururlar, yani difraksiyona uğrayarak birbirlerine eklenirler. Diğer doğrultularda saçılmış dalgaların fazları çeşitli ölçülerde birbiriyle zıt olup birbirini yok ederler. Binlerce buna benzer atom düzlemleri bu süreçte yer aldıklarından, yok edici girişim tam anlamıyla gerçekleşir.  $n=1$  olduğu zaman difraksiyona uğramış demet, birinci mertebededir.  $n=2$ , ikinci mertebe difraksiyonudur. Gelen ve çıkan demetlerin her ikisi de kristal düzlemleriyle aynı  $\theta$  açısını yaptıklarından, bu işlem düzlemden bir ayna yansıması gibi görünür ve çoğunlukla yansıma diye tanınır. Bununla birlikte, yansımadan farklıdır, çünkü ancak Bragg denklemi sağlandığında oluşur, oysa, bir ayna  $\theta$  değerine bağlı olmaksızın yansıma verir.

X-ışınları spektrometrisinde,  $\theta$  açısına bir dizi değerler verilir. Kuvvetli yansımaların görüldüğü  $\theta$  değerleri, spektrumlarda bunlara karşılık olan kuvvetli bileşenlerin Bragg Kanunu vasıtasıyla tanımlanmasına yarar. Şekil 1.1 ve Şekil 1.6'daki K çizgileri bunlara birer örnektir. Belirli bir açılar bölgesinin taranması ve



karşılık gelen yansıma şiddetlerinin sürekli olarak ölçülmesi ile bütün spektrum çizilebilir.

X-ışınları difraksiyonunda bilinen bir dalga boyu kullanılır. Sonra kuvvetli yansımanın olduğu  $\theta$  değerlerinin ölçülmesi ile “d” saptanabilir. “d” değerlerinin ve yansıma şiddetlerinin yeterli sayıda tayini, saçan numunenin tanımlanmasına ve onun kristal yapısının saptanmasına yardımcı olur.

#### 1.4 X-Işınlarında Işıma, Soğurma ve Floresan Olayı

X-ışınları tüpünde bir elektron, hedefin çekirdek etrafında K,L, M ve diğer elektron düzeylerinden oluşan bir atomuna çarpar ve bir elektronun sökülmesiyle atomun Şekil 1.2'deki gibi iyonlaşmasına neden olur. Boşluk oluşan düzeyler, çekirdekten uzaktaki düzeylerden, çekirdeğe yakın düzeylere düşen elektronlar ile doldurulur. L-düzeyinden bir elektronun K-düzeyine düşmesi ile  $K_{\alpha}$  belirgin X-ışınları yayımlanır. M elektronlarının, K-düzeyine düşmesi ile  $K_{\beta}$  X-ışınları yayımlanır. X-ışınları tüpünde katottan gelen elektronların bazıları da, hafifçe vurup sekecek şekilde bir atoma çarpar ve bütün enerjilerini yitirmeden önce böyle bir sürü farklı atomlara çarparak hareketlerine devam ederler. Böyle sekme vuruşları “beyaz ışıma”ya” neden olurlar. Beyaz ışımadaki toplam enerji, akım şiddeti “i” ile orantılıdır. Ayrıca, hedefteki atomların Z atom numarası ve katot ile hedef arasındaki V geriliminin yaklaşık olarak karesiyle, örneğin,  $iZV^2$  ile orantılı olur.

$K_{\alpha}$  belirgin ışımasının şiddeti, birbirine çok yakın dalga boylarına sahip olan  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$ 'nin şiddetlerinden oluşur.  $K_{\alpha 1}$  in şiddetinin  $K_{\alpha 2}$ 'ye oranı 2'dir.  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranı, yaklaşık olarak 1/5'dir. Bu 1/5 oranı atom numarası ile değişir. Belirgin ışıma, Şekil 1.1'de olduğu gibi, “beyaz” bir sürekli spektrum üzerine bindirilmiştir. Bu beyaz ışıma, elektron kinetik enerjisinin yaklaşık yüzde biridir. X-ışınları tüpünde, elektron enerjisinin yüzde doksan dokuzu veya fazlası, kinetik veya termal enerjisine dönüşür ve hedefin ısınmasına yol açar. Böylece hedef metalin, su ile soğutulması ihtiyacı ortaya çıkar. Aksi takdirde, hedef metal kısa süre içinde erir.

X-ışınları tüpünde, bir elektronun kinetik enerjisi, elektron kütlesi,  $m$ , ile elektronun hız karesi,  $v^2$ , çarpımının yarısına eşittir. Bu da elektronun üzerindeki yük,  $e$ , ile filaman ve hedef arasındaki,  $V$ , gerilim farkının çarpımına, ayrıca Planck sabiti,  $h$ , ile X-ışınları tüpünden çıkan ışının,  $\nu$ , maksimum frekansının çarpımına eşittir.

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu_{\max} = hc/\lambda_{\min} \quad (1.8)$$

Şu halde, en kısa dalga boyu sınırı  $\lambda_{\min}$ , (beyaz spektrumun minimum dalga boyu) ve maksimum frekans,  $\nu_{\max}$ , denklem 1.8 ile verilir.

Bazı cihazlarda, hedeften bütünüyle kaçan elektronların enerjisi ölçülür ve bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılır. Bu kinetik enerji, katottan gelen elektronun ilk enerjisi ile, hedefteki atomun elektron bağlanma enerjisi arasındaki farka bağlıdır.

X-ışınlarında floresan olayı ise şu şekilde açıklanabilir. Eğer bir foton, bir atoma çarparsa elektronları da (fotoelektronlar) fırlatabilir ve L-düzeyinden bir elektronun K-düzeyine geçişi, floresan X-ışınları denilen, ışımaların yayınlanmasına yol açar. Floresan X-ışınlarının toplam spektrumu, belirgin  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  ışınımları ile L ve M ışınımlarını kapsar. Fakat beyaz ışınım floresan spektrumda bulunmaz. Beyaz ışınımın enerjisi, floresan ışınımların toplam enerjisinin %2'sinden azdır.

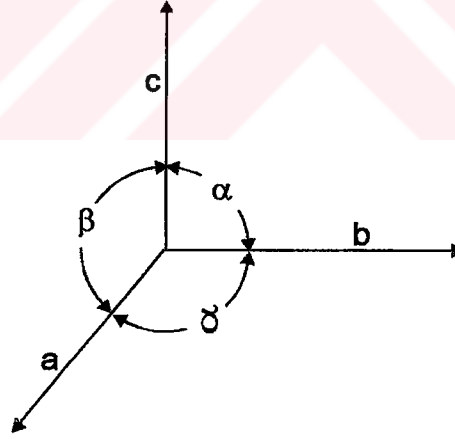
## 1.5 Kristal Geometrisi

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 bulunduğu, 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.

### 1.5.1 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 1.8'de a ekseninin karşısındaki açı " $\alpha$ ", b karşısındaki " $\beta$ "; ve c karşısındaki ise " $\gamma$ " ile gösterilmiştir. Her kristalin uygun olarak tanımlanması için gerekli olan eksen sistemleri, bu eksenler ve açıların kombinasyonlarını içeren "7 kristal sistemi"nden oluşurlar. Kristal sistemlerinin tam bir listesi Tablo 1.1'de verilmiştir.



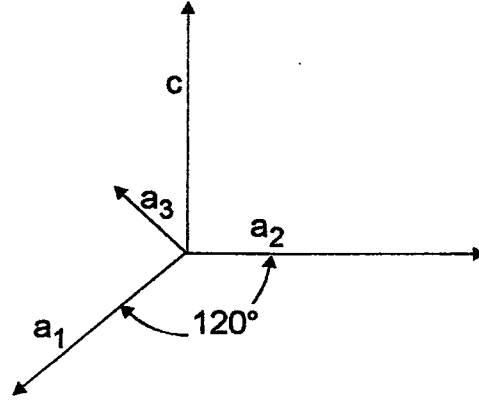
Şekil 1.8 Kristal eksenleri.

**Tablo 1.1 Yedi Kristal Sistemi**

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

Triklirik 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  $90^\circ$  değildir. Ortorombik, tetragonal ve kübik kristaller sistemlerinin hepsinde  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları  $90^\circ$ dir. Eksenler ise ortorombikte tümünden eşitsiz, tetragonalde ikisi eşit, kübikte bütünüyle eşittir.

Hekzagonal kristallerde ( Şekil 1.9 ),  $a_1$  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  $90^\circ$  değildir. Bir kübün cisim köşegeni boyunca sıkıştırılması veya uzatılması durumunda, kübün kenarlarını Rombohedral eksen takımı olarak düşünebiliriz.



**Şekil 1.9** Hekzagonal eksenler

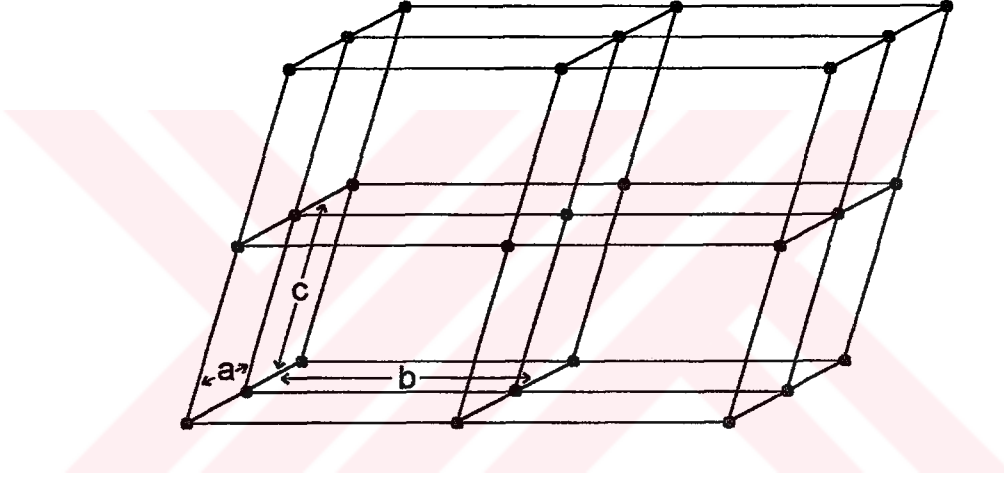
### 1.5.2 Uzak Kafesleri

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

**Tablo 1.2** Uzak Kafesleri

<u>Sistem</u>	<u>Uzak kafesleri</u>	<u>Hermann-Mauguin Sembolü</u>
Triklinik	Basit (örneğin; Primitif)	P
Monoklinik	Basit	P
	Taban-Merkezli	C(veya A veya B)
Ortorombik	Basit	P
	Taban –Merkezli	C (veya A veya B)
	Yüzey-Merkezli	F
	Hacim –Merkezli	I
Tetragonal	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 1.10).



**Şekil 1.10** Uzay kafesi

Uzay kafesleri, atomların, atom gruplarının veya moleküllerin yerleştirildiği noktalardır. Bu kafes yapılarını açıklamak 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.

### 1.5.3 Birim Hücreler

Birim hücre, Şekil 1.10'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 ve açılarının 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.

#### 1.5.4 İndisler

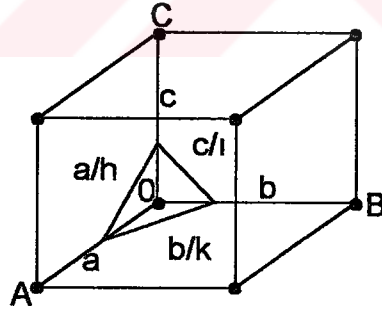
Eksenler ve birim hücreler, kristalografik düzlemlerin temsili için kullanılırlar. Düzlemlerin eksenleri kesim noktaları sırasıyla a, b ve c birimleri veya bunların kesirleri ile ifade edilir. Şekil 1.11 içindeki düzlemin kesim noktaları “a” uzunluğunun  $\frac{1}{h}$ , “b” uzunluğunun  $\frac{1}{k}$  ve “c” uzunluğunun  $\frac{1}{l}$  katı olur. Şekil 1.11’deki düzlem yaklaşık  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}$  değerlerindedir. Bu kesim noktalarının tersleri alınrsa, 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 kübün 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  $\frac{1}{2}, \frac{-1}{4}$  ve  $\frac{1}{4}$  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 1.10), “a” eksenlerinin üçü de birbirine eşit ve “c” eksenini bunlara dikdir. 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 indirgemek, 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

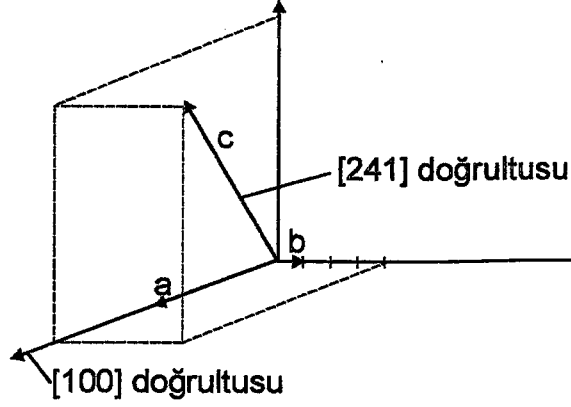


kesişme noktası vardır ve tersleri hesaplandığı zaman, bu düzlemin indislerinin  $(11\bar{2}1)$  olduğu bulunacaktır. Genellikle, aralarında  $120^\circ$  açı bulunan üç eksenin geometrisinden dolayı; herhangi (hkl) dördü indislerinde her zaman  $i=(h+k)$  olacaktır. Bir birim hücrenin bütün eşdeğer 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” eksenini 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 1.11 Bir düzlemin kesişme noktaları.



**Şekil 1.12** 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 değilde; 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.

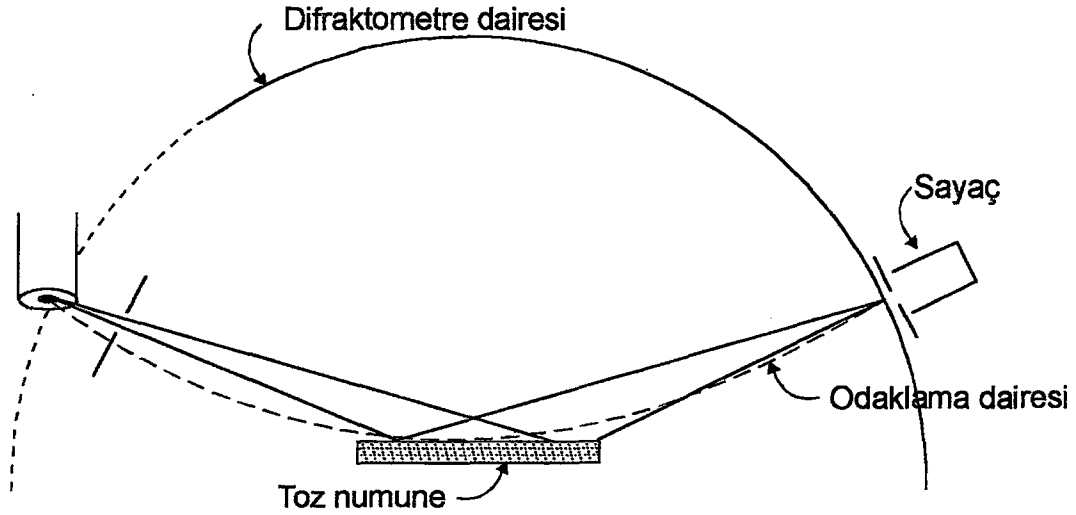
## 1.6 Toz Difraksiyon Yöntemi

En çok kullanılan difraksiyon metodu toz difraksiyon metodudur. Çünkü numuneler genellikle ince tozlardan veya çok küçük kristallerden oluşmaktadır. Bragg kanununa uygun olarak difraksiyona uğrayan demetler, içinde bir fotoğraf filmi bulunan bir toz kamerası (Debye kamerası) kullanılarak kaydedilir ve ölçülürler. Bu işlem için bir difraktometre içine yerleştirilmiş sayaçlarda kullanılabilir.

### 1.6.1 Difraktometreler

Difraktometreler, toz difraksiyonu ölçümünde kameralar kadar yaygındır. Şekil 1.13'te gösterildiği gibi, bir toz difraktometresinde hareketli bir sayaç bulunur ve bu sayaç numune etrafında döner. Numune bir yassı düzlem olup sayaç ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, sayacın dönme hızının tam olarak yarısı olur. Bundan dolayı, numune yüzeyi, her zaman gelen ve difraksiyona uğrayan demetlerin tam ortasına yerleşmiştir. Diğer bir ifadeyle, numune yüzeyi gelen ve difraksiyona uğrayan demetlerle  $\theta$  açısı ve sayaç ise gelen demet ile her zaman  $2\theta$  açısı yapar. Bir X-ışınları difraktometresinde düz bir numune  $\theta$  açısıyla döndüğü zaman,  $2\theta$  açısı ile dönen bir sayaç bulunur. Numune odaklama dairesine (kesik çizgili) her zaman teğet olduğundan, difraksiyona uğramış demetler de yaklaşık odaklanmış olurlar.

Bu geometrik düzenin amacı; difraksiyona uğrayan demetin, difraksiyon açısı ne olursa olsun bütün difraksiyona uğrayan demetler için sayacın önündeki aralığın üzerine odaklamaktır. X-ışınları tüpündeki aralık, sayaçtaki aralık ve numune yüzeyi yaklaşık olarak hepsi, bir silindir yüzeyi veya "odaklama dairesi" üzerine yerleşik olduğundan, daha önce de değinilen odaklama koşulu sağlandığından, X-ışınları tüpünden gelen demetler iraksak olsa bile odaklama meydana gelir.



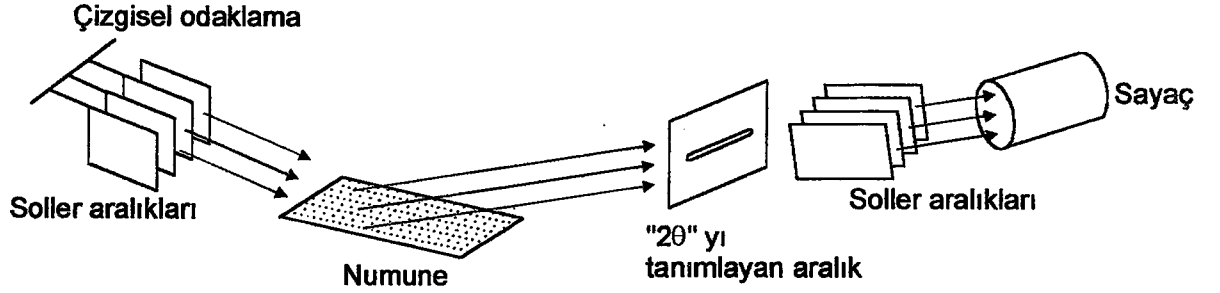
**Şekil 1.13** Bir X-ışınları difraktometresi

Genellikle numune silindirik yerine yassı olduğu için, bu odaklama tam değildir. Bundan başka  $2\theta$  değiştikçe odaklama dairesinin çapı da değişir, bu yüzden numune üzerindeki sabit bir eğrilik,  $2\theta$  açılarının bütün bölgesi üzerinde odaklamayı oluşturamaz.

Şekil 1.14'te bir difraktometrede Soller aralıklarının yerleştirilişini göstermektedir. Bu aralıklar ince şimler ile ayrılmış ve biri diğerine paralel ince metal levhaların kümeleridir. Levhaların uzunlukları ve aralarındaki mesafeler X-ışınları dağılımını, seçilmiş bir açı derecesiyle sınırlar. Bunlar şiddeti azaltmalarına karşın, difraktometrede çalıştırmaya yetecek bir şiddet bırakırlar.

İşlem, senkronize bir motor vasıtasıyla sabit hızlarla numune ve sayacın sürekli olarak dönmesi şeklinde veya herhangi belirli bir zaman aralığı bekleyen, seçilmiş büyüklüklerde adımlar şeklinde olabilir. Daha ayrıntılı cihazlarda sürekli ve adımsal dönmeler programlanabilir ve bir bilgisayar ile kontrol edilebilir. Sayacın çıkışı sayısal olarak yazdırılır veya bir grafik yazıcısı ile otomatik olarak çizdirilir; hatta daha sonraki işlemler için bir bilgisayarda depo edilebilir. X-ışınları şiddetinin uzunca bir süre boyunca tam olarak sabit tutulması çok önemli olduğundan, difraktometre ile kullanılan bütün X-ışınları jeneratörlerinde X-ışınları şiddetini

ayarlayan kontrol devreleri bulunur. Hem yüksek gerilimi hem de katot akımını kontrol eden birimler bulunur.



Şekil 1.14 Difraktometrenin şematik gösterimi

## 1.7 Kristal Simetrisi

Bir kristal yüzeyi üzerindeki yüzler, çoğu kez belirgin bir simetri ile düzenlenirler. Kristal sistemlerde görünen simetri ile elde edilen X-ışınları desenleri, iç yapının simetrisi ile ilgilidir.

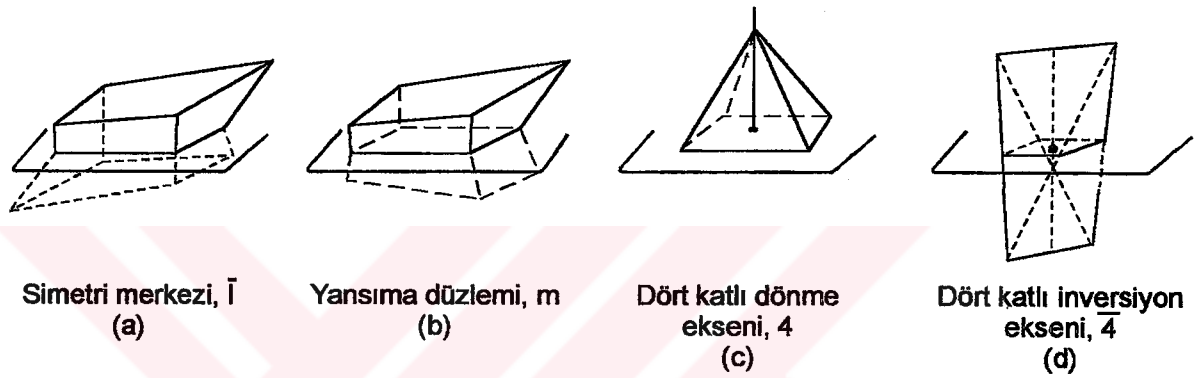
### 1.7.1 Döndürme, Yansıtma, Evirtme, Döndürerek Evirtme Simetri işlemleri

#### 1.7.1.1 Dönme Simetrisi

Dönme simetrisi, masanın üzerinde duran kare bir kağıt parçası ile gösterilebilir. Eğer kağıdı  $\frac{1}{4}$  oranında döndürülürse bir eşdeğer konuma gelir, öncekinin tümüyle benzeri olduğundan onu döndürülüp döndürülmediği belirlenemez. Kağıdın köşeleri simetriktir ve merkezinden geçen kağıda dik 4 katlı bir simetri eksenidir. Bir tam dönme  $2\pi$  radyan olup, bir  $2\pi/n$  dönme, kristali bir eşdeğer konuma getirdiği zaman, kristalin n-katlı bir dönme simetrisi var denir. Kristallerde "n" yalnızca 1, 2, 3, 4 veya 6 olabilir. n=1 olduğu zaman, bu bir dönme

simetrisinin hiç bulunmaması demek olur. Yalnızca bir tam dönme onu eşdeğer bir konuma getirir.

Kristal yüzeyleri olduğu kadar, tek tek kafes noktaları da simetrik bir şekilde düzenlenirler. Örneğin, bir kübik kafesin kafes noktalarında, küp eksenlerinin her biri çevresinde 4-katlı simetri, ve cisim köşegenlerinin her biri çevresinde de 3- katlı bir simetri bulunur.



Şekil 1.15 Kristal yüzeyleri simetrisi

### 1.7.1.2 Yansıtma

Sağ elin aynadaki yansıması sol elin görüntüsüdür. Dolayısıyla sağ el aynada, sol el gibi yansıtılır. Buna göre, aralarında bir ayna düzlemi bulunan bir sağ elin, sol elde olan ilişkisi ayna simetrisi olur (Şekil 1.15-b). Burada ayna, simetri düzlemidir. Kübik kristalin merkezinden geçen ve örneğin, küp eksenlerine ve diğer bir çoklarına paralel simetrik ayna düzlemleri vardır. Eğer böyle bir simetri düzlemi veya ekseni, kafes noktalarının birinden geçerse, benzer bir simetri düzlemi veya ekseni diğer her kafes noktasından da geçer. Ayna düzleminin bir yanı üzerindeki her nokta, diğer yan üzerinde eşdeğer bir noktaya karşı gelir. Böylece, simetri düzleminin bir yanı üzerinde bir birim hücre içindeki bir atom kümesi, diğer yan üzerinde benzer bir küme içerisine yansıtılır.

### 1.7.1.3 Simetri Merkezi, Evirtme

Bir kristalin toplam simetrisi, simetri öğeleri denilen birçok simetri tiplerinin, birinden veya bir bileşiminden oluşur. Diğer bir temel simetrisi öğesi, simetri merkezidir. Bu simetri merkezi tam orta nokta üzerinde bulunan Şekil 1.15-a ile açıklanabilir. Bu simetri için simge “i” olur. Merkezden geçen bir doğru çizgi boyunca, bir yandaki herhangi bir noktanın mesafesi, diğer yan üzerindeki bir noktanın mesafesine tam olarak eşit olur. Böylece eğer bir yanda bir molekül bulunursa, o molekül, simetri merkezinin diğer yanında eşdeğer birine, simetri merkezinden geçerek evirtilir.

### 1.7.1.4 Döndürerek Evirtme

“Makroskobik” simetri öğelerinin diğer bir tipi daha vardır. Ona döndürerek-evirtme denir (Şekil 1.15-d). Bu simetri merkezi ile birleştirilmiş bir dönme eksenini kapsar ve simetrik parçayı elde etmek üzere, her zaman, simetri merkezinden geçen bir evirtme ile birleştirilmiş bir dönme gerektirir.

Simetri öğelerinin bir tam listesine bakılırsa, simetrik dönme eksenleri için simgeler; 1, 2, 3, 4 ve 6 sayıları olurlar. Ayna düzlemi için simge “m” olur. Simetri merkezi için simge i olur. Döndürerek-evirtme eksenini için simgeyi, dönme simetrisi sayısı ile onun üzerine bir eksi çizgisi oluşturur;  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4},$  ve  $\bar{6}$  katlı döndürerek-evirtme eksenleri bulunabilir.

Bir kristalin toplam simetrisi buna göre, onun bütün simetri öğelerinin simgelerini kullanarak basitçe yazılabilir. Ayna düzlemine dik, iki-katlı bir eksen belirtmek üzere kullanılan yol, ayna düzlemi simgesi üzerine eksen simgesini,  $2/m$  şeklinde yazılır. Ayna düzlemine dik dört-katlı bir eksen,  $4/m$  olarak yazılır. Simetri öğelerinin bazı grupları bulunduğu zaman, diğer simetri tiplerinin de olması gerekir.

Bir ayna düzlemine dik iki-katlı eksen bulunduğunda matematik gereksinme ile, bu durumda bir simetri merkezi de her zaman oluşur.

Kristal içinde, bir nokta üzerinde, bu öğelerin olağan düzenlenişlerinin tam bir dizisi, kristal simetrisinin 32 nokta grubunu belirtir. Eğer, ayna düzlemi üzerinde bir noktaya uygulanmış, iki-katlı eksen bulunuyorsa, yani ayna düzlemi ve bu iki-katlı eksen bulunursa, bunlar simetrisinin 32 nokta grubunun diğer birini tanımlarlar. Bunlardan herhangi biri etrafında kristali  $180^{\circ}$  döndürme, bir eşdeğer düzen verir. Bu nokta grubu, 2-katlı eksen üç kez 222 şeklinde yazılarak tanımlanır. Eğer, diğer bir nokta grubunda, her biri 2-katlı eksenlerin birine dik, 3 ayna düzlemi bulunuyorsa; bu grup  $2/m, 2/m, 2/m$  olacaktır. Üç düzlem ve üç eksenin hepsi aynı noktadan geçmelidir. Bunlar, “kristal sınıfları” diye adlandırılan 32 nokta grubunun simetrisini tanımlarlar. Kübik sınıfın en az simetrik olanında, yalnızca 2-katlı ve 3-katlı eksenler bulunur. Başka ne bulunursa bulunsun, kübik kristallerin hepsinde dört tane 3-katlı eksenin bulunması, onlara özgüdür. Bu ifadeler makroskobik simetriye ait kavramlardır.

Doğal bir kuartz kristali hegzagonal bir kristaldir. Gerçekte 6-katlı bir simetri eksenini bulunmasına karşın, yüzler aynı büyüklükte değildir. Yüzlerin büyüklükleri, kristal büyümesi sırasında oluşan rastlantı koşullarının sonuçlarıyla olurlar, fakat gerçek simetri, atom düzeninden dolayı olur ve büyüme koşullarından bağımsızdır. Böylece, simetriyi doğru olarak düşünmenin bir yolu yalnızca yüzlerin normallerini düşünmektir. Bu normallerde yüzlerin büyüklüğüne bağlı olmayan 6-katlı dönme simetrisi doğru olarak bulunur.

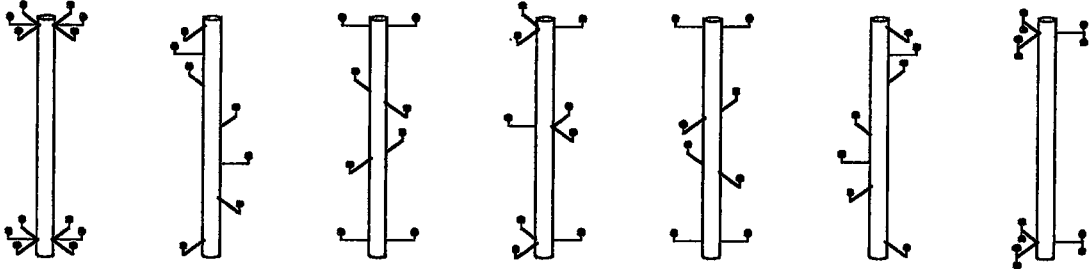
X-ışınları, yüzlerin büyüklüğü ile ilgili olmayıp, yüzlerin yerleşimi veya yüzlerin normallerinin yönlenmesi ile ilgilidir.

### **1.8 Vida Eksenleri ve Kayma Düzlemi Simetrisi**

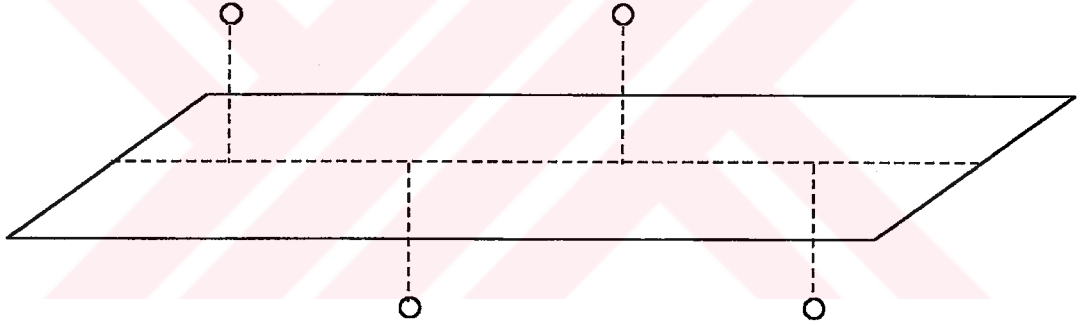
Burada mikroskobik simetri prensipleriyle ilgili bilgiler verilecektir. Bunlar çok küçük uzunlukları, yani kafes noktaları arasındaki uzaklıkları, “benzeşim



uzaklıklarını”, kapsarlar. Eğer yarım dönme, yarım benzeşim uzaklığı öteleme ile birleştirilirse, 2-katlı vida ekseni bulunur. Eğer, saat yönünde 3-katlı dönme, benzeşim uzaklığının üçte biri öteleme ile birleştirilirse, 3-katlı vida ekseni bulunur. Üçte bir dönme ile benzeşim uzaklığının üçte biri öteleme, bir sağ vida gibi olup, 3-katlı sağ vida ekseni diye adlandırılır.



Şekil 1.16 Altı katlı vida simetri eksenleri



Şekil 1.17 Öteleme ile birlikte yansımayı kapsayan bir kayma düzlemi simetrisi

Bu mikroskobik simetri öğeleri, atom kümeleri arasında olabilen simetriyi açıklarlar. Şekil 1.16 içinde bir işaret noktası ile gösterilen her nokta üzerinde özdeş bir atom kümesi bulunabilir. Örneğin, bir eşdeğer noktadan diğerine bir sol vida gibi giden, üç katlı bir sol vida ekseni de bulunabilir. Kafes noktaları arasındaki uzaklıklar olan, eşdeğer noktalar arasındaki uzaklıklar, yalnızca birkaç angström olurlar. Bunların simgesinde, öteleme simgesi ile birleştirilmiş bir dönme simgesi bulunur. Örneğin,  $2_1$ , yarı benzeşim uzaklığı öteleme ile birleştirilmiş, 2-katlı bir dönme demektir. 3-katlı sağ vida simetrisi  $3_1$ , sol ise  $3_2$  olarak yazılır.  $3_1$  simetrisi için, bir eşdeğer noktaya varmak üzere, eğer sağ vida hareketi ile gidilirse, benzeşim

mesafesinin üçte-biri yol alınır. Bir sol vida eksenini için, sol vida ile üçte-birin aynı olan sağ vida hareketi ile, üçte-iki gidilir.

Bir sağ vida hareketi yapıldığı zaman, ötelemeleri sırasıyla  $1/4$ ,  $2/4$ , ve  $3/4$  olan  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$  gibi 4-katlı vida simetrisi de bulunur.  $4_1$  vida eksenini sağ vida,  $4_3$  sol vida olur ve  $4_2$ , sağ veya sol yada her ikisi olarak da düşünülebilir. Sonra, 6-katlı eksenler;  $1/6$  dönmeyi, ve bir sonraki kafes noktasına olan mesafenin, alt simge olarak gösterilmiş bir katı olan ilerlemeyi kapsarlar. Olanaklar  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ , ve  $6_5$  olur.

Mikroskobik simetri öğelerinin son tipi olan diğer bir tip vardır. Bu "kayma düzlemi"dir. Kayma düzlemi, düzlem içinde belirli bir uzaklık ötelemenin ve bir ayna gibi düzlem içerisinde yansıtmanın bileşimidir. Düzlemi ve eşdeğer noktaları gösteren Şekil 1.17'de bu durum vardır. Kristal içindeki bir atom kümesi yarı benzeşim uzaklığında ötelenir ve eşdeğer bir küme içerisine yansıtılır.  $a/2$  mesafesinde bir kayma için bir simge vardır ve bu simge bütün X-ışınları kitaplarında küçük "a" olarak alınır. Kayma b-ekseninin  $1/2$  mesafesine eşit olduğu zaman, simge "b" olur ve c-ekseninin  $1/2$  kaymasında "c" simgesi bulunur. Biri  $(a-b)/2$  yer değiştirmesini ve diğeri  $(a-b)/4$  yer değiştirmesini kapsayan başka kayma düzlemleri de vardır.

Vida eksenleri ve kayma düzlemleri olan mikroskobik simetri öğeleri, göz ile görülemezler fakat bunların, X-ışınları, elektronlar veya nötronların difraksiyonu ile bulunmaları gerekir. Bunları kapsayan uzaklıklar angström cinsinden olurlar ve ışığın dalga boylarını kullanarak gözlenmek için çok küçüktürler. Oysa X-ışınlarının dalga boyu ile aynı mertebededirler. Gerçekte onlar, difraksiyona uğramış X-ışını şiddetleri üzerinde dikkate değer etkiler yaparlar ve bazı yansımaların sıfır şiddette olmalarına neden olurlar. Bir atom düzleminde yansımış X-ışınları, bir sonraki düzlemden yansımış X-ışınları ile tam olarak zıt fazlı olurlar ve sonuç olarak, bu çiftin sıfır yansıtma gücü bulunur. Burada kristalin içindeki düzlemlerden hiç yansıma olmaz.

## 1.9 Uzay Grupları

Burada son simetri sınıflandırması olan uzay grubu simetrisi ifade edilecektir. Buradaki ifadeler olabilecek çeşitli simetrilerin bir kafes üzerinde düzenlenişini kapsar. Simetrinin mikroskobik ve makroskobik öğeleri, 14 uzay kafesinin, kafesleri üzerinde çeşitli şekillerde düzenlenirler. Kendi başına tutarlı olan, çeşitli simetri öğelerinin 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  $90^\circ$  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 1.18 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  $180^\circ$  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 1.18 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 1.18 içinde, örneğin birim hücre köşelerinde ve her kenarın ortasında 2-katlı eksenin bulunuşuna dikkat etmek gerekir. Bu da, köşe üzerindeki 2-katlı eksenin Şekil 1.18 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 1.18 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 olandır. 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.

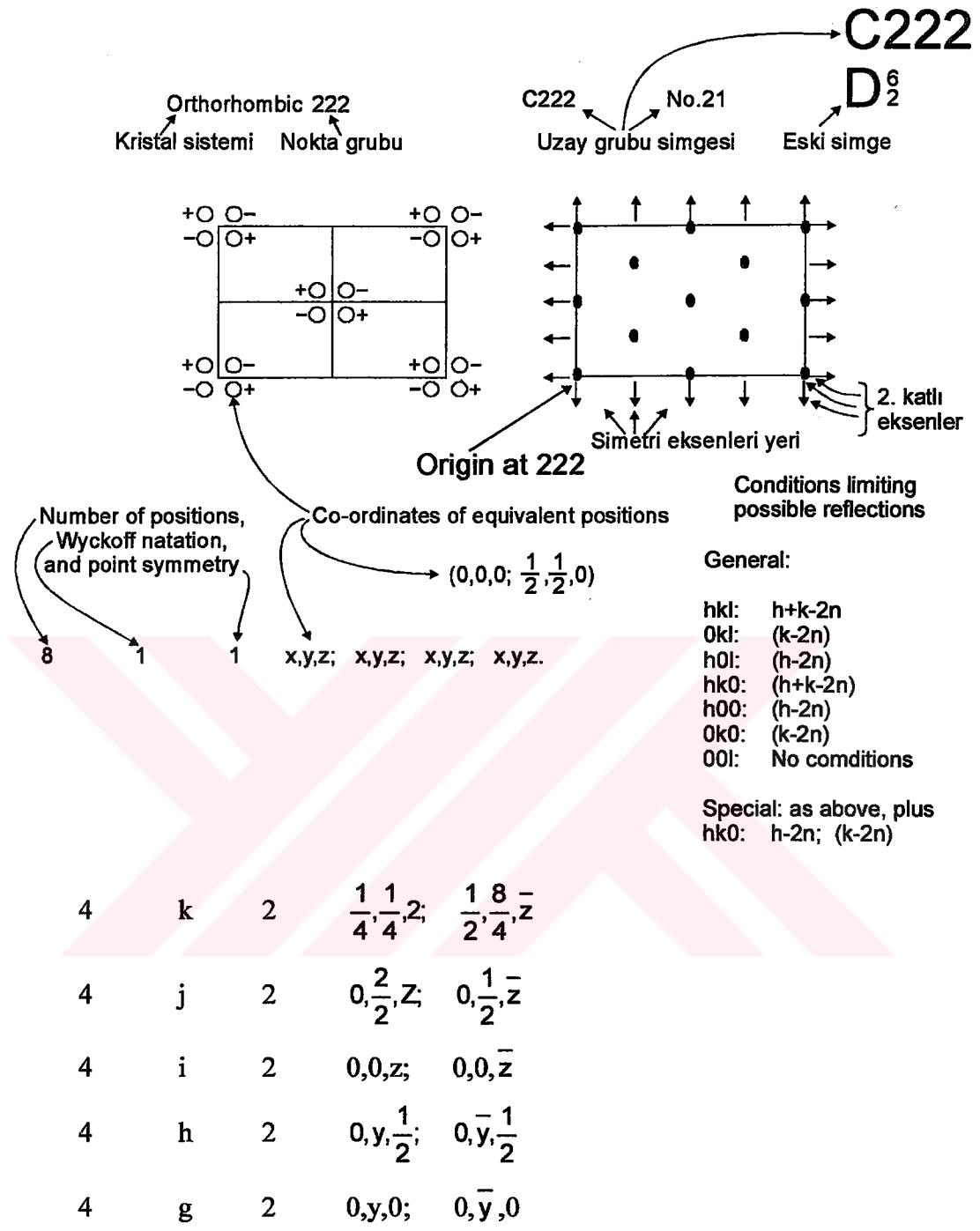
Simetri öğelerinin biri üzerine tam olarak yerleşik bir atom bulunursa, bunun sonucunda, pek fazla eşdeğer konum bulunamaz. Örneğin, üzerinden 2-katlı eksenin geçtiği 0, 0, z (z herhangi bir sayı) üzerine bir atom yerleştirilirse, "0,0,z"ye eşdeğer olan başka bir nokta elde edilmez. Böylece eğer, (x,y,z)'nin 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 Fm3m uzay grubunda olup, bu da onlarda; ayna, 3-katlı dönme eksen ve ayna demek olan m3m simetrisi, 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 1.18'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.



**Şekil 1.18** “International Tables for X-ray Crystallography” kitabından alınmış sayfaların kısımları.

**Tablo 1.3** "International Tables for X-ray Crystallography" kitabından alınmış, 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	a $\bar{c}$ b	b a $\bar{c}$	$\bar{c}$ b a
52	$D_{24}^6 = V_4^6$	$P \frac{222}{nna}$	Pnna	Pbnn	Pncn	Pnan	Pnmb	Pcnn
53	$D_{24}^7 = V_4^7$	$P \frac{222}{mna}$	Pmna	Pbmn	Pncm	Pman	Pnmb	Pcmm
54	$D_{24}^8 = V_4^8$	$P \frac{222}{cca}$	Pcc	Pbaa	Pbcb	Pbab	Pccb	Pcaa

## 2. DİFRAKSİYON DEMETLERİNİN ŞİDDETLERİ

### 2.1 Genel Kurallar

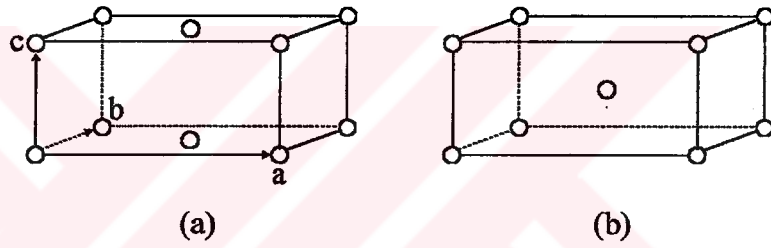
X-ışını toz difraksiyon desenindeki çizgilerin değişik değerler alması, kristal örgüdeki atomların pozisyonlarından kaynaklanmaktadır. Toz difraksiyon çekimlerinin yorumlanmasında gerek kristal sistemin gerekse atomik pozisyonların sistem içinde belirlenmesi için, X-ışını desenindeki difraksiyon demetlerinin şiddet değerlerine etki eden faktörler ve olayların teorisi bu kısımda detaylı olarak verilecektir. [5-9]

Atomların birim hücre içindeki konumları difraksiyon demetlerinin şiddetlerine etki eder fakat doğrultularına etki etmez. Böyle olacağı Şekil 2.1'de gösterilen iki yapı incelenerek görülebilir. Her ikisi de, birim hücrede iki atom olmak üzere, ortorombiktir. Soldaki taban merkezli, sağdaki cisim merkezlidir. Biri diğerinden, bir atomun  $\frac{1}{2}$  birim kadar kaydırılmasıyla elde edilir.

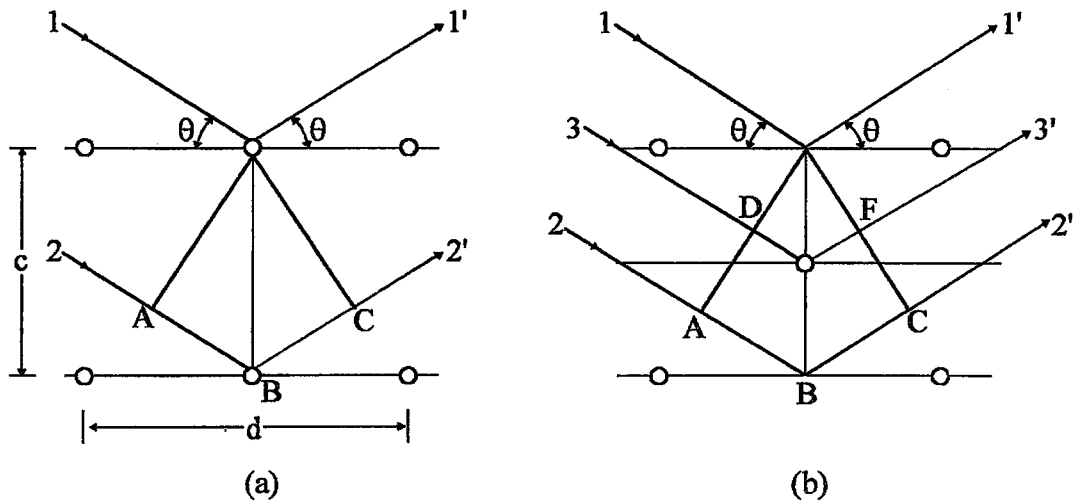
Şekil 2.2'de profilden görülen 001 düzlemlerinin oluşturduğu yansımalar göz önüne alındığında Şekil 2.2.a'daki taban merkezli latis halinde kullanılan  $\lambda$  ve  $\theta$  özel değerleri için Bragg kanununun gerçekleştiği kabul edilirse bu 1' ve 2' ışınları arasındaki  $ABC$  yol farkının bir dalga boyu olduğunu, 1' ile 2' ışınının aynı fazda olduğunu ve çizilen doğrultuda difraksiyon oluşturacağını ifade eder. Benzer şekilde Şekil 2.2.b'de görülen cisim merkezli latis de 1' ve 2' ışınları aynı fazdadırlar çünkü bunların yol farkı  $ABC$  bir dalga boyudur. Fakat bu halde (001) düzlemleri arasında ortada başka bir atomlar düzlemi vardır ve 1' ile 3' ışınları arasındaki  $DEF$  yol farkı  $ABC$ 'nin tam olarak yarısıdır yani yarım dalga boyudur. Bu sebeple 1' ve 3' ışınları tam olarak zıt fazdadır ve birbirlerini yok ederler. Benzer şekilde daha aşağıdaki ilk düzlemden saçılan 4' ışını 2' ışını yok eder ve bu olay kristalin her tarafında bu şekilde olur. Dolayısıyla cisim merkezli latiste, (001) yansıması gözlenmez.



Bu örnek atomların birim hücre içinde yeniden düzenlenmesinin bir yansımayı nasıl tamamen yok edeceğini gösterir. Daha genel olarak difraksiyon demetinin şiddeti atomik konumlardaki herhangi bir değişimle tamamen sıfıra düşmemekle beraber değişmektedir. Bunun tersi olarak atomik konumlar ancak difraksiyon şiddetleri gözlenerek tayin edilebilir. Atom, konum ile şiddet arasındaki bağlantıyı ifade etmek buradaki temel amaçtır. Birçok değişken var olduğundan konu ayrıntılarıyla açıklanacaktır: X-ışınlarının bir elektrondan sonra bir atomdan ve bir birim hücre içindeki atomlardan nasıl saçıldığını incelemek gerekir. Bu bilgiler, X-ışınları difraksiyonunu toz metoduna uygulamak ve toz deseninin şiddetine ait bir ifade elde etmek için kullanılır. Ayrıca bir toz kristalinin, X-ışınlarını difraksiyona uğratmasına etki eden bazı diğer faktörler göz önüne alınır.



Şekil 2.1 (a) Taban merkezli (b) Cisim merkezli ortorombik birim hücreler



Şekil 2.2 (a) Taban merkezli (b) Cisim merkezli ortorombik latislerin (001) düzlemlerinden meydana gelen difraksiyon.

## 2.2 Bir Elektron Tarafından Saçılma

Bir X-ışını demeti, şiddeti demet içindeki herhangi bir noktada zamanla bir sinüs fonksiyonu olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilmiş olan elektromagnetik bir dalgadır. Bir elektrik alan, elektron gibi yüklü bir taneciğe bir kuvvet uyguladığından, bir X-ışını demetinin elektrik alanı çarptığı elektrona ortalama konumu etrafında bir salınım hareketi yaptırır.

Hızlanan veya yavaşlayan bir elektron bir elektromagnetik dalga yayınlamaktadır. Bir X-ışını tüpünde hedefe çarpan elektronların ani yavaşlaması sebebiyle X-ışınları yayımlanabilir. Benzer şekilde, bir X-ışını demeti vasıtasıyla salınımına koyulmuş olan bir elektron, hareketi esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Bu sebeple bir elektromagnetik dalga yayınlamaktadır. Dolayısıyla bir elektronun X-ışınlarını saçtığı ifade edilebilir. Saçılan demet kısaca gelen demetin tesiri altında elektronun yaydığı demettir. Saçılan demet gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir ve onunla *koherent* olduğu ifade edilir. Çünkü saçılan demetle onu oluşturan gelen demetin fazları arasında belirli bir bağıntı vardır.

Her ne kadar X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılırsa da saçılan demetin şiddeti, saçılma açısına ilk defa J.J. Thomson tarafından bulunmuş olan bir bağıntıya bağlıdır. Thomson; yükü  $e$  ve kütlesi  $m$  olan bir tek elektronun, elektrondan  $r$  kadar mesafede saçtığı demetin  $I$  şiddetinin,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilmiş olduğunu bulmuştur. Burada " $I_0$ " gelen demetin şiddeti, " $c$ " ışık hızı ve " $\alpha$ " saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusu arasındaki açıdır. Gelen demetin  $Ox$  doğrultusunda yayıldığını (Şekil 2.3) ve  $O$  da ki bir elektrona çarptığını kabul edelim.  $OP$  gelen ışınla  $2\theta$  saçılma açısı yaptığına göre  $xz$  düzleminde bulunan  $P$  noktasındaki saçılma şiddeti bulunabilir. Bir X-ışını tüpünden

çıkan radyasyon gibi polarize olmadan gelen demet,  $yz$  düzleminde doğrultusu rasgele bir  $E$  elektrik vektörüne sahiptir. Bu demet, elektrik vektörleri  $E_y$  ve  $E_z$  olan iki düzlem polarize bileşene ayrılabilir. Burada  $E$  vektörünün  $E_y$  ve  $E_z$  ile bağıntısı aşağıdaki denklemle verilir:

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (2.2-a)$$

$E$  doğrultusu tamamen rasgele olduğundan ortalama olarak  $E_y$  bileşeni  $E_z$ 'ye eşit olacaktır. Bu sebeple 2.2-a denklemi aşağıdaki eşitliğe dönüşür:

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (2.2-b)$$

Gelen demetin bu iki bileşenin şiddetleri, kendi elektrik vektörlerinin kareleri ile orantılıdır. Çünkü  $E$ , dalganın genliğidir ve bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır.

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_o \quad (2.3)$$

Gelen demetin  $y$  bileşeni elektrona  $Oy$  doğrultusunda ivme verir. Bu sebeple bu bileşen,  $P$  noktasındaki şiddeti 2.1 denkleminde,  $\alpha = yOP = \pi/2$  olduğundan:

$$I_{py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (2.4)$$

olarak bulunan, bir saçılmış demet verir. Benzer şekilde  $z$  bileşenin şiddeti için,  $\alpha = \pi/2 - 2\theta$  olduğundan:

$$I_{pz} = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \quad (2.5)$$

olarak bulunur.

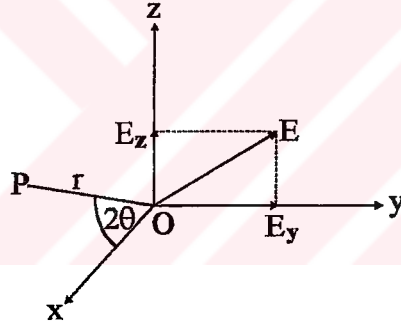
$P$ 'deki toplam saçılmış şiddet bu iki bileşeni toplayarak bulunur:

$$I_p = I_{py} + I_{pz} \quad (2.6-a)$$

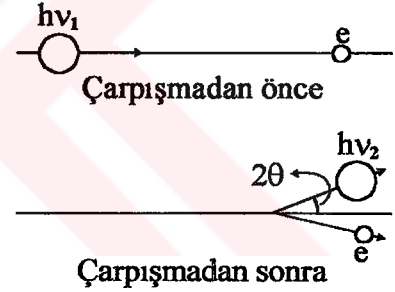
$$= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta) \quad (2.6-b)$$

$$= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{I_o}{2} + \frac{I_o}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (2.6-c)$$

$$= I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.6-d)$$



**Şekil 2.3** X-ışınlarının bir tek elektron tarafından koherent olarak saçılışı.



**Şekil 2.4** Foton ve elektronun esnek çarpışması

Bu, bir tek elektronun X-ışınlarını saçma denklemdir. Eğer  $e$ ,  $r$ ,  $m$  ve  $c$  sabitlerinin değerleri bu denklemde yerlerine konulursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür. Denklem aynı zamanda, saçılma şiddetinin saçıcı elektrondan olan mesafenin karesiyle ters orantılı olarak azaldığını gösterir. Saçılan demet, gelen demetin ileri ve geri yönlerinde gelen demete dik doğrultulardakinden daha kuvvetlidir.

Thomson denklemi saçılan demetin mutlak şiddetini, gelen demetin mutlak

şiddeti cinsinden ( $\text{erg}/(\text{cm}^2/\text{s})$ ) verir. Bu mutlak şiddetin hem ölçülmesi ve hem de hesabı güçtür. Pratik bakımdan bütün difraksiyon problemlerinde bağıl değerler amaç için yeterlidir. Bir çok durumda 2.6-d denkleminde, son çarpan hariç, diğerleri deney süresince sabittirler ve kaldırılabilirler. Bu  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$  çarpanına *polarizasyon faktörü* denir. Bu çarpan denkleme sadece gelen demetin polarize olmaması dolayısı ile girer. Polarizasyon faktörü bütün şiddet hesaplarında vardır. Dolayısıyla bir toz kristalden difraksiyona uğrayan demetin şiddetine ait denklemlerde de kullanılır.

Bir elektronun X-ışınlarını saçabildiği tamamen farklı bir yol daha vardır ve bu yol Compton olayı ile ilgilidir. A. H. Compton tarafından 1923'te keşfedilmiş olan bu olay, X-ışınlarının gevşek olarak bağlı veya serbest elektronlara çarpmasıyla meydana gelir. En iyi şekilde gelen demet, bir dalga hareketi olarak değil her birinin enerjisi  $h\nu_1$  olan foton veya X-ışını kuantumu demeti gibi düşünerek anlaşılır. Böyle bir fotonun gevşek olarak bağlı bir elektrona çarpması iki bilardo topunda olduğu gibi esnek bir çarpışmadır (Şekil 2.4). Burada elektron bir tarafa itilir ve foton  $2\theta$  kadar sapar. Gelen fotonun enerjisinin bir kısmı elektrona kinetik enerji sağlamak için kullanılmış olduğundan fotonun çarpışmadan sonraki  $h\nu_2$  enerjisi  $h\nu_1$  enerjisinden küçüktür. Bu sebeple saçılan radyasyonun dalga boyu ( $\lambda_2$ ) gelen demetin dalga boyundan ( $\lambda_1$ ) biraz büyüktür, değişme miktarı ;

$$\Delta\lambda(A) = \lambda_2 - \lambda_1 = 0,0243(1 - \cos 2\theta) \quad (2.7)$$

denklemleri ile verilmiştir. Dalga boyunda ki artma sadece açığa bağlıdır ve ileri yöndeki sıfır değerinden ( $2\theta = 0$ ) geri yöndeki  $0,05\text{\AA}$  ( $2\theta = 180^\circ$ ) değerine kadar değişir.

Bu şekilde saçılan radyasyona Compton değişik radyasyonu denir ve dalga boyunun artmış olmasından başka, fazının gelen demetin fazı ile sabit bir bağıntıya sahip olmaması gibi önemli bir özelliği vardır. Bu sebeple buna koherent olmayan radyasyon da denir. Fazının gelen demetin fazı ile ancak rasgele bir bağıntıya sahip olmasından dolayı difraksiyonda rol oynamaz ve bir interferans olayı oluşturmaz.

Fakat Compton değişik radyasyonunun önüne geçilemez ve difraksiyon desenlerinin arka planını siyahlatmak gibi istenmeyen bir etkisi vardır.

Kuantum teorisi, hem koherent ve hem de koherent olmayan saçılmayı açıklayabilir. Dalga teorisi ise yalnız koherent saçılmaya uygundur. Kuantum teorisine göre gelen bir foton sıkı şekilde bağlı bir elektrona çarptığı ve çarpışmadan bir momentum alamadığı zaman olur. Bu takdirde saçılan fotonun enerjisi aynıdır ve bu sebeple dalga boyu da önceki dalga boyu gibidir.

### 2.3 Bir Atom Tarafından Saçılma

Bir X-ışını demeti bir atom üzerine düşünce atomun elektronlarının her biri radyasyonun bir kısmını Thomson denklemine göre sağlar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği için koherent saçılmada rol oynayacağı düşünülebilir. Fakat çekirdek bir elektrona göre çok büyük bir kütleyle sahiptir ve önemli bir titreşim yapamaz. Thomson denklemi koherent saçılma şiddetinin saçıcı taneciğın kütlesinin karesi ile ters orantılı olduğunu gösterir. Sonuç olarak bir atomun koherent saçılmasını sadece bu atomun elektronları oluşturur.

Eğer saçılma ileriye doğru ise bir atomun saçtığı dalga, elektronlarının saçtığı dalgaların basit toplamıdır. Ayrıca atom numarası  $Z$  olan bir atom, yani  $Z$  tane elektronu olan bir atomun saçtığı dalganın genliği, bir elektronun saçtığı dalganın genliğinin  $Z$  katıdır ( $2\theta = 0$ ). Çünkü atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir.

Bu, diğer saçılma doğrultuları için doğru değildir. Elektronların uzayda farklı noktalarda bulunması sebebiyle farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır. Basitlik için merkezdeki çekirdek etrafında düzenlenmiş olan elektronların nokta halinde gösterildiği Şekil 2.5 göz önüne alınabilir.  $A$  ve  $B$  elektronlarının öne doğru saçtığı dalgaların  $XX'$  gibi bir dalga cephesi üzerindeki fazları aynıdır çünkü dalgaların her biri saçılmadan önce ve sonra aynı yolu gitmiştir.

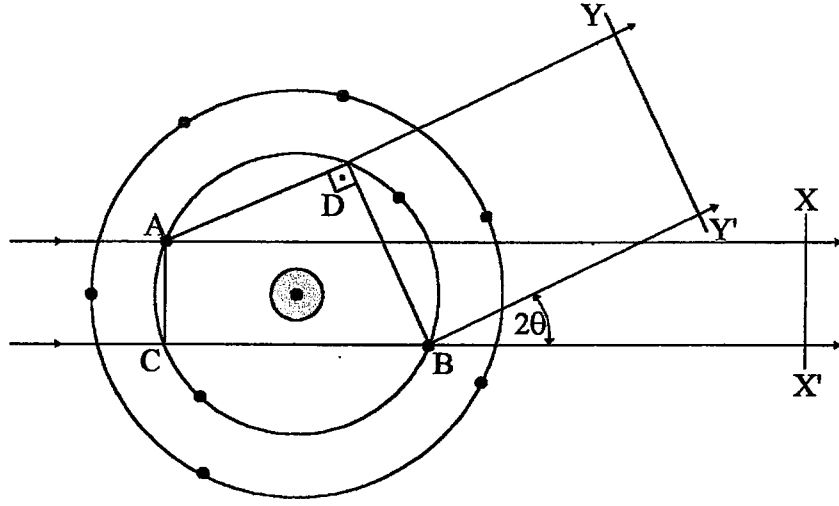
Oysa şekilde gösterilmiş olan diğer saçılmış dalgaların  $CB-AD$  ye eşit bir yol farkı vardır ve  $YY'$  gibi bir dalga cephesi üzerinde yol farkı bir dalga boyundan az olduğu için farklı fazlarda bulunmaktadırlar. Burada A'dan ve B'den saçılan dalgalar arasında kısmi girişim olur ve bu doğrultuda saçılan dalganın genliği aynı elektronların ileriye doğru saçtığı dalganın genliğinden küçüktür.

Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi " $f$ " atomik saçma faktörü denilen bir miktarla belirtilir. Bu miktar genliklerin oranı olarak tarif edilmiştir.

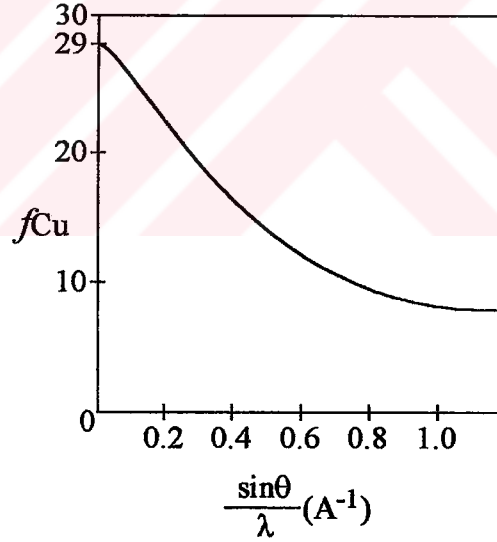
$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (2.8)$$

İleri yönde saçan bir atom için  $f = Z$  olduğu açıktır. Fakat  $\theta$  arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve  $f$  azalır. Atomik saçma faktörü gelen demetin dalga boyuna da bağlıdır. Sabit bir  $\theta$  değerinde, dalga boyu ne kadar kısa ise  $f$  de o kadar küçüktür. Çünkü yol farkı dalga boyuna göre büyük olacak ve saçılan demetler arasında daha büyük bir girişime neden olacaktır.  $f$  hesabı yapılırken,  $\theta$ 'ya değil de  $\sin \theta$ 'ya bağlı olduğu görülür. Öyle ki  $\sin \theta / \lambda$  miktarı artınca  $f$  azalır.

$f$  değerinin bakır için değişimini gösteren eğri Şekil 2.6'da verilmiştir. Eğri, bakırın atom numarası olan 29'dan başlar ve geri yöndeki ( $90^\circ$  civarındaki  $\theta$  için ) saçılmalar veya çok büyük dalga boyları için çok aşağı değerlere kadar düşer. Bir dalganın şiddeti genliğine ait Şekil 2.6'daki gibi bir eğrinin ordinatlarının karelerini almak suretiyle bulunabilir.



Şekil 2.5 Bir atomun X-ışınlarını saçması.

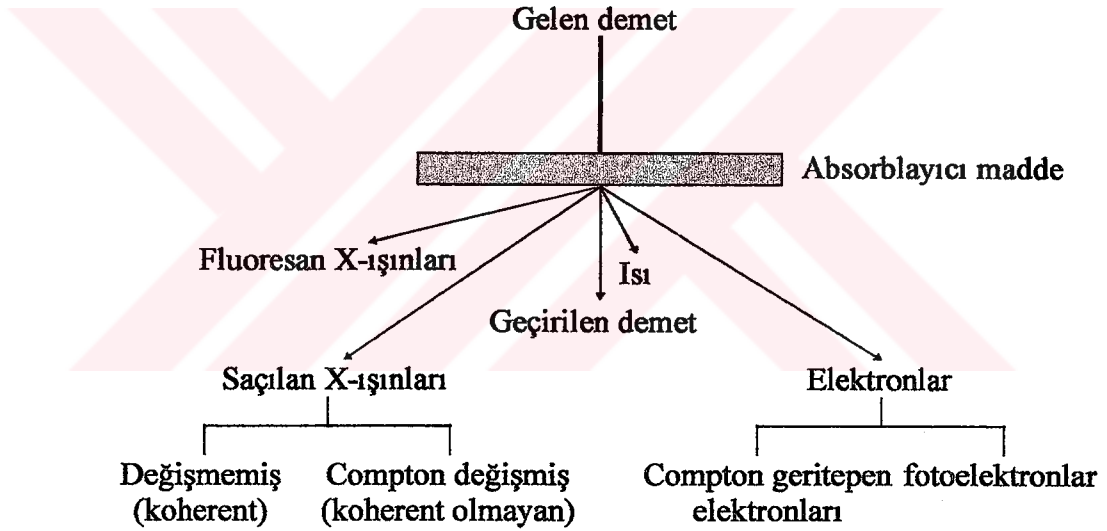


Şekil 2.6 Bakırın atomik saçma faktörü

Genliği atomik saçma faktörü cinsinden ifade edilmiş olan saçılma, koherent veya değişmemiş saçılmadır. Ancak bu cins bir saçılma difraksiyon meydana getirebilir. Diğer taraftan koherent olmayan saçılma veya Compton saçılması aynı zamanda olmaktadır. Compton saçılması fotonun gevşek olarak bağlı elektronlarla



çarpışması sonucu olduğundan bunun değişmemiş radyasyona göre bağlı şiddeti gevşek olarak bağlı elektronlar oranında artar. Bu sebeple Compton değişik radyasyonunun şiddeti, atom numarası  $Z$  azaldıkça artar. Bu sebeple karbon, oksijen ve hidrojen gibi hafif elementler içeren organik cisimlerin iyi difraksiyon fotoğraflarını elde etmek güçtür. Çünkü bu cisimlerden oluşan kuvvetli Compton saçılması fotoğrafın arka planını siyahlatır ve değişmemiş radyasyonun teşkil ettiği difraksiyon çizgilerini görmeyi güçleştirir. Değişmiş radyasyonun  $\sin\theta / \lambda$  miktarı arttıkça arttığı bulunmuştur. Bu sebeple değişmiş saçılmanın şiddeti ile değişmemiş saçılmanın şiddeti  $Z$  ve  $\sin\theta / \lambda$  ile ters yönde değişir.



Şekil 2.7 X-ışınlarının madde içinden geçmesi halinde olan olaylar

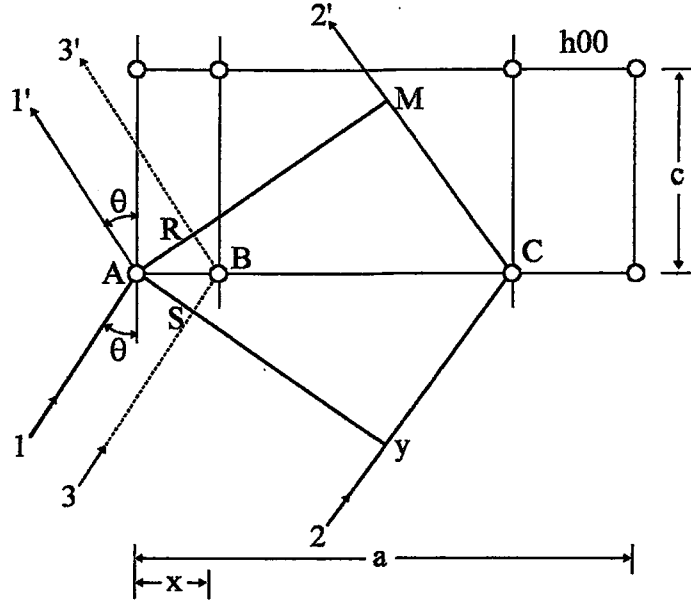
Özetle, monokromatik bir X-ışını demeti bir atoma çarpınca iki saçılma olayı olur. Sıkı bağlı elektronlar salınma koyulur ve gelen demetle aynı dalga boylu X-ışınları yayar. Daha gevşek bağlı elektronlar gelen demetin bir kısmını saçar ve saçarken dalga boyunu biraz arttırır. Artmanın ne kadar olduğu saçılma açısına bağlıdır. Birinciye koherent veya değişmemiş saçılma denir. Her ikisi de aynı

zamanda ve bütün doğrultularda olur. Eğer atomlar bir kristalde olduğu gibi uzayda periyodik şekilde düzenlenmiş büyük bir atomlar grubunun bir kısmı iseler başka bir olay daha meydana gelir. Bütün atomlardan koherent olarak saçılan radyasyon, bazı doğrultularda kuvvetlendirme ve diğer doğrultularda yok etme meydana getirerek difraksiyon demetlerini oluşturur. Difraksiyon aslında birbirini kuvvetlendiren koherent saçılmalardır.

Şekil 2.7'de gelen X-ışınlarının yeterli derecede yüksek enerjili oldukları yani fotoelektronlar ve karakteristik floresan radyasyon yayımlanmasına sebep olacak kadar kısa dalga boylu oldukları kabul edilmiştir. Şekilde gösterilen Compton geri tepme elektronları, X-ışını kuantumunun atomdan fırlattığı gevşek bağlı elektronlardır ve bu karşılıklı etki, Compton değişmiş radyasyonunu verir.

#### **2.4 Bir Birim Hücre Tarafından Saçılma**

Difraksiyon demetinin şiddeti için bir ifade bulmak amacıyla koherent saçılmanın izole edilmiş bir atomdan değil bir kristali teşkil eden bütün atomlardan nasıl meydana geldiğine bakılmalıdır. Atomların periyodik olarak uzayda düzenlenmiş olması gerçeği başlı başına, saçılmanın kesin olarak belirli doğrultulara yönelmesine sebep olmuş ve bu doğrultudaki demetlere difraksiyon demetleri denmiştir. Bu demetlerin doğrultularını Bragg Kanunu tespit edebilir. Eğer Bragg kanunu gerçekleşmezse difraksiyon demeti oluşmaz. Bazı atomik düzlem takımları için Bragg kanunu gerçekleşir fakat tıpkı Şekil 2.2-b ile verilen örnekte olduğu gibi atomların birim hücre içinde özel şekilde düzenlenmesi sebebiyle difraksiyon mevcut olmayabilir.



**Şekil 2.8** Atom konumunun difraksiyon ışınlarının fazları farkına etkisi

Bragg kanununun gerçekleştiği kabul edilerek bir kristalin difraksiyona uğrattığı demetin, atom konumlarının bir fonksiyonu olarak şiddeti bulunabilir. Kristal temel birim hücrenin bir tekrarından başka bir şey olmadığından atomların bir tek birim hücre içindeki düzenlenmesinin difraksiyon şiddetine nasıl etki ettiğini gözlemlemek yeterlidir.

Kalitatif bakımdan olay bundan önceki maddede incelenen bir atom tarafından saçılmaya benzer. Orada elektronların her birinin saçtığı dalgalar arasında, tamamen öne doğru olan hariç, her doğrultuda faz farkı vardır. Bu problem en basit olarak orijindeki bir atom ile konumu yalnız  $x$  doğrultusunda değişen diğer bir atomun saçtığı dalgalar arasındaki faz farkını bulmak suretiyle belirlenebilir. Uygun olsun diye kesiti Şekil 2.8'de gösterilmiş olan dik birim hücre dikkate alınabilir.  $A$  atomu orijin olarak alınır ve şekilde kalın çizgilerle gösterilmiş olan  $h00$  düzlemlerinden difraksiyon meydana gelirse bu Bragg kanununun bir yansıma için gerçekleştiğini ve  $2'$  ve  $1'$  ışınları arasındaki  $\delta_{2'1'}$  arasındaki yol farkının aşağıdaki denklemle verilebileceğini ifade eder:

$$\delta_{2'1'} = MCN = 2 d_{(h00)} \sin\theta = \lambda \quad (2.9-a)$$

$$d_{(h00)} = AC = \frac{a}{h} \quad (2.9-b)$$

Bu yansıma  $A$  dan  $x$  kadar mesafede bulunan  $B$  atomunun aynı doğrultuda saçtığı X-ışınlarından etkilenir. Yalnız aynı doğrultu göz önüne alınmalıdır. Çünkü  $(h00)$  yansımaları için sadece bu doğrultuda Bragg kanunu gerçekleşir.  $3'$  ışını ile  $1'$  ışını arasındaki  $\delta_{3'1'}$  yol farkının  $\lambda$ ' dan küçük olacağı açıktır; basit orantı ile bu yol farkı bulunur.

$$\delta_{3'1'} = RBS = \frac{AB}{AC} (\lambda) = \frac{x}{a/h} (\lambda) \quad (2.10)$$

Faz farkları dalga boyu ile olduğu gibi açı ölçeği ile de ifade edilebilir: yol farkları bir dalga boyu olan iki ışının fazlarının  $360^\circ$  veya  $2\pi$  radyandır. Eğer yol farkı  $\delta$  ise faz farkı radyan cinsinden aşağıdaki şekilde olur.

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (2.11)$$

Faz farkını açı cinsinden ifade etmenin ifadeyi dalga boyundan bağımsız yapmak gibi bir faydası vardır, halbuki faz farkını ifade etmek için yol farkını kullanmanın dalga boyunu belirtmedikçe bir anlamı yoktur. Dolayısıyla  $B$  atomundan saçılan dalga ile orijindeki  $A$  atomundan saçılan dalga arasındaki faz farkı;

$$\delta_{3'1'} = \frac{\delta_{3'1'}}{\lambda} (2\pi) = \frac{2\pi hx}{a} \quad (2.12)$$

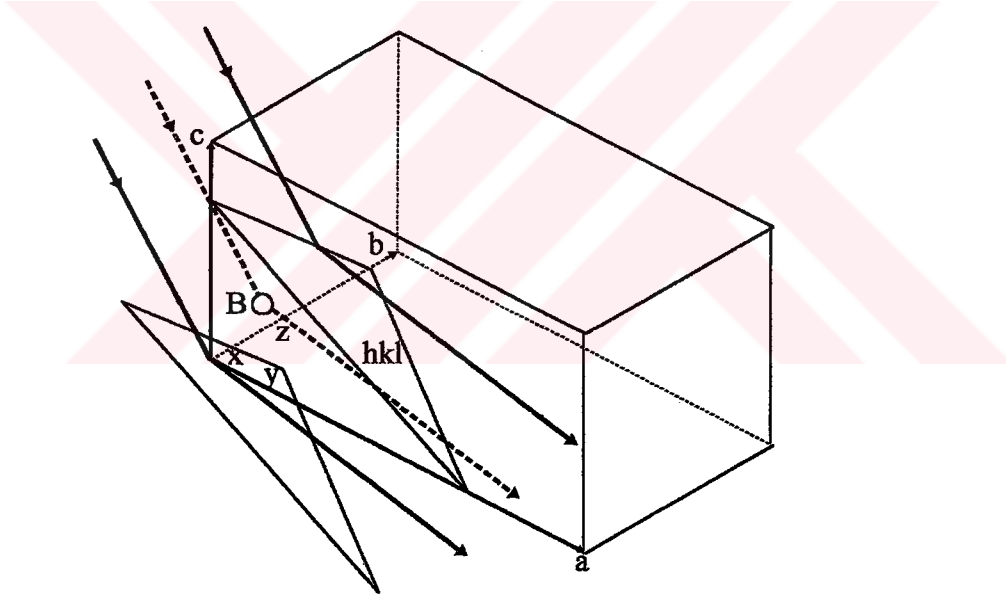
eşitliği ile verilir. Eğer  $B$  atomunun konumu bu atomun kesirler koordinatı olan  $u = x/a$  ile belirtilirse faz farkı 2.13 eşitliği ile verilir:

$$\phi_{3T} = 2\pi hu \quad (2.13)$$

Bu ifade Şekil 2.9'daki gibi üç boyuta taşınabilir. Bu takdirde  $B$  atomunun koordinatları  $x, y, z$  ve kesirler koordinatları  $u, v, w'$  ye eşit olan  $x/a, y/b, z/c$  olur. Böylece orijindeki  $A$  atomunun saçtığı dalgalar ile  $B$  atomunun saçtığı dalgalar arasındaki faz farkı için  $(hkl)$  yansımasma ait aşağıdaki önemli bağıntıya varılır.

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (2.14)$$

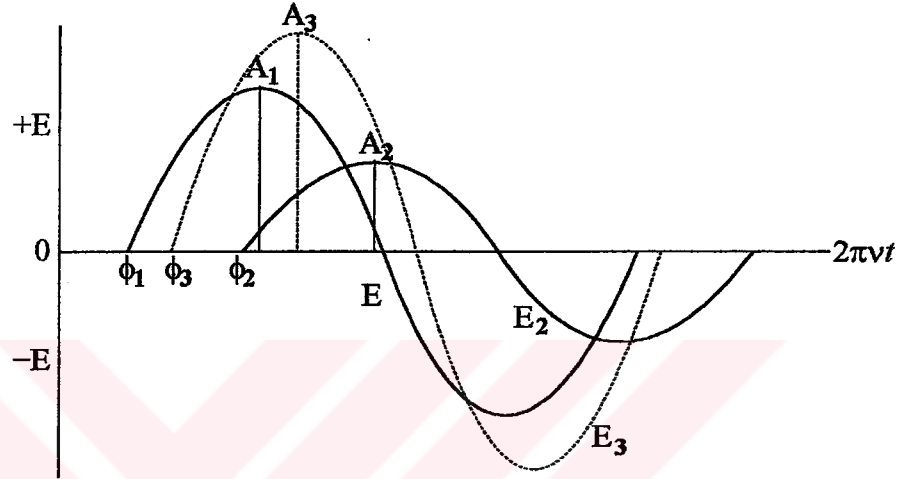
Bu bağıntı geneldir ve herhangi şekildeki bir birim hücreye uygulanabilir.



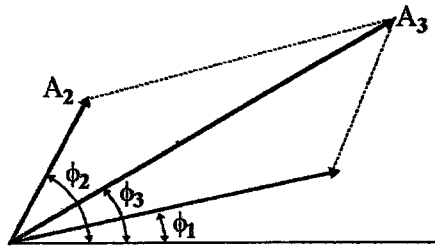
Şekil 2.9 Şekil 2.8'in üç boyutlu analog gösterimi

Eğer  $B$  deki atom ile orijindeki atom farklı cinsten iseler, bu iki dalganın yalnız fazları değil genlikleri de farklıdır. Bu takdirde bu dalgaların bir elektronun tek başına saçtığı dalganın genliğine göre oransal genlikleri atomik saçma faktörü olan uygun  $f$  değeri ile verilmiştir.

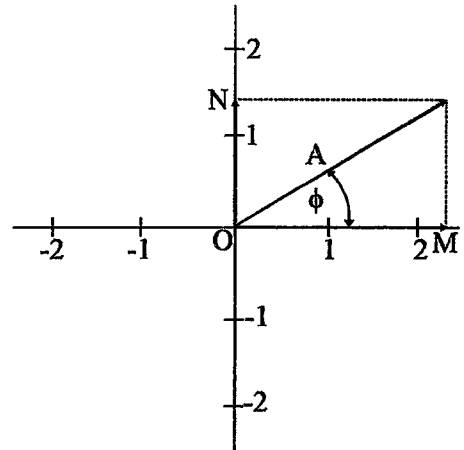
Artık bir birim hücreden saçılma problemi bileşke dalganın şiddetini bulmak amacıyla fazları ve genliği farklı dalgaların birbirine ilavesi problemi haline gelir. Orijindeki atom da dahil olmak üzere birim hücre içindeki bütün atomların saçtıkları dalgalar toplanmalıdır. Bu toplama işlemini yapmanın en uygun yolu dalgaların her birini kompleks üstel bir fonksiyon olarak ifade etmektir.



Şekil 2.10 Fazları ve genlikleri farklı dalgaların toplanması



Şekil 2.11 Dalgaların vektörel olarak toplanması



Şekil 2.12 Kompleks düzlemde bir dalga vektörü

Şekil 2.10'da kalın çizgilerle gösterilmiş olan iki dalga, bir X-ışını difraksiyon demetinde verilen herhangi bir dalga cephesi üzerindeki iki ışının  $E$  elektrik alan vektörlerinin zamanla değişimini göstermektedir.

$$E_1 = A_1 \sin(2\pi vt - \phi_1) \quad (2.15)$$

$$E_2 = A_2 \sin(2\pi vt - \phi_2) \quad (2.16)$$

Bu dalgaların  $v$  frekansları ve bu sebeple  $\lambda$  dalga boyları aynıdır fakat  $A$  genlikleri ve  $\phi$  fazları farklıdır. Noktalı eğri bunların  $E_3$  toplamını gösteriyor ki bu da bir sinüs dalgasıdır fakat genliği ve fazı farklıdır.

Genlik ve fazları farklı olan dalgalar vektörlerle temsil edilerek de toplanabilir. Şekil 2.11'de bileşen dalgaların her biri uzunluğu dalganın genliğine eşit olan ve  $x$  eksenine ile faz açısına eşit bir açı yapan bir vektörle gösterilmiştir. Bu takdirde bileşke dalganın genliği ve fazı, vektörleri paralel kenar kuralına göre toplanarak bulunur.

Bu geometrik yapı şekli aşağıdaki gibi vektörleri temsil etmek için kompleks sayıların kullanıldığı analitik yolla tayin edilebilir.  $a+bi$  gibi bir kompleks sayı bir gerçel ve sanal sayının toplamıdır. Buradaki  $a$  ve  $b$  gerçeldir ve  $i = \sqrt{-1}$  sanaldır. Böyle sayılar, gerçel sayılar  $x$  ekseninde ve sanal sayılar  $y$  ekseninde olmak üzere "kompleks düzlemde" gösterilebilir. Bu düzlemdeki her hangi bir noktaya çizilen vektör  $a+bi$  gibi özel bir sayıyı temsil eder.

Bir dalgayı temsil eden bir vektör için analitik bir ifade bulmak amacıyla dalga vektörü kompleks düzlemde Şekil 2.12'deki gibi çizilebilir. Burada da dalganın genlik ve fazı  $A$  ve  $\phi$  ile gösterilmiştir.  $A$  vektörün uzunluğudur  $\phi$  ise vektör ile gerçel sayılar eksenine arasındaki açıdır. Bu takdirde dalganın analitik ifadesi  $(A \cos \phi + i A \sin \phi)$  kompleks sayıdır. Çünkü bu iki terim vektörün yatay  $OM$  ve dikey  $ON$  bileşenidir.  $1$  vektörü  $i$  ile çarpınca saat ibrelerinin tersi yönde  $90^\circ$  döner. Bu suretle  $i$  ile çarpılınca, yatay  $2$  vektörü dikey  $2i$  olur.  $1$  vektörü  $i$  ile iki defa çarpınca,

yani  $i_0 = -1$  ile çarpınca vektör  $180^\circ$  döner. Yani vektörün yönü değişir. Bu şekilde  $i$  ile iki defa çarpılan yatay  $-2$  vektörü olur ve aksi yöne döner.

Eğer  $e^{ix}$ ,  $\cos x$  ve  $\sin x$  fonksiyonlarını kuvvet serilerine açarak yazılırsa;

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (2.17)$$

$$Ae^{i\phi} = A \cos \phi + A i \sin \phi \quad (2.18)$$

eşitlikleri bulunur. O halde dalga vektörü 2.18 denkleminin her hangi bir tarafı ile ifade edilebilir. Soldaki ifadeye bir kompleks üstel fonksiyon denir.

Bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılı olduğundan  $A^2$ 'ye yani dalga vektörünün mutlak değerinin karesi için bir ifadeye ihtiyaç vardır. Bir dalga kompleks şekilde ifade edildiği zaman bu miktar, dalganın kompleks ifadesinin  $i$  yerine sadece  $-i$  konularak elde edilen kompleks eşleniği ile çarpılması suretiyle elde edilir. Buna göre  $Ae^{i\phi}$ 'nin kompleks eşleniği  $Ae^{-i\phi}$ 'dir.

$$|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} Ae^{-i\phi} = A^2 \quad (2.19)$$

Bununla birlikte eşitlik 2.18 ile verilen diğer ifadeyi kullanarak;

$$A(\cos \phi + i \sin \phi) A(\cos \phi - i \sin \phi) = A^2 (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = A^2 \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir. Dalgaların her birinin genliği göz önüne alınan atoma ve ilgili yansımaya eşlik eden  $(\sin \phi) / \lambda$  ya bağlı olan  $f$  değeri ile verilmiştir. Dalgalardan her birinin fazı 2.14 denklemleri ile ve göz önüne alınan  $(hkl)$  yansıması ve atomun  $uvw$  koordinatları saçılan herhangi bir dalgayı kompleks üstel şekilde

$$Ae^{i\phi} = f e^{2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilebilir.



Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine yapı faktörü denir ve  $F$  sembolü ile gösterilir. Bu kısaca atomların saçtığı dalgalar toplanarak bulunur. Eğer bir birim hücre kesirsel koordinatları  $u_1v_1w_1, u_2v_2w_2, u_3v_3w_3, \dots$  ve atomik saçma faktörleri ile  $f_1, f_2, f_3, \dots$  olan  $1, 2, 3, \dots, N$  atomlarını içeriyorsa (hkl) yansımalarına ait yapı faktörü aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir:

$$F = f_1 e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots \quad (2.22)$$

Bu denklem kısaca şu şekilde yazılır:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.23)$$

Toplam birim hücrenin bütün atomlarına karşılık gelmiştir.

Genel olarak  $F$  kompleks bir sayıdır ve bileşke dalganın hem genliğini ve hem de fazını ifade eder.  $F$  mutlak değeri  $F$  mutlak elektronun saçtığı dalganın genliği cinsinden bileşke dalganın şiddetini verir. Tıpkı  $f$  atomik saçma faktör gibi  $|F|$  de genliklerin oranı olarak ifade edilmiştir.

$$f = \frac{\text{Birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (2.24)$$

Bir birim hücrenin bütün atomlarının, Bragg kanununun tahmin ettiği bir doğrultuda difraksiyona uğrattığı demetin şiddeti bileşke demetin genliğinin karesi olan  $|F|^2$  ile orantılıdır.  $|F|^2$  değeri  $F$  ile verilen eşitlik 2.23 ile bunun kompleks eşleniğini çarparak bulunur. Dolayısıyla eşitlik 2.23 X-ışınları kristalografisinde çok önemli bir bağıntıdır. Çünkü herhangi bir (hkl) yansımalarının şiddetini, atomların konumlarına ait bilgiden hareket ederek hesaplamak imkanı verir.

Birim hücre içindeki atomların tek tek saçtıkları, fazları farklı dalgalar birbirine ilave edilerek bileşke saçılan dalga bulunmuştur. Şekil 2.8'deki A ve B gibi herhangi iki atomun saçtığı ışınların fazları arasındaki fark her birim hücre için sabittir. Burada kristal içinde tam olarak  $\theta_B$ , Bragg açısına eşit olmayan doğrultulardaki

ışınlarda olduğu gibi faz aykırılığının artması söz konusu değildir. Bragg kanununun ifade ettiği doğrultuda kristal içindeki bütün A atomlarının saçtıkları ışınlar aynı fazdadırlar ve durum bütün B atomları içinde böyledir. Fakat bu iki ışın takımı arasında A ve B atomlarının izafi konumlarına bağlı olan ve 2.14 denklemi ile verilen belirli bir faz farkı vardır.

Aşağıdaki trigonometrik denklem 2.23 eşitliği yerine kullanılabilir.

$$F = \sum_1^N f_n [\cos 2\pi (hu_n + kv_n + lw_n) + i \sin 2\pi (hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (2.25)$$

Birim hücredeki atomlardan her biri için böyle bir terim yazılmalıdır. Genel olarak toplam aşağıdaki şekilde bir kompleks sayı olmalıdır:

$$F = a + ib \quad (2.26)$$

$$a = \sum_1^N f_n \cos 2\pi (hu_n + kv_n + lw_n) \quad (2.27)$$

$$b = \sum_1^N f_n \sin 2\pi (hu_n + kv_n + lw_n) \quad (2.28)$$

$$|F|^2 = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2 \quad (2.29)$$

Eğer a ve b değerleri yerlerine konulursa denklemin son şekli bulunur :

$$|F|^2 = [f_1 \cos 2\pi (hu_1 + kv_1 + lw_1) + f_2 \cos 2\pi (hu_2 + kv_2 + lw_2) + \dots]^2 + [f_1 \sin 2\pi (hu_1 + kv_1 + lw_1) + f_2 \sin 2\pi (hu_2 + kv_2 + lw_2) + \dots]^2 \quad (2.30)$$

2.23 denklemi ile trigonometrik formdaki bu denklemden daha kolay çalışılabilir, özellikle karışık yapılar halinde üstel form daha düzenlidir.

## 2.5 Bazı Faydalı Bağntılar

Yapı faktörünü hesaplariken sık sık burada ifade etmeye değer özel bağntılar karşımıza çıkar. Bunlar 2.17 denklemini ile ifade edilebilir.

$$a. \quad e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1 \quad (2.31)$$

$$b. \quad e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1 \quad (2.32)$$

$$c. \quad e^{n\pi i} = (-1)^n, \quad n \text{ herhangi bir tam sayı} \quad (2.33)$$

$$d. \quad e^{-n\pi i} = e^{-n\pi i}, \quad n \text{ herhangi bir tam sayı,} \quad (2.34)$$

$$e. \quad e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x \quad (2.35)$$

## 2.6 Yapı Faktörü Hesapları

2.23 denklemini kolaylıkla kullanabilmeyi öğrenmek, örnekler yapmakla mümkündür. Konunun anlaşılması için aşağıda değişik örnekler verilerek hesaplamaların nasıl yapıldığı gösterilmeye çalışılacaktır.

**Örnek 1:** En basit hal, orijinde yalnız bir atom bulunması hali yani kesirsel koordinatların (0,0,0) olduğu haldir. Böyle bir halde yapı faktörü :

$$F = fe^{2\pi i(0)} = f \quad (2.36)$$

$$F^2 = f^2 \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilir. O halde  $F^2$  değeri (hkl)'den bağımsız ve her yansıma için aynıdır.

**Örnek 2:** Şekil 2.1-a'da gösterilmiş olan taban merkezli hücre göz önüne alınırsa bu hücrenin (0,0,0) ve (½,½,0) da olmak üzere aynı cins iki atomu vardır.

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2)} = f[1 + e^{\pi i(h+k)}] \quad (2.38)$$

Bu ifadenin değeri eşleniği ile çarpılmadan hesaplanabilir. Çünkü (h+k) daima tamdır ve F ifadesi kompleks değil gerçeldir. Eğer h ve k her ikisi de tek ise yani “karışık değilse” toplamları daima çifttir ve  $e^{\pi i(h+k)}$  değeri 1 olur. Bu durumda:

$$F = 2f \quad h \text{ ve } k \text{ karışık değilse ;} \quad (2.39)$$

$$F^2 = 4f^2 \quad (2.40)$$

olur. Diğer taraftan h ve k'nin biri çift biri tek yani karışık ise toplamları tek ve  $e^{\pi i(h+k)}$  değeri -1 olur. Bu durumda:

$$F=0 \quad \text{karışık } h \text{ ve } k \text{ için ;} \quad (2.41)$$

$$F^2=0 \quad (2.42)$$

olur. Her iki halde de l indisinin yapı faktörüne etkisi yoktur. örneğin (111), (112), (113) ve (021), (022), (023) yansımalarının hepsi aynı F değerine sahiptirler ve bu değer 2f'dir. Benzer şekilde (011), (012), (013) ve (101), (102), (103) yansımalarının hepsinin yapı faktörü sıfırdır.

**Örnek 3:** Şekil 2.1-b'de görülen cisim merkezli hücrenin de yapı faktörü hesaplanabilir. Bu hücrede (0,0,0)ve (½, ½, ½) pozisyonlarında bulunan aynı cins iki atom vardır.

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2+l/2)} = f[1 + e^{\pi i(h+k+l)}] \quad (2.43)$$

$$F = 2f \quad (h+k+l) \text{ çift olunca,} \quad (2.44)$$

$$F^2 = 4 f^2 \quad (2.45)$$

$$F=0 \quad (h+k+l) \text{ tek olunca ;} \quad (2.46)$$

$$F^2 = 0 \quad \text{olur.} \quad (2.47)$$

Geometrik ifadelerle taban merkezli hücrenin (001) yansımaları oluşturacağı fakat cisim merkezli hücrenin bu yansımayı oluşturamayacağı sonucuna varılabilir. Bu sonuç bu iki hücreye ait yapı faktörü neticeleriyle uyusmaktadır. Bununla beraber mümkün bütün yansımaların geometrisini incelemek yapı faktörünü hesaplamaya göre çok daha güç bir iştir. Oysa mümkün düzlem indisleri için  $F^2$  hesabına ait bazı kurallar vardır.

**Örnek 4:** Yüzey merkezli bir kübik hücre göz önüne alınırsa bu hücrenin (0,0,0)  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$   $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ve  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  noktalarında aynı cins olmak üzere dört atom içerdiği kabul edilebilir.

$$\begin{aligned} F &= f e^{2\pi i (0)} + f e^{2\pi i (h/2+k/2)} + f e^{2\pi i (h/2+l/2)} + f e^{2\pi i (k/2+l/2)} \\ &= [1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (k+l)}] \end{aligned} \quad (2.48)$$

Eğer h, k ve l karışık değilse (h+k), (h+l) ve (k+l) toplamlarının her üçü de çift tam sayıdır ve yukarıdaki denklemin her terimi 1 değerini alır.

$$F = 4 f \quad \text{karışık olmayan indisler için,} \quad (2.49)$$

$$F^2 = 16 f^2 \quad \text{değerini alır.} \quad (2.50)$$

Eğer h, k ve l karışık ise üç üstel terimin toplamı ister indislerin ikisi tek ister ikisi çift biri tek olsun, -1'e eşittir. h, l çift ve k'nın tek ve (012) olması durumunda  $F = f(1-1+1-1) = 0$  olur, yani yansıma yoktur.

$$F=0 \quad \text{karışık indisler için:} \quad (2.51)$$

$$F^2=0 \quad \text{değerini alır.} \quad (2.52)$$

Bu sebeple (111) , (200) ve (220) gibi düzlemlerden yansıma vardır fakat (210) ve (112) gibi düzlemlerden yansıma yoktur.

Bu örneklerde bazı bilgilerin kullanılmadığı ortadadır. Örnek 1' de hücrenin yalnız bir atom içerdiği ifade edilmişti. Fakat hücrenin şekli belirtilmedi. Örnek 2 ve 3' de hücrenin ortorombik, 4' de ise kübik olduğu ifade edildi. Fakat bu bilgi yapı faktörü hesabına girmedi. Bu önemli bir noktayı açıklar. Yani yapı faktörü birim hücrenin şekline ve büyüklüğüne bağlı değildir. Örneğin, cisim merkezli her hangi bir hücre ister kübik ister tetragonal ister ortorombik olsun;  $(h+k+l)$  tek sayıya eşit olduğu düzlemler için karşı yansımaya sahip olacaktır. Buradan çıkarılan kurallar çok geniş bir uygulamaya sahiptir ve bir cismin kristal örgüsü ile difraksiyon deseni arasındaki yakın ilişkiyi gösterir. Bazı hücreler buradaki örneklerden daha fazla atom içerebilir ve bu atomlar değişik şekilde yerleşmiş olabilir ki normal olarak mevcut olan yansımalar kaybolur.

**Tablo 2.1** Bravais latileri için mevcut olan ve olmayan yansımalar.

Bravais Latisi	Mevcut Yansımalar	Mevcut olmayan yansımalar
Basit	her zaman	yok
Taban merkezli	h ve k karışık değil	h ve k karışık
Cisim merkezli	$h+k+l$ çift	$h+k+l$ tek
Yüzey merkezli	h, k, l karışık değil	h, k, l karışık

Elmas, yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir. Fakat birim hücresinde sekiz karbon atomu vardır. Bütün mevcut yansımaların indisleri karışık değildir fakat (200), (222) ve (420) gibi yansımalar kayıptır. Yalnız karışık olmayan indisli yansımaların mevcut olacağı gerçeği, kristal örgünün yüzey merkezli olduğunu ispat

eder. Fazladan kayıp yansımalar ise bu kristal içindeki atomların gerçekteki düzenlenmesine ait bir ip ucudur.

**Örnek 5:** Örnek 4'te ifade edilen nokta NaCl yapısı vasıtasıyla daha iyi açıklanabilir. Bu kristalin, birim hücrelerinde 4 tane Na ve 4 tane Cl atomu olmak üzere kübik bir kristal yapısı vardır ve bu atomlar şu şekilde yerleşmişlerdir:

Na	0 0 0	½ ½ 0	½ 0 ½	0 ½ ½
Cl	½ ½ ½	0 0 ½	0 ½ 0	½ 0 0

Bu halde yapı faktörü denkleminde her atomun kendi atomik saçma faktörü kullanılmalıdır.

$$F = f_{\text{Na}} e^{2\pi i(0)} + f_{\text{Na}} e^{2\pi i(h/2+k/2)} + f_{\text{Na}} e^{2\pi i(h/2+l/2)} + f_{\text{Na}} e^{2\pi i(k/2+l/2)} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(h/2+k/2+l/2)} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(l/2)} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(k/2)} + f_{\text{Cl}} e^{2\pi i(h/2)} \quad (2.53)$$

$$F = f_{\text{Na}} [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] + f_{\text{Cl}} [e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi il} + e^{\pi ik} + e^{\pi ih}] \quad (2.54)$$

Sodyum atom konumları yüzey merkezine ait ötelemelerle elde edilir ve klor atomu pozisyonları içinde durum aynıdır. Bir kristal yapıda karşılıklı ötelemeler içerince, yapısal faktör denklemindeki uygun terimler daima çarpan olarak dışarı çıkarılabilir ve önemli bir basitleşme olur. Bu taktirde aşağıdaki şekilde hareket edilebilir:

$$F = f_{\text{Na}} [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] + f_{\text{Cl}} e^{\pi i(h+k+l)} [1 + e^{\pi i(-h-k)} + e^{\pi i(-h-l)} + e^{\pi i(-k-l)}] \quad (2.55)$$

İkinci köşeli parantez içindeki üstlerin işaretleri 2.34 bağıntısı sebebiyle değiştirilebilir.

$$F = [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] [f_{\text{Na}} + f_{\text{Cl}} e^{\pi i(h+k+l)}] \quad (2.56)$$

Burada yüzey merkezli ötelemelere karşılık gelen terimler birinci çarpanda görülür. Bu terimler örnek 4'te zaten vardı ve karışık indisler için toplamlarının değeri sıfır ve karışık olmayan indisler için de 4 olarak bulunmuştu. Bu sodyum klorürün yüzey merkezli bir kristal yapıya sahip olduğunu gösterir.

$$F=0 \quad \text{karışık indisler için ;} \quad (2.57)$$

$$F^2=0 \quad (2.58)$$

Karışık olmayan indisler için :

$$F=4 [f_{Na} + f_{Cl} e^{\pi i(h+k+l)}] \quad (2.59)$$

$$F=4 (f_{Na} + f_{Cl}) \quad (h+k+l) \text{ çift ise;} \quad (2.60)$$

$$F^2=16 (f_{Na} + f_{Cl})^2 \quad (2.61)$$

$$F=4 (f_{Na} - f_{Cl}) \quad (h+k+l) \text{ tek ise;} \quad (2.62)$$

$$F^2=16 (f_{Na} - f_{Cl})^2 \quad (2.63)$$

Bu halde bir birim hücrede dörtten fazla atom vardır fakat kristal sistem yine de yüzey merkezlidir. İlave atomların hücrede bulunması, dört atomlu hücre halindeki yansımalarından hiç birini yok etmemiştir. Fakat bazılarının şiddetini azaltmıştır. Örneğin (111) yansıması iki atomun yansıtma güçlerinin toplamlarını değil farklarını içerir.

**Örnek 6:** Burada yapı faktörünün hesabına ait bir başka örnek daha verilecektir. Sıkı istiflenmiş hegzagonal hücrede 0,0,0 ve  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$  mevkilerinde olmak üzere aynı cinsten iki atom vardır.

$$F = f e^{2\pi i(0)} + f e^{2\pi i (h/3+2k/3+l/2)} = f [1 + e^{2\pi i (h+2k)/3+l/2}] \quad (2.64)$$



$[(h+2k)/3+l/2] = g$  olarak alınırsa

$$F = f (1 + e^{2\pi i g}) \quad \text{olur} \quad (2.65)$$

$g$  sayısı  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{6}$  gibi kesirli değerler alabilmektedir bu ifade hala kompleks olacaktır. Fakat kompleks eşleniği ile çarpılarak bileşke dalga genliği olan  $F$  hesaplanabilir.

$$|F|^2 = f^2 (1 + e^{2\pi i g})(1 + e^{-2\pi i g}) = f^2 (2 + e^{2\pi i g} + e^{-2\pi i g}) \quad (2.66)$$

2.35 bağıntısı ile bu,  $(h + 2k)$  sayısı 3 ün bir katı ve 1 tek iken:

$$|F|^2 = f^2 (2 + 2 \cos 2\pi g) = f^2 [2 + 2(2 \cos^2 \pi g - 1)] \quad (2.67-a)$$

$$= f^2 (4 \cos^2 \pi g) = 4 f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{1}{2}\right) = 0 \quad (2.67-b)$$

(111), (113), (221) ve (223) gibi kayıp yansımalar sayesinde hegzagonal yapının sıkı istiflenmiş olduğu anlaşılır. Örneğin  $(h + 2k)$  sayısı 3'ün katı ve 1 çift ise:

$$\frac{h+2k}{3} + \frac{1}{2} = n \quad n, \quad \text{bir tam sayı,} \quad (2.68)$$

$$\cos \pi n = \pm 1 \quad (2.69)$$

$$\cos^2 \pi n = 1 \quad (2.70)$$

$$|F|^2 = 4 f^2 \quad (2.71)$$

h, k ve l için mümkün bütün değerler göz önüne alınırsa netice aşağıdaki gibi özetlenir:

**Tablo 2.2** (hkl) değerleri için mümkün olan bağıl şiddetler.

$h+2k$	L	$ F ^2$
3n	Tek	0
3n	Çift	$4f^2$
$3n \pm 1$	Tek	$3f^2$
$3n \pm 1$	Çift	$f^2$

## 2.7 Toz Metoduna Uygulama

Difraksiyon demetinin her hangi bir şiddet hesabı daima yapı faktörü ile başlamalıdır. Fakat hesabın geri kalan kısmı ele alınan özel difraksiyon metoduna göre değişir. Laue metodu için şiddet hesabı o kadar güçtür ki nadiren yapılır. Çünkü difraksiyon demetinin her biri farklı bir dalga boyuna sahiptir ve hem şiddete hem de bu özel dalga boyu için film duyarlılığına bağlı olarak filmi değişik miktarda siyahlatır. Her birinde monokromatik radyasyon kullanılan döner kristal ve toz metotlarında, difraksiyon şiddetine tesir eden faktörler bir dereceye kadar benzerdirler ancak ayrıntıda fark ederler. Toz metodu yapı analizi ve metalürjik çalışmalarda en faydalı yöntemdir.

Bir toz difraksiyon deseninde çizgilerin bağıl şiddetlerine etki eden altı faktör vardır. Bunlar sırasıyla şu şekilde ifade edilebilir:

1. Polarizasyon faktörü
2. Yapı faktörü
3. Multiplisite faktörü
4. Lorentz faktörü
5. Soğurma faktörü
6. Sıcaklık faktörü

## 2.8 Multiplisite Faktörü

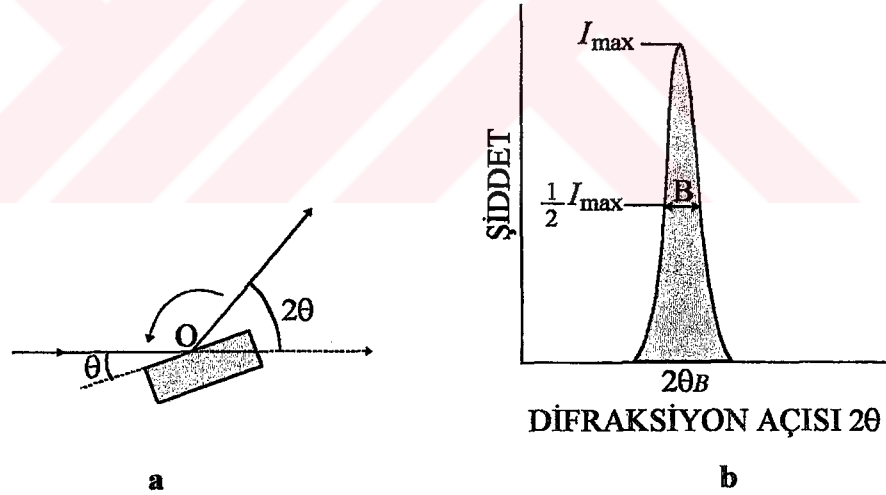
örnek olarak bir kübik latisten oluşan (100) yansıması göz önüne alınabilir. Toz numunede kristallerden bazıları uygun şekilde yönelmiş olabilir ki (100) düzlemlerinden yansıma meydana gelebilir. Farklı doğrultularda diğer kristaller öyle bir durumda olabilir ki onların da (010) veya (001) düzlemlerinden yansımalar olabilir. Bütün bu düzlemlerin mesafeleri aynı olduğundan bunların difraksiyona uğrattığı demetler aynı bir koninin kısımlarıdır. (111) yansımasını göz önüne alınırsa {111} formuna ait hepside aynı mesafeli fakat farklı doğrultuda dört paralel düzlem takımı vardır bunlar;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$  ve  $(11\bar{1})$  düzlemleridirler. Halbuki {100} formuna ait bu şekil paralel düzlem takımlarının sayısı sadece üçtür. Bu sebeple {111} düzlemlerinin yansıtacak şekilde doğrultu almış olmaları ihtimali {100} düzlemlerinininkinin 4/3 katıdır. Bu durumda diğer hususlar aynı olmak şartıyla (111) yansımasının şiddeti (100) yansımasının şiddetinin 4/3 katıdır.

Aynı yansımaya katkıda bulunan düzlemlerin bu sayısal oranı şiddet formülüne multiplisite faktörü denilen “p” miktarı ile girer ve bir form içinde aynı uzaklıktaki farklı düzlemlerin sayısı olarak tarif edilir. (100) ve  $(\bar{1}00)$  gibi farklı Miller indisli paralel düzlemler farklı düzlemlermiş gibi ayrı sayılırlar ve bundan önceki maddelerde verilen sayının iki katını verirler. Buna göre bir kübik kristalin { 100 } düzlemlerine ait multiplisite faktörü 6, {111} düzlemlerine ait olanı ise 8’dir.

P değeri kristal sistemine bağlıdır: Bir tetragonal kristalde (100) ve (001) düzlemlerinin uzaklıkları aynı değildir. Bu sebeple p değeri {100} düzlemleri için 4’e {001} düzlemleri için ise 2’ye düşer.

## 2.9 Lorentz Faktörü

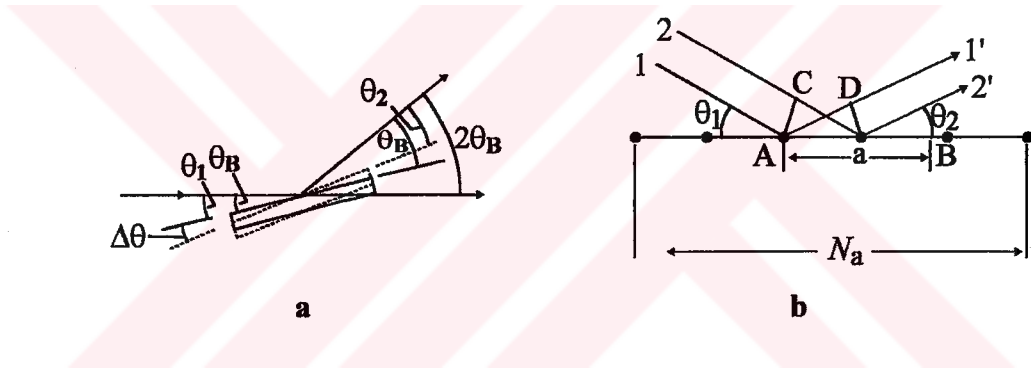
Bir kristalin üzerine paralel monokromatik dar bir ışın demeti düştüğü (Şekil 2.13-a); kristalin  $O$ 'dan geçen ve şekil düzlemine dik bir eksen etrafında sabit açısal hızla döndüğü ve kristalin yüzüne paralel oldukları kabul edilen özel bir yansıtıcı düzlem takımının, Bragg kanununun tam olarak gerçekleştiği,  $\theta_B$  açısı durumundan geçtiği kabul edilsin. Yansıma şiddeti Bragg açısında en büyüktür fakat Bragg açısından az farklı değerlerde de hala gözlenebilir bir değer vardır. Öyle ki şiddeti ile  $2\theta$  arasındaki eğri Şekil 2.13-b'de görüldüğü gibidir. Eğer kristal Bragg açısı etrafında dönerken difraksiyona uğrattığı bütün demetler bir fotoğraf plağı üzerinde veya bir sayaç içinde toplanırsa difraksiyon demetinin toplam enerjisi ölçülebilir. Bu enerjiye yansımanın integre edilmiş şiddeti denir ve Şekil 2.13-b'deki eğrinin altında kalan alanla verilmiştir. İntegre edilmiş şiddet maksimum şiddete göre çok daha fazla ilgi çekicidir. Çünkü ilki, numunenin bir karakteristiğidir fakat ikincisi deney aletinin ayarlanmasındaki hafif bir değişmeden etkilenir.



Şekil 2.13 Bragg açısı etrafında dönen kristalin oluşturduğu difraksiyon.

Difraksiyon çizgilerinin şiddetlerinin görünen kısmı, maksimum şiddetten çok integre edilmiş şiddettir.

Bir yansımanın integre edilmiş şiddeti, diğer bütün değişkenler sabit tutulsa bile  $\theta_B$  özel değerine bağlıdır. Bu bağ difraksiyon eğrisinin iki yönü ayrı ayrı incelenerek bulunabilir. Bunlar maksimum şiddet ve genişliktir. Düzlemler gelen demet ile  $\theta_B$  açısı yapınca Bragg kanunu tam olarak gerçekleşir ve  $2\theta_B$  doğrultusundaki difraksiyon şiddeti maksimum olur. Fakat geliş açısı  $\theta_B$ 'den az miktarda farklı olduğu zaman bu doğrultuda difraksiyona uğramış enerji vardır ve kristal Bragg açısı etrafında döndürülünce  $2\theta_B$  doğrultusundaki toplam difraksiyon enerjisi Şekil 2.13-b eğrisindeki  $I_{\max}$  değeri ile verilmiştir. Bu sebeple  $I_{\max}$  değeri  $2\theta_B$  doğrultuları etrafında kristal dönerken difraksiyon enerjisi mevcut olan açı aralığına bağlıdır. Şekil 2.14-a'daki kesik çizgiler kristalin Bragg açısından itibaren küçük bir  $\Delta\theta$  açısı kadar döndükten sonraki durumunu gösterir.



**Şekil 2.14** Kristalin rotasyonu esnasında sabit bir doğrultudaki saçılma.

Bu durumda gelen demet ve difraksiyon demeti yansıtıcı düzlemlerle eşit olmayan açılar yaparlar. Gelen demet  $\theta_1 = \theta_n + \Delta\theta$ , difraksiyon demeti ise  $\theta_2 = \theta_B + \Delta\theta$  açılarını yapmaktadır. Durum atomik boyutta Şekil 2.14-b'deki gibidir. Burada atomlar düzleminden sadece biri göz önüne alınmak zorundadır. Çünkü diğer bütün düzlemlerin saçtıkları ışınlar birinci düzlemin saçtığı karşılıklı ışınlarla aynı fazdadırlar. Atomlar arasında düzlem içindeki uzaklık  $a$  ve düzlemin toplam uzunluğu  $N_a$  olsun. Komşu atomlar tarafından saçılan  $1'$  ve  $2'$  ışınları için yol farkı:

$$\delta_{1'2'} = AD - CB \quad (2.72-a)$$

$$= a \cos \theta_2 - a \cos \theta_1 \quad (2.72-b)$$

$$= a [ \cos (\theta_B - \Delta\theta) - \cos (\theta_B + \Delta\theta) ] \quad (2.72-c)$$

şeklinde ifade edilir. Kosinüs ifadelerini açılır ve  $\Delta\theta$  küçük olduğu için  $\sin \Delta\theta$  konularsa;

$$\delta_{1'2'} = 2a\Delta\theta \sin \theta_B \quad (2.73)$$

bulunur. Düzlemin her iki ucundaki atomların saçtıkları ışınlar arasındaki yol farkı bu miktarın  $N$  katıdır. İki uç atom arasındaki faz farkı bir dalga boyu olunca difraksiyon şiddeti sıfır olur. Sıfır difraksiyon şiddeti için:

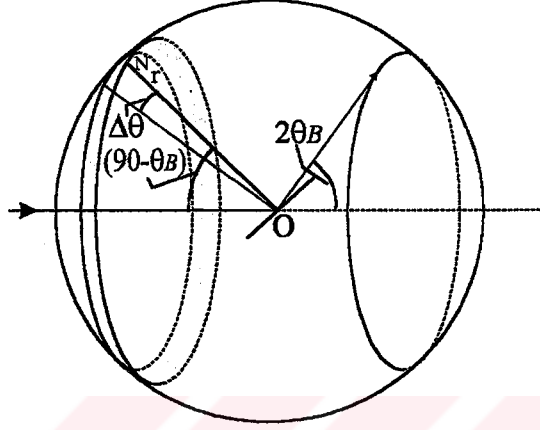
$$2N_a \Delta\theta \sin \theta_B = \lambda \quad (2.74)$$

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2N_a \sin \theta} \quad (2.75)$$

olur. Bu denklem,  $2\theta_B$  doğrultusunda gözlemlenebilir bir difraksiyon enerjisi elde edilmek üzere kristalin dönebileceği maksimum yolu verir.  $I_{\max}$  bu yola bağlı olduğuna göre  $I_{\max}$  'ın  $1/\sin\theta_B$  ile orantılı olduğu söylenebilir. Diğer şartlar aynı olmak koşuluyla  $I_{\max}$  küçük saçılma açıları için büyüktür. Geri yansıma bölgelerindeki açılar için ise küçüktür.

Difraksiyon eğrisinin genişliği,  $2\theta_B$  'nin büyük değerlerinde büyük olmak üzere ters yönde değişir. Yansımanın integre edilmiş şiddeti difraksiyon eğrisi altındaki alanla ifade edilir ve bu sebeple  $I_{\max}B$  çarpımı ile orantılıdır. Bu çarpım da tekrar  $(1/\sin \theta_B) (1/\cos \theta_B)$  yani  $(1/\sin 2\theta_B)$  ile orantılıdır. O halde bir kristal, Bragg açısı etrafında dönerken deneysel bakımdan en önemli miktar olan bir yansımanın integre edilmiş şiddetinin, diğer hususlar aynı olmak şartıyla  $2\theta_B$  açısının büyük ve küçük değerleri için ortalama değerlere göre daha büyük olduğu sonucu çıkar.

Bu sonuçlar, dönen kristal haline uygulandığı gibi toz metoduna da uygulanır. Çünkü bazısı Bragg kanununu tam olarak, bazısı da kısmen gerçekleşen toz tanecikleri arasında elde edilebilen doğrultu durumları, mono-kristal rotasyonuna denktir.



Şekil 2.15 Yansıyan ışınların özel bir konisi için düzlem normallerinin dağılımı.

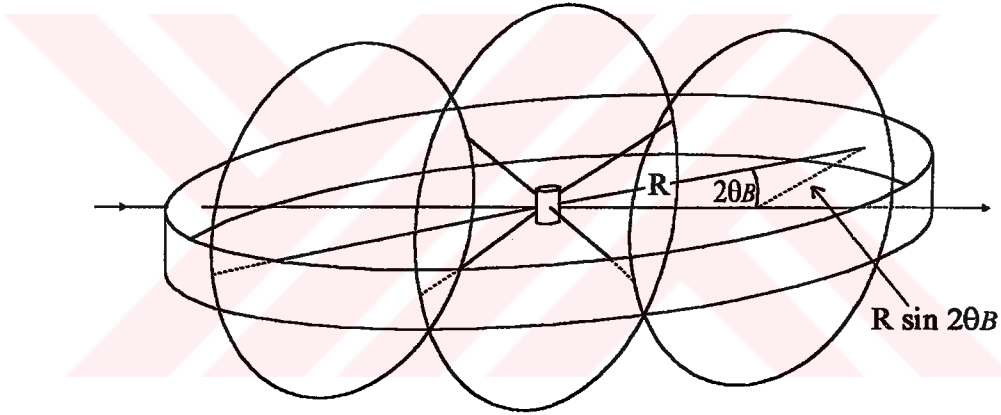
Toz metodunda özel bir Bragg açısındaki yansımanın integre edilmiş şiddetinin, bu doğrultu veya buna yakın doğrultuda yönlenmiş tanecik sayısına bağlı olduğu düşünülürse ikinci bir geometrik çarpan ortaya çıkar. Bu sayı tanecikler tamamen rasgele şekilde yönlenmiş olsa bile sabit değildir. Şekil 2.15'de  $O$ 'da bulunan bir toz numunesinin etrafına yarıçapı  $r$  olan bir referans küresi vardır. Gösterilmiş olan özel bir  $(hkl)$  yansıması için  $ON$  tozun bir taneciğindeki bu düzlemler takımının normalidir. Yansımanın gözlemlenebilir bir değere sahip olduğu Bragg açısı civarındaki açılarının bulunduğu aralık  $\Delta\theta$  olarak alınabilir. Dolayısıyla bu özel yansıma için, düzlemlerin normallerinin uçları küre yüzeyi üzerinde  $r\Delta\theta$  genişliğindeki bant üzerinde bulunan tanecikler yansıtma durumunda bulunacaklardır. Taneciklerin rasgele şekilde yönlendiği kabul edilebildiğinden düzlem normallerinin uçları küre yüzeyinin üzerine homojen olarak dağılmıştır. Bir yansıma için uygun şekilde yönlenmiş olanların oranı bantın alanının bütün kürenin

alanına oranı gibidir. Eğer  $\Delta N$  böyle taneciklerin sayısı ve  $N$  toplam tanecik sayısı ise 2.76 denklemi ifade edilebilir.

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r \sin(90 - \theta_B)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta \cos\theta_B}{2} \quad (2.76)$$

Yansıma için uygun şekilde yönlendirilmiş taneciklerin sayısı  $\cos \theta_B$  ile orantılıdır ve geri yöndeki yansımalar için bu sayı çok küçüktür.

Bağıl şiddetler oluştururken bir koni üzerindeki ışınların toplam difraksiyon enerjisi bir diğerininki ile karşılaştırılmaz. Fakat bir difraksiyon çizgisinin birim uzunluğu üzerindeki integre edilmiş şiddeti bir diğerininki ile karşılaştırılır.



**Şekil 2.16** Difraksiyon ışınları konisinin Debye- Scherrer filmi ile kesişmesi.

Örneğin numune ve film için en çok kullanılan düzen olan Şekil 2.16'da görülen Debye-Scherrer metodunda filmde açık olarak yansıma öne ve arkaya olduğu zaman,  $2\theta=90^\circ$  olduğu zamankinden daha fazla oranda difraksiyon konisi kısmını alır. Bu etki de dahil edilince yansıma şiddetini etkileyen üçüncü geometrik çarpana varılır.  $R$ , kameranın yarıçapı olmak üzere, herhangi bir difraksiyon çizgisinin uzunluğu  $2\pi R \cdot \sin 2\theta_B$  olduğundan çizginin birim uzunluğunun bağıl şiddeti  $(1/\sin 2\theta_B)$  ile orantılıdır.

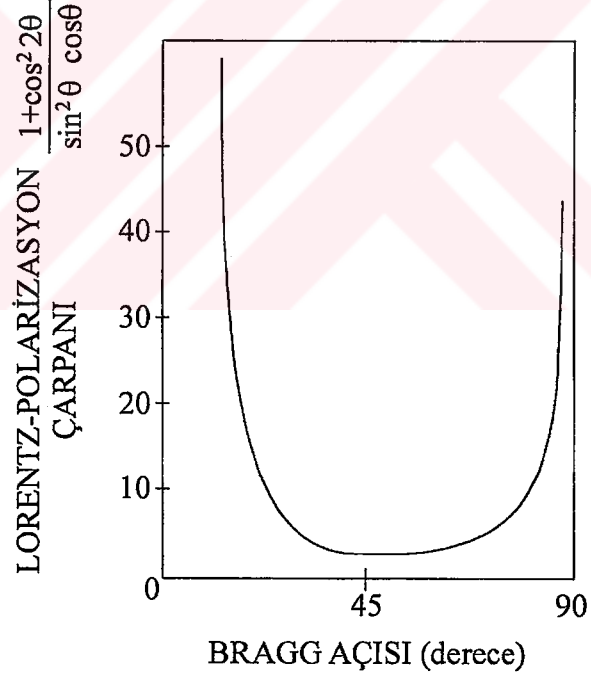


Şiddet hesaplanırken dikkate alınan üç faktör kombine edilerek bir faktör halinde yazılır ve buna Lorentz faktörü denir. Bragg açısındaki indisi dikkate alınmayarak elde edilir.

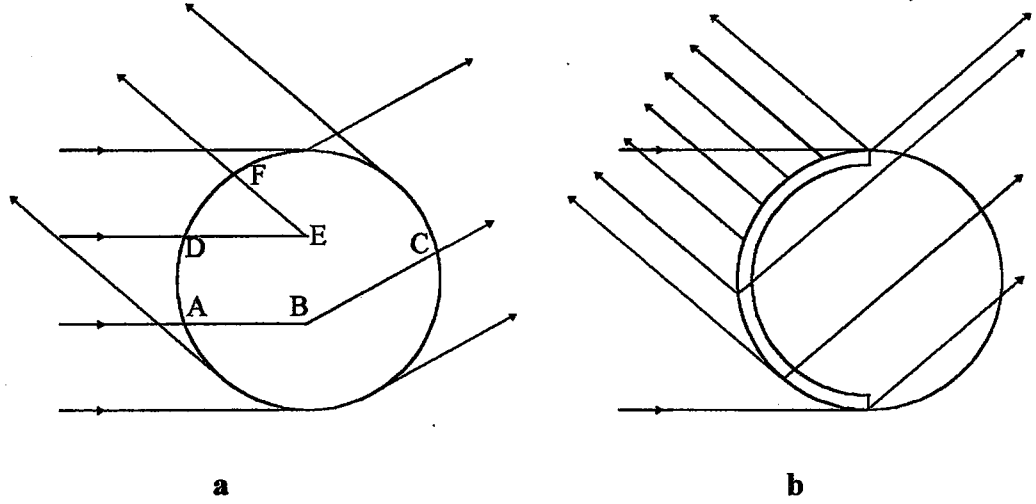
$$\text{Lorentz faktörü} = \left( \frac{1}{\sin 2\theta} \right) (\cos \theta) \left( \frac{1}{\sin 2\theta} \right) = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.77)$$

Bu faktörün değerleri Şekil 2.17'de  $\theta$  fonksiyonu olarak çizilmiştir. Bu geometrik faktörlerin genel etkisi yansımaların şiddetini ortalama açılarda ileri ve geri doğrultulara oranla azaltmaktadır.

## 2.10 Soğurma Faktörü



Şekil 2.17 Lorentz – Polarizasyon faktörü.



**Şekil 2.18.** Debye – Scherrer numunelerinde soğurma  
a) Genel hal; b) Çok soğurma yapan numune.

Difraksiyon ışınlarının şiddetine tesir eden bir diğer faktör daha göz önüne alınmalıdır ve bu numunenin kendi içinde meydana gelen soğurmadır. Debye - Scherrer metodundaki numune kamera eksenine konulmuş olan çok ince bir toz silindiri şeklindedir ve Şekil 2.18-a böyle bir numunenin kesitini göstermektedir. Görülen küçük açı yansımaları için gelen demet içindeki özel bir ışının soğurumu AB gibi bir yol boyunca olur. B’de gelen enerjinin küçük bir kesri toz tanecikleri tarafından difraksiyona uğratılır ve bu difraksiyon demetinin soğurulması BC yolu boyunca olur. Benzer şekilde yüksek açılı bir yansıma için gelen ve difraksiyona uğramış demetlerin soğurulması ( DE + EF ) gibi bir yol boyunca olur. Buradan çıkacak net sonuç, difraksiyon demetinin şiddetinin, soğurma göstermeyen bir numuneninkinden daha düşük şiddette olduğudur.

Bu etkiye ait bir hesap verilen herhangi bir silindirik numune için soğurma oranının  $\theta$  azaldıkça artacağını gösterir. Böyle olması gerektiği çok yüksek soğurma özellikli bir numuneye ait olan (örnek tungsten) Şekil 2.18-b’den görülebilir. Burada gelen demet çok çabuk soğurulur ve difraksiyon demetlerinin çoğu numunenin solundaki ince yüzey tabakasından başlar. Böylece geriye yansıyan demetler çok az soğuruma uğrar. Fakat öne yansıyan demetler bütün numuneyi geçmek zorundadırlar ve çok miktarda soğurulurlar. Böyle bir numunede ileriye doğru

yansımış demetler hemen hemen tamamen numunenin alt ve üst kenarlarından gelir. Yüksek  $\theta$  ve alçak  $\theta$  yansımalarının soğurulmaları arasındaki fark numunenin çizgisel soğurma katsayısı azaldıkça azalır. Fakat soğurulma düşük  $\theta$  yansımaları için daima daha büyüktür (bu ifadeler yalnız Debye – Scherrer metodu kullanılan silindirik numunelere uygundur). Bir difraktometrede kullanılan düz – levha numune içi soğurma faktörü tamamen başka bir şekle sahiptir.

Silindirik numune içi soğurma faktörünün hesabı genellikle güçtür ve Debye–Scherrer metodu kullanıldığında difraksiyon şiddetini hesaplarken bu faktörün çoğunlukla ihmal edilebilmesi iyi bir şanstır. Bu ihmali yapmaktaki haklılık sıcaklık faktörü dikkate alındığında görülür.

## 2.11 Sıcaklık Faktörü

Şimdiye kadar kristal, örgü noktaları tespit edilmiş atomlar topluluğu olarak düşünüldü. Gerçekte atomlar ortalama konumları civarında, hatta mutlak sıfır sıcaklıkta bile termal titreşimler yaparlar ve bu titreşimlerin genliği sıcaklık arttıkça artar. Alüminyumda oda sıcaklığında bir atomun ortalama durumundan itibaren ortalama yer değiştirmesi  $0,17 \text{ \AA}$  olur ki bu kristaldeki ortalama atom pozisyonları arasındaki uzaklığın yüzde 6'sı olması itibariyle hiçbir şekilde ihmali mümkün değildir.

Termal hareketler difraksiyon demetinin şiddetini azaltır, çünkü bu hareketler kristal örgü düzlemlerini çarpıtırlar. Atomlar artık matematik düzlemler üzerinde bulunmayıp mesafeleri bozuk olarak ayarlanmış levhalar şeklindeki bölgelerde bulunurlar. Bu sebeple çeşitli düzlemlerin Bragg açılarında saçtığı dalgaların kuvvetlendirmesi (difraksiyon kuvveti), sabit atomlu kristaller için olduğu kadar mükemmel değildir. Bu kuvvetlenmenin olması için, “d” düzlemler uzaklığının bir fonksiyonu olan komşu düzlemlerden saçılan dalgalar arasındaki yol farkının, dalga boyunun bir tam katı olması gerekir. İçinde titreşen atomların bulunduğu levha şeklindeki “düzlemlerin” kalınlıkları “u” bir atomun ortalama pozisyonundan itibaren ortalama yer değiştirmesi olmak üzere  $2u$ 'dur. Bu şartlar altında

kuvvetlendirme mükemmel değildir. ( $u/d$ ) oranı yani sıcaklık veya  $\theta$  arttıkça kuvvetlendirme daha da bozulur çünkü sıcaklığın artması  $u$ 'yu artırır ve yüksek  $\theta$  yansımaları alçak  $d$ , değerli düzlemlere karşılık gelirler. Dolayısıyla bir difraksiyon demetinin şiddeti sıcaklık arttıkça azalır, ve sabit bir sıcaklık için termal titreşimler yüksek açılara karşılık gelenlerden daha çok azalır.

Sıcaklığın etkisi ve daha önce ifade edilen silindirik numunelerdeki soğurma etkisi açıya ters yönde bağlıdır ve yaklaşık olarak birbirlerini yok ederler. Örneğin geriye yansımada difraksiyon demetinin şiddeti soğurma sebebiyle çok az fakat termal titreşim sebebiyle çok fazla azalır. Öne doğru olan yansımalarda ise tersi doğrudur. İki etki birbirini bütün açılarda tam olarak yok etmezler. Bununla beraber çizgi şiddetlerinin karşılaştırılması  $\theta$  değerleri çok farklı olmayan çizgilere özgü ise soğurma ve sıcaklık etkileri ihmal edilebilir. Bu iyi bir durumdur, çünkü bu tesirlerin her ikisinin de doğru olarak hesabı oldukça güçtür.

Bir kristalin atomlarının termal titreşimleri difraksiyon çizgilerinin herhangi bir genişlemesine sebep olmaz. Çizgiler erime noktasına kadar keskin kalırlar, fakat maksimum şiddetleri gittikçe azalır. Ayrıca atomik titreşimlerin ortalama genlikleri sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olmayıp aynı zamanda kristalin elastik sabitlerinin de bir fonksiyonudur. Verilen herhangi bir sıcaklıkta kristalin “katılığının” azlığı oranında titreşim genliği büyük olur. Bu,  $u$ 'nun verilen bir sıcaklıkta yumuşak, kurşun gibi düşük erime noktalı bir metal için örneğin tungstene göre çok daha büyük olacağını ifade eder. Erime noktaları düşük olan cisimler oda sıcaklığında bile gayet büyük “ $u$ ” değerlerine sahiptirler ve bu sebeple oldukça zayıf geri yansıma fotoğrafları verirler.

Atomların termal titreşimlerinin difraksiyon desenleri üzerinde başka bir etkisi daha vardır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetini azaltmaktan başka bütün doğrultularda genel koherent saçılmaya sebep olur. Buna termal diffuz saçılması denir. Bu saçılma yalnız genel arka plana katkıda bulunur ve şiddeti  $2\theta$  ile orantılı olarak artar. Çizgilerle arka plan arasındaki fark azalır ve bu hiç arzu edilmeyen bir olaydır. Aşırı durumlarda geri yansıma bölgesindeki difraksiyon çizgilerinin arka plandan güçlülükle fark edilebilmesine sebep olur.

Termal yayılım saçılması olayında Bragg açısı dışındaki saçılmaya ait bir örnekle karşılaşılır. Burada böyle bir saçılmanın olması anormal değildir. Çünkü atomların ortalama konumlarından ayrılmaları bir çeşit kristal kusuru olarak düşünülebilir ve Bragg açılarının dışındaki açılarda mükemmel bozucu interferans şartının kısmen gerçekleşmemesine sebep olur.

Termal titreşim olayı “difraksiyon enerjisinin yaklaşık korunum kanunu” denilen kanunu da açıklar. Bu kanun özel bir numunenin, özel deney şartları altında difraksiyona uğrattığı toplam enerjinin kabaca sabit olduğunu ifade eder. Bu sebeple numunenin fiziksel şartlarını değiştirmek için yapılan herhangi bir şey, difraksiyon enerjisinin toplam miktarını değiştirmez, ancak bu enerjinin uzaydaki dağılımını değiştirir. Bu kural hiçbir şekilde kesin değildir fakat bir çok difraksiyon olayını incelerken faydalı olduğu görülür. Örneğin düşük sıcaklıklarda termal titreşimlerden dolayı çok az arka plan saçılması vardır ve difraksiyon çizgileri şiddetlidir. Eğer numune yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılırsa çizgiler tamamen zayıflar ve çizgilerden kaybolan enerji termal-yayılım saçılması olarak yayılmış olur.

## 2.12 Toz Desen Çizgilerinin Şiddetleri

Bundan önceki maddelerde ifade edilen faktörlerin hepsi toz deseni çizgilerinin bağıl şiddetlerini veren bir denklem halinde bir arada toplanabilir:

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (2.78)$$

Bu denklemde “I” bağıl integre edilmiş şiddet; “F” yapı faktörü; “p”, multiplisite faktörü ve “θ” Bragg açısıdır. Bu denklem elde edilirken X-ışını deseninin bütün çizgileri için aynı olan sabit çarpanlar yazılmaz. Örneğin 2.6-d Thomson eşitliğinden korunan yalnız  $(1 + \cos^2 2\theta)$  polarizasyon faktörüdür. Gelen demetin şiddeti, elektronun yükü ve kütlesi yazılmamıştır. Bir difraksiyon çizgisinin şiddeti ayrıca radyasyona maruz kalan numune hacmi ile doğru ve kamera yarıçapı

ile ters orantılıdır. Fakat yine bu çarpanlar bütün difraksiyon çizgileri için sabittir ve yazılmayabilir. Sıcaklık ve soğurma çarpanlarının yazılmaması 2.6-d denkleminin Debye-Scherrer metodu ve desen üzerinde yalnız birbirine oldukça yakın çizgiler için geçerli olduğu anlamına gelir. Bu sonuncu ifade görüldüğü kadar önemli değildir. 2.78 denklemi, Lorentz faktörünün özel tayin edilmiş şekli dolayısıyla da yalnız Debye-Scherrer metodu için doğrudur. Odaklayıcı kameralar gibi diğer metotlar için, burada verilen Lorentz faktörünü değiştirmek lazımdır. Ayrıca, eğer 2.78 denklemi kullanılacak ise toz numuneyi oluşturan kristal birimlerinin tamamen rasgele şekilde yönlenmiş olması lazımdır. Bu denklem bağıl integre edilmiş şiddetleri, yani şiddeti  $2\theta$  'ya bağlayan eğri altındaki alanların oranlarını verir.

İntegre edilmiş şiddet, gerçekte bir şiddet değildir. Çünkü şiddet birim alandan birim zamanda geçen enerji olarak ifade edilir. Bir toz numunesi tarafından difraksiyona uğratılan demet, birim zamanda belirli bir miktar enerji taşır ve difraksiyon demetinin toplam gücünden bahsedilebilir. Eğer bu demet fotoğraf filmi gibi bir ölçü aletinin üzerine belirli bir zaman aralığında düşüyorsa ve difraksiyon şiddetini  $2\theta$  'ya bağlayan eğri, ölçülere dayanılarak çizilirse, bu durumda eğri altındaki alan difraksiyon demetindeki toplam enerjiyi verir. Genel olarak bu miktara, integre edilmiş şiddet denir. Daha açıklayıcı bir terim difraksiyona uğrayan toplam enerji olurdu fakat integre edilmiş şiddet değiştirilemeyecek kadar uzun zaman önce X-ışınları terimlerine girmiş bulunmaktadır.

### 2.13 Şiddet Hesaplarına ait Örnekler

Cu  $K_{\alpha}$  radyasyonu ile hazırlanmış bakırın toz deseni üzerindeki difraksiyon çizgilerinin bağıl şiddetleri ve pozisyonlarını hesaplamak suretiyle 2.78 denkleminin kullanılışı açıklanacaktır. Hesapları en iyi tablo 3'deki gibi yapılabilir.

**Tablo 2.3 Bakır için bağıl şiddet hesabının gösterimi**

1	2	3	4	5	6	7	8
Çizgi	hkl	$h^2+k^2+l^2$	$\sin^2\theta$	$\sin\theta$	$\theta$	$\frac{\sin\theta}{\lambda}(A^{-1})$	$f_{Cu}$
1	111	3	0.1365	0.369	21.7	0.240	20.0
2	200	4	0.1820	0.426	25.2	0.277	18.7
3	220	8	0.364	.0602	37.0	0.391	15.6
4	311	11	0.500	0.706	44.9	0.459	14.0
5	222	12	0.546	0.738	47.6	0.479	13.7
6	400	16	0.728	0.851	58.3	0.553	12.4
7	331	19	0.865	0.929	68.3	0.604	11.7
8	420	20	0.910	0.951	72.0	0.618	11.4

**Tablo 2.3'ün devamı**

1	9	10	11	12	13	14
Çizgi	$F^2$	p	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	Bağıl integre edilmiş şiddet		
				Hesap	Hesap	Gözlenen
1	6400	8	12.10	$6.20 \times 10^5$	10.0	s
2	5600	6	8.50	2.86	4.6	m
3	3890	12	3.75	1.75	2.8	m
4	3140	24	2.87	2.16	3.5	s
5	3000	8	2.75	0.66	1.1	w
6	2460	6	3.18	0.47	0.8	w
7	2190	24	4.75	2.50	4.0	vs
8	2080	24	5.92	2.96	4.8	vs

### 2.13.1 Tablo 2.3 İle İlgili Açıklamalar

**Sütun 2:** Bakır yüzey merkezli kübik olduğundan, F karışık olmayan indisli çizgiler için  $4f_{cu}$ , ve karışık indisli çizgiler için sıfıra eşittir. Hepsi de karışık olmayan yansıtıcı düzlem indisleri ( $h^2 + k^2 + l^2$ ) nin artan değerlerine göre bu sütuna yazılmıştır.

**Sütun 4:** Bir kübik kristal için  $\sin^2 \theta$  değerleri verilmiştir.

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

Bu durumda,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  (Cu  $K_{\alpha}$ ) ve  $a = 3,615 \text{ \AA}$  (bakırın birim hücre parametresi). Bu bilgiyle üçüncü sütundaki tam sayıların  $\lambda^2 / 4a^2 = 0,0455$  ile çarpımı sütun 4'de sıralanmış olan  $\sin^2 \theta$  değerlerini verir. Bu ve benzeri hesaplarda hesap cetvelinin doğruluk derecesi yeterlidir

**Sütun 6:** Lorentz -Polarizasyon faktörünü ve  $(\sin \theta) / \lambda$  değerini hesaplamak için gereklidir.

**Sütun 8:** Şekil 2.6 ' da ki eğrilerden okunur.

**Sütun 9:**  $F^2 = 16 f_{Cu}^2$  bağıntısından elde edilir.

**Sütun 12:** Bu değerler sütun 9, 10 ve 11'deki değerlerin çarpımıdır.

**Sütun 13:** Sütun 12'deki değerler birinci çizginin şiddetine 10 değerini vererek şiddet değerleri bağıl olarak yeniden hesaplanmıştır.

**Sütun 14:** vs çok kuvvetli, s kuvvetli, m orta, w zayıf.



Burada gözlenen ve hesaplanan şiddetler arasındaki uygunluk yeterlidir. Örneğin 1 ve 2 çizgisi kuvvetli ve orta olarak gözlenmiştir. Hesaplanan karşılıklı değerleri ise 10 ve 4,6'dır. Benzer uygunluk desendeki komşu çizgilerden herhangi çift için de bulunabilir. Karşılaştırma çok ayrı olmayan çizgiler için yapılmalıdır; örneğin 2 çizgisinin hesaplanan değeri 4 çizgisinin değerinden büyüktür. Oysa 4 çizgisi 2 çizgisinden daha kuvvetli olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde desen üzerindeki en kuvvetli çizgiler 7 ve 8 çizgileridir ama hesaplar 1'i en kuvvetli çizgi olarak gösteriyor. Bu tip hatalar hesaplarda soğurma ve sıcaklık faktörlerinin göz önüne alınmamış olmasından ileri gelmektedir.

Çinko-Blend yapısında olan ZnS gibi daha karışık bir yapı ele alınırsa ZnS'nin bu formu kübiktir ve 5,41 Å latis parametresine sahiptir. Cu K<sub>α</sub> dalga boyu ile oluşturulmuş bir desen üzerindeki ilk altı çizginin bağıl şiddetlerinin hazırlanması örneği aşağıda verilmiştir.

Daima olduğu gibi ilk adım yapı faktörünü bulmaktır. ZnS bir birim hücrelerinde dört çinko ve dört kükürt atomu vardır, ve bunlar aşağıdaki pozisyonlardır:

$$\text{Zn} : \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \text{ yüzey merkezine ait ötelemeler.}$$

$$\text{S} : (0, 0, 0) \text{ yüzey merkezine ait ötelemeler.}$$

Yapı yüzey merkezli olduğundan karışık indisli düzlemeler için yapı faktörünün sıfır olacağı bilinir. Ayrıca 2.6 eşitliği ve örnek 5'te ifade edilen yapı faktörü denkleminde yüzey merkez ötelemelerine eşlik eden terimler çarpan olarak dışarı çıkarılabilir ve karışık olmayan indisler için denklem yazılabilir.

$$F = 4 \left[ f_s + f_{\text{Zn-e}^{(n1/2)(h+k+l)}} \right] \quad (2.80)$$

$[F]^2$  yukarıdaki ifade kompleks eşleniği ile çarpılarak elde edilir.

$$|F|^2 = 16 \left[ f_s + f_{Zn} e^{(\pi/2)(h+k+1)} \right] \left[ f_s + f_{Zn} e^{-(\pi/2)(h+k+1)} \right] \quad (2.81)$$

Bu denklem aşağıdaki şekle indirgenebilir:

$$|F|^2 = 16 \left[ f_s^2 + f_{Zn}^2 + 2f_s f_{Zn} \cos \frac{\pi}{2} (h+k+1) \right] \quad (2.82)$$

Çeşitli özel haller için daha da basitleştirme yapılabilir:

$$|F|^2 = 16(f_s^2 + f_{Zn}^2) \quad (h+k+1) \text{ tek ise} \quad (2.83)$$

$$|F|^2 = 16(f_s^2 + f_{Zn}^2) \quad (h+k+1) \text{ 2 nin tek katı ise} \quad (2.84)$$

$$|F|^2 = 16(f_s + f_{Zn})^2 \quad (h+k+1) \text{ 2 nin çift katı ise} \quad (2.85)$$

**Tablo 2.4** Şiddet hesapları kısa olması için bazı sütunlar terk edilerek yapılmıştır.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Çizgi	hkl	$\theta$	$\frac{\sin \theta}{\lambda} (A^{-1})$	fS	fZn	F <sup>2</sup>	p	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	Bağıl şiddet	
1	111	14.3	0.161	11.5	24.2	11490	8	30.1	10.0	vs
2	200	16.6	0.185	11.0	23.2	2380	6	21.9	1.1	w
3	220	23.8	0.262	9.5	20.0	13940	12	9.72	5.9	vs
4	311	28.2	0.307	8.9	18.5	6750	24	6.65	3.9	vs
5	222	29.6	0.321	8.6	18.0	1410	8	6.00	0.2	vw
6	400	34.8	0.370	8.1	16.7	9850	6	4.24	0.9	w

### 2.13.2 Tablo 2.4 ile İlgili Açıklamalar

**Sütun 5 ve 6:** Saçılma faktörü eğrilerinden okunmuştur.

**Sütun 7:**  $|F|^2$ 'nin değeri gerekli (hkl) özel değerlerine bağlı olarak 2.83, 2.84 veya 2.85 denkleminde hesaplanmıştır. Bu amaçla (111) yansıması için 2.83 denklemini ve (220) yansıması için 2.85 denklemini kullanılmıştır.

**Sütun 10 ve 11:** Burada tekrar hesaplanan ve gözlenen şiddetler arasındaki uygunluk yeterlidir. Bu halde kullanılan  $\theta$  değerlerinin küçük bir aralıkta olması sebebiyle, hangi çizgi kullanılırsa kullanılsın uygunluk iyidir.

Şiddet hesabına ait bir uyarı daha yapmak gerekir. Toz metodunda farklı Miller indisli iki düzlem takımı film üzerinde aynı noktaya yansıtılabilir: Örneğin kübik sistemde (411) ve (330) düzlemleri aynı  $(h^2+k^2+l^2)$  değerine sahip olduklarından bu düzlemler arasındaki uzaklıklarda eşittir.

Yine tetragonal sistemde (501) ve (431) düzlemleri için  $(h^2+k^2)$  ve  $l^2$ 'ler eşit olduğundan bu düzlemlerin uzaklıkları da eşittir. Böyle bir durum için yansımalarından her birinin şiddeti ayrıca hesaplanmalı ve sonra çizgisinin toplam şiddetini bulmak için birbirine ilave edilmelidir. Çünkü genel olarak bu yansımaların multiplisite ve yapı faktörleri farklıdır.

### 2.14 X-Işını Şiddetinin Ölçülmesi

Yukarıdaki örneklerde gözlenen şiddet, çizgilerin birini diğeri ile karşılaştırarak ifade edilmişti. Her ne kadar bu basit metot yapılacak kadar çok halde yeterli ise de difraksiyon şiddetinin daha duyarlı ölçüsünü gerektiren problemler vardır. Böyle ölçüleri yapmak için bugün genel olarak kullanılan iki metot vardır. Biri X-ışınlarının fotoğrafik etkisine ve diğeri X-ışınlarının gazları iyonlaştırabilme kabiliyetine ve kristaller içinde fluoresan ışık oluşturabilmesine dayanır.

### 3. RIETVELD METOT

Rietveld [10,11] “Rietveld Metot” ile kristal yapı analizi alanında çok önemli adımlar atmış bir kişidir. Burada Rietveld metoduna genel bir giriş yaparak, bu metodun ne olduğu ve nasıl çalıştığıyla ilgili genel bilgiler verilecektir.

Rietveld Metot günümüzde tek kristali elde edilemeyen bütün kristallerin yapısal analizinde eşsiz bir metot olarak kabul edilir. Öncelikle neden bu metot “Rietveld Metot” olarak ifade edilir. Bu metoda “profil analizi” yada daha iyisi “tam model yapı belirleme analizi” de denilebilirdi. Profil analizi amaç için yetersiz bir ifadedir. Çünkü burada temel amaç kristal yapıyı analiz etmektir, profili değil. Tam model yapı belirleme analizi ise öncelikle uzun bir isimdir. Ama daha da önemlisi Rietveld’ in çalışmaları ve bilgi paylaşımı sayesinde difraksiyonistler, toz difraksiyon verilerinden yapı analizini aydınlatarak, yeteneklerinde büyük ilerlemeler gösterdiler. Bu sebeplerden dolayı bu metot “Rietveld Metot” olarak isimlendirilmiştir.

60’lı yılların ortalarında Rietveld Metot güçlü bilgisayarlar yardımıyla difraksiyonistlerin bir toz difraksiyon deseninden, çok daha fazla bilgi elde etmesiyle sık kullanılır hale geldi. Bir basamak tarama modelinde kabul edilen nokta, örneğin, her basamaktaki her şiddete karşı bir bilgi olduğuydu. Fakat Bragg yansımaları, bilgileri kısmen karıştırıyordu. Bununla beraber Bragg yansımalarındaki çeşitli ayrıntılar her basamaktaki şiddet için toplamda katkı sağlıyordu.

Rietveld, toz verileri hakkında bilgisayar tabanlı analitik çalışmayla tam bilgi elde eden ilk kişidir. Bu çalışmadan elde ettiği bilgisayar programını, serbest ve yaygın şekilde bilimsel çalışmalara sunulmuştur.

Rietveld Metotta toz verileri tümüyle alınıp analiz süresince önceden bilinen kristal modelleri, difraksiyon optik etkileri, enstrümantal faktörler ve numunenin diğer karakteristik özellikleri ile eş zamanlı olarak en küçük kareler metoduyla model oluşturuluncaya kadar hesaplama yapılır. Buradaki anahtar özellik önceden bilinen bilgilerin kullanımınıdır. Analiz boyunca yapının bilgisini, gözlemlenen şiddetin gelişimi ve kısmen Bragg yansımalarını ilişkilendirir.

Buradaki anahtar özellik diğer popüler toz yapı analiz metotlarında yer almaz. Bu metotlarda, toz verilerinde bütün gözlemlenen şiddetlerin tek Bragg yansımalarına konusu ve sonraki yapı analizi ile çok geniş kapsamlı Bragg şiddetleri kesişmeyen ve ayrılan prosedürlerle yürütülmüştür. İlk prosedür “numune ayrışması” olarak adlandırılmış ve bir toz numunesi içinde Bragg yansımalarının bileşimi olarak kristal yapı modeli ile ilişki kurulmadan analiz yapan sistematik bir prosedür olarak tanımlanabilir.

Son zamanlarda Rietveld ana programını kullanarak çok farklı kullanım ara yüzüne sahip paket programlar yazılmıştır [12]. Bu programlardan en çok kullanılanlar arasında DBWS, FULLPROOF, GSAS, RIETAN, WYRIET ve RIETICA sayılabilir. Bu programlarla yapılan kristal yapı analizleriyle ilgili binlerce makale yayınlanmıştır. Son yıllarda bu konuyla ilgili makale çalışmaları artarak devam etmektedir [13-29]

### **3.1 Çalışmanın Amacı**

Bu çalışmada, deneysel yöntemle sentezlenen bileşiklerin, X-ışını toz difraksiyon çekimlerinin değerlendirilmesi aşamasında, elde edilen veriler özellikle yeni bir fazın varlığını ortaya koyuyorsa, bu bileşiklerin kristal yapı hesaplamaları ve atomların kristal örgüdeki koordinatlarının bulunması gerekmektedir.

Bu tezde, bilgisayar “Pascal” programlama dilini kullanarak, kristal birim hücre parametrelerini ve bütün olası (hkl) Miller düzlemlerini bulan programın yazılmasına çalışılacaktır. Kristal örgüdeki atom pozisyonlarının belirlenmesinde ise, Windows tabanlı, kullanımı kolay olan Rietica programının çalışmasıyla ilgili bilgiler verilecektir.

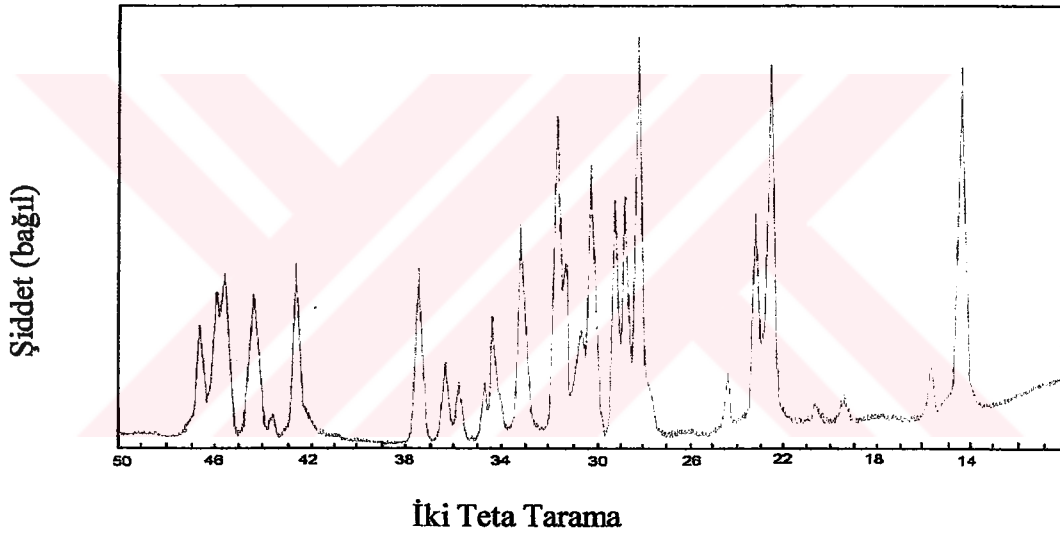
#### 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması tamamıyla teorik olup, Paskal programlama dili olarak *Windows Turbo Paskal* kullanılmış, işletim sistemi olarakta *Windows 98se* ve *Windows XP* ortamında programlar çalıştırılmıştır. Programların çalıştırıldığı bilgisayar donanımı ise şu şekildedir: İşlemci (CPU) *Pentium P4 2.4 GHz*, RAM *512 DDR*. Bununla birlikte kullanılan programların daha alt seviyedeki konformasyonlarla çalışması mümkündür. Yalnız kullanılan işletim sisteminin Paskal uyumlu olması gerekmektedir. Programlamada kullanılan veriler ise daha önce sentezlenmiş bazı kimyasal bileşiklerin, X-ışını toz difraksiyonlarının deneysel verilerinden yararlanılmıştır.

## 5. BULGULAR

### 5.1 Pascal Programlarda Kullanılan X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri ve Tabloları

Kristal sistem indeksleme ve olası (hkl) düzlemleri için yazılan pascal programlamada, farklı tez çalışmalarından, aşağıdaki X-ışını toz difraksiyon desenleri ve tablolardaki değerlerden, veri olarak faydalanılmıştır.

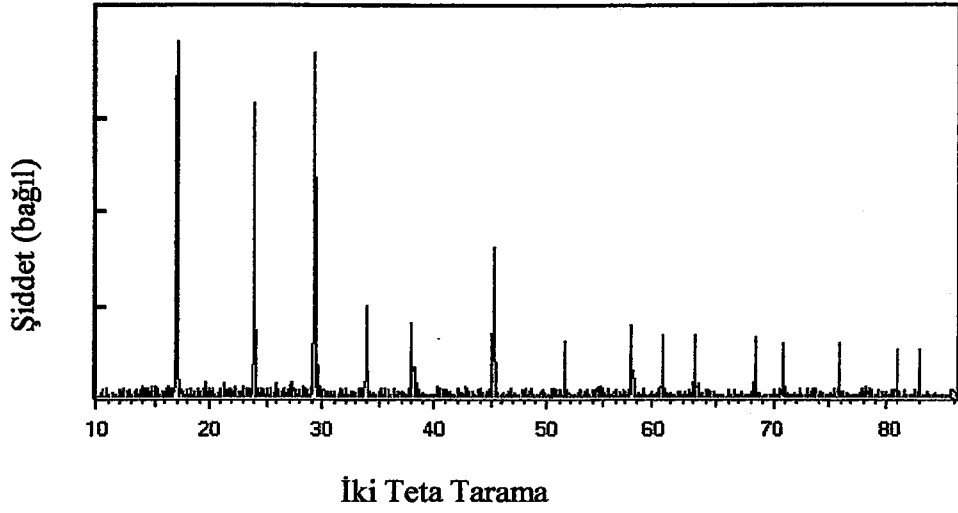


Şekil 5.1  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$  bileşiğinin X-Işını toz difraksiyonu deseni. [31]

**Tablo 5.1** Na<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bileşiminin X-ışını toz difraksiyonu değerleri (ortorombik, a=7.885, b = 9.503, c =15.377Å), CuK<sub>α</sub>. [31]

I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> [Å]	d <sub>calc</sub> [Å]	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> [Å]	d <sub>calc</sub> [Å]	h k l
85	6.11	6.07	110	78	2.829	2.822	222
16	5.66	5.64	111	51	2.698	2.694	033
6	4.56	4.54	021	28	2.614	2.611	223
5	4.30	4.30	103	12	2.589	2.591	301
88	3.94	3.94	200	15	2.505	2.500	311
50	3.84	3.84	004	20	2.475	2.474	016 (230)
15	3.65	3.64	210	43	2.407	2.406	312
100	3.17	3.17	030	43	2.122	2.125	135
62	3.10	3.10	031	36	2.036	2.036	240
60	3.06	3.07	005	41	1.991	1.992	036 (027)
70	2.959	2.968	213	38	1.977	1.974	324
26	2.921	2.926	015	30	1.953	1.955	401
41	2.858	2.865	105				

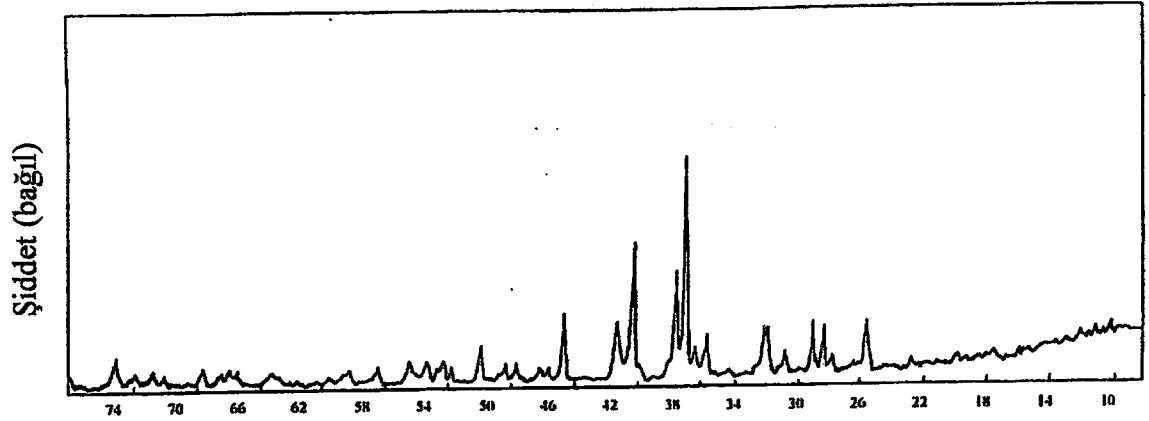




Şekil 5.2 MoBP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu deseni. [32]

**Tablo 5.2** MoBP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri [32]  
(Tetragonal sistem a=b=5.302(8) ve c=21.538(4) Å Cu K<sub>α</sub>=1.54178 Å)

$I/I_0$	$d_{obs}$	$d_{calc}$	hkl
100	5.27	5.30	100
86	3.725	3.750	110
95	3.061	3.077	007 (114)
26	2.650	2.651	200
21	2.366	2.372	210
42	2.004	2.009	207
16	1.7687	1.7676	300 (224)
16	1.6836	1.6845	219
20	1.6002	1.6011	227 (314)
18	1.5365	1.5385	228
18	1.4697	1.4707	320
18	1.3722	1.3723	319
15	1.3281	1.3269	327
16	1.2526	1.2530	329
15	1.2166	1.2175	407 (334)
13	1.1842	1.1840	421
14	1.1610	1.1605	418



İki Teta Tarama

Şekil 5.3 LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>6-y</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu deseni.[33]

Tablo 5.3 LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>6-y</sub> bileşiğinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri (Ortorombik, a= 10.16(1), b=12.72(2) and c=13.54(0)Å, CoK<sub>α</sub> (1.79021Å) [33]

I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> [Å]	d <sub>calc</sub> [Å]	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> [Å]	d <sub>calc</sub> [Å]	h k l
5	10.118	10.061	100	5	2.3099	2.3145	243
5	9.173	9.272	011	5	2.2838	2.2830	333(341, 035)
5	7.968	7.940	110	7	2.2181	2.2165	053
25	4.064	4.064	202(031)	7	2.1836	2.1810	413
9	3.752	3.760	131	18	2.1200	2.1204	060
21	3.681	3.681	023	7	2.0492	2.0517	161
23	3.593	3.594	032	9	2.0310	2.0316	253(500, 404)
11	3.387	3.387	300(132, 004)	7	2.0184	2.0208	154
21	3.277	3.273	310(301, 014)	9	1.9921	1.9922	036
21	3.252	3.256	230	11	1.9549	1.9550	136
18	2.932	2.934	232	7	1.8911	1.8928	335
11	2.869	2.867	124	4	1.6325	1.6429	602
100	2.825	2.817	204	9	1.6080	1.6058	208
48	2.781	2.770	142	4	1.5586	1.5585	372
7	2.742	2.735	322	5	1.5433	1.5453	066
9	2.620	2.617	105	5	1.5228	1.5225	157
64	2.598	2.597	331	13	1.5022	1.5017	238
29	2.538	2.544	050	5	1.4531	1.4516	700
32	2.3564	2.3530	420(314)				

**Tablo 5.4** Bakır metalinin X-ışını toz difraksiyonu değerleri [5]

1	2	3	4	5	6
Şiddet	hkl	$h^2+k^2+l^2$	$\sin^2\theta$	$\sin\theta$	$\theta$
100	111	3	0.1365	0.369	21.7
46	200	4	0.1820	0.426	25.2
28	220	8	0.364	.0602	37.0
35	311	11	0.500	0.706	44.9
11	222	12	0.546	0.738	47.6
8	400	16	0.728	0.851	58.3
40	331	19	0.865	0.929	68.3
48	420	20	0.910	0.951	72.0

## 5.2 Rietica programında kullanılan veriler

### 5.2.1 CaF<sub>2</sub> bileşiği için Rietveld verileri

Tablo 5.5 CaF<sub>2</sub> bileşiği için Rietveld verileri

CaF <sub>2</sub>										
1	5	2	0	0	0	0	0	0	0	0
0011100002010000100					0.000	3.000	0.00000			
1.5		1.5	0.00000		1.00	6.0000	0.0000	0.00	20.0000	0.0000
0.000										
100.100.900.900.900.90					10.000	0.050	159.587	0.000	0.000	
17										
0.091		11.000								
27.528601		0.258565	0.00000E+0	0.00000E+0	0.00000E+0	0.00000E+0	378.617004			
21.000		31.000	0.000	0.000	0.000	0.000	41.000			
CaF <sub>2</sub>										
2	1	0.0	0.0	1.0		0.0	0.0	1.0		
F M 3 M										
CA	CA		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.78285	0.02083		
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000			
F	F		0.25000	0.25000	0.25000	0.81035	0.04166			
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000			
5.908690E-01		0.0000								
0.05200-0.08200		0.09700	0.00000							
5.4664	5.4664	5.4664	90.0000	90.0000	90.0000					
1.00000	0.00000	0.14100	0.00000							
0.05390	0.00000	0.00000	0.00000							
0.000	0.000	0.000	51.000	0.000						
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
0.000	0.000	0.000	61.000	0.000	0.000					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
71.000		0.000								
81.000	91.000	101.000	0.000							
111.000	111.000	111.000	0.000	0.000	0.000					
0.000	0.000	121.000	0.000							
131.000	0.000	0.000	0.000							
Fe										
1	1	1.0	2.0	0.0		0.0	0.0	1.0		
F M 3 M										
FE	FE		0.00000	0.00000	0.00000	0.60000	0.02083			
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000			
6.725420E-01		0.0000								
0.05200-0.08200		0.09700	0.00000							
3.5937	3.5937	3.5937	90.0000	90.0000	90.0000					
0.56940	0.00000	0.14100	0.00000							
0.02520	0.00000	0.00000	0.00000							
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			
141.000		0.000								
81.000	91.000	101.000	0.000							
151.000	151.000	151.000	0.000	0.000	0.000					
161.000	0.000	121.000	0.000							
171.000	0.000	0.000	0.000							

## 5.2.2 CaF<sub>2</sub> Bileşiğine ait X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

**Tablo 5.6** CaF<sub>2</sub> bileşiğine ait X-ışını toz difraksiyon verilerinin teta ve şiddet değerleri

	0.087	0.050	159.587							
1	451	531	431	441	461	521	561	491	471	40
1	431	521	521	671	391	541	501	521	601	49
1	431	341	441	531	491	541	451	481	421	49
1	591	331	371	461	481	491	321	441	451	37
1	371	441	481	371	451	381	411	321	421	49
1	441	281	411	471	441	301	371	321	401	39
1	341	541	421	421	391	421	341	491	371	50
1	461	321	261	381	431	371	381	371	341	36
1	381	351	361	521	331	301	361	391	291	44
1	481	511	361	511	351	491	441	411	381	43
1	501	241	371	471	421	461	361	461	511	40
1	551	611	511	501	551	431	421	462	542	52
2	402	452	452	422	452	422	532	472	502	59
2	582	452	432	572	412	472	532	462	492	55
2	482	472	572	482	542	572	472	542	482	50
2	542	472	582	562	472	542	472	622	582	48
2	472	452	442	522	512	482	532	692	492	50
2	522	402	582	602	642	562	522	632	472	51
2	572	442	612	562	612	522	572	612	452	54
2	562	522	562	582	592	602	612	592	662	57
2	562	572	542	592	572	652	602	502	542	55
2	572	612	642	542	572	482	582	522	632	63
2	592	592	572	532	532	542	642	562	612	49
2	662	612	502	612	522	532	552	593	573	59
3	583	593	553	613	543	573	563	583	623	62
3	503	533	603	603	623	573	483	563	563	60
3	553	553	623	553	603	643	503	563	573	58
3	623	543	573	593	553	613	573	573	583	57
3	523	603	573	513	543	503	523	553	593	47
3	563	583	553	533	573	583	573	513	563	59
3	543	503	493	553	573	593	603	573	593	57
3	603	603	573	553	543	493	583	573	533	58
3	543	603	623	563	533	573	533	463	563	56
3	573	563	643	553	523	513	543	533	513	49
3	483	443	533	503	473	583	563	513	563	54
3	583	493	543	543	583	513	663	544	524	58
4	554	524	544	554	534	524	574	494	524	55
4	594	514	514	544	564	494	564	524	504	52
4	574	464	494	504	564	544	534	564	594	49
4	494	554	554	544	554	444	504	514	514	54
4	554	554	514	544	534	534	514	534	504	50
4	554	534	554	564	504	514	514	564	564	55
4	534	514	554	534	574	504	534	564	534	54
4	514	534	484	524	544	544	524	474	534	56
4	584	594	534	614	574	534	554	484	534	49
4	554	504	474	524	534	534	494	484	514	39
4	474	544	504	534	504	474	564	514	494	53
4	444	424	484	524	464	514	544	505	505	56
5	505	595	485	575	555	555	505	525	505	51
5	505	495	525	505	555	535	495	475	545	50
5	555	495	485	555	485	515	485	485	535	53
5	495	505	505	535	475	545	525	535	535	39
5	515	535	465	475	485	535	495	515	535	51
5	535	545	515	525	555	545	555	575	635	70
5	685	875	1115	1405	1905	2435	3245	3665	4085	410
5	3715	3105	2275	1735	1095	895	755	605	525	53
5	545	485	585	545	445	475	565	555	495	53
5	505	485	515	505	555	465	575	505	535	53
5	535	545	475	565	515	485	495	495	565	53
5	535	475	515	485	515	515	565	546	536	52
6	496	516	546	556	416	526	466	516	496	53
6	506	546	526	476	546	496	516	476	556	49
6	526	506	496	536	516	526	596	606	736	90
6	1246	1746	2286	3176	3926	4356	4646	4396	3556	276
6	1986	1366	896	696	586	546	516	526	526	56
6	506	496	476	456	486	486	476	456	566	47

Tablo 5.6'nin devamı

6	516	536	506	476	536	526	496	506	526	44
6	526	516	496	506	496	486	486	476	446	49
6	576	536	526	466	536	506	496	506	526	50
6	496	506	476	526	506	516	546	566	546	52
6	516	516	536	506	556	536	466	536	536	49
6	506	536	476	516	496	496	496	536	517	52
7	507	467	537	537	497	557	547	527	567	49
7	507	477	497	517	517	537	537	537	497	52
7	557	557	487	567	507	507	497	467	527	53
7	487	517	447	547	497	527	497	467	517	52
7	467	527	517	467	497	497	517	527	487	47
7	527	517	517	527	517	537	487	507	497	47
7	567	537	527	527	507	557	527	487	557	51
7	527	527	497	517	527	537	517	557	517	51
7	487	557	517	497	467	527	507	577	517	50
7	497	547	547	487	467	517	527	507	527	50
7	507	507	527	507	507	497	497	517	487	54
7	457	527	517	557	557	547	537	577	657	73
8	1028	1428	2148	3408	4718	5928	7198	7708	6858	563
8	4078	2448	1598	1048	748	628	598	588	588	61
8	588	578	538	508	518	568	568	528	578	51
8	588	518	518	508	538	538	528	508	568	54
8	548	518	578	588	488	558	568	548	558	57
8	558	538	558	568	578	578	588	588	628	64
8	628	658	678	828	1048	1468	2478	4238	7448	1207
8	17468	23428	26418	26558	23428	18188	12078	7578	4178	254
8	1518	1078	838	728	668	628	618	628	578	56
8	598	578	588	518	578	578	548	498	588	56
8	558	518	568	528	578	568	518	558	498	54
8	548	548	578	548	488	478	508	588	538	47
8	558	508	508	558	508	548	548	528	538	56
8	558	568	548	538	598	508	538	508	638	67
8	838	1258	1738	2668	3498	4488	5018	4788	3918	298
8	2018	1318	908	688	638	568	528	528	548	52
8	558	538	518	498	548	538	458	518	518	45
8	518	518	498	498	508	468	548	478	498	47
8	478	518	458	528	488	558	518	458	528	52
8	498	508	518	498	488	528	498	508	508	51
8	518	518	528	518	458	558	498	558	518	46
8	528	498	498	508	498	528	548	498	478	48
8	508	458	508	508	508	478	508	508	518	51
8	528	478	498	568	548	648	808	1028	1548	223
8	3098	3748	4088	3748	3248	2368	1758	1118	898	67
8	588	608	558	538	488	488	488	518	488	50
8	548	528	518	528	528	488	528	488	538	44
8	538	518	498	528	508	508	488	508	478	47
8	498	508	498	518	548	538	518	548	628	70
8	1038	1248	1768	2158	2418	2458	2208	1758	1338	101
8	788	598	578	538	558	508	508	458	488	51
8	468	508	478	468	458	478	468	498	458	46
8	548	468	458	478	498	528	488	508	478	49
8	478	448	498	478	498	488	478	468	548	47
8	488	488	478	538	508	468	468	538	458	49
8	468	518	498	548	508	458	508	508	478	49
8	478	458	458	518	478	478	478	498	488	54
8	528	508	538	498	518	468	498	528	488	52
8	498	468	468	508	498	468	548	528	488	50
8	528	488	498	528	538	518	478	468	498	46
8	508	478	488	498	448	528	508	498	528	48
8	488	458	508	498	498	458	498	448	528	48
8	468	508	538	468	498	498	488	508	468	49
8	548	498	508	478	508	478	518	468	538	49
8	508	498	498	488	498	498	448	478	448	49
8	518	438	528	468	528	448	538	448	528	46
8	498	538	478	518	538	478	488	498	528	52
8	488	508	478	518	568	498	498	518	528	50
8	538	528	508	608	728	968	1468	2438	3708	545
8	7248	7688	7188	5688	3978	2478	1598	1048	738	62
8	558	578	518	548	518	518	518	548	558	50
8	518	488	538	528	478	558	578	488	518	47
8	518	538	488	498	458	498	508	498	518	51
8	508	488	558	538	508	528	508	498	498	52

**Tablo 5.6'nm devamı**

8	498	498	508	478	518	448	558	508	508	50
8	528	498	458	568	498	468	508	528	518	48
8	558	538	558	548	488	508	478	508	538	48
8	498	488	488	518	498	528	498	568	528	47
8	488	508	488	548	508	548	478	508	538	51
8	558	558	498	528	528	508	528	578	578	54
8	618	858	1288	2098	3488	5388	7048	7428	6748	510
8	3368	2008	1218	838	738	658	608	618	608	54
8	568	568	618	678	878	1088	1518	2158	2468	254
8	2378	2008	1628	1118	868	808	688	558	578	53
8	558	558	548	558	538	538	498	488	548	48
8	508	538	548	528	538	548	558	518	568	51
8	558	518	558	518	568	538	618	688	888	115
8	1658	2428	3208	3928	4088	3688	2778	1958	1438	102
8	848	708	608	618	568	568	538	568	548	52
8	558	508	528	518	538	488	488	498	518	49
8	558	528	508	518	498	518	518	518	538	54
8	538	508	518	558	538	548	478	548	508	51
8	518	528	538	528	468	528	528	538	518	52
8	558	568	498	488	508	508	538	538	578	48
8	558	558	478	528	478	518	538	498	548	53
8	518	568	538	568	538	508	568	528	558	54
8	528	538	568	508	528	518	518	528	538	52
8	528	568	548	538	518	498	548	508	548	53
8	578	498	558	538	538	498	528	518	578	57
8	518	618	538	568	548	528	558	558	528	54
8	568	528	538	528	558	578	528	568	578	53
8	548	558	548	568	618	558	548	598	598	57
8	538	538	538	548	578	558	558	598	518	60
8	648	608	578	668	658	598	658	668	748	80
8	898	1108	1448	2098	3128	5318	8508	12628	16648	1882
8	17848	14808	10708	7178	4608	3138	2068	1628	1308	102
8	958	778	778	758	668	658	658	608	628	54
8	548	638	558	598	588	588	578	568	578	58
8	538	588	588	528	558	558	568	588	538	59
8	578	588	558	578	578	578	598	648	598	57
8	548	578	588	688	708	788	938	1268	2208	387
8	6208	8528	9368	8678	6718	4278	2618	1608	1228	97
8	808	738	708	638	598	618	578	608	578	58
8	588	588	598	578	548	648	588	548	548	56
8	608	578	498	578	558	548	538	588	558	51
8	568	608	558	598	588	568	538	608	528	54
8	568	528	558	488	588	578	548	548	558	59
8	598	648	658	808	878	1198	1598	2018	2508	261
8	2488	2018	1478	1078	898	778	728	638	608	59
8	588	618	548	548	598	548	528	568	548	58
8	568	568	578	548	588	638	618	708	948	141
8	2058	2698	3008	2828	2068	1458	1038	788	698	65
8	588	558	578	568	508	548	518	578	548	53
8	528	528	558	558	588	548	588	568	538	59
8	558	558	578	548	588	568	538	518	528	49
8	578	578	578	568	548	528	588	518	548	54
8	578	528	568	518	558	568	538	508	528	53
8	568	588	558	548	508	528	568	588	558	51
8	558	538	518	528	568	558	588	548	538	52
8	538	548	578	578	498	528	548	568	568	54
8	528	558	548	548	588	568	558	598	548	56
8	508	568	548	538	528	568	538	588	568	61
8	628	568	528	528	558	548	558	588	568	53
8	578	548	548	518	548	578	598	558	548	61
8	598	538	568	528	598	548	528	548	588	57
8	568	558	678	588	548	588	608	538	598	58
8	568	548	578	608	568	588	528	608	638	60
8	588	588	598	588	608	568	608	598	648	56
8	628	648	638	638	678	718	728	838	888	103
8	1348	1658	2418	3438	4708	6158	7068	6698	6088	482
8	3448	2628	1958	1448	1208	1038	998	888	728	71
8	698	648	638	628	578	648	618	648	538	65
8	608	588	638	588	598	598	588	558	538	59
8	608	578	588	548	568	628	568	598	618	58
8	538	578	598	558	578	588	578	598	558	56
8	608	558	588	558	598	568	548	598	628	61

**Tablo 5.6'nin devamı**

8	538	568	558	578	588	628	578	548	608	55
8	568	588	628	568	598	618	568	598	578	62
8	628	588	568	618	618	588	618	558	618	57
8	568	628	588	588	588	568	578	568	548	56
8	568	608	598	588	628	548	558	608	568	60
8	588	588	568	608	638	598	598	628	618	66
8	648	688	688	778	858	1018	1158	1598	1938	238
8	2768	2788	2668	2218	1768	1358	1198	1008	918	84
8	798	738	768	748	638	628	618	618	618	62
8	618	568	598	548	668	638	648	618	638	64
8	608	638	678	628	658	648	688	668	748	81
8	838	1018	1198	1498	1928	2318	2528	2648	2398	208
8	1668	1348	1118	1058	808	838	778	838	688	69
8	658	688	708	708	608	608	698	688	598	60
8	638	658	648	628	628	598	608	648	628	61
8	658	578	658	608	678	668	688	668	728	83
8	988	1258	1588	1848	1948	1858	1588	1368	1078	96
8	728	688	728	738	658	648	658	628	628	65
8	648	698	628	648	618	638	678	628	598	63
8	578	538	618	608	668	628	568	598	618	61
8	608	608	568	628	568	618	668	598	608	63
8	598	658	558	588	608	598	608	598	558	58
8	588	638	658	578	618	668	568	678	608	59
8	578	618	598	608	598	578	578	628	638	62
8	608	618	568	628	678	618	628	608	648	63
8	607	567	577	627	637	617	577	657	587	66
7	647	637	657	587	667	617	667	597	637	64
7	597	627	647	627	627	657	627	637	577	64
7	607	637	667	627	627	627	657	677	727	65
7	687	707	717	717	757	807	917	957	1077	128
7	1537	1767	2457	3327	4527	6357	8247	9917	10637	1066
7	9277	7867	6017	4437	3407	2717	2067	1817	1527	141
7	1297	1117	1017	947	867	837	847	747	737	77
7	737	717	677	677	697	637	667	687	607	65
7	677	627	647	657	617	637	637	667	657	61
7	697	657	677	587	667	727	677	647	617	67
7	677	677	697	687	637	657	677	607	566	65
6	606	646	616	616	686	636	686	616	596	62
6	626	596	616	636	626	556	626	666	646	61
6	636	576	666	616	586	686	646	646	656	68
6	626	646	676	676	636	686	636	646	596	63
6	636	636	646	616	586	696	726	646	676	64
6	616	656	646	646	636	656	656	656	636	66
6	636	626	696	666	636	666	626	616	646	56
6	726	636	676	606	636	616	676	646	686	69
6	666	756	706	706	696	716	706	836	816	90
6	906	1086	1136	1296	1296	1376	1376	1336	1236	114
6	1076	1016	886	826	766	806	766	716	636	74
6	726	716	656	726	696	796	696	696	675	68
5	715	685	555	685	695	675	635	665	695	68
5	595	705	715	695	755	725	655	805	805	80
5	895	935	1325	1705	2325	3385	4405	5165	6295	677
5	6725	6175	5605	4575	3665	2945	2175	1855	1525	128
5	1165	1105	955	945	885	875	825	795	845	81
5	785	785	695	785	705	795	665	675	585	67
5	655	625	645	685	715	655	695	735	625	62
5	615	695	685	645	675	645	645	665	645	71
5	645	675	675	655	635	705	555	655	745	66
5	705	635	685	575	645	635	595	675	675	65
5	655	625	645	645	645	635	625	745	655	55
5	615	665	605	675	695	665	615	635	634	64
4	624	674	684	634	684	634	714	554	564	71
4	674	744	674	724	694	694	614	644	774	71
4	724	724	684	694	714	724	704	674	634	77
4	704	664	724	704	744	804	714	774	934	94
4	1024	1264	1754	2124	2584	3224	4034	4434	4824	485
4	5134	4814	4514	3904	3224	2864	2174	1874	1414	130
4	1104	974	934	904	834	864	814	744	824	83
4	814	744	724	724	754	744	694	714	724	71
4	664	744	624	744	704	664	644	734	624	67
4	674	724	604	624	694	694	694	634	664	67
4	654	624	704	644	644	614	624	664	734	64



**Tablo 5.6'nin devamı**

4	674	684	664	714	644	774	754	684	703	67
3	703	653	743	653	683	683	643	723	663	70
3	593	683	593	703	733	653	723	713	763	65
3	633	643	703	633	693	783	663	793	743	79
3	793	803	933	953	1023	1053	1023	1373	1443	146
3	1723	1813	1953	2163	2383	2543	2743	2713	2713	271
3	2493	2383	2323	2113	1933	1703	1573	1433	1443	127
3	1063	1123	953	963	1003	923	863	773	893	79
3	713	833	763	713	743	773	793	793	763	80
3	783	663	733	683	723	723	723	613	773	65
3	783	693	693	673	663	733	703	743	703	69
3	783	783	743	673	603	713	683	673	693	60
3	643	693	563	723	763	703	683	693	712	65
2	712	712	692	782	692	662	792	782	672	74
2	712	712	652	782	672	622	702	832	582	78
2	652	642	632	772	742	662	642	872	682	66
2	692	562	722	722	702	702	792	622	672	71
2	762	742	702	682	702	752	742	662	712	73
2	752	742	762	742	792	772	822	752	712	74
2	682	782	782	742	762	782	822	722	742	85
2	742	822	672	672	722	752	842	742	792	77
2	862	682	762	682	692	682	802	712	632	72
2	702	692	732	742	722	762	722	772	772	84
2	622	782	682	702	722	792	832	772	752	70
2	742	862	732	862	782	782	852	692	742	82
1	761	661	861	691	671	781	641	661	651	77
1	881	661	571	831	751	821	851	671	831	87
1	881	801	811	701	861	751	621	751	821	97
1	671	811	691	751	701	721	771	731	681	77
1	791	851	1041	911	851	741	981	1091	811	102
1	1051	1051	781	1151	921	1161	1201	1131	1241	142
1	1381	1561	1531	1641	1631	1821	1871	1921	2061	183
1	1781	1751	2041	1601	1961	1821	1861	1791	1581	149
1	1811	1531	1541	1701	1511	1301	1191	1321	1041	102
1	1011	1061	1021	1041	1231	921	961	921	981	99
1	1041	1101	1091	771	1121	1051	1171	1101	951	89
1	871	851	1051	1211	991	1101	881	941	931	72
1	0									

**Tablo 5.7 CaF<sub>2</sub> bileşğinin Rietica programı ile yapılan analizinin sonuç verileri**

```
**** MULTI-RIETVELD ANALYSIS PROGRAM LH-RIET 7.200
Caf2
NUMBER OF PHASES =      2
NUMBER OF HISTOGRAMS =    1
NUMBER OF PARAMETER LIMITS =    0
NUMBER OF BOND RESTRAINTS =    0

*** HISTOGRAM 1 ***
      FOR CW NEUTRON DATA
      NEWTON-RAPHSON ALGORITHM
      BACKGROUND TO BE REFINED (MAX 6 PARAMETERS)
          - POLYNOMIAL BACKGROUND
      THE VOIGT PROFILE FUNCTION WAS SELECTED
          - USING THE HOWARD, SUM OF 5 PEAKS, ASYMMETRY
      WAVELENGTHS = 1.50000 1.50000
      ALPHA2:ALPHA1 RATIO = 0.0000
      BASE OF PEAK = 2.0*HW* 6.00
      MONOCHROMATOR CORRECTION = 0.0000
      ABSORPTION CORRECTION FOR CYLINDER SAMPLE
      USING ALGORITHM OF SABINE(1996)/DWIGGINS(1972) WITH mu = 0.0000
      NO ILLUMINATION CORRECTION
      PREFERRED ORIENTATION USING MARCH MODEL - SUMMING OF EQUIVALENTS
      HISTOGRAM WEIGHTING = 1.0000
      NO OTHER GEOMETRY CORRECTIONS APPLIED

GENERATE OFF-LINE PLOT
      - ILL PLOT FILE OF OBS AND CALC DATA
OUTPUT STRUCTURE FACTORS
OUTPUT CORRELATION MATRIX
GENERATE NEW INPUT FILE
NUMBER OF CYCLES = 10
RELAXATION FACTORS:
      FOR COORDINATES, ISOTROPIC B, SITE OCCUPANCY = 0.90
      FOR ANISOTROPIC TEMPERATURE FACTORS = 0.90
      FOR SCALE, ZERO, B OVERALL, UNIT CELL, PREFERRED ORIENTATION BACKGROUND = 0.90
      FOR PEAK WIDTH, ASYMMETRY, SHAPE PARAMETERS = 0.90
EPS-VALUE = 0.100

NUMBER OF PARAMETERS VARIED = 17

GLOBAL PARAMETERS AND CODEWORDS:
      ZEROPOINT( 1) = 0.09 11.00
      HISTOGRAM READ IN FORMAT 10(I1,I7)
      HISTOGRAM 1 FROM 10.000000 TO 159.587006 IN STEPS OF 0.050000
DEGREES
```

**Tablo 5.7'nin devamı**

```

BACKGROUND PARAMETERS AND CODEWORDS( 1)
      27.528601  0.258565  0.000000  0.000000  0.000000  378.617004
21.000000  31.000000  0.000000  0.000000  0.000000  41.000000

***** PHASE 1 *****
CaF2

PHASE IS CALCULATED USING STRUCTURAL INPUT
NUMBER OF FORMULA PER UNIT CELL =  1
NUMBER OF ATOMS =  2
PREFERRED ORIENTATION VECTOR( 1) =  0.0000  0.0000  1.0000
THE SPACE GROUP IS F M 3 M

***INITIAL PARAMETERS***
ATOM  N TYP          X          Y          Z          B          N
          B11        B22        B33        B12        B13        B23
CA  CA          0.00000  0.00000  0.00000  0.78285  0.02083
          0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
F   F           0.25000  0.25000  0.25000  0.81035  0.04166
          0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000

***** PHASE INFORMATION *****
OVERALL SCALE FACTOR =0.590869
OVERALL TEMP. FACTOR =  0.00000
DIRECT CELL PARAMETERS =  5.4664  5.4664  5.4664  90.0000  90.0000  90.0000

*** HISTOGRAM 1 ***
HISTOGRAM SCALE FACTOR = 1.00000  0.00
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER =  1.0000
ABSORPTION R =  0.0000
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.141000  0.000000
GAUSSIAN HALF-WIDTH PARAMETERS =  0.0520  -0.0820  0.0970
ANISOTROPIC PARAMETER =  0.000000
VOIGT PEAK SHAPE =  0.0539  0.0000
EXTINCTION PARAMETER =  0.000000
The Laue symmetry is: M3M

***CODING OF VARIABLES***
ATOM          X          Y          Z          B          N
          B11        B22        B33        B12        B13        B23
CA          0.00        0.00        0.00        51.00        0.00
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
F           0.00        0.00        0.00        61.00        0.00
          0.00        0.00        0.00        0.00        0.00        0.00

```

**Tablo 5.7'nin devamı**

```

***** PHASE INFORMATION CODEWORDS *****
OVERALL SCALE FACTOR = 71.00
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00
CELL CONSTANTS = 111.00 111.00 111.00 0.00 0.00 0.00

*** HISTOGRAM 1 CODEWORDS ***
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 0.00
ABSORPTION R/Po PARAMETER = 0.00
ASYMMETRY PARAMETERS = 121.00 0.00
GAUSSIAN COMPONENT = 81.00 91.00 101.00
ANISOTROPIC = 0.00
VOIGT LORENTZIAN COMPONENTS = 131.00 0.00
0.00
EXTINCTION = 0.00

SCATTERING LENGTHS FOR HISTOGRAM 1
FOR CA 0.490000
FOR F 0.565400
LAUE SYMMETRY M3M WILL BE USED TO GENERATE INDICES

***** PHASE 2 *****
Fe

PHASE IS CALCULATED USING STRUCTURAL INPUT
NUMBER OF FORMULA PER UNIT CELL = 1
NUMBER OF ATOMS = 1
PREFERRED ORIENTATION VECTOR( 1) = 1.0000 2.0000 0.0000
THE SPACE GROUP IS F M 3 M

***INITIAL PARAMETERS***
ATOM N TYP X Y Z B N
B11 B22 B33 B12 B13 B23
FE FE 0.00000 0.00000 0.00000 0.60000 0.02083
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

***** PHASE INFORMATION *****
OVERALL SCALE FACTOR =0.672542
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00000
DIRECT CELL PARAMETERS = 3.5937 3.5937 3.5937 90.0000 90.0000 90.0000

*** HISTOGRAM 1 ***
HISTOGRAM SCALE FACTOR = 1.00000 0.00
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 0.5694
ABSORPTION R = 0.0000
ASYMMETRY PARAMETERS = 0.141000 0.000000
GAUSSIAN HALF-WIDTH PARAMETERS = 0.0520 -0.0820 0.0970
ANISOTROPIC PARAMETER = 0.000000

```

Tablo 5.7'nin devamı

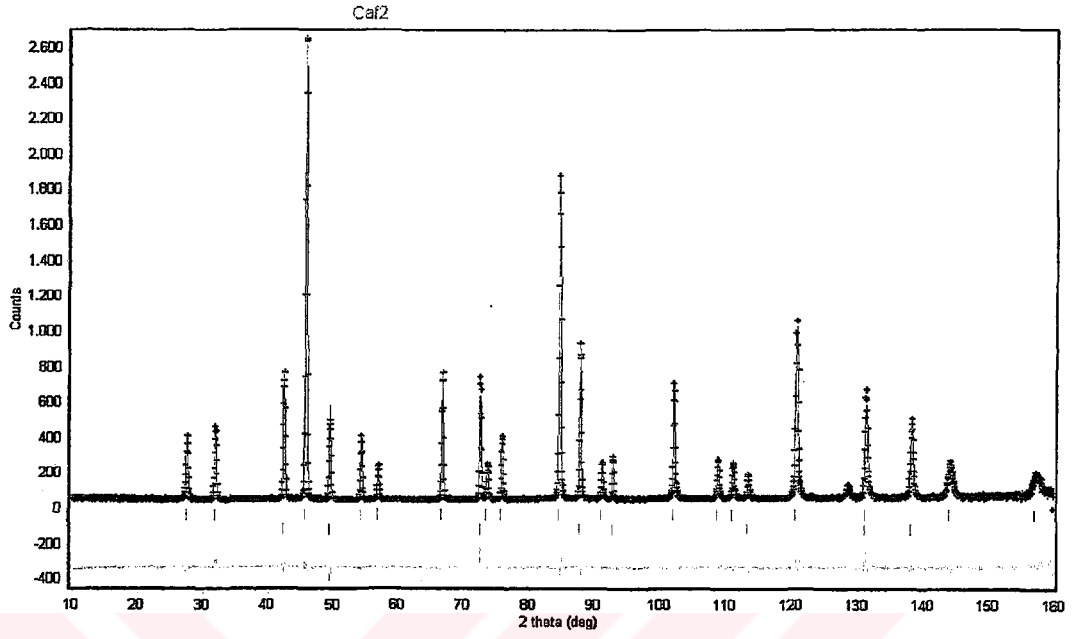
```
VOIGT PEAK SHAPE = 0.0252 0.0000
EXTINCTION PARAMETER = 0.000000
The Laue symmetry is: M3M

***CODING OF VARIABLES***
ATOM          X          Y          Z          B          N
              B11        B22        B33        B12        B13        B23
FE            0.00        0.00        0.00        0.00        0.00
              0.00        0.00        0.00        0.00        0.00        0.00

***** PHASE INFORMATION CODEWORDS *****
OVERALL SCALE FACTOR = 141.00
OVERALL TEMP. FACTOR = 0.00
CELL CONSTANTS = 151.00 151.00 151.00 0.00 0.00 0.00

*** HISTROGRAM 1 CODEWORDS ***
PREFERRED ORIENTATION PARAMETER = 161.00
ABSORPTION R/Po PARAMETER = 0.00
ASYMMETRY PARAMETERS = 121.00 0.00
GAUSSIAN COMPONENT = 81.00 91.00 101.00
ANISOTROPIC = 0.00
VOIGT LORENTZIAN COMPONENTS = 171.00 0.00
0.00
EXTINCTION = 0.00

SCATTERING LENGTHS FOR HISTOGRAM 1
FOR CA 0.490000
FOR F 0.565400
FOR FE 0.954000
LAUE SYMMETRY M3M WILL BE USED TO GENERATE INDICES
```



**Şekil 5.4** CaF<sub>2</sub> bileşiğinin Rietveld Rietica proramı analizi sonucu elde edilen deneysel ve teorik X-ışını toz difraksiyonu deseni

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1 İndeksleme programları

Kristal geometrik sistemlerin, deneysel X-ışını toz difraksiyonundaki verilerden faydalanarak yapılacak indeksleme hesaplamaları için Windows-Pascal versiyonu programı kullanılarak kristal sistemler için sırasıyla programlar yazılmıştır. Değişik kristal sistemler için program akış şemasında değişken verileri ve geometrik sistemle ilgili olarak matematiksel hesaplamaların farklılık göstermesi nedeniyle, program yazılımları sırasıyla bu kısımda verilmiştir.

#### 6.1.1 Kübik Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı

```
Program dosyaya_sayisal_degerlerin_kayidi;
Uses wincrt;
Var
  lamda,a,err:real;
  n,khl,i:integer;
  iteta:array[1..50] of real;
  intn:array[1..50] of integer;
  cubic:text;
Begin
  assign(cubic,'cubic.txt');
  rewrite(cubic);
  write('Lamda degerini giriniz : ');readln(lamda);
  write('A degerini giriniz  : ');readln(a);
  write('N degerini giriniz  : ');readln(n);
  write('KHL degerini giriniz : ');readln(khl);
  write('ERR degerini giriniz : ');readln(err);
  writeln(cubic,lamda:9:7);
  writeln(cubic,a:9:7);
  writeln(cubic,n);
  writeln(cubic,khl);
  writeln(cubic,err:9:7);
  For i:=1 to n do
    Begin
      write(i,' iteta degerini gir= ');readln(iteta[i]);
      writeln(cubic,iteta[i]:6:3);
      write(i,' int degerini gir = ');readln(intn[i]);
      writeln(cubic,intn[i]);
    End;
  close(cubic); End.
```

## 6.1.2 Kübik Sistem İçin İndeksleme Programı

```

Program cubic_hesabi;
Uses wincrt;
Var
  iteta:array[1..200] of real;
  intn:array[1..200] of integer;
  lamda,a,a1,err,teta,d,e,g,f,fa,w:real;
  n,khl,i,inn,ix,jh,jk,jl,l,k,h:integer;
  cubic:text;
  output:text;
Begin
  assign(output,'output.txt');
  rewrite(output);
  assign(cubic,'cubic.txt');
  reset(cubic);
  readln(cubic,lamda);
  readln(cubic,a);
  readln(cubic,n);
  readln(cubic,khl);
  readln(cubic,err);
  For i:=1 to n do
  Begin
    readln(cubic,iteta[i]);
    readln(cubic,intn[i]);
    end;
  a1:=lamda/(2*sqrt(a));
  writeln('          CRYSTAL STRUCTURE IS CUBIC ');
  writeln(output,'          CRYSTAL STRUCTURE IS CUBIC ');

  writeln(' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln('  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write('          '); writeln(' ERROR LIMIT=',err:9:7);

  writeln(output,' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln(output,'  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write(output,'          '); writeln(output,' ERROR
LIMIT=',err:9:7);

  writeln('-----');
  writeln('2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L DIFF
');
  writeln('-----');

```



```

writeln(output,'-----');
  writeln(output,'2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L
DIFF ');
  writeln(output,'-----');
);
inn:=0;
For i:=1 to n do
  Begin
    ix:=0;
    teta:=iteta[i]/2.0;
    teta:=teta*(pi)/180.0;
    d:=sqr(sin(teta));
    e:=lamda/(2.0*sin(teta));
    For jh:=1 to khl do
    For jk:=1 to khl do
    For jl:=1 to khl do
      Begin
        l:=khl-jl;
        k:=khl-jk;
        h:=khl-jh;
        g:=a*(sqr(h)+sqr(k)+sqr(l));
        f:=g-d;
        fa:=abs(f);
        if (h+k+l > 0) then
Begin
          w:=lamda/(2.0*sqrt(g));
          if fa <= err then
Begin
write(iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
writeln(' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

write(output,iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
writeln(output,' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

          ix:=ix+1;
        End;
      End;
    End;
  End;
  if ix=0 then Begin
    writeln(iteta[i],' ',intn[i],' ',d);
    writeln(output,iteta[i],' ',intn[i],' ',d);

    inn:=inn+1;
  End;
End;

```

```

writeln(' ');
writeln(' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);

writeln(output,' ');
writeln(output,' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(output,' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);
close(cubic);
close(output);
End.

```

### 6.1.3 Tetragonal Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı

```

Program dosyaya_sayisal_bilgi_kayidi;
Uses wincrt;
Var
lamda,a,c,err:real;
n,khl,i:integer;
iteta:array[1..50] of real;
intn:array[1..50] of integer;
tetra:text;
Begin
assign(tetra,'tetra.txt');
rewrite(tetra);
write('Lamda degerini giriniz : ');readln(lamda);
write('A degerini giriniz : ');readln(a);
write('C degerini giriniz : ');readln(c);
write('N degerini giriniz : ');readln(n);
write('KHL degerini giriniz : ');readln(khl);
write('ERR degerini giriniz : ');readln(err);

writeln(tetra,lamda:9:7);
writeln(tetra,a:9:7);
writeln(tetra,c:9:7);
writeln(tetra,n);
writeln(tetra,khl);
writeln(tetra,err:9:7);
For i:=1 to n do
Begin
write(i,' İteta degerini gir= ');readln(iteta[i]);
writeln(tetra,iteta[i]:6:3);
write(i,' int degerini gir = ');readln(intn[i]);
writeln(tetra,intn[i]);
End;
close(tetra); End.

```

### 6.1.4 Tetragonal Sistem İçin İndeksleme Programı

```

Program fortrandan_pascala_tetragonal_hesabi;
Uses winCRT;
Var
  iteta:array[1..200] of real;
  intn:array[1..200] of integer;
  lamda,a,c,a1,c1,err,teta,d,e,g,f,fa,w:real;
  n,khl,i,inn,ix,jh,jk,jl,l,k,h:integer;
  tetra:text;
  output:text;
Begin
  assign(output,'output.txt');
  rewrite(output);
  assign(tetra,'tetra.txt');
  reset(tetra);
  readln(tetra,lamda);
  readln(tetra,a);
  readln(tetra,c);
  readln(tetra,n);
  readln(tetra,khl);
  readln(tetra,err);
  For i:=1 to n do
  Begin
    readln(tetra,iteta[i]);
    readln(tetra,intn[i]);
  end;
  a1:=lamda/(2*sqrt(a));
  c1:=lamda/(2*sqrt(c));
  writeln('          CRYSTAL STRUCTURE IS TETRAGONAL ');
  writeln(output,'          CRYSTAL STRUCTURE IS TETRAGONAL ');

  writeln(' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln('  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write('   C=',c:9:7,'      ','c=',c1:9:7); writeln(' ERROR LIMIT=',err:9:7);

  writeln(output,' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln(output,'  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write(output,'   C=',c:9:7,'      ','c=',c1:9:7); writeln(output,' ERROR
LIMIT=',err:9:7);

  writeln('-----');
  writeln('2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L DIFF
');
  writeln('-----');

```

```

writeln(output,'-----');
  writeln(output,'2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L
DIFF ');
  writeln(output,'-----');
');

inn:=0;
For i:=1 to n do
  Begin
    ix:=0;
    teta:=iteta[i]/2.0;
    teta:=teta*(3.141592654)/180.0;
    d:=sqr(sin(teta));
    e:=lamda/(2.0*sin(teta));
  For jh:=1 to khl do
  For jk:=1 to khl do
  For jl:=1 to khl do
    Begin
      l:=khl-jl;
      k:=khl-jk;
      h:=khl-jh;
      g:=a*(sqr(h)+sqr(k))+c*sqr(l);
      f:=g-d;
      fa:=abs(f);
      if (h+k+l<>0) then Begin
        w:=lamda/(2.0*sqrt(g));
        if fa<=err then Begin
write(iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
writeln(' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

write(output,iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
writeln(output,' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);
ix:=ix+1;
End;End; End;

if ix=0 then Begin
  writeln(iteta[i],' ',intn[i],' ',d); writeln(output,iteta[i],' ',intn[i],'
',d);
  inn:=inn+1;
  End; End;
writeln(' ');
writeln(' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);
writeln(output,' ');
writeln(output,' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(output,' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);
close(tetra); close(output); End.

```

### 6.1.5 Hekzagonal Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı

```
Program dosyaya_sayisal_degerlerin_kayidi;
Uses wincrt;
Var
  lamda,a,c,err:real;
  n,khl,i:integer;
  iteta:array[1..50] of real;
  intn:array[1..50] of integer;
  hekza:text;

Begin
  assign(hekza,'hekza.txt');
  rewrite(hekza);
  write('Lamda degerini giriniz : ');readln(lamda);
  write('A degerini giriniz  : ');readln(a);
  write('C degerini giriniz  : ');readln(c);
  write('N degerini giriniz  : ');readln(n);
  write('KHL degerini giriniz : ');readln(khl);
  write('ERR degerini giriniz : ');readln(err);

  writeln(hekza,lamda:9:7);
  writeln(hekza,a:9:7);
  writeln(hekza,c:9:7);
  writeln(hekza,n);
  writeln(hekza,khl);
  writeln(hekza,err:9:7);

  For i:=1 to n do
    Begin
      write(i,' iteta degerini gir= ');readln(iteta[i]);
      writeln(hekza,iteta[i]:6:3);
      write(i,' int degerini gir = ');readln(intn[i]);
      writeln(hekza,intn[i]);
    End;
  close(hekza);
End.
```

## 6.1.6 Hekzagonal Sistem İçin İndeksleme Programı

```

Program hekzagonal_hesabi;
Uses wincrt;
Var
  iteta:array[1..200] of real;
  intn:array[1..200] of integer;
  lamda,a,c,a1,c1,err,teta,d,e,g,f,fa,w:real;
  n,khl,i,inn,ix,jh,jk,jl,l,k,h:integer;
  hekza:text;
  output:text;
Begin
  assign(output,'output.txt');
  rewrite(output);
  assign(hekza,'hekza.txt');
  reset(hekza);
  readln(hekza,lamda);
  readln(hekza,a);
  readln(hekza,c);
  readln(hekza,n);
  readln(hekza,khl);
  readln(hekza,err);
  For i:=1 to n do
  Begin
    readln(hekza,iteta[i]);
    readln(hekza,intn[i]);
  end;
  a1:=lamda/(sqrt(3)*sqrt(a));
  c1:=lamda/(2*sqrt(c));
  writeln('          CRYSTAL STRUCTURE IS HEKZAGONAL ');
  writeln(output,'          CRYSTAL STRUCTURE IS HEKZAGONAL ');

  writeln(' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln('  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write('  C=',c:9:7,'      ','c=',c1:9:7); writeln(' ERROR LIMIT=',err:9:7);
  writeln(output,' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln(output,'  A=',a:9:7,'      ','a=',a1:9:7);
  write(output,'  C=',c:9:7,'      ','c=',c1:9:7); writeln(output,' ERROR
LIMIT=',err:9:7);
  writeln('-----');
  writeln('2TETA  INT  D.obs  Dcalc  SIN.obs  SIN.calc  H  K  L  DIFF
');
  writeln('-----');
  writeln(output,'-----');
');
  writeln(output,'2TETA  INT  D.obs  Dcalc  SIN.obs  SIN.calc  H  K  L
DIFF  ');
  writeln(output,'-----');
');

```

```

inn:=0;
  For i:=1 to n do
    Begin
      ix:=0;
      teta:=iteta[i]/2.0;
      teta:=teta*(3.141592654)/180.0;
      d:=sqr(sin(teta));
      e:=lamda/(2.0*sin(teta));
    For jh:=1 to khl do
    For jk:=1 to khl do
    For jl:=1 to khl do
      Begin
        l:=khl-jl;
        k:=khl-jk;
        h:=khl-jh;
        g:=a*(sqr(h)+(h*k)+sqr(k))+c*sqr(l);
        f:=g-d;
        fa:=abs(f);
        if (h+k+l<0) then Begin
          w:=lamda/(2.0*sqrt(g));
          if fa<=err then Begin
            write(iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
            writeln(' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

            write(output,iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
            writeln(output,' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

          ix:=ix+1;
          End;
        End;
      End;
    End;
    if ix=0 then Begin
      writeln(iteta[i],' ',intn[i],' ',d);
      writeln(output,iteta[i],' ',intn[i],' ',d);
      inn:=inn+1;
    End;
  End;
  writeln(' ');
  writeln('          NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS  :',n);
  writeln('          NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS    :',inn);
  writeln(output,' ');
  writeln(output,'          NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS  :',n);
  writeln(output,'          NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS    :',inn);
close(hekza); close(output);
End.

```

### 6.1.7 Ortotorombik Sistem İçin Deneysel Parametrelerin Giriş Programı

```
Program dosyaya_sayisal_degerlerin_kayidi;
Uses wincrt;
Var
  lamda,a,b,c,err:real;
  n,khl,i:integer;
  iteta:array[1..50] of real;
  intn:array[1..50] of integer;
  orto:text;

Begin
  assign(orto,'orto.txt');
  rewrite(orto);
  write('Lamda degerini giriniz : ');readln(lamda);
  write('A degerini giriniz : ');readln(a);
  write('B degerini giriniz : ');readln(b);
  write('C degerini giriniz : ');readln(c);
  write('N degerini giriniz : ');readln(n);
  write('KHL degerini giriniz : ');readln(khl);
  write('ERR degerini giriniz : ');readln(err);

  writeln(orto,lamda:9:7);
  writeln(orto,a:9:7);
  writeln(orto,b:9:7);
  writeln(orto,c:9:7);
  writeln(orto,n);
  writeln(orto,khl);
  writeln(orto,err:9:7);

  For i:=1 to n do
    Begin
      write(i,' iteta degerini gir= ');readln(iteta[i]);
      writeln(orto,iteta[i]:6:3);
      write(i,' int degerini gir = ');readln(intn[i]);
      writeln(orto,intn[i]);
    End;
  close(orto);
End.
```



## 6.1.8 Ortorombik Sistem İçin İndeksleme Programı

```
Program ortorombik_hesabi;
Uses wincrt;
Var
  iteta:array[1..200] of real;
  intn:array[1..200] of integer;
  lamda,a,b,c,a1,b1,c1,err,teta,d,e,g,f,fa,w:real;
  n,khl,i,inn,ix,jh,jk,jl,l,k,h:integer;
  orto:text;
  output:text;
Begin
  assign(output,'output.txt');
  rewrite(output);
  assign(orto,'orto.txt');
  reset(orto);
  readln(orto,lamda);
  readln(orto,a);
  readln(orto,b);
  readln(orto,c);
  readln(orto,n);
  readln(orto,khl);
  readln(orto,err);
  For i:=1 to n do
  Begin
    readln(orto,iteta[i]);
    readln(orto,intn[i]);
    end;
  a1:=lamda/(2*sqrt(a));
  b1:=lamda/(2*sqrt(b));
  c1:=lamda/(2*sqrt(c));
  writeln('          CRYSTAL STRUCTURE IS ORTOROMBIC ');
  writeln(output,'          CRYSTAL STRUCTURE IS ORTOROMBIC ');

  writeln(' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln('   A=',a:9:7,'           ','a=',a1:9:7);
  writeln('   B=',b:9:7,'           ','b=',b1:9:7);
  write('   C=',c:9:7,'           ','c=',c1:9:7); writeln(' ERROR
LIMIT=',err:9:7);

  writeln(output,' LAMDA=',lamda:9:7);
  writeln(output,'   A=',a:9:7,'           ','a=',a1:9:7);
  writeln(output,'   B=',b:9:7,'           ','b=',b1:9:7);
  write(output,'   C=',c:9:7,'           ','c=',c1:9:7); writeln(output,' ERROR
LIMIT=',err:9:7);
```

```

writeln('-----');
writeln('2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L DIFF
');
writeln('-----');
writeln(output,'-----');
writeln(output,'2TETA INT D.obs Dcalc SIN.obs SIN.calc H K L
DIFF ');
writeln(output,'-----');
);
inn:=0;
For i:=1 to n do
  Begin
    ix:=0;
    teta:=iteta[i]/2.0;
    teta:=teta*(3.141592654)/180.0;
    d:=sqr(sin(teta));
    e:=lamda/(2.0*sin(teta));
    For jh:=1 to khl do
      For jk:=1 to khl do
        For jl:=1 to khl do
          Begin
            l:=khl-jl;
            k:=khl-jk;
            h:=khl-jh;
            g:=(a*(sqr(h)))+(b*sqr(k))+(c*sqr(l));
            f:=g-d;
            fa:=abs(f);
            if (h+k+l > 0) then Begin
              w:=lamda/(2.0*sqrt(g));
              if fa <= err then Begin
                write(iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
                writeln(' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

                write(output,iteta[i]:6:3,' ',intn[i]:3,' ',e:6:4,' ',w:6:4,' ',d:7:5,' ',g:7:5);
                writeln(output,' ',h:2,' ',k:2,' ',l:2,' ',f:9:7);

                ix:=ix+1;
              End;
            End;
          End;
        End;
      End;
    End;
  End;
End;

```

```

if ix=0 then Begin
    writeln(iteta[i],',',intn[i],',',d);
    writeln(output,iteta[i],',',intn[i],',',d);

    inn:=inn+1;
End; End;

writeln(' ');
writeln(' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);
writeln(output,' ');
writeln(output,' NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :',n);
writeln(output,' NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :',inn);
close(orto);
close(output);
End.

```

## 6.2 Olası (hkl) Miller düzlemlerinin Bulunması

Deneysel X-ışını toz difraksiyonunda elde edilen desenlerde, bileşikteki atomların geometrik sistemdeki dizilimiyle ilgili olarak, bazı (hkl) Miller düzlemleri difraksiyon deseninde gözlenememektedir. Bundan yararlanarak bileşiklerin uzay simetri gruplarının çıkarımı mümkündür. Bu yazılan programlarda, geometrik sistemlerin bütün olası (hkl) Miller düzlemlerini hesaplamaktadır. Deneysel çekimlerle karşılaştırıldığında difraksiyon vermeyen (hkl) Miller düzlemleri bu programlarla gözlemlenebilecek ve simetri uzay grubunun bulunması çok daha kolay hale gelebilecektir. Aşağıda sırasıyla geometrik kristal sistemler için olası bütün (hkl) Miller düzlemlerini bulan programların yazılımı verilmiştir.

### 6.2.1 Kübik Sistem İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```

Uses
winCRT;
var
tus:char;

var
hkl,h,k,l,top,i:integer;
lamda,a,a1,teta,steta:real;
sin2teta,iteta:real;

```

```

hesap:text;
Begin
clrscr;
assign(hesap,'kubik.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');
readln(a1);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');
readln(hkl);
a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;
writeln('LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('      ');
writeln('hkl      sin2teta      sinteta      iteta      d degeri');
writeln('-----');
writeln(hesap,'LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'      ');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl      sin2teta      sinteta      iteta      d degeri');
writeln(hesap,'-----;));
  Begin
for l:=0 to hkl do
for k:=0 to hkl do
for h:=0 to hkl do
  if (h+k+l<>0) then begin
    sin2teta:=a1*(sqrt(h)+sqrt(k)+sqrt(l));
    if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}

writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
      end; end; end;
writeln('      ');
writeln(hesap,'      ');
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
close(hesap);
readln;end;

```

## 6.2.2 Tetrahedral Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```
Var
hkl,h,k,l,top,i:integer;
lamda,a,c,c1,a1,teta,steta:real;
sin2teta,iteta:real;
hesap:text;

Begin
clrscr;
assign(hesap,'tetra.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');
readln(a1);
write('Büyük C degerini giriniz: ');
readln(c1);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');
readln(hkl);
a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;
c:=(sqrt(c1)*2)/lamda;
writeln('LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('      ','c=',c:9:6,'      ','C=',c1:9:6);
writeln('      ');
writeln('hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln('-----');

writeln(hesap,' LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'      ','c=',c:9:6,'      ','C=',c1:9:6);
writeln(hesap,'      ');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln(hesap,'----- ');

  Begin
for l:=0 to hkl do
for k:=0 to hkl do
for h:=0 to hkl do
  if (h+k+l<>0) then begin

sin2teta:=(a1*(sqr(h)+sqr(k))+(c1*sqr(l)));

  if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}
```

```

writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5)
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5)
    end end end
writeln('
')
writeln(hesap,'
')
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...')
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...')
close(hesap)
Readln
End

```

### 6.2.3 Rombohedral Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```

var
hkl,h,k,l,top,i,j:integer;
lamda,a,a1,teta,steta,alfa:real;
sin2teta,iteta:real;
hesap:text;

begin
clrscr;
assign(hesap,'rombo.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');
readln(a1);
write('alfa degerini giriniz: ');
readln(alfa);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');

```

```

readln(hkl);

a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;

writeln('LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('  alfa=',alfa:5:3);
writeln('
');
writeln('hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln('-----');
readln(hkl);
a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;
writeln('LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('  alfa=',alfa:5:3);
writeln('
');
writeln('hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln('-----');
writeln(hesap,'LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'  alfa=',alfa:5:3);
writeln(hesap,'
');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln(hesap,'----- ');
  Begin
  for l:=0 to hkl do
  for k:=0 to hkl do
  for h:=0 to hkl do
    if (h+k+l<>0) then begin
xx:=(sqrt(h)+sqrt(k)+sqrt(l))*sqrt(alfa);
yy:=2*((h*k)+(k*1)+(h*1))*(sqrt(cos(alfa))-cos(alfa));
zz:=1-(3*sqrt(cos(alfa)))+(2*cos(alfa)*cos(alfa)*cos(alfa));
sin2teta:=a1*((xx+yy)/zz);
    if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}
writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
end; end; end;

writeln('
');
writeln(hesap,'
');
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
close(hesap);
readln;
end;

```

#### 6.2.4 Ortorombik Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```
Var
hkl,h,k,l,top,i:integer;
lamda,a,a1,b,b1,c,c1,teta,steta:real;
sin2teta,iteta:real;
hesap:text;
Begin
clrscr;
assign(hesap,'ortorom.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');
readln(a1);
write('Büyük B degerini giriniz: ');
readln(b1);
write('Büyük C degerini giriniz: ');
readln(c1);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');
readln(hkl);
a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;
b:=(sqrt(b1)*2)/lamda;
c:=(sqrt(c1)*2)/lamda;
writeln(' LAMDA=',lamda:9:6,'      ',a='a:9:6,'  ',A='A=',a1:9:6);
writeln('      ',b='b:9:6,'  ',B='B=',b1:9:6);
writeln('      ',c='c:9:6,'  ',C='C=',c1:9:6);
writeln('      ');
writeln('hkl   sin2teta   sinteta   iteta   ');
writeln('-----');
writeln(hesap,' LAMDA=',lamda:9:6,'      ',a='a:9:6,'  ',A='A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'      ',b='b:9:6,'  ',B='B=',b1:9:6);
writeln(hesap,'      ',c='c:9:6,'  ',C='C=',c1:9:6);
writeln(hesap,'      ');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl   sin2teta   sinteta   iteta   ');
writeln(hesap,'----- ');
begin
for l:=0 to hkl do
for k:=0 to hkl do
for h:=0 to hkl do
if (h+k+l<>0) then begin
sin2teta:=(a1*sqr(h))+(b1*sqr(k))+(c1*sqr(l));
```



```

if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}

writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
end; end; end;

writeln(' ');
writeln(hesap,' ');
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
close(hesap);
readln;
end;

```

### 6.2.5 Hekzagonal Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```

var
hkl,h,k,l,top,i:integer;
lamda,a,c,c1,a1,teta,steta:real;
sin2teta,iteta:real;
hesap:text;

begin
clrscr;
assign(hesap,'hegzagonal.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');
readln(a1);
write('Büyük C degerini giriniz: ');
readln(c1);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');
readln(hkl);

a:=(sqrt(a1)*sqrt(3))/lamda;
c:=(sqrt(c1)*2)/lamda;

writeln(' LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('                ','c=',c:9:6,'      ','C=',c1:9:6);
writeln('                ');

```

```

writeln('hkl   sin2teta   sinteta   iteta   ');
writeln('-----');

writeln(hesap,' LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'  ','A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'                ','c=',c:9:6,'  ','C=',c1:9:6);
writeln(hesap,'                ');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl   sin2teta   sinteta   iteta   ');
writeln(hesap,'----- ');
begin
for l:=0 to hkl do
for k:=0 to hkl do
for h:=0 to hkl do
if (h+k+l<>0) then begin

sin2teta:=(a1*(sqr(h)+(h*k)+sqr(k)))+(c1*sqr(l));

if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}
writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
end; end; end;

writeln('                ');
writeln(hesap,'                ');
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
close(hesap);
readln;
end;

```

## 6.2.6 Monoklinik Yapı İçin Olası (hkl) Miller Düzlemlerini Bulan Yazılım

```

var
hkl,h,k,l,top,i:integer;
lamda,a,a1,b,b1,c,c1,d1,teta,steta,beta:real;
sin2teta,iteta:real;
hesap:text;

begin
clrscr;
assign(hesap,'monoklinik.txt');
rewrite(hesap);
write('lamda degereni giriniz: ');
readln(lamda);
write('Büyük A degerini giriniz: ');

```

```

readln(a1);
write('Büyük B degerini giriniz: ');
readln(b1);
write('Büyük C degerini giriniz: ');
readln(c1);
write('beta degerini giriniz: ');
readln(beta);
write('Hangi degere kadar hesap yapilsin: ');
readln(hkl);

a:=(sqrt(a1)*2)/lamda;
b:=(sqrt(b1)*2)/lamda;
c:=(sqrt(c1)*2)/lamda;

d1:=sqr(lamda)/(2*a*c);

writeln(' LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln('      ','b=',b:9:6,'      ','B=',b1:9:6);
writeln('      beta=',beta:5:3,'      ','c=',c:9:6,'      ','C=',c1:9:6);
writeln('      ');
writeln('hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln('-----');

writeln(hesap,' LAMDA=',lamda:9:6,'      ','a=',a:9:6,'      ','A=',a1:9:6);
writeln(hesap,'      ','b=',b:9:6,'      ','B=',b1:9:6);
writeln(hesap,'      beta=',beta:5:3,'      ','c=',c:9:6,'      ','C=',c1:9:6);
writeln(hesap,'      ');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'*****');
writeln(hesap,'hkl      sin2teta      sinteta      iteta      ');
writeln(hesap,'----- ');

begin
for l:=0 to hkl do
for k:=0 to hkl do
for h:=0 to hkl do
if (h+k+l<>0) then begin

sin2teta:=a1*(sqr(h/sin(beta)))+(b1*sqr(k))+(c1*sqr(l/sin(beta)))-
(d1*(h*1*cos(beta)));

if sin2teta<1 then begin
steta:=sqrt(sin2teta);
teta:=ArcTan (steta/sqrt(1-sin2teta));
iteta:=(teta*2)*180/pi; {dereceye çevirebilmek için}
writeln(h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
writeln(hesap,h,k,l,' >> ',sin2teta:8:6,' >> ',steta:8:6,' >> ',iteta:9:5);
end; end; end;
writeln('      ');
writeln(hesap,'      ');

```

```
writeln('istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
writeln(hesap,'istenilen hkl degerine kadar hesaplamalar başarıyla yapıldı...');
```

```
close(hesap);
readln;
end;
Begin
repeat
clrscr;
gotoxy(20,4);write('*****');
gotoxy(20,5);write('          Ana Menü          ');
gotoxy(20,6);write('          1-Kübik Sistem      ');
gotoxy(20,7);write('          2-Tetragonal Sistem ');
gotoxy(20,8);write('          3-Rombohedral Sistem ');
gotoxy(20,9);write('          4-Ortorombik Sistem ');
gotoxy(20,10);write('          5-Hekzagonal Sistem ');
gotoxy(20,11);write('          6-Monoklinik Sistem ');
gotoxy(20,12);write('          7- Çıkış           ');
gotoxy(20,14);write('*****');
gotoxy(20,15);write('Seçiminiz[1-7]');
    repeat
tus:=readkey;
until tus in ['1'..'7'];
case tus of
'1':kubik;
'2':tetra;
'3':rombo;
'4':orto;
'5':hekza;
'6':mono;
'7':halt;
end;
until 1=2
end.
```

### 6.3 Deneysel X-ışını "d" Değerlerini İki Tetaya Çevirme Programı

```
Uses wincrt;
Var
  dd:array[1..50] of real;
  steta,teta,iteta,lamda,a:real;
  n,i:integer;
  ceviri:text;
Begin
  assign(ceviri,'ceviri.txt');
  rewrite(ceviri);
  write('kaç tane d degeri var? ');
  readln(n);
  write('lamda degerini giriniz : ');
  readln(lamda);
  For i:=1 to n do

    Begin
      write(i,' d degerini giriniz : ');
      readln(dd[i]);
      end;
      clrscr;
      writeln('lamda: ',lamda:8:6);
      writeln(ceviri,'lamda: ',lamda:8:6);
      writeln(' d      sinteta      2teta');
      writeln(ceviri,' d      sinteta      2teta ');

      For i:=1 to n do
        Begin
          steta:=lamda/(2*dd[i]);
          teta:=ArcTan(steta/sqrt(1-(sqr(steta))));
          iteta:=2*teta*180.0/(3.141592654);

          writeln(dd[i]:8:6,'      ',steta:8:6,'      ',iteta:8:6);
          writeln(ceviri,dd[i]:8:6,'      ',steta:8:6,'      ',iteta:8:6);
          end;
        close(ceviri);
      end.
```

#### 6.4 İndeksleme Programlarının Örneklerde Denenmesi

Yazılan indeksleme programlarının, daha önce sentezlenen ve X-ışını toz deseni alınmış ve kristal sistemi çözümlenmiş olan bileşiklerde deneyerek, çıkan sonuçların karşılaştırılması bu bölümde yapılmıştır. Deneysel bulgular kısmında verilen örneklerin her biri için, bileşiğe ait olan kristal sistemle ilgili programlar çalıştırılmış ve sonuçlar gösterilmiştir. Çıkan verilerin daha önceki indeksleme verileriyle uyduğu ve yazılan programların doğru bir şekilde çalıştığı görülmüştür.  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$  bileşiği ortorombik sistemde indekslemenin  $\pm 0.0004$  hata payıyla program çalıştırıldığında altı (hkl) Miller düzleminin indekslenemediği görülmektedir. Hata limit oranı  $\pm 0.0015$  değerine çıkarıldığında ise bütün deneysel “d” değerlerine karşılık gelen Miller düzlemlerinin bu hata limitleri oranında hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuca göre, hata limiti yüksek tutulduğunda, literatür kabul oranının  $\pm 0.0004$  olduğu dikkate alınır, bu sistem için indeksleme değişkenlerinin küçük oranlarda değiştirilerek, kabul edilen hata limiti oranlarına çekilmesi gerektiği görülmüştür.

Aşağıdaki bölümlerde deneysel bulgularda verilen örneklere ait X-ışını toz difraksiyon verileri ve program çıktıları sırasıyla verilmektedir.

**6.4.1 Na<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin XRD verilerinin pascal programı ile çözüümü**

**Tablo 6.1 Na<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin deneysel verileri[  $\lambda$  (lamda): 1.541780]**

d	sin $\theta$	2 $\theta$
6.110000	0.126169	14.496489
5.660000	0.136200	15.655991
4.560000	0.169055	19.465738
4.300000	0.179277	20.655270
3.940000	0.195657	22.566255
3.840000	0.200753	23.161945
3.650000	0.211203	24.385690
3.170000	0.243183	28.148956
3.100000	0.248674	28.798143
3.060000	0.251925	29.182887
2.959000	0.260524	30.202293
2.921000	0.263913	30.604751
2.858000	0.269731	31.296471
2.829000	0.272496	31.625645
2.698000	0.285726	33.204555
2.614000	0.294908	34.304064
2.589000	0.297756	34.645733
2.505000	0.307741	35.846233
2.475000	0.311471	36.295769
2.407000	0.320270	37.358514
2.122000	0.363285	42.604109
2.036000	0.378630	44.497654
1.991000	0.387187	45.559201
1.977000	0.389929	45.900186
1.953000	0.394721	46.497142

6.4.2 Na<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşiminin XRD verilerinin (4/10000) Hata Payı ile

Hesaplanması

CRYSTAL STRUCTURE IS ORTOROMBIC

LAMDA=1.5417800

A=0.0095580

a=7.8851307

B=0.0065810

b=9.5026879

C=0.0025133

c=15.3769516

ERROR LIMIT=0.0004000

2TETA	INT	D.obs	Dcalc	SIN.obs	SIN.calc	H	K	L	DIFF
14.496	85	6.1102	6.0681	0.01592	0.01614	110			0.0002216
15.656	16	5.6600	5.6445	0.01855	0.01865	111			0.0001019
19.466	6	4.5599	4.5396	0.02858	0.02884	021			0.0002570
20.655	5	4.3001	4.2975	0.03214	0.03218	103			0.0000384
22.566	88	3.9400	3.9426	0.03828	0.03823	200			-0.0000490
22.566	88	3.9400	3.9342	0.03828	0.03840	121			0.0001143
23.162	50	3.8400	3.8442	0.04030	0.04021	004			-0.0000890
24.386	15	3.6500	3.6416	0.04461	0.04481	210			0.0002053
28.149	100	3.1700	3.1676	0.05914	0.05923	030			0.0000909
28.798	62	3.1000	3.1024	0.06184	0.06174	031			-0.0000960
		2.9182000000E+01	60	6.3462350105E-02					
		3.0202000000E+01	70	6.7871378658E-02					
30.605	26	2.9210	2.9287	0.06965	0.06928	032			-0.0003690
30.605	26	2.9210	2.9260	0.06965	0.06941	015			-0.0002377
31.296	41	2.8580	2.8652	0.07275	0.07239	105			-0.0003620
31.626	78	2.8290	2.8223	0.07426	0.07461	222			0.0003537
33.205	51	2.6980	2.6946	0.08164	0.08185	033			0.0002070
34.304	28	2.6140	2.6109	0.08697	0.08718	223			0.0002052
34.646	12	2.5890	2.5908	0.08866	0.08854	301			-0.0001246
		3.5846000000E+01	15	9.4703038262E-02					
		3.6296000000E+01	20	9.7015194723E-02					
37.359	43	2.4070	2.4060	0.10258	0.10266	312			0.0000807
42.604	43	2.1220	2.1249	0.13198	0.13162	135			-0.0003556
44.498	36	2.0360	2.0348	0.14336	0.14353	240			0.0001655
		4.5559000000E+01	41	1.4991278641E-01					
		4.5900000000E+01	38	1.5204360174E-01					
46.497	30	1.9530	1.9553	0.15580	0.15544	401			-0.0003624
46.497	30	1.9530	1.9553	0.15580	0.15544	315			-0.0003682

NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS : 25

NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS : 6



**6.4.3 Na<sub>2</sub>Cd(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bileşğinin XRD verilerinin (15/10000) Hata Payı ile Hesaplanması**

CRYSTAL STRUCTURE IS ORTOROMBIC

LAMDA=1.5417800

A=0.0095580

a=7.8851307

B=0.0065810

b=9.5026879

C=0.0025133

c=15.3769516

**ERROR LIMIT=0.0015000**

2TETA	INT	D.obs	Dcalc	SIN.obs	SIN.calc	H	K	L	DIFF
14.496	85	6.1102	6.0681	0.01592	0.01614	110			0.0002216
14.496	85	6.1102	5.9771	0.01592	0.01663	012			0.0007168
15.656	16	5.6600	5.6445	0.01855	0.01865	111			0.0001019
15.656	16	5.6600	5.5048	0.01855	0.01961	102			0.0010608
19.466	6	4.5599	4.5396	0.02858	0.02884	021			0.0002570
19.466	6	4.5599	4.5112	0.02858	0.02920	013			0.0006204
20.655	5	4.3001	4.2975	0.03214	0.03218	103			0.0000384
22.566	88	3.9400	3.9426	0.03828	0.03823	200			-0.0000490
22.566	88	3.9400	3.9342	0.03828	0.03840	121			0.0001143
22.566	88	3.9400	3.9157	0.03828	0.03876	113			0.0004777
23.162	50	3.8400	3.8190	0.04030	0.04075	201			0.0004435
23.162	50	3.8400	3.8442	0.04030	0.04021	004			-0.0000890
24.386	15	3.6500	3.6416	0.04461	0.04481	210			0.0002053
24.386	15	3.6500	3.5968	0.04461	0.04594	122			0.0013275
28.149	100	3.1700	3.1872	0.05914	0.05850	123			-0.0006364
28.149	100	3.1700	3.1676	0.05914	0.05923	030			0.0000909
28.798	62	3.1000	3.1250	0.06184	0.06085	203			-0.0009866
28.798	62	3.1000	3.1024	0.06184	0.06174	031			-0.0000960
28.798	62	3.1000	3.0754	0.06184	0.06283	005			0.0009942
29.182	60	3.0601	3.0341	0.06346	0.06456	220			0.0010936
29.182	60	3.0601	3.0754	0.06346	0.06283	005			-0.0006299
30.202	70	2.9590	2.9767	0.06787	0.06707	221			-0.0008021
30.202	70	2.9590	2.9686	0.06787	0.06743	213			-0.0004387
30.202	70	2.9590	2.9393	0.06787	0.06879	130			0.0009156
30.202	70	2.9590	2.9287	0.06787	0.06928	032			0.0014108
30.202	70	2.9590	2.9886	0.06787	0.06654	024			-0.0013346
30.605	26	2.9210	2.9393	0.06965	0.06879	130			-0.0008642
30.605	26	2.9210	2.9287	0.06965	0.06928	032			-0.0003690
30.605	26	2.9210	2.9260	0.06965	0.06941	015			-0.0002377
31.296	41	2.8580	2.8870	0.07275	0.07130	131			-0.0014522
31.296	41	2.8580	2.8652	0.07275	0.07239	105			-0.0003620
31.626	78	2.8290	2.8223	0.07426	0.07461	222			0.0003537
33.205	51	2.6980	2.6946	0.08164	0.08185	033			0.0002070

34.304	28	2.6140	2.6284	0.08697	0.08602	300	-0.0009485
34.304	28	2.6140	2.6109	0.08697	0.08718	223	0.0002052
34.646	12	2.5890	2.5908	0.08866	0.08854	301	-0.0001246
34.646	12	2.5890	2.6109	0.08866	0.08718	223	-0.0014842
34.646	12	2.5890	2.5818	0.08866	0.08916	025	0.0004966
35.846	15	2.5050	2.4996	0.09470	0.09512	311	0.0004133
35.846	15	2.5050	2.4871	0.09470	0.09608	302	0.0013722
36.296	20	2.4750	2.4871	0.09702	0.09608	302	-0.0009400
36.296	20	2.4750	2.4693	0.09702	0.09746	230	0.0004458
37.359	43	2.4070	2.4060	0.10258	0.10266	312	0.0000807
42.604	43	2.1220	2.1153	0.13198	0.13282	314	0.0008407
42.604	43	2.1220	2.1249	0.13198	0.13162	135	-0.0003556
44.498	36	2.0360	2.0348	0.14336	0.14353	240	0.0001655
45.559	41	1.9910	1.9981	0.14991	0.14885	305	-0.0010583
45.900	38	1.9770	1.9713	0.15204	0.15293	400	0.0008844
45.900	38	1.9770	1.9737	0.15204	0.15256	324	0.0005152
46.497	30	1.9530	1.9553	0.15580	0.15544	401	-0.0003624
46.497	30	1.9530	1.9561	0.15580	0.15530	332	-0.0004995
46.497	30	1.9530	1.9553	0.15580	0.15544	315	-0.0003682
46.497	30	1.9530	1.9576	0.15580	0.15507	144	-0.0007369

NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :25  
NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :0

**6.4.4 MoBP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşğinin XRD verilerinin Pascal Programı ile Çözümü**  
( $\lambda$ ) lamda: 1.541780Å)

**Tablo 6.2** MoBP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşğinin XRD verileri

<b>d</b>	<b>sinteta</b>	<b>2teta</b>
5.270000	0.146279	16.822693
3.725000	0.206950	23.887387
3.061000	0.251843	29.173141
2.650000	0.290902	33.823917
2.366000	0.325820	38.030518
2.004000	0.384676	45.247211
1.768700	0.435851	51.678938
1.683600	0.457882	54.501032
1.600200	0.481746	57.599001
1.536500	0.501718	60.227480
1.469700	0.524522	63.272142
1.372200	0.561791	68.359535
1.328100	0.580446	70.963801
1.252600	0.615432	75.966619
1.216600	0.633643	78.638813
1.184200	0.650980	81.230995
1.161000	0.663988	83.209460

**6.4.5 MoBP<sub>3</sub>O<sub>12</sub> bileşğinin XRD verilerinin (8/10000) hata payı ile hesaplanması**

CRYSTAL STRUCTURE IS TETRAGONAL

LAMDA=1.5417800

A=0.0211400

a=5.3020024

C=0.0012811

c=21.5377780

**ERROR LIMIT=0.0008000**

2TETA	INT	D.obs	Dcalc	SIN.obs	SIN.calc	H	K	L	DIFF
16.823	100	5.2699	5.3020	0.02140	0.02114	1	0	0	-0.0002583
16.823	100	5.2699	5.3020	0.02140	0.02114	0	1	0	-0.0002583
23.887	86	3.7251	3.6935	0.04283	0.04356	1	1	1	0.0007340
23.887	86	3.7251	3.7491	0.04283	0.04228	1	1	0	-0.0005471
29.173	95	3.0610	3.0767	0.06342	0.06278	1	1	4	-0.0006465
29.173	95	3.0610	3.0768	0.06342	0.06277	0	0	7	-0.0006502
33.824	26	2.6500	2.6510	0.08462	0.08456	2	0	0	-0.0000643
33.824	26	2.6500	2.6612	0.08462	0.08391	1	0	7	-0.0007104
33.824	26	2.6500	2.6510	0.08462	0.08456	0	2	0	-0.0000643
33.824	26	2.6500	2.6612	0.08462	0.08391	0	1	7	-0.0007104
38.031	21	2.3660	2.3711	0.10616	0.10570	2	1	0	-0.0004612
38.031	21	2.3660	2.3711	0.10616	0.10570	1	2	0	-0.0004612
45.247	42	2.0040	2.0084	0.14797	0.14733	2	0	7	-0.0006401
45.247	42	2.0040	2.0084	0.14797	0.14733	0	2	7	-0.0006401
51.679	16	1.7687	1.7673	0.18997	0.19026	3	0	0	0.0002933
51.679	16	1.7687	1.7703	0.18997	0.18962	2	2	4	-0.0003491
51.679	16	1.7687	1.7673	0.18997	0.19026	0	3	0	0.0002933
5.4501000000E+01 16 2.0965562674E-01									
57.599	20	1.6002	1.6008	0.23208	0.23190	3	1	4	-0.0001816
57.599	20	1.6002	1.6008	0.23208	0.23189	2	2	7	-0.0001853
57.599	20	1.6002	1.6008	0.23208	0.23190	1	3	4	-0.0001816
60.227	18	1.5365	1.5384	0.25172	0.25111	2	2	8	-0.0006071
63.272	18	1.4697	1.4705	0.27512	0.27482	3	2	0	-0.0003022
63.272	18	1.4697	1.4705	0.27512	0.27482	2	3	0	-0.0003022
6.8360000000E+01 18 3.1561321539E-01									
70.964	15	1.3281	1.3268	0.3369	0.33759	3	2	7	0.0006750
70.964	15	1.3281	1.3268	0.3362	0.33759	2	3	7	0.0006750
7.5967000000E+01 16 3.78759647 25E-01									
78.639	15	1.2166	1.2173	0.40150	0.40101	4	0	7	-0.0004911
78.639	15	1.2166	1.2173	0.40150	0.40102	3	3	4	-0.0004874
78.639	15	1.2166	1.2173	0.40150	0.40101	0	4	7	-0.0004911
81.231	13	1.1842	1.1838	0.42377	0.42408	4	2	1	0.0003067
81.231	13	1.1842	1.1838	0.42377	0.42408	2	4	1	0.0003067
83.209	14	1.1610	1.1604	0.44088	0.44137	4	1	8	0.0004944
83.209	14	1.1610	1.1604	0.44088	0.44137	1	4	8	0.0004944

NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :17

NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :3

**6.4.6 LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>6-y</sub> bileşğinin XRD verilerinin pascal programlama ile çözümü**  
 ((λ) lamda: 1.790210 Å)

**Tablo 6.3** LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>S<sub>6-y</sub> bileşğinin XRD verileri

<b>d</b>	<b>sinteta</b>	<b>2teta</b>
10.118000	0.088467	10.150795
9.173000	0.097580	11.199712
7.968000	0.112337	12.900157
4.064000	0.220252	25.447694
3.752000	0.238567	27.604009
3.681000	0.243169	28.147303
3.593000	0.249125	28.851443
3.387000	0.264277	30.647951
3.277000	0.273148	31.703319
3.252000	0.275248	31.953533
2.932000	0.305288	35.551007
2.869000	0.311992	36.358635
2.825000	0.316851	36.945226
2.781000	0.321864	37.551431
2.742000	0.326442	38.105968
2.620000	0.341643	39.954028
2.598000	0.344536	40.306970
2.538000	0.352681	41.302800
2.356400	0.379861	44.650174
2.309900	0.387508	45.599072
2.283800	0.391937	46.150119
2.218100	0.403546	47.600067
2.183600	0.409922	48.399831
2.120000	0.422219	49.949566
2.049200	0.436807	51.800670
2.031000	0.440721	52.299826
2.018400	0.443473	52.651309
1.992100	0.449327	53.401070
1.954900	0.457878	54.500480
1.891100	0.473325	56.500700
1.632500	0.548303	66.501368
1.608000	0.556657	67.649888
1.558600	0.574301	70.101343
1.543300	0.579994	70.900265
1.522800	0.587802	72.002383
1.502200	0.595863	73.148318
1.453100	0.615997	76.048776

CRYSTAL STRUCTURE IS ORTOROMBIC

LAMDA=1.7902100

A=0.0077616

a=10.1601087

B=0.0049520

b=12.7198991

C=0.0043702

c=13.5401454

ERROR LIMIT=0.0008000

2TETA	INT	D.obs	Dcalc	SIN.obs	SIN.calc	H	K	L	DIFF
10.151	5	10.1178	10.1601	0.00783	0.00776	100			-0.0000651
11.200	5	9.1728	9.2707	0.00952	0.00932	011			-0.0002002
12.900	5	7.9681	7.9385	0.01262	0.01271	110			0.0000942
12.900	5	7.9681	8.1266	0.01262	0.01213	101			-0.0004876
25.448	25	4.0640	4.0633	0.04851	0.04853	202			0.0000150
25.448	25	4.0640	4.0462	0.04851	0.04894	031			0.0004260
27.604	9	3.7520	3.7591	0.05691	0.05670	131			-0.0002146
28.147	21	3.6810	3.6807	0.05913	0.05914	023			0.0000099
28.851	23	3.5931	3.5934	0.06206	0.06205	032			-0.0000124
30.648	11	3.3870	3.3867	0.06984	0.06985	300			0.0000120
30.648	11	3.3870	3.3741	0.06984	0.07038	203			0.0005358
30.648	11	3.3870	3.3878	0.06984	0.06981	132			-0.0000320
30.648	11	3.3870	3.3850	0.06984	0.06992	004			0.0000808
31.703	21	3.2770	3.2727	0.07461	0.07481	310			0.0001982
31.703	21	3.2770	3.2855	0.07461	0.07422	301			-0.0003836
31.703	21	3.2770	3.2613	0.07461	0.07533	213			0.0007220
31.703	21	3.2770	3.2712	0.07461	0.07488	014			0.0002670
31.954	21	3.2520	3.2552	0.07576	0.07561	230			-0.0001490
31.954	21	3.2520	3.2613	0.07576	0.07533	213			-0.0004332
35.551	18	2.9320	2.9337	0.09320	0.09310	232			-0.0001056
36.359	11	2.8690	2.8667	0.09734	0.09749	124			0.0001519
36.359	11	2.8690	2.8783	0.09734	0.09671	042			-0.0006281
36.945	100	2.8250	2.8169	0.10039	0.10097	204			0.0005760
3.7551000000E+01 48 1.0359442172E-01									
38.106	7	2.7420	2.7346	0.10656	0.10714	322			0.0005784
38.106	7	2.7420	2.7503	0.10656	0.10592	214			-0.0006432
39.954	9	2.6200	2.6167	0.11672	0.11702	105			0.0002967
40.307	64	2.5980	2.5970	0.11871	0.11879	331			0.0000873
40.307	64	2.5980	2.5995	0.11871	0.11856	043			-0.0001415
41.303	29	2.5380	2.5400	0.12439	0.12419	400			-0.0001996
41.303	29	2.5380	2.5440	0.12439	0.12380	050			-0.0005852
44.650	32	2.3564	2.3589	0.14429	0.14399	420			-0.0002999
44.650	32	2.3564	2.3529	0.14429	0.14473	314			0.0004361
45.599	5	2.3099	2.3142	0.15016	0.14961	243			-0.0005519
46.150	5	2.2838	2.2850	0.15361	0.15346	341			-0.0001570
46.150	5	2.2838	2.2828	0.15361	0.15375	333			0.0001406

46.150	5	2.2838	2.2823	0.15361	0.15382	035	0.0002094
47.600	7	2.2181	2.2136	0.16285	0.16352	403	0.0006686
47.600	7	2.2181	2.2162	0.16285	0.16313	053	0.0002830
47.600	7	2.2181	2.2220	0.16285	0.16228	016	-0.0005696
48.400	7	2.1836	2.1790	0.16804	0.16875	430	0.0007167
48.400	7	2.1836	2.1808	0.16804	0.16847	413	0.0004325
49.950	18	2.1200	2.1200	0.17827	0.17827	060	-0.0000001
51.801	7	2.0492	2.0513	0.19080	0.19040	161	-0.0003989
52.300	9	2.0310	2.0320	0.19424	0.19404	500	-0.0001965
52.300	9	2.0310	2.0317	0.19424	0.19411	404	-0.0001277
52.300	9	2.0310	2.0340	0.19424	0.19365	350	-0.0005821
52.300	9	2.0310	2.0313	0.19424	0.19418	253	-0.0000583
52.300	9	2.0310	2.0337	0.19424	0.19372	054	-0.0005133
52.651	7	2.0184	2.0206	0.19667	0.19625	145	-0.0004172
53.401	9	1.9921	1.9941	0.20189	0.19418	154	-0.0004098
53.401	9	1.9921	1.9921	0.20189	0.20190	036	0.0000006
54.501	11	1.9549	1.9565	0.20966	0.20932	260	-0.0003372
54.501	11	1.9549	1.9549	0.20966	0.20966	136	0.0000012
56.501	7	1.8911	1.8926	0.22404	0.22368	335	-0.0003614
56.501	7	1.8911	1.8880	0.22404	0.22477	254	0.0007308
66.501	4	1.6325	1.6306	0.30063	0.30132	426	0.0006873
66.501	4	1.6325	1.6312	0.30063	0.30113	147	0.0004999
6.7650000000E+019		3.0986829371E-01					
70.101	4	1.5586	1.5582	0.32982	0.32998	372	0.0001648
70.101	4	1.5586	1.5569	0.32982	0.33055	228	0.0007288
70.101	4	1.5586	1.5604	0.32982	0.32906	181	-0.0007586
70.900	5	1.5433	1.5451	0.33639	0.33560	066	-0.0007919
72.002	5	1.5228	1.5224	0.34551	0.34570	157	0.0001933
73.148	13	1.5022	1.5038	0.35050	0.35429	614	-0.0007569
73.148	13	1.5022	1.5034	0.35505	0.35450	318	-0.0005505
73.148	13	1.5022	1.5017	0.35505	0.35531	238	0.0002575

7.6049000000E+015 3.7945400042E-01

NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS : 37

NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS : 3

#### 6.4.7 Bakırın XRD verilerinin pascal programlama ile çözümü

CRYSTAL STRUCTURE IS CUBIC  
LAMDA=1.5417800  
A=0.0455000 a=3.6139881  
ERROR LIMIT=0.0055000

2TETA	INT	D.obs	Dcalc	SIN.obs	SIN.calc	H	K	L	DIFF
43.400	100	2.0849	2.0865	0.13671	0.13650	1	1	1	-0.0002127
50.400	46	1.8105	1.8070	0.18129	0.18200	2	0	0	0.0007120
50.400	46	1.8105	1.8070	0.18129	0.18200	0	2	0	0.0007120
50.400	46	1.8105	1.8070	0.18129	0.18200	0	0	2	0.0007120
74.000	28	1.2809	1.2777	0.36218	0.36400	2	2	0	0.0018187
74.000	28	1.2809	1.2777	0.36218	0.36400	2	0	2	0.0018187
74.000	28	1.2809	1.2777	0.36218	0.36400	0	2	2	0.0018187
89.800	35	1.0921	1.0897	0.49825	0.50050	3	1	1	0.0022453
89.800	35	1.0921	1.0897	0.49825	0.50050	1	3	1	0.0022453
89.800	35	1.0921	1.0897	0.49825	0.50050	1	1	3	0.0022453
95.200	11	1.0439	1.0433	0.54532	0.54600	2	2	2	0.0006837
116.600	8	0.9061	0.9035	0.72388	0.72800	4	0	0	0.0041205
116.600	8	0.9061	0.9035	0.72388	0.72800	0	4	0	0.0041205
116.600	8	0.9061	0.9035	0.72388	0.72800	0	0	4	0.0041205
136.600	40	0.8297	0.8291	0.86329	0.86450	3	3	1	0.0012127
136.600	40	0.8297	0.8291	0.86329	0.86450	3	1	3	0.0012127
136.600	40	0.8297	0.8291	0.86329	0.86450	1	3	3	0.0012127
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	4	2	0	0.0054915
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	4	0	2	0.0054915
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	2	4	0	0.0054915
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	2	0	4	0.0054915
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	0	4	2	0.0054915
144.000	48	0.8106	0.8081	0.90451	0.91000	0	2	4	0.0054915

NUMBER OF TOTAL TWO THETA PEAKS :8  
NUMBER OF UNIDENTIFIED PEAKS :0

#### 6.5 Rietveld Rietica Program Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Rietveld Rietica programında  $\text{CaF}_2$  bileşiği analiz edilerek, programın çalıştırılması bu çalışmada denenmiştir. Rietica programının diğer Rietveld programlarından farkı, kullanımının daha kolay olması ve bütün özelliklerinin tek bir pakette toplanmasıdır. Bu özelliği sayesinde programla ilgili analiz çalışmaları daha



kolay yapılabilir. Rietveld analizinde çok fazla sayıda değişken parametrenin olması, bu konuyla ilgili çalışmalarda doğru sonuç alınmasını zorlaştırmaktadır. Fakat, bu programın, bu tür çalışma yapacak kişilere daha büyük kolaylıklar sağladığı anlaşılmıştır.  $\text{CaF}_2$  bileşiğinin program çıktısında bileşikteki atomlarla ilgili kristal parametreler tezin bulgular kısmında detaylı bir şekilde verilmektedir. Deneysel X-ışını toz difraksiyonu grafiği ile Rietveld analizi sonucunda elde edilen X-ışını toz difraksiyonu deseni deneysel bulgular kısmında şekil 5.4'de verilmektedir. Grafikteki X-ışını toz deseni demetlerinin çakışmasından, programın doğru bir şekilde çalıştırılabildiği ve literatür sonuçlarına uygun kristal parametre verilerinin hesaplanabildiği görülmektedir.

Daha sonraki çalışmalarda, bu Rietveld Rietica programı kullanılarak , kristal parametresi çözümlenmemiş bileşiklere uygulanıp sonuçların bulunulmasına uğraşılacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Birks, L.S., "X-Ray Spectrochemical Analysis", 2nd Edition *Interscience Publishers*, (1969).
- [2] Jenkins, R., "An Introduction to X-Ray Spectrometry" *Heyden and Sons*, London N.W. (1974).
- [3] Lips H., Steple H., "Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns" *MacMillan*, London, *St. Martin's Press*, New York (1970).
- [4] David, W. I. F., Shankland K., McCusker, L.B., "Structure Determination from Powder Diffraction Data" *Oxford University Press*, (2002).
- [5] Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction" *Addison-Wesley Pub. Co. Inc.*, Indiana, USA, (1978).
- [6] Stout, G. H. and Jens L. H., "X-Ray Structure Determination (2nd edition)" *J. Wiley Sons*, (1989).
- [7] Glusker, P. J. and Trueblood, K. N., "Crystal Structure Analysis" *Oxford University Press*, (1985).
- [8] Mckie, D. and Mckie C., "Essentials of Crystallography" *Blackwell Scientific Publ.* London (1986).
- [9] Bertin E. D., "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", *Plenum Pres*, New York, London, (1970).
- [10] Rietveld, H. M., *Acta Cryst.* (1967), 22, 151.
- [11] Rietveld, H. M. J., *Appl. Cryst.* (1969), 2, 65.
- [12] <http://www.ccp14.ac.uk>.
- [13] Kim, Y.I., Jung J. K. and Ryu K.S., "Structural study of nano BaTiO<sub>3</sub> powder by Rietveld refinement", *Materials Research Bulletin*, (2004) 39, 1045.
- [14] Wilson R.M., Elliott J. C., Dowker S. E. P. and Smith R. I., "Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data", *Biomaterials*, (2004) 25, 2205.

- [15] Kijima, N., Ikeda T., Oikawa, K., Izumi, F. and Yoshimura, Y., "Crystal structure of an open-tunnel oxide  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting", *Journal of Solid State Chemistry*, (2004) **177**, 1258.
- [16] Ozolins, V., Majzoub, E. H. and Udovic, T. J., "Electronic structure and Rietveld refinement parameters of Ti-doped sodium alanates", *Journal of Alloys and Compounds*, (2004) **375**, 1.
- [17] Luo, S., Noguchi, Y., Miyayama, M. and Kudo, T., "Rietveld analysis and dielectric properties of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ferroelectric system", *Materials Research Bulletin*, (2001) **36**, 531.
- [18] 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<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and NH<sub>4</sub>SmHP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>", *International Journal of Inorganic Materials*, (2000) **2**, 379.
- [19] Teneze, N., Mercurio, D., Trolliard, G. and Frit, B., "Cation-deficient perovskite-related compounds (Ba,La)<sub>n</sub>Ti<sub>n-1</sub>O<sub>3n</sub> (n = 4, 5, and 6): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data", *Materials Research Bulletin* (2000) **35**, 1603.
- [20] Weirich, Th. E., Winterer, M., Seifried, S., Hahn, H. and Fuess, H., "Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>", *Ultramicroscopy*, (2000) **81**, 263.
- [21] Chang, J. H. and Köhler, J., "Preparation and Rietveld refinements of the structures Ti<sub>2</sub>SnF<sub>6</sub> and Ti<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>", *Materials Research Bulletin*, (2000) **35**, 25.
- [22] Hayashi, H., Kokawa, N., Moriga, T., Sugiyama, S. and Koto, K., "The Rietveld analysis of crystal structure of an additive telluromolybdate CoTeMoO<sub>6</sub>", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1999) **145**, 301.
- [23] Pagola, S., Carbonio, R. E., Fernández-Díaz, M. T. and Alonso J. A., "Crystal Structure Refinement of Mg<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Mg<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data", *Journal of Solid State Chemistry*, (1998) **137**, 359.
- [24] Harada, Y., Morinaga, M., Saso, D. Takata, M. and Sakata, M., "Refinement in crystal structure of MoSi<sub>2</sub>", *Intermetallics*, (1998) **6**, 523.
- [25] Poulsen, N. J., "High pressure synthesis, structure solution and Rietveld refinement of polycrystalline (Ba,K)VS<sub>3</sub> from X-ray powder diffraction data",

*Materials Research Bulletin*, (1997) **32**, 1673.

[26] Tyagi, A. K. and Köhler, J., "Preparation and Rietveld refinement of the structure of  $\beta$ -Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>", *Materials Research Bulletin*, (1997) **32**, 1683.

[27] Wu, L. Zhan, W. and Chen, X. , "Rietveld X-ray spectrum analysis for Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, (1997) **255**, 236.

[28] Okazaki, M., Taira, M. and Takahashi, J., "Rietveld analysis and Fourier maps of hydroxyapatite", *Biomaterials*, (1997) **18**, 795.

[29] Yang, P., Fun, H.K., Rahman, I. A. and Saleh, M. I., "Two phase refinements of the structures of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> made from rice husk by Rietveld analysis", *Ceramics International*, (1995) **21**, 137.

[30] 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 ( $\alpha$  - Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>)" *Materials Research Bulletin*, (1994) **29**, 175.

[31] 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).

[32] Kurtuluş, D. F., "Bazı Metal İçerikli, Borat, Fosfat ve Borfosfat Bileşiklerinin Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemleri İle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi* (2003).

[33] 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).