

## 2. Bragg Yansıması

Kristal, katı yapıda, yapıyı meydana getiren atom veya moleküllerin üç boyutta periyodik olarak tekrar edilmesiyle meydana gelen yapı olarak tanımlanabilir. Bu ifade, ilk olarak 1611 yılında Kepler ve 1665 yılında Hooke tarafından öne sürülmüş ve 1773' de Haüy tarafından sonuçlandırılmıştır (Glusker & Trueblood, 1972).

Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptıklarında, yani, hızları aniden azaltıldığında meydana gelen ve elektromanyetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla, gamma ışınları arasındaki bölgede yer alan, dalga boyu (0.1-100) Å aralığında olan elektromanyetik dalgalara X-ışınları denir. X-ışınları, 1895'de Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Kırınımda kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 0.5-2.5 Å arasındadır (Cullity, 1972).

Kristallerin X-ışınları ile kırınımını 1912'de keşfeden Von Laue, Friedrich ve Knipping, bu olayı kırınım ağı teorisinin üç boyutta genişletilmesi olarak yorumlamışlardır. Laue'nin bu deneyleri, W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg tarafından büyük ilgi görmüştür. İlk kristal yapıları çalışan Bragg'lar saçılan ışınımın açısal dağılımını, kırınıma uğramış ışın demetinin kristal örgü düzlemlerinden yansıyormuş gibi davrandığını düşünmüşlerdir. Bu yansıma aynadan yansıma gibidir. Gelen ışının açısı yansıyan ışının açısına eşittir. W.L. Bragg, Laue'nin deneyini analiz ederek kırınım için gerekli olan şartları, Laue'nin kullandığından daha basit bir formda ifade etmiştir. Bragg Kanunu;

$$n\lambda = 2d' \sin\theta \quad (2.1)$$

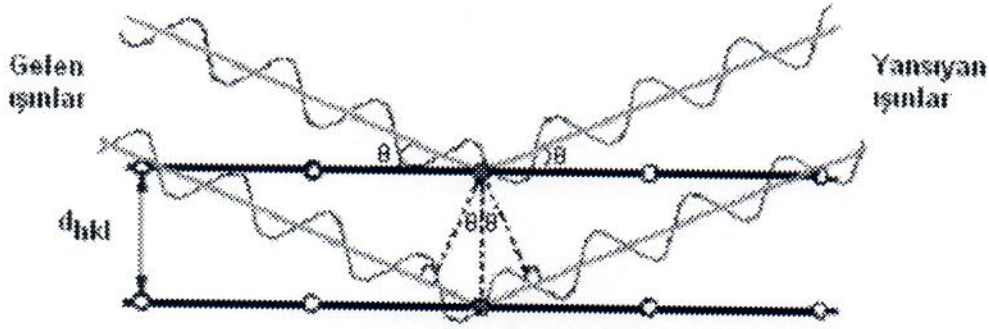
ile ifade edilmiştir. Burada;

$\lambda$ : kullanılan X-ışını dalga boyu

$d'$ : düzlemler arası mesafe

$\theta$  : gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı

$n$ : tamsayı



Şekil 2.1. Bragg kanunu.

Bragg eşitliği, dalga boyunun tam katı olan ardışık paralel örgü düzlemlerinden saçılan dalgalar arasındaki yol farkını göz önüne alarak çıkarılabilir. Dalga boyları ilişkisi, düzlemler arası mesafe ve geliş açısı uygun olduğu zaman maksimum kırınım meydana gelir. Tek dalga boyulu X-ışınları tek kristal örnekler için kullanılırsa, maksimum kırınım X-ışınlarının geliş açısının her hangi bir değerinde değil, özel değerlerinde gözlenebilir (Glusker and Trueblood, 1972).

Bragg kanununun çıkartılmasında iki temel nokta vardır;

- i) Gelen demet, yansıtıcı düzlemin normali ve kırınım demeti daima aynı düzlemedir.
- ii) Kırınım demeti ve geçirilen demet arasındaki açı daima  $2\theta$ 'dir. Bu açı kırınım açısı olarak bilinir.

Bragg kanununda  $\sin\theta < 1$ 'dir. O halde  $(n\lambda/2d) < 1$  olması gerekmektedir. Bu durumda Bragg kanunu  $(n\lambda=2d\sin\theta)$  ifadesi

$$\lambda = 2 \left( \frac{d'}{n} \right) \sin\theta = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

şeklinde de ifade edilebilir.

## 2.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri

Atomların birim hücre içindeki konumları kırınım demetlerinin şiddetlerine etki eder, fakat doğrultularını etkilemez. Kırınım demetlerinin şiddeti atomik konumlardaki herhangi bir değişme ile tamamen sıfıra düşmemekle beraber değişmektedir. Bundan dolayı atomik konumlar, sadece kırınım demetlerinin şiddetleri ölçülerek bulunabilir.

N atomlu bir birim hücrenin (hkl) düzleminde yansıyan X-ışınlarının şiddeti;

$$I(hkl) = K.L.p.A.T.|F(hkl)|^2 \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada;

K: skala faktörü

L: Lorentz faktörü

p: kutuplanma (polarizasyon) faktörü

A: soğurma faktörü

T: sıcaklık faktörü

$|F(hkl)|^2$ : yapı faktörünün genliğinin karesi

olarak verilmektedir.

## 2.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetini Etkileyen Faktörler

### 2.2.1. Yapı Faktörü

X-ışını demeti, şiddeti demet içindeki herhangi bir noktada zamanla sinüsel olarak değişen, elektrik alanıyla karakterize edilmiş elektromanyetik bir dalgadır. Bir elektrik alanı, elektron gibi yüklü bir parçacığa bir kuvvet uygular. Dolayısıyla X-ışını demetinde salınan elektrik alanı çarptığı elektrona ortalama konumu etrafında bir salınım hareketi yaptırır. Bu şekilde salınım hareketi yapan elektron, hareketi esnasında sürekli olarak hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. Bu nedenle elektromanyetik dalga oluşturur. Bu anlamda elektronun X-ışınlarını saçtığı söylenir. Saçılan demet gelen demet ile aynı dalga boyu ve frekansa sahiptir. Saçılan demet

ile onu meydana getiren demet arasında bir faz ilişkisi vardır, yani koherenttir. X-ışınları bir elektron tarafından bütün doğrultularda saçılırsa da saçılan demetin genliği saçılma açısı ile değişir, çünkü saçılan dalga kısmen kutuplanmıştır. J.J. Thomson tarafından elektronlardan r kadar mesafede bir tek elektronun saçtığı demetin I şiddeti;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.4)$$

ile ifade edilmiştir. Burada  $I_0$  gelen demetin şiddeti, e elektronun yükü, m elektronun kütlesi, c ışığın boşluktaki hızı,  $2\theta$  gelen demet ile saçılan demet arasındaki açı,  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  ise kutuplanma faktörüdür.

Bir atomun saçtığı dalga o atomun elektronlarının saçtığı dalgaların toplamıdır. Atom numarası Z olan nötr bir atom için saçılma ileri doğru ise ( $2\theta = 0^\circ$ ), atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadırlar ve bu atomun saçtığı toplam radyasyonun şiddeti tek bir elektronun saçtığı şiddetin Z katıdır. Bu diğer saçılma doğrultuları ( $2\theta \neq 0^\circ$ ) için doğru değildir. Çünkü elektronlar uzayda farklı noktalarda buldukları için farklı elektronların saçtığı dalgalar arasında faz farkı vardır (Glusker and Trueblood, 1972).

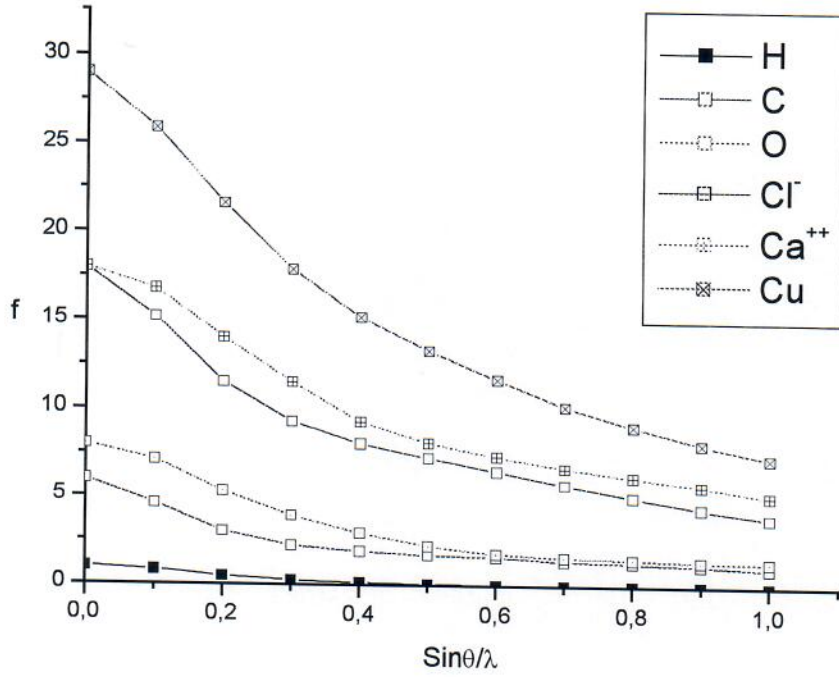
Verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçmasının verimi f atomik saçılma faktörü ile bulunur. f atomik saçılma faktörü;

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}}$$

ifadesi ile verilmiştir.

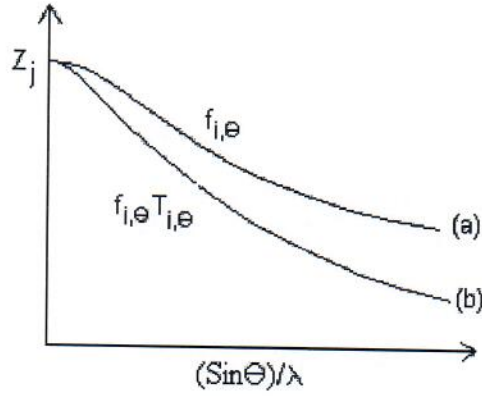
Nötr bir atom için, ( $2\theta = 0^\circ$ ) ise  $f=Z'$ dir.  $\theta$  arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f azalır.

Atomik saçılma faktörü; atomun cinsine, saçılma doğrultusuna, kullanılan X-ışını dalga boyuna ve atomun termal titreşime bağlıdır. Şekil 2.2'de bazı atomlar için  $f - (\sin \theta / \lambda)$  grafiği verilmiştir (Cullity , 1972).



Şekil 2.2. Bazı atomların  $\text{Sin}\theta/\lambda$ 'ya göre saçılma faktörü eğrileri.

Şekil 2.3'de ise  $j$ . atom için  $f - (\text{Sin}\theta/\lambda)$  grafiği verilmiştir.



Şekil 2.3. Atomik saçılma faktörleri: (a) sabit atom,  $f_{i,\theta}$  (b) termal titreşim hareketi yapan atom  $f_{i,\theta}T_{i,\theta}$ .

Bir birim hücreden saçılma her yönde olur. Bir birim hücrenin atomlarının her birinin saçtığı dalgalar öne doğru ( $2\theta = 0^\circ$ ) olan yön dışında aynı fazda olmak zorunda değildir. Faz farkları hem dalga boyu hem de açı ölçüğü ile ifade edilebilir. Yol farkları bir dalga boyu olan iki ışının faz farkı  $360^\circ$  veya  $2\pi$  radyandır.  $j$ . Atom için yol farkı  $\delta_j$ , dalga boyu  $\lambda$  ise faz farkı radyan cinsinden;

$$\phi_j = \frac{\delta_j}{\lambda} 2\pi \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Kesirsel koordinatları  $x_j, y_j, z_j$  ( $x/a, y/b, z/c$ ) ile verilen  $hkl$  düzleminde yansıyan  $j$ . atom tarafından Bragg yansımasına uğrayan dalgaların toplam yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.6)$$

ile verilir. Yol farkı, denklem (2.5)'de yerine yazılırsa faz farkı;

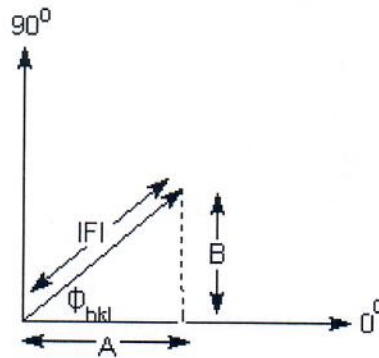
$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanabilir.

X-ışınlarının birim hücreden saçılması sonucu oluşan bileşke dalganın şiddetini ölçmek için, birim hücreyi meydana getiren bütün atomların saçtıkları dalgaları toplamak gerekir. Bu toplama işlemi, dalgaların her birini kompleks üstel bir fonksiyon ile ifade edilerek yapılabilir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalgaların bileşkesine yapı faktörü denir ve

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)} \quad (2.8)$$

şeklinde gösterilir.  $|F(hkl)|$  saçılan dalganın genliği,  $\phi(hkl)$  ise fazıdır. Şekil 2.4'de yapı faktörü gösterilmiştir (Ladd and Palmer, 1977).



Şekil 2.4. Yapı faktörü.

Şekil 2.4'den yararlanarak yapı faktörü ifadesi;

$$F(hkl)=A(hkl)+iB(hkl) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos \phi_j = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.10)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin \phi_j = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Sonuçta yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.12)$$

olarak tanımlanır.  $F(hkl)$ , bileşke dalganın fazını ve genliğini içeren kompleks bir sayıdır. Yapı faktörünün genliği ise;

$$|F(hkl)| = \frac{\text{Birim hücredeki bütün atomların saçtığı dalgaların genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalgaların genliği}}$$

şeklinde ifade edilmiştir (Cullity, 1972).

### 2.2.2. Lorentz Faktörü

Kristal ışınlanma süresince sabit açısal hızla döndürülmektedir. Fakat farklı ters örgü noktaları orijinden farklı uzaklıklarda oldukları için, hızları farklı olacak ve yansıma küresi üzerinde kalış süreleri sabit olmayacak, dolayısıyla şiddet değerleri doğru okunmayacaktır. Bundan dolayı Lorentz faktörü düzeltilmesi gerekmektedir. Dört eksenli bir kırınım metre için Lorentz faktörü;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.13)$$

ile verilir. Lorentz faktörü deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlıdır (Ladd and Palmer, 1977).

### 2.2.3. Kutuplanma Faktörü

X-ışını tüpünden çıkan X-ışını demeti polarize değildir. Fakat kristalden yansıyan demet kutuplanmıştır. Bundan dolayı şiddette bir azalma meydana gelir. Şiddetteki bu azalma kutuplanma faktörü ile düzeltilir. Kutuplanma faktörü;

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.14)$$

ile verilir. CAD-4 kırınım metresinde X-ışını tüpünden çıkan kutuplanmamış demet, kristale ulaşmadan önce monokromatör olarak kullanılan grafit kristalinden yansıtılırken kısmen kutuplanır, sonra da kristal tarafından kutuplanır (Stout and Jensen, 1989).

### 2.2.4. Termal Titreşim ve Sıcaklık Faktörü

Yapı içindeki her atom mutlak sıcaklık değerinde bile üç boyutta termal titreşim hareketi yapar ve bu titreşimlerin genliği sıcaklık arttıkça artar. Termal hareketlerin artması kırınım demetinin şiddetini azaltır, çünkü bu hareketler örgü düzlemlerini çarpıtırlar, atomlar artık matematik düzlemler üzerinde değil de mesafeleri bozuk olarak ayarlanmış levhalar şeklindeki bölgelerde bulunurlar (Cullity, 1972).

Atomun yaptığı bu titreşim hareketleri sadece eksenler boyunca ve aynı büyüklükte ise izotropik, üç boyutta ve farklı büyüklükte olduğu zaman ise anizotropik olarak tanımlanır. Atom, üç boyutta farklı miktarlarda titreşim hareketi yaptığında elipsoid, eşit miktarlarda titreşim hareketi yaptığında ise küre şeklinde gözlenir. Atomlar genellikle farklı miktarda titreşim hareketi yaptıklarından elipsoit görünme yüzdesi fazladır. Titreşimlerin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve bağ kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi sıcaklığın artması, termal titreşim hareketlerinin genliğini artırır. Buna bağlı olarak saçılma açısının artması sonucu kırınım demetlerinin şiddeti azalır. Debye ve Waller, bir atomun herhangi bir sıcaklıktaki atomik saçılma faktörünü;

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.15)$$



ile tanımlanmışlardır, burada  $f_0$  mutlak sıfır sıcaklığındaki saçılma faktörü, B ise izotropik sıcaklık faktörüdür.

$$B = B_{iso} = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle \quad (2.16)$$

ile verilir. Burada  $\langle U^2 \rangle$  atom titreşim genliklerinin kare ortalamasıdır ve sıcaklığın fonksiyonudur.

Anizotropik titreşim yapan atomların izotropik yerdeğiştirme parametreleri

$$B = \frac{4}{3} \{ a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + abB_{12} \cos\gamma + acB_{13} \cos\beta + bcB_{23} \cos\alpha \} \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu bağıntıda a, b, c ve  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  birim hücre parametreleridir. Atom için eşdeğer yerdeğiştirme parametresi  $U_{eş}$ , ortogonal U tensörünün izinin 1/3'üne eşittir ve

$$U_{eş} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j U_{ij} \quad (2.18)$$

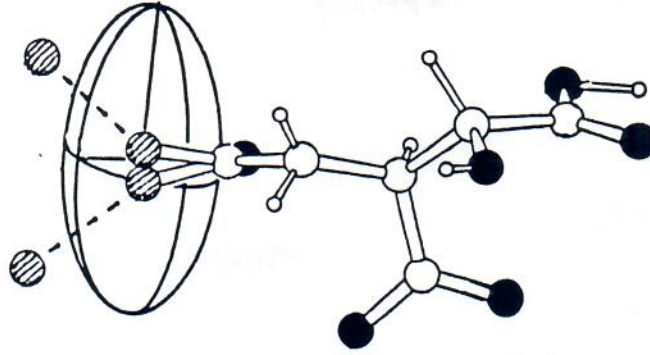
ile gösterilir. Eşitlik (2.16)'da bu eşitliği yerine koyarsak B;

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j U_{ij} \quad (2.19)$$

ile de gösterilebilir (Glusker et al., 1994).

#### 2.2.4.1. Kristaldeki Düzensizlik (Disorder)

Atomik düzensizlik, atomik titreşimden çok yerdeğiştirmeyi de içermektedir. Kristallerdeki atomik düzensizliğin nedeni iki veya daha fazla yapının varolmasıdır. Örneğin; halka yapıların düzenlenimi veya kenar zincirlerin yönelimi gibi. Bu olay bir asimetrik birimde ya iki düzenli yapı veya düzensiz bir molekül parçası olarak gözlenebilmektedir. Bunun anlamı, bazı birim hücre molekülleri bir yapı içerisindeyken, diğer birim hücre molekülleri alternatif bir yapı içerisinde ve sonuçtaki elektron yoğunluğu kristal boyunca bütün birim hücrelerin ortalama durumu olacaktır (Şekil 2.5). Bu düzensizlik kristal paketindeki düzenli periyodikliğin bozulmasına ve kristalin iyi kırınım vermemesi gibi ciddi problemlere neden olmaktadır.



Şekil 2.5. Kristaldeki Düzensizlik

Atomik yerdeğıştirmeler ve kristaldeki düzensizlik arasındaki farkı anlamak için, yerdeğıştirme parametreleri üzerinde sıcaklık değışiminin etkisini incelemek gerekir. Yerdeğıştirmeler esas olarak atomik titreşimlere neden oluyorsa, sıcaklık azalırken yerdeğıştirmeler de azalacaktır. Fakat düzensizlik varsa, başka bir deyişle birim hücre içinde enerji bariyerleri ile ayrılmış birden fazla konum varsa, kristal soğutulurken atomik yerdeğıştirme parametrelerinin büyüklüklerinde anlamlı bir azalma beklenmeyecektir. Örneğin; 164 K'de faz geçişine sahip ferrosen kristalinde, bu sıcaklığın üstünde halka atomlarındaki yerdeğıştirme parametreleri sıcaklık değışmesine rağmen sabit kalmaktadır çünkü, iki veya daha fazla halkanın yönelimini içeren düzensizlik vardır. Bu geçiş sıcaklığı altında, yerdeğıştirme parametrelerinin değerleri sıcaklığa bağlıdır, bu da geniş atomik hareketin varlığına dikkati çekmektedir.

Kristaldeki düzensizliğin ölçülebilir bütün konumlar üzerinde etkisi vardır ve düzensizliği hesaplayacak bir model elde edebilmek çoğu zaman zordur. Sonuçta, düzensizlik nedeniyle ortaya çıkan kırınım etkileri, düzenli atomları içeren diğer parametrelerdeki sapmalarla dengelenebilir. Bağ uzunlukları alışılmışın dışında uzun veya kısa ve bağ açıları da farklı olabilir. Bu etkiler genellikle modeldeki yetersizlikler sonucunda ortaya çıkabilirler. Düzensizlik, asimetric birim hacminin küçük bir kesrinde meydana gelirse, asimetric birimin kalan kısmının

kesrinde meydana gelirse, asimetrik birimin kalan kısmının düzenleniminin (çok iyi düzenlenmiş kısım) kristal paketlenmesine katkıda bulunacağı tahmin edilir.

Kristal yapı, farklı bileşenlerden meydana gelebilir. Bu farklı bileşenler, farklı atomik yerdeğiştirme parametrelerine sahip olacaklar ve bunların kırınım deseni üzerine etkisi de farklı olacaktır.

Kristallerdeki düzensizlik, anizotropik yerdeğiştirme parametrelerinin en küçük kareler arıtımından elde edilen titreşim elipsoit şekilleriyle açıklanmaktadır (Glusker et al., 1994).

### 2.2.5. Skala Faktörü

Hesaplanan ve ölçülen şiddet değerlerini aynı skalaya getirmek için skala faktörü kullanılır.

$$I_{hes} = KI_{ölç} \quad (2.20)$$

Skala faktörü hesaplanan ve ölçülen yapı faktörleri kullanılarak bulunabilir.

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\langle |F_{hes}|^2 \rangle} \quad (2.21)$$

$$K = \frac{\langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2) \right|^2 \rangle} \quad (2.22)$$

$$\ln K = \ln \langle |F_{ölç}|^2 \rangle - \ln \langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \right|^2 \rangle + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.23)$$

$$\ln K = \frac{\ln \langle |F_{ölç}|^2 \rangle}{\ln \langle \left| \sum_j f_{jo}^2 \right|^2 \rangle} + \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.24)$$

olup  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  'nin  $\frac{\ln \langle |F_{\text{ölç}}|^2 \rangle}{\ln \langle \sum_j f_{j0}^2 \rangle}$  'ye göre çizilen grafikten yararlanarak B ve K değerleri

bulunabilir (Glusker et al., 1994).

### 2.2.6. Soğurma Faktörü

X-ışınları maddeden geçerken kısmen geçirilir, kısmen soğurulur. X-ışını demeti homojen bir cisim içinden geçerken  $I_0$  şiddeti azalır. Geçen demet şiddeti;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.25)$$

ifadesi ile bulunabilir. Burada  $\mu$  çizgisel soğurma katsayısı, x ise kristalin kalınlığıdır ve kullanılan cisme, cismin yoğunluğuna ve X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır. Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ , cismin  $\rho$  yoğunluğu ile orantılıdır.  $\mu/\rho$  oranına kütle soğurma katsayısı denir. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyuna bağlıdır ve dalga boyu arttıkça kütle soğurma katsayısı da artar ( $(\mu/\rho) \propto \lambda^3$ ). Kütle soğurma katsayısı eşitlik (2.25)'de  $\mu$  yerine yazılırsa;

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \quad (2.26)$$

ifadesini elde ederiz. Birden fazla atom içeren cisimlerin çizgisel soğurma katsayısı, elemanların ağırlık kesirleri  $W_i$  ve kütle soğurma katsayıları biliniyorsa;

$$\mu = \rho_k \sum W_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2.27)$$

eşitliği ile hesaplanır (Cullity, 1972).

## 3. X-ışınları Metodu ile Yapı Analizi

### 3.1. Elektron Yoğunluğu

Kristali, yapıyı meydana getiren atomların periyodik üç boyutlu tekrarı olarak tanımlamıştık. Fourier serileri de periyodik serilerdir ve Fourier serilerinin bu özelliğinden yararlanarak, kristalin elektron yoğunluğu Fourier serileri ile ifade edilebilir. Verilen herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu;