

# KRİSTAL FİZİĞİ

## BÖLÜM 1 GİRİŞ

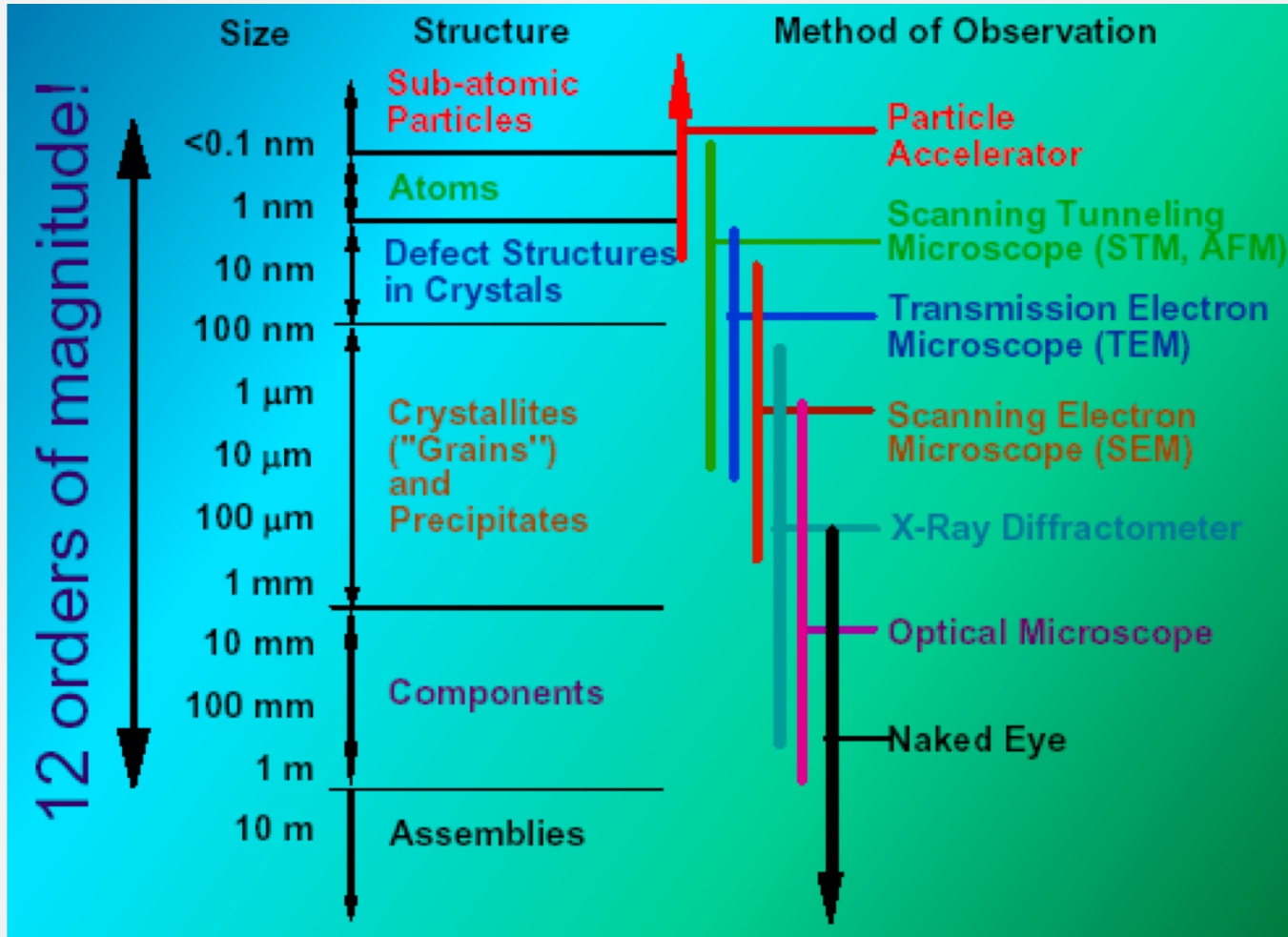
Doç. Dr. Ş. Barış EMRE

# GİRİŞ

- **X ışını kristalografisi** bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir. Kırınıma uğrayan bu demetlerin açılarını ve genliklerini ölçerek bir kristalografi uzmanı kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu bir görüntüsünü elde edebilir. Bu elektron yoğunluğundan kristaldeki atomların kimyasal bağları, kristal yapıdaki düzensizlikler ve bazı başka bilgilerle birlikte ortalama konumları tespit edilebilir.
- Tuzlar, metaller, mineraller, yarıiletkenlerde olduğu kadar çeşitli inorganik, organik ve biyolojik moleküller de kristal oluşturabildikleri için X-ışını kristalografisi pek çok bilimsel alana temel teşkil etmiştir. Keşfinden itibaren bu yöntem, muhtelif malzemelerin -özellikle de mineral ve alaşımların- atomlarının büyüklüklerini, kimyasal bağların uzunlukları ve türleri ile atomik ölçek farklarını bulmakta kullanılmıştır. Yöntem, aralarında vitaminler, ilaçlar, proteinler ve DNA gibi nükleik asitlerinde bulunduğu birçok biyolojik molekülün yapısını ve işlevini ortaya çıkarmıştır. X-ışını kristalografisi halen yeni malzemelerdeki atomik yapının tanımlanması ve farklı deneylere konu malzemeler arasındaki benzerliklerin anlaşılması için kullanılan başlıca yöntemdir. X-ışınıyla anlaşılan kristal yapıları, bir malzemenin alışılmışın dışında yeni elektronik ve esneklik özelliklerini açıklayabilir, kimyasal bir etkileşim sürecine ışık tutabilir veya hastalıklara karşı yeni ilaç maddelerinin tasarımına temel teşkil edebilir.
- Bir X-ışını kırınım ölçümünde bir açıölçerin üzerine yerleştirilen kristal, yavaş yavaş döndürülürken X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulması neticesinde kırınıma uğrayan ışınlar yansımalar olarak bilinen düzenli aralıklarla dizilmiş bir spot deseni oluşturur. Değişik açılardan elde edilen iki boyutlu görüntüler, matematiksel Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak ve kullanılan nümunenin bilinen kimyasal verileriyle birleştirilerek kristaldeki elektronların üç boyutlu modeli elde edilir.

# GİRİŞ

- Bir X-ışını kırınım ölçümünde bir açölçerin üzerine yerleştirilen kristal, yavaş yavaş döndürülürken X-ışınlarıyla bombardımana tabi tutulması neticesinde kırınıma uğrayan ışınlar yansımalar olarak bilinen düzenli aralıklarla dizilmiş bir spot deseni oluşturur. Değişik açılardan elde edilen iki boyutlu görüntüler, matematiksel Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak ve kullanılan nümunenin bilinen kimyasal verileriyle birleştirilerek kristaldeki elektronların üç boyutlu modeli elde edilir.



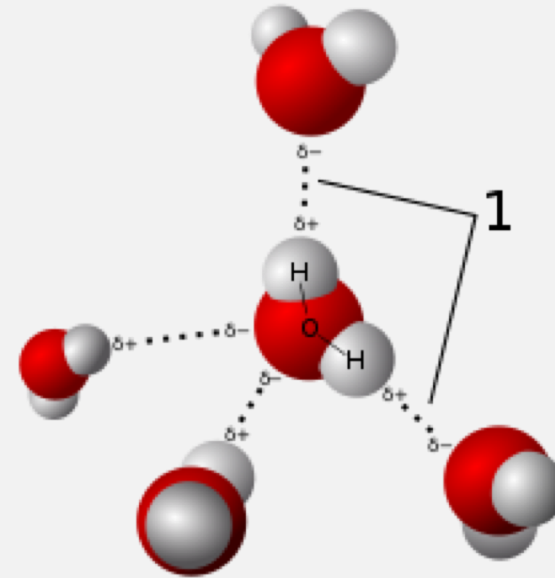
# TARİHÇESİ

- Kristaller düzen ve simetrilerinden dolayı öteden beri ilgi çekmiş, ancak 17. yüzyıla kadar bilimsel olarak araştırılmamıştır. Johannes Kepler *Strena seu de Nive Sexangula* (1611) adlı bir çalışmada kar tanelerinin altıgen simetrilerinin küresel su taneciklerinin düzenli dizilişinden kaynaklandığı hipotezini öne sürmüştür.
- Kristal simetri deneysel olarak ilk defa Danimarkalı bir bilim insanı olan ve herhangi bir nümunedeki belli bir kristalin tüm yüzleri arasındaki açıların hep aynı olduğunu ispat eden Nicolas Steno (1669), ile bir kristalin her bir yüzünün üst üste yığılmış aynı büyüklük ve şekle sahip basit bloklar şeklinde tanımlanabileceğini keşfeden [René Just Haüy](#) (1784) tarafından araştırılmıştır.



# TARİHÇESİ

- Bu sayede 1839 yılında [William Hallowes](#) her bir yüze üç küçük tam sayı etiketi verebilmiştir. Günümüzde de kristallerin yüzlerini tanımlamakta halen Miller indisleri kullanılmaktadır. Haüy'ün çalışması kristallerin düzgün üç-boyutlu atom ve molekül dizileri(bir Bravais kafesi) şeklinde olduğu ve birim hücre birbirine dik olması şart olmayan üç temel eksen boyunca sürekli tekrarladığını düşünmüştür. 19'uncu yüzyılda muhtemel simetrilerin tam bir kataloğu Johan Hessel, Auguste Bravais, Evgraf Fedorov, Arthur Schönflies ve William Barlow tarafından ortaya konmuştur. Mevcut veriler ve fiziksel izahlardan, Barlow 1880lerde daha sonra X-ışını kristalografisi tarafından onaylanan pek çok kristal yapı önermiştir; bununla birlikte, 1880lerde elde edilen veriler çok yetersiz olduğundan modeli ikna edici bulunmamıştır.



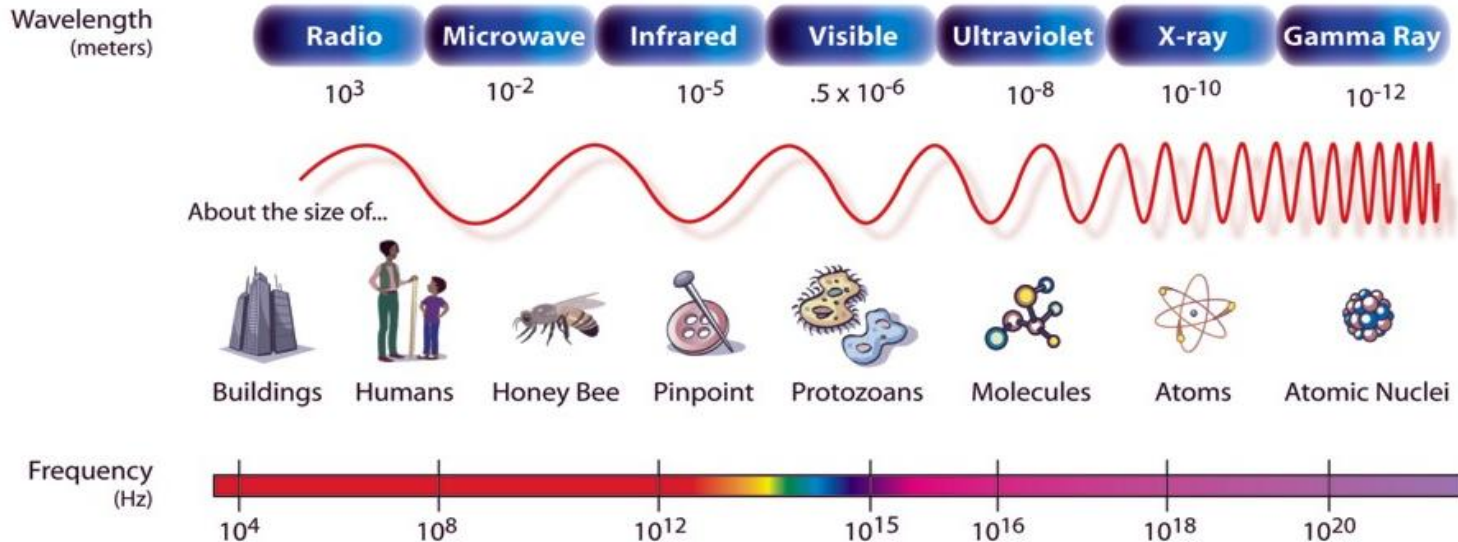
# TARİHÇESİ

- X-ışınları 1895'te kristal simetrisiyle ilgili teorik çalışmaların sonuçlandığı dönemde [Wilhelm Conrad Röntgen](#) tarafından keşfedilmiştir. Fizikçiler başlangıçta X-ışınlarının doğasını (bir elektromanyetik ışın dalgaları, yani ışığın farklı bir formu olduğu yönünde doğru tahminleri olsa da) tam olarak bilmiyorlardı. O zamanlar, ışığın dalga modeli —özellikle Maxwell'in elektromanyetik radyasyon teorisi— bilim çevrelerinde epeyce kabul görmekteydi.
- [Arnold Sommerfeld](#)'in laboratuvarındaki tek yarı deneyleri X-ışınlarının dalga boylarının 1 angstrom civarında olduğunu göstermişti. Bununla birlikte, X-ışınları [fotonlardan](#) oluştuğundan tanecik özelliği de göstermekteydi. Foton kavramı 1905'te Albert Einstein tarafından ortaya atılmış, ancak 1922'de Arthur Compton tarafından X-ışınlarının elektronlardan saçılması deneyiyle doğrulanmasına kadar geniş kabul görmemiştir. Bundan dolayı, X-ışınlarının gazları iyonlaştırma gibi tanecik özellikleri, [William Henry Bragg](#)'ın 1907'de X-ışınlarının elektromanyetik dalga olmadığı yönünde iddialarda bulunmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, Bragg'ın bakış açısı pek kabul görmemiş ve 1912'de X-ışını kırınımının gözlemlenmesi sonucunda çoğu bilim insanınca X-ışınlarının bir tür elektromanyetik ışın olduğu kabul edilmiştir.

# TARİHÇESİ

- **X-ışınları** ya da **Röntgen ışınları**, 0.125 ile 125 keV enerji aralığında veya buna karşılık, dalgaboyu 10 ile 0,01 nm aralığında olan elektromanyetik dalgalar veya foton demetidir. 30 ile 30.000 PHz ( $10^{15}$  hertz) aralığındaki titreşim sayısı aralığına eşdeğerdir. X ışınları özellikle tıpta tanısal amaçlarla kullanılmaktadırlar. iyonlaştırıcı radyasyon sınıfına dahil olduklarından zararlı olabilirler. X-ışınları 1895'te Wilhelm Conrad Röntgen tarafından yaptığı deneyler sonucunda keşfedilmiştir. Klasik fizik sınırları içinde, X-ışınları aynı görünür ışık gibi bir elektromanyetik dalga olup, görünür ışıktan farkı düşük dalga boyu, dolayısıyla yüksek frekansları ve enerjileridir. Morötesi'nin ötesidir. X Işınlarının ötesi ise Gama ışınları'dır.

## THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



# TARİHÇESİ

- Röntgen ışınlarına X ışını da denir. X ışını tabirini ([Almanca](#): *X Strahlung*, günümüzde *Röntgenstrahlung*) ilk olarak bu ışınları keşfeden fakat özelliklerini tam bulamayan Wilhelm Conrad Röntgen, "bilinmeyen" anlamında kullanmıştır. Röntgen ışınlarının elektromanyetik radyasyon spektrumunun bir kısmı olduğu, bugün artık bilinmektedir. Bu ışınların dalga boyu  $10^{-9}$  ile  $10^{-11}$ cm arasındadır. Dalga boyu gözle görülen ışığından kısadır.

Anna Bertha Röntgen



Wilhelm Röntgen



In 1895 Röntgen discovers X-rays

**1901: The First Nobel Prize  
in Physics**

Wilhelm Conrad Röntgen

**Prize motivation:** "in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him"



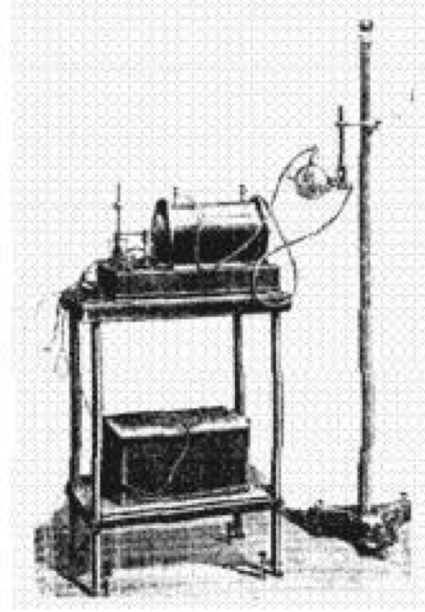
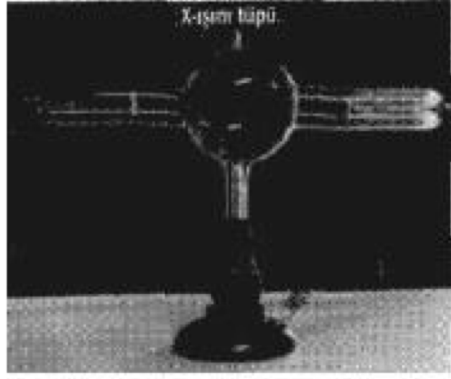
# X-IŞINLARI

- Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir.
- Würzburg Üniversitesi'ne geçen Röntgen, X-ışınlarını 8 Kasım 1895'te bu Üniversitede çalışırken bulmuştur. O tarihte Röntgen; bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımını geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platinsiyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemiş; bu tür pırıltılara neden olan ışınlara, o ana kadar bilinmemesinden dolayı »X-ışınları" adını vermiştir.

Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların değişik cisimleri, farklı derecelerde geçebildiği, kurşun plaklar tarafından ise tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etti.

Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karısının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. Röntgen, tespitlerini ve bu yöntemle elde ettiği görüntüleri ilk olarak 28 Aralık 1895'te Würzburg Fiziksel Tıp Derneği'nde sunmuş, bu buluşla birlikte basit ilk röntgen cihazları imal edilmeye başlanmıştır.

1901 yılında ilk kez verilmeye başlanan Nobel Fizik .dülüne de layık g.rülen W. C. Röntgen 1923 yılında 78 yaşındayken .lmüştür. Röntgen'in X-ışınlarını keşfi, bilim çevresinde çok büyük yankılar uyandırırken yeni gelişmelere de önderlik etmiştir. Bu buluştan çok kısa bir zaman sonra H. Antonie Becquerel X-ışınları üzerinde çalışırken uranyumun radyoaktifliğini; Curie'ler ise radyum elementini keşfederek "Radyoloji" adında yeni bir bilimin doğuşunu gerçekleştirmişlerdir.



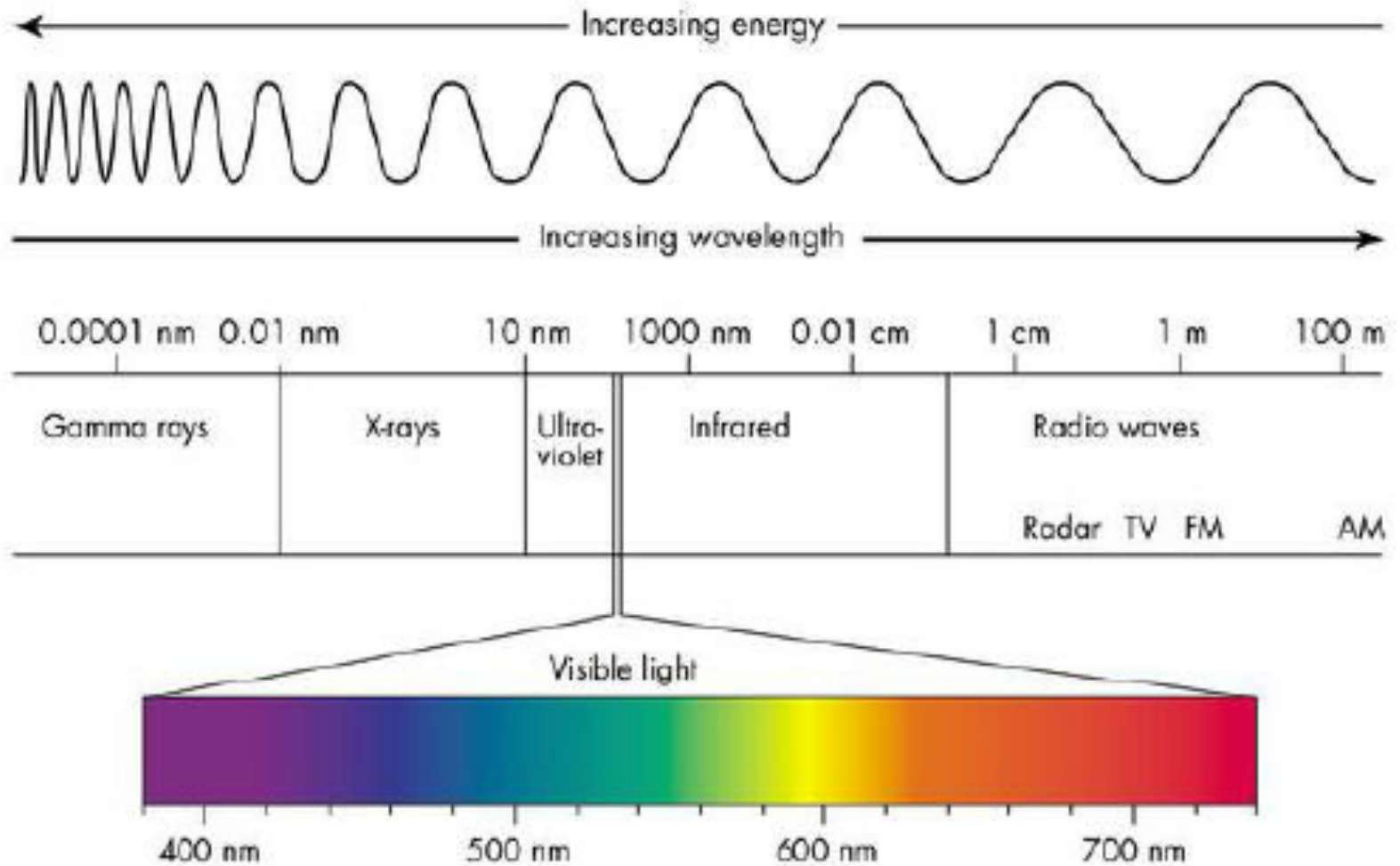
- 1896 Yılında kullanılan İlk Röntgen cihazlarından bir. (Sağ üstte)
- X- Işını Tüpü (Sol üstte).
- İlk Görüntüleme Örneği (Sol alta).

- X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır.
- Dalga boyları küçük, giricilik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışını”, dalga boyları büyük, giricilik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışını” denir.
- Kristalografide 0.5-2.5 Å (yumuşak), radyolojide 0.5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı g.rünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) g.rülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir.
- Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.
- X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir.

## Çizelge: X-ışınlarının Genel Özellikleri ve Madde Etkileşmesi

<b>Genel Özellikler</b>	<b>Etkileşme sonucu maddeden çıkan tanecik</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Sürekli spektrum verir.</li><li>• Çizgi spektrum verir.</li><li>• Işık hızı ile yayılır.</li><li>• Doğrular halinde yayılır.</li><li>• Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• İyon</li><li>• Fotoelektron</li><li>• Auger elektronu</li><li>• Geri tepme elektronu</li><li>• Elektron pozitron çifti</li></ul>
<b>Yapabileceği fiziksel olaylar</b>	<b>X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Transmisyon</li><li>• Kırılma</li><li>• Yansıma</li><li>• Polarizasyon</li><li>• Koherent saçılma</li><li>• İnkoherent saçılma</li><li>• Fotoelektrik olay</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Radyasyon tahribatı</li><li>• Sıcaklık artması</li><li>• Fotoelektrik iyonizasyon</li><li>• Genetik değişme</li><li>• Hücrenin ölümü</li></ul>

Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alırlar.



# X-IŞINLARININ OLUŞUMU

Doğal X-ışınları

yapay X-ışınları

iki şekilde meydana gelir;

**Doğal X-Işınları:** Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç d.nüçüm ve beta bozunumu olaylarıyla meydana gelir.

Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparırlar. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan)

elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar.

Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde

dışarı salınır. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir

halkadan bir elektron atlamasıyla X-ışını meydana gelebilir.

Yapay X-Işınları: Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir.

Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir.

$$c = \nu\lambda \quad (\text{ms}^{-1})$$

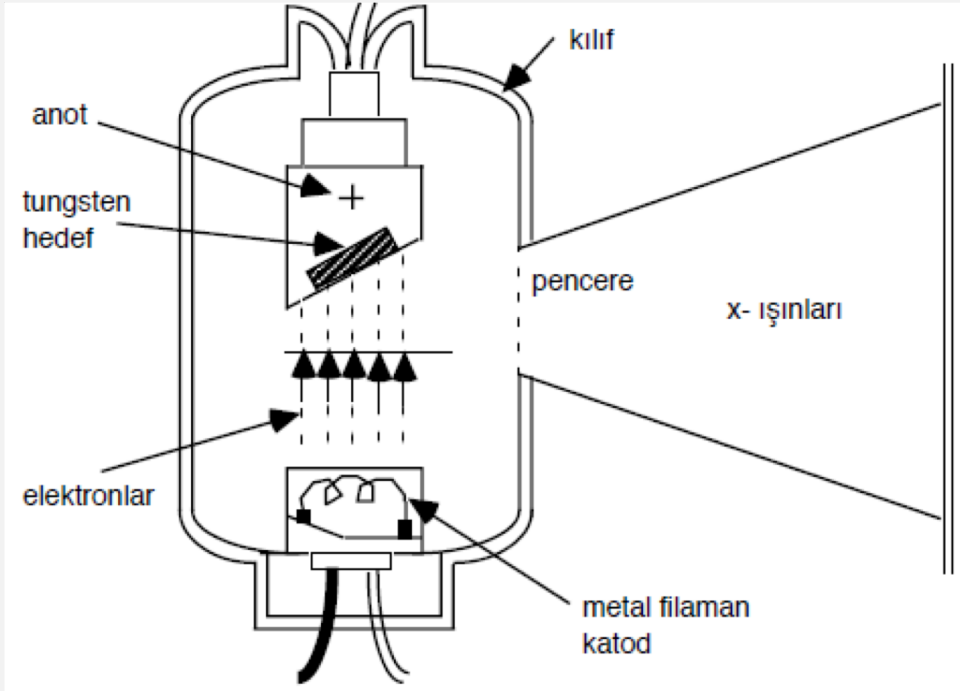
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{J})$$

$$E(\text{keV}) = \frac{1.240}{\lambda(\text{nm})}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$



**X-Işını Tüpü:** X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasında yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır.



Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı X-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür.

Vakum lambasındaki (X-ışını tüpündeki) hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen X-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne "sertlik» denir. Bu ışınların sertliği başlıca iki şeye bağlıdır. Bunlardan birincisi, lambadaki havanın ya da gazın ne derece boşaltılmış olduğudur. Lambada kalan gaz moleküllerinin sayısı ne kadar azsa, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar az olur. İkinci etken tüpe uygulanan gerilimin şiddeti, yani elektrik basıncıdır. Gerilim ne kadar yüksekse, hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o .1.üde büyük olur.

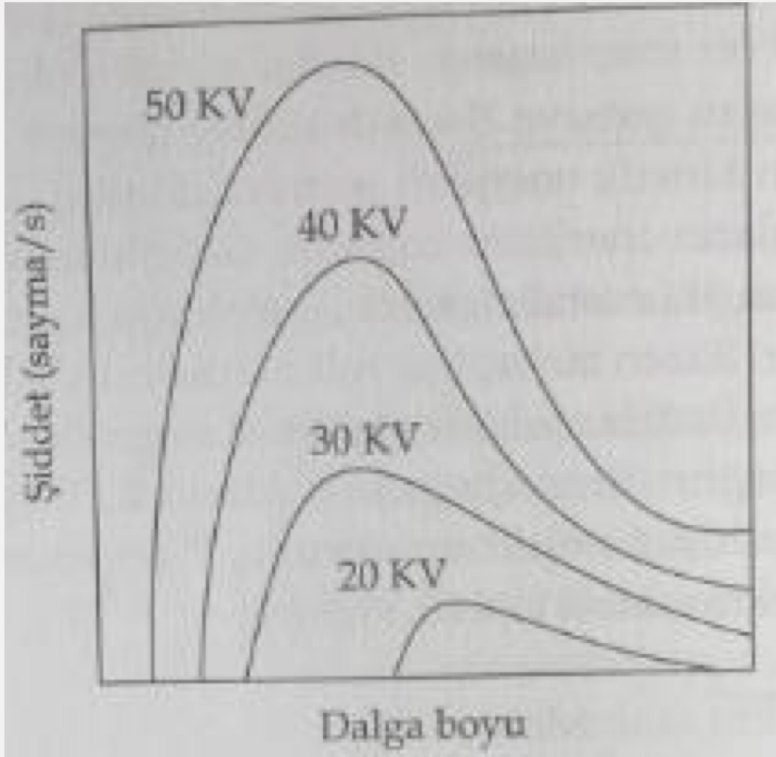
Bugün kullanılmakta olan X-ışını lambalarının çoğu Coolidge lambasıdır. Bu lamba türünü ABD'li bilim adamı William David Coolidge (1873-1975) geliştirmiştir.

Son derece yüksek bir vakum düzeyine sahip olan bu lambalarda elektronlar, radyo lambalarında olduğu gibi sıcak bir filamandan (ince bir telden) yayılır. Katottan çıkan ve 1 milyon volta kadar ulaşabilen yüksek bir gerilimle hızlandırılan elektronlar tungstenden yapılmış ağır bir çubuğa çarptırılır. Tungsten, elektron bombardımanının neden olduğu yüksek sıcaklıklara erimeden dayanabilir.

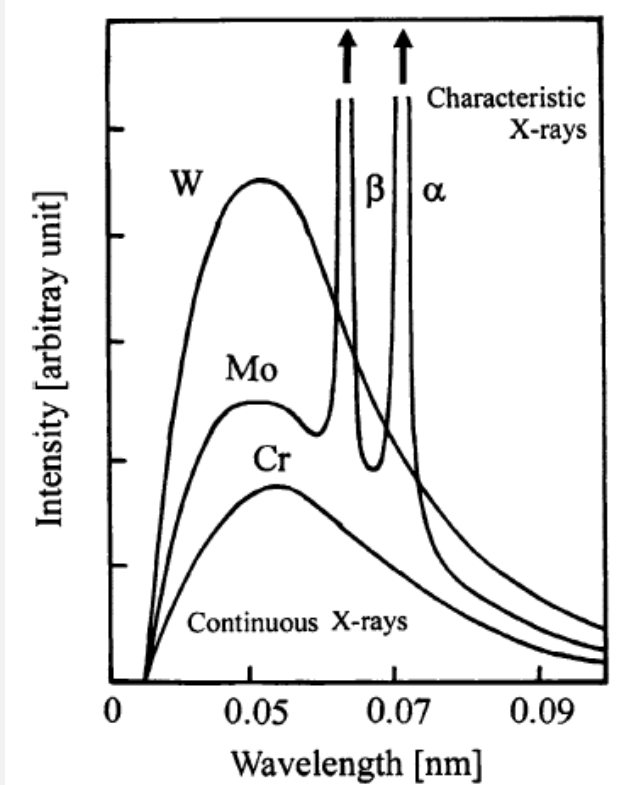
Tungsten çubuğun filamana yakın olan ucu belirli bir eğimle kesilmiştir; bu uca hedef denir. Hedeften X ışınları yayılır, ama lamba belirli bir açıklık dışında kalın bir kurşun katmanıyla sıvanmış olduğundan X-ışınları yalnızca bu açıklıktan dışarı çıkar, bu yüzden de bir demet halinde yol alır.

Etkileşme şekline göre 2 tür X-ışını elde edilir.

a) Sürekli (Frenleme) X-Işınları: Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli x-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.



b) Karakteristik X-Işınları: Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomun y.rüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar. Kararsız durumdaki bu enerji seviyeleri geri bozduğunda dışarıya foton yayınlanır. Enerjileri, seviyeleri arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik x-ışınları adı verilir.



Bir elektron tek bir çarpışmada tüm enerjisini kaybettiğinde, üretilen X-ışını maksimum enerjiye sahiptir.

En kısa dalga boyu ( $\lambda_{swl}$ ) sınır değeri, elektrotlar arasındaki hızlanma geriliminden  $V$  tahmin edilebilir.

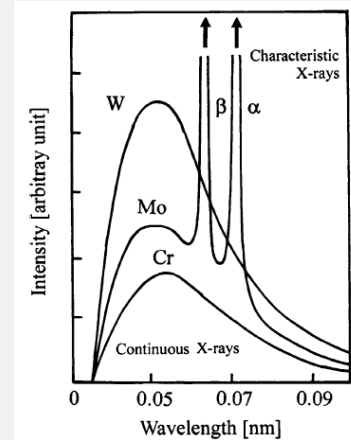
$$eV \equiv h\nu_{\max}$$

$$\lambda_{swl} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV}$$

Sabit bir zaman aralığında salınan toplam X ışını yoğunluğu, Şekildeki eğrinin altındaki alana eşdeğerdir. Anot hedefinin  $Z$  atom numarası ve tüp akımı  $i$  ile ilgilidir.

$$I_{\text{cont}} = AiZV^2$$

Denkleme göre beyaz ışınım (white radiation) daha fazla olması için altın ya da tungsten gibi daha büyük  $Z$  sahip atom kullanmak, Yüksek  $V$  ve akım  $i$  büyük olması istenecektir.



# X-IŞINLARININ SOĞRULMASI

Kristal üzerine gelen x-ışınları kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan x-ışınlarının şiddetinde azalma olur. X-ışınları şiddetinin, soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristalden farklı düzlemlerden saçılan x-ışınları, kristal içinde farklı yol alırlar ve farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle farklı düzlemlerden saçılan x-ışını şiddetlerine farklı soğurma düzeltmesi uygulanmalıdır.

Kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti, kalınlığı  $x$  olan bir madde içinden geçerken denklem

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

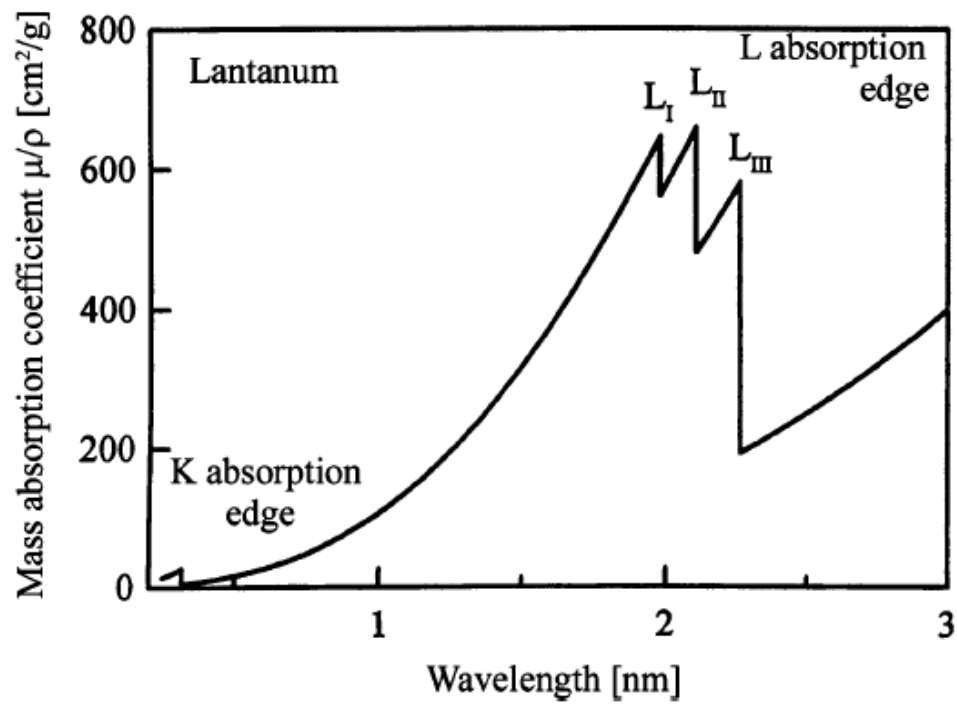
$I_0$  kristale gelen x-ışınlarının şiddeti,  $\mu$  atom çizgisel soğurma katsayısı, x ışınların aldığı yol.

Çizgisel soğurma katsayısı, kristal yapı çözümleminde çok önemlidir. Bu katsayının değeri, x-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma Düzeltmesinin yapılıp yapılmayacağını söyler. ÇSK, kristalin yoğunluğundan, x-ışını dalga boyundan ve kristali oluşturan atomların kullanılan x-ışını için tanımlana kütle soğurma katsayılarında hesaplanır.

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

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots = \sum_{j=1} w_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j$$





**Fig. 1.2** Wavelength dependences of mass absorption coefficient of X-ray using the La as an example

# X-rays , production and properties

