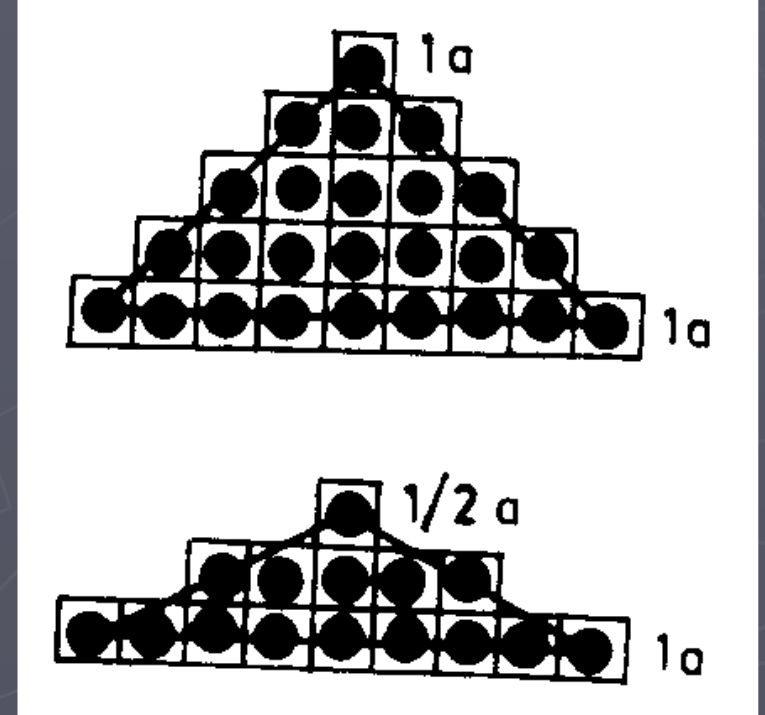
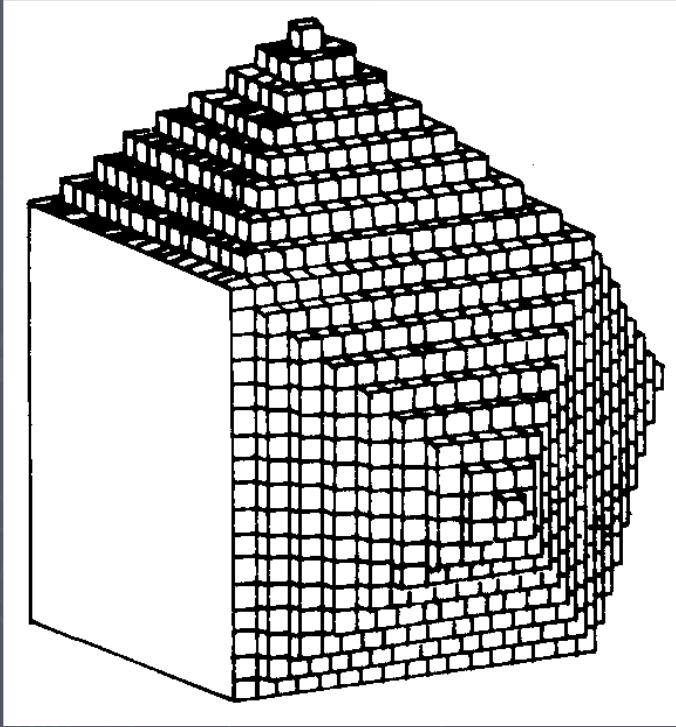
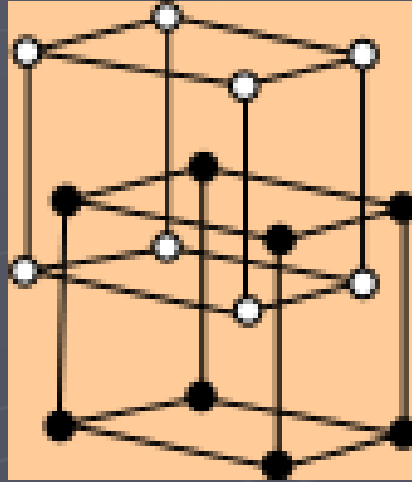
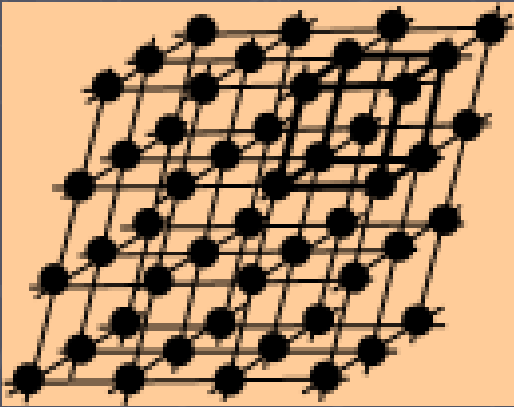


10. KRİSTALLERİN İÇ YAPISI

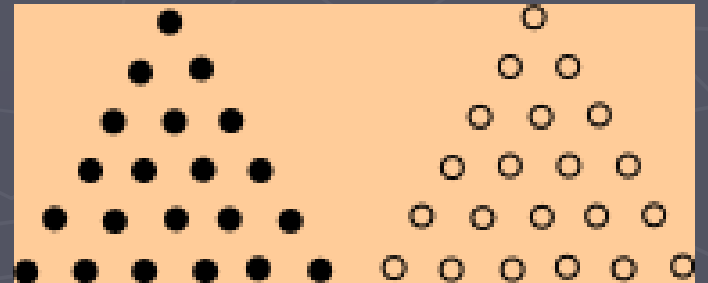
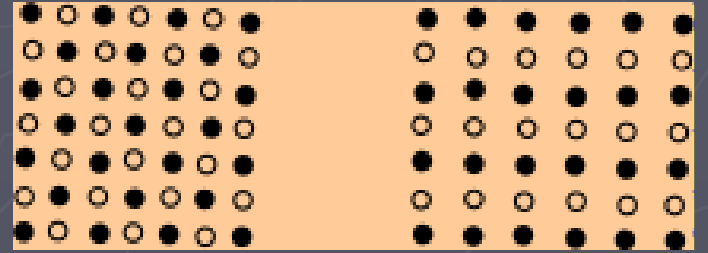
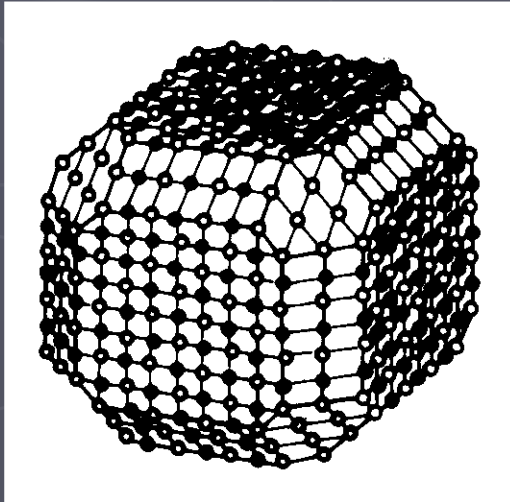
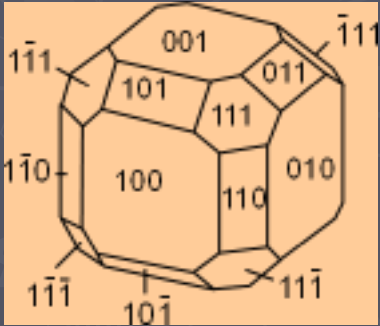
- Boşluk bırakmaksızın, sürekli yanyana dizilen bu moleküllerin şekli, kristal dilinim parçacıklarına karşılık gelmektedir. En küçük dilinim parçası kristalin **basit şekli** dir (**pirimitiform** veya **ilkel Şekil**).



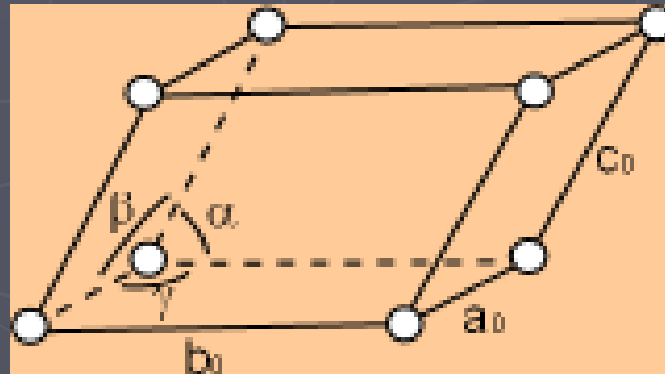
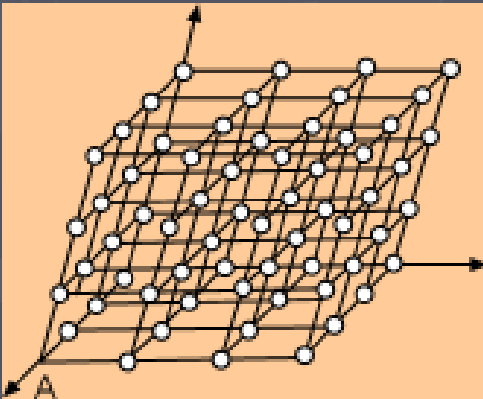
- Kristalleri oluşturan yapı taşı olarak basit şekil yerine **serbest hareketli molekül** kavramı ortaya atılmıştır. Bunlar belirli mesafelerle birbirlerinden ayrılmışlardır ve aralarında etkin olan çekme ve itme kuvvetlerine göre denge durumunda bulunmaktadır. İşte hacim içerisinde belirli yerlerde bulunan bu parçacıklar kafes şeklinde muntazam bir diziliş meydana getirmektedir. Bu yapıtaşları hacmin üç ayrı yönünde uzanan birbirine paralel düzlem demetlerinin kesim noktalarında bulunmaktadır. Bu suretle **hacim kafes** kavramı ortaya çıkmıştır.
- Hacim kafes parçacıklarının bu üç boyutlu periyodik yapısı BRAVAIS'e göre moleküllerden meydana gelmektedir. Bu **molekül kafes** yerini daha sonra **nokta-sistem** (veya **nokta-kafes**) almıştır. Bu bir **atom-kafes** olup, paralel içiçe geçmiş az veya çok basit kafeslerden meydana gelir.



- Kristaller bir hacimkafes prensibine göre oluştuklarından, kristal yüzeyleri hacimkafes düzlemlerine ve kristal kenarları hacimkafes doğrultularına karşılık gelmek zorundadır. Örneğin Şekil 110'da verilen kayatuzu kristalinin hacimkafesi şematik olarak Şekil 111 de gösterilmiş olup, bazı doğrultular ve düzlemler çok yoğun, bazı doğrultular ve düzlemler ise daha az yoğundur. Küp yüzeylerinde Na ve Cl iyonları eşit mesafelerle yanyana dizilmiş (Şekil 112), buna karşılık rombendodekaeder yüzeylerinde Na ve Cl iyonları başka tarzda dizilmişlerdir. (Şekil 113). Keza oktaeder yüzeyleri Na-düzlemi ya da Cl-düzlemi gibi tek tip yapı taşlarından oluşmuştur. Bu iki tip düzlem eşit mesafelerle birbirine paralel ardışıklı düzlemler halinde sıralanmıştır.

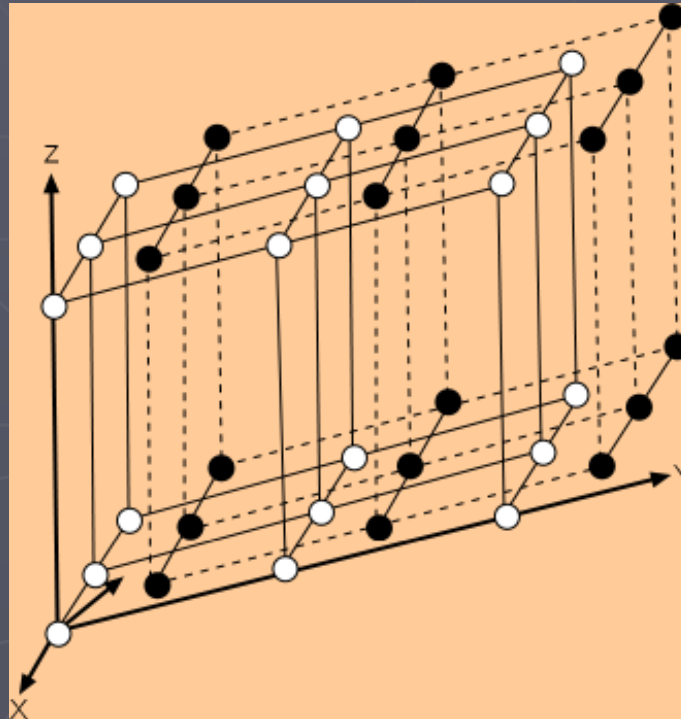


- Herhangi bir hacimkafes incelendiğinde, A_0, A_1, A_2, A_3 vs. noktalarının bir doğrultu boyunca sonsuza kadar eşit aralıklarla periyodik tekrarlandığı görülür. Bilindiği üzere buna **düzgün nokta-dizisi** ismi verilir. Burada iki eşdeğer komşu nokta arasındaki mesafe nokta-dizisinin parametresidir. A_0 noktası A_1 e kaydırılırsa, nokta-dizisindeki eşdeğer noktalar birbirlerini kapatırlar. Bu doğrusal paralel kaymaya **translasyon** denir. Translasyon diskontinuum için karakteristik yeni bir kapatma işlemidir. Nokta dizisi üzerindeki eşdeğer noktalar bir ikinci yönde translasyona tabi tutulacak olursa, bilindiği üzere yüzeysel-ağ meydana gelir. Bir yüzeysel-ağ birim-ağların iki yönde, boşluk bırakmaksızın yanyana dizilmesiyle oluşur.
- Birim hücrenin a_0, b_0, c_0 kenarları genellikle kristalografik eksenler yönünde en kısa eş değer mesafelere tekabül eder. Bunlara aynı zamanda **translasyon periyotları** ismi de verilebilir. Bu parametreler arasındaki ilişki kristalografik eksenler ilişkisinin aynısıdır. Birim hücrenin şekli ve büyüklüğü a_0, b_0, c_0 kenarları ve bunlar arasındaki α, β, γ açıları ile ifade edilir. α, β, γ açıları da kristalografik eksenler arasındaki α, β, γ açılarının aynısıdır. İşte bu a_0, b_0, c_0 kenarlarına ve α, β, γ açılarına **kafes sabiteleri** denir ve bunlar her kristal için karakteristiktir.

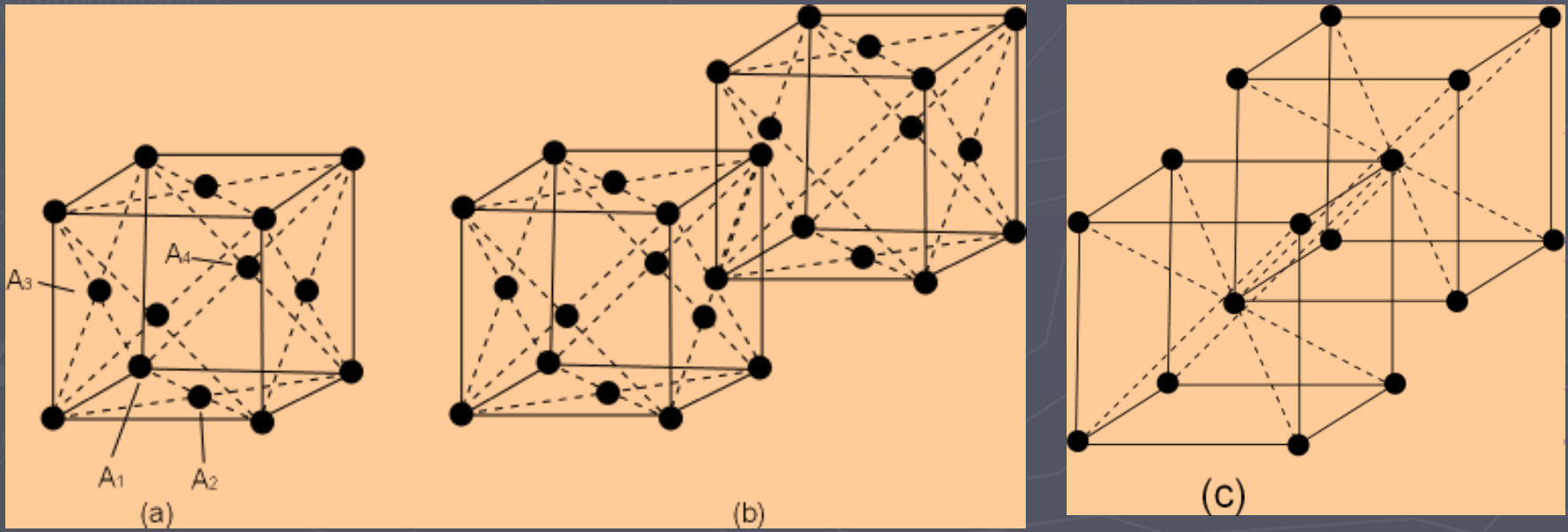


10.1. Basit ve Birleşik Kafesler

- Bir tek tip birim hücrelerden oluşan hacim kafese **basit kafes** denir. Her kafes doğrultusu iki kafes düzleminin ara kesitidir, ki bunlarda kristal kenarlarına karşılık gelir. Kafes düzlemleri ise kristal yüzeylerini oluşturur. Hacim kafesler genellikle içiçe girmiş iki veya daha fazla tipteki birim hücreden meydana gelir. Bu tip hacim kafeslere de **birleşik kafes** ismi verilir (Şekil 118).



► Aynı kafes hücrelerinde bulunan, strüktürel farklı başlangıç noktalarının tümüne **bazis grubu** veya kısaca **bazis** denir. Örneğin Şekil 119a da görülen, bütün yüzeyleri merkezlenmiş kübik kafesin bazisi 4 atomdan oluşmuştur. Bunlar içiçe girmiş 4 basit küp kafesinin başlangıç noktalarıdır. İçiçe geçme, birinci kafesin yüzey noktalarına ikinci, üçüncü ve dördüncü kafesin bir köşe noktası gelecek şekilde oluşmaktadır (Şekil 119b). Bu suretle meydana gelen birleşik kafes **yüzey merkezli** bir birim hücredir. Şekil 119c de birinin bir köşe noktası diğerinin merkezinde bulunan iki basit küp kafes görülmektedir. Bu şekilde elde edilen birleşik kafes **iç merkezli** bir birim hücredir.

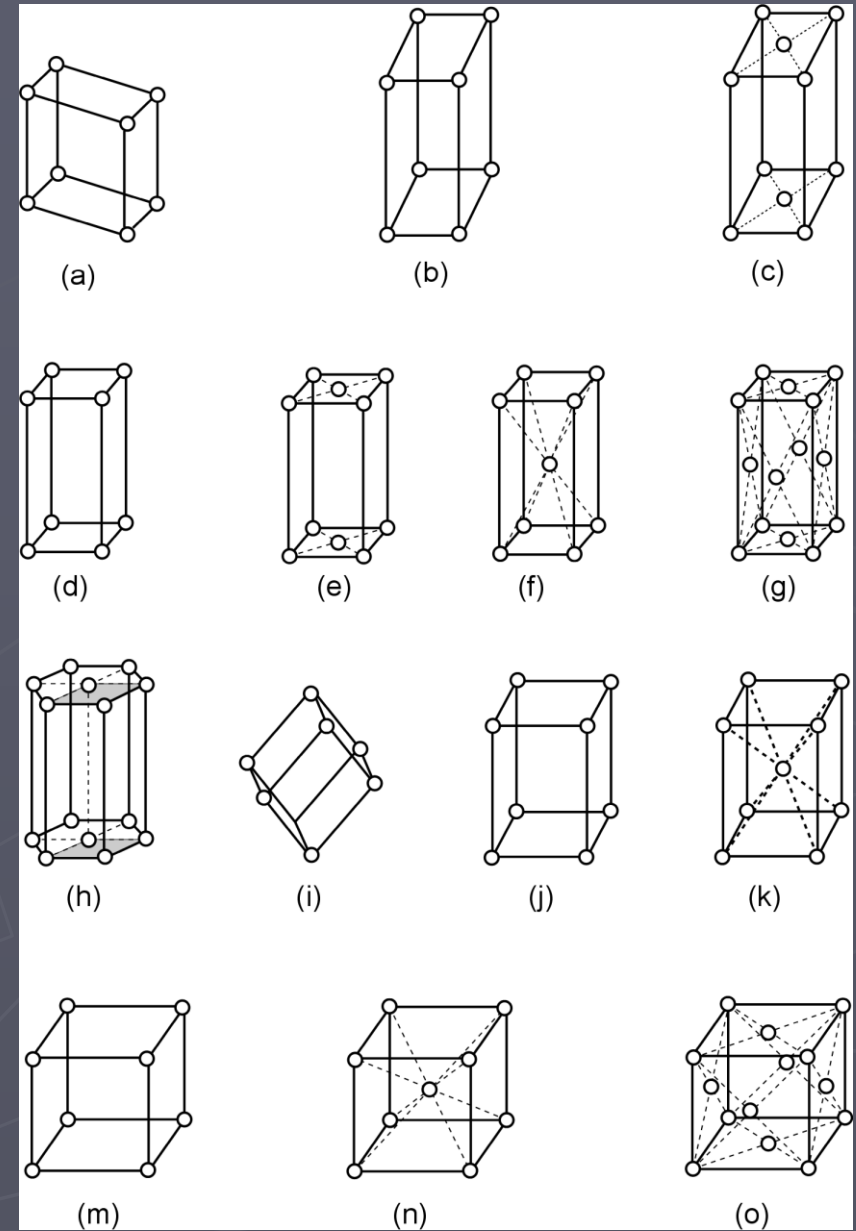


- Birim hücrenin bazislerini teşkil eden atomların sayısı, içiçe girmiş kafeslerin sayısını verir. Kural olarak, her birim hücrede söz konusu kristali oluşturan atom tipleri mevcuttur ve bunların miktarı kristalin kimyasal bileşimine karşılık gelen nisbi değerler kadardır.
- Birim hücrenin merkezinde bulunan atom 1, yüzeylerinin ortasında bulunan atom $1/2$, kenarların üzerindeki atomlar $1/4$ ve köşelerdeki atomlar $1/8$ sayılır. Zira birim hücreler düzgün bir şekilde yanyana dizildiklerinden, örneğin köşedeki bir atom 8 ayrı birim hücreye aittir, dolayısıyla $1/8$ nin bir birim hücrede sayılması gerekir. 8 tane köşe atomu tüm kafeste 1 atom yerine geçer. Buna göre, basit bir kafes yalnız bir atom (veya molekül) içermektedir.

10.2. Translasyon Kafesi (BRAVAIS-Kafesi)

- ▶ 7 kristal sistemine karşılık gelen, simetrileri birbirinden farklı 7 tane basit birim hücre mevcuttur.
- ▶ 7 tane daha birim hücre (translasyon kafesi) vardır. Bu kafeslerde translasyon noktaları yalnız kristalografik eksenler üzerinde olmayıp, aynı zamanda birim hücre yüzeylerinin veya hacminin ortasındadır.
- ▶ BRAVAIS yapmış olduğu çalışmalar sonucu 1848 yılında yalnız 14 tip translasyon kafesinin mümkün olabildiğini ispatlamıştır.
- ▶ Translasyon kafeslerindeki atomın durumları koordinatlar yardımıyla saptanır. Örneğin basit kafeste bir tek tip atom vardır ve bu üç yönde translasyona uğrayarak kafesi oluşturmaktadır. O halde bu atom (000) koordinatlı, yani koordinat başlangıç noktasında bulunmaktadır. Yüzey merkezli translasyon kafesinde 4 tane atom mevcuttur ve bunların koordinatları A1 atomu : 000, A2 atomu : $1/2 \ 1/2 \ 0$, A3 atomu : $1/2 \ 0 \ 1/2$ ve A4 atomu : $0 \ 1/2 \ 1/2$ biçimindedir. İç merkezli translasyon kafesinde iki atom bulunmakta olup, bunların koordinatları 000 ve $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ dir. Bazis merkezli kafesin iki atomu ise 000 ve $1/2 \ 1/2 \ 0$ koordinatlı yerlerde bulunmaktadır.

Şekil 120. 14 Translasyon kafesi
(a=Triklinal basit kafes,
b= Monoklinal basit kafes,
c=Monoklinal bazis merkezli kafes,
d=Ortorombik basit kafes,
e=Ortorombik bazis kafes,
f=Ortorombik iç merkezli kafes,
g=Ortorombik yüzey merkezli kafes,
h=Hekzagonal basit kafes,
i=Trigonal basit kafes,
k=Tetragonal basit kafes,
l=Tetragonal iç merkezli kafes,
m=Kübik basit kafes,
n=Kübik iç merkezli kafes,
o=Kübik yüzey merkezli kafes).



10.3. Diskontinium Simetri Unsurları

► Diskontinium (kafes) Simetri İşlemleri

I. Basit Diskontinium Simetri İşlemleri

1. Döndürme (bir eksen etrafında)
2. Yansıtma (bir düzlemden)
3. Devirme (bir noktaya)
4. Translasyon (bir noktayı paralel sürme)

II. Birleşik Diskontinium Simetri İşlemleri

1. Döndürme-Devirme veya Döndürme-Yansıtma
2. Burgulama/Helezoni Döndürme (bir eksen etrafında döndürme ve translasyon)
3. Paralel sürme/Translasyon-yansıtma/Kaydırmalı yansıtma (translasyon ve bir düzlemden yansıtma)

► Diskontinium (Kafes) Simetri Unsurları/Elemenları :

I. Basit Diskontinium Simetri Unsurları/Elemenları

1. Simetri/Döndürme Ekseni (1, 2, 3, 4, 6)
2. Simetri Yansıtma Düzlemi (m)
3. Simetri Merkezi (Z)
4. Translasyon/ Paralel Sürme

II. Birleşik Diskontinium Simetri Unsurları/Elemenları

1. Ters simetri ekseni (1, 2, 3, 4, 6)
2. Burgulama/Helezoni ekseni (21, 31, 32, 41, 42, 43, 61, 62, 63, 64, 65)
3. Paralel Sürme-Yansıtma Düzlemi/Kaydırmalı Yansıtma Düzlemi (a, b, c, n, d)

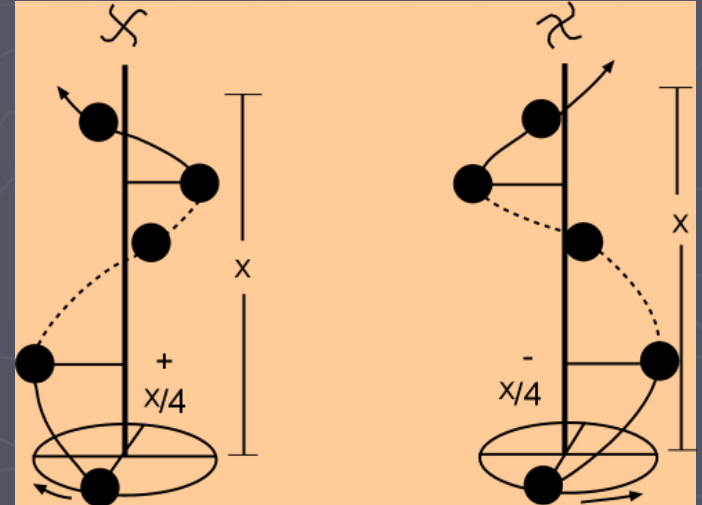
► 10.3.1. Basit Diskontinuum Simetri İşlemleri

Döndürme, yansıtma ve devirme gibi bilinen basit kapatma işlemlerine ek olarak, burada bir yenisi ortaya çıkar. Bu **paralel sürme** veya eşdeğer mesafede translasyon veya kısa olarak translasyon 'dur. Örneğin bir nokta-dizisinde A_0 noktası A_1 'e kadar sürülürse, nokta-dizisinin bütün eşdeğer noktaları birbirlerini kapatır. Bilindiği üzere paralel sürme veya translasyon işlemi ile 14 translasyon kafesi meydana gelmektedir.

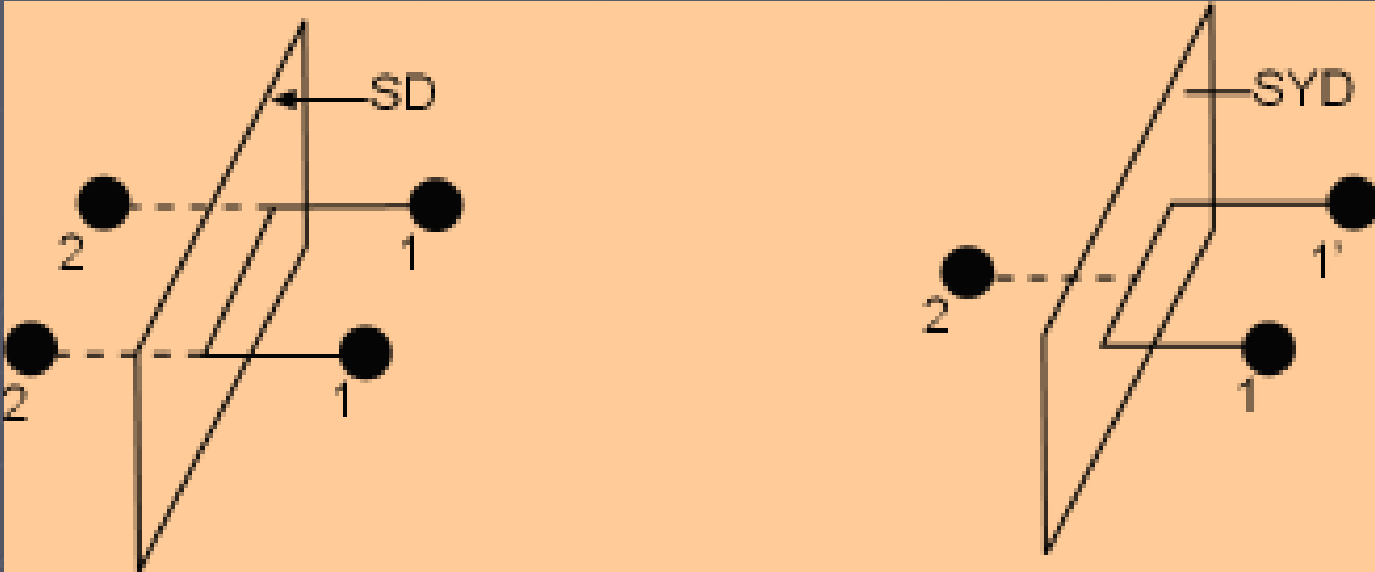
► 10.3.2. Birleşik Diskontinium Simetri İşlemleri

- **Burgulama:** Bu kapatma işlemi paralel sürme (translasyon) ve döndürme ile yapılan kapatma işlemidir. Bu işlemi gerçekleştiren simetri unsuruna **burgulama/helezoni eksen** denir. Burgulama ekseninde kapatma durumuna 360° döndürme ve aynı zamanda atomun (noktanın) belli bir mesafede (translasyon mesafesinde = x) sürülmesiyle ulaşılabilir. Bu mesafeye **burgulama komponenti** denir.
- Sol burgulama işleminde döndürme işlemi saat yelkovanı yönünde, sağ burgulama ekseninde ise bunun aksi yönde yapılır. Döndürme açısının ($360^\circ/n$) büyüklüğüne göre; iki, üç, dört ve altı dönümlü burgulama eksenleri mevcuttur.

Şekil 121. a) Dört dönümlü sol burgulama eksen, b) Dört dönümlü sağ burgulama eksen.



- **Paralelsürme-Yansıtma** : Bu tip kapatma işleminde yansıtma ve paralelsürme işlemleri birlikte yapılır. Burada söz konusu nokta bir simetri düzlemine göre yansıtılır ve aynı zamanda translasyon yönünde belirli bir mesafede paralel sürülür.



Şekil 122. a) Yansıtma düzlemi, b) Sürme-yansıtma düzlemi.

► 10.4. Uzaygrupları

- Kontinium simetri unsurlarının kombinasyonu ile 32 tane kristal sınıfı (simetri sınıfı veya noktagrubu), tüm kafes simetri unsurlarının mümkün kombinasyonu ile de 230 **uzaygrubu** elde edilir.
- Her kristal sınıfı belli miktarda uzaygrubuna sahiptir. Tüm uzaygrupları muhtelif sayılarda (1,.....,28) 32 kristal sınıfına taksim edilir. Her bir uzaygrubuna ayrı bir numara verilir. Bu numaralar kristal sınıfının SCHÖNFLIESS simgelerinin üzerine yazılır. Örneğin kübik-holoedri kristal sınıfı muhtelif simetrik 10 uzaygrubu içerir ve bunlar Oh1, Oh2, Oh3, Oh4,, Oh10 simgeleri ile ifade edilir.
- BRAVAIS-kafesleri söz konusu kristal sisteminin holoeder sınıfına aittir. Basit küp kafesin simgesi Oh1, kübik iç merkezli kafesin simgesi Oh9 ve kübik yüzey merkezli kafesin simgesi ise Oh5 dir.
- Uzaygruplarının saptanabilmesi için, tüm simetri unsurlarının durumu ve dağılımlarının bilinmesi gerekir. Bu amaçla yalnız birim hücrenin incelenmesi yeterlidir. Zira bütün diğer noktalar bu birim hücredeki noktaların periyodik tekrarlarıdır. O halde kristal kafesi, kafes sabiteleri (a_0, b_0, c_0 ve α, β, γ) ve uzaygrubu saptandığı takdirde tam olarak tanımlanabilir.
- Uzaygruplarının kristal sistemlerindeki sayısal dağılışı: Kübik: 36, Hekzagonal: 27, Trigonal: 25, Tetragonal: 68 , Ortorombik: 59, Monoklinal: 13, Triklinal: 2.

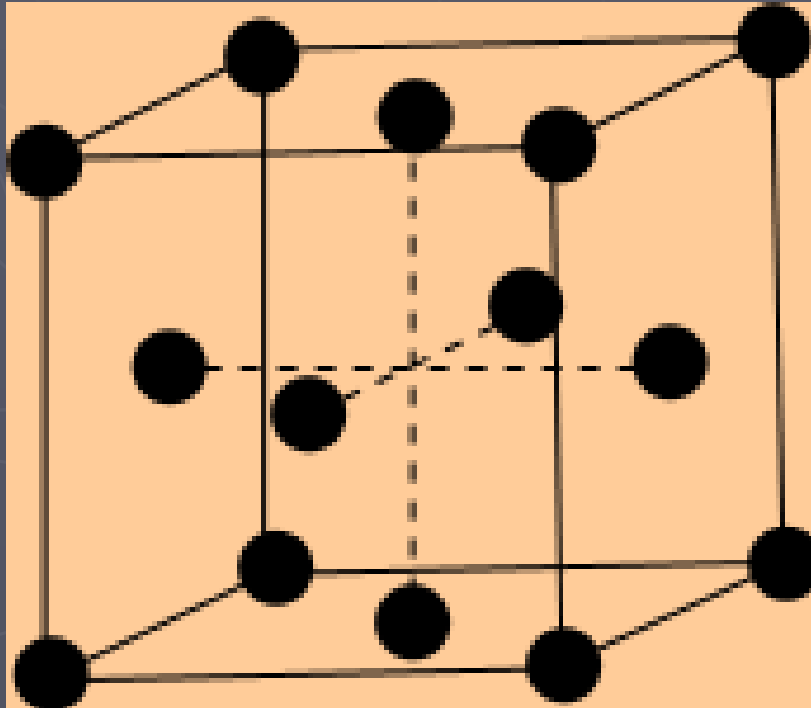
- ▶ **10.5. Kafes Tipleri**
- ▶ **1. Element Kafes Tipleri (A-Tipi Kafesler)**
 - A1-4 tipi kafesler
- ▶ **2. A1B1 Birleşik Kafes Tipleri (B-Tipi Kafesler)**
 - B1-8 tipi kafesler
- ▶ **3. A1B2 ve A2B1 Birleşik Kafes Tipleri (C-Tipi Kafesler)**
 - C1-9 tipi kafesler
- ▶ **4. AmBn Birleşik Kafes Tipleri**
- ▶ **5. Üç Elementli Kafes Tipleri**
 - G1-5 tipi kafesler

► 10.5.1. Element Kafes Tipleri (A-Tipi Kafesler)

Elementlerin kristal kafeslerine kısa olarak **element-kafes** veya **A-tipi kafes** denir. Bunlardan en önemlileri şunlardır:

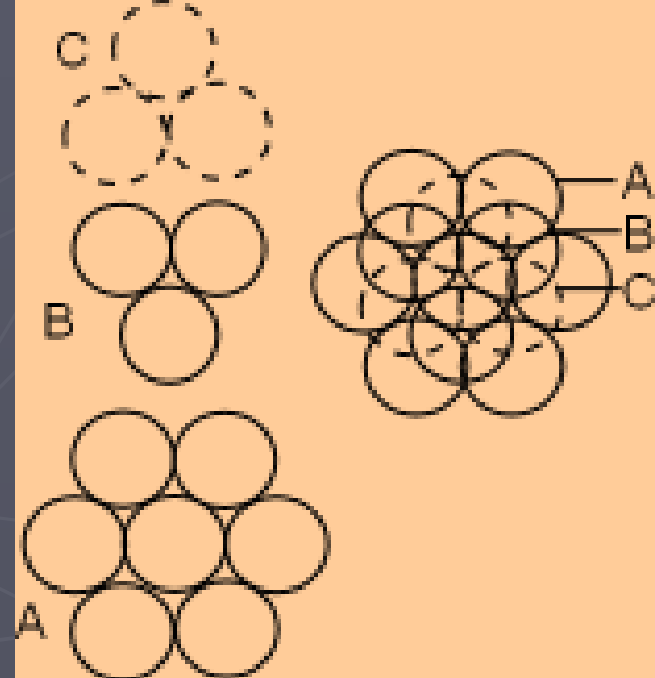
► 10.5.1.1 Bakır-Tipi Kafes (Al-Tipi Kafes)

Atomlar yüzey merkezli bir küp oluşturur. Birim hücredeki atom sayısı (Z) 4 olup, bunlardan $6 \cdot 1/2 = 3$ tanesi yüzeylerin ortasında, $8 \cdot 1/8 = 1$ tanesi de köşelerinde bulunur. Koordinatları (000) , $(1/2 \ 0 \ 1/2)$, $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ ve $(1/2 \ 1/2 \ 0)$.



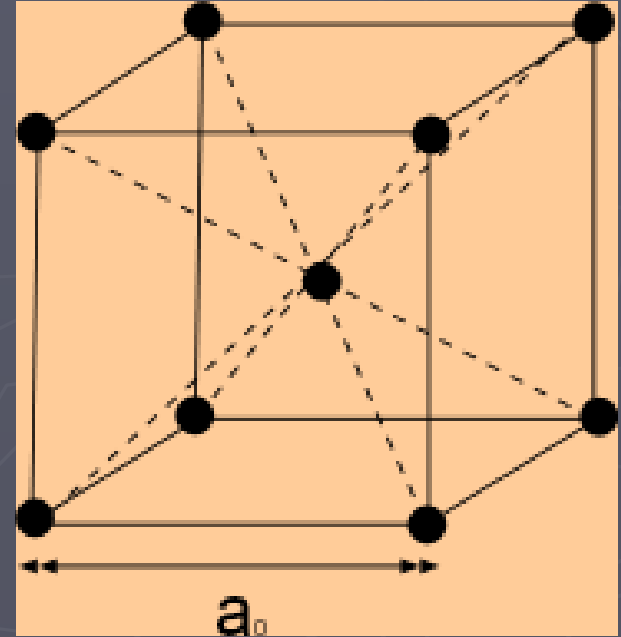
- Atomların küpün köşelerinde veya yüzeylerinin ortalarında yer alması ile meydana gelen dizilime **kesif kübik dizilim** denir. Bir A3 eksenine dik atom düzlemleri halinde göstermek mümkündür. Her atom düzleminde atomlar birbirine teğet olarak altıgen simetriye sahip bir şekilde dizilmişlerdir (Şekil 124). Her atomun etrafında altı tane boşluk vardır. A atom düzleminde 1, 3, 5 boşluklarına atomlar yerleştirildiğinde, ikinci bir atom düzlemi (B atom düzlemi) meydana getirir. Bu ikinci atom düzleminin üzerine yeni bir üçüncü atom düzlemi (C atom düzlemi) yerleştirirken iki olasılık vardır. Üçüncü C atom düzlemini oluşturan atomlar, 2, 4, 6 boşluklarına tekabül eden yerlere koyulursa, kesif kübik dizilim elde edilir.

Şekil 124. A, B ve C atom düzlemleri ve bunların üst üste yığılması.



► 10.5.1.2. Demir-Tipi Kafes (A2-Tipi Kafes)

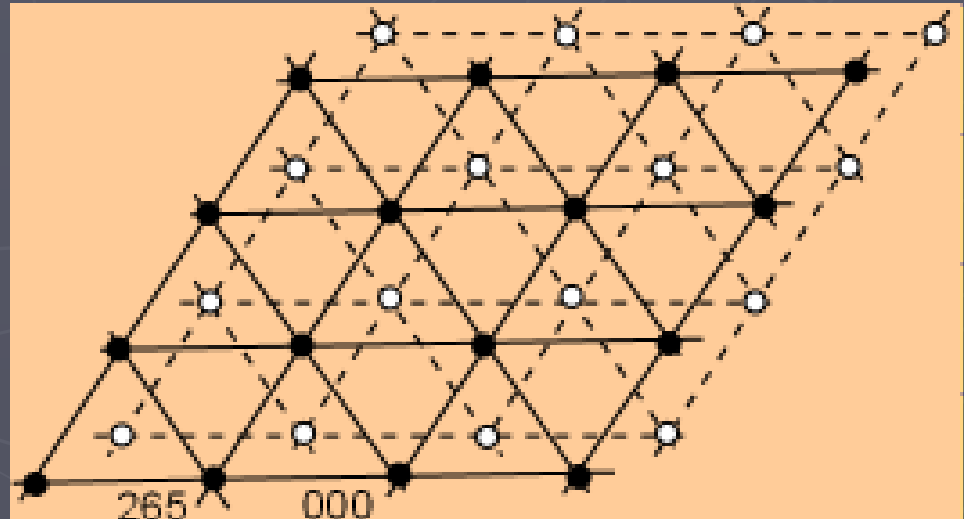
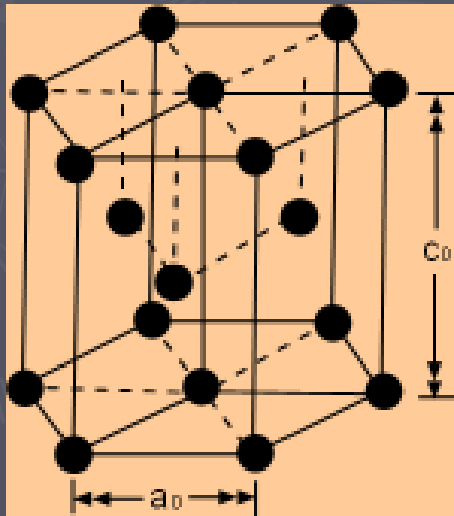
Atomlar iç merkezli bir küp kafes oluşturur (Şekil 125). Birim hücrede pozisyonları (000) ve $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ olan iki atom bulunur. Kafeste koordinasyon sayısı 8 dir. Yani her atom eşit mesafede 8 atom tarafından sarılmıştır, bir başka ifade ile 8 komşu atoma sahiptir.



► 10.5.1.3. Çinko-Tipi Kafes (A3-Tipi Kafes)

İki tane basit hekzagonal kafes Şekil 126a da görüldüğü biçimde birbirinin içine girmiştir. Kafeste iki tane atom mevcut olup, bunlar rombus prizmanın (000) ve $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ koordinatlı yerlerinde bulunur.

Kesif kübik dizilimde belirtilen C atom düzlemindeki atomların, birinci A atom düzlemindeki atomların pozisyonunda dizildiklerini düşünelim. Yeni atomlar burada ikinci ihtimale göre dizilmişlerdir. İşte bu suretle meydana gelen kafes Zn-tipi kafestir. Bu tip atom dizilimine **kesif hekzagonal dizilim** denir. Burada kesif kübik dizilimden farklı olarak ABAB... şeklinde iki tip atom düzlemi mevcuttur.

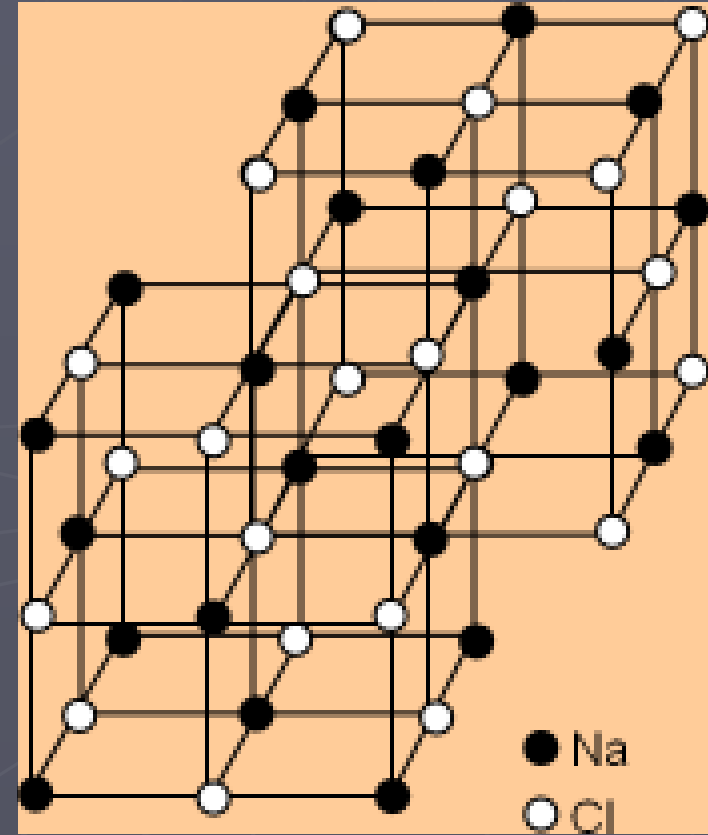


► 10.5.2. A1B1 Birleşik Kafes Tipleri (B-Tipi Kafesler)

Bu tip kafeslerde anyon ve katyon oranları birbirine eşittir, A ve B atomları birbirlerini aynı şekilde çevrelerler.

► 10.5.2.1. NaCl-Tipi Kafes (B1-Tipi Kafes)

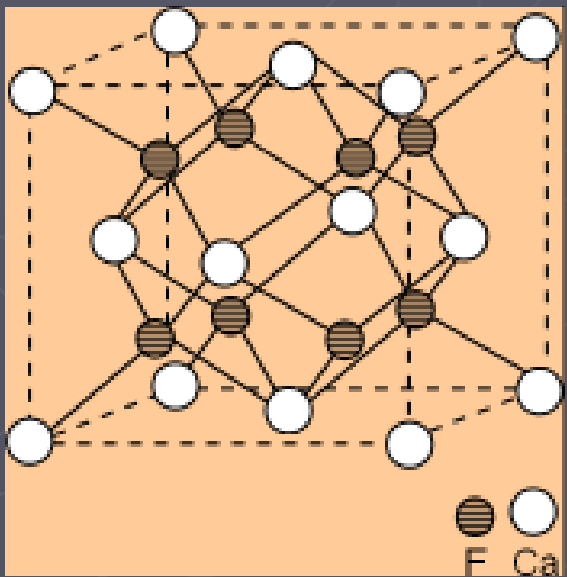
Bu tip kafeste A ve B iyonlarının, yani Na^+ ve Cl^- iyonlarının her ikisi de ayrı ayrı yüzey merkezli küp kafes oluşturur. Bu iki kafes kenar doğrultuları boyunca yarı kenar uzunluğu ($a_0/2$) kadar birbirinin içine girmiş durumdadır (Şekil 127). Kafeste her Na 6 tane Cl tarafından, keza Cl 6 tane Na tarafından çevrilmiş olup, dolayısıyla koordinasyon sayısı 6 dır. Birim hücredeki molekül sayısı ise 4 dür.



► 10.5.3. A1B2 ve A2B1 Birleşik Kafes Tipleri (C-Tipi)

► 10.5.3.1. Florit Tipi Kafes (CI Tipi Kafes)

Bu tip kafeste yüzey merkezli bir küp kafesi içine (A-kafesi içine) iki tane yüzey merkezli küp kafesi (B-kafesi) sürülmüştür (Şekil 128). B-kafeslerinden biri A-kafesinin $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$; diğeri yine A-kafesinin $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ koordinatlı noktası ile çakışmaktadır. A ve B kafeslerinin atom yerleri: A-Kafesinde, (000) , $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. B-Kafesinde, $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$. Her B-atomu tetraedrik olarak 4 tane A-atomu ile çevrilmiştir. A-kafesinin her $\frac{1}{8}$ küpü B-atomlarıyla iç merkezlenmiştir. Bu tip kafeste bazis sayısı 4 dür.



► 10.5.4. AmBn Bileşiklerinin Kafes Tipleri

► 10.5.4.1 Korund-Tipi Kafes

6 tane Al_2O_3 ihtiva eden küçük bir hekzagonal hücre ile 2 tane Al_2O_3 ihtiva eden küçük bir trigonal hücreden oluşmuştur. Korund tipi kafes aynı zamanda trigonal deforme olmuş bir NaCl-tipi kafes olarak düşünülebilir. Burada Na ve Cl atomlarının yerini enantiyomorf olarak Al_2O_3 molekülleri almıştır (Şekil 129).

► 10.5.5. Üç Elementli Kafes Tipleri

► 10.5.5.1 Kalsit-Tipi Kafes (G1-Tipi Kafes)

Korund da olduğu gibi NaCl-tipi kafesten türemektedir. Burada küp şeklindeki birimhücre, köşelerden basılarak trigonal şekilde deforme edilmiştir. Hücrede ayrıca Na-atomlarının yerini Ca, Cl-atomlarının yerini CO₃ almaktadır. Oluşan psödo-kübik (küpten bozma veya yalancı küp) hücrenin pol-kenarlarındaki açı 103 olup, yüzeyleri merkezlidir. Karbon atomları düzlemsel olarak 3 oksijen, Ca atomları ise oktaedrik olarak 6 oksijen ile çevrilmiştir (Şekil 130).

