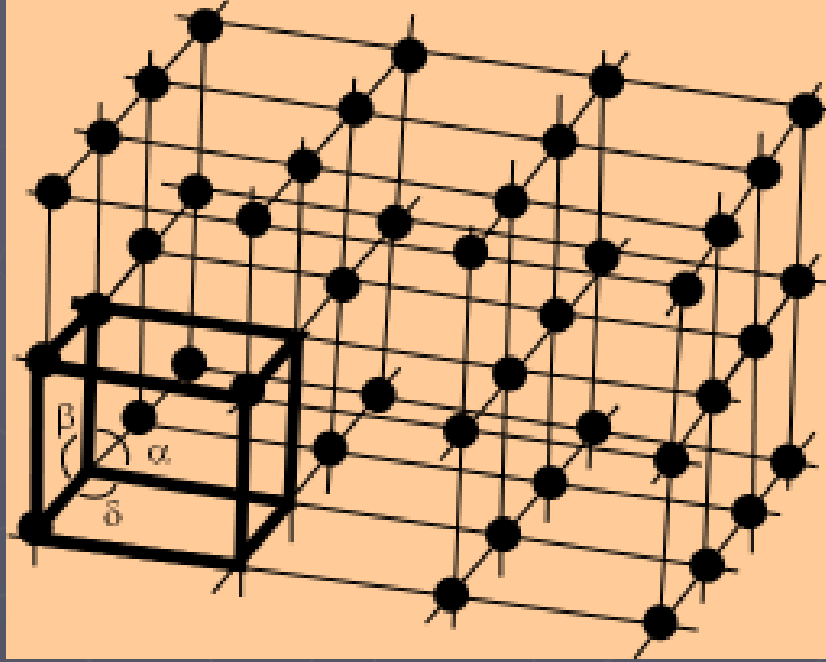


Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü  
Mineraloji-Petrografi Anabilim Dalı



**JEO 2001 GENEL MİNERALOJİ (202)**

Ders Notları

**Prof.Dr.Hüseyin YALÇIN**

# GİRİŞ

**Mineraloji** sözcüğü mineralis veya mineral (Latince yerkabuğundan çıkarılan madde) ve logos (eski Yunanca bilim) sözcüklerinden türetilmiştir. Mineraloji, minerallerin geometrik şekillerini, iç yapılarını, fiziksel-kimyasal özelliklerini ve bunlar arasındaki ilişkileri ve yasaları, ayrıca endüstriyel kullanımlarını ve uygulamalarını inceleyen bir bilim dalıdır. Mineraloji üç bölüme, bu bölüm de alt bölümlere ayrılmaktadır:

## 1.Kristalbilim

- a.Kristalgeometri (Kristalografi)
- b.Kristalkimya (Katı Kimyası)
- c.Kristalfizik (Katı Fiziği)

## 2.Mineralbilim

- a.Jeokimya
- b.Özel Mineraloji (Sistematik Mineraloji)
- c.Uygulamalı Mineraloji

## 3.Kayaçbilim

- a.Petrografi
- b.Petroloji

Mineraloji; jeoloji, matematik, kimya ve fizik ile doğrudan, coğrafya, biyoloji, fizikokimya, metalurji, ziraat, topografya, teknoloji, jeofizik, astrofizik, inşaat, zeminbilimi, tıp ve eczacılık ile yakından ilişkilidir.

# KRİSTALGEOMETRİ

## 1. MİNERAL, KRİSTAL VE AMORF

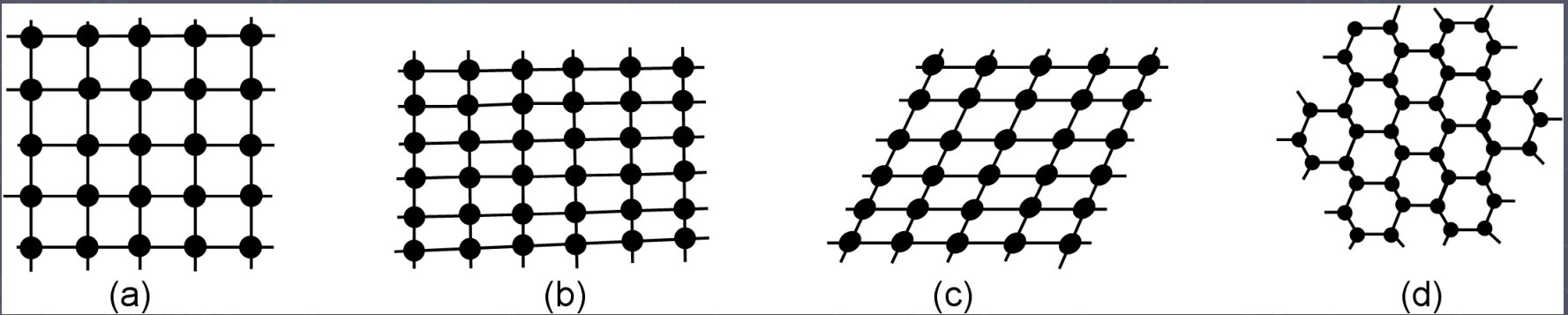
- ▶ Doğal olarak oluşan, katı, homojen, genellikle inorganik, oldukça düzenli atom dizilimine ve belirli bir kimyasal bileşime sahip olan maddelere **mineral** denir.
- ▶ Homojen nitelikteki katı maddeler **amorft** ve **kristalin** olmak üzere iki gruba ayrılırlar.
- ▶ Doğal olarak oluşmuş amorf katılara dar anlamda **mineraloyid** adı verilmektedir.
- ▶ **Amorft (camsı) veya izotrop** maddelerde gaz ve sıvılarda olduğu gibi, kimyasal yapıtaşlarının (atom, iyon ve molekül) dizilişinde bir düzensizlik bulunmaktadır.
- ▶ İkinci grubu oluşturan **kristalin veya anizotrop maddeler**, amorf maddelerden farklı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından yönlere göre bağımlılık gösterirler. **Kristaller**, yapıtaşları üç boyutlu düzenli bir geometrik dizilim gösteren homojen bileşimdeki katı maddelerdir.

# 1.1. Kristallerde Kafes Yapısı

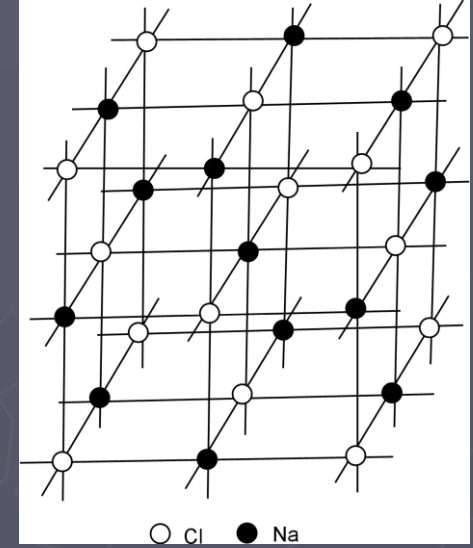
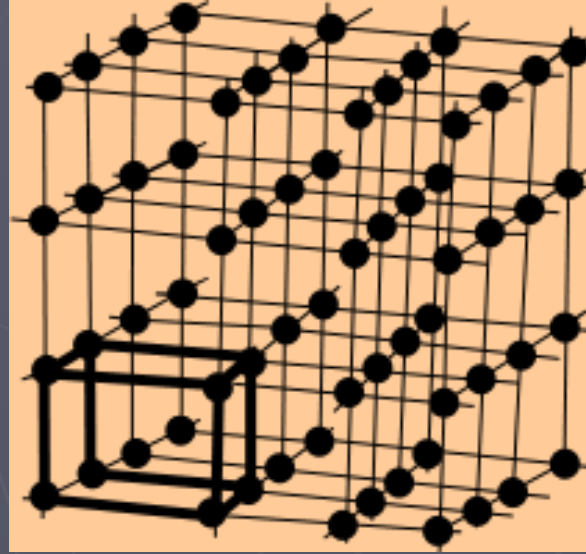
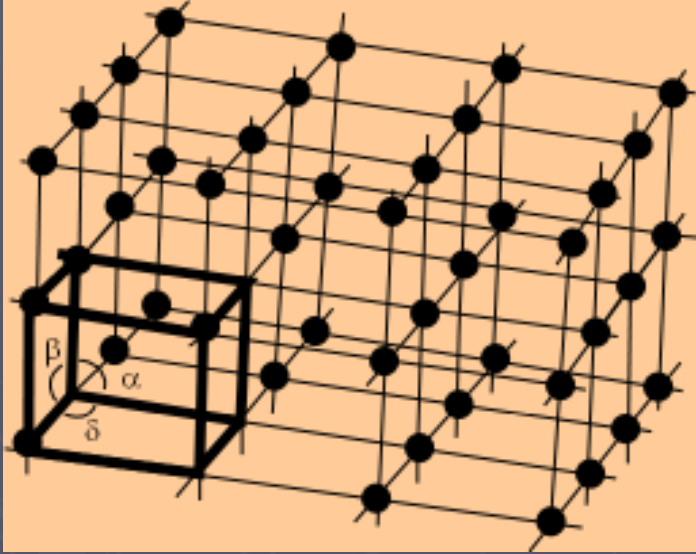
- Kristallerdeki kimyasal unsurların düzenli sıralanışı üç boyutlu **hacim kafes (nokta kafes)** ilkesine uymaktadır. Eşdeğer yapıtaşlarının veya noktaların bir yönde eşit aralıklarla dizilmesi sonucu bir **noktalar dizisi** meydana gelir (Şekil 1).



- Eşdeğer noktaların iki boyutta periyodik olarak sonsuza kadar tekrarlanması ile **yüzeysel ağ** oluşur. Yüzeysel ağın en küçük birimine **birim ağ** denir. Bunlar büyüklük ve şekillerine göre iki yönde sonsuza kadar paralel kayma (translasyon) ile yüzeysel kafesi oluşturur (Şekil 2).



- Yüzeysel ağlardaki eşdeğer noktalar bir üçüncü yönde de periyodik olarak tekrarlanırsa, üç boyutlu bir kafes olan **hacimsel kafes** elde edilmiş olur. Hacimsel kafesin en küçük birimine **birim hücre** denir.

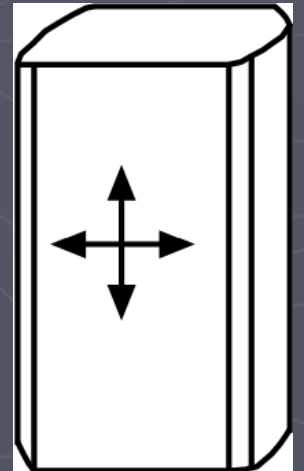
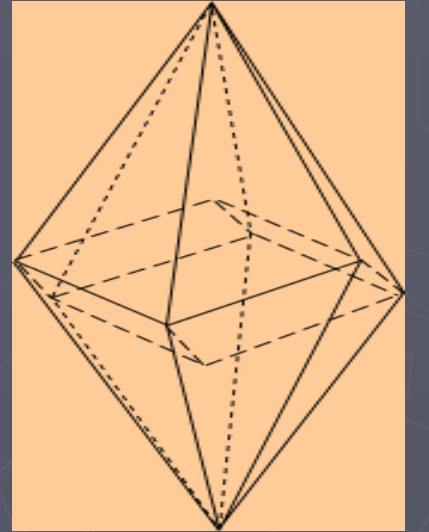
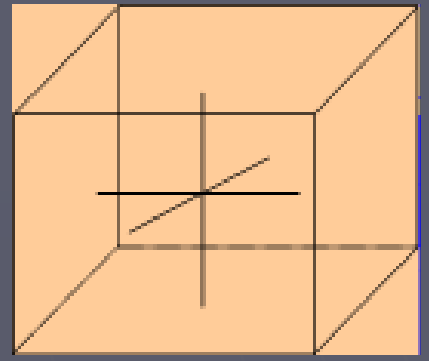


## 1.2. Kristallerde Anizotropi

- Katı, ısı iletkenliği, optik, renk ve morfolojik anizotropidir.
- Ayrıca, darbe figürleri, kimyasal reaktiflerle çözünme ve aşınma, manyetik anizotropisi

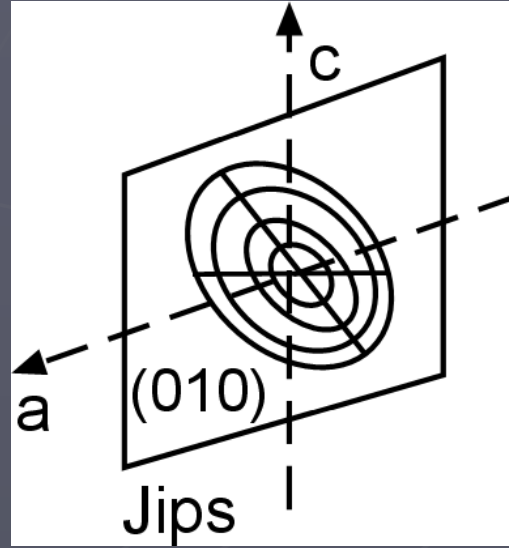
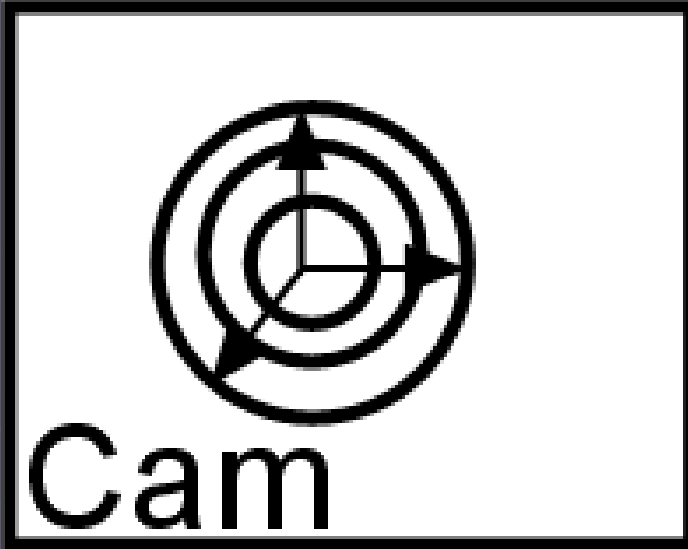
# Katı Anizotropi

- **Sağlamlık Anizotropisi**
- Büyük bir kayatuzu, galenit veya kalsit kristali çekiçle parçalanacak olursa, meydana gelen parçaların gelişigüzel olmadığı, düzgün yüzeylerden oluştuğu görülür (Şekil 5).
- **Sertlik Anizotropisi**
- Kristallerde rastlanan katı anizotropi kendini sertlikle de gösterir. Örneğin disten kristali c-ekseni yönünde çakı ile çizilebilmesine rağmen, buna dik yönde çakı ile çizilemez. Çünkü bu mineralin uzun eksen yönünde sertliği 4-4.5, diğer yönde ise 6-7 arasındadır (Şekil 6).



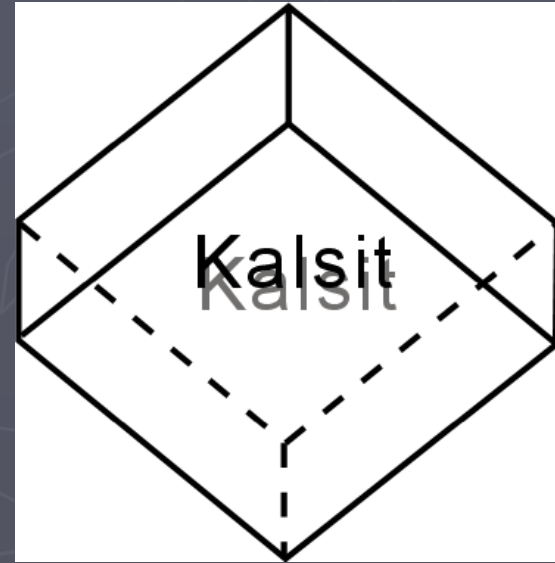
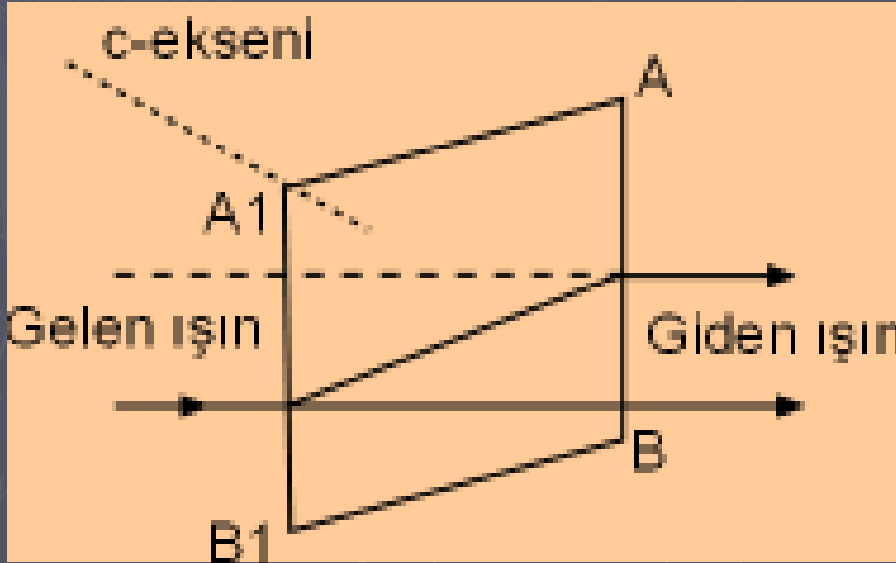
► Isı İletkenliği Anizotropisi

► Bu anizotropi türünün de kristallerin ısı iletme yetenekleri yönlerine bağlı olarak değişmektedir.



## ► Optik Anizotropi

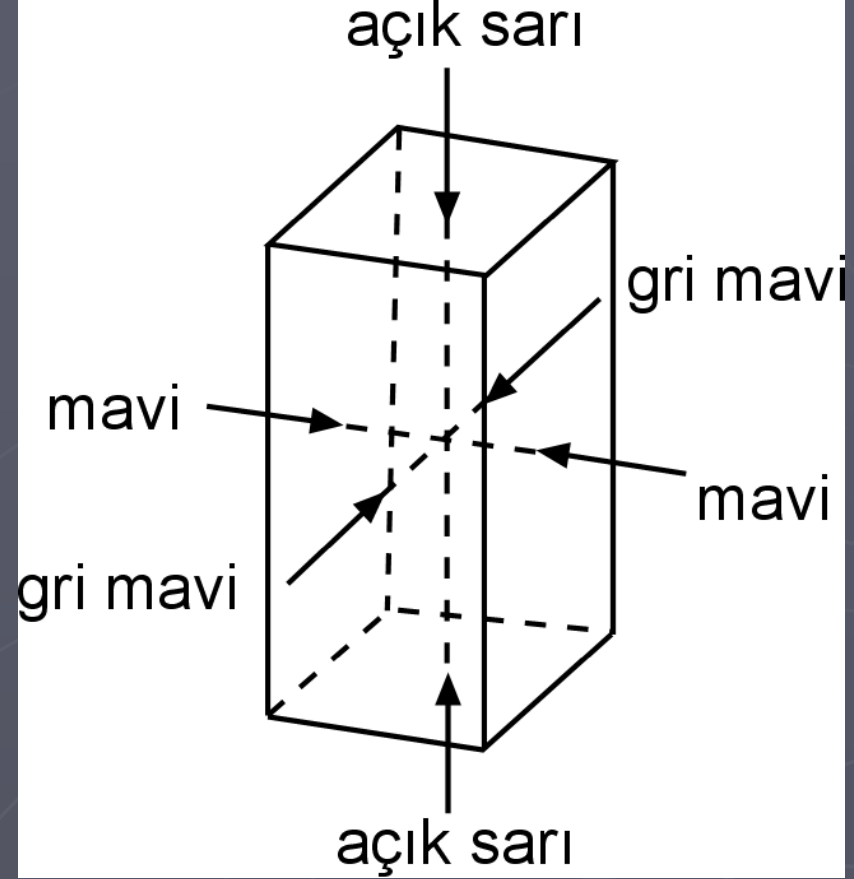
- Birçok kristal optik özellikleri bakımından da anizotropi gösterirler. Örneğin kalsit kristaline giren bir ışık çift kırılma sonucu iki ışın unsuruna ayrılır (Şekil 8a). Bunların yayılma yüzeyleri birbirine dik olup, yayılma hızları birbirinden oldukça farklıdır ( $n_e=1.485$ ,  $n_o=1.6584$ ).
- Şeffaf bir kalsit kristalinin romboeder dilinim yüzeyine dik yönde bakılacak olursa, kristalin altındaki bir obje çift görünür (Şekil 8b).





## ► Renk Anizotropisi

► Bu anizotropi türüne göre kristaller, farklı yönlerde farklı renklerde görünürler. Şekil 9 da görüldüğü gibi, kordiyerit kristali muhtelif yönlerde muhtelif renklerde görünür. Örneğin kristale yukarıdan (c-ekseni) bakıldığında açık sarı, önden (a-ekseni) bakıldığında gri mavi, yandan (b-ekseni) bakıldığında ise mavi renklerde görünür. Bu olay kordiyerit kristalinin ışığı farklı yönlerde farklı miktarlarda absorbe etmesinden ileri gelmektedir.

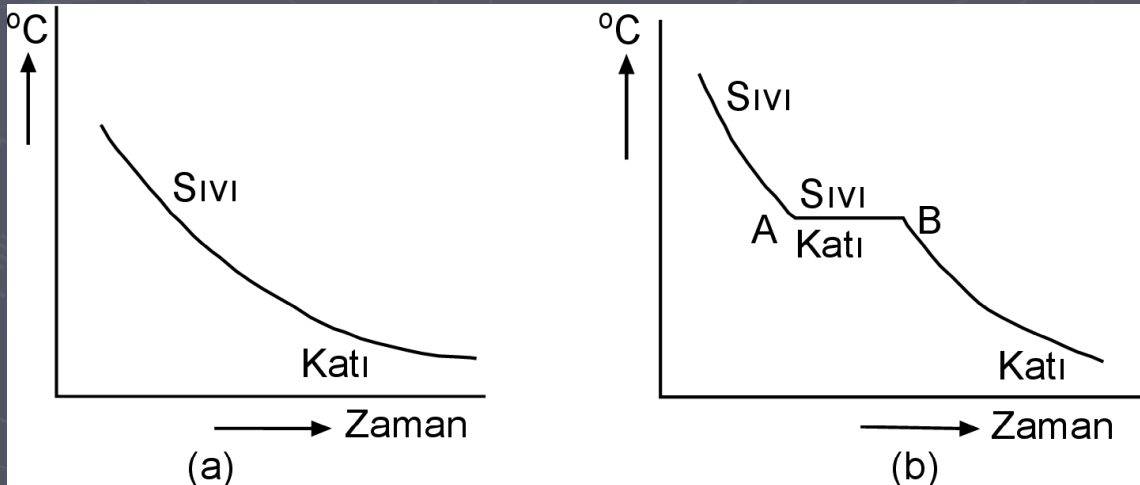


## ► **Morfolojik Anizotropi**

- **Kristaller yeterli hacim buldukları veya ortamda herhangi bir engel olmadığı takdirde düzgün yüzeyler ve doğru kenarlardan oluşmuş düzgün şekillerde meydana gelirler. Yeterli serbest hacim bulamazlarsa veya ortamda serbest büyümelerine engel olacak bir etken mevcut ise, dış görünüşleri bakımından düzgün yüzeylere sahip olmazlar. Hatta bazen tamamen şekilsiz oluşumlar halinde karşımıza çıkarlar. Fakat bunların iç yapıları, hacim kafes karakterleri yine anizotropi özelliğine sahiptir.**

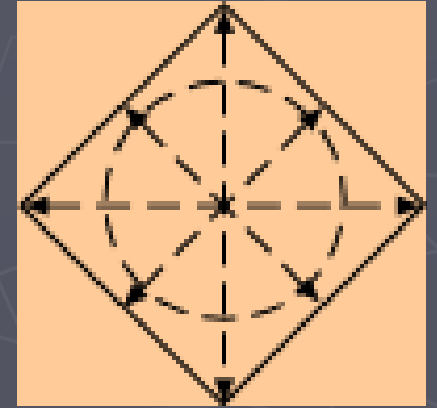
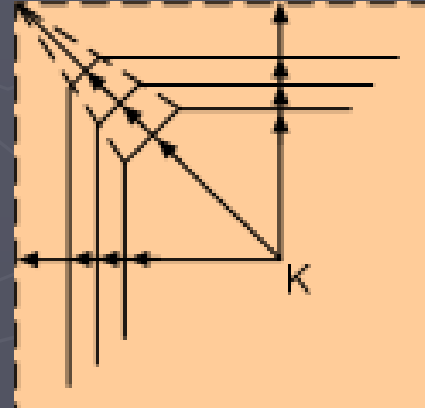
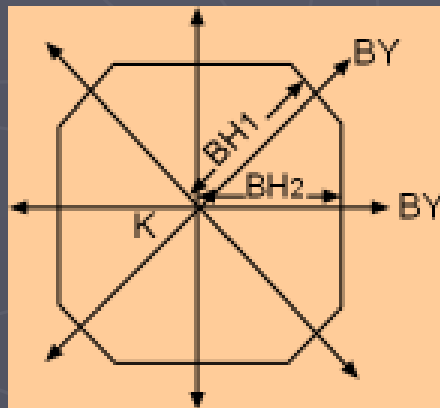
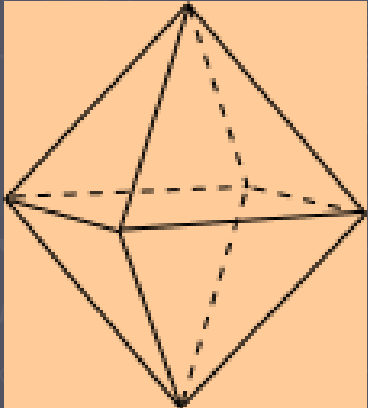
# 1.3. Kristalleşme

- Kristalleşme çözeltilerden buharlaşma, çözeltinin soğutulması, çözeltilerden çözücü madde miktarının azaltılması ve çözeltilere madde eklenmesi ile meydana gelmektedir.
- Soğuma hızına göre birbirinden çok farklı atom yapı düzeni gösteren iki madde meydana gelmektedir. Eriyik hızlı soğutulduğunda bir viskozite artması görülür, karışık bir yapıya sahip olur ve sonunda elde edilen cam viskozitesi çok yüksek bir sıvı olarak kabul edilebilir. Camın oluşumu esnasında sıcaklık/zaman ilişkisi (Şekil 10a), kristal oluşumundaki sıcaklık/zaman ilişkisinden farklı bir durum gösterir (Şekil 10b). Sıcaklık kristalleşmenin başladığı (A) noktasından son bulunduğu (B) noktasına kadar sabit kalmaktadır. (B) noktasında sıvı tükenmiştir ve meydana gelen kristalin sıcaklığı düşmeye başlamıştır. (A) noktasının üzerinde ise madde yalnız sıvı halde bulunmaktadır. Bu olayda ısı düşerken sıvının bazı nokatalarında birden bire küçük kristal tanecikleri meydana gelmeye başlar. Bunlara **Tohumcuk veya kristal çekirdeği** ismi verilir.

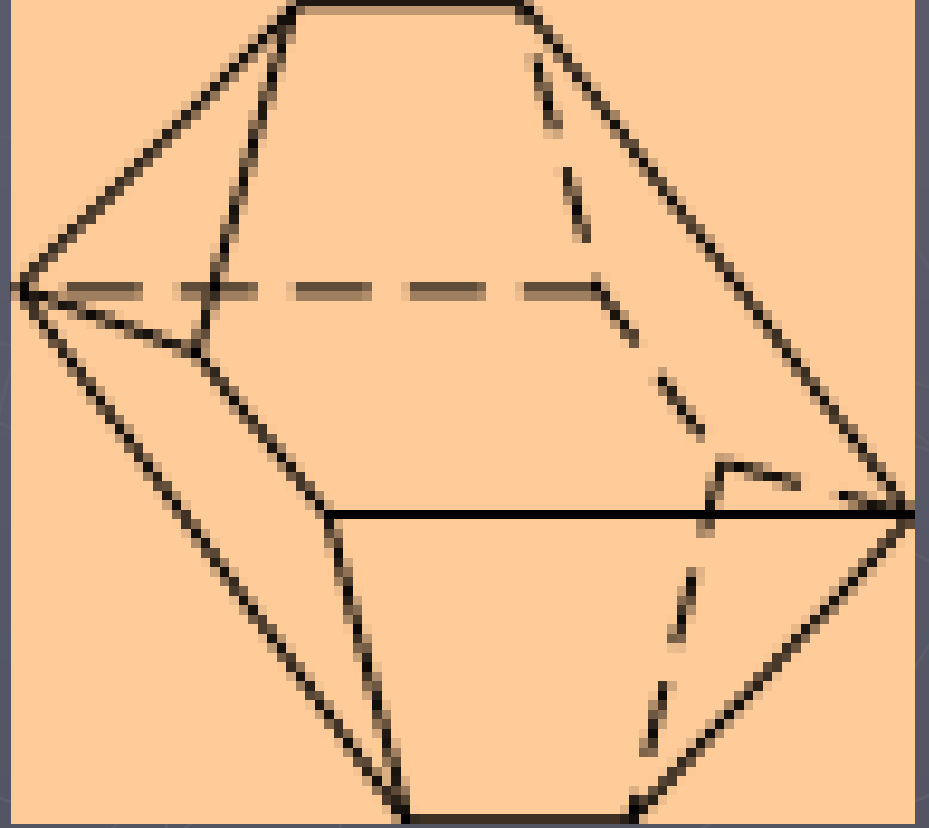


## 1.4. Kristal Oluşumu ve Büyümesi

- ▶ Kristallerin oluşumunda iki ayrı evre vardır. Bunlardan birincisi "**kristalin doğuşu**", ikincisi ise "**kristalin büyümesi**" dir.
- ▶ Şap çözeltisinden kristalleşme izlenecek olursa, Şekil 11'de görüldüğü gibi oktaeder (sekiz yüzeyle) şeklinde küçük kristallerin oluştuğu görülür.
- ▶ Büyüme yönleri tohumcuk merkezinden kristal yüzeylerine dik düşürülen normallerdir (Şekil 12).
- ▶ Kristallerde büyüme hızı yüzey yönlerinde en küçük, köşe yönlerinde ise en büyüktür (Şekil 13).
- ▶ . Keza küp şeklindeki şap kristali şap çözeltisine daldırıldığında koşullar normal olduğu takdirde tekrar oktaeder şeklinde büyümeye devam eder (Şekil 14).

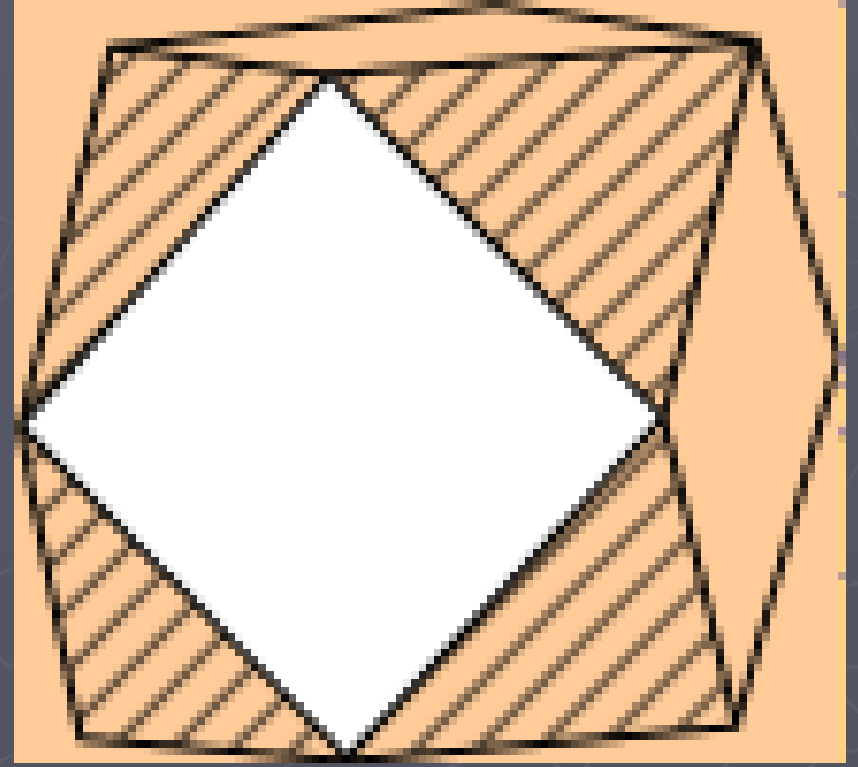
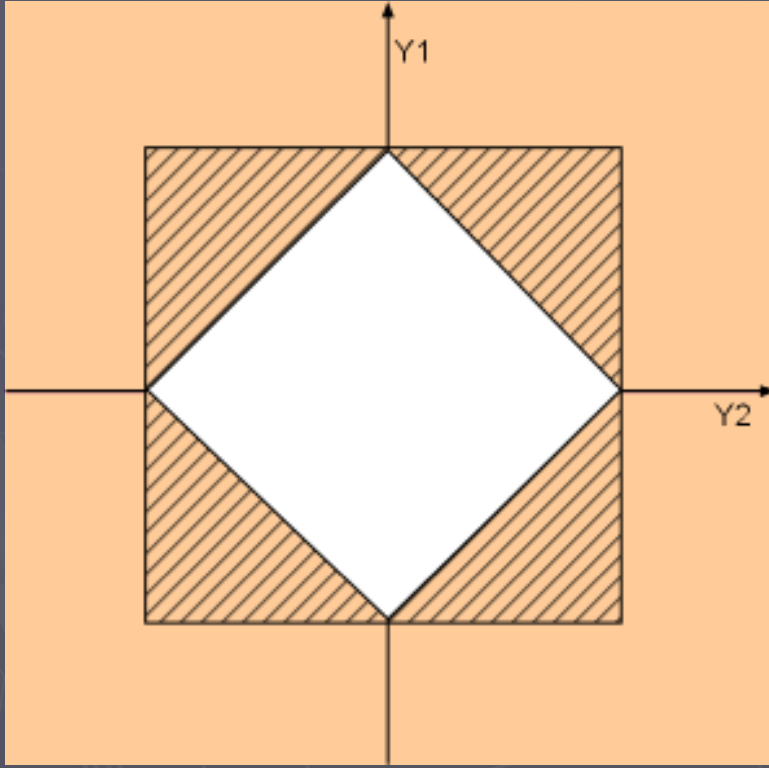


- Kristalin ideal büyümesi için ortam koşulları normal değilse, bir veya bir kısmı noksan ise kristal yüzeyleri genellikle eşit büyüklükte oluşmaz. Bunun nedeni örneğin ortam koşullarından madde yığılmasının farklı olması olabilir. Bu takdirde, ideal kristalde olduğu gibi aynı durumda ve aynı sayıda yüzey meydana gelir, fakat bu yüzeylerin şekli ve büyüklüğü birbirinden farklıdır. Bu tip kristallere **çarpık kristaller** denir (Şekil 15).

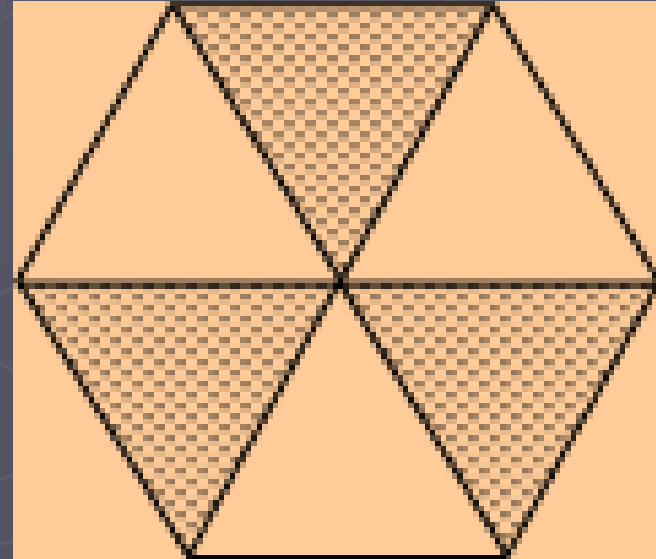
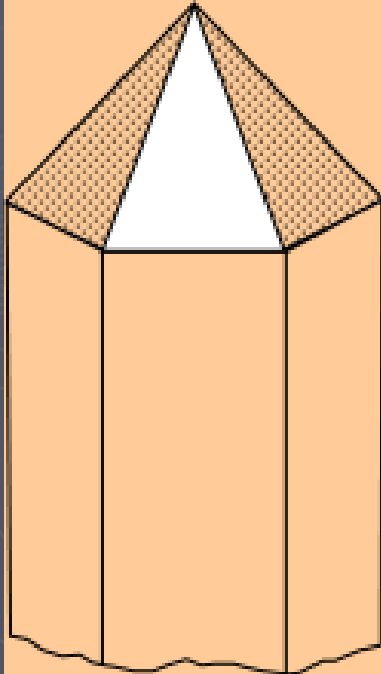


## 2. EŞDEĞERLİ YÜZEYLER

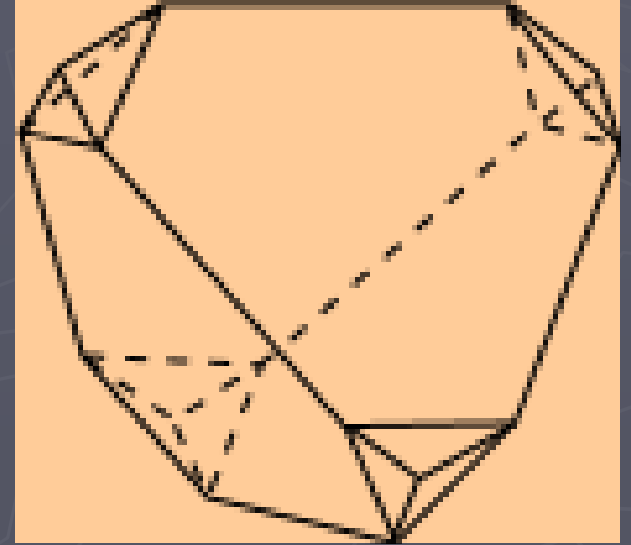
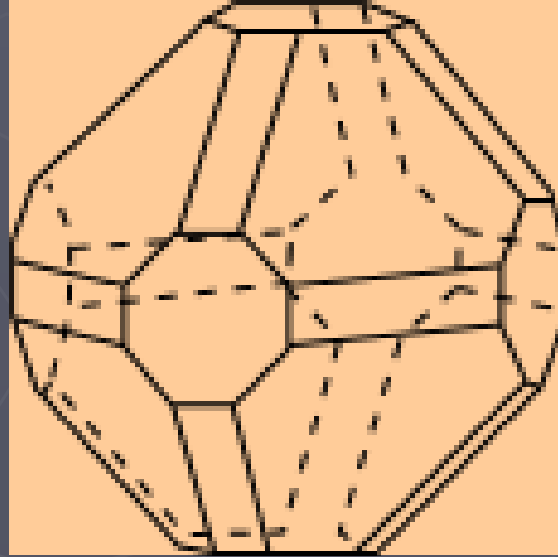
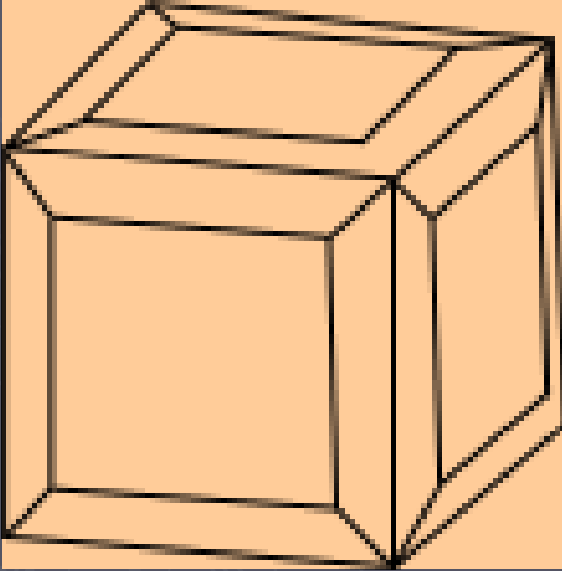
- Bir eksen etrafında döndürüldüğünde veya bir düzlemde yansıtıldığında birbirlerinin yerini alabilen, birbirlerini kapatabilen yüzeylere **eşdeğerli yüzey** denir.



- Bütün kristal yüzeyleri tek tip eşdeğerli yüzeylerden meydana gelmiş kristal şekillerine **basit kristal şekli** denir.
- **Birleşik kristal şekli (kombinasyon)** denildiğinde; eşdeğerli olmayan yüzeylerden meydana gelmiş bir kristal şekli anlaşılmaktadır.
- Herhangi bir birleşik kristal şeklinde yüzeyleri en büyük oluşmuş basit kristal şekline **kombinasyonun taşıyıcısı** ismi verilir.



- Bir kristalde bir kenarın veya köşenin yerini bir yüzey almış ise, sırasıyla **kenarı kesik** veya **köşesi kesik** ismi verilir.
- Herhangi bir kristalin köşelerinin yerini bir başka şeklin yüzeyleri almışsa, **köşeleri sivriltilmiş** denir.
- Kenarların yerini iki veya daha fazla yüzey almışsa, **kenarları keskinletilmiş** denir.

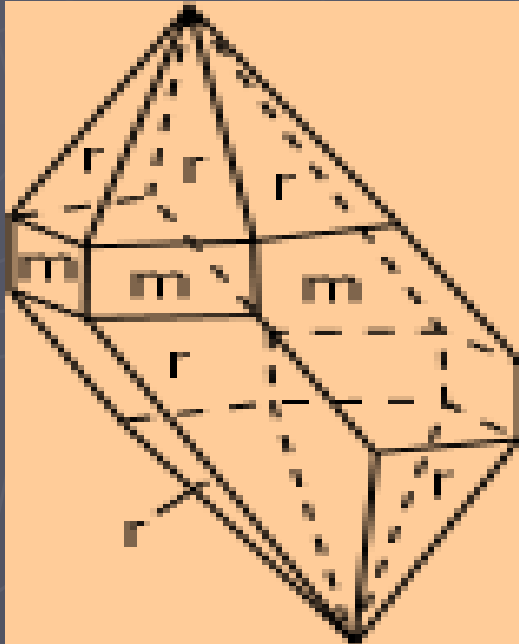
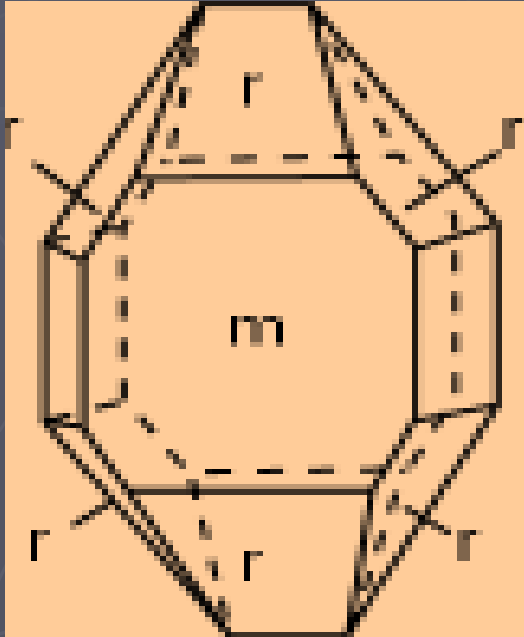
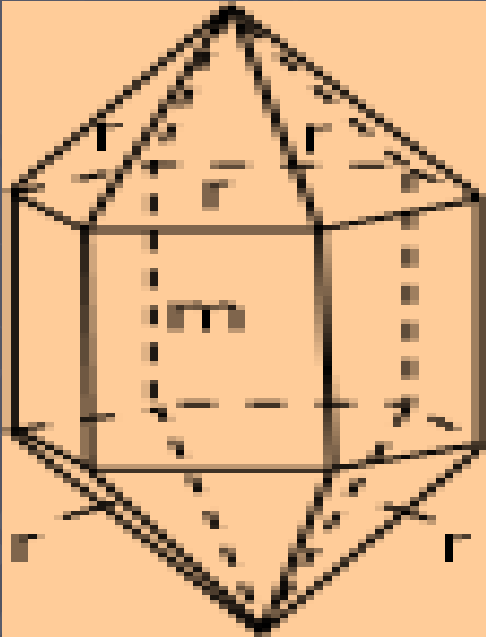




# 3. KRİSTAL AÇILARI

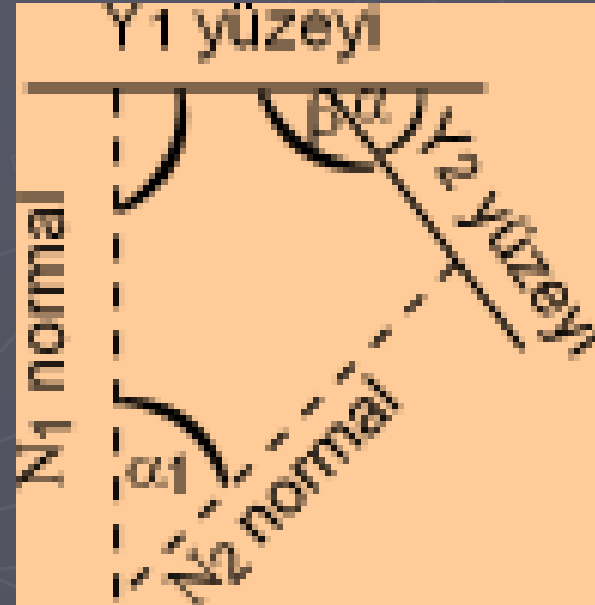
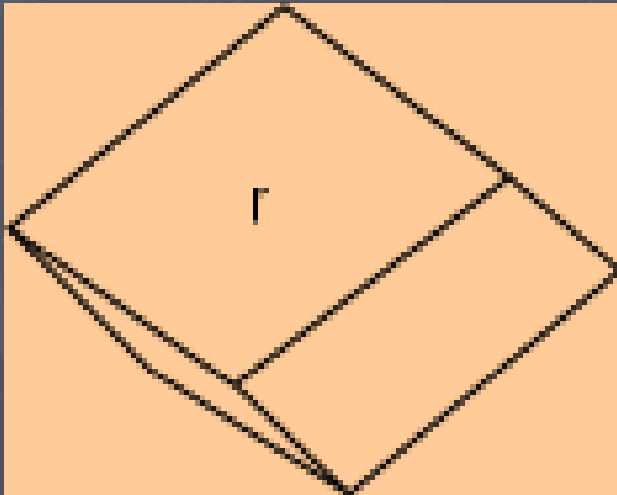
- ▶ **3.1. Kristal Yüzey Açısı ve Açı Sabitliği Yasası**
- ▶ İdeal büyümüş bir kristali yüzey, kenar ve köşeler sınırlar. Bunlara **kristal unsurları** ismi verilir. Yüzeyler genellikle düzgündür. İki kristal yüzeyinin kesiştiği yerde kenar, iki veya daha fazla kenarın kesiştiği yerde ise köşe oluşur. Kristal unsurları arasında, **Yüzey sayısı + Köşe sayısı = Kenar sayısı + 2** biçiminde bir ilişki bulunmaktadır.

► **Açı Sabitliği Yasası** 'na göre, aynı tip kristallerin eşdeğerli yüzeyleri arasındaki açılar (yüzey açıları) aynı basınç ve sıcaklık koşullarında, keza aynı kimyasal bileşimde daima sabittir. Kristallerin eşdeğerli yüzeyleri, kenarları ve köşeleri birbirinden farklı olabilir, yüzeylerde değişiklik meydana gelmiş veya köşesi kenar olarak oluşmuş olabilir, fakat eşdeğer yüzeyler arasındaki açılar daima birbirine eşittir.

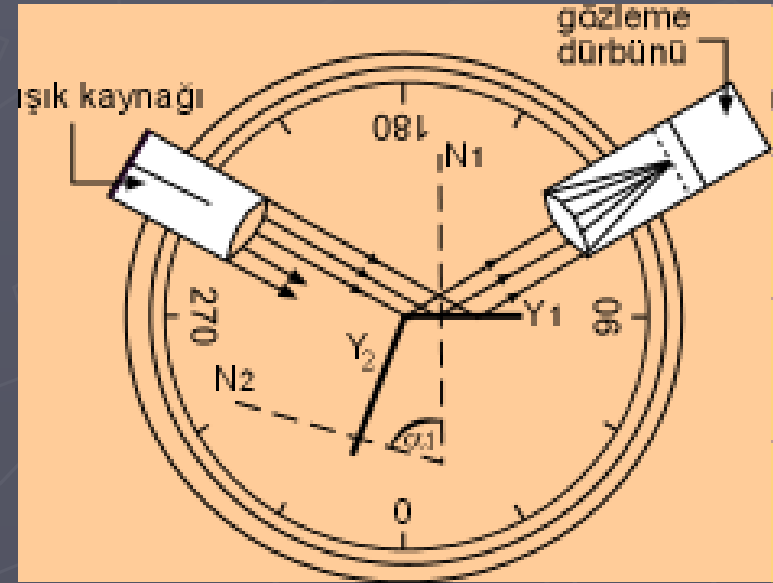
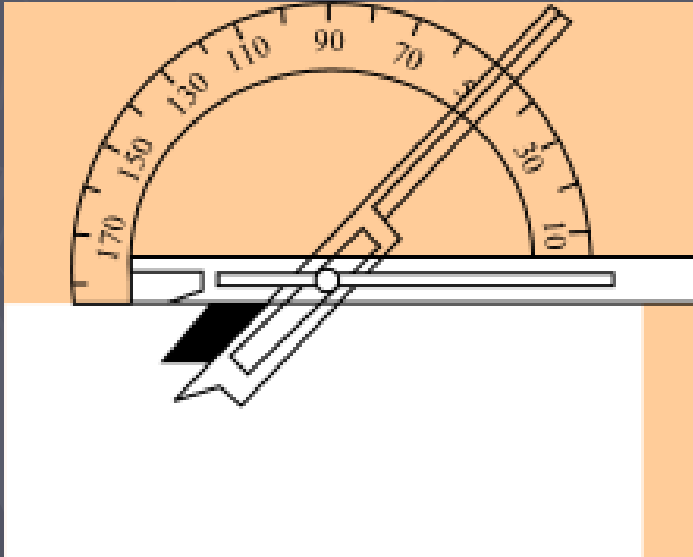


### ► 3.2. Kristal Açılarının Ölçülmesi

- İdeal şekilde oluşmuş kristallerde yüzeyler arasındaki açıların, kısaca yüzeylerin eğim açılarının sağlıklı biçimde ölçülmesi gonyometre ismi verilen açı ölçerler yardımıyla yapılır. Bir kristalin iki yüzeyinin kesiştiği doğrudaki, yani bir kenarındaki herhangi bir noktadan bu iki yüzeye çıkılan dikler (yüzey normalleri) arasındaki açığa kristal yüzey açıları ismi verilir. Şekil 25 de görülen alfa açısı dış yüzey açısı, beta açısı ise iç yüzey açısı veya kenarlar açısıdır. İç yüzey açısı dış yüzey açısının tümleridir. Normaller açısı ise kristal tohumcuk noktasından söz konusu yüzeylere indirilen dikler arasındaki açıdır ve dış yüzey açısına eşittir.

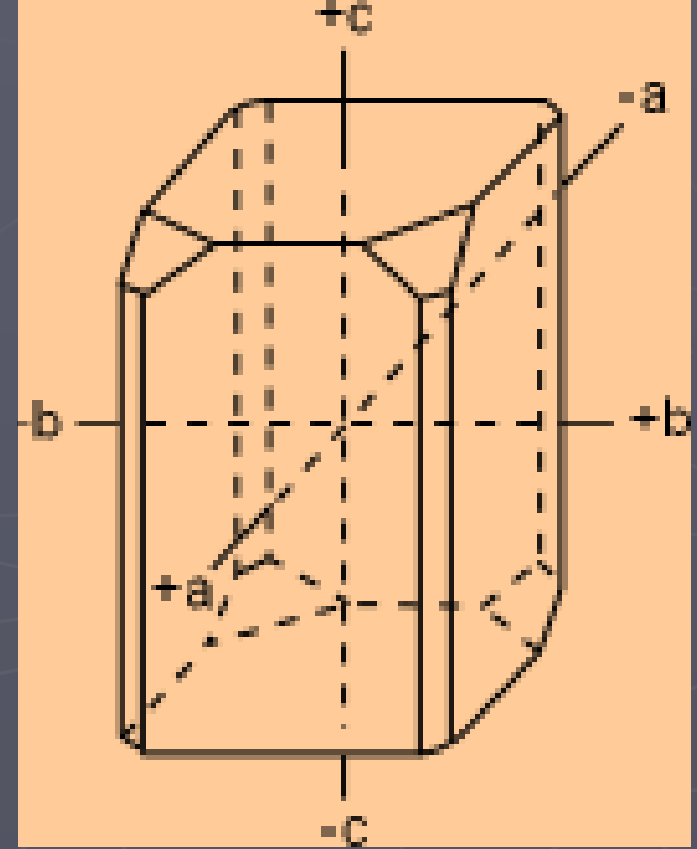


- Kristal açılarının ölçülmesinde kullanılan çeşitli tipte gonyometreler vardır. Basit ve kaba ölçmeler için en kullanışlı olanı **el gonyometresi (değme veya kontak gonyometresi)**
- Kristal yüzey açılarını daha hassas ölçmelerde 1890 yılında WOLLASTON tarafından bulunmuş **yansımali gonyometre** kullanılır.

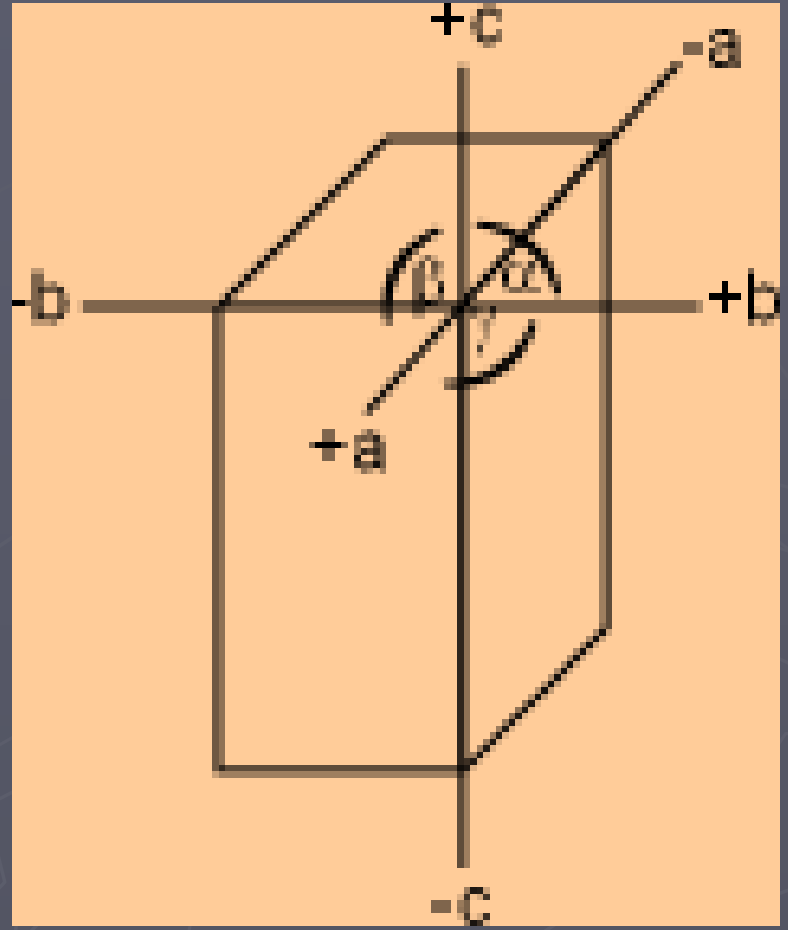


# 4. KRİSTALOGRAFİK EKSENLER VE KRİSTAL SİSTEMLERİ

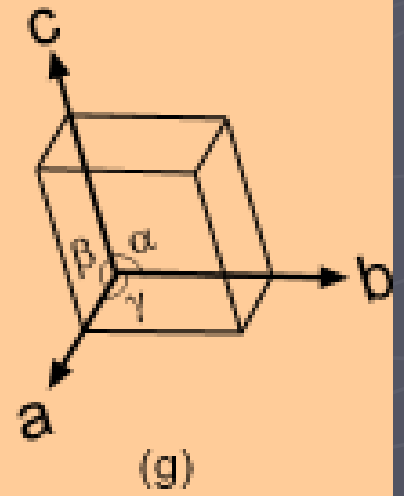
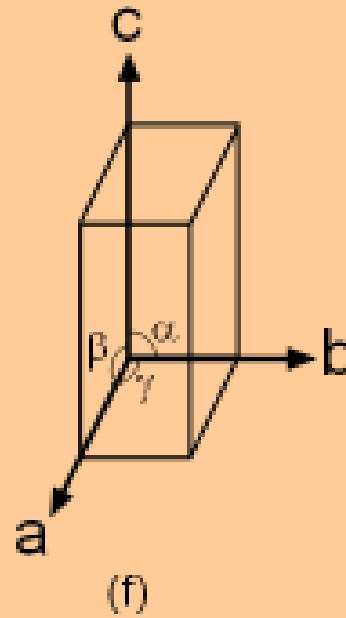
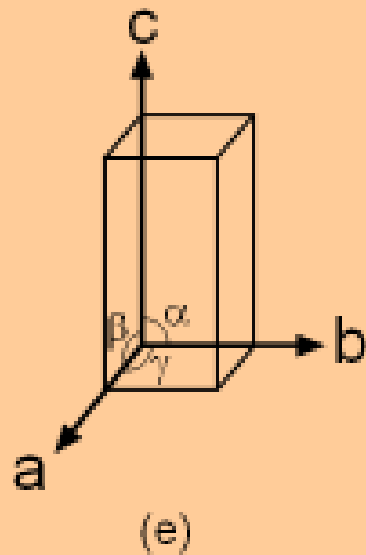
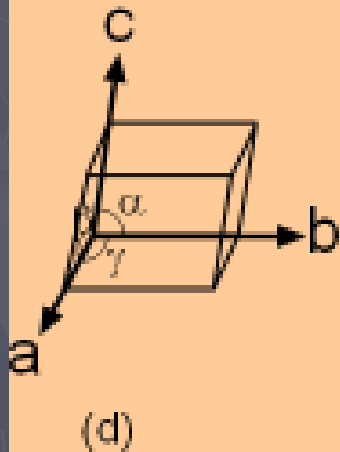
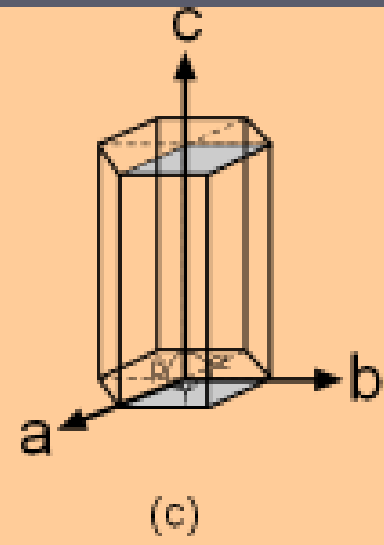
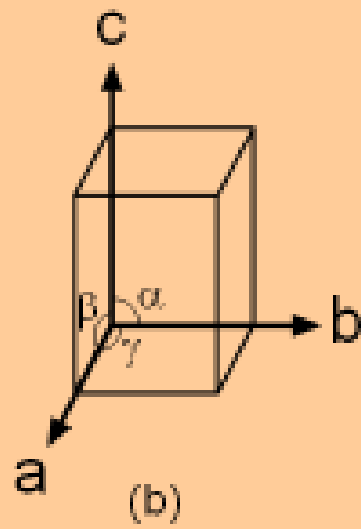
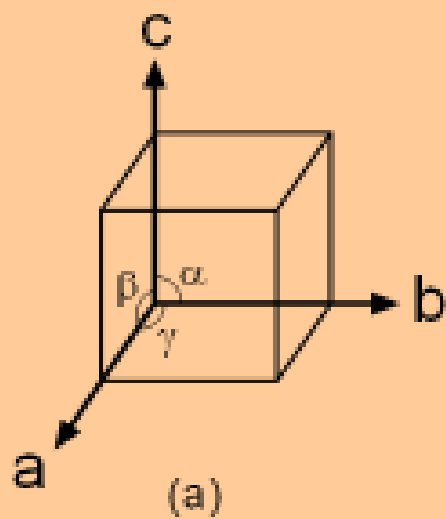
- Kristal içindeki bir noktada kesiştikleri varsayılan bu üç doğruya **kristalografik eksenler** denir. Kristalin cinsine göre, eksenler birbirlerine eşit olabildiği gibi, farklı da olabilirler. Üç eksen de birbirine eşitse  $a, a, a$  (veya  $a_1, a_2, a_3$ ) olarak simgelenir. Farklı ise  $a, b, c$  olarak birbirlerinden ayırdedilir. Kristalografik eksenlerden arkadan öne doğru uzayana  $a$ , soldan sağa doğru uzayana  $b$ , aşağıdan yukarıya doğru uzayana ise  $c$  simgeleri ile gösterilir. Aynı zamanda  $a$  eksenine **ön eksen**,  $b$  eksenine **yan eksen**,  $c$  eksenine de **dik eksen** ismi verilebilir.



► b ve c eksenleri arasındaki açı alfa, a ve c eksenleri arasındaki açı beta ve a ve b eksenleri arasındaki açı gama simgesi ile gösterilir (Şekil 29). Bu açılar ve kristalografik eksenler hep birlikte **eksenler birliğini** oluştururlar (a, b, c; alfa, beta, gama).



- ▶ **Kristal sistemi** denildiğinde; belirli bir grup kristalin uyduğu bir tip eksenler birliği akla gelmektedir.
- ▶ (1) Kübik Sistem:  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .
- ▶ (2) Hegzagonal Sistem: ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 120^\circ$ .  
 $a=b \neq c$ ,  $a_1=a_2=a_3 \neq c$ ,  $c > a$ .
- ▶ (3) Trigonal Sistem (Romboedrik sistem):  $a_1 = a_2 = a_3 \neq 90^\circ$ ,  
 $a=b=c$  ( $a_1=a_2=a_3$ ),  
 $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 120^\circ$ ,  $a=b \neq c$ ,  $a_1=a_2 \neq c$ ,  $c > a$ .
- ▶ (4) Tetragonal Sistem:  $a=b \neq c$  ( $c > a$  veya  $c < a$ ),  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .
- ▶ (5) Ortorombik Sistem:  $a \neq b \neq c$  ( $b > a > c$ ),  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .
- ▶ (6) Monoklinal Sistem:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  ( $\beta > 90^\circ$ ).
- (7) Triklinal Sistem:  $a \neq b \neq c$  ( $b > a > c$ ),  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .
- ▶ Kristalografik eksenleri birbirine dik olan kristal sistemlerine **ortogonal kristal sistemleri** denir. Bunlar kübik, tetragonal ve ortorombik sistemlerdir.



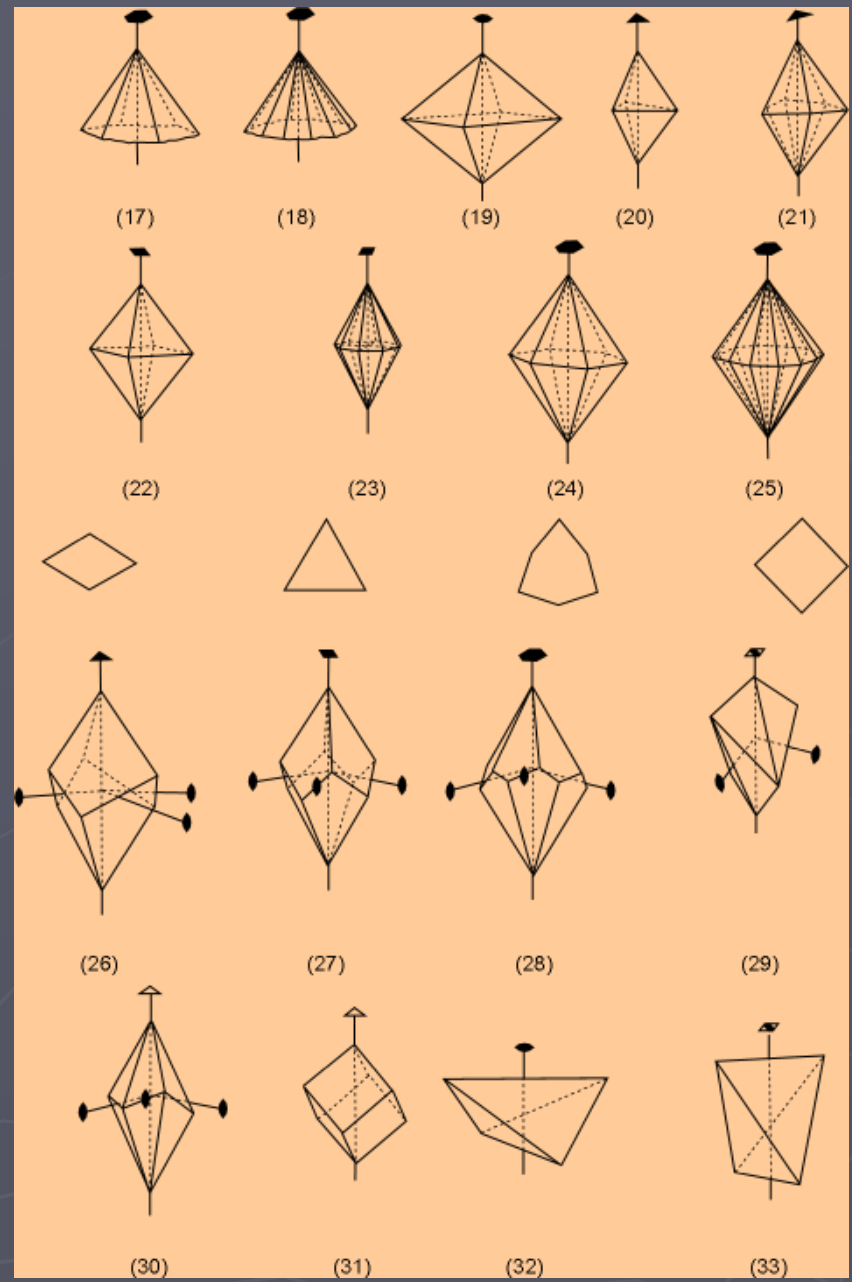
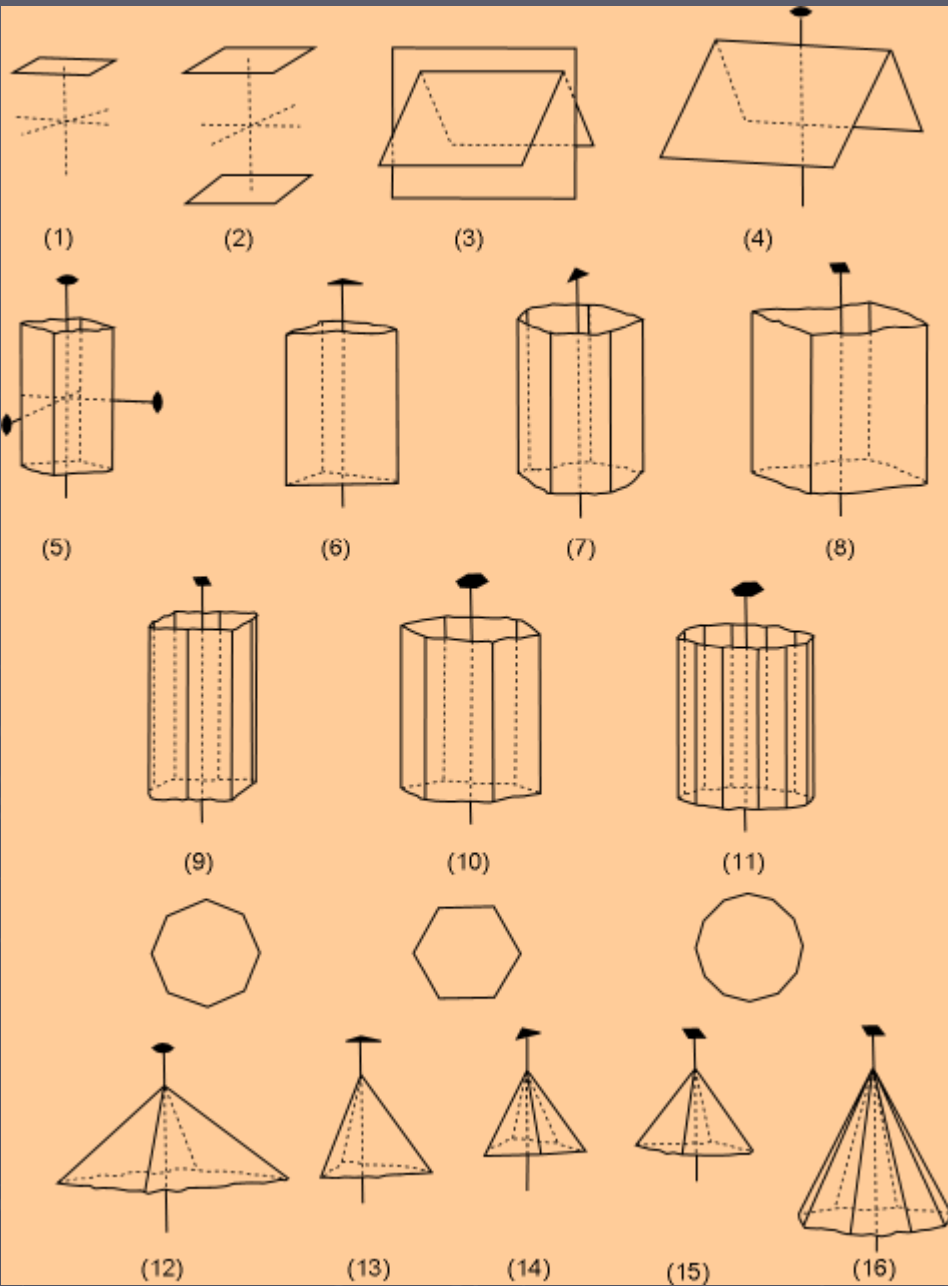


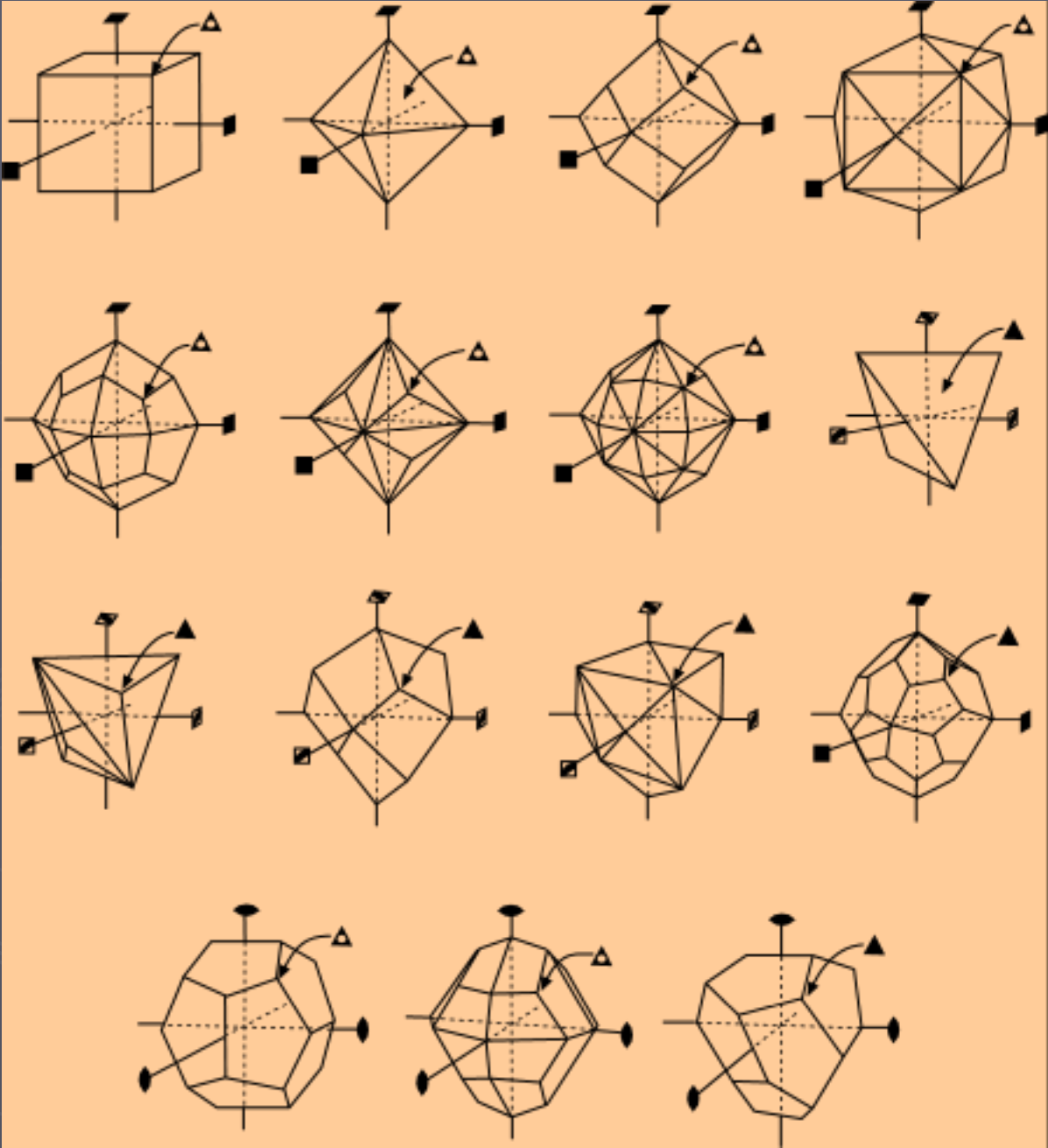
## 6. KRİSTAL FORMLARI

- ▶ **Form** (aynı anlamda olmamakla birlikte **şekil**) terimi kristallerin dış görünüşlerini ifade etmek için kullanılır. Kristalografide ise dış şekil için **habitus** terimi kullanılır. Form, aynı simetri ilişkilerine, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kristal yüzeylerinin oluşturduğu bir gruba denir.
- ▶ Her kristal sınıfında kristalografik eksenleri farklı uzunlukta kesen yüzeylerden meydana gelen şekle **genel şekil** denir. Eşdeğerli yüzeyleri en fazla içeren şekildir. Diğerleri ise **özel şekiller**dir.
- ▶ Uzayda bir hacim kapatan şekillere **kapalı şekil**, kapatamayanlara **açık şekil** denir. Kristaller karma şekillerden oluşabilecekleri gibi, tek bir şekilden de meydana gelirler. Bir kristal ya iki açık, ya da kapalı bir şekilden oluşabilir. Yüzeylerin açısal ilişkilerine göre 48 çeşit kristal şekli bilinmektedir. Bunlardan 32 adedi kristal sınıflarının genel, 10 adedi kübik sistemin kapalı ve 6 adedi de hekzagonal ve tetragonal sistemlerin açık şekillerinde görülür.

- ▶ **Pediyon (Monohedron):** Tek bir yüzeyden meydana gelmiş açık bir şekildir. Bu yüzeyin simetrik hiçbir eşdeğeri bulunmaz.
- ▶ **Pinakoyid (Palalelhedron):** İki paralel yüzeyden oluşan açık bir şekildir.
- ▶ **Dom (Dihedron):** Bir simetri düzlemine göre simetrik olan ve birbirine paralel olmayan iki yüzeyden meydana gelen açık bir şekildir. Yüzeyler kristalografik eksenlerden ikisini keser, birisine ise paraleldir.
- ▶ **Sfenoyid (Dihedron):** İki dönümlü simetri eksenine göre simetrik olan ve birbirine paralel olmayan iki yüzeyden meydana gelen açık bir şekildir. Yüzeyler kristalografik eksenlerden ikisini keser, birisine ise paraleldir.
- ▶ **Disfenoyid (Tetrahedron):** Alttaki ve üstteki ikişer yüzeyin, yani ters konumlu iki sfenoyidin oluşturduğu dört yüzeyli kapalı bir şekildir.
- ▶ **Prizma:** Bir simetri eksenine paralel olan 3, 4, 6, 8 veya 12 yüzeyden ibaret açık bir şekildir. Monoklinal sistemdeki prizmalar dışındaki diğer sistemlerde bu simetri eksenini, kristalografik eksenlerden biri ile çakışır. Ditrigonal, ditetragonal ve diheksagonal prizmalarda olduğu gibi, her yüzey aynı doğrultuya paralel iki eşit yüzeye ayrılır ise yüzey sayısı iki kat artar.

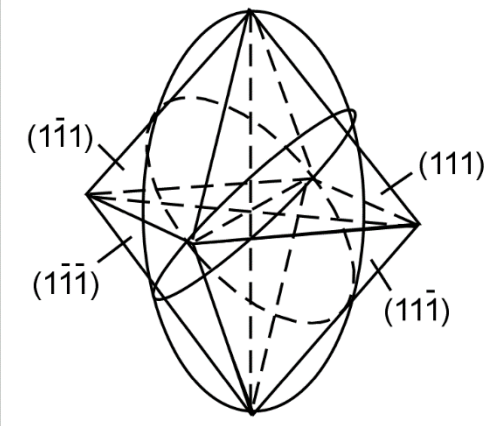
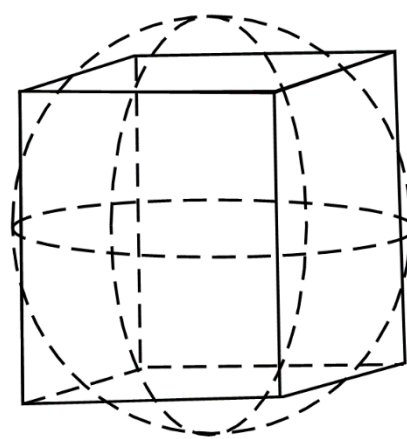
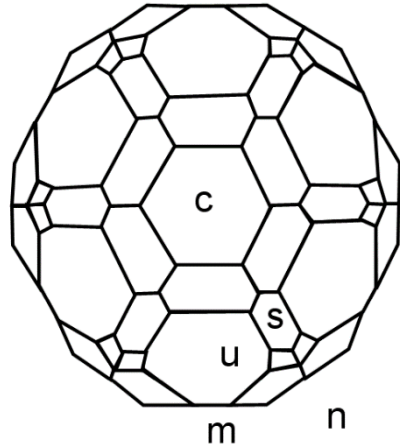
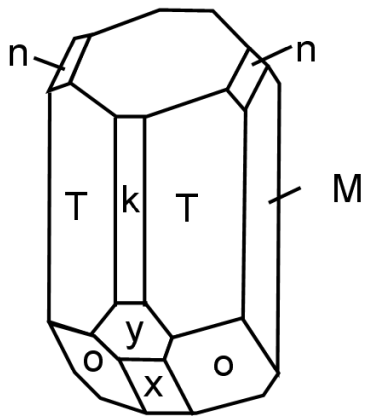
- **Piramit:** Bir noktada birleşen ve birbirine paralel olmayan 3, 4, 6, 8 veya 12 yüzeyden meydana gelen açık bir şekildir.
- **Dipiramit:** Yatay bir simetri düzleminde iki piramitin yansıtılmasıyla oluşan 6, 8, 12, 16 veya 24 yüzeyden ibaret kapalı bir şekil.
- **Trapezohedron:** Yamuk şeklinde yüzeylere sahip, 6, 8 veya 12 yüzeyden meydana gelen kapalı bir şekildir. Üst taraftaki 3, 4 veya 6 yüzey, alttaki yüzeylere göre çarpık konumdadır. Bu şekiller, yatay iki dönümlü simetri eksenlerinin; 3, 4 veya 6 dönümlü simetri eksenlerinin ile birleşmesi sonucu ortaya çıkarlar. Ayrıca, 24 yüzeyden oluşan kübik trapezohedron (tetragon-trioktahedron) da bulunmaktadır. Çok iyi gelişmiş tek bir trapezohedronda her bir yüzey trapezdir.
- **Skalenohedron:** Kenarları farklı üçgen şeklindeki yüzeylere sahip, yüzey çiftleri simetrik olan 8 veya 12 yüzeyden ibaret kapalı bir şekildir. Tetragonal skalenohedron (rombik skalenohedron) ve hekzagonal skalenohedron (ditrigonal skalenohedron) üstteki yüzey çiftleri (2 ve 3 çift) sırasıyla 4 ve 3 dönümlü ters simetri eksenini ile alttaki yüzey çiftlerini kapatırlar. İdeal gelişmiş bir skalenohedronda her bir yüzey skalen (kenarları farklı) bir üçgendir.
- **Rombohedron:** Kenarları birbirine dik olmayan; üç altta, üç de üstte olmak üzere 6 eşkenar yüzeyin oluşturduğu kapalı bir şekil.





## 7. KRİSTAL ZONLARI

- Kristallerde yüzeyler genellikle birbirine paralel kenarlar meydana getirirler. Bir kristalde birbirine paralel arakesitler oluşturan yüzeyler grubuna **zon** denir. Zon oluşturan yüzeylere **tautozonal** ismi verilir. Bir zona ait olan bütün yüzeyler belirli bir doğrultuya paralel durumdadır. Bu doğrultuya **zon eksen**i denir.
- Zon eksenine dik olan düzleme **zon düzlemi** denir. Zon oluşturan yüzeyleri içine alan çembere ise **zon çemberi** denir. Doğal olarak zon düzlemi, zon çemberine paralel olacaktır.
- Kristal yüzeylerinin büyümesi nedeniyle paralel kesim kenarları kaybolmuş yüzeylerin oluşturduğu zonlara **gizli zonlar** denir.

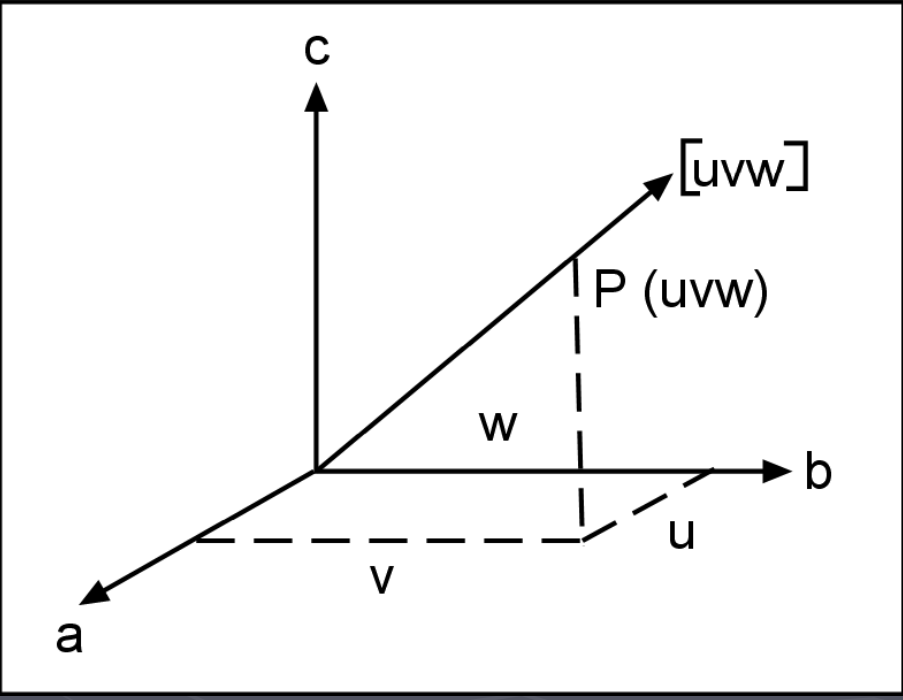


## ► 7.1. Zon Yasası

- Kristallerin kenarları ve yüzeyleri arasında belirli ilişkiler vardır. Örneğin bir zon içinde bulunan bütün yüzeyler kristalin mümkün yüzeyleridir. İşte bu cümleye **zon kanunu** veya zon birliği kanunu ismi verilir. Bu kurala göre aynı tip bir mineralin bütün kristallerinde her yüzey bir zon birliğinde bulunmaktadır.
- Herhangi bir açı ölçümü yapılmaksızın hesapla veya çizimle verilen iki yüzeyden bunların zonu, keza verilen iki zondan bunların müşterek sahip oldukları yüzey elde edilebilir. Kenarların (zonların) ve yüzeylerin böyle açı ölçmeksizin elde edilmesi yöntemine **dedüksiyon** denir.

## ► 7.2. Zon Simgeleri ve Zon Eşitliği

- Herhangi bir kristal yüzeyinin durumu veya yönü (hkl) indisleri ile ifade ediliyorsa, kristal kenarlarının veya zonların yönü de zon indisleri ile saptanır. Zon indisleri genellikle  $u, v, w$  simgeleri ile gösterilir ve yüzey simgelerinden farklı olarak köşeli parantez içine yazılır. Örneğin  $[uvw]$ . Bunlar zon eksenini üzerindeki herhangi bir P noktasının koordinatlarını ifade eder (Şekil 63).



Şekil 63. Zon simgesi  $[uvw]$  nin açıklanması.



► (hkl) yüzeyleri ile u, v, w zon indisleri arasında  $h.u + k.v + l.w = 0$  ilişkisi vardır. Bu ilişkiye **zon eşitliği** ismi verilir.

► (h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub>) ve (h<sub>2</sub>k<sub>2</sub>l<sub>2</sub>) yüzeylerinin kesiştiği kenarın (zon ekseninin) indislerinin hesaplanması:

h<sub>1</sub> k<sub>1</sub> l<sub>1</sub> h<sub>1</sub> k<sub>1</sub> l<sub>1</sub>

h<sub>2</sub> k<sub>2</sub> l<sub>2</sub> h<sub>2</sub> k<sub>2</sub> l<sub>2</sub>

► [u<sub>1</sub>v<sub>1</sub>w<sub>1</sub>] ve [u<sub>2</sub>v<sub>2</sub>w<sub>2</sub>] zonlarının arasındaki (hkl) yüzeyinin bulunması:

u<sub>1</sub> v<sub>1</sub> w<sub>1</sub> u<sub>1</sub> v<sub>1</sub> w<sub>1</sub>

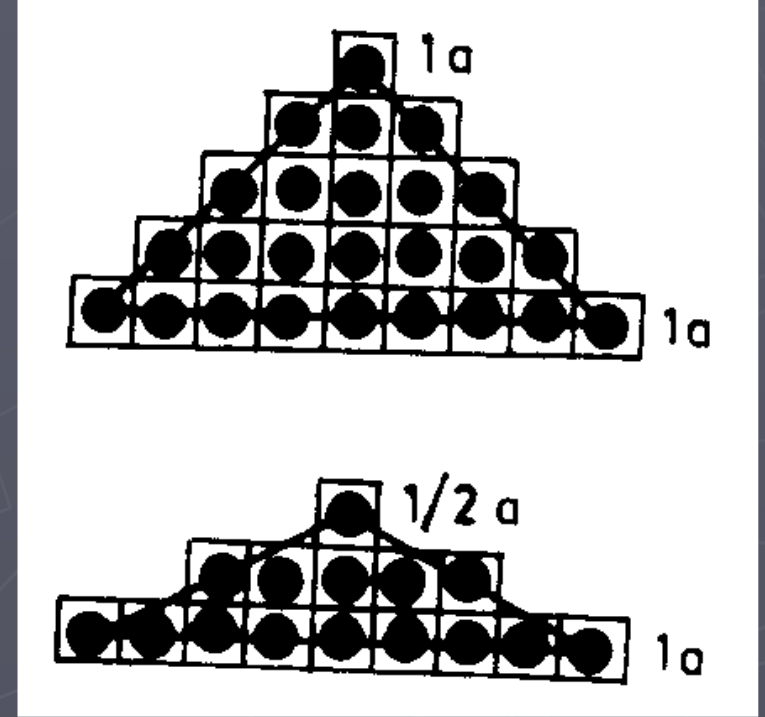
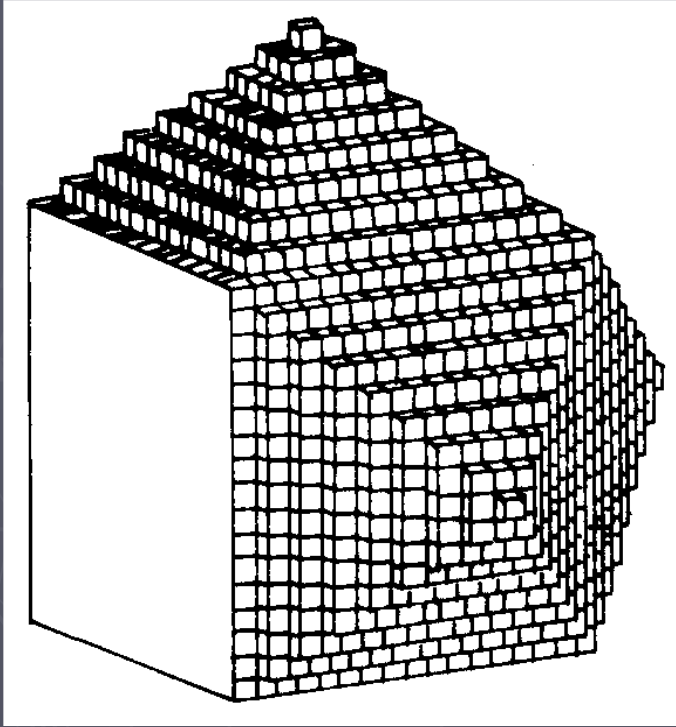
u<sub>2</sub> v<sub>2</sub> w<sub>2</sub> u<sub>2</sub> v<sub>2</sub> w<sub>2</sub>

► (hkl) yüzeyinin [uvw] zonuna ait olup olmadığının kontrolü :  
Bu kontrol zon eşitliğinden yapılır. Verilen indisler,  $h.u + k.v + l.w = 0$  eşitliğini sağlıyorsa, bu yüzey verilen zona aittir.

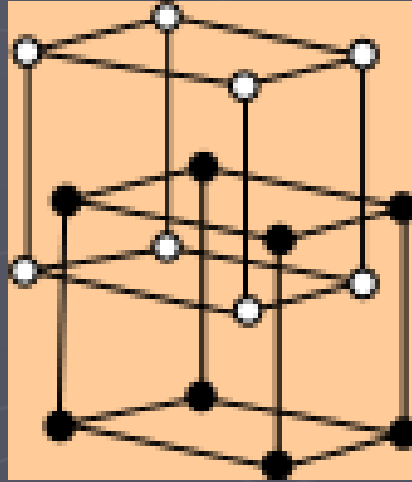
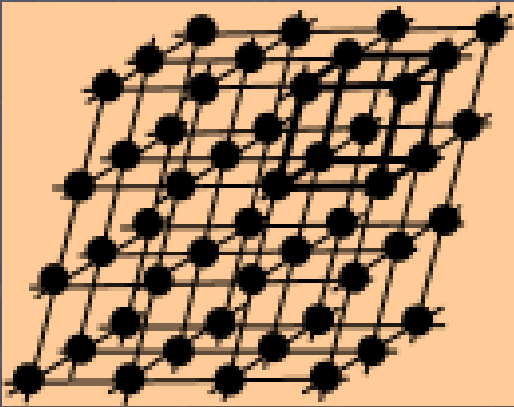
► Hekzagonal ve trigonal sistemlere ait yüzeylerin zon eksenini bulunurken, üçüncü indeks (i) atılır.

# 10. KRİSTALLERİN İÇ YAPISI

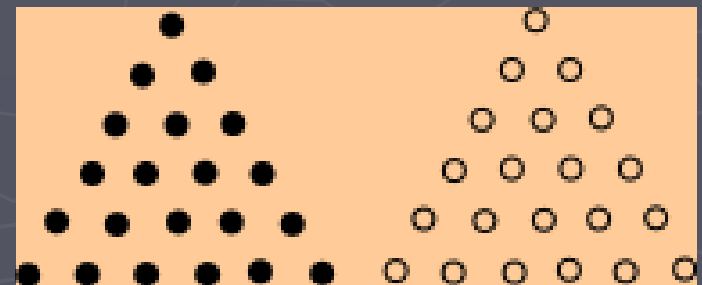
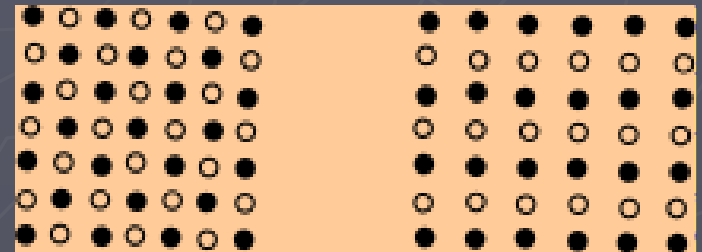
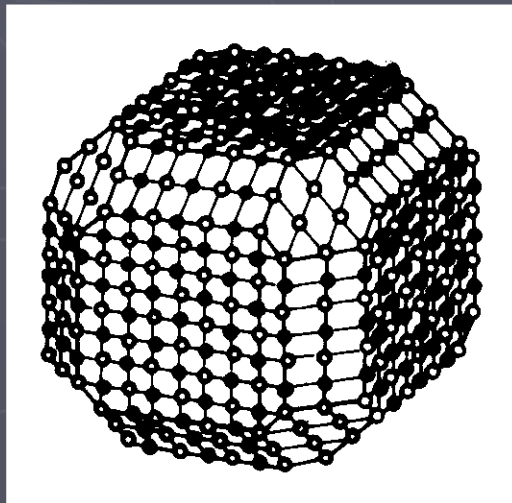
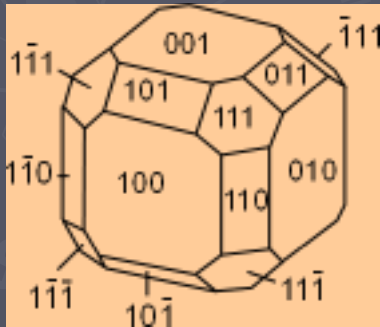
- Boşluk bırakmaksızın, sürekli yanyana dizilen bu moleküllerin şekli, kristal dilinim parçacıklarına karşılık gelmektedir. En küçük dilinim parçası kristalin **basit şekli** dir (**pirimitiform** veya **ilkel Şekil**).



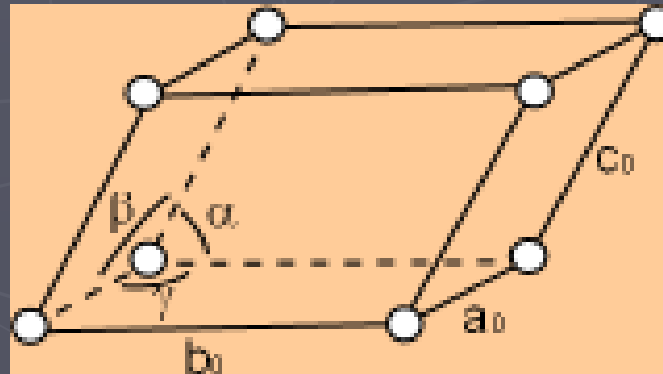
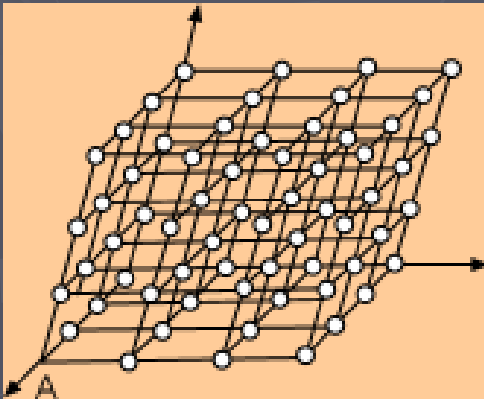
- Kristalleri oluşturan yapı taşı olarak basit şekil yerine **serbest hareketli molekül** kavramı ortaya atılmıştır. Bunlar belirli mesafelerle birbirlerinden ayrılmışlardır ve aralarında etkin olan çekme ve itme kuvvetlerine göre denge durumunda bulunmaktadır. İşte hacim içerisinde belirli yerlerde 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.

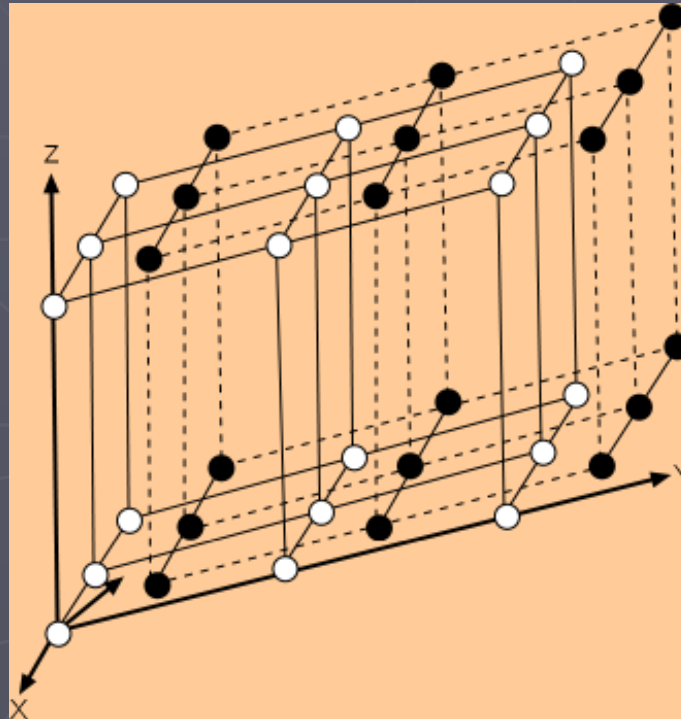


- Herhangi bir hacimkafes incelendiğinde,  $A_0, A_1, A_2, A_3$  vs. noktalarının bir doğrultu boyunca sonsuza kadar eşit aralıklarla periyodik tekrarlandığı görülür. Bilindiği üzere buna **düzgün nokta-dizisi** ismi verilir. Burada iki eşdeğer komşu nokta arasındaki mesafe nokta-dizisinin parametresidir.  $A_0$  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  $\alpha, \beta, \gamma$  açıları ile ifade edilir.  $\alpha, \beta, \gamma$  açıları da kristalografik eksenler arasındaki  $\alpha, \beta, \gamma$  açıların aynısıdır. İşte bu  $a_0, b_0, c_0$  kenarlarına ve  $\alpha, \beta, \gamma$  açılarına **kafes sabiteleri** denir ve bunlar her kristal için karakteristiktir.

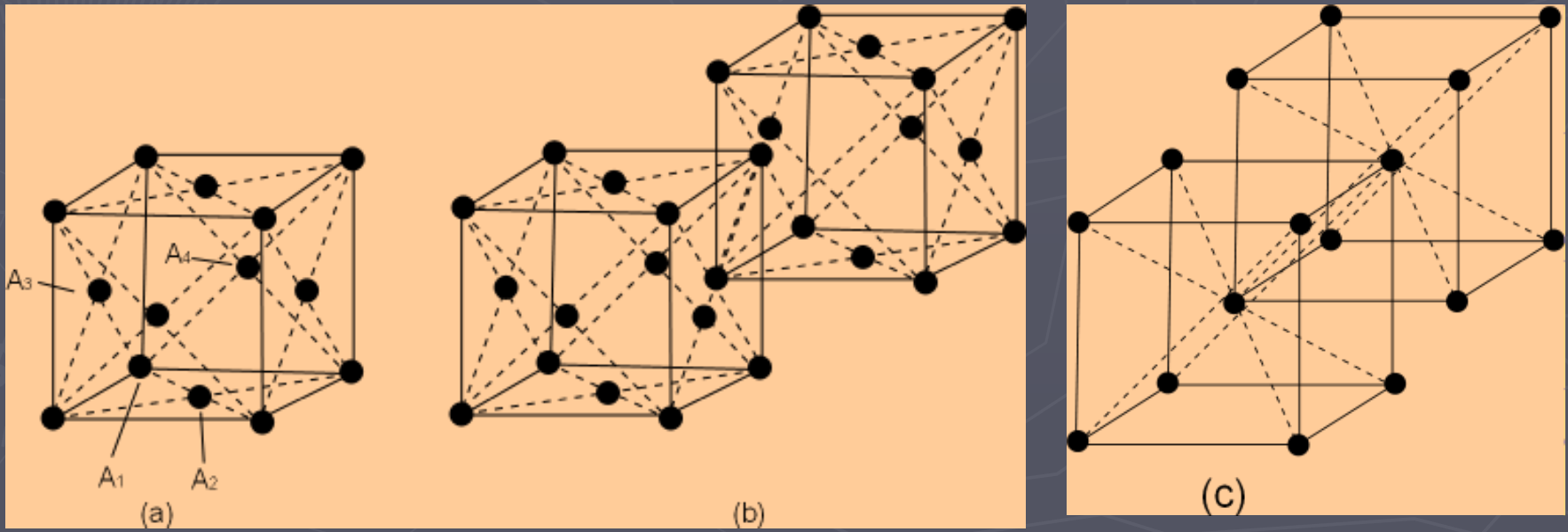


## 10.1. Basit ve Birleşik Kafesler

- 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.



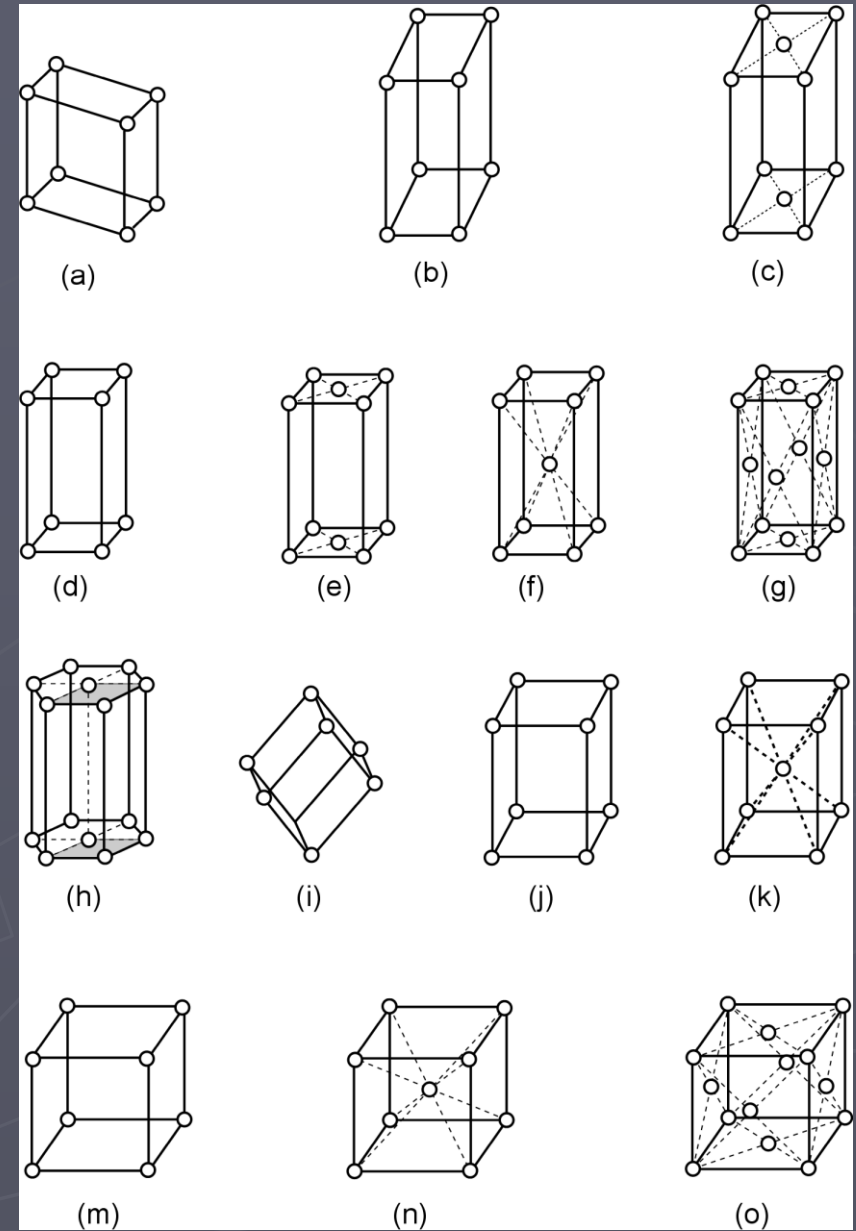
- Birim hücrenin bazislerini teşkil eden atomların sayısı, içiçe girmiş kafeslerin sayısını verir. Kural olarak, her birim hücrede söz konusu kristali oluşturan atom tipleri mevcuttur ve bunların miktarı kristalin kimyasal bileşimine karşılık gelen nisbi değerler kadardır.
- Birim hücrenin merkezinde 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 atomun 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

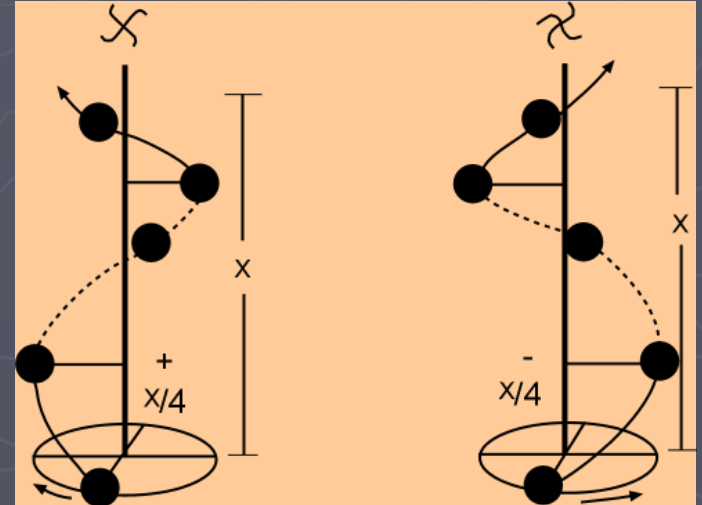
Döndürme, yansıtma ve devirme gibi bilinen basit kapatma işlemlerine ek olarak, burada bir yenisi ortaya çıkar. Bu **paralel sürme** veya eşdeğer mesafede translasyon veya kısa olarak translasyon 'dur. Örneğin bir nokta-dizisinde  $A_0$  noktası  $A_1$  'e kadar sürülürse, nokta-dizisinin bütün eşdeğer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

### ► 10.3.2. Birleşik Diskontinuum Simetri İşlemleri

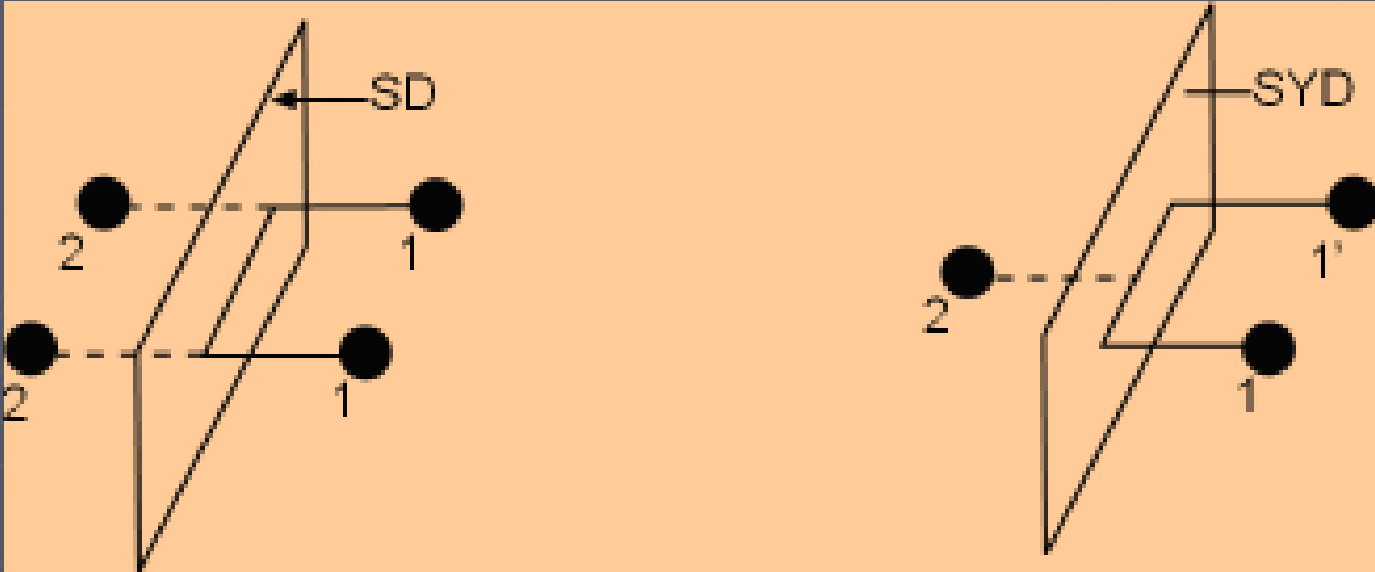
► **Burgulama:** Bu kapatma işlemi paralel sürme (translasyon) ve döndürme ile yapılan kapatma işlemidir. Bu işlemi gerçekleştiren simetri unsuruna **burgulama/helezoni eksenini** denir. Burgulama ekseninde kapatma durumuna  $360^\circ$  döndürme ve aynı zamanda atomun (noktanın) belli bir mesafede (translasyon 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 eksenini, b) Dört dönümlü sağ burgulama eksenini.



- **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 simetrikli 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  $\alpha, \beta, \gamma$ ) 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

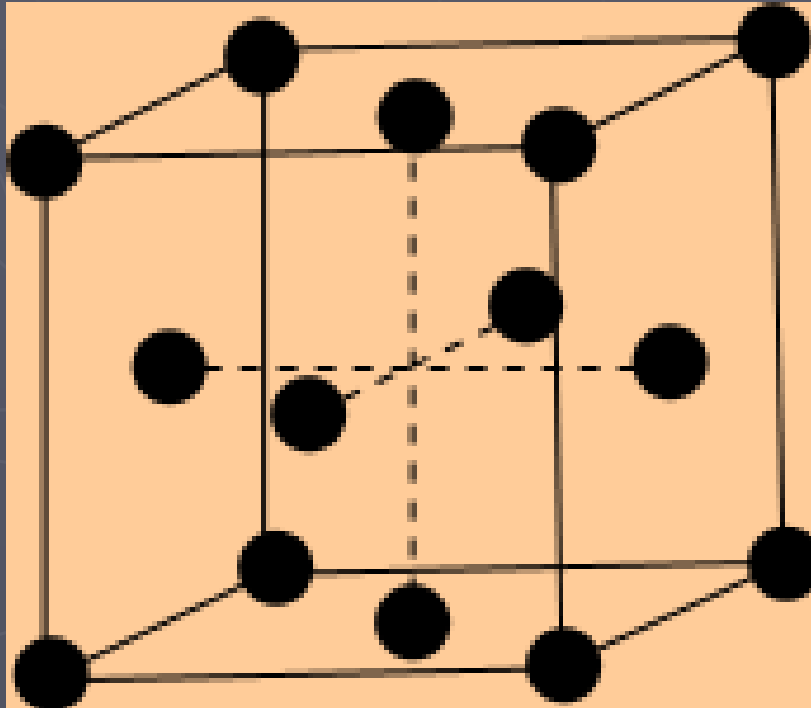


## ► 10.5.1. Element Kafes Tipleri (A-Tipi Kafesler)

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

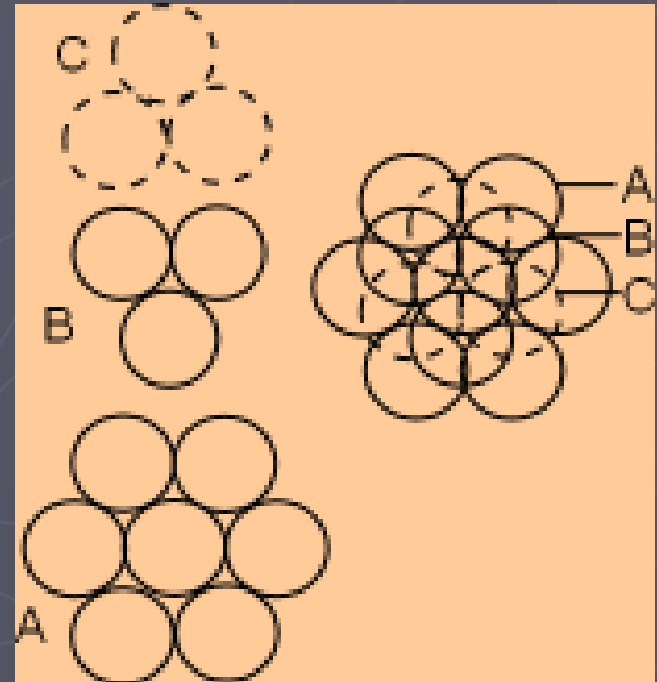
### ► 10.5.1.1 Bakır-Tipi Kafes (Al-Tipi Kafes)

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  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ .



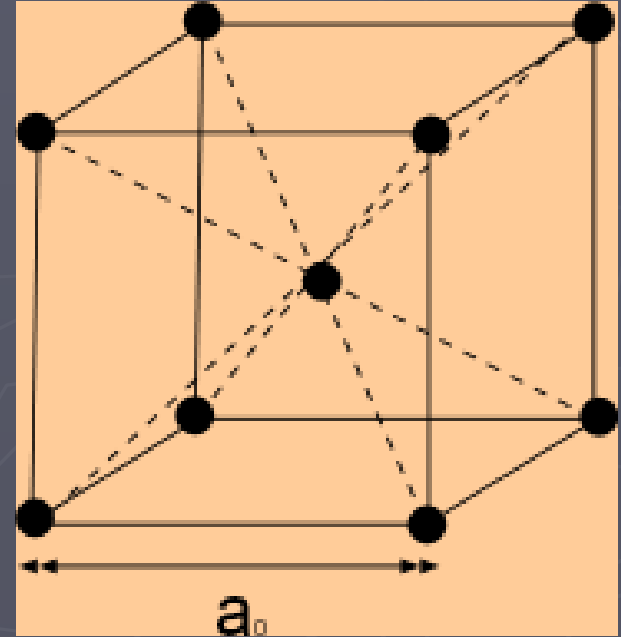
- Atomların küpün köşelerinde veya yüzeylerinin ortalarında yer alması ile meydana gelen dizilime **kesif kübik dizilim** denir. Bir A3 eksenine dik atom düzlemleri halinde göstermek mümkündür. Her atom düzleminde atomlar birbirine teğet olarak altıgen simetriye sahip bir şekilde dizilmişlerdir (Şekil 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)

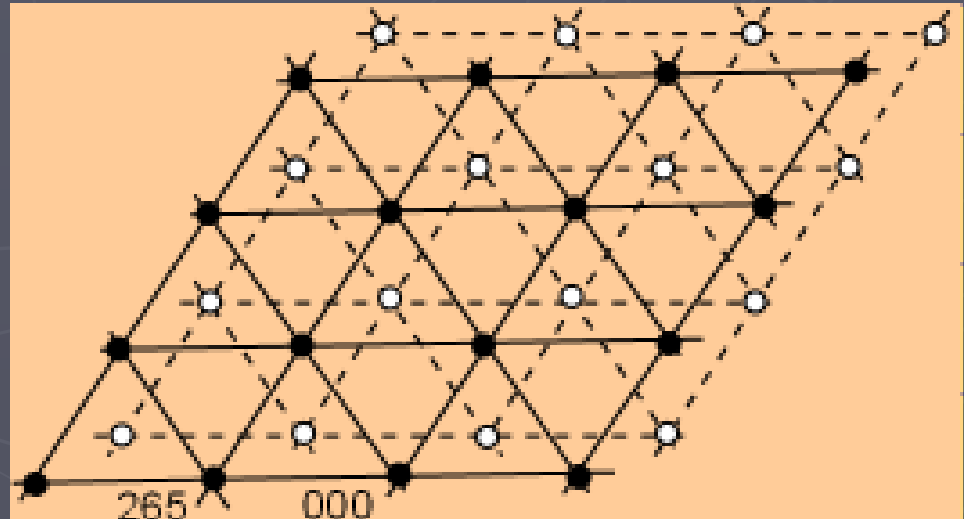
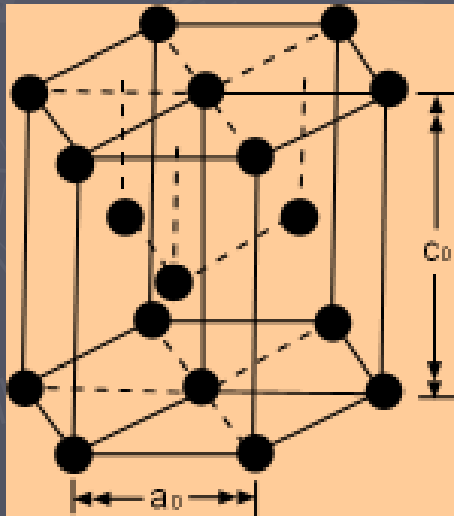
Atomlar iç merkezli bir küp kafes oluşturur (Şekil 125). Birim hücrede pozisyonları (000) ve  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  olan iki atom bulunur. Kafeste koordinasyon sayısı 8 dir. Yani her atom eşit mesafede 8 atom tarafından sarılmıştır, bir başka ifade ile 8 komşu atoma sahiptir.



### ► 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.

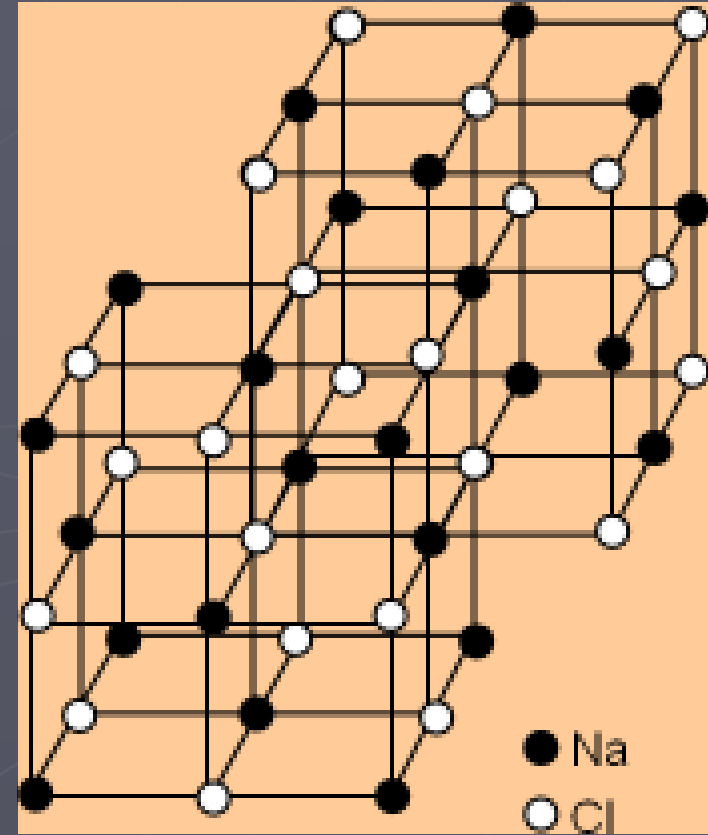


## ► 10.5.2. A1B1 Birleşik Kafes Tipleri (B-Tipi Kafesler)

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)

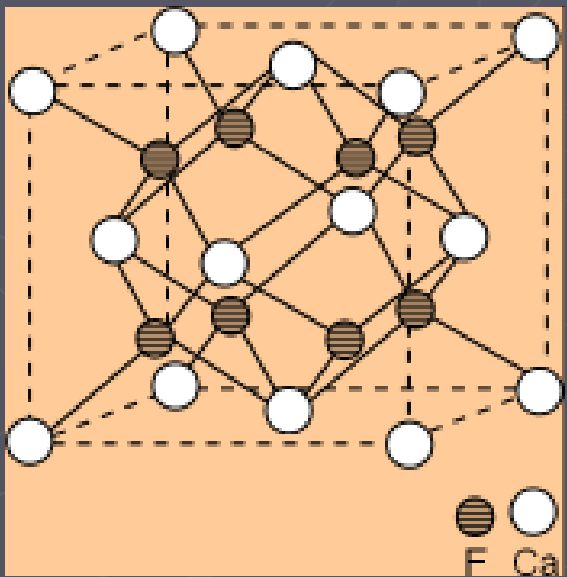
Bu tip kafeste A ve B iyonlarının, yani  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının her ikisi de ayrı ayrı yüzey merkezli küp kafes oluşturur. Bu iki kafes kenar doğrultuları boyunca yarı kenar uzunluğu ( $a_0/2$ ) kadar birbirinin içine girmiş durumdadır (Şekil 127). Kafeste her Na 6 tane Cl tarafından, 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

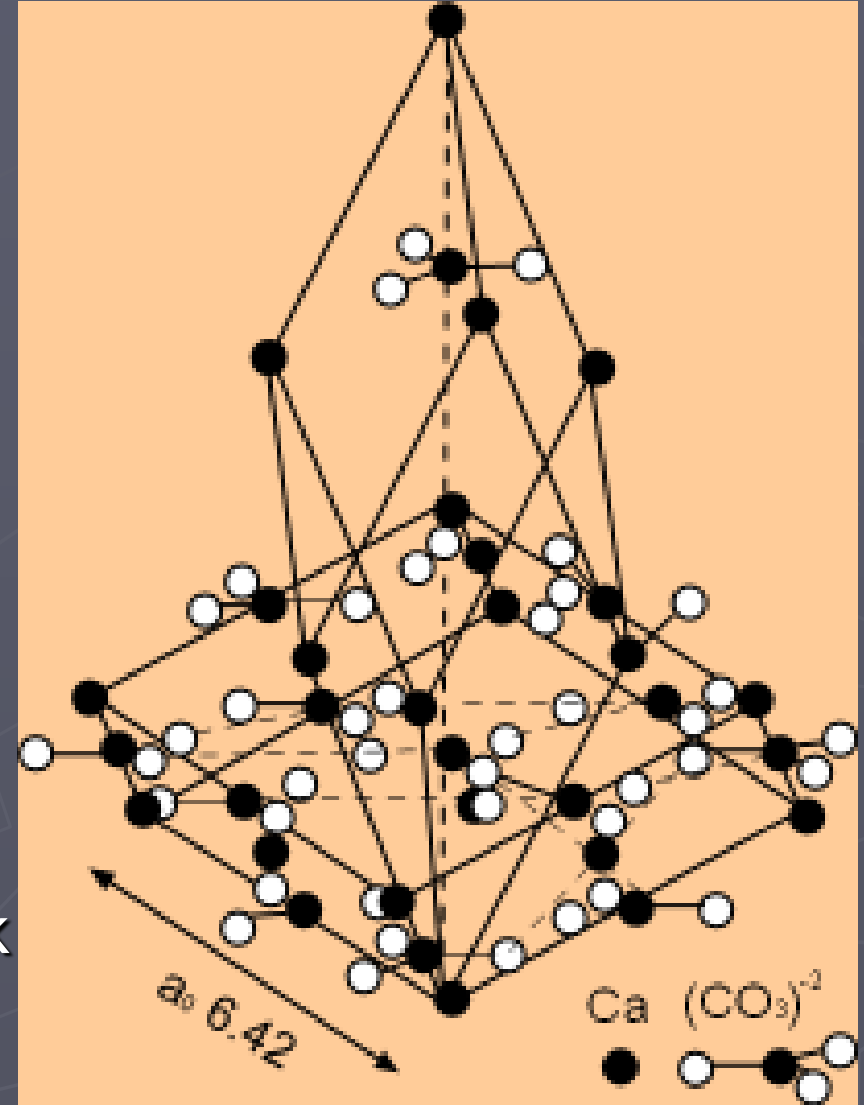
### ► 10.5.4.1 Korund-Tipi Kafes

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 CO<sub>3</sub> 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).





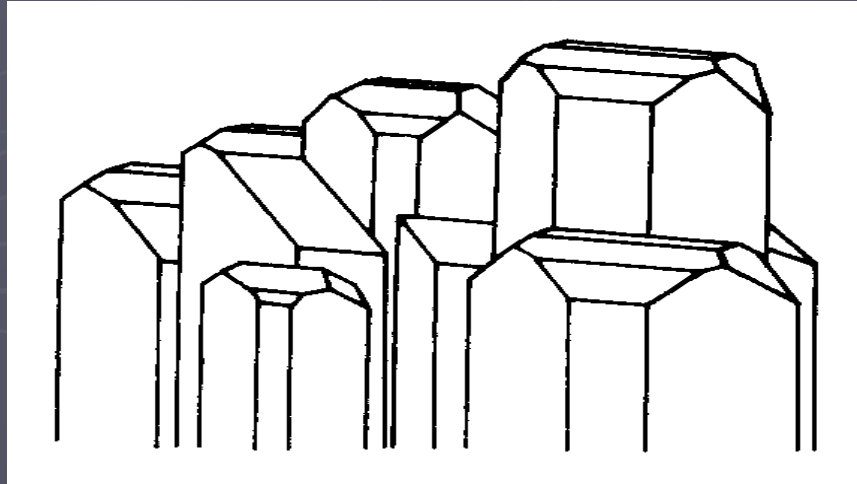
# 11. KRİSTALLERDEKİ MÜŞTEREK BÜYÜMELER

- ▶ I. Aynı tip kristallerin müşterek büyümeleri
  - ▶ 1. Paralel büyümeler
  - ▶ 2. İkiz büyümeler
    - ▶ a. Oluşumlarına göre ikizler
      - ▶ i. Basınç/Kayma ikizleri
      - ▶ ii. Büyüme ikizleri
      - ▶ iii. Değişim ikizleri
    - ▶ b. Dış görünüşlerine göre ikizler
      - ▶ i. Temas/Yapışık/Dokanak/Kontakt/Dirsek
      - ▶ ii. Girik/Penetrasyon
    - ▶ c. Simetri unsurlarına göre ikizler
      - ▶ i. Dik ikizler
      - ▶ ii. Paralel ikizler
      - ▶ iii. Karmaşık ikizler
- ▶ II. Farklı tip kristallerin müşterek büyümeleri

## ► 11.1. Aynı Tip Kristallerin Müşterek Büyümeleri

### ► 11.1.1. Paralel Büyümeler

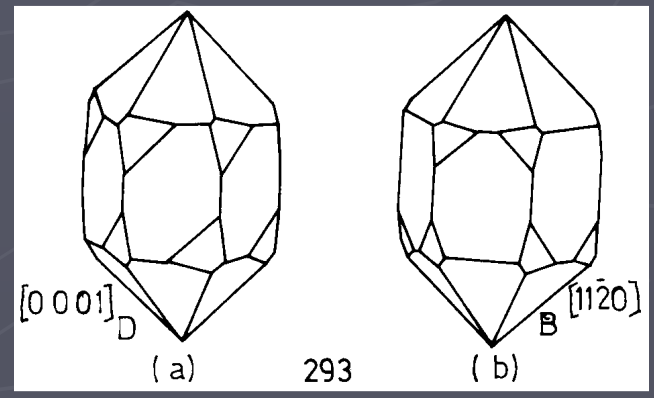
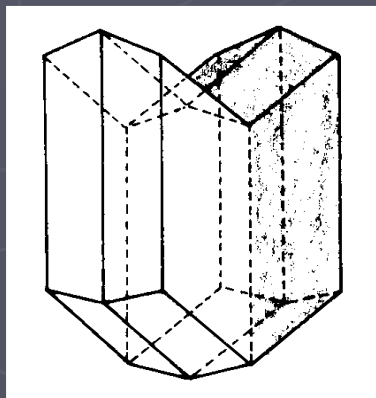
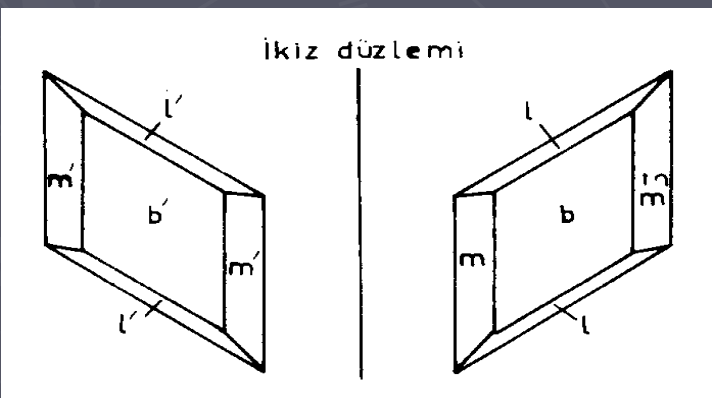
Kristallerin müşterek büyümeleri ya gelişigüzel bir şekilde veya belirli geometrik ilkelerle muntazam bir şekilde olmaktadır. Gelişigüzel müşterek büyümüş kristal bireylerinin yüzey, kenar ve köşeleri arasında herhangi bir geometrik ilişki yoktur. Onun için bunlar kristal geometride herhangi bir öneme sahip değildir. Paralel büyümelerde yüzeyler, kenarlar ve simetri unsurları birbirine paralel konumludur.



## ► 11.2. İkiz Büyümeler

► **İkiz kristaller** iki aynı cins kristal bireyinin ek bir simetri unsuruna göre müşterek büyümeleri ile meydana gelmiş oluşumlardır. Ek simetri unsurunun durumu her iki kristal bireyinin rasyonalite kanununa uyar. Bu ek simetri unsuruna **ikiz unsur** ismi de verilebilir. İkiz unsur morfolojik bir yüzey (**ikiz düzlemi**) veya bir eksen (**ikiz ekseni**) olabilir.

► İkiz kristallerin ikiz düzlemi veya ikiz ekseni indisleri ile ifade edilmesine **ikiz yasası** denir. İkiz kristallerde ikiz kanunu ya ikiz düzlemi indisleri veya ikiz ekseni indisleri ile ifade edilir. İkiz düzlemi genellikle kristalin bir atom düzlemidir. Bunun haricinde ikiz bireylerinin birbirlerine yapıştığı **birleşim yüzeyi** vardır.



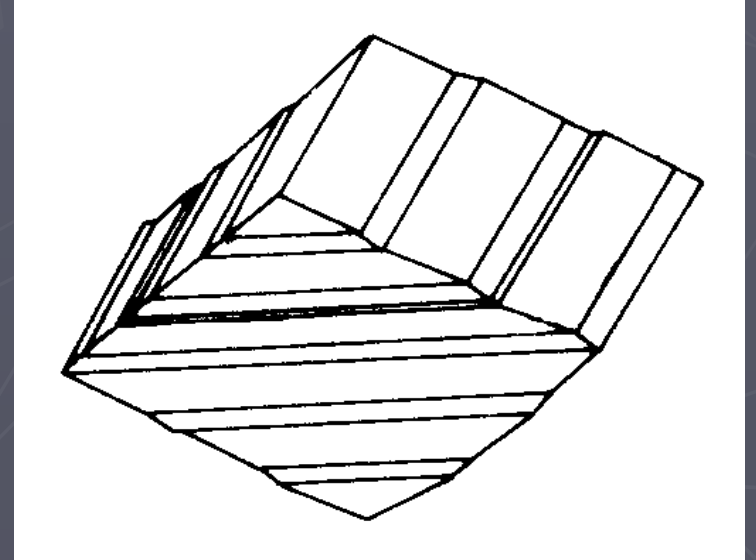
### ► **11.1.3. İkizlerin Sınıflandırılması**

► İkizler; oluşumlarına, dış görünüşlerine ve simetri unsurlarına göre sınıflandırılabilirler.

#### ► **11.1.3.1. Oluşumlarına Göre İkiz Türleri**

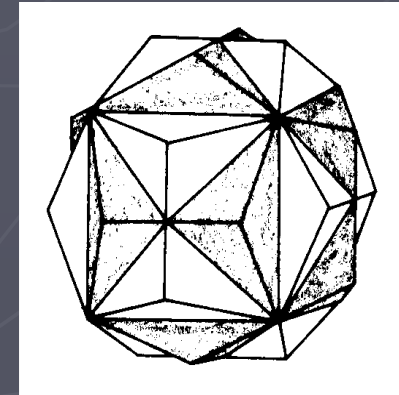
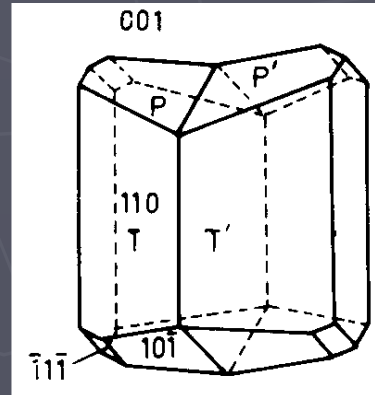
► İkizler oluşumlarına göre üç ayrı gruba ayrılır: Basınç/Kayma ikizleri, büyüme ikizleri ve değişim ikizleri.

► **Basınç/Kayma ikizleri :** Bu tip ikizler mekanik etkilerle meydana gelir. Bir kristale bir kuvvet çifti uygulandığında, bazı atom düzlemleri birbiri üzerinden kayıp ilk durumlarına eşdeğerli yeni bir durum kazanabilir. Kaymanın miktarı fazla olduğunda kayan atom düzlemleri ilk durumlarına eşdeğerli pozisyonlara ulaşamazlar. İşte bu suretle basınç ikizleri meydana gelir.



## ► Büyüme ikizleri :

- Bir kristalin, atom veya moleküllerin kristal yapısına (hacim kafesine) katılması ve belirli simetri kurallarına göre dizilmesiyle büyüdüğü bilinmektedir. Bir yapıtaşı kristal yapısına geçerken enerji itibarıyla birbirine eş durumlu yerler karşısında kalabilir. Yapıtaşlarının bu yaklaşık, fakat farklı enerjilerden büyüğüne karşılık gelen yerleri işgal etmesiyle meydana gelen atom düzlemi, kristal içinde bir tür kesiklik meydana getirir. Zira bu anormal atomlar tam kararlı bir durum kazanamadan yeni bir atom düzlemi ile örtülebilirler. Böylece bir ikiz meydana gelir ki, buna büyüme ikizi denir.
- Büyüme ikizlerini de atom yapıları bakımından kendi aralarında sınıflandırmak mümkündür. Bunlar meriedri ikizleri, yaklaşık meriedri ikizleri, yüksek sayılı meriedri ikizleri ve yüksek sayılı yaklaşık meriedri ikizleridir.



## ► Değişim ikizleri:

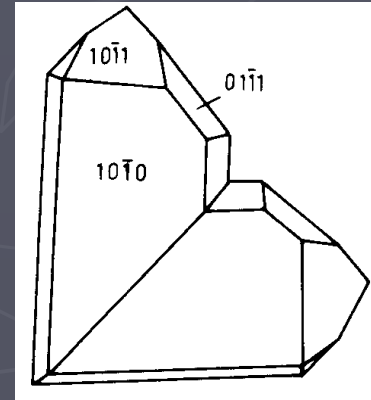
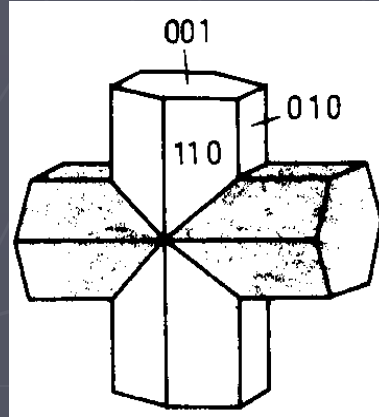
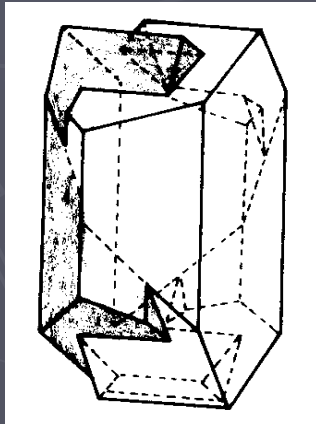
- Bu tip ikizler daha çok polimorfik kristal değişmelerinde meydana gelir. Bir yüksek sıcaklık kristali soğurken belirli bir sıcaklıkta kararlı durumunu yitirir ve kristalografik değişmeye uğrayarak düşük sıcaklıkta kararlı olan yeni bir yapı kazanır. Yüksek sıcaklık kristalinde mevcut olan simetri derecesi daha yüksektir. Yani yüksek sıcaklık kristalinden alçak sıcaklık kristaline geçişte, bazı simetri unsuru kaybolur. İşte bu nedenlerle değişim ikizleri ismi verilen ikizler meydana gelir.
- Bir çok mimetik veya psödosimetrik çokuzlanmalar bu şekilde oluşmuşlardır. Örneğin lösit normal sıcaklıklarda morfolojik olarak deltoidikozitetraeder kristal şekline sahiptir. Fakat aynı zamanda tetragonal ikiz-lamelleri ile sarılmıştır. Kristal 620 kadar ısıtılacak olursa, ikiz-lamelleri kaybolur ve gerçek kübik-holoedri karakteri kazanır (-lösit). Soğutulacak olursa, tekrar ikiz-lamelleri teşekkül ederek -lösite dönüşür.

### ► 11.1.3.2. Dış Görünüşlerine Göre İkiz Türleri

► İkiz bireylerinin birbirlerine göre durumları göz önüne alınarak bu tip ikizler; temas (yapışık / kontakt / dokanak) ve girik (penetrasyon) ikizleri olmak üzere iki gruba ayrılır.

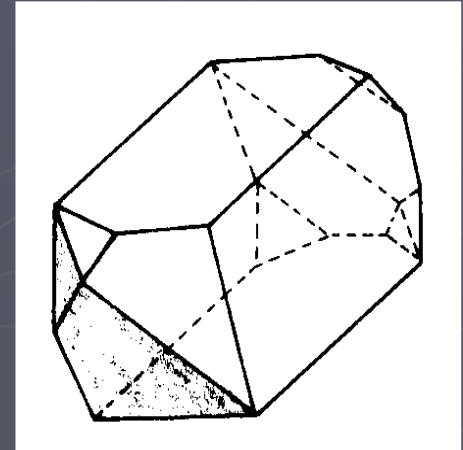
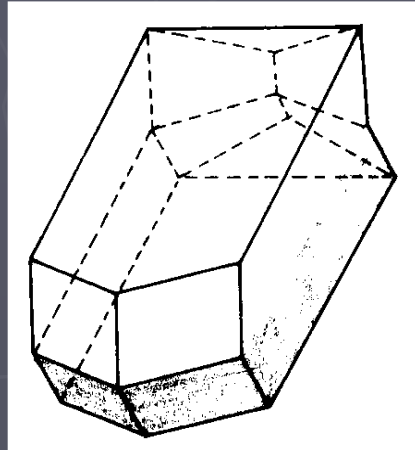
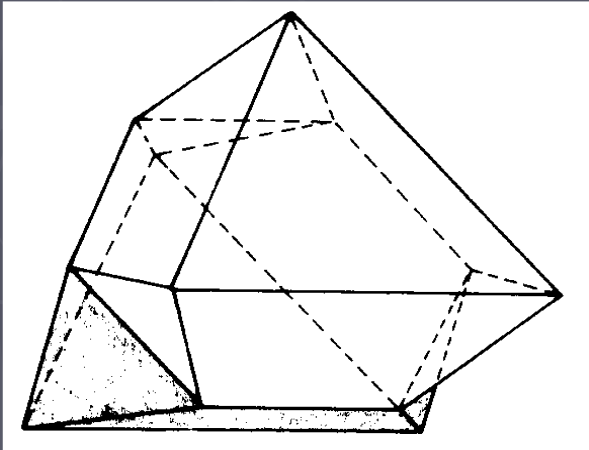
► **Temas ikizleri:** İkiz bireyleri bir düzlem boyunca birbirleriyle yapışmışlardır (Şekil 132b). Burada birleşim yüzeyi aynı zamanda ikiz düzlemidir. İkiz kanunu, ikiz düzlemi ile belirir.

► **Girik ikizleri:** İkiz bireyleri birbirlerinin içine girmişlerdir. Bunlarda birleşim yüzeyi bir düzlem olabildiği gibi, düzensiz bir şekilde de olabilir. Örneğin Şekil 133a da görülen Dauphineer tipi kuvars-ikizinde birleşim yüzeyi düzgün değildir. Buna karşılık Şekil 133b de görülen Brazilya tipi kuvars-ikizinde ise birleşim yüzeyi (1120) düzlemidir. İkiz kanunu , ikiz eksenini ile saptanır.



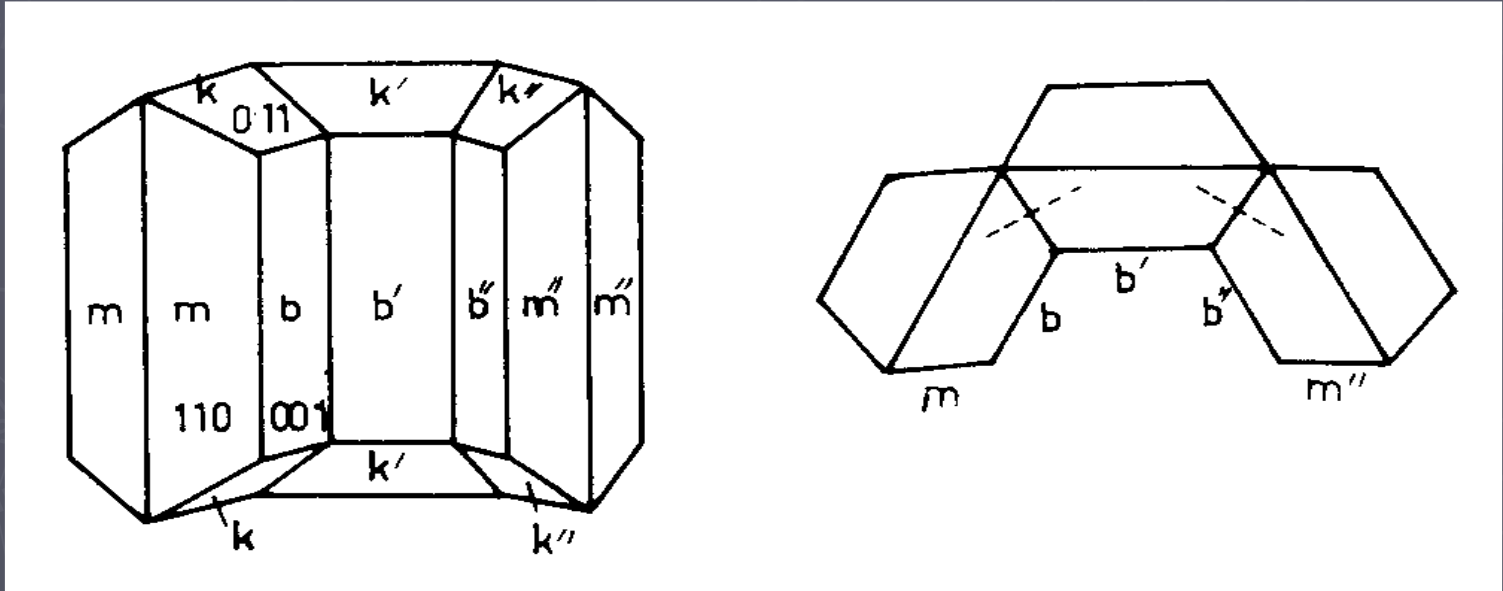
### ► 11.1.3.3. Simetri Unsurlarına Göre İkiz Türleri

- Bu tür ikizleri dik, paralel ve karmaşık ikizler olmak üzere üç ayrı grupta toplamak mümkündür.
- **Dik ikizler:** İkiz eksenini kristalin muhtemel bir yüzeyine dik olup, ikiz düzlemi aynı zamanda birleşim yüzeyidir.
- **Paralel ikizler:** İkiz eksenini bir kristal kenarına paralel olup, birleşim yüzeyi içinde bulunur.
- **Karmaşık ikizler:** Bu tür ikizlere minerallerde ender olarak rastlanır. Tipik örnekleri feldispatlarda izlenmektedir.

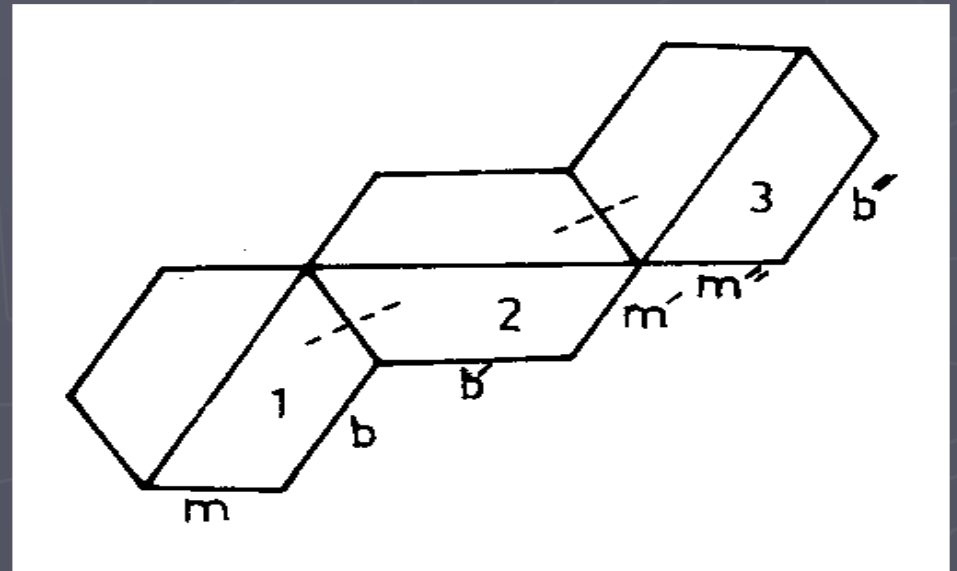
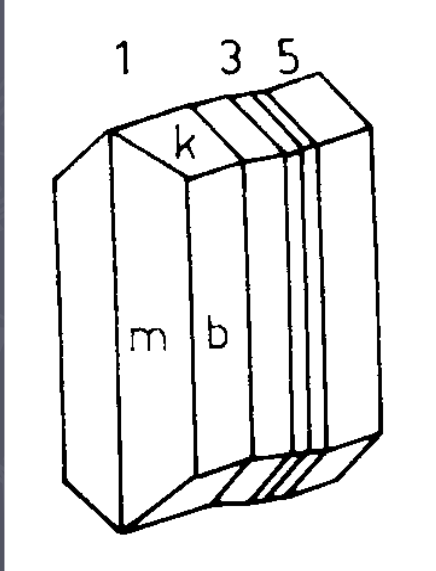




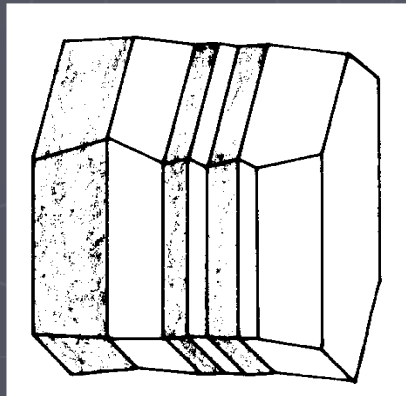
- İki'den fazla kristalde aynı zamanda müşterek büyümeler de meydana gelebilir. Bu durumda **üçüzlenme**, **dördüzlenme** ve genel bir ifade ile **çokuzlanma** 'dan söz edilir.
- Aynı tip bir çok kristal aynı ikiz kanununa göre yanyana müşterek büyümüş ise ve aralarındaki ikiz düzlemleri eş değerli olmasına rağmen birbirine paralel değilse, bu tip müşterek büyümelere **dönük / çevrimsel / siklik çokuzlanma** denir. Bunlarda, Şekil 143 de görülen aragonit üçüzlenmesinde olduğu gibi, kristal bireyleri birbirlerine göre dönmüş durumdadır ve birleşim düzlemleri birbirine paralel değildir.



- İkiz düzlemi değişmeksizin, bir çok tek sayılı ve çift sayılı kristal bireylerinin kendi aralarında paralel yan yana sıralanması ile **tekrarlama ikizleri** denilen müşterek büyümeler meydana gelir. Burada tek sayılı (1, 3, 5,...) kristal bireyleri, çift sayılı (2, 4, 6,...) kristal bireylerine göre ikiz durumunda bulunmaktadır. Şekil 144a da böyle (1-10)'e göre bir aragonit tekrarlama ikizi ve Şekil 144b 'de ise bunun c-eksenine dik kesiti görölmektedir. Bu ikizlerde ikiz düzlemleri paraleldir.

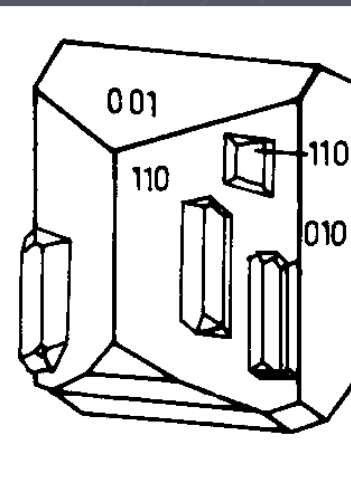
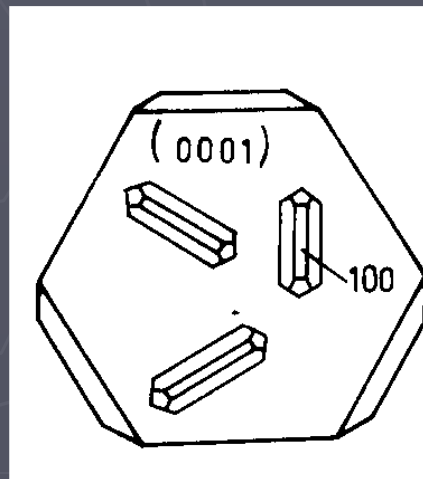
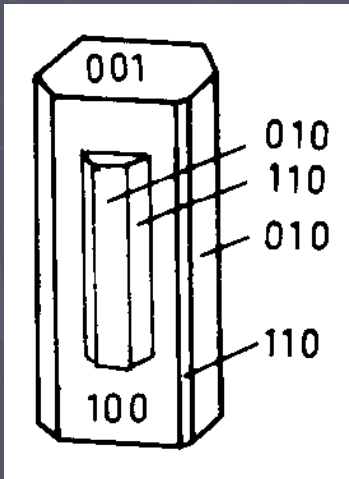


- Herhangi bir tekrarlama ikizi çok fazla kristal bireyinden oluşmuşsa, bu müşterek büyümeye **polisentetik ikiz** denir. Örneğin, plajiyoklazlarda albit veya periklin kanununa göre bu tip polisentetik ikizler çok yaygındır ve onların mikroskobik tanınmasında önemli rol oynar (Şekil 145). Polisentetik ikiz bireylerinin yüzeyleri genellikle düzgün değildir. Dolayısıyla birleşim yüzeylerine veya ikiz düzlemlerine rastlayan yerlerde hemen hemen daima ikiz-çizgilerine rastlanır.
- Bir çok ikiz bireyinin yan yana dizilmesiyle tüm kristal şeklin simetrisi yükselir, hatta yüksek simetrlili bir kristal sisteminin simetrisi doğabilir. İşte bu olaya **mimesi**, bu tip kristallere ise **mimetik kristaller** denir. Örneğin krizoberil, kordiyerit, kalkosin ve saflorit gibi bir çok ortorombik kristal, ikizlenmeler nedeniyle hekzagonal psödosimetri kazanırlar. Keza, deltoidikozitetraeder görünüşünde olan lösit tetragonal lamellerle çevrilir.



## 11.2. Farklı Tip Kristallerin Müşterek Büyümeleri

- Farklı tipteki kristaller arasında da zaman zaman düzgün müşterek büyümelere rastlanır. Fakat bu tip müşterek büyümeler yalnız kristal iç yapıları ve kimyasal birleşme tipleri aynı veya benzer kristaller arasında söz konusudur. Örneğin çinkoblend ( $ZnS$ ) ile kalkopirit ( $CuFeS_2$ ); çinkoblend ile stannin ( $Cu_2FeSnS_4$ ); stannin ile kalkopirit; magnetit ( $Fe_3O_4$ ) ile ilmenit ( $FeTiO_3$ ); magnetit ile hematit ( $Fe_2O_3$ ) arasında müşterek büyümeler oldukça yaygındır. Ayrıca kalsit ile dolomit; disten ile staurolit (Şekil 150); hematit ile rutil (Şekil 151); ojit ile hornblend; albit ile ortoklas (Şekil 152) zaman zaman müşterek büyümeler gösterir. Şekil 153 'de ortoklas (110) yüzeylerine oriyente olmuş albit kristalcikleri görülmektedir.
- Farklı kristallerin müşterek büyümelerine **epitaksi** ismi verilen büyümeler de örnek olarak gösterilebilir.



# KRİSTALKİMYA

- Kristalkimyanın görevi; kristallerin kimyasal bileşimi ile fiziksel ve geometrik özellikleri arasındaki ilişkileri saptamak, özellikle kristal yapılarının, yani kristaldeki atom dizilişlerinin hangi esaslara göre onun kimyasal bileşimine bağlı olduğunu ortaya çıkarmaktır. Bir diğer ifade ile kristalkimyanın vazifesi; kristalin maddeler yapısında etkin olan kimyasal yasaları göstermek, bunlar yardımıyla fiziksel ve geometrik özelliklerini açıklamak, farklı kristaller arasındaki belirli ilişkileri ortaya çıkarmaktır. Tek tek moleküllerle ilgilenen molekülkimyasından farklı olarak, kristalkimya sayısız atom ve moleküller arasındaki karşılıklı etkilerden bahseder.

# 1. KRİSTAL KAFESİN YAPI UNSURLARI

## ► 1.1. Atom ve İyon Çapları

- Kristal kafesi oluşturan atom ve iyonlar birbirleriyle karşılıklı temas eden kürecikler şeklinde kabul edilir ve yarıçaplarının toplamı aralarındaki mesafeyi oluşturur.
- 1. Periyodik sistemde atomların çapları, atom ağırlığının artması ile düşey yönde yukarıdan aşağıya büyümektedir.
- 2. Periyodik sistemde yatay yönde soldan sağa atom hacmi ve çapları küçülmektedir.
- 3. Yukarıdaki iki kural nedeniyle, periyodik sistemde çapraz duran iki element yaklaşık aynı iyon yarıçapına sahiptir.
- 4. Aynı elementin iyon çapı negatif elektrik yükünün artmasıyla büyümektedir.
- Atom ve iyon çapları koordinasyon sayısı ile de değişmektedir. Kristal kafesteki koordinasyon sayısı arttıkça, atom ve iyon çapları da büyümektedir.
- Farklı elektrik yüklü iki iyon birbirlerine temas ettiklerinde; katyon, anyonun elektronlarını kendine çekerek elektron yörüngelerinin deforme olmasına, dolayısıyla iyonun simetrisinin bozulmasına neden olur. Bu olaya **iyon polarizasyonu** denir.

## 1.2. Koordinasyon grupları ve sayıları

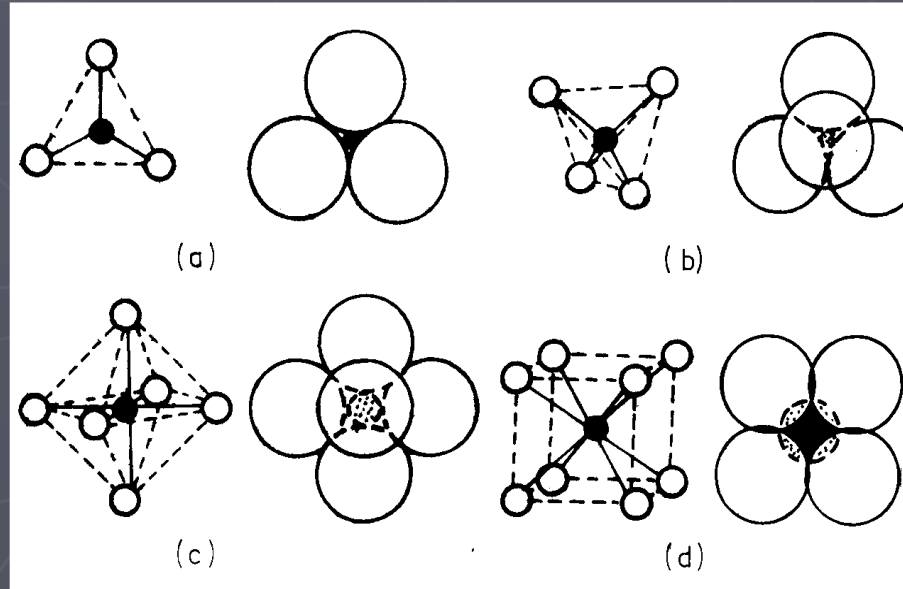
Kristal yapı unsurları katı kürecikler şeklinde kabul edildiğinde, farklı büyüklükteki küreciklerin karşılıklı temaslarında bunlar mümkün geometrik dizilişler, **koordinasyon grupları** meydana getirebilir.

a) A küresi üç tane B küresiyle sarılmıştır. B küreleri bir **eşkenar üçgen** oluştururlar.

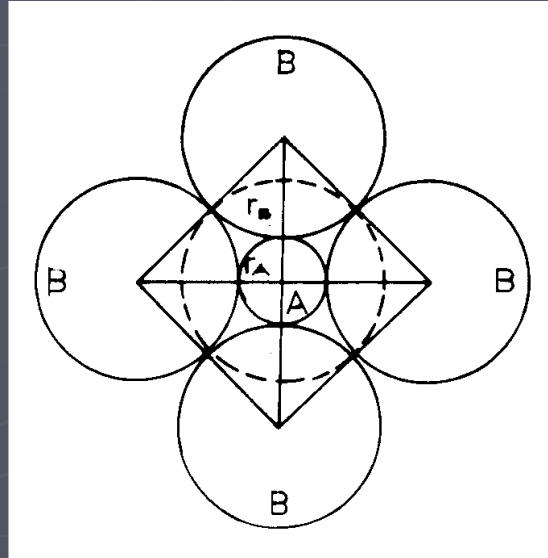
b) A küresi dört tane B küresi ile sarılmıştır. Bu suretle **tetraedrik** bir dizilim meydana gelmiştir.

c) A küresi altı tane B küresiyle sarılmıştır. Küreler bir **oktaeder** şeklinde gruplanmıştır.

d) A küresi sekiz tane B küresi ile sarılmıştır ve **küp** şeklinde bir dizilim meydana gelmiştir.



- Küre çapları arasındaki ilişkiler belirli sınır değerlerine, yani **çap-bölümleri** 'ne karşılık gelmektedir. Çap bölümleri  $r_A:r_B$  (A= katyon, B=anyon) polarizasyondan başka kafes tipi ile de etkilenmektedir. Strüktür tiplerinde **sınır-değeri** 'nin önemi büyüktür. Bir çap-bölümünün sınır-değerinin geometrik elde edilmesini bir örnekle açıklayalım. Şekil 2 de NaCl-tipindeki bir kristalin oktaedrik küre dizilimi kağıt üzerinde iz düşürülmüştür. Noktalı B küresinin biri ön tarafta, diğeri arka tarafta düşünölmelidir.
- Çaplar arasındaki ilişki şu şekilde hesaplanabilir :  
 $r_A+r_B=r_B \cdot \sqrt{2}$ ,  $r_A/r_B = \sqrt{2}-1=0.414$





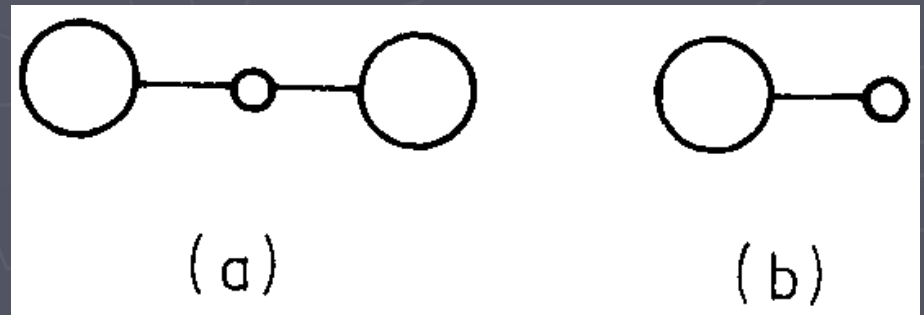
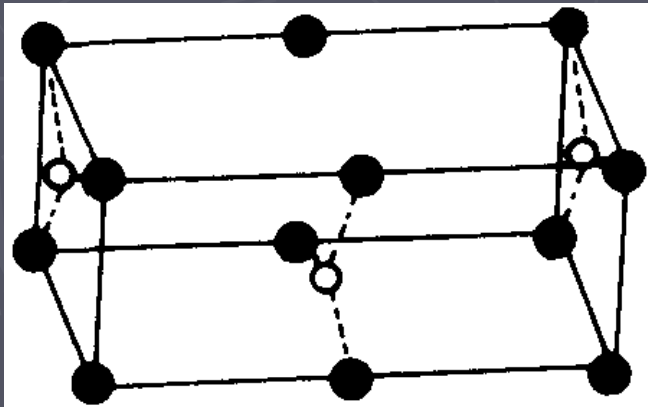
- İki sınır-değeri arasında tamamen belirli bir kafes tipi kararlıdır. Koordinasyon sayısı arttıkça, sınır-değeri de büyümektedir.

Koordinasyon Sayısı	Koordinasyon Grubu	Sınır-Değeri ( $r_A/r_B$ )	Kafes Tipi
3	Eşkenar üçgen	0.15	BN-tipi
4	Tetraeder	0.22	ZnS-tipi
6	Oktaeder	0.41	NaCl-tipi
8	Küp	0.73	CsCl-tipi

- AB<sub>2</sub> formüllü maddeler için çap ilişkisi  $r_A:r_B$ ;  $>0.732$  florit-tipi kafes,  $0.732-0.414$  rutil-tipi kafes,  $0.414-0.225$  kuvars tipi kafes.
- 3 tip atomdan oluşan bileşiklerde iki farklı çap-bölümü dikkate alınır. Örneğin CuFeS<sub>2</sub> de çap bölümü  $r_{Cu}:r_S$  ve  $r_{Fe}:r_S$  dir.

- Merkezi atomdan eşit mesafede bulunan aynı tip komşu atomların sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Bu sayıyı atom çaplarının büyüklükleri tayin eder. Kristal strüktürlerinde daha çok 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 12 koordinasyon sayıları söz konusudur.
- 1. Bir merkezi atom 12 eşit büyüklükteki yapı unsuru tarafından sarılmışsa, kesif hekzagonal ve kesif kübik dizilim meydana gelir. 12 li koordinasyon yalnız küçük, nötr kafes unsurları içeren kristal kafeslerinde mümkündür. Örneğin asal gazlarda ve elementer metallerde.
- 2. Koordinasyon sayısı 8 olan kafeslere küp şeklinde dizilime sahip, daha çok metallerde rastlanır. Örneğin alkali-metaller.
- 3. Bir merkezi katyon etrafında oktaedrik olarak dizilmiş bir çok iyon-kafesin koordinasyon sayısı 6 dir. Yaygındır ve özellikle NaCl-, rutil- ve nikelarsenid-tipleri.
- 4. Koordinasyon sayısı 4 olan kafes tipi elementlerden C un modifikasyonu elmasta ve bileşiklerden örneğin çinkoblend de mevcuttur. Silikatların  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  grupları.

- ▶ 5. Üç aynı tip yapı unsuru bir eşkenar üçgenin köşelerinde bulunduğunda, koordinasyon sayısı 3 dür. Bu eşkenar üçgenler bir düzlem içinde yanyana gelerek bir kafes düzlemi veya kafes tabakası oluşturur. Böyle kafes tabakaları ise daha büyük aralıklarla üstüste yığılarak kristal-kafesi meydana getirir. Örneğin grafit, molibdenit gibitabaka kafesler.
- ▶ 6. Koordinasyon sayısı 2 olduğunda, merkezi atom her iki taraftan iki aynı atom ile sarılmış olup, bunlar bir doğru üzerinde bulunurlar ve iki yönlü molekül oluştururlar. Bu kompleksler yanyana gelerek zincirleri ve kafesleri meydana getirmektedir. Örneğin CO<sub>2</sub>-kafesi.
- ▶ 7. Tek yönlü moleküllerin koordinasyon sayısı 1 dir. Bunlar molekül-kafes oluşturur.

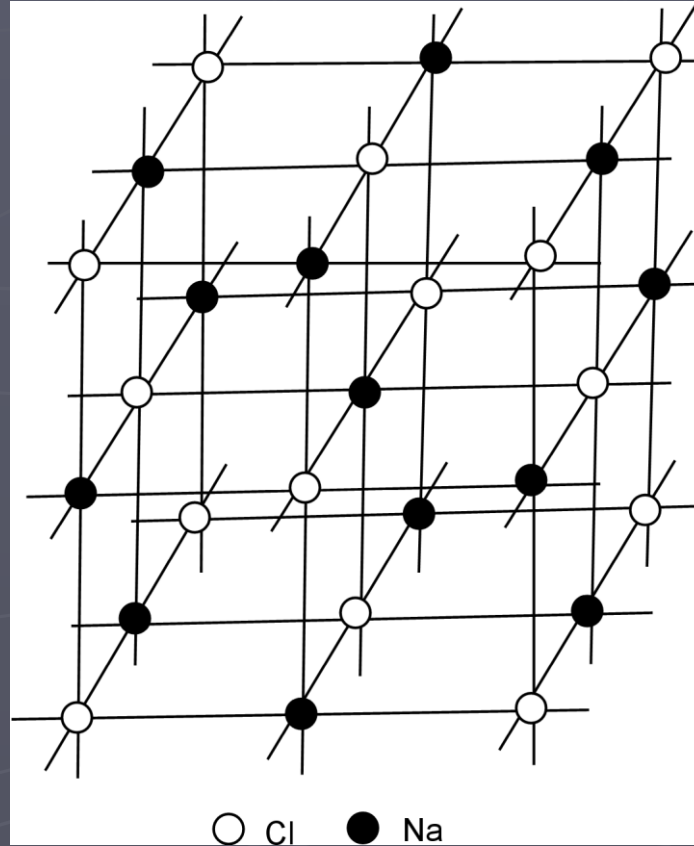


## 2. KOORDINASYON KAFESLERİ

- ▶ Birbirinden farklı koordinasyon kafesleri mevcuttur. Bunlarda kafes yapı unsurları yanyana dizilmekte, birbirleriyle koordine olmaktadır. Bir başka ifade ile, eşdeğer kafes yapı unsurları aynı kurallar çerçevesinde yanyana simetrik olarak yığılmaktadır.
- ▶ 1. Üç boyutlu sonsuz koordinasyon-kafes=Hacimkafes.
- ▶ 2. İki boyutlu koordinasyon-kafes=Ağ- veya Tabaka-kafes.
- ▶ 3. Bir boyutlu koordinasyon-kafes=Zincir- veya Şerit-kafes (düzgün-zincir, zikzak-zincir, tetraeder-zincir, oktaeder-zincir),
- ▶ 4. Sıfır boyutlu koordinasyon-kafes=Nokta-, Ada- veya Molekül kafes

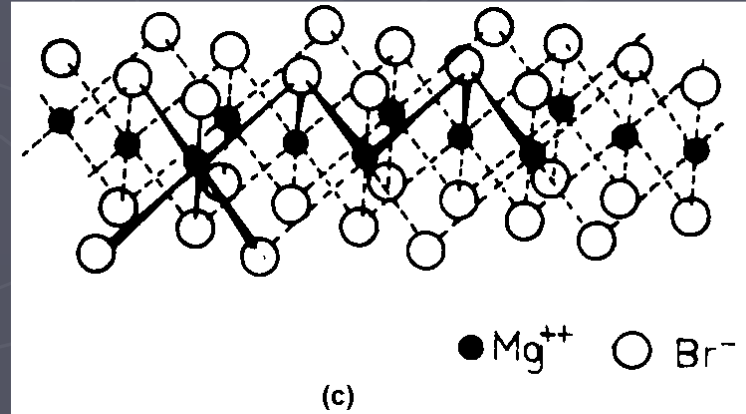
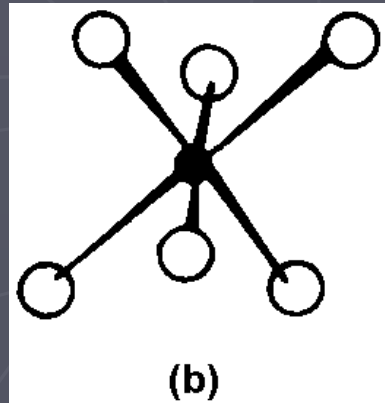
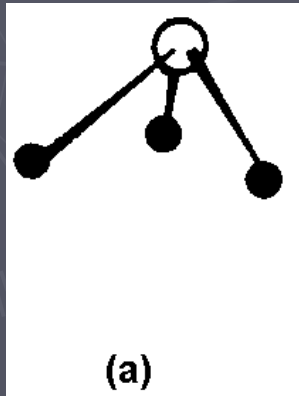
## ► 2.1. Hacim-kafes

- Hacimkafes biçimi koordinasyon sayısına bağlı olan koordinasyon-poliederi ile karakteristiktir. Örneğin Mg, Cu, -Fe, C (elmas), NaCl, CsCl, NiAs, ZnS, CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub> vs. kafes tipleri.



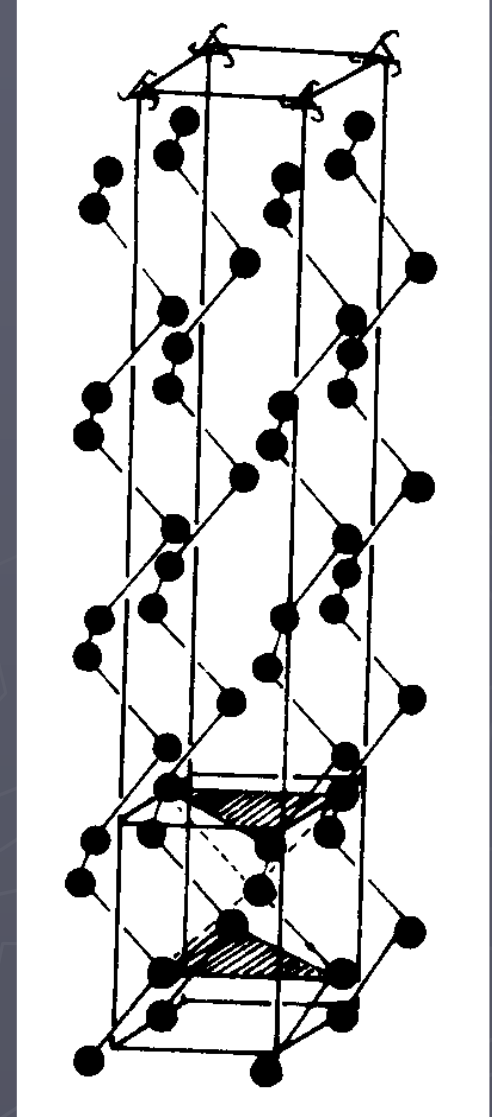
## ► 2.2. Ağ- veya Tabaka-kafes

- Ağ- veya tabaka kafeste yalnız iki yönde koordinasyon ilkesi sonsuza kadar devam etmekte ve bu suretle tabakalar meydana gelmektedir. Bu tabakalarda belirli mesafelerde üstüste paralel yığılarak tabaka-kafesi oluşturmaktadır. Her bir tabaka daha büyük ara boşluklarla birbirinden ayrılır. Bunlar grafitte olduğu gibi, bir tip atom diziliminden oluştuğu gibi, birçok tip atom dizilimlerinden (örneğin molibdenit) de oluşabilir.  $MgBr_2$  'ün tabaka-kafesi üç tip atom diziliminden meydana gelmiş tabakalar içermektedir. Br-atomlarının oluşturduğu iki tabaka arasında bir Mg-atom tabakası yer almaktadır. Her Mg-atomu 6 Br-atomu tarafından, oktaedrik olarak sarılmıştır ve her Br-atomu 3 tane Mg-atomu ile bağlantılıdır.
- Fillosilikatlar tabaka-kafese sahiptir.



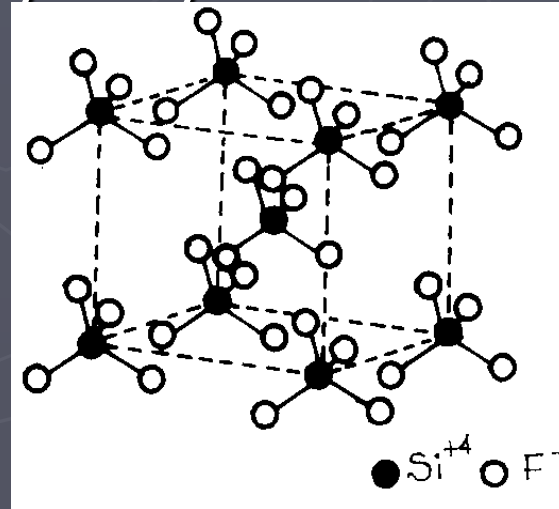
## ► 2.3. Zincirkafes

- Zincirkafeste atomlar doğrusal olarak (bir boyutta) Van der Waals tipi zayıf kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanmışlardır. Örneğin Te ve Se bağımsız zincirlerden oluşan bir kafese sahiptir. Bunlar trigonal bir zincirkafestir ve atomlar spiral şeklindeki zincirler halinde sıralanmışlardır. Minerallerden piroksen ve amfibol grubu (inosilikatlar) zincirkafese sahiptir.



## ► 2.4. Ada Kafes

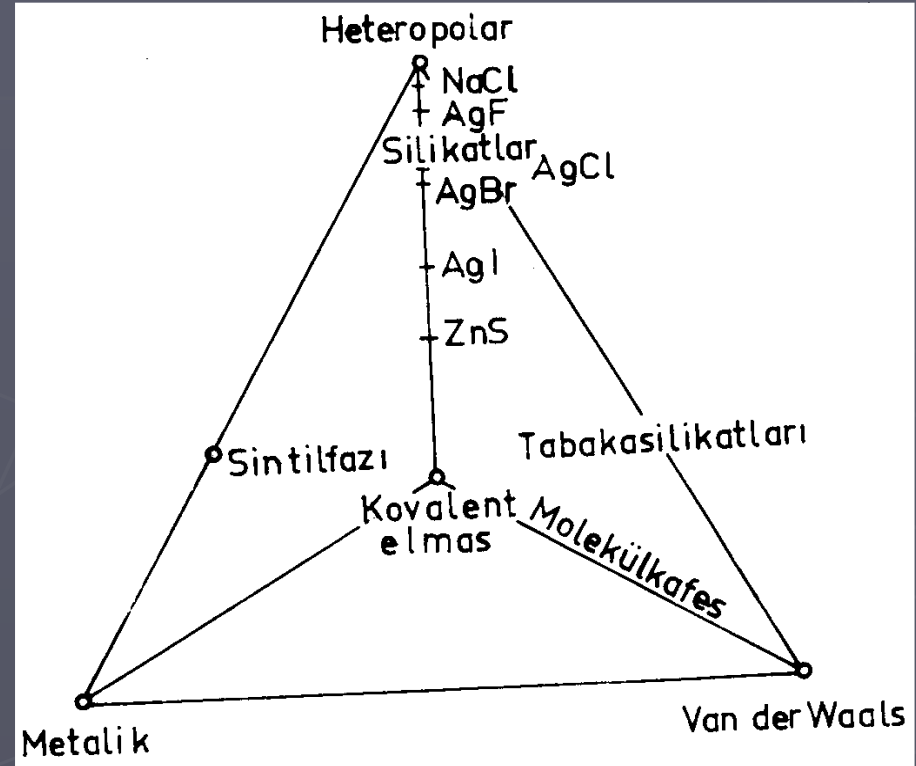
- Yapı unsurları arasında koordinatif bağlantı yoktur. Belirli miktarda yapı unsuru adalar veya moleküller halinde gruplanmaktadır. Bu ada veya moleküller genellikle kimyasal moleküllere veya çekirdeklere karşılık gelmektedir. Molekülün atomları birbirlerine kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Silisyum-tetraflorid'in ( $\text{SiF}_4$ ) kafesinde 4 F-atomu tetraedrik olarak bir merkezi Si-atomu etrafında sıralanmıştır. Bunlar elektrik nötr bir kompleks oluşturmakta ve bu kompleksler (moleküller) iç merkezli bir küp simetrisine uygun olarak sıralanarak birim hücreyi meydana getirmektedir. Kristal kafes içerisinde kompleksler birbirleriyle zayıf Van der Waals tipi kuvvetlerle bağlanmışlardır.





# 3. KRİSTAL KAFESTEKİ KİMYASAL BAĞLAR

- Kristal kafesi oluşturan yapıtaşları arasında özellikle dört ayrı kimyasal bağ mümkündür.
- İyonik Bağ (Heteropolar Bağ),
- Atomik Bağ (Homoopolar Bağ veya Kovalent Bağ),
- Metalik Bağ
- Van der Waals Bağ (Molekül Bağ).



### ► **3.1. İyonik Bağ (Heteropolar Bağ)**

► İyonik bağlı kafeslerde kimyasal unsurlar pozitif ve negatif elektrik yüklü iyonlar, yani katyon ve anyonlardır. Bir başka ifade ile, atomlar elektriksel nötr durumlarını elektron vermek veya almak suretiyle yitirmişlerdir. Bu tip kimyasal bağlarda atom elektronlarını vermekte, bir diğer atom da bunları almakta, bu suretle oluşan iyonlar dış elektron yörüngeleriyle asal gaz yapısına, dolayısıyla büyük kararlılığa sahip olmaktadır.

► Kafeste bulunan iyonlar Coulomb elektrostatik çekme kuvveti ile birbirine bağlanmaktadır. İyonların birbirini çekme kuvveti elektrik yükleri ile doğru, iyon çapları ile ters orantılıdır. Burada  $K$  çekme kuvveti,  $n$  dielektrizite sabitesi,  $e_1$  ve  $e_2$  elektrik yükleri,  $r_1$  ve  $r_2$  pozitif ve negatif elektrik yüklü iki iyonun çaplarıdır.

► 
$$K = \frac{1}{n} \cdot \frac{(e_1 \cdot e_2)}{(r_1 + r_2)}$$

- ▶ Çekme kuvveti ile kristallerin birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. İyonik bağlı kristallerde iyon mesafesi büyüdükçe, erime ve kaynama noktaları azalmaktadır. Buna karşın elektrik yükü (değerlilik) arttıkça, erime noktaları da artmaktadır.
- ▶ İyon kafesli kristaller ortak şu karakteristik özellikler gösterirler:
  - ▶ a. Elektrik iletkenlikleri çok azdır.
  - ▶ b. Erimiş olduklarında oldukça büyük elektrik iletkenliğine sahiptir.
  - ▶ c. Genellikle suda kolay çözünürler.
  - ▶ d. Erime ve süblimasyon (katı→gaz) dereceleri yüksektir.
  - ▶ e. Genellikle şeffaf, renksiz ve renkli-şeffaftırlar.
  - ▶ f. Termik-genleşme, kompresibilite (sıkıştırılabilme), sertlik, kopma gibi diğer fiziksel özellikler iyonik bağın şiddetine bağlıdır.

- **3.2. Atomik Bağ (Homoopolar Bağ veya Kovalent Bağ)**
- Atomlar dış yörünge elektronlarını ortak kullanarak yapılarını asal gaz yapısına çevirirler. Örneğin, klor atomunun dış yörüngesinde 7 elektron bulunmakta, iki klor atomu yan yana gelerek dış yörüngelerindeki bir elektronu ortak kullanarak 8 elektrona sahip olurlar ve kararlı asal gaz yapısına ulaşırlar. ( $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{ClCl}$ ). Oluşan moleküller Wan der Waals gibi başka kuvvetlerle birbirlerine bağlanarak zincir oluşturabilirler.
- a. Koordinasyon sayısının küçük olduğu durumlarda  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$  vs. gibi tek molekül oluştururlar.
- b. Erime ve buharlaşma dereceleri düşüktür.
- c. Yüksek koordinasyon sayılı kristaller genellikle suda çözünmezler, yüksek sertliğe ve erime derecelerine sahiptirler.
- d. Elektriği iletmezler, katı ve erimiş halde iyi izolatördürler.
- e. Işığı kırma indisleri yüksek, refleksiyon (yansıtma) yetenekleri kuvvetlidir. Örneğin elmas ve karbidler.
- f. Kristalin ve çözünmüş durumlarında farklı absorpsiyon gösterirler. Buna karşılık iyonik bağlı kristallerde kristalin fazdan çözünmüş faza geçişte herhangi bir absorpsiyon değişimi beklenmez.

### ► 3.3. Metalik Bağ

- Atomlar gene asal gaz yapısına dönüşme eğilimindedir. Bunun için atomlar değerlik elektronlarını vererek bir elektron bulutu meydana getirmişlerdir. Bu elektron bulutu içinde pozitif atom gövdeleri biraraya toplanmış olup, bunlar arasındaki çekme kuvveti kafes enerjisini meydana getirir.
- İyonik ve kovalent kafeslerde bağlar yönlenmiş ve değerlik elektronları tespit edilmiş olduğu halde, metalik kafeslerde atom gövdeleri yönsüz ve küresel bir yük dağılımı içerirler. Bu nedenle yapıda asıl rolü küresel dizilimin geometrisi oynar.
- Elementlerin çoğunluğu, 3/4 kadarı metalik bağa sahiptir. Metaller kübik yüzey ve hacim merkezli, hekzagonal basit ve ender olarak da basit küp şeklinde kristalleşirler.
- Gerek katı, gerekse erimiş durumlarında,
  - a. Elektrik ve ısı iletkenlikleri yüksektir.
  - b. Işığı geçirmezler, yani şeffaf değildirler.
  - c. Az veya çok metalik parlaklığa sahiptirler.
- Metallerin erime ve kaynama dereceleri, termik genleşmeleri, kompresibilite ve plastik şekillenme gibi diğer mekanik ve fiziksel özellikleri bağ kuvvetlerinin farklılığına göre değişir.

### ► 3.4. Van der Waals Bağ (Molekül Bağ)

- İyonik, kovalent ve metalik bağ tek başına asal gazların ve moleküllerin ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $S_8$ ,  $As_4O_6$  vs.) kristal durumuna geçmesini mümkün kılmamaktadır. Bu tip kimyasal unsurların birleşmesinde Van der Waals kuvveti adı verilen zayıf bir ek kuvvet daha vardır. Van der Waals kuvvetlerine diğer bağların egemen olduğu kristal kafeslerde de rastlanmakla birlikte, diğer bağ kuvvetlerine göre çok küçüktür. Bu nedenle, ancak çok düşük sıcaklıklarda asal gaz ve moleküllerde fark edilebilecek niteliktedir. Örneğin, He -271.5 C ve  $H_2$  -270 C de basit hekzagonal, Ne -268 C, Ar -233 C, Kr -191 C ve Xe -185 C de yüzey merkezli küp kafeste kristalleşmektedir.
- Bu tip bağ organik bileşiklerde oldukça yaygındır. Minerallerde ise kükürt ( $S_8$ ), realgar ( $As_4S_4$ ), kalomel ( $Hg_2Cl_2$ ), arsenolit ( $As_4O_6$ ) ve senarmontit ( $Sb_4O_6$ ) bu gruba girerler. Van der Waals bağa sahip kristallerin sertlikleri çok düşük olup, elektriği de iletmezler.
- Minerallerin çok az bir kısmında bir tek tip kimyasal bağ mevcuttur. Çoğu kristallerde **karişik bağlar** egemendir.

# 4. KAFES ENERJİSİ

- Bir kristal kafesteki yapıtaşları arasındaki bağ kuvvetlerinin şiddeti büyük önem taşır ve aynı zamanda kohezyon için önemli bir ölçüt oluşturur. Bu, kafesi yapıtaşlarına parçalamak, yani yapıtaşlarını normal durumlarından sonsuza götürmek, geometrik dizilime sahip katı halinden gaz haline geçirmek için sarfedilmesi gereken enerjiye **kafes-enerjisi** denir. Diğer bir ifade ile, 1 mol kristalin maddeyi kafes yapıtaşlarına, yani atom, iyon veya moleküllerine parçalamak için gerekli olan enerjidir.
- Kafesteki yapıtaşlarını birarada tutan en önemli kuvvet kimyasal bağlardır. Kafes Enerjisi ( $U$ ) = -çekme enerjisi + itme enerjisi -Van der Waals enerjisi + mutlak sıfır enerjisi. Bir iyonik kristalin kafesinde (+) ve (-) işaretli yapıtaşları olduğu için, karşıt işaretliler arasında çekim, aynı işaretli yapıtaşları arasında da bir itme kuvveti ve enerjisi oluşacaktır. Van der Waals enerjisi Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Mutlak sıfır enerjisi ise bir kristaldeki atomların titreşimleri ile ilişkili bir enerji olup, düşük sıcaklıklarda azalmaktadır.
- Kafes enerjisinin büyüklüğü ile kristalin kimyasal, elektriksel, termik ve mekanik özellikleri arasında sıkı bir ilişki vardır. Örneğin, kafes enerjisi küçüldükçe; kristallerin kaynama ve erime noktası azalmakta, termik genleşme ve kompresibilite katsayısı, sertlik ve ayrıca iyonlararası mesafe de büyümektedir.

# 5. POLİMORFİ VE İZOMORFİ

## ► 5.1. Polimorfi

- Aynı kimyasal bileşime sahip bir maddenin iki veya daha fazla kristal tipinde, yani farklı strüktürlerde oluşabilmesine **polimorfi**, bu kristal tiplerine de polimorf kristaller denir. Bir polimorf maddenin farklı dizilimlerine ise **modifikasyon** denir. O halde modifikasyonlar aynı kimyasal bileşime sahip bir maddenin farklı durumlardaki halleridir. İki kristalin modifikasyona sahip maddelere dimorf, üç modifikasyona sahip olanlara ise trimorf, fakat genel olarak polimorf denir. Aynı elementin modifikasyonlarına ise **allotrop modifikasyonlar** denir. Örneğin kükürt, karbon ve bir çok metalin allotrop modifikasyonları mevcuttur.
- Polimorf maddelerin farklı kafes yapıları, onların sertlik, dilinimlenme, yoğunluk, erime noktası vs. gibi fiziksel, keza kimyasal özelliklerinin farklı olmasına neden olur.



- Belirli bir kristal kafesin içindeki yapıtaşlarının kararlı dizilimi yalnız belirli P ve T de mevcuttur. P ve T'deki değişim; polimorf modifikasyonların kafeslerinin değişmesine, dolayısıyla daha kararlı strüktürlere ve daha büyük kafes-enerjilerine sahip olmalarına neden olurlar. Dönüşüm hızı bazen o kadar yavaştırki, madde değişen yeni P-T koşullarında da durumunu bir süre koruyabilir. Bu tip modifikasyonlara **yarı-kararlı (metastabil) modifikasyon** denir. Normal P ve T koşullarında elmas karbonun; aragonit ise kalsitin ( $\text{CaCO}_3$ ) metastabil modifikasyonlarıdır. Keza tinkalkonit ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) boraksın ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), meyerhoferit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) inyoitin ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) metastabil fazlarıdır.
- Madde sabit P altında belirli bir T'de diğer modifikasyonuna dönüşür. Bu sıcaklık noktasına **dönüşüm noktası** denir. Bu, iki kristalin yanyana kararlı olduğu noktadır. Örneğin kükürt için normal atmosfer basıncında  $+95.3^\circ\text{C}$ . Dönüşüm noktasında bütün özellikler kesiklilik gösterir. Örneğin  $\text{SiO}_2$ -modifikasyonlarının yoğunlukları sırayla şöyledir: Alçak-kuvars=2.65, Yüksek-kuvars=2.52, Yüksek-tridimit=2.3, Yüksek-kristobalit=2.32,  $\text{SiO}_2$ -camı=2.20.

- İki tip dönüşüm vardır. **Monotrop dönüşüm** 'de süreç tek yönlü, **enantiyotrop dönüşüm** 'de ise süreç iki yönlüdür (tersinir).

Madde	Kararlı modifikasyon	Kararsız modifikasyon
Karbon (C)	Grafit (Hekzagonal)	Elmas (Kübik-hemimorf)
Demir sülfür (FeS <sub>2</sub> )	Pirit (Kübik paramorf)	Markasit (Ortorombik)
Civa sülfür (HgS)	Sinnober (Trigonal enantiyomorf)	Metasinnober (Kübik)
Kalsiyum karbonat (CaCO <sub>3</sub> )	Kalsit (Romboedrik)	Aragonit (Ortorombik)

### ► 5.1.1. Politipi

- Polimorfinin özel bir tipi politipidir. Polimorf bir maddenin c-ekseni yönünde farklı kafes sabitesine sahip olmasına **politipi** denir.
- Politip strüktüre en karakteristik örnek kaolinit, dikit ve nakrit,  $Al_4((OH)_8/Si_4O_{10})$ , polimorflarıdır. Bu üç modifikasyon birbirlerinden tabaka paketlerinin üstüste farklı yığılması ile ayrılır. Şöyleki; c0 kafes sabitesi dikitte kaolinitinkinin iki; nakritte ise dört mislidir. Yani kaolinitte  $c_0=7.37 \text{ \AA}$ , dikitte  $c_0=14.45 \text{ \AA}$  ve nakrit'te ise  $c_0=28.72 \text{ \AA}$  dur. Biyotit, lepidolit, filogopit gibi muhtelif kimyasal bileşimdeki mikalarda bir tabakalı strüktürden altı tabakalı strüktürlüye kadar hepsi mevcuttur.
- Grafitin biri hekzagonal ( $c_0=6,696 \text{ \AA}$ ), diğeri trigonal ( $c_0=3/2.6,696 \text{ \AA}$ ) olmak üzere iki modifikasyonu bilinmektedir. Daha yaygın olan hekzagonal modifikasyonda aynı yapıdaki karbon-ağları iki tipte, trigonal grafit strüktüründe ise üç ayrı tipte üstüste yığılmıştır.

## ► 5.2. İzomorfi

► Kristal yapıtaşlarının büyüklük ve deformasyon özellikleri onların belirli strüktür tiplerinde oluşmalarına büyük etki etmektedir. Örneğin polimorfide olduğu gibi, kristal kafesin yapıtaşlarından biri oldukça farklı büyüklükte ve farklı polarizasyon özelliğinde bir yapıtaşı ile yer değiştirirse, kafes yapısı hemen değişir. Kristal kafesin yapıtaşlarından biri yaklaşık aynı büyüklükte ve aynı polarizasyon özelliğinde bir diğer yapıtaşı ile yer değiştirirse, strüktür tipi aynen korunur. Diğer bir ifade ile; kristallerin aynı sınıfa ve benzer kimyasal bileşime sahip olması ve değişik oranlarda birbiriyle karışabilmesine **izomorfi**, bu tip kristallere ise **izomorf kristaller** denir.

► İzomorfiye tipik bir örnek olarak feldispatlar verilebilir. Ortoklas ( $KAlSi_3O_8$ ), albit ( $NaAlSi_3O_8$ ) ve anortit ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). Bu üyelerden albit ve anortit birbirleriyle sürekli karışım kristalleri (plajioklaslar) oluşturmalarına rağmen, ortoklas diğer üyelerle sürekli karışmaz. Söz konusu iyonların çaplarını Å cinsinden karşılaştırıldığında ( $K^+=1.33$ ,  $Si^{+4}=0.40$ ,  $Ca^{+2}=1.05$ ,  $Al^{+3}=0.55$ ,  $Na^+=1.00$ ),  $Ca^{+2}$  ve  $Na^+$ , iyonlarının çapları birbirine uymakta;  $K^+$  iyonunununki ise bunlardan büyük sapma göstermektedir. Aynı zamanda  $Al^{+3}$  ve  $Si^{+4}$  iyonlarının çapları da birbirleriyle karşılaştırılabilir. Bu nedenle, albit ile anortit arasında sınırsız, buna karşılık ortoklas ise albit ve anortit ile ancak yüksek sıcaklıklarda sınırlı bir izomorf seri oluşabilecektir. İzomorfiye diğer bir örnek olivin grubu mineralleridir (Forsterit- $Mg_2SiO_4$  ve Fayalit- $Fe_2SiO_4$ ).

► İyonlar belirli sınırları içinde boyutları itibarıyla aynı veya benzer ise birbirinin yerini almaktadır. İyonların karşılıklı birbirinin yerini almasında elektiriksel dengenin sağlanması gerekir. Örneğin anortitte bir değerli  $Na^+$ 'un yerini iki değerli  $Ca$ ; aynı zamanda da dört değerli  $Si$ 'un yerini üç değerli  $Al$  almakta, bu suretle yük dengesi sağlanmaktadır.

## ► 5.2.1. İzotipi

- Aynı strüktüre ve atomik oranlara sahip, yapıtaşlarının yarıçap oranları eşit veya yaklaşık eşit olan kristallere **izotip kristaller** denir. Diğer bir ifadeyle, iki kristalin izotip olabilmesi için aynı simetriye (hacim grubu), belirli mesafede içi içe geçmiş iki aynı kafese, ayrıca iki kafesin aynı eksenler ilişkisine ve parametre değerlerine sahip olmalıdır. İzotip kristallere halit (NaCl), galenit (PbS) ve periklaz (MgO) örnek verilebilir. Bu kristaller aynı yapıda olup, NaCl yapısında (yüzey merkezli küp kafes) kristalleşirler.
- Benzer strüktüre sahip kristallere de **homootip kristaller** denir. Örneğin kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) ve korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ZnS polimorfları (çinkoblend ve vurtzit),  $\text{SiO}_2$  polimorfları (kristobalit ve tridimit) homootip kristallerdir.
- Ne izotip, ne de homootip olan kristaller ise **heterotip kristaller** olarak adlandırılır. Bunlar kristalgeometrik ilişkileri bütünüyle farklı olan kafeslere sahiptir.

### ► 5.3. Diyadohi (Süstitüsyon)

- Kristal kafesteki bir yapıtaşının (atom ve iyon) yerini bir başka yapıtaşının almasına **diyadohi**, birbirlerinin yerini alan elementlere de **diyadoh elementler** adı verilir. Diyadohinin gerçekleşebilmesi için, elementlerin benzer atom veya iyon yarıçaplarına ve kimyasal bağa sahip olması, elektrostik yük dengesinin korunması gerekir. Diyadoh elementlerin atom ve iyon çapları arasındaki fark % 10-15 i geçmemelidir.
- Periyodik sistemdeki elementlerden atom numaraları arasındaki fark 9, 19 ve 33 civarında olanlar diyadohi için birbirlerini tercih ederler. Si-Al, Na-Ca, Mg-Fe ve Zn-Fe gibi element çiftleri. Diyadoh elementler farklı değerlikli olabilir. Ancak yapının nötrleşmesi için başka süstitüsyonlar da gerekli olur.
- Diyadohi her oranda olabildiği gibi, sınırlı bir oranda da olabilir. Olivin grubunda Fe ve Mg her oranda (% 100) birbirinin yerini alabilirken, ZnS'de Zn nun yerine Fe ancak % 20 ye kadar girebilir. Metalik demirde ise Fe yerine hiç Zn girmez. Kristal kafesteki iyonların süstitüsyonları karışım kristalinin formülünden de anlaşılır. Birbirlerinin yerini alan elementler parantez içinde virgülle ayrılarak yazılır. Örneğin (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>.
- Diyadohi, uygun P, T ve C koşullarında mümkündür.

## ► 5.4. Karışım Kristal Oluşumu

- Kafes strüktürü değişmeksizin iyonların birbirinin yerini alması, kafes sabitelerinin değişerek kesiksiz bir kristal dizisinin oluşmasıdır. Karışım kristal oluşumuna katı çözeltiden veya eriyikten oluşum adı da verilmektedir. Oluşan ara karışım kristalleri iki uç üyenin kimyasal ve fiziksel (yoğunluk, ışığı kırma indisi vs.) özellikleri ile sıkı bir ilişki halindedir. Karışım kristaller hem izotip (izotip karışma), hem de homootip (homomorf karışma) ve heterotip (heteromorf karışma) kristaller arasında gelişebilir.
- İzomorf karışmaya manyezit ( $MgCO_3$ ) ve siderit ( $FeCO_3$ ) örnek verilebilir. Burada manyezit kafesindeki Fe-iyonlarının yerine aşama aşama Mg iyonları alabilir. Saf manyezit oluşuncaya kadar kristalografik sabiteler devamlı değişir. Feldispat, mika, olivin ve granat minerallerinde de izomorf karışım kristal oluşumları yaygındır.



# 6. KRİSTALLERDE ÖRGÜ HATALARI

- Bazı kristallerin fiziksel özellikleri incelendiğinde, elde edilen deneysel sonuçların teorik bulgulara uymadığı, aralarında daima az veya çok farkların bulunduğu görülmüştür. Örneğin, araştırmalar bir kristalin birim hücrelerinden itibaren hesaplanan teorik yoğunluğunun, fiziksel yolla bulunan yoğunluğundan farklı, daima biraz daha büyük olduğunu göstermektedir.
- Elektriksel yalıtkanlıkta da durum yine aynıdır. Örneğin, elektriksel yapı araştırmalarına göre, NaCl tamamen yalıtkan olması gerekirken, az da olsa bir iletkenlik gösterebilmektedir. Kristallerde gözlenen bu uyumsuz sonuçlar, onların mekaniksel özelliklerinde de kendini gösterebilir. Bilindiği üzere; kristaller çekilmeye zorlandığında, belirli bir sınırın geçilmesiyle deformasyona uğrar. Bu elastikiyet sınırı kristalin diğer özelliklerinden hesaplanabilir. Hesapla bulunan değerlere göre; kristaller denel bulunandan yaklaşık  $10^4$  katı kadar çok daha sağlamdır.
- Kristallerde teorik ve denel değerler arasındaki bu uyumsuzluklar **örgü hataları**'nın varlığını ortaya koymaktadır.

## ► 6.1. Kristal Örgü Hatalarının Sınıflandırılması

### ► I. Strüktürel (yapısal) Örgü Hataları

#### ► 1. Noktasal Örgü Hataları

► a) Ara yabancı atom hataları

► b) Boşluk hataları

► c) Schotty ve Anti-Schotty hataları

► d) Frenkel ve Anti-Frenkel hataları

#### ► 2. Çizgisel Örgü Hataları

► a) Kamasal hatalar

► b) Vidasal (helezoni) hatalar

#### ► 3. Düzlemsel Örgü Hataları

► a) Kristal içi hatalar

► b) Kristal yapışma yüzeyleri hataları

► c) Dizilim hataları

#### ► 4. Hacimsel Örgü Hataları

### ► II. Kimyasal Örgü Hataları

### ► III. Elektiriksel Örgü Hataları

## ► 6.1.1. Strüktürel Örgü Hataları

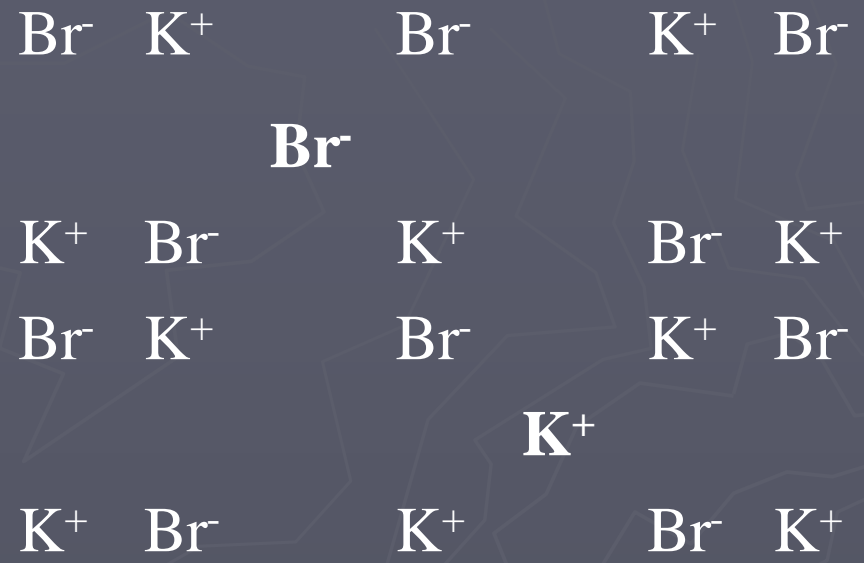
- Bu tip örgü hataları, yapıtaşlarının kristal içinde dizilmeleri gereken yerlerden başka yerlerde dizilmeleri ile meydana gelir. Bunlar kristallerde en çok rastlanan örgü hataları olup, özellikle metallerin bir çok özelliğini etkilemektedir. Yapıtaşlarının kristal kafesteki normal örgü noktalarına yerleşmemesi ile ortaya çıkan strüktürel örgü hataları kaç boyutlu olduklarına göre kendi aralarında sınıflandırılabilir.

### ► 6.1.1.1. Noktasal Örgü Hataları

- Bunlar sıfır boyutlu olup, bir yapıtaşının yerinin boş kalması ile meydana gelen **boşluklar**, yapıtaşının bulunmaması gereken yere bir yabancı yapıtaşının yerleşmesi ile meydana gelen **ara-atomları** ve bunların değişik kombinasyonlarından ibarettir.

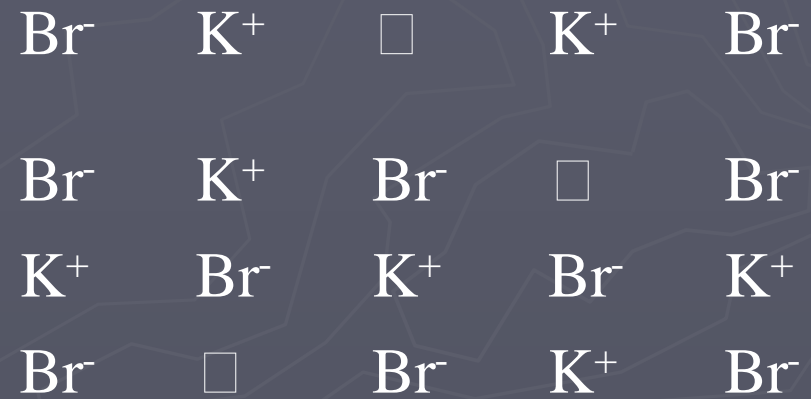
► **a) Ara Yabancı Atomları**

► Bu cins örgü hataları, kafeslerinde hiç bir yapıtaşı tarafından işgal edilmemiş boşluklar içeren kristallerde görülür. Doğadaki kristaller hiç bir zaman ideal koşullarda oluşmadıklarından, kafeslerine daima az veya çok yabancı atom veya molekül girebilir.



## ► b) Boşluklar

- Yüksek enerjili bir fotonun kristale çarpması ile bir elektron, hatta bir atom kafesten sökülüp atılabilir. Bu atom veya iyonun yeri bir boşluk olarak kalır ve bu da kristal kafesin periyodikliğini bozacağından bir noktasal örgü hatasına neden olur. Aynı zamanda kristal yüzeyindeki bir atomun yerini terk etmesiyle meydana gelen boşluk, kristalin içinden gelen atomlarla doldurulabilir ve bu suretle boşluk kristalin içine doğru kayar.

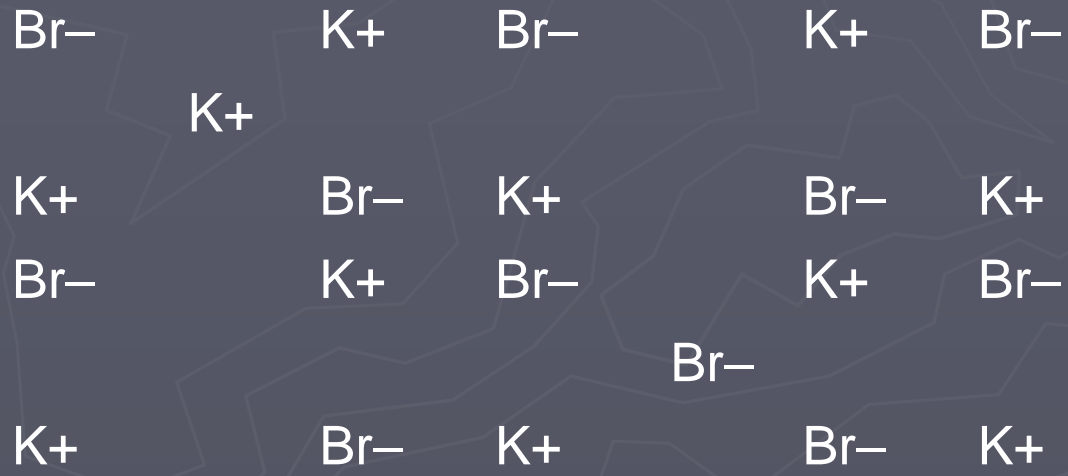
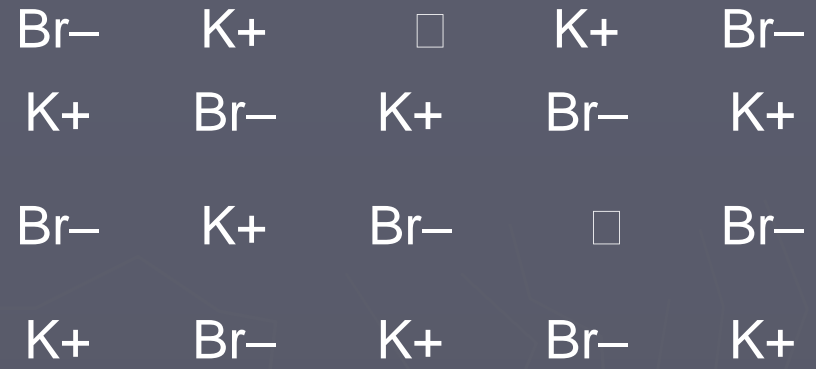


### ► c) Schottky ve Anti-Schottky Hataları

► Bir kristalden aynı sayıda katyon ve anyon çıkarılmasıyla **Schottky hataları** oluşur. Fakat bu tip hatalarda kristalin elektrostatik dengesi bozulmaz ve bu dizilim olasılıklarınının yüksekliği enantiyotropiye etki eder.

► Kafes aralıklarında aynı sayıda anyon ve katyon bulunursa **anti-Schottky hataları** meydana gelir.

► Schottky hataları kristalin kimyasal özelliğine tesir etmez, fakat yoğunluğun oldukça küçülmesine sebep olur.

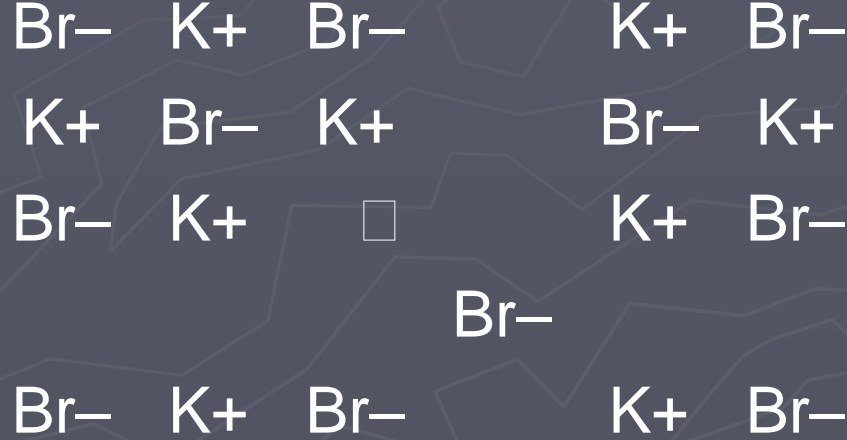
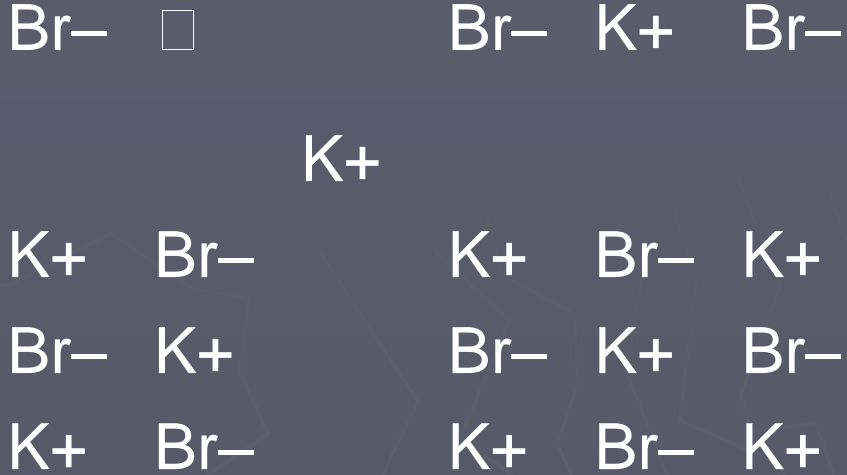


► **d) Frenkel ve Anti-Frenkel Hataları**

► Bir kristal kafesinde bir katyon ara -atomu ve bir katyon boşluk oluşursa, bu çifte hataya **Frenkel Hatası** denir.

► Kafes aralıklarında anyon ve anyon kafesinde boşluklar bulunursa **anti-frenkel hatası** meydana gelir.

► Frenkel ve anti-frenkel hataları kristalin yoğunluğu üzerine etki etmez ve stökiyometrik formülünü bozmaz.

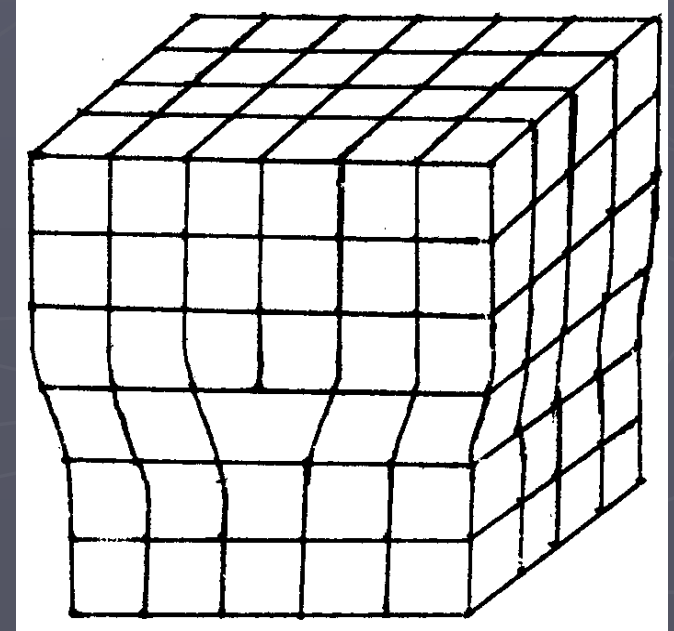


## ► 6.1.1.2. Çizgisel Örgü Hataları

► Belirli bir atom dizisini eksen olarak kabul eden örgü hataları çizgisel hatalardır. Bunlar da kamasal (Basamak Dislokasyonu) ve vidasal/helezoni (Burger Dislokasyonu) hata olmak üzere iki tiptir.

### ► a) Kamasal Hatalar

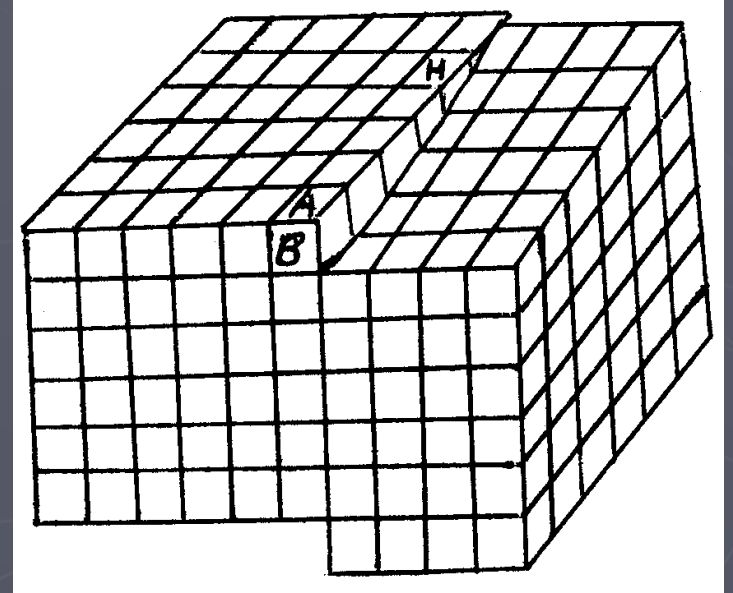
► Bir ideal kristal kafesinden yarım kristal düzlemi çıkarılır veya eklenirse, kamasal örgü hatası meydana gelir. Zira bu yarım atom düzlemi kristal içinde devam etmemekte, dolayısıyla kristal içerisinde kaymalara neden olmaktadır. Burada en büyük yapı bozukluğu yarım düzlemin son bulunduğu hat boyuncadır. Bu basamaktan uzaklaşıncaya örgü hızla normale dönüşür.





## ► b) Vidasal/Helezoni Hatalar

- Bu hatalara Helezoni Hatalar da denir. Zira bu cins bir hatanın ayırdığı kristal parçalarından birinden diğerine helezoni bir hareketle geçilir (Şekil 16). Kristal içindeki helezoni diziliminin eksenini yüzeyde H noktasını vermektedir. Bu nokta kristal büyümesinde önemli bir rol oynar. Çünkü normal bir atom düzleminin oluşmasına gerek kalmadan helezoni hata eksenini etrafında kristal büyümesi gözlenir. Vidasal hatalarda kristalin iki tarafındaki yükseklik farkı (Burger vektörü) birkaç angstrondan yüzlerce angstrona kadar değişebilir.



### ► **6.1.1.3. Düzlemsel Örgü Hataları**

- Bu tip örgü hataları kristal yüzeyleri ile tane sınırlarından ibarettir. Kristal yüzeylerinde katı kristal ile yabancı madde arasında katı-katı, katı-sıvı veya çoğunlukla katı-gaz faz sınırları söz konusudur. Faz sınırlarındaki atomların kristal içindeki atomlardan daha fazla enerjili durumda buldukları muhakkaktır.
- Yüzey absorpsiyonu bu kuvvetlerden ileri gelir. Bir kristal yığınağı içinde aynı kimyasal maddeden oluşan birçok kristal vardır. Bunlara tane ismi verilir. Farklı tanelerin atom düzlemleri birbirleriyle uyuşmaz. Bu da düzlemsel örgü hatalarına neden olur.

### ► **a) Kristal İçi Hatalar**

- Bir kristalin bir parçası diğer bir parçasına göre belirli bir geometrik kurala karşılık gelecek şekilde kayabilir. Böylece kristallerde ikizler meydana gelir. Bu ikizin iki parçasının birleştiği atom düzlemi her iki parça için bir normal atom düzlemi sayılabilir. İkizler; kristal içi hatalar olarak değerlendirilebilir.

## ► **b) Kristal Yapışma Yüzeyleri Hataları**

► Kristal arası hatalar en çok rastlanan ve en önemli örgü hatalarıdır. Gerek doğada gerekse labatuvarlarda kristalleşen maddeler genel olarak çok kristalli maddelerdir. Bu kristallerin birbirleriyle karşılaştıkları yüzeylerde düzlemsel hata olarak görülebilir. İki kristal, büyümeleri esnasında etrafında buldukları ve yapıtaşlarına uyan yapıtaşlarını tesbit ederek büyürler. İki kristal arasındaki kristalleşmemiş madde bittiği zaman genel olarak iki kristalin kenarı temas mecburiyetinde kalır. Atom-ağı olanakları nisbetinde çeşitli hataları yüklenip iki atom-ağının bağlantısını sağlarlar. Bu sınır bölgesi geniş ölçüde örgü hatası içerebilir hatta bu bölgenin bazı kristaller için bir sıvı yapısına (büyük viskozite) sahip olduğu gösterilebilir.

## ► **c) Dizilim Hataları**

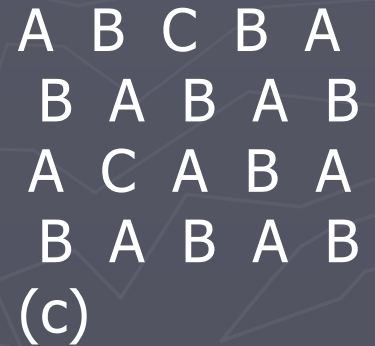
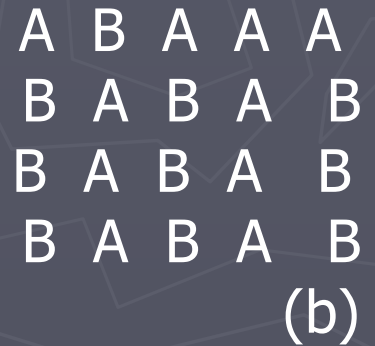
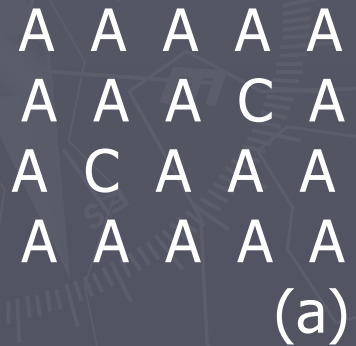
► Bu tip hatalar kesif hegzagonal (ABAB..) ve kesif kübik dizilimlerde (ABCABC...) görülür. Esas itibariyle A, B ve C düzlemleri birbirine eşdeğer bir yapı gösterirler, fakat üstüste dizilim sırasında hafif ötelenmeler gösterirler. Örneğin, A, B, C, A, B, A, A, B C dizilimindeki C durumlu atom düzlemi hegzagonal kesif dizilimde bir düzlemsel hatadır.

#### ► 6.1.1.4. Hacimsel Örgü Hataları

- Kristalleşme sırasında bir kristal kırıntısı büyümekte olan ikinci bir kristal tarafından sarılıp hapsedilebilir. Hapsedilen kristale **kapanım veya enklüzyon** ismi verilir. Kapama halindeki kristal mikroskopik boyutlu veya daha büyük olabilir. Örneğin, kolloyidal boydaki  $Fe_2O_3$  kristallerinin KCl in yapısına girmeleri sonucu kristal pembe bir renk almaktadır. Burada  $Fe_2O_3$  kristalleri bir hacimsel hata, bir renklenme meydana getirmektedirler. Aynı olay sıvı ve gaz halindeki maddenin kristal içerisinde kapanması sonucunda da oluşabilir. Bunlara duruma göre sıvı veya gaz kapanımları denir.

## ► 6.1.2. Kimyasal Örgü Hataları

► Bilindiği üzere kristaller, belirli kimyasal unsurların geometrik düzenli dizilmeleriyle oluşan homojen maddelerdir. Fakat kristallerde mutlak kimyasal homojenlik hemen hemen yok gibidir. Özellikle minerallerde hiç yoktur. Zira mineraller tamamen doğal koşullar altında oluşmakta, doğanın potasında da her tip element ve az veya çok mevcut olmaktadır. Bunun için kafesin içinde yabancı bir elementin yerleşmesi veya kristali oluşturan kimyasal yapıtaşlarının kendilerine ait olmayan kafes noktalarına yerleşmesi gibi nedenlerle örgü hataları meydana gelir ki, bunlar kimyasal örgü hatalarıdır.

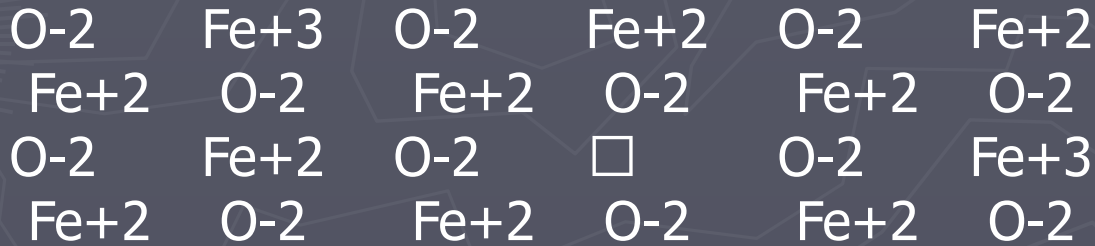


► Si, Ge gibi metallerin kafeslerine kısmen B, Al, Ga, In, Tl veya P, As, Sb gibi atomlar yerleşebilir ve bu suretle kimyasal örgü hataları meydana gelebilir (Şekil 18). Sonuçta valans-bandı ile iletgenlik-bandı arasında alıcı veya verici seviyeleri oluşur. İşte bu sebebledirki, öz yarı-iletgen olan Si ve Ge kristalleri iletgenlik özelliği kazanmaktadır. Bu tip yarı-iletgenlere hata yarı-iletgeni ismi verilir.

-Si-Si-Si-Si-Si-Al-Si-  
-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-  
-Si-Si-Al-Si-Si-Si-Si-

-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-  
-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-  
-Si-Si-Si-As-Si-Si-Si-

► Kimyasal örgü hataları elektriksel hatalarla kombine olabildiği gibi, noktasal hatalarla da müşterek gelişebilir. Örneğin alkali-halojenürler veya Ag-halojenürlerin kristallerine az miktarda Cd, Pb, Ca, Sr, Ba, Mg ilave edilirse, bunlarla yer değiştirebilirler. Bu katyonların değerliği kristali oluşturan katyonun değerliğinden bir fazla olduğundan, kristalin elektronötralitesini sağlamak üzere iki değerlikli iyonun teşkil ettiği her kimyasal hata yanında bir katyon boşluğu meydana gelir. Bir metal farklı değerliklere sahip ise, benzer durumla yine karşılaşmak mümkündür. Örneğin FeO 'in yapısında, bir Fe boşluğuna karşılık, iki Fe iyonu mevcuttur. Böylece kafeste Fe azlığı meydana gelir.



### ► 6.1.3. Elektriksel Örgü Hataları

- Bir kristalin sıcaklığı mutlak sıfırın üzerindeyse, bu kristalin atomları sıcaklıkla artan bir titreşim gösterirler. Atomlar uzayın üç yönünde titreşerek denge durumundan ayrılmaya çalışırken, atomlar arası kuvvetler bu yapıtaşlarını belirli bir durumda tutmaya çalışırlar. Yani, atomlar bir denge durumu etrafında sıcaklığa bağlı olarak titreşirler. Bu titreşimler normal sıcaklıkta atomlar arası mesafenin %5-10 'u kadardır. Bir kristaldeki atomun potansiyel enerjisi (EP) atomlar arası mesafeye göre değişir. Denge durumunda EP minimum bir değer taşır ve atomların birbirlerinden uzaklaşmasıyla büyümeye başlar ve sınır halde sıfıra eşit olur. Tersine atomlar birbirlerine yaklaştığında, EP çok hızlı olarak büyür ve yapı kararlılığını kaybeder.
- Bir kristalin yapısındaki atom  $h\nu$  enerjisine sahip bir ısı kuantumu , fotonu absorplarsa atomun elektronik seviyelerinde bir yükselme olur, bu durum atomun yapısını çok hafifte olsa bir düzensizliğe götürür. Kristal tarafından çok yüksek enerjili elektromanyetik dalga fotonları absorplanırsa, elektron orbitalini veya atom kristal örgüsündeki yerini terk edebilir. Kristal atom ağında meydana gelebilecek bu tip yapıtaşı eksikliği boşlukların meydana gelmesine, dolayısıyla elektriksel örgü hatalarının oluşmasına neden olur.