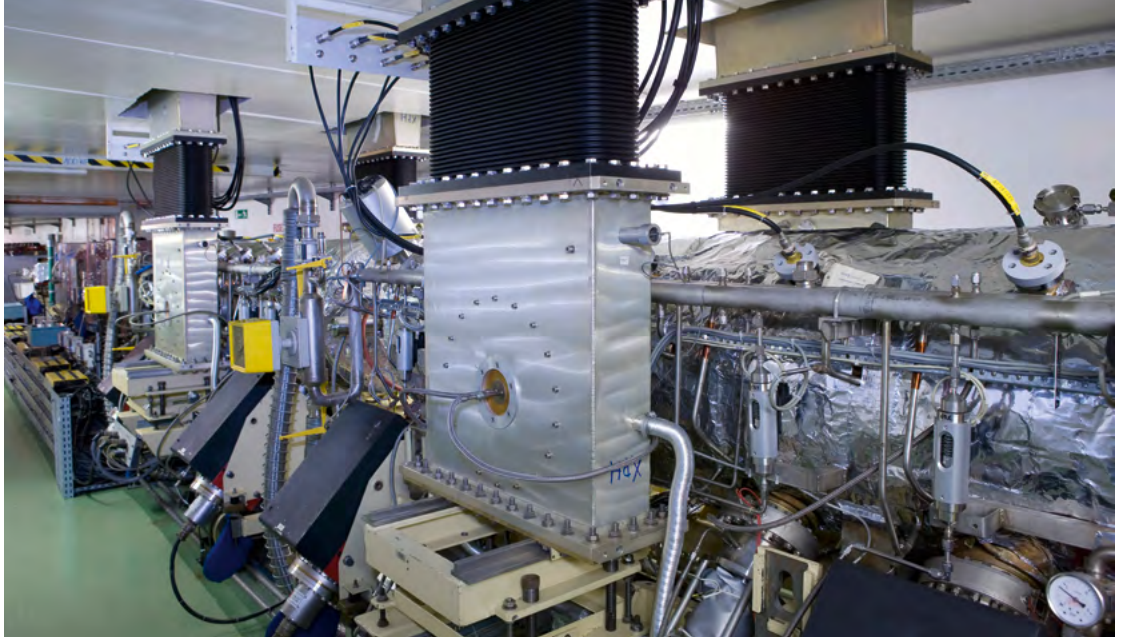


Kristalografide Kullanılan İleri Teknolojiler



Avrupa Senkrotron Radyasyon Tesisi

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte geliştirilen malzemeler giderek karmaşılaşıyor. Malzemelerin niteliklerini belirleyen en önemli özelliklerden biri de yapılarındaki atomların düzenlenme biçimi. Dolayısıyla malzemeler daha karmaşık hale geldikçe malzemelerin yapılarını çözümlmek için yapılan kristalografi deneylerinde kullanılan teknolojilerin de zamanın gereklerini karşılayacak şekilde geliştirilmesi gerekiyor. Modern teknolojiler çok düşük sıcaklıklara ve çok yüksek basınçlara ulaşmayı mümkün kılıyor ve artık oda koşullarında kristal yapısında olmayan maddeler de kristalografiyle incelenebiliyor. Ayrıca kristallerin elde edilmesinde otomatik makineler kullanılıyor ve gelişmiş yazılımlar sayesinde kırınım desenleri kolayca çözümlenebiliyor.

Kristalleştirme Yöntemleri

Deneyler sırasında kullanılacak kristaller birkaç biçimde üretilebilir. Kristalleştirme yöntemlerinin en basiti soğutmadır. Bir başka yöntem ise bir çözücü içinde çözülmüş bir maddenin kristallerinin çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilmesidir.

Kristalleşmiş bir malzemenin içinde yönelimleri farklı doğrultularda olan pek çok kristal bulunur. Deneyler için gerekli olan ise bu kristallerden sadece bir tanesidir. Birden fazla kristal ile deney yapılırsa “tek kristallerin” arasındaki bölgelerde düzensiz bir yapıda bulunan atomlardan gelecek sinyaller, kristal yapısının doğru çözümlenmesini zorlaştırır. Dolayısıyla kristalografi ile doğru sonuçlar elde edilebilmesi için kristalleşmiş bir malzemeden tek kristallerin ayrıştırılması gerekir. Bu işlem genellikle kristallerin bir optik mikroskop altında doğrudan gözlemlenmesiyle yapılır. Elde edilen kristaller, kristalografi deneyinin yapılacağı cihaza yerleştirilir ve kristallerin üzerine X-ışınları gönderilerek kırınım desenleri elde edilir.

Erime sıcaklığı düşük olan ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan maddelerden kristal elde edilmesi için kullanılan yöntemlerden biri bölge arıtımıdır. Bu yöntemde sıvı önce donma sıcaklığının çok altında bir sıcaklığa kadar soğutulur ve kristalleşmesi sağlanır. Daha sonra elde edilen katı, erime sıcaklığının bir miktar üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır; önce en küçük kristaller sonra daha büyük kristaller malzemeden ayrılmaya başlar. Sıcaklığın dikkatli bir biçimde kontrol edilmesiyle art arda eritme ve kristalleştirmeler yoluyla tek kristaller elde edilir. Küçük bölgelere odaklanarak ısıtma yapabilen lazerlerin geliştirilmesinden sonra bu yöntemin uygulanması kolaylaştı.

Sıvıların kristalleşmesi üzerlerindeki basıncı artırarak da sağlanabilir. Bu amaçla genellikle elmas örs gözeleri kullanılır. Elmastan yapılan bu örslerin bir tarafının yüzey alanı çok küçük diğer tarafının yüzey alanı ise daha büyüktür. Küçük yüzeyli tarafları birbirine dönük iki elmastan oluşan bir gözenin dış kısımlarındaki büyük yüzeyli kısımlara kuvvet uygulandığı zaman gözenin içinde büyük bir basınç oluşur. Bu basıncın hassas bir biçimde ayarlanmasıyla oda koşullarında sı-

vı halde bulunan malzemeler kristalleştirilir. Elmas örs gözelerinin içinde oluşturulabilen basınçların şiddeti, atmosfer basıncının binlerce katı olabilir hatta yerkürenin kilometrelerce altında bulunan katmanlardaki basınç seviyelerine ulaşılabilir. Bir malzemenin kristal yapısı basınca bağlı olarak değişebileceği için, soğutma yöntemiyle elde edilemeyen farklı kristal yapıları bu yöntemle elde edilebilir.

X-ışını Kaynakları ve Dedektörler

2000'li yıllara kadar laboratuvarlarda yaygın olarak X-ışını üreten kapalı tüpler kullanılıyordu. Günümüzde ise kristalografi deneyleri daha çok senkrotronlarda yapılıyor. X-ışınlarının üretilmesi ile ilgili son gelişmelerin en önemlilerinden biri serbest elektronlar kullanılarak X-ışını üreten tesisler. Bu tesislerde üretilen lazer atımlarının süresinin çok kısa olması kristalografi kullanılarak hızlı gerçekleşen süreçlerin "fotoğrafının çekilmesine" de imkân veriyor.

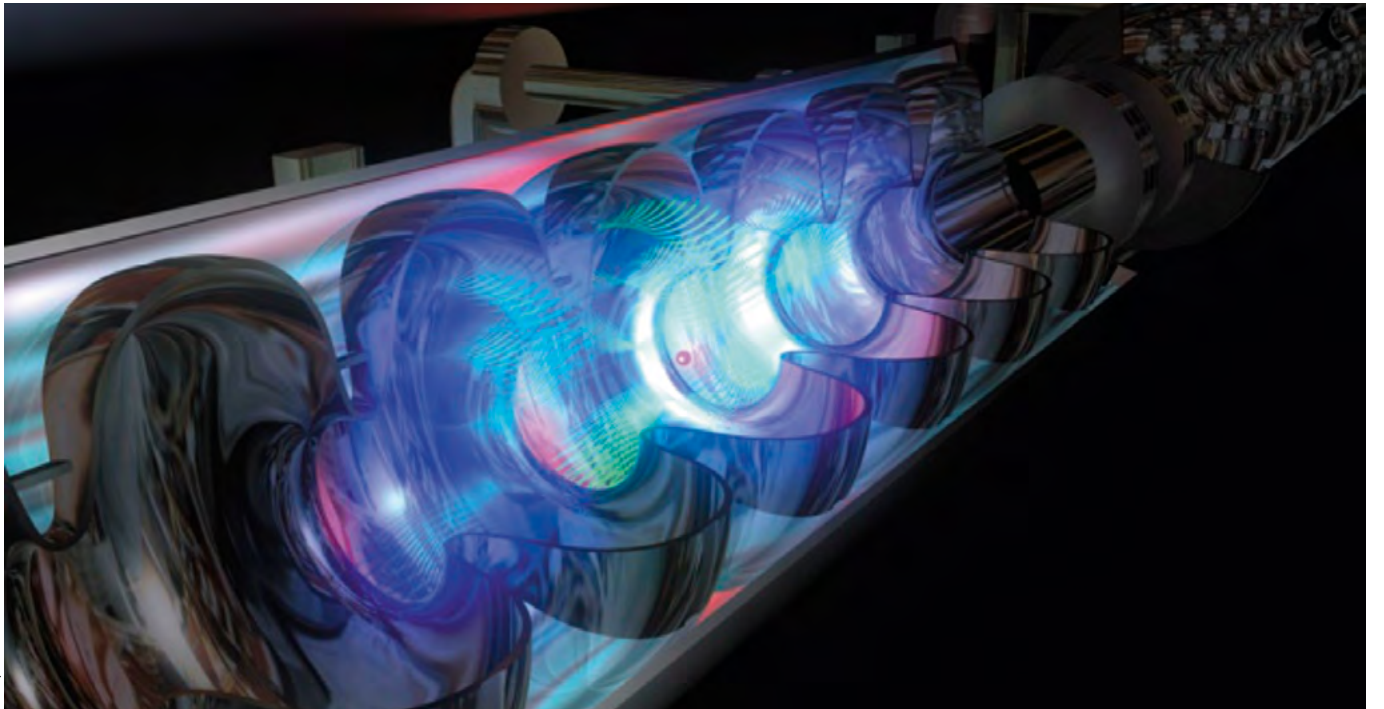
Zamanla X-ışını kaynakları geliştikçe ve parlaklaştıkça kırınım desenlerinin elde edilmesini sağlayan dedektörler de gelişiyor. En son geliştirilen katı hal dedek-

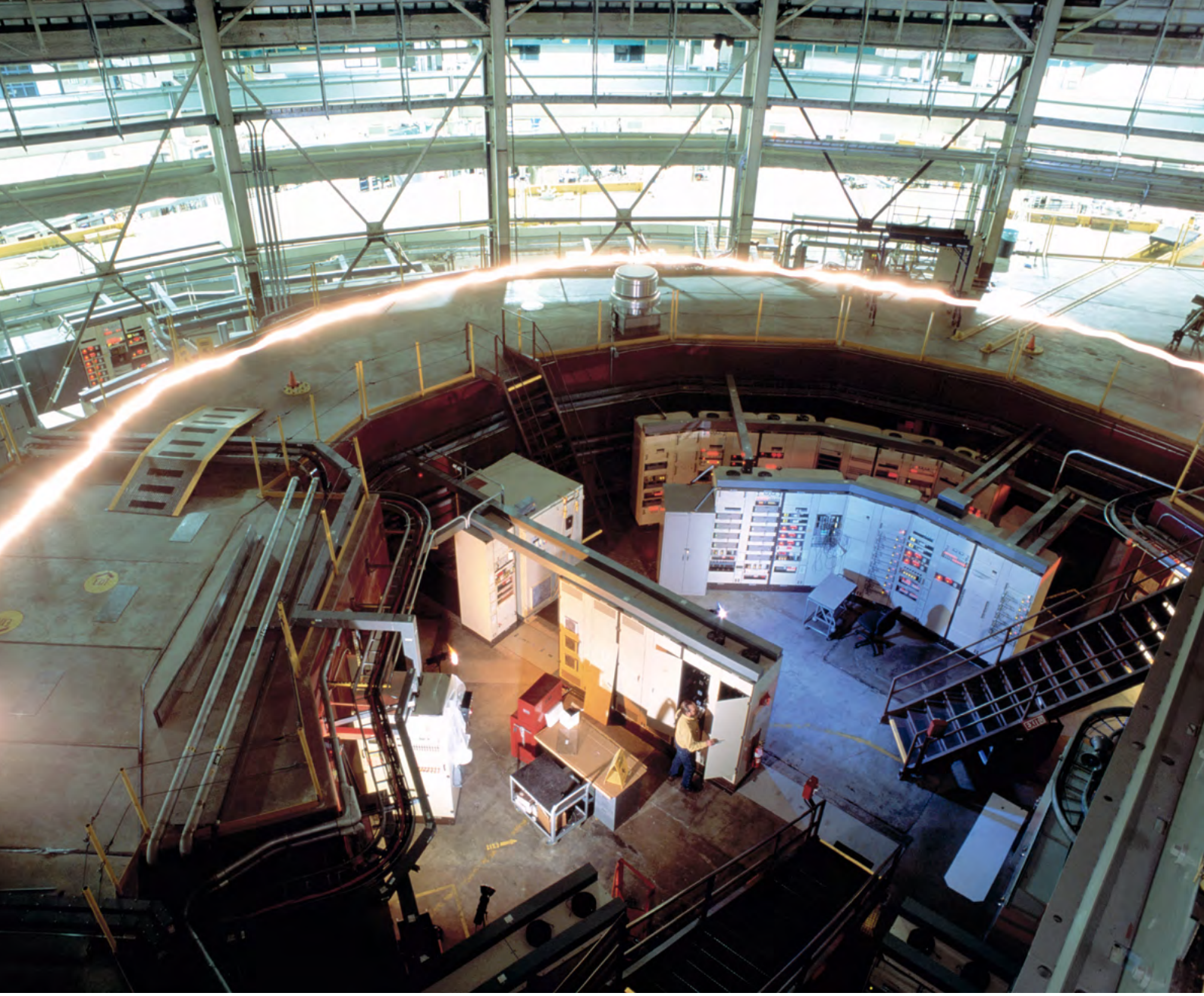
törleri fotonların doğrudan sayılmasına imkân veriyor. Ayrıca dedektör kesintisiz bir biçimde kayıt yapabiliyor ve dedektörün yaptığı kayıtların zamanı istenildiği gibi kontrol edilebiliyor. Dedektörlerin yaptığı kayıtları çözümlen yazılımların da gelişmesiyle gelecekte biyolojik süreçlerin gerçek zamanlı olarak doğrudan gözlemlenebileceği düşünülüyor.

Düşük Sıcaklıklar ve Yüksek Basınçlar

Sıcaklık düştükçe kristal yapısı içindeki atomların titreşim hareketinin genliği azaldığı için kristal yapısını çözümlenmek kolaylaşır. Ayrıca kristal yapıların sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenerek maddenin özellikleri ile yapısı arasındaki ilişki daha iyi anlaşılabilir. Ancak 1980'lere kadar kristalografi ile elde edilen verilerin sadece %4'ü düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilmişti. Düşük sıcaklıklara erişmeyi kolaylaştıran teknolojilerin geliştirilmesiyle bu durum değişti. 1980'den sonra yapısı çözümlenen malzemelerin %44'ü, 2000'den sonra yapısı çözümlenen malzemelerin %57'si düşük sıcaklıklarda yapılan kristalografi deneyleriyle incelendi.

Elektronlar X-ışınları yaymaları için yüksek hızlara ulaştırılır.

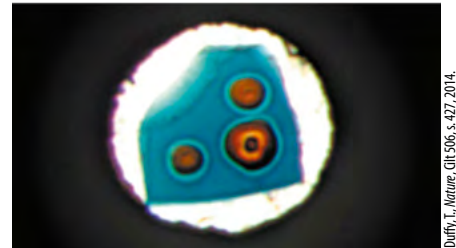
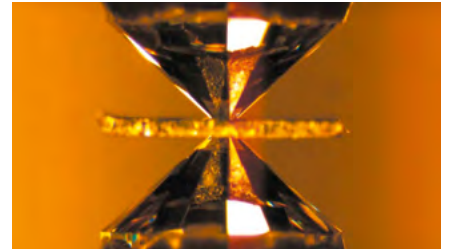




Lawrence Berkeley Laboratuvarı

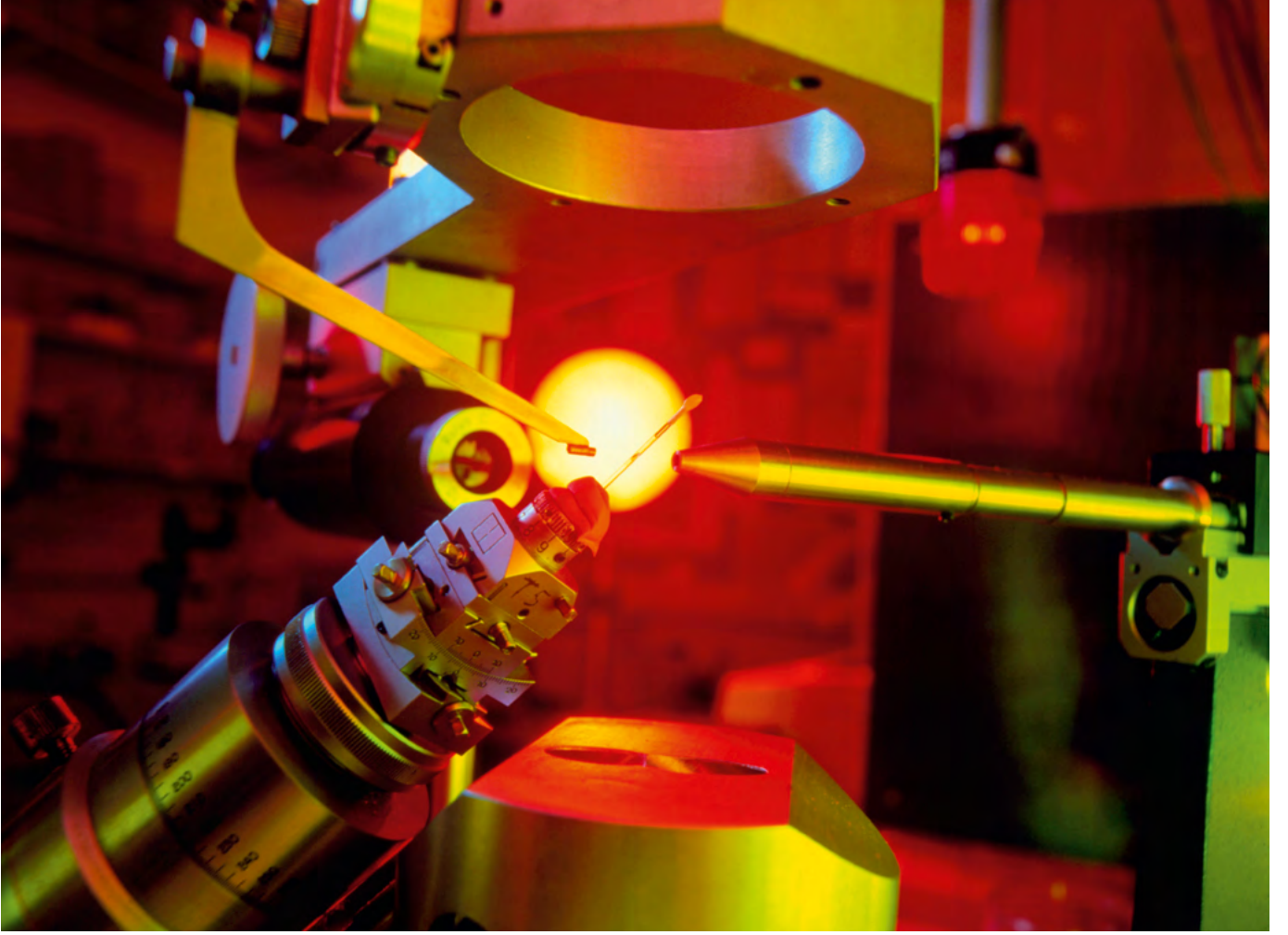
Düşük sıcaklıklara ulaşmak için en çok kullanılan yöntemde soğuk gaz akıntılarında yararlanılıyor. Deneyin yapılacağı kristalin sıcaklığı azot gazı kullanılarak 80 Kelvin'e, helyum gazı kullanılarak 15 Kelvin'e düşürülebilir. Daha düşük sıcaklıklara ise kapalı-çevrimli buzdolapları ile ulaşılabilir. Üzerinde deney yapılacak örnekler, bu cihazlarda ısı iletimiyle soğutuluyor ve çok düşük basınçlı bir ortamda tutularak çevresinden yalıtılıyor. Helyum gazı kullanılan buzdolapları ile sıcaklık 2 Kelvin'e kadar düşürülebilir. Ancak çok pahalı olan bu cihazlar ticari amaçla üretilmiyor.

Yüksek basınçlar altında kristalografik deneyleri yapmak için genellikle elmas örsler kullanılıyor. Daha önce kristalleştirme yöntemleri kısmında bahsettiğimiz bu cihazlar çok yüksek basınçlara ulaşmayı sağlıyor. Ancak örsün gövdesinin X-ışınlarını engellemesi veri toplanmasını zorlaştırıyor. Ayrıca analiz edilmeden önce, verilerin elmastan yansıyan ışınların sebep olduğu sinyallerden arındırılması gerekiyor. Bu cihazlarla deney yaparken ortamın basıncını ölçebilmek için kristallerin içine çipler yerleştiriliyor. Elde edilen sonuçlar, malzemelerin özelliklerinde basınca bağımlı olarak meydana gelen değişikliklerin daha iyi anlaşılmasını sağlıyor.



Elmas örs göze

Duffy, L., Nature, Cilt: 506, s. 427, 2014.



X-ışını diffraktometresi

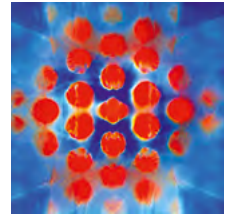
Fotokristalografi

Kimyasal olayların başlangıcındaki ve sonundaki maddelerin analizi kolaydır. Fakat süreç gerçekleşirken maddenin yapısında meydana gelen değişiklikleri takip edebilmek çok daha zordur. Ancak zaman-çözümlemeli kristalografi gelişmeye devam ediyor. Yakın bir gelecekte kimyasal süreçlerin farklı anlardaki fotoğrafını çekmek ve bu fotoğraflardan filmler yapmak mümkün olabilir.

Yavaş gerçekleşen kimyasal tepkimelerin resmini çekmek için mikrosaniye-milisaneye zaman aralığında fotoğraf çekmek yeterli olabileceği için bu tepkimeler senkrotronlarda üretilen X-ışınları ile yapılan kristalografi deneyleriyle takip edilebilir. Ancak femtosaniye ölçeğinde gerçekleşen hızlı tepkimeleri görüntüleyebilmek için kısa bir zaman aralığında parlak X-ışını atımları üreten kaynaklar gerekli. Geliştirilme aşamasında olan X-ışını serbest elektron lazerleri yakın bir gelecekte çok hızlı kimyasal süreçleri görüntülemeyi mümkün kılabilir.

Kristalografi Yazılımları

X-ışını kaynakları ve dedektörler geliştikçe elde edilen verilerin miktarı da sürekli artıyor. Günümüzde bilgisayar yazılımları bu verilerin işlenmesini hayli kolaylaştırmış durumda. Ortalama olarak her saatte bir yeni bir kristal yapısı çözümleniyor. Hemen hemen tüm sürecin otomatikleşmiş makineler tarafından gerçekleştirilmesi, araştırmacıların işlerini kolaylaştırmanın yanı sıra daha önce üzerinde yeteri kadar çalışma yapılmamış, yeni keşfedilen malzemelerle daha çok araştırma yapılabilmesini de sağlıyor.



Kaynak

- Howard, J. A. K., Probert, M. R., "Cutting-edge techniques used for the structural investigation of single crystals", *Science*, Cilt 343, s. 1098, 2014.