

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAOLİNİT KİLİNİN MÖSSBAUER SPEKTROSKOPİSİYLE İNCELENMESİ

Emre Tefik ÖZAYDIN

Selçuk Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi - Fizik Bölümü

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

2008, 45 sayfa

Jüri

Doç. Dr. Haluk ŞAFAK

Yrd. Doç. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TAŞER

Bu çalışmada, alışılmış kaolinit minerallerine göre demir içeriği bakımından zengin olan (%1,5) nadir bir kaolinit kilindeki demir oksitlerin, yapısal veya yüzey demiri olup olmadığı Mössbauer spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu amaçla numunenin üç farklı sıcaklıkta (298K, 80K, 15K) Mössbauer spektrumları alınmıştır.

Numunenin düşük sıcaklıklarda magnetik bir düzenlenim sergilediği saptanmış, izomer kayması, kuadrupol yarımla ve magnetik yarımla özellikleri kullanılarak ilgili demirin Fe^{+3} formundaki yapısal demir olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar numunenin, XRD desenindeki piklerin konumları incelenerek ve kimyasal analiz sonuçlarından kilin birim hücre formülü hesaplanarak da desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaolinit, Mössbauer Spektroskopisi, yapısal demir, yüzey demiri

ABSTRACT

M.S Thesis

THE STUDY OF KAOLINITE CLAY BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY

Emre Tevfik ÖZAYDIN

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor

Assist. Prof. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

2008, 45 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Haluk ŞAFAK

Assist. Prof. Dr. Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

Assist. Prof. Dr. Mehmet TAŞER

In this work, a rare kaolinite iron oxides, which are richer as iron (% 1,5) than accustomed kaolinite minerals, are examined whether they are structural or surface iron by Mössbauer spectroscopy. For this aim, the sample's three different heats (298K, 80K, 15K) of Mössbauer spectrums have been taken.

It is determined that the sample exhibits a magnetic ordering at low temperatures and it is obtained that the iron is the structural iron, which is at form Fe^{+3} by using the features of isomer shift, quadrupol splitting and magnetic splitting. The obtained results have been supported by examining of the sample's peaks positions at XRD pattern and by calculating of clay unit cell formula from the results af checical analysis.

Key Words: Kaolinite, Mössbauer Spectroscopy, structural iron, surface iron.

1. GİRİŞ

Toprağın kil kısmı içerisinde, demir oksit mineralleri değişik iklimsel özelliklere bağlı olarak değişik oranlarda bulunur. Demir oksitlerin toprak içinde az miktarda, ince taneli ve genellikle başka minerallerin (killerin) dış yüzeyini kaplayacak biçimde ve bağlayıcı madde olarak bulunmaları, demir oksitlerin standart tekniklerle analizini zorlaştırır (Bigam vd., 1978). Bu mineraller yüksek renk verici özelliklerinden dolayı düşük konsantrasyonlarda olsalar bile toprağın rengini belirler, toprak oluşumunun açıklanmasına yardımcı olurlar ve toprağın sınıflandırılmasında kullanılır (Schwertmann ve Taylor, 1989). Kil yapısında bu şekilde bulunan demir bileşiklerine yüzey (veya safsızlık) demiri adı verilir (Fysh vd., 1983b). Killerdeki yüzey demiri oranı genellikle %0,1 ile 0,7 arasındadır.

Yapısal demir, kaolinit içindeki oktahedral tabakadaki Al konumlarının bir kısmının yerine geçen (tetrahedral tabakadaki Si yerine geçme olasılığı varsa da bu olasılık olarak düşüktür) demirdir. Yüzey demiri ise, hematit vb. mineralleri gibi çok ince demir oksit parçacıkları veya yapıya çok gevşek bağlı olan safsızlık demiridir. Bu tür çok ince demir oksit parçacıkları, oda sıcaklığındaki Mössbauer spektroskopisinde magnetik durulma etkileri gösterir (Fysh ve Clark, 1982a-b). Birçok araştırmacı, kaolinit içinde bulunan ince taneli oksit parçacıklarının magnetik durulmasını yavaşlatmak için düşük sıcaklıkları kullanmıştır (Janot, 1973, Jefferson, 1975 ve Goodman, 1978). Bu çok ince demir oksit parçacıklarının çok düşük sıcaklıklarda (5 K) hiçbir magnetik düzenlenim göstermediğini tespit etmiştir.

S.A. Fysh ve arkadaşlarının inceledikleri içinde %1,7 oranında demir oksit bulunan kaolinit numunesinde 15 K de çekilen Mössbauer spektrumunda, magnetik düzenlenim tespit edilmiş ve bu yüzden ilgili demirin yapısal demir olduğu sonucuna varılmıştır. %1,7 oranında demir oksit bulunan kaolinit numunemizde de 15 K de böyle bir davranışın görülmüş olmasından dolayı bu demirin yapısal demir olacağını düşünmek bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

1.1. Kil ve Kil Mineralleri

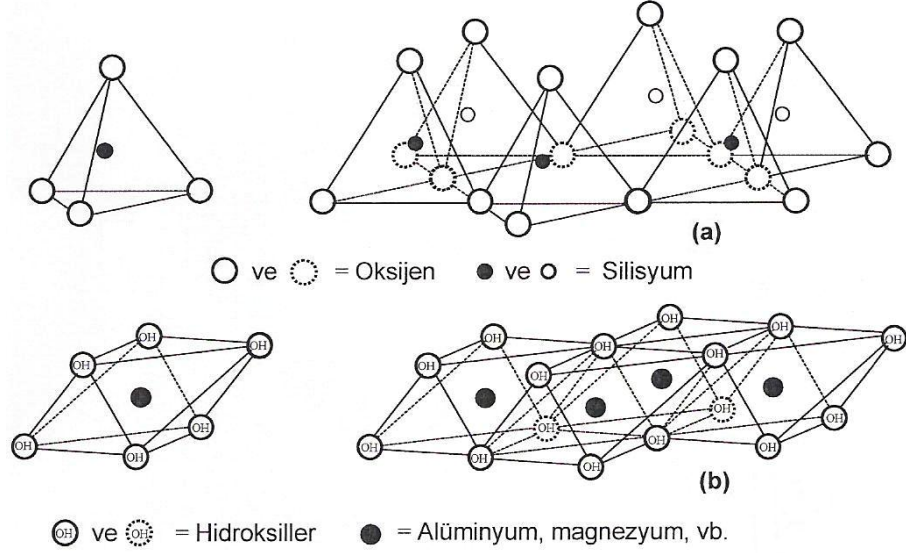
Kil, sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Başka bir deyişle kil, taşların ve modern kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 2 mikron veya daha küçük boyutlu taneciklerinin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaçtır. Ufak boyutlara ayrılan taş ve madenlerin büyük bir kısmı su veya diğer çözücülerle kimyasal yolla etkileştiklerinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna rağmen, küçülen ama taneli yapılarını koruyan maddeler kili meydana getirirler. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere magnezyum, demir gibi elementlerin oluşturduğu yapılardır. Bu elementler, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Yani alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar.

Kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar olarak adlandırılan kil mineralleri katmanlı yapıya sahiptir. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de “killer” oluşur. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımı halindedir. Bu tür yapılara arakatmanlı kil mineralleri adı verilir. Ayrıca lif yapılı olan sepiolit ve paligorskit mineralleri de killerin sınıflandırılması içinde yer alır.

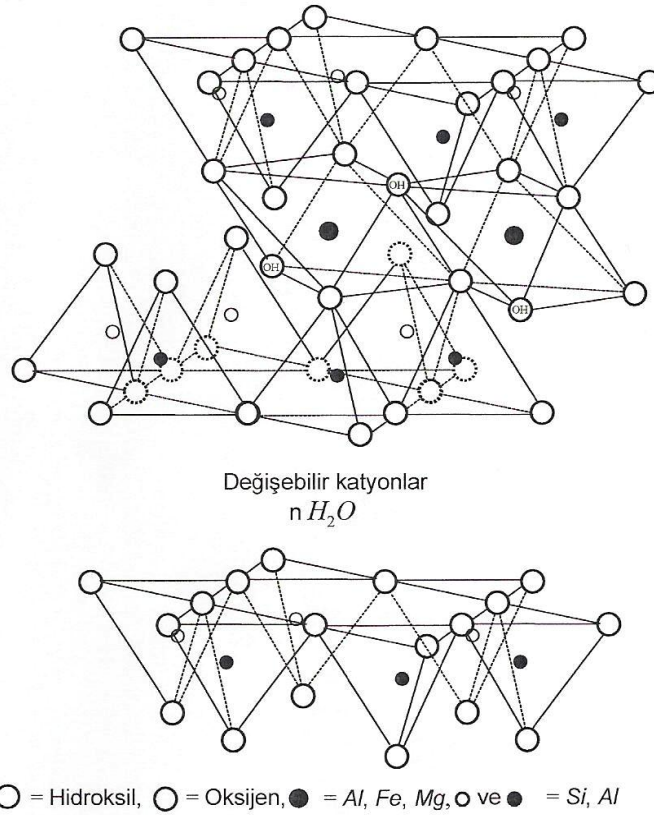
Sulu silikat olan killerden katman yapılı olanlar, bildiğimiz mikanın üyesi bulunduğu daha büyük filosilikatlar grubuna dahildirler. Katman silikatlar, atom veya iyonlardan oluşan paralel düzlem takımlarının katman oluşturacak biçimde birbirlerine sıkıca bağlanmalarından dolayı bu ismi alırlar. Kristallerinin dış görünümünün ince levhalar şeklinde olması, bu atomsal düzenlenişin bir belirtisidir.

Kil mineralleri filosilikat ailesine ait olup T_2O_5 (T= Si, Al, Fe^{+3} ,...) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerirler. Tetrahedral tabakalar (Şekil 1.1.a), tetrahedronların paylaşılmayan köşelerinin tabaka dışına yönelmek

üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşmasıyla oluşurlar. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabakalara (Şekil 1.1.b) ve kanyonlara bağlıdırlar (Şekil 1.2).



Şekil 1.1 a. Tetrahedral tabaka b. Oktahedral tabaka



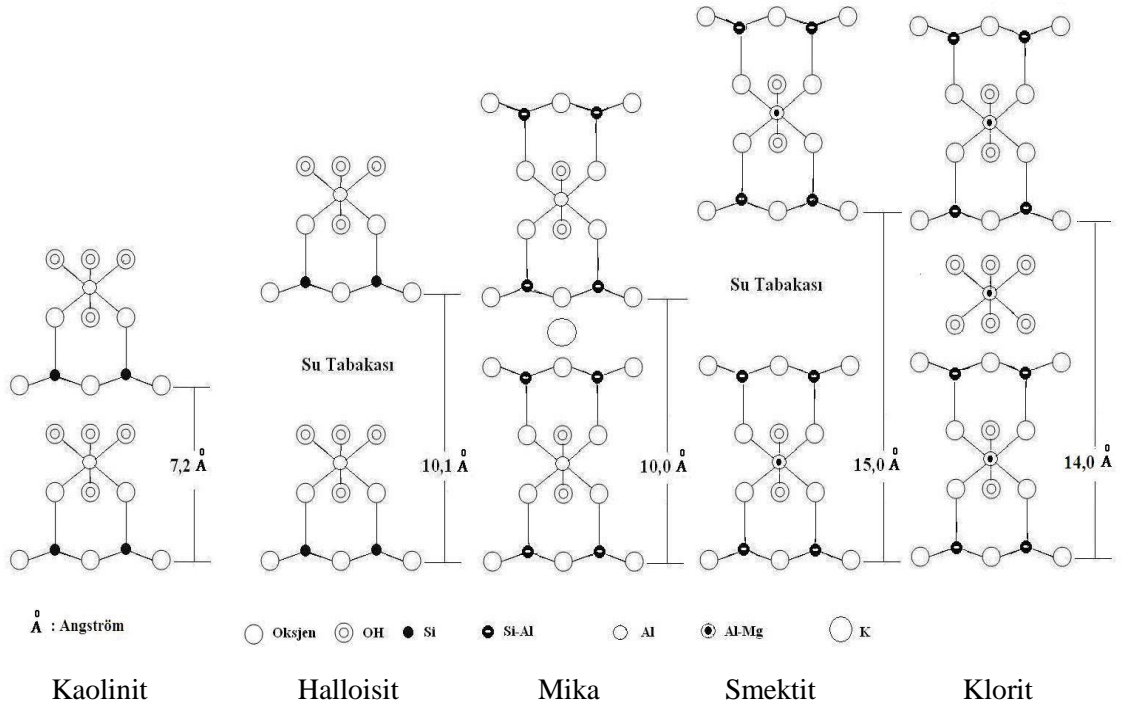
Şekil 1.2 Tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan 2:1 katmanı

Filosilikat yapıların temel özelliği, tetrahedronların taban oksijenlerinin hegzagonal bir örgü oluşturmasıdır. Tetrahedronun dördüncü köşesindeki tepe oksijeni, tetrahedral tabakaya dik doğrultuda yönelmiş olup oktahedronların kenarlarının paylaşılmasıyla oluşan oktahedral tabakanın bir elemanını meydana getirir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki ortak düzlem, tetrahedrallerin oktahedrallerle paylaşılan tepe oksijenleri ile altılı tetrahedraller halkasının merkezine rastgelen (izdüşümde) paylaşılmayan OH gruplarından oluşur. Oktahedral tabakalarda Al, Mg, Fe⁺³, Fe⁺² kanyonları genel olarak koordinasyona girmekle beraber Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn da rastlanabilir.

İki türlü oktahedral tabaka bulunmaktadır. Bunlara oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde kanyon bulunmasına göre sırasıyla trioktahedral ve dioktahedral ismi verilir.

Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla 1:1 olarak adlandırılan katman oluşur. Bu katmanın oktahedral tabakasının açıkta kalan yüzeyini OH gruplar oluşturur. Oktahedral tabaka iki taraftan tetrahedral tabakalar ile bağlanırsa 2:1 katmanı oluşur. Bu katmanın her iki yüzünde tetrahedral taban oksijenlerinin hegzagonal örgüsü bulunmaktadır. Düzlem, tabaka, katman ve yapı birimi, katmanlı yapılarda gittikçe artan kalınlıklı kısımları belirleyen anlamda kullanılmaktadır.

1:1 veya 2:1 katmanlarının elektriksel nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi, katmanlar arasına, mika grubundaki gibi kanyonların; vermikülit ve smektitlerdeki gibi su bağlı (hydrated) kanyonların veya kloritteki gibi hidroksillerle oktahedral olarak koordinasyonlu kanyonların girmesiyle sağlanır. Bu katman ile katmanlar arasına giren kanyonlar, birlikte mika birim yapısında olduğu gibi bir yapı birimini oluşturur. Katmanlı silikatların yapılardan bazıları Şekil 1.3 de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Bazı katmanlı silikat yapılar

Killer ıslatılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir, yani plastik bir özellik kazanırlar. Bu yüzden elle ve aletle istenen şekle sokulabilirler. Kurutulduklarında veya pişirildiklerinde çok sertleşirler; suyu ve elektriği geçirmediği gibi, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı hale gelirler. İşte bu özellikleri itibarıyla çok çeşitli sanayi alanlarında kullanılmaktadırlar. Killer, sanayi madenleri içinde en yaygın olarak bulunan, endüstrilere etkisi çok fazla olan geniş bir mineral grubudur.

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler. Ancak hidrofilik karakterde olduklarından suda fazla çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler hariç, organik moleküllere karşı gösterdikleri sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür. Kil parçacıkları tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun periyotlar boyunca süspanse halde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltilerden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğundan diğerleri ile yer değiştirebilirler.

1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması ve Kaolinit

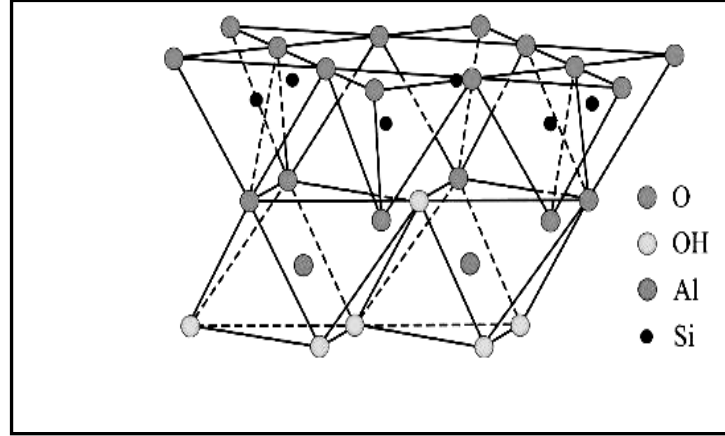
Filosilikatlar, katman türüne (2:1 veya 1:1), katman yüküne ve katmanlar arasına giren birimlere göre sınıflandırılır (Çizelge 1.1). Alt sınıflandırma ise, oktahedral tabakaların dioktahedral veya trioktahedral olmasına, yapı birimlerinin istifleniş şekline ve kimyasal bileşimine göre yapılır.

Yapı Tipi	Grup	Yük
1:1 Katmanı	Serpentin- Kaolin	0
2:1 Katmanı	Talk- Pyrophyllit	0
	Smektit	0,2 – 0,6
	Vermikülit	0,6 – 0,9
	Mika	1,0
	Ufalanan Mika	2,0
	Klorit	Değişken
2:1 Ters Dönmüş şeritler	Sepiolit- Paligorskit	Değişken

Çizelge 1.1 Kil mineralleri ve ilgili filosilikatların sınıflandırılması

Mössbauer Spektroskopisi (MS) tekniği kullanarak yapısındaki demir bileşiklerini incelemekte olduğumuz kil numunesi, 1:1 katman yapısına sahip kaolin grubunun bir üyesi olan kaolinittir (Şekil 1.4). $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ formülüne sahip olan ideal kaolinitin yapısında %39.50 Al_2O_3 , %46.55 SiO_2 , %13.95 H_2O bulunur. Bunların yanında doğada Fe_2O_3 , $CaCO_3$, mika gibi safsızlıkları da yapısında bulundurabilir.

Bir yüzeyi gipsit yapısında olup bu yapının oktahedron merkezinde alüminyum atomu ile köşelerde de hidroksil grupları ve oksijen atomları bulunur. Diğer yüzeyi silika yapısındadır ve bu yapıda her bir silikon atomu tetrahedronun merkezinde ve köşelerde oksijen atomları bulunur. Bu yüzden, tabakanın bir kısmı (gipsit bölümü) hidroksil gruplarına sahipken diğer kısmı (silika bölümü) oksijen atomlarına sahiptir (Alkan vd., 2005). Teorik olarak her iki yüzeyde nötrdür (Tekin vd., 2006). Ortorombik ve hegzagonal şekilli levhacıklar halinde bulunan kaolinit mineralinin blokları birbiri yüzeyine binmiş olup aradaki hidrojen bağları ve aktif Van der Waals kuvvetleri nedeniyle suyun buraya girip şişme oluşturması önlenmektedir. Bu nedenle kaolinitler su ile karıştırıldıklarında stabilitelelerini kaybetmezler (Ünsal, 2001).



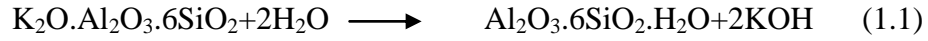
Şekil 1.4 1:1 Katmanlı kaolinitin yapısı

Kaolinit türü kil mineralinin fiziksel özelliklerinden bazıları şunlardır:

- Kristal sistemi triklinikdir.
- Kristal biçimi ultramikroskobik kristaller halindedir.
- Tek kristaller gibi opağa yakın yarı saydamdır.
- Yoğunluğu 2,61- 2,68 gr/cm³ tür.
- Mohs sertlik skalasına göre sertliği 2- 2,5'dir.
- Kristallik özelliğini 550 °C de kaybeder.
- Erime derecesi 1760 °C dir.
- Rengi bronzlaşmış beyazdır, ancak safsızlıkların durumuna göre beyaz, açık kırmızı, kahverengi arası renklerde olabilir.
- Kaolinit mineralinin yatay (a, b) eksenleri boyutları 0.3- 4 mm, düşey boyutu (c eksen) 0.05- 2mm kadardır.
- Orijin: İlk defa Çin'in Jiangxi bölgesinde M.Ö. 3000 yıllarında "Kau-Ling" isimli bir Çinli tarafından bulunmuş ve ismi kayaç adı olarak verilmiştir. Literatürde çoğunlukla, kaolin ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Bazı kaynaklarda kaolin yerine china-clay ismi de kullanılmaktadır. Kaolinit ismi ilk kez 1867'de S.W. Johnson ve J.W. Blake tarafından kullanılmıştır (Johnson ve Blake, 1867).

1.3. Kaolinitin Minerolojik Oluşumu

Oluşum itibariyle, feldspat (potasyum, sodyum, kalsiyum, nadiren baryumlu alüminyum silikatlar olup en önemli mineral grubunu oluştururlar. Bu mineraller monoklinik ve triklinik sistemde kristalleşmelerine rağmen tümünün kristal şekilleri, yüzey açıları birbirine benzer ve 90°'lik açı yapan iki iyi gelişmiş dilinimleri vardır. Sertlikleri 6, özgül ağırlıkları 2.55- 2.76'dır) içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının bozunarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinitler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur. Kaolinitin oluşum aşamaları şu şekilde gösterilebilir (Arcasoy, 1983).



(Feldspat)



(Kaolinit)

Bu oluşum modeline göre bozunuma uğrayan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur.

1.4. Kaolinin Kullanım Alanları

Kaolin minerali pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe yeni uygulama alanları keşfedilmektedir. Geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inert olması sebebiyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir. Rengi beyaz olduğundan kaplama filmlerinde ve dolgularda pigment ya da inceltici olarak kullanılır, yumuşak ve aşınmaz olması sebebiyle düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir; rakibi olan pek çok materyalden daha düşüktür (Yılmaz, 2004).

Kaolinin bazı kullanımları tanecik boyut dağılımı, renk ve parlaklık, vizkozite dahil çok ciddi spesifikasyonlar gerektirir. Halbuki diğer kullanımları pratik olarak hiçbir spesifikasyon içermez; örneğin çimentoda kimyasal bileşim çok önemlidir. Kaolin minerali çoğunlukla kağıt, seramik, lastik, plastik, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Türkiye'de üretilen kaolinlerin %80'i çimento sektöründe, % 20'si seramik, cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'deki kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika'da ise kaolinin büyük bir kısmı kağıt sektöründe tüketilmektedir.

Dünyada, üç önemli bölgede üretilen kaolinler üstün fiziksel, fizikokimyasal ve reolojik özellikleri nedeniyle uluslararası pazarlarda yüksek talep görmektedir. Bunlar; A.B.D.'de Georgia ve South Carolina yatakları, İngiltere'de Cornwall bölgesi yatakları ve Brezilya'da Aşağı Amazon bölgesi yataklarıdır. Bu kaolinler yüksek beyazlık kalitesi, göreceli olarak düşük viskozite ve yüksek katı konsantrasyonu (%70) gibi özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Bu özellikler, kaolinin en fazla tüketildiği alanların başında gelen kâğıt ve ince seramik yapımında kullanılabilirliğini sağlayan fiziksel ve reolojik özelliklerdir. Kaolinlerin kullanım yerini belirleyen diğer özellikleri ise kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerdir. Kâğıt ve seramik sanayileri başta olmak üzere kaolinin tüketildiği diğer sektörler ve bu sektörlerdeki kullanım yüzdeleri Çizelge 1.2 de verilmiştir.

Sektör	Dağılım (%)
Kağıt, dolgu ve kaplama	50
Seramik	20
Refrakter	10
Fiberglas	2,5
Beyaz çimento	5
Lastik ve plastik	5
Boya	3
Diğer	4,5

Çizelge 1.2 Kaolin kullanan sektörler ve dağılımı (Roskill, 2003)

2. MATERYAL VE METOT

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilir, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanabilir. XRD' nin doğrulayıcı gücünden yoksun fakat yine de killer hakkındaki çalışmalarda yaygın olarak kullanılan diğer analiz teknikleri arasında termal metotlar, Infrared Spektroskopisi ve Mössbauer Spektroskopisi vardır.

Bu çalışmada kaolinit türü kil minerallerinin Fe^{+2} ve Fe^{+3} bileşikleri içeriğinin yapısal demir veya yüzey (safsızlık) demiri olup olmadığının belirlenmesi amacıyla Mössbauer Spektroskopisi tekniğinden yararlanılmıştır

2.1. Mössbauer Spektroskopisi

1957'de Ludwing Mössbauer tarafından keşfedilen Mössbauer olayı, kristal örgü içerisindeki bir çekirdek tarafından enerji kaybı olmaksızın γ fotonu salınması olayı olarak bilinir. Mössbauer tekniği elemente özgü bir tekniktir. Genel bir Mössbauer deneyi yapmak için, radyoaktif bir kaynak, bir soğurucu, bir γ sayıcısı, bir tek kanal diskriminatörü ve bir çok kanal analizörü gereklidir. Ayrıca, kaynak ile soğurucu arasında bağıl hızı sağlamak için bir düzenek kurulmalıdır. Bir Mössbauer deney düzeniğinin çalışma şekli şöyle açıklanabilir: Bir radyoaktif kaynaktan yayımlanan belirli bir γ ışınımının önüne bir soğurucu konulur. Soğurucudan geçen γ ışınları sayaca gelir. Sayaçtan gelen atmalar bir çizgisel şiddetlendirici ile çift kutuplu hale gelerek çok kanal analizörüne gider. Bu analizör, her biri farklı enerjilere karşılık gelen atmaları farklı kanallara yerleştirir. Maksimum kanal sayısı 512 olup, çift kutuplu atmalar, 1-256 ile 256-512 kanalları arasında simetrik spektrumlar olarak gözlenir. Mössbauer Spektroskopisinde, gama kaynağı olarak genellikle uyarılmış durumdaki kararlı izotoplar kullanılır. Bu izotoplardan $^{57}Fe_{26}$ ve $^{119}Sn_{50}$ 'de Mössbauer olayının gözlenebilmesi diğerlerine oranla daha kolay olduğundan Mössbauer araştırmalarının büyük bölümünde ^{57}Fe ve ^{119}Sn kullanılmaktadır. Bu olay sayıları 50'yi geçen izotop üzerinde gözlenmekle birlikte,

deneysel zorluklar nedeniyle bunların ancak 20 tanesi kullanılabilir. Mössbauer spektroskopisinde, radyoaktif kaynaktan çıkan γ ışını enerjisi, kaynağa bir Doppler hızı verilerek değiştirilir ve γ ışınları soğurucu tarafından rezonans durumunda soğurulur.

İzotop	Gama Işını Enerjisi (keV)	Uyarılmış Durumun Ömrü (ns)
Fe ⁵⁷	14.4	100
Ni ⁶¹	71	51
Zn ⁶⁷	93	10.000
Kr ⁸³	9	---
Ru ⁹⁹	89	---
Sn ¹¹⁹	24	18
Te ¹²⁵	35.5	2.2
I ¹²⁹	27	---
Xe ¹²⁹	40	1
Sm ¹⁴⁹	22	1
Eu ¹⁵¹	22	3
Sm ¹⁵²	122	1.4
Gd ¹⁵⁵	87	0.6
Tb ¹⁵⁹	58	---
Dy ¹⁶⁰	84	2.5
Dy ¹⁶¹	26	28
Er ¹⁶⁶	81	1.8
Tm ¹⁶⁹	8	4
Yb ¹⁷⁰	84	1.6
Hf ¹⁷⁷	113	0.6
Ta ¹⁸¹	6.25	9800
W ¹⁸²	100	1.3
W ¹⁸³	{ ⁴⁶ ⁹⁹	{0.15 0.57
Re ¹⁸⁷	134	2
Ir ¹⁹¹	129	0.13
Ir ¹⁹³	73	---
Pt ¹⁹⁵	99	0.16
Au ¹⁹⁷	77	1.9

Çizelge 2.1 Mössbauer etkisi gözlenen izotoplar

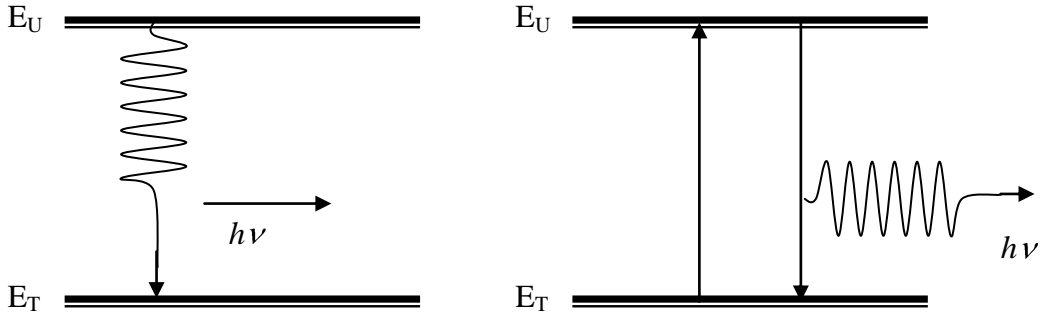
2.2. Gama Işınlarnın Rezonansla Soğurulması ve Mössbauer Olayı

Genel olarak, uyarılmış bir çekirdek, E_U uyarılmış enerji durumundan E_T taban enerji durumuna geçerken

$$h\nu = E_U - E_T \quad (2.1)$$

bağıntısına göre, ν frekanslı bir γ fotonu yayınlar.

Şekil 2.1 görüldüğü gibi bu foton, taban durumunda bulunan, öncekinin aynı başka bir çekirdek üzerine düştüğünde, onun, E_T taban durumundan E_U uyarılmış durumuna çıkartmak üzere, kolaylıkla soğurulması beklenir. Fizikte çok rastlanılan bu duruma rezonans adı verilir. Rezonansla uyarılan bu çekirdekler tekrar taban durumuna geçerken, aynı ν frekanslı ışınımı bütün doğrultularda yayınlarlar.



Şekil 2.1 Uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş

Rezonansla soğurma olayının meydana gelebilmesi için, birinci çekirdeğin yayınladığı fotonun ν frekansının ikinci çekirdek için;

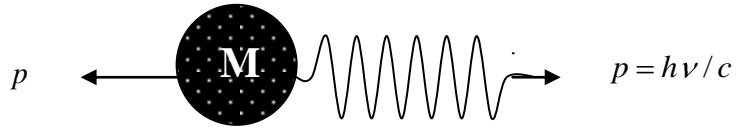
$$\nu = \frac{E_U - E_T}{h} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilen ν frekansına tam eşit olması gerekir. Gerçekte, birinci çekirdek bir γ fotonu yayınlarken, momentumun korunumu kanununa göre, Şekil 2.2 de görüldüğü gibi; aynı momentumla zıt yönde geri teper. E_G ile göstereceğimiz geri

tepme enerjisini bu olayda ortaya konulan $E_U - E_T$ enerjisinden alacağı için, yayınlanan fotonun enerjisi, kütle merkezi sisteminde $E_U - E_T$ olduğu halde, laboratuvar sisteminde;

$$h\nu_{yay} = h\nu_0 - E_G \quad (2.3)$$

olur ki burada $h\nu_0 = E_0 = E_U - E_T$, geri tepme olmadığında yayınlanması beklenen foton enerjisidir.



Şekil 2.2 γ fotonu yayınlayan çekirdeğin eşit momentumla geri tepmesi

Aynı şekilde, ikinci çekirdek gelen fotonu soğurduğunda yine momentumun korunumu kanununa göre, E_G enerjisi ile öteleneceğinden, bu çekirdeğin uyarılması için gerekli enerji;

$$h\nu_{soğ} = h\nu_0 + E_G \quad (2.4)$$

dir. Bu sebeple, yayınlama ve soğurma çizgileri arasındaki frekans farkı;

$$\Delta\nu = \nu_{soğ} - \nu_{yay} = \frac{2E_G}{h} \quad (2.5)$$

olur. İkisi arasındaki enerji farkı ise;

$$h\Delta\nu = 2E_G \quad (2.6)$$

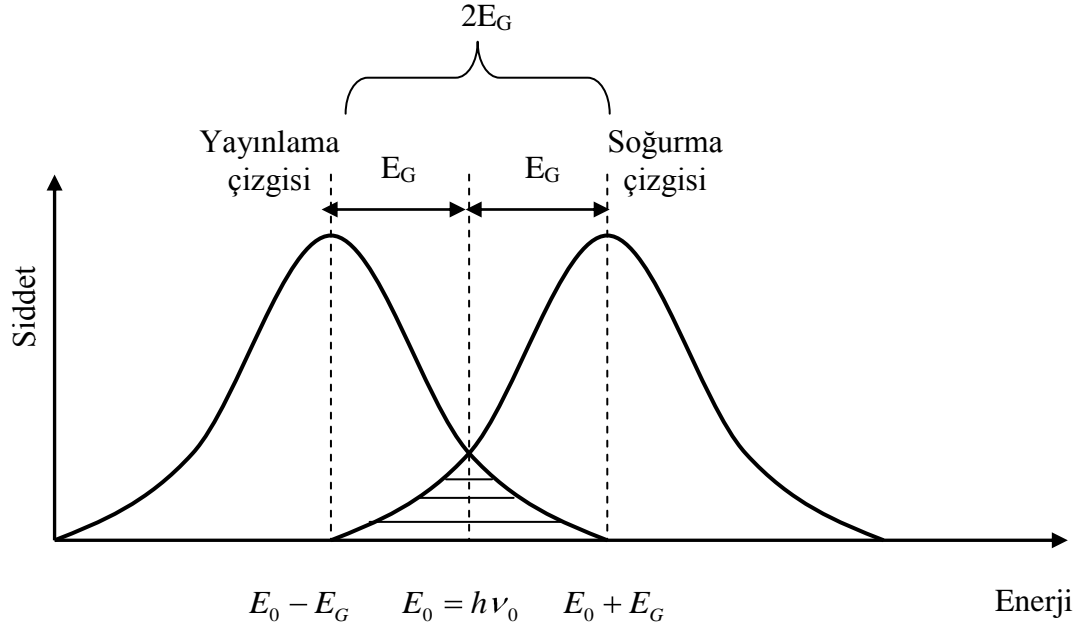
olacaktır. Şekil 2.3 de görüldüğü gibi yayınlama ve soğurma çizgileri arasındaki $2E_G$ enerji farkından dolayı γ ışınlarının yayınlama ve soğurma çizgilerinin merkezleri üst üste gelmez. Gama ışınlarının rezonansla soğurulmasını gerçekleştirmek için yayınlama ve soğurma çizgilerinin üst üste binmesini sağlamak üzere genellikle Doppler kaymasından yararlanılır.

Kaynağın çizgisel hızı V ise, doppler olayı sonucu ışınımın enerjisinde;

$$(\Delta E)_D = h(\Delta \nu)_D = h\nu_0 \frac{V}{c} = E_0 \frac{V}{c} \quad (2.7)$$

değerinde bir artma sağlanmış olur.

$(\Delta E)_G = 2E_G$ olacak şekilde V hızı ayarlanırsa, geri tepme sonucu azalan enerji Doppler enerji artması ile karşılanmış olur ve böylece yayınlama çizgisi ile soğurma çizgisinin üst üste gelmesi sonucu rezonansla soğurma mümkün olur. Doppler kayması, kaynağın ya da soğurucunun birbirine göre hareket etmesiyle sağlanır.



Şekil 2.3 Yayınlama ve soğurma çizgileri

Rezonans soğurulmanın gerçekleşebilmesi için γ ışını enerjisinin tam olarak taban durumundaki aynı tip çekirdeği uyaraabilecek kadar olması gerekir. Bunun için de en uygun çekirdek taban durumundaki ^{57}Fe çekirdeğidir. İlk uyarılmış seviyesinde uygun bir yarı ömür ve enerjiye sahip kararlı bir izotop olduğundan ^{57}Fe de en iyi Mössbauer etkisini gözlemlenir. Çizelge 2.2 'de demir izotopuna ait bazı özellikler verilmiştir.

Özellik	Taban Durum	Birinci Uyarılmış Durum
Enerji (keV)	0	14,36
Spin ve Parite	-1/2	-3/2
Magnetik Moment (nm)	0,0903	-0,153
Kuadrupol Moment (barn)	0	0,29
Ortalama Ömür (sn)	Kararlı	$1,4 \times 10^{-7}$

Çizelge 2.2 ^{57}Fe izotopunun özellikleri

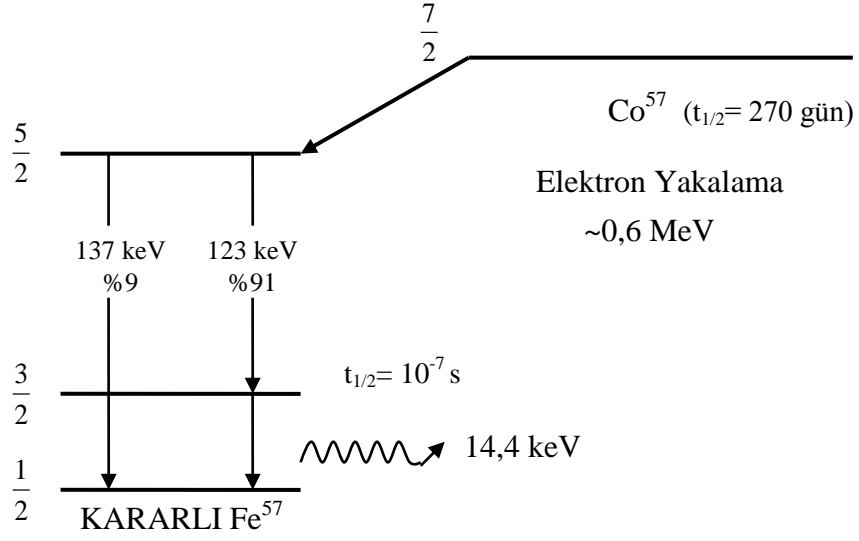
Alman fizikçi Mössbauer'in 1958'de, gama kaynağı olarak tek tek serbest atomlar yerine bir kristal örgüsüne bağlı atomlar alındığında, geri tepmesiz γ ışını yayınlanması ve soğurulması olacağını ve böylece, rezonans soğurmasının kolaylıkla gözlenebileceğini keşfettiği olaya Mössbauer Olayı adı verilir.

1960'lı yıllarda ^{57}Fe 'nin Mössbauer olayını gösterdiğinin bulunmasından sonra bu olay; nükleer fizik çalışmalarına ek olarak, katıhal fiziği, kimya, biyoloji, metalurji gibi bilimin pek çok dalında geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Mössbauer olayı ile, çekirdekteki enerji düzeyleri arasındaki geçişler, uyarılmış seviyelerin enerji genişlikleri ve bu seviyelerin yaşama zamanları, çekirdek elektrik kuadrupol momentleri, çekirdek manyetik dipol momentleri ve bunlara benzer diğer kavramlar belirlenebilir.

Mössbauer izotopu olan $^{57}\text{Fe}_{26}$, yaklaşık 270 günlük yarılanma süresine sahip $^{57}\text{Co}_{27}$ 'nin bir elektron yakalaması ile oluşur. Bu durumda reaksiyon;



olur. Uyarılmış durumdaki ^{57}Fe çekirdeği taban durumuna geçerken, Şekil 2.4 de görüldüğü gibi enerjileri 14,4 keV, 123 keV, 137 keV olan üç tane gama ışını yayınlar. Bu ışınlardan 14,4 keV'lük γ ışınımı Mössbauer olayında kullanılır.

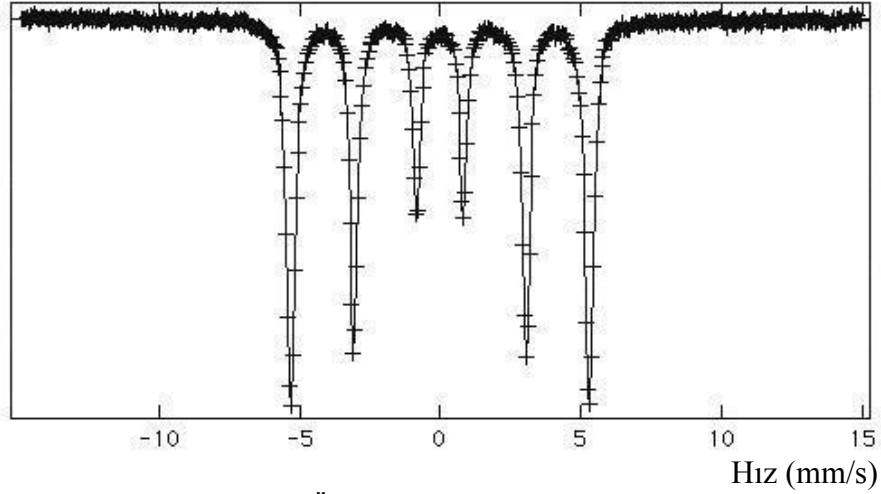


Şekil 2.4 Fe^{57} nin özellikleri ve gama ışınının elde edilişi

2.3. Mössbauer spektrumlarının elde edilmesi

Demir ferromanyetik olduğu için, aynı atomun dış elektronlarının çekirdekte meydana getirdiği H manyetik alan şiddeti büyüktür ve Zeeman olayı sonucu çekirdek enerji seviyelerinde yarıma beklenir. I nın H doğrultusundaki izdüşümü m_I nin aldığı değerlere göre, her enerji seviyesi $2I + 1$ sayıda alt seviyelere ayrılır. ^{57}Fe de, taban durum için $I = 1/2$, 14.4 keV luk ilk uyarılmış durum için $I = 3/2$ olduğundan, H manyetik alan etkisi ile, taban durum 2 seviyeye ve ilk uyarılmış durum 4 seviyeye yarılacaktır. $\Delta m_I = 0, \pm 1$ seçim kuralı göz önüne alınır, farklı altı gama geçişi sonucu, gama çizgisinin altı bileşene ayrılması beklenir. ^{57}Fe de beklenen enerji seviyesi yarımları sonucunda da Mössbauer spektrumunda çok sayıda çizgi görülür. Şekil 2.5 de ^{57}Fe için böyle bir durum sırasında çekirdek seviyelerindeki yarımlara karşılık gelen Mössbauer spektrumuna örnek bir şekil gösterilmiştir.

Taban durum için çekirdek manyetik momenti biliniirse, dış elektronların çekirdekte meydana getirdikleri H manyetik alan şiddeti bulunabilir. Hanna ve çalışma arkadaşları Fe için $H = 33,3$ Tesla olarak bulmuştur.



Şekil 2.5 Örnek bir Mössbauer spektrumu

2.4. Mössbauer Spektroskopisinden Elde Edilebilecek Bilgiler

Mössbauer Spektroskopisi, γ ışınının yüksek enerji çözünürlüğü, çekirdek ve elektronlar arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi gibi parametreler hakkında bilgi vermektedir. Aşırı ince yapı etkileşimleri olarak adlandırılan bu etkileşimler izomer kayması, elektrik kuadropol etkileşim ve magnetik ince yapı etkileşimi olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.4.1. İzomer Kayması

Mössbauer etkisi spektrometresi iki maddedeki nükleer enerji geçişlerini büyük bir doğrulukla karşılaştırmaya olanak tanır. İlk bakışta seviyeler yarılmadıkça bu çok önemli bir başarı olarak görülmeyebilir. Çünkü nükleer seviyelerin kendi konumlarında sabit olduklarına inanma eğilimi vardır. Ancak bu görüş, çekirdeklerin elektrostatik olarak etkileşebilecekleri elektronik yükler tarafından sarıldığı ve bu yüklerin çekirdeklerin içine girebileceği gerçeğini göz önüne almaz. Etkileşim enerjisi kendi s -elektron yük bulutuna gömülü düzgün yüklü küresel bir çekirdek göz önüne alınarak klasik olarak hesaplanabilir.

Bir atomun kimyasal değerliliğinin değişmesi sonucunda bu atomun s -elektron yoğunluğunun da değişeceği gerçektir. İşte bu sebepten sıfırdan farklı bir değerlikte olan bir atomun çekirdeği ile onun s -elektronları arasındaki Coulomb çekim kuvveti etkileşmesi sonucu atomun çekirdek enerji düzeyleri bir değişime

uğrar. Bu etki uygun bir şekilde elektrik hfs'nin bir bölümü olarak göz önünde bulundurulur ve Mössbauer spektrumunda izomer kayması olarak kendini gösterir.

Valans bandında bir değişimden meydana gelebildiği gibi, s-elektron yoğunluğundaki bir değişim nükleer seviyelerin bir kayması olarak kendini açıkça gösteren, değişmiş bir Coulombik etkileşimle sonuçlanacaktır. Bu etki uygun bir şekilde elektrik hfs'nin bir bölümü olarak göz önünde bulundurulur ve “elektrik monopol etkileşimi” olarak adlandırılabilir, ancak genellikle “izomer kayması” terimi kullanılmaktadır, çünkü etki taban ve izomerik uyarılmış durumların yarıçapları arasındaki farka bağlıdır.

İzomer kayması alt durumun özel açılal momentumuna bağlı değildir, bu yüzden nükleer bir durumun bütün alt seviyeleri rijid olarak kayar ve hiçbir yarıma gözlenmez.

Nükleer seviyelerin bu elektrostatik kayması aşağıdaki modelden kolaylıkla hesaplanabilir. Çekirdek, yarıçapı “ R ” (ampirik yarıçap formülü ile verilir) ve elektrik yük yoğunluğu “ ρ ” olan düzgün yüklü bir küre olarak düşünülür. Hesaplamayı basitleştirmek için, aynı yüke sahip hipotetik bir nokta çekirdekte gerçek “ R ” yarıçaplı çekirdek arasındaki elektrostatik etkileşim farkı hesaplanır.

Nokta çekirdeğin “ V_{pt} ” elektrostatik potansiyeli $\frac{Ze}{r}$ dir. Sonlu çekirdek için V potansiyeli “ $r \leq R$ ” için $\frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \left(\frac{r^2}{2R^2} \right) \right]$ ve “ $r \geq R$ ” durumu için ise $\frac{Ze}{r}$ dir.

Enerji farkı (δE),

$$\delta E = \int_0^{\infty} \rho \left(\frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \left(\frac{r^2}{2R^2} \right) \right] - V_{pt} \right) 4\pi r^2 dr \quad (2.9)$$

$$\delta E = \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \quad (2.10)$$

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} Ze\rho R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi_{(0)}|^2 R^2 \quad (2.11)$$

ile verilir. Burada “ $-e|\Psi_{(0)}|^2$ ” elektronik yük yoğunluğunun alternatif bir ifadesidir.

Bu ifade, her bir çekirdeğin elektrostatik enerjisini kendi yarıçapına bağlar. Bu her nükleer uyarılma durumu veya enerji seviyesi için farklı olacaktır. Fakat gözlemler tek tek nükleer seviyelerin yeri üzerinde değil, böyle iki seviye arasındaki geçişlerden meydana gelen gama ışınları üzerinde yapılır. Gama ışınının enerjisi, bu modelde, sadece nükleer yarıçapları farklı olan uyarılmış iki farklı durumdaki çekirdeğin elektrostatik enerjisindeki farklılığı gösterir. Nükleer elektrostatik etkileşimden kaynaklanan gama ışınının enerjisindeki değişimin ifadesi, bu yüzden, çekirdeğin taban ve uyarılmış durumları için yazılan Eşitlik 2.11'in iki teriminin farkıdır:

$$\delta E_U - \delta E_T = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\Psi_{(0)}|^2 (R_U^2 - R_T^2) \quad (2.12)$$

Bu adımda noktasal çekirdeğin δE 'ye katkısı kalkar. Eşitlik 'daki enerji kayması, $|\Psi_{(0)}|^2$ 'de fark edilebilir bir değişim için küçüktür. Ancak bu küçük kayma Mössbauer deneyinde ölçülebilir, çünkü biz kaynaktaki nükleer geçiş enerjisi ile soğurucudaki nükleer geçiş enerjisini karşılaştırmaktayız. Uygun bir standart olarak kullandığımız bu metotla, standardın büyüklüğünü bilmek zorunda kalmadan gama ışınlarının enerjilerindeki küçük farklılıkları ölçebiliriz. Örneğin ^{57}Fe durumunda gama ışınının enerjisi $1,436 \times 10^4 \pm 10$ eV olarak bilinir, fakat biz 10^{-10} eV kadar küçük olan enerji farklılıklarını kolaylıkla ölçebiliriz.

Bu standart numuneye göre kayma; Eşitlik (2.12) standart bir kaynak ve soğurucu için yazılıp fark alınarak bulunur:

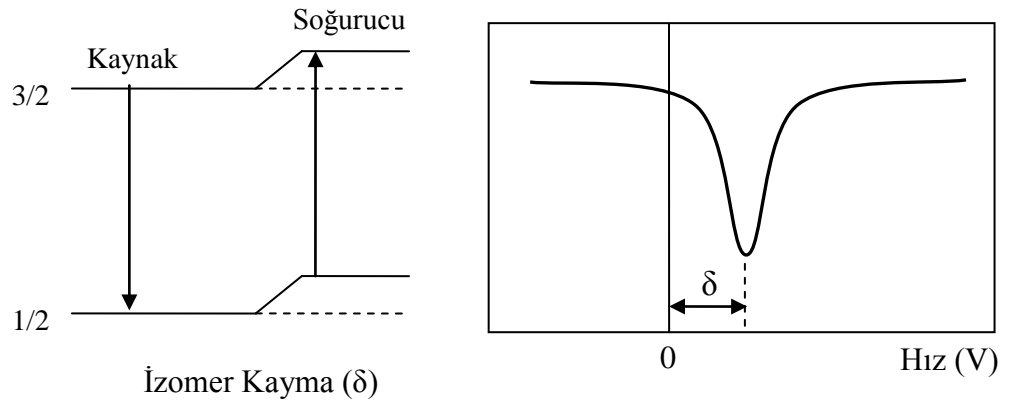
$$IS = \frac{2\pi Z e^2}{5} (R_U^2 - R_T^2) (|\Psi_{(S)}|^2 - |\Psi_{(K)}|^2) \quad (2.13)$$

$$IS = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) (|\Psi_{(S)}|^2 - |\Psi_{(K)}|^2) \quad (2.14)$$

Burada $\delta R = R_U - R_T$ 'dir ve Ψ_S ile Ψ_K sırasıyla soğurucu ile kaynağın elektronik yük yoğunluklarıdır.

Bu eşitlik iki faktörden meydana gelmektedir: birincisi sadece nükleer parametreleri, özellikle izomerik uyarılmış durum yarıçapı ile taban durumunun yarıçapı arasındaki farkı içerir. İkinci terim ise çekirdekteki elektronik yük yoğunluğunu içerir.

İzomer kayması kendini Mössbauer spektrumunda $V=0$ da olması gereken maksimum rezonansa bir kayma olarak gösterir. İzomer kayma değeri; değerlik elektronlarının durumu ve bu bileşiklerdeki atomlar arası kimyasal bağlanmaların türleri hakkında bilgiler verir.



Şekil 2.6 ($3/2 - 1/2$) geçişinde gözlenen izomer kaymaya sahip bir tek çizgi Mössbauer spektrumu

2.4.2. Elektrik Kuadrupol Etkileşmesi

Bir önceki bölümde, nükleer ve elektronik yük arasındaki elektrostatik etkileşimin nükleer seviyelerin konumu üzerindeki etkisi incelendi. Bu etki çekirdeğin küresel ve yük yoğunluğunun düzgün olduğu varsayımı yapılması durumunda önemlidir. Eğer bu koşullar sağlanmazsa elektrostatik etkileşimlerin çok kutuplu açılımda yüksek dereceli terimler olarak görünen diğer etkileri görünür. Bu terimler nükleer seviyeleri kaydırmazlar; bunlar nükleer seviyeleri yarar, yani bu etkiler $(2I + 1)$ katlı dejenereliğin bir kısmını veya hepsini kaldırır. Burada I nükleer spin kuantum sayısıdır.

Çekirdeğin kendi çevresindeki elektronik yük ile elektrostatik etkileşiminin sıfırdan farklı ikinci terimi kuadrupol etkileşimidir. Bu, nükleer kuadrupol momentin (Q), kristaldeki diğer yüklerden kaynaklanan elektrik alanı gradienti ile etkileşiminin

bir sonucudur. Nükleer kuadrupol moment, çekirdeğin küresel simetriden sapmasını yansıtır. Uzatılmış bir çekirdek pozitif bir momente sahip iken yassılaştırılmış çekirdek negatif bir kuadrupol momente sahiptir. Spinleri 0 veya 1/2 olan çekirdekler küresel simetriktirler ve sıfır kuadrupol momente sahiptirler; böylece spini $I = 1/2$ olan Fe^{57} 'nin taban durumunu kuadrupol yarıma gösteremez. Alan gradienti elektrik alanın üç bileşenine gradient operatörü uygulanarak elde edilir.

Alan gradienti sonuç olarak bir tensördür. Ancak $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ gibi üç bileşen ile tamamen tanımlanacak şekilde koordinat sisteminde köşegenel forma indirgenebilir. Kısmi türevler genellikle V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} şeklinde kısaltılırlar. Bu üç bileşen, yük yoğunluğunun sıfır olduğu bölgede:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.15)$$

Laplace eşitliğine uymaları gerektiğinden bağımsız değildirler. Sonuç olarak, burada sadece iki bağımsız bileşen kalır, genellikle V_{zz} olarak seçilir ve çoğunlukla “ $e\rho$ ” olarak gösterilir. Asimetri parametresi olan “ η ” şöyle tanımlanır:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.16)$$

ve $0 \leq \eta \leq 1$ olacak şekilde genellikle bileşenler $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$ şeklinde seçilirler.

Elektrik alan gradyanı (EFG) tensörünün özelliklerinin birçoğu kristalin simetri özelliklerinden çıkarılabilir. Örneğin, kristal dört katlı eksene sahip ise, biz bu ekseni EFG tensörünün z -ekseni doğrultusu olarak seçeriz. 90° 'lik dönme, kristalde hiçbir değişiklik yapmadığından ve bu yüzden EFG tensöründe bir değişiklik yapmadığından dolayı, V_{xx} ve V_{yy} eşit olmalı, yani asimetri parametresi sıfır olmalıdır. Bu koşullar altında kendi z -bileşeni tarafından tamamen belirlenebilen aksenal simetrik olan gradientinden bahsederiz. Üç katlı (120°) dönme ekseninde aksenal simetrik olan gradientini sağladığı ve üç katlı ve daha yüksek simetriye sahip birbirine dik iki eksenin sıfır elektrik alan gradienti vereceği kolayca

kestirilebilir. Nükleer elektrik kuadrupol moment “Q” ile elektrik alanın gradienti arasındaki etkileşim ;

$$H = Q \cdot \nabla E \quad (2.17)$$

Hamiltoniyeni ile ifade edilir. Burada $Q_{ij} = \int \rho x_i x_j d^3x$, veya

$$H = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.18)$$

Burada I_+ ve I_- yükseltme ve indirgeme operatörleridir.

Eşitlik (2.18) ' in özdeğerleri,

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[m_l^2 - I(I+1) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.19)$$

$$m_l = I, I-1, \dots, -I$$

şeklindedir. Bu ifade m_l manyetik kuantum sayısının karesini içermektedir. Bunun anlamı m_l 'sı işaret olarak farklı olan seviyelerin dejenere kalacağıdır. Kuadrupol momentin veya kuadrupol yarılmının işareti saf kuadrupol hfs'lerden elde edilemez.

Kuadrupol etkileşim ölçümleri sadece çekirdekdeki alan gradyanı ve nükleer momentin çarpımını verir. Moment için bir değer elde etmek için EFG tensörünü bağımsız olarak incelemek gerekir.

EFG'nin orijininin incelenmesi katihal ve atom fiziğinin bir problemidir. İki temel kaynak, atomun kendisinin tamamen dolu olmayan kabuklarındaki elektronlar ve uzak iyonlar üzerindeki yüklerdir. Uzak iyonların kübik simetriden düşük simetrisi varsa katkıda bulunamazlar. Eğer kristal yapısı yüksek doğrulukla bilinirse ve örgü yerlerine iyonik yük verilebilirse, o zaman atomun bulunduğu yerdeki EFG'nin değeri elektrostatik hesaplamadan elde edilebilir. U nükleer uyarılmış atomun bulunduğu yerdeki EFG değildir. Son olarak, genellikle dalga

fonksiyonları atomun kendi elektronları tarafından büyük oranda değiştirilir. Elektronların dalga fonksiyonlarının dış EFG ile etkileşim zamanı değişir ve bunun sonunda kendi EFG' lerini yaratırlar. Bu genellikle uzak yüklerden kaynaklanan EFG' yi yükseltme etkisi gösterir ve anti perdeleme olarak adlandırılır. Kısmen dolu, küresel olmayan kabuklardan kaynaklanan EFG, uzak yüklerden kaynaklanandan daha büyüktür. Bu alan gradyanı perdeleme ve anti perdeleme için düzeltilmelidir.

Anti perdeleme çarpanı $(1 - \gamma_\infty)$, alan gradyanını q' yüklerinden kaynaklanan EFG cinsinden yazmamıza olanak tanır:

$$q = q'(1 - \gamma_\infty) \quad (2.20)$$

γ_∞ değeri ikinci derece tensörden ziyade bir skalerdir.

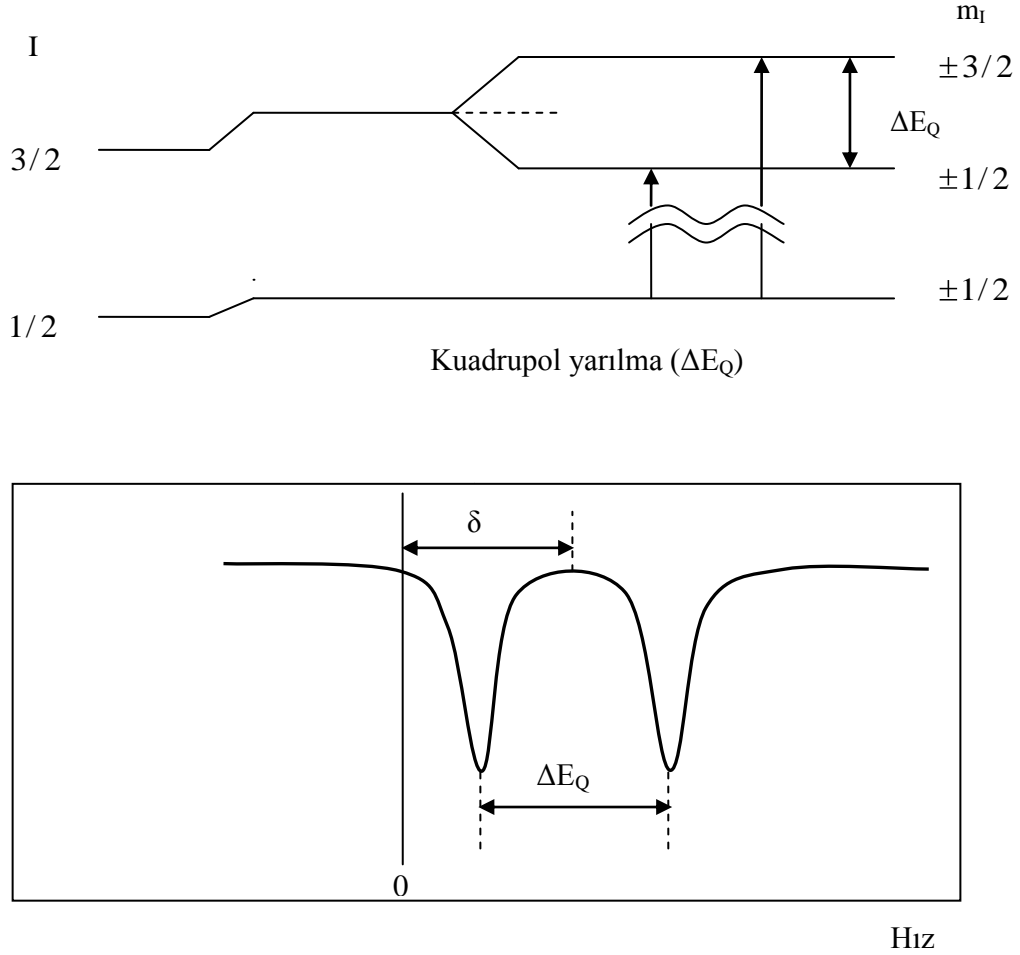
Fe^{57} durumunda, birinci uyarılmış durumun kuadrupol momentini belirlemek için iki farklı yaklaşım izlenmektedir. Birincisi iki değerlikli iyonik demir tuzlarının ölçümlerine dayanır. Bunların çoğu kendi kuadrupol yarımaları için ortak düşük bir sıcaklık sınırı gösterir.

Hund kuralının uyulduğu zayıf bir kristal alanda Fe^{+2} 'nin ($3d^6$) elektron konfigürasyonu 5D_4 'tür, yani küresel simetriye sahip yarı dolu bir kabuğun dışında bir d -elektronu vardır. Bu durumda alan gradyanının tamamı, bu altıncı $3d$ -elektronundan kaynaklanır. $3d$ dalga fonksiyonunun radyal kısmı Hartree-Fock hesaplamaları ile elde edilir ve alan gradyanı " $\frac{4}{7}e \langle r^{-3} \rangle$ " hesaplanabilir. Bu sonuç q için bir değer elde etmek, yani uyarılmış durumun kuadrupol momentini elde etmek için, yarı dolu $3d$ kabuğunu da içeren iç kabuklar için hesaplanmış anti perdeleme çarpanı ile birleştirilir (Wertheim, 1964, Cranshaw vd., 1985).

Gerekli eşitlik, Eşitlik (2.20) 'yi $I = 3/2$ için ve m_I 'nin $1/2$ ve $3/2$ gibi izinli değeri için hesaplanarak elde edilir:

$$\Delta E_Q = E_Q\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) - E_Q\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} e^2 q' Q \langle -\gamma_\infty \rangle \quad (2.21)$$

Şekil 2.7 de $I = 3/2$ olan çekirdek düzeyi ile $I = 1/2$ olan çekirdek düzeyi arasında bir geçiş söz konusu olduğunda kuadrupol yarımla ve gözlenecek iki çizgili Mössbauer spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.7 Fe57 izotopunda 3/2 - 1/2 geçişinde gözlemlenen kuadrupol yarımlası ve meydana gelen Mössbauer spektrumu

Eşitlik 2.21 deki bu fark deneysel olarak ölçülen kuadrupol yarımlasıdır. Eşitliğin aksenal simetrik bir alan gradyanı için elde edildiği not unutulmamalıdır. Genel durumda, asimetrik parametrenin bağımsız olarak bilinmesi gerekir, çünkü o bir çarpan olarak görünmektedir:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q' Q \left(-\gamma_\infty \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \right) \quad (2.22)$$

Bu yaklaşımın ayırt edici özelliği, alan gradyanının sadece göz önüne alınan çekirdeğin atomik kabuğundaki elektronlara bağlı olmasıdır. Örgünün rolü, serbest iyonun d - orbitallerinin dejenereliklerini kaldırmak için bir kristal alanı sağlamaktır. Kristal alanın yokluğunda, d -elektronu kendi zamanını beş orbital arasında bölecektir ve böylece bir elektrik alan gradyanını varlığını olanaksızlaştıracaktır.

EFG tensörünün atomun kendi elektronlarından kaynaklandığının varsayıldığı bu durum kuadropol yarılmasının sıcaklığa bağlılığı çok belirgindir. Burada etkinin kaynağı kristal alanı tarafından yarılan d -elektron orbitallerinin popülasyonundaki değişimdir.

Bozulmuş bir oktahedral çevrede iki değerlikli bir demir atomu için bu durum biraz daha detaylı incelendiğinde, beş $3d$ -elektronunun dalga fonksiyonlarının açısıl kısımları genellikle $P_0^2(u)$, $P_2^1(u)e^{\pm i\varphi}$, $P_2^2(u)e^{\pm i2\varphi}$ olarak yazılır. Burada P_l^m bağlı Legendre polinomları ve $u \equiv \cos \theta$ 'dır. Tam dalga fonksiyonları:

$$\left. \begin{aligned} 3C \frac{1}{2} r^2 (\cos^2 \theta - 1) &= C 3 \frac{1}{2} (z^2 - r^2) \\ 2Cr^2 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi &= C 2yz \\ 2Cr^2 \sin \theta \cos \theta \cos \varphi &= C 2xz \\ Cr^2 \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) &= C (x^2 - y^2) \\ 2Cr^2 \sin \theta \sin \varphi \cos \varphi &= C 2xz \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

şeklindedir. Burada

$$C = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0} \right)$$

dır. Yük yoğunluğunun koordinat eksenleri arasında yerleştiği $d\varepsilon$ orbitalleri olarak üçlü bir set ve yük yoğunluğunun koordinat eksenleri boyunca yerleştiği ikili $d\gamma$ orbital seti olmak üzere bu orbitaller iki kümede gruplandırılırlar.

$$d\varepsilon \begin{pmatrix} xy \\ yz \\ zx \end{pmatrix} \quad d\gamma \begin{pmatrix} x^2 - y^2 \\ 2z^2 - x^2 - y^2 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Negatif olarak yüklü ligandların koordinat eksenleri boyunca buldukları oktahedral koordinasyonda, oktahedral doğrultularına düşen $d\gamma$ orbitalleri oktahedral doğrultuları arasına düşen $d\varepsilon$ orbitallerine göre enerji bakımından daha az uygundur. Sonuç olarak, bozulmamış bir oktahedral çevrede $3d$ -orbitallerinin ikili setleri (genellikle $10Dq$ ile gösterilen) kübik kristal alan yarılmaları olarak adlandırılan bir enerjiyle ayrılırlar. Orbitalerin popülasyonu Boltzmann çarpanıyla beraber elektronlar arasındaki değiş tokuş etkileşimi ile belirlenir. Zayıf kristal alanı durumunda ilk beş elektronun her biri yukarı spin ile orbitallerin birini işgal eder ve altıncı elektron aşağı bir spin ile en düşük enerjili orbitallere yerleşir, yani değiş tokuştan sorumludur (Wertheim, 1964).

Oktahedral olarak simetrik bir çevrede, üç $d\varepsilon$ durumu dejeneredir ve bu nedenle altıncı elektron tarafından eşit olarak doldurulurlar. Üç durumun eşit bir karışımı olan bu durum kübik simetriye sahiptir. Eğer çevre oktahedral simetriden ayrılırsa, $d\varepsilon$ orbitallerinin üç katlı dejenereliği kalkar. Bu seviyelerin popülasyonu “ $\exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$ ” olarak verilen Boltzmann faktörüyle verilir (burada W seviyelerin ayrılmasını verir). Yüksek sıcaklıkta Boltzmann faktörü, bütün seviyelerin eşit olarak doldurulduğu anlamına gelen 1'e yaklaşır. Bu seviyelerin dejenere olduğu durumdaki gibi, yük dağılımı o zaman kübik simetriye sahiptir ve hiçbir alan gradyanı meydana getirmez. Sıcaklık düşürüldüğünde, elektron zamanının tamamını en düşük seviyede geçirir (“ W ” nın “ $k_B T$ ” den çok büyük olduğu sıcaklığa ulaşıncaya kadar en düşük seviye tercihli olarak doldurulmuş olur). Bundan doğan yük dağılımı EFG'ye yol açar ve bu alan birçok madde için benzer bir değere sahiptir. Kristal alan yarılmalarının büyüklüğünün çıkarılabileceği sıcaklığa bağımlılığın detayları, birçok numunede çalışılmıştır. Fe^{57} için kuadrupol moment, $Q_{Fe^{57}}$, “0,29 barn” olarak bulunmuştur (Wertheim, 1964).

İkinci durum daha düşük kuadrupol etkileşimlerinin bulunduğu üç değerlikli demir iyonu ($3d_5$) için verilir. Zayıf bir kristal alanda demir atomunun en dış kabuğunun elektron konfigürasyonu $^6S_{5/2}$ 'dir. Beş $3d$ -elektronu alan gradyanına katkıda bulunmayan küresel simetriye sahip yarı dolu kabuk içindedirler. Bundan dolayı gözlenen kuadrupol yarılması kristaldeki diğer iyonların neden olduğu alan gradyanından dolayı meydana gelmelidir. Uzak noktasal yüklerin oluşturduğu EFG tensörü dyadic formda

$$\nabla^2 V = \nabla E = \sum_I \frac{e_I}{|r_I|^3} \left(\hat{r}_I \hat{r}_I - \mathbf{1} \right) \quad (2.25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \hat{r} radyal yönde birim vektördür ve bir birim dyadic'tir. z -bileşeni ve asimetri parametrelerinin hesaplanması için daha uygun formlar şunlardır;

$$V_{zz} = \sum_I e_I \frac{3 \cos^2 \theta_I - 1}{r_I^3} \quad (2.26)$$

$$\eta = \frac{1}{V_{zz}} \sum_I e_I \frac{3 \sin^2 \theta_I \cos 2\phi_I}{r_I^3} \quad (2.27)$$

Burada r_I, θ_I ve ϕ_I " e_I " yükünün küresel koordinatlarıdır.

Gösterilen toplamlar, kristaldeki iyonların konumları x -ışını yapı analizinden kesin olarak bilindiği zaman nümerik olarak yapılabilir. Burada iki kaynaktan zorluk çıkar; (1) eğer kristalin sıkı bir şekilde iyonik olduğu varsayılmıyorsa, yani örgü noktalarına hangi yükün verileceği net değilse veya nokta yük yaklaşımı geçerli değilse, (2) eğer örgü toplamı yapı belirlemedeki hata sınırları içinde bulunan değişimler gibi iyonların konumundaki çok küçük değişimlere duyarlı ise zorluk çıkar.

Bunlar için örgü toplamında gereken yeterli yapı bilgisi vardır. Bu sonuçlar demir atomunun iç elektronik kabuklarının anti perdeleme etkileriyle birleştirildiğinde kuadrupol moment için 0,28 barn'lık ikinci bir bağımsız değer elde edilir. Hesaplamalardaki belirsizlikler göz önünde bulundurulursa iki sonuç sürpriz bir biçimde iyi bir uyum halindedir.

Üç değerlikli demir tuzları durumunda, kuadrupol yarılmanın sıcaklıkla çok az değiştiği bilinmektedir. Değişimler kristalin sadece termal genişmesine bağlı olduğu için bu şartırtıcı değildir (Wertheim, 1964).

Biz şimdiye kadar sadece kuadrupol çizgilerinin konumlarıyla ilgilendik ve bunların ek bilgi içeren şiddetlerine değinmedik. +3/2 ve -3/2 magnetik alt durumları saf kuadrupol yarılması durumunda +1/2 ve -1/2 durumlarının yaptığı gibi dejenere kalırlar. Bağlı geçiş olasılıkları ve I=3/2 'den I= 1/2 ye geçiş için iki kuadrupol çizgisinin açısai şiddete bağılılıkları

Geçiş	Bağılı Gecis Olasılığı	Açısai Bağılılık
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2} (1 + \cos^2 \theta)$
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	1	$1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta$

(2.28)

şeklinindedir. Burada θ simetri ekseniiyle olan açıdır. Bu bağılantıdan şu sonuçlar çıkartılabilir; her iki çizginin gözden kaybolduğı açısai bir konum yoktur, şiddetteki en büyük fark şiddetlerin oranının üç olduğı $\theta = 0$ 'da meydana gelir.(90⁰ de oran 3/5'tir) ve bir küre üzerinden ortalanmış şiddet, çizgilerinin her ikisi için de aynıdır. Son ifade, geri tepmesiz kesir izotropik değilse değıştırilmelidir. Tek bir kristalde ölçülmüş şiddetin açısai bağılılığı, o zaman yukarıdaki denklemlerin ve geri tepmesiz kesrin açısai bağılılığının çarpımıdır. İkincisi genelde en yüksek simetricali kristalografik ekseniden ölçülmüş θ açısının bir fonksiyonudur.

$$\begin{aligned}
 \pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2} & \quad \frac{3}{2} (1 + \cos^2 \theta) f_Q \\
 \pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2} & \quad (1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta) f_Q
 \end{aligned}
 \tag{2.29}$$

Eğer bu ifadelerin bir küre üzerinden ortalamaları alınırsa iki geçiş için genellikle farklı değerler elde edilecektir. Bu polikristal numunede, iki kuadrupol çizgisinin genel olarak eşit şiddetli olmadığı ifadesiiyle eşdeğerdedir.

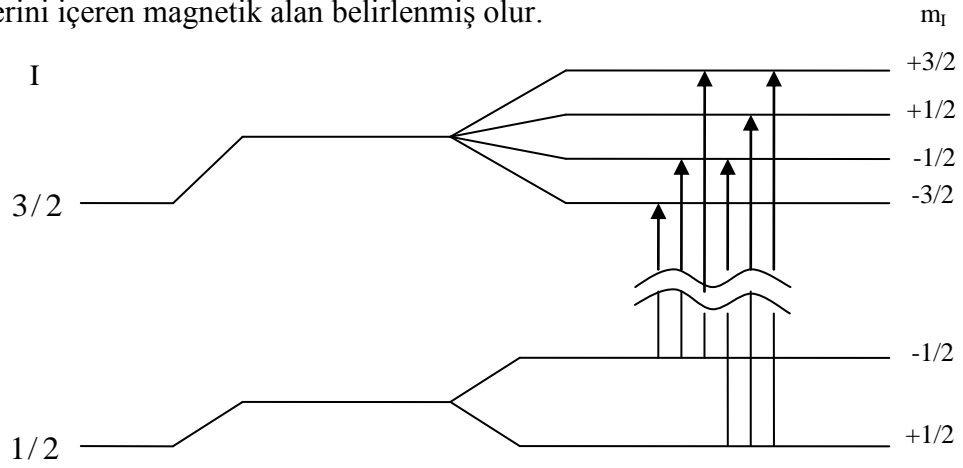
Bu etki tek kristal gerekmeden geri tepmesiz kesrin anizotropisini kanıtlamak için basit bir yol önerir, ancak "f" nin bağımlılığının belirlenmesine izin vermez.

2.4.3. Magnetik Dipol Etkileşmesi

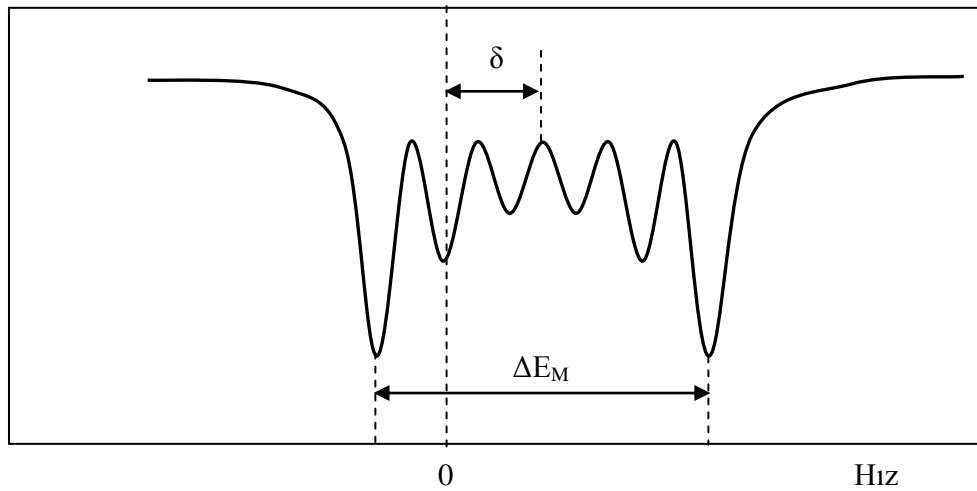
Bu etkileşme, çekirdeğin magnetik dipol momentini μ ile çevrenin oluşturduğu magnetik alan H arasındadır ve

$$E_M = -\langle \mu \cdot H \rangle = -\mu H \frac{m_I}{I} \quad m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (2.30)$$

olarak tanımlanır. Burada da enerji, magnetik kuantum sayısına bağlı olduğundan ana enerji düzeyinde bir yarıma söz konusudur. Örneğin $I=3/2$ düzeyi ile $I=1/2$ düzeyi arasında magnetik dipol geçişleri söz konusu ise gözlenen spektrum altı rezonans çizgili bir spektrum olacaktır. Gözlenen çizgilerin spektrumundaki yerleri $\mu \cdot H$ hakkında bilgi verirler. Bu yolla ya ilgili düzeyin magnetik momentini veya çevre özelliklerini içeren magnetik alan belirlenmiş olur.



Magnetik dipol yarıma (ΔE_M)



Şekil 2.8 Fe57 izotopunda $3/2 - 1/2$ geçişinde gözlemlenen magnetik yarıma ve meydana gelen Mössbauer spektrumu

2.5. X-Işını Kırınımı (XRD)

Numunenin X-ışını kırınımı deseni, nikel filtreli CuK_{α} ışınımı kaynağını kullanan Philips PW3710 X-ışını Difraktometresi ile alınmıştır.

2.6. Mössbauer Ölçümleri

Yapmış olduğumuz çalışmada kullandığımız numunenin Mössbauer spektrumları, üç farklı sıcaklıkta (15 K, 80 K ve 298 K) Rodyum matrisi içinde Kobalt-57 kaynağı kullanan sabit-hızlı spektrometre ile elde edilmiştir (Chemistry Department, Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark). Spektrometreler, oda sıcaklığında 12,5 μ m kalınlıklı α -Fe levhaları ile kalibre edilmiştir.

2.7. Kaolinde Yer Alan Demir Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kaolinit içerisinde Fe tarafından Al nin kısmi yer değiştirmesi birçok araştırmanın konusu olmuştur. Malden ve Meads (1967), kaolinit yapısının içerisinde oktahedral olarak koordine olan Fe^{+3} ün varlığını gösterebilmek için Mössbauer spektroskopisini kullanmışlardır. Fe^{+2} nin de, yer değiştirme sonucu, yapıdaki varlığından şüphelenmişlerdir, bu da Jefferson ve ark. (1975) tarafından yürütülen deneyler ile onaylanmıştır. Cuttler (1980), Fe^{+2} nin trioktahedral olarak, gibsit benzeri kaolinit yüzeyde, yük dengesini sağlamak üzere, iki Al^{+3} iyonu ile yer değiştirdiğini göstermiştir. Malden ve Meads'in ilk gözlemlerinden (1967) beri, kaolinitteki demirin yer değişimi, elektron mikroprob (ör., Jepson ve Rowse, 1975), kimyasal (ör., Rengasamy ve ark., 1975), elektron spin rezonans (ESR) (ör., Meads ve Malden, 1975), ve infrared (Mendelovici ve ark., 1979) yöntemleri ile onaylanmıştır. ESR tekniklerini kullanan çalışmaların önemli bir kısmı Hall (1980) tarafından gözden geçirilmiştir.

Hogg ve ark. (1975), kaolinit yapısındaki ve kaolin madenlerinde sıkça rastlanan saf olmayan mika veya demir oksit/oksihidroksitlerdeki, demirin ayırt edilmesinin öneminden bahsetmişlerdir. Janot ve ark. (1973), kaolin örneklerinde ince tanecikler halinde hematit ve gotit bulmuşlardır. Jefferson ve ark. (1975), demir içeren kaolinlerin yapısal olmayan demir içeriğinin ya kristalleşmemiş jel olarak, kaolinit yüzeylerde bir tabaka halinde, veya ince gotit tabakası olarak bulunduğunu

bulmuştur. Yüzeyinde dikkate alınır demir tabaka bulunduran kaolinlerin asit ile temizlenebileceğini, ve bu kimyasal etkileşmenin de, ferrous veya ferric, yapısal demire bir etkisi olmadığını not etmişlerdir. Angel ve Vincent (1978), ESR yardımıyla, İngiliz kaolinlerinde lepidokrit benzeri bir faz, Amerikan kaolinlerinde de hematit veya gotit benzeri bir faz tespit etmişlerdir. Amerikan kaolinin, kimyasal temizlemeye dayanıklı olduğundan bahsetmişlerdir.

Mössbauer spektroskopisi yapısal ve saf olmayan demirin spektral katkısının çoğu zaman ayırt edilebilmesine rağmen, çok ince demir oksit parçacıklarının Mössbauer spektrumuna katkısı bazı yapısal noktalarda demirinkinden pek farklı olmayabilir. Bunun gibi ince parçacıklar (tanecikler) oda sıcaklığında durulma etkileri sergilemektedir (Fysh ve Clark, 1982a- 1982b). Birçok araştırmacı (ör., Janot ve ark., 1973; Jefferson ve ark., 1975), varolan ince oksit parçacıklarının manyetik durulmasını yavaşlatmak üzere düşük sıcaklıklar kullanmışlardır, bu da manyetik olarak yarılmış alt spektrallarda daha büyük spektral alana neden olmuştur. Montmorillonitlerde zengin bir demir fazının bulunmasının mümküniyeti üzerine düşünürken, Goodman (1978), bazı çok küçük demir oksit veya oksihidroksit parçacıklarının düşük demirli montmorillonitlerde bulunduğu sonucuna varmıştır. Bu parçacıklar 5 K de bile manyetik düzenlenme sergilememiştir, ve Goodman hacmen üst limiti $\ll 10^4 \text{ \AA}^3$ olarak önermiştir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

3.1. Kimyasal Analiz

Bu çalışmada kullanılan kaolinit türü kil numunemiz Giresun - Şebinkarahisar bölgesinden temin edilmiştir ve bu numunenin kimyasal analizi Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Oksit	%Ağırlık	%Ağırlık
SiO ₂	45,84	52,295
Al ₂ O ₃	38,30	43,693
Fe ₂ O ₃	1,50	1,711
Na ₂ O	0,31	0,353
CaO	0,06	-
K ₂ O	0,03	-
Ti ₂ O	0,01	-
P ₂ O ₅	0,01	-
MnO	0,0041	-
KK*	14,08	-
Toplam	100,1441	99,052

KK* : Kızdırma Kaybı

Çizelge 3.1 Kaolinitin kimyasal analiz sonuçları

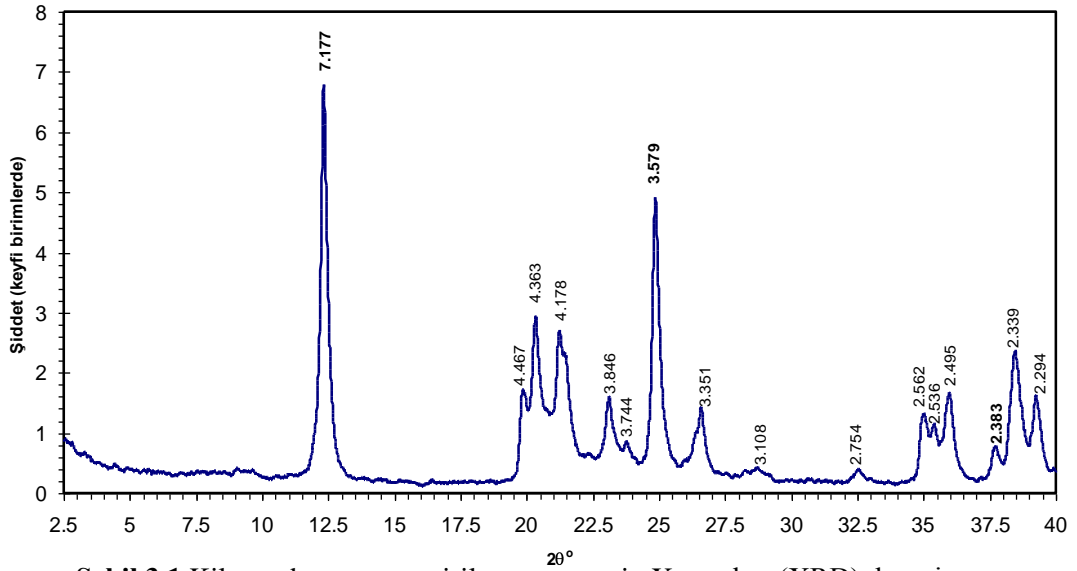
Doğal kaolinit minerallerinde demir oksit miktarı, genellikle yüzde olarak 0 ile 0,7 aralığındadır. İncelemekte olduğumuz numunemizin kimyasal analizi sonucunda bu oranın %1,5 olduğu saptanmıştır.

Numunenin kimyasal analiz sonuçlarında eser miktarda bulunan P₂O₅, MnO, CaO, K₂O bileşiklerinin dedeksiyon sınırı altında kalan safsızlıklar olduğu kabul edilerek göz önüne alınmamıştır. Benzer şekilde TiO₂ bileşiğinin killerde genellikle safsızlık şeklinde bulunan anataseden ileri geldiği varsayılarak analiz sonuçlarından çıkarılmıştır.

Bu safsızlıkların ve kızdırma kaybı değerlerinin atıldıktan sonra elde edilen oksitlerin yüzdeleri Çizelge 3.1' in 3. sütununda verilmiştir. Bu durumda demir oksit yüzdesi 1,7 ye çıkmıştır.

3.2. X-Işını Kırınımı Deseni

Numunenin üzerine belli bir θ açısında gönderilen X- ışınları demetinin numuneden yansıyan şiddeti, X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ile ölçülür. Yansıyan (veya geçen) bu şiddetin 2θ ya karşı çizildiği grafik, X-Işınları desenlerini oluşturur. Kaolinit türü kil örneğimizin X-ışını deseni Şekil 3.1 de verilmiştir. Bu desendeki piklerin konumları, toz kırınımı datalarına bakılarak ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Kaolinite karşılık gelen piklerin d değerleri, şiddetçe yüzdeleri ve düzlem indisleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.1 Kil tane boyutuna getirilen numunenin X- ışınları (XRD) deseni

Bazı durumlarda ise şiddet d katman kalınlığına göre aşağıdaki Bragg yasası ile ifade edilir:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3.1)$$

Burada θ ; demetin numune üzerine gönderilme açısı (Bragg açısı), λ ; x-ışınlarının dalga boyu, d ; katman kalınlığıdır. X-ışınları difraktogramlarından, numunenin hangi tür maddelerden oluştuğu belirlenir. Her kristalli maddenin kendine özgü pikleri vardır ve bu pikler belli konumlarda (2θ veya d değeri) bulunur. Bu konumlara göre numunenin hangi maddelerden oluştuğu bulunabilir. (Küçükçelebi 1997)

d (A°)	% Şiddet	Düzlem indisleri
7,177	100	(001)
3,579	80	(002)
2,383	25	(003)
4,467	35	(020)
4,363	60	(110)
4,178	45	(111)
3,846	40	(0 $\bar{2}$ 1)
3,744	25	(021)
3,108	20	($\bar{1}$ 12)
2,754	20	(022)
2,562	35	($\bar{2}$ 01)
2,536	35	($\bar{1}$ $\bar{3}$ 1)
2,495	45	(200)
2,339	40	(1 $\bar{3}$ 1)
2,294	35	(131)

Çizelge 3.2 Numunenin X-ışını deseninde yalnızca kaolinitle ilgili olan piklerin konum ve düzlemleri

XRD deseni incelendiğinde 3,351A° daki pik dışındaki bütün pikler kaolinite aittir. 3,351 A° daki pik quartza (SiO₂) karşılık gelmektedir. Bu pik aynı zamanda bir Fe⁺³ bileşiği olan lepidokrositin yaklaşık 3,3 A° daki pikini de örtüyor olabilir. Bu nedenle sadece X-ışını desenine bakarak, numunemizin çok az safsızlık içerdiği sonucuna varılabilir. Bir başka deyişle yapıda bulunan demirin çoğunluğunun yapısal demir formunda olduğu söylenebilir.

3.3. Kilin Birim Hücre Formülünün Hesaplanması

Kaolinit türü kil minerali, 1:1 katmanlı nötr bir yapıya sahiptir. Kimyasal analiz sonuçlarından kilin birim hücre formülü hesaplanarak, birim hücre başına düşen katyon miktarı belirlenebilir. Bu hesaplama Çizelge 3.3 de verilmiştir.

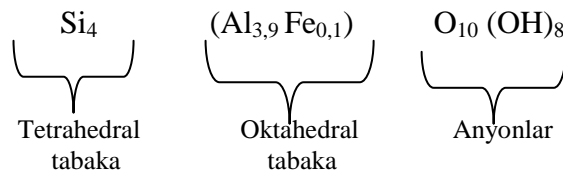
Oksit	% Ağırlık	Molekül ağırlık	Katyonun eşdeğer gramı	Orantı faktörü	Birim hücre başına katyonun eşdeğer gramı	Katyon değerliği	Birim hücredeki katyon sayısı
SiO ₂	52,335	÷ 60,060	× 4 = 3,4855	× 4,564 =	15,908	÷ 4 =	3,977
Al ₂ O ₃	43,727	÷ 101,940	× 6 = 2,5737	× 4,564 =	11,747	÷ 3 =	3,912
Fe ₂ O ₃	1,713	÷ 159,700	× 6 = 0,0644	× 4,564 =	0,294	÷ 3 =	0,098
Na ₂ O	0,354	÷ 61,982	× 2 = 0,0114	× 4,564 =	0,052	÷ 1 =	0,052

Çizelge 3.3 Kilin birim hücre formülünün hesabı

Bu çizelgede orantı faktörü;

$$\text{Orantı faktörü} = \frac{\text{Anyon yükü}}{\text{Toplam katyon eşdeğer gramı}} = \frac{28}{6,135} = 4,564 \text{ olur.}$$

Numunemiz safa yakın olduğundan ideal bir kaolinit olarak düşünülebilir. Bu durumda tetrahedral tabakadaki Si miktarı 4 ($3,97 \cong 4$) alınabilir. Oktahedral tabakadaki 4 birimlik katyonun 3,9 u Al⁺³ iken, geriye kalan 0,1 kadarı Fe⁺³ katyonu olacaktır. Buradan birim hücre formülü;



olarak bulunur. Yapısal formdaki demir miktarı yüzde olarak

$$\% \text{ Fe}^{+3} = \frac{\text{Fe}^{+3} \text{ miktarı} \times 100}{\text{Toplam katyon miktarı}}$$

İfadesinden;

$$\% \text{ Fe}^{+3} = 0,1 \times 100 / 8 = 1,25 \text{ olarak bulunur}$$

Sonuç olarak numunemizde %1,7 miktarında olan Fe⁺³ bileşiklerinin %73,5 i yapısal demir formundadır.

Kaolinitte Fe^{+2} li bileşiklerin yapısal formda olması yani oktahedral tabakadaki Al^{+3} yerine Fe^{+2} nin geçmesi, katmanların nötrlüğünü bozacağından ve bu da katmanlararası bölgenin bulunmasını gerektirdiğinden hemen hemen imkansızdır. Bu yüzden Fe^{+2} li bileşikler ancak yüzey demiri formunda olabilir. Fakat numunemizin XRD deseninde böyle bir safsızlık demiri bulunmamaktadır.

3.4. Mössbauer Ölçümleri

Bu çalışmada kullandığımız numunemize ait farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Mössbauer spektrumları Şekil 3.2 Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 de, bu spektrumların analizinden elde edilen Mössbauer parametrelerine (izomer kayma δ , kuadrupol yarımla Δ , magnetik alan B_{hf}) ait değerler ise Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Sıcaklık (T) (K)	İzomer Kayma (δ) (mm s ⁻¹)	Kuadrupol Yarımla (Δ) (mm s ⁻¹)	Magnetik Alan (B_{hf}) (Tesla)
298	0,352	0,535	-
80	0,461	0,518	55,4
15	0,441	0,522	55,7

Çizelge 3.4 İzomer kayma, kuadrupol yarımla ve magnetik alan değerleri

Oda sıcaklığındaki spektrumda (Şekil 3.2), Fe^{+3} rezonansına ait olan merkezi bir kuadrupol yarımla dubleti dışında herhangi bir magnetik yarımla alt spektrumu ve Fe^{+2} rezonansına ait olan herhangi bir dublet bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu spektrumdan yapıdaki demir oksitlerin yapısal formda bulunduğu ve bunların Fe^{+3} bileşikleri olduğu açıktır.

Oda sıcaklığındaki Mössbauer spektrumlarında, Fe^{+2} bileşiklerinin izomer kayma değerleri $\approx 1,0 - 1,3$ mm/s aralığında ve kuadrupol yarımla değerleri ise $\approx 1,5 - 3,0$ mm/s aralığındadır. Fe^{+3} lü bileşiklerin izomer kayma değerleri $\approx 0,2 - 0,4$ mm/s aralığında, kuadrupol yarımla değerleri ise $\approx 0,0 - 1,5$ mm/s aralığındadır (Rancourt, 1998). Numunemize ait değerler ise izomer kayma için 0,352 mm/s, kuadrupol yarımla için 0,535 mm/s dir. Buradan numunemizdeki demirin, Fe^{+3} formunda olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.4 de verilen magnetik alan değerleri;

$$H = \frac{\Delta E_m I}{\mu m} \quad (3.2)$$

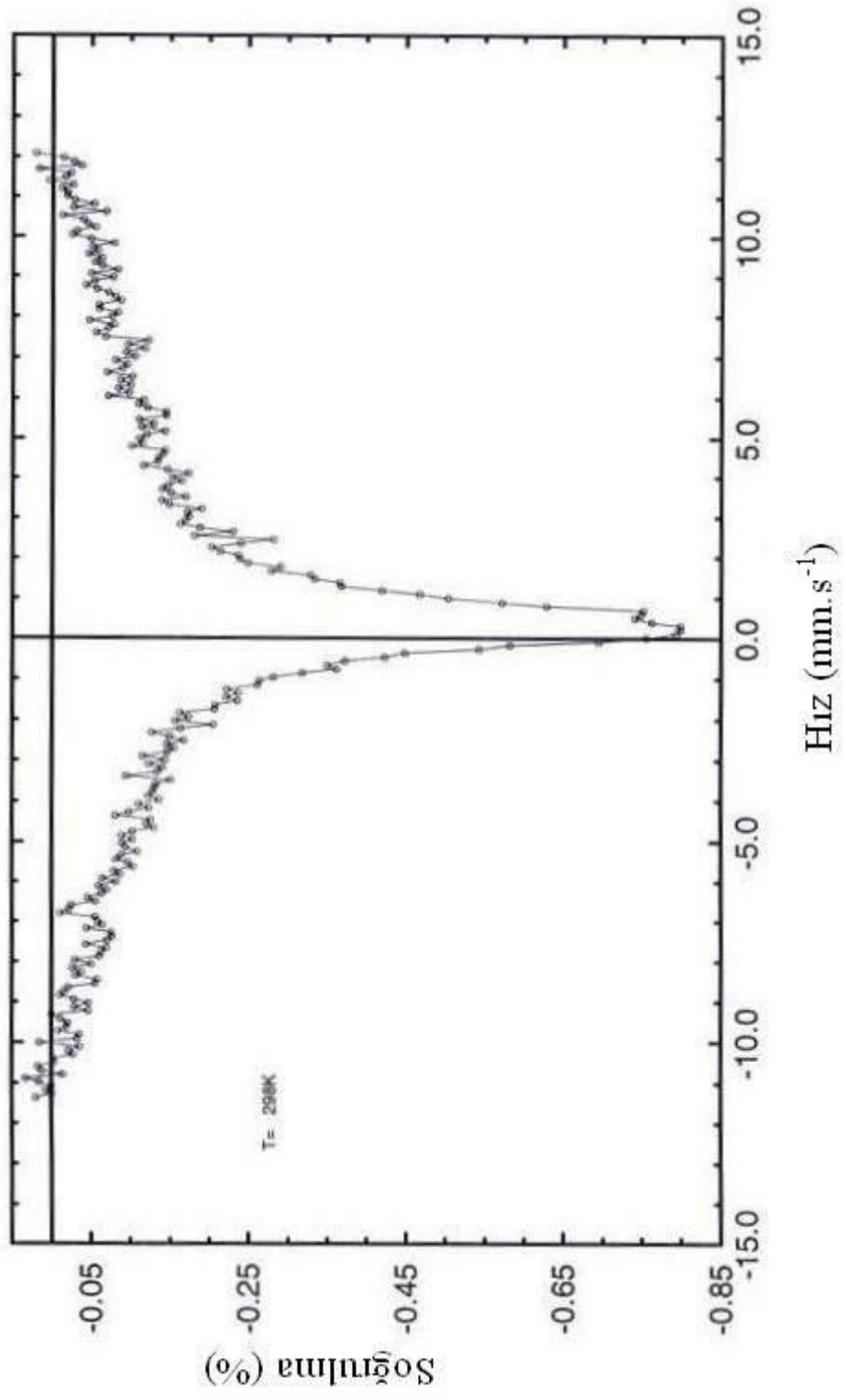
bağıntısından bulunmuştur. Burada ΔE_m düşük sıcaklıklara gidildiğinde yapı içerisindeki yapısal Fe^{+3} den kaynaklanan magnetik yarıma alt spektrumlarındaki (sextet yapı) birinci ile beşinci veya ikinci ile altıncı yarıma pikleri arasındaki farktır. Bu değer iki fark içinde aynı bulunmuştur. $\Delta E_m = 14$ mm/s dir. μ , magnetik dipol momentidir. Burada μm değeri demir için $2\pi \cdot 10^{-4}$ alınmıştır.

Mineral	Sıcaklık (K)	İzomer kayma (mm/s)	Kuadrupol yarıma (mm/s)	Bhf (T)
Hematit	297	0.37	-0.20	51.7
	4.2	0.49	0.41	54.2
Maghemit	297	0.32	0	49.9
Magnetit	297	0.26	0	49.0
		0.67	0	46.0
Gotit	297	0.37	-0.26	38.2
		0.48	-0.24	50.6
Lepidokrosit	297	0.37	0.53	45.8
	4.2	0.47	0	
Akaganeit	297	0.38	0.55	48.9
		0.37	0.95	
		0.50	0	
		0.48	-0.24	
Ferrihidrit	292	0.35	0.75	46-50
	4.2	0.49	0	
Feroکشit	4.2	0.48	0.17	53.0
		0.48	0.07	50.8

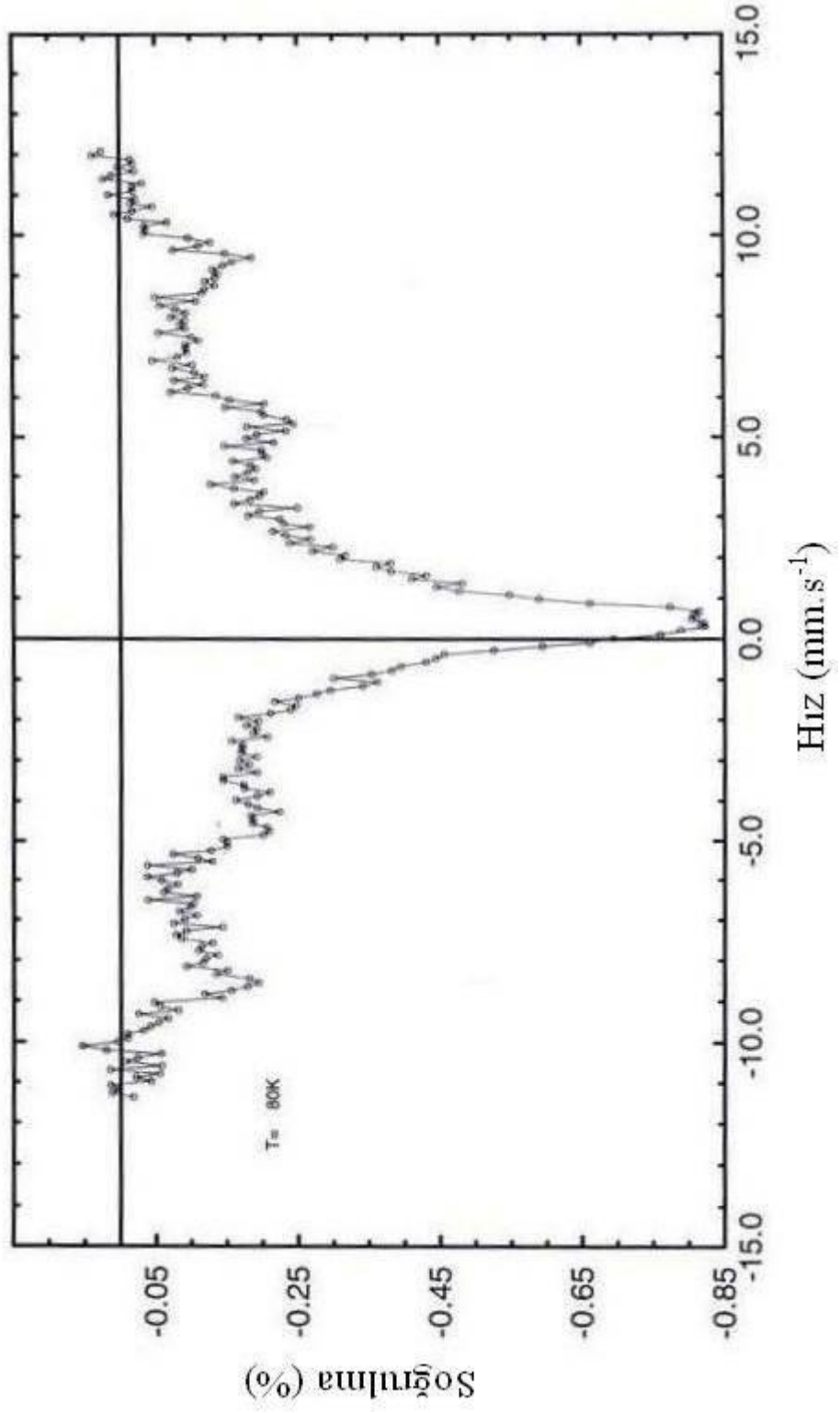
Çizelge 3.5 Başlıca demir oksit bileşiklerinin Mössbauer spektroskopik parametreleri

Kaolinit yapısı içinde bulunabilecek yüzey (safsızlık) demiri bileşiklerinin oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıktaki (4.2 K) izomer kayma, kuadrupol yarıma ve magnetik alan değerleri Çizelge 3.5 de verilmiştir (Goodman, 1978). Numunemizin oda sıcaklığındaki izomer kayma değerinin (0,352 mm/s), çizelgede yer alan demir oksit bileşiklerinin değerlerinden farklı olduğu görölmektedir. Kuadrupol yarıma değerimiz (0,535 mm/s) ise yalnızca lepidokrosit demir bileşiğinin değeriyle çakışmaktadır. Bu bileşiğin daha önce yaptığımız X- ışınları piklerinin karşılaştırılması sonucunda da numunemizin yapısı içerisinde safsızlık demiri şeklinde bulunabileceğini belirtmiştik.

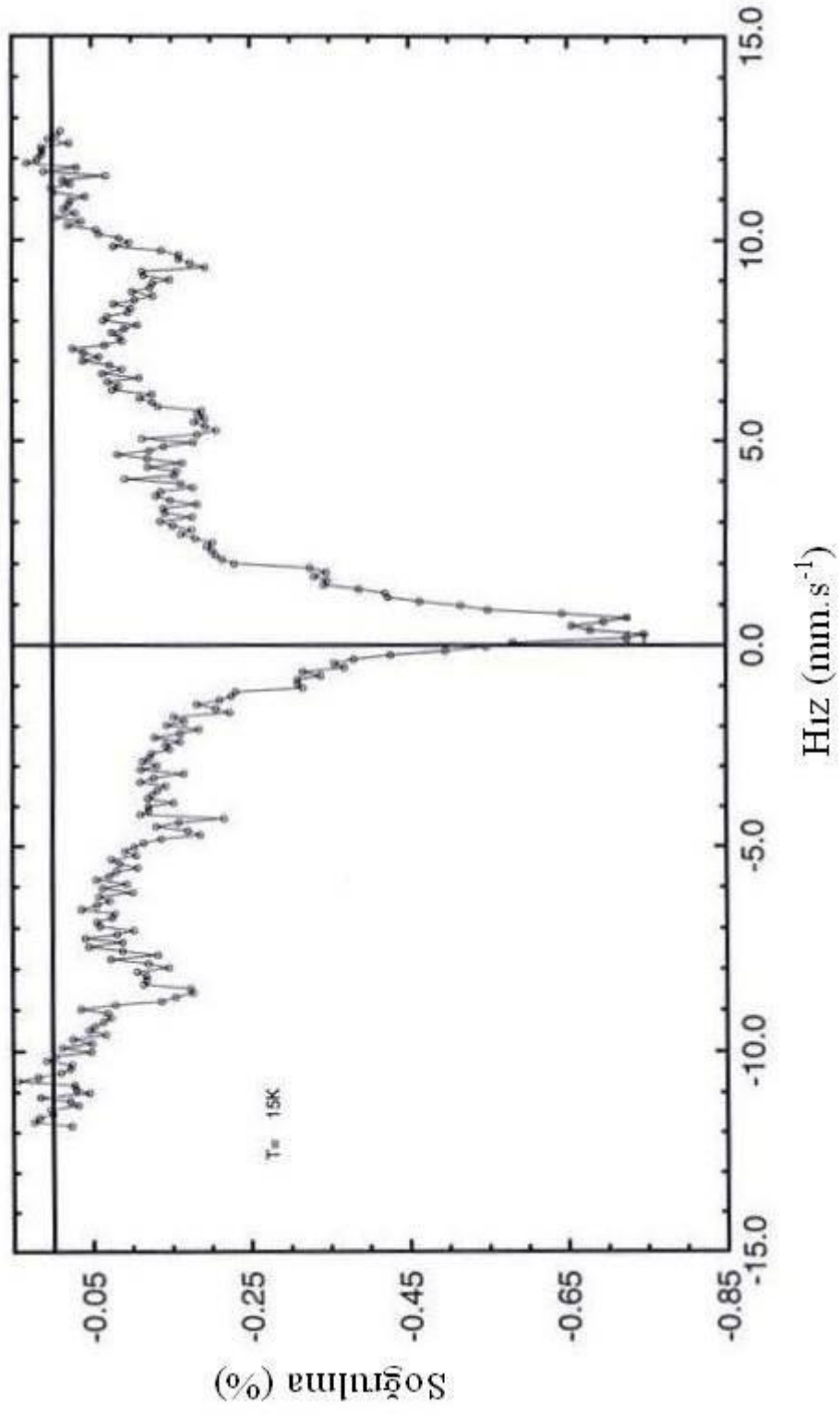
80 K ve 15 K sıcaklıklarındaki M6ssbauer spektrumları (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4) incelendiğinde, 15K deki 0,441 mm/s lik izomer kayması değeri Çizelge 3.5 de bulunan demir oksit bileşiklerinin 4.2 K deki izomer kayması değerleri içinde bulunmamaktadır. Benzer şekilde 0,522 mm/s lik kuadropol yarıma değeri ve 55,7 T lik magnetik alan değeri de demir bileşikleri arasında yoktur. Bu da bize numunemizin yapısı içerisinde bu tür safsızlık bileşiklerinin bulunmadığını gösterir. Fysh ve ark. (1983-a) inceledikleri % 1,7 lik kaolinit numunesinde yapısal formda bulunan Fe⁺³ için aşırı ince magnetik alan değerini 55,5 T olarak bulmuşlardır. Bu değerde bizim elde ettiğimiz sonuca çok yakındır. Bir başka deyişle numunemiz içindeki Fe⁺³ yapısal formda bulunmaktadır



Şekil 3.2 298 K sıcaklığındaki Mössbauer spektrumu



Şekil 3.3 80 K sıcaklığındaki Mössbauer spektrumu



Şekil 3.4 15 K sıcaklığındaki Mössbauer spektrumu

4. TARTIŞMA

Mössbauer spektroskopisi yetersizce kristalleşmiş demir oksit ile yapısal demir hallerini ayırt etme konusunda oldukça başarılı bir tekniktir. Demir bileşiği yüzdesinin büyük olduğu minerallerde, düşük sıcaklıklarda elde edilen spektrumlardan gözlemlenen magnetik düzenlenim, bu bileşiklerin çoğunluğunun yapısal demir formunda bulunduğuna işaret etmektedir. Bütün silikatların paramagnetik doğasından ötürü, Mössbauer spektrumları genellikle demirin farklı yapısal yerlere uygulanabilir iki ya da üç değerlikli durumundan meydana gelen bir veya daha fazla dubletten oluşur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Oda sıcaklığındaki Mössbauer spektrumunda, yapısal Fe^{+3} den ileri gelen bir kuadropol yarıma dubleti gözlemlenmiştir. 80 K ve 15 K deki spektrumlarda ise yine merkezi bir dublet ve bir durulma spektrumu ile birlikte iki magnetik yarıma alt spektrumu gözlemlenmiştir. Sıcaklık azaldıkça magnetik yarıma alt spektrumlarının daha şiddetli hale geldiği görülmüştür.

Mössbauer spektrumundan elde edilen düşük izomer kayma değerleri Fe^{+3} rezonansına bağlanmış olup numunede Fe^{+2} ye rastlanılmamıştır. Mössbauer parametrelerinden elde edilen değerlerden, Fe^{+3} rezonansının silikat yapısındaki oktahedral tabakalarda yer aldığı belirlenmiştir. Silikat yapısındaki Fe^{+3} ün oktahedral tabakalarda yük dengesini koruyarak Al^{+3} iyonlarının yerine geçen yapısal demir olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca numunenin X-ışını toz kırınım deseninde, hematit vb. minerallere karşılık gelen herhangi bir yansıma pikinin bulunmaması da sonuçlarımızı desteklemiştir. Numunemizin elektron mikroskobu (SEM) çekimleri yapılabilsen, elektron mikroskobu sonuçlarından da demir bileşiklerinin yapısal veya yüzey demiri formunda olup olmadığı desteklenebilir.

KAYNAKLAR

Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., Güler, H., Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 86, 176-184.

Angel, B. R. and Vincent, W. E. J., 1978, Electron Spin Resonance Studies of Iron Oxides Associated With The Surface of Kaolins: Clays & Clay Minerals 26, 263-272

Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, 1983, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadalı Yayınları, İstanbul.

Bigham, J. M., Golden, D. C., Bowen, L. H., Buol, S. W. ve Weed, S. B. (1978), 'Iron Oxide Mineralogy of Well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of Iron Oxides in Soil Clays by Mössbauer Spectroscopy, X- Ray Diffractometry, and Selected Chemical Techniques.' Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 816-825.

Cardile, V. M., and Slade, P.G., 1987, 'Structural study of a benzidine-vermiculite intercalate having a high tetrahedral-iron content by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.' Clays and Clay Min., 35, (3), 203-207.

Cranshaw, J. E., Dale, B. W., Longworth, G. O. and Johnson, C. E., 1985, Mössbauer Spectroscopy and its Applications, Cambridge University Press.

Cuttler, A. H., 1980, The Behaviour of Synthetic ^{57}Fe -doped Kaolin Mössbauer and Electron Paramagnetic Resonance Studies: Clay Miner. 15, 429-444.

Fysh, S. A., Cashion, J. D. and Clark, P. E., 1983a, Mössbauer Effect Studies of Iron In Kaolin, I. Structural Iron, Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No.4, 285-292.

Fysh, S. A. and Clark, P. E., 1982a, Aluminous goethite a Mössbauer study: Phys. Chem. Minerals 8, 180-187.

Fysh, S. A. and Clark, P. E., 1982b, Aluminous hematite a Mössbauer study: Phys. Chem. Minerals 8, 257-267.

Fysh, S.A., Cashion, J. D. and Clark, P. E., 1983b, Mössbauer Effect Studies of Iron In Kaolin, II. Surface Iron, Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No.4, 293-298.

Goodman, B. A., 1978, An Investigation by Mössbauer and EPR Spectroscopy of Possible Presence of Iron-rich Impurity Phases in Some Montmorillonites: Clay Miner., 13, 351-356.

Hall, P.L., 1980, The Application of Electron Spin Resonance Spectroscopy to Studies of Clay Mineral: I. Isomorphous Substitution and External Surface Properties: Clay Miner. 15, 321-335.

Hogg, C. S., Malden, P. J. and Meads, R. E., 1975, Identification of Iron-containing Impurities in Natural Kaolinites Using The Mössbauer Effect: Min. Mag. 40, 89-96.

Janot, C., Gibert, H. and Tobias, C., 1973, Characterisation de kaolinites ferriques par spectrométrie Mössbauer: Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 96, 281-291.

Jefferson, D. A., Tricker, M. J. and Winterbottom, A. P., 1975, Electron Microscopic and Mössbauer Spectroscopic Studies of Iron-stained Kaolinite Minerals: Clays and Clay Minerals 23, 355-360.

Jepson, W. B. and Rowse, J. B., 1975, The composition of Kaolinite an Electron Microscope Microprobe Study: Clays & Clay Minerals 23, 310-317.

Johnson, S. W. and Blake, J. W., 1867, On Kaolinite and Pholerite. American Journal of Science, series 2, volume 43, p. 351-361.

Küçükçelebi, H., 1997, Katman Yapılı Kil Minerallerinde Sorpsiyonun Yapıdaki Etkisinin Kimyasal ve Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Madlen, P. J. and Meads, R. E., 1967, Substitution by Iron in Kaolinite: Nature 215, 844-846.

Meads, R. E. and Malden, P. J., 1975, Electron Spin Resonance in Natural Kaolinites Containing Fe⁺³ and Other Transition Metal Ions: Clay Miner. 10, 313-345.

Mendelovici, E., Yariv, Sh. and Villalba, R., 1979, Iron Bearing kaolinite in Venezuelan Laterites; I. Infrared Spectroscopy and Chemical Dissolution Evidence: Clay Miner. 14, 323-331.

Rancourt, D.G., 1998, Mössbauer Spectroscopy in Clay Science: Hyperfine Interactions 117, 3-38.

Roskill, 2003, The Economics of Kaolin Eleventh Edition.

Rengasamy, P., Krishna Murti, G. S. R. and Sarma, V. A. K., 1975, Isomorphous Substitution of Iron for Aliminum in Some Soil Kaolinites: Clays & Clay Minerals 23, 211-214.

Schwertmann, U. ve Taylor, R. M., 1989,: Iron Oxides. In: Dixon, J. B. and Weed, S. B. Eds.; Minerals in Soil Environments (2nd Edition), SSSA Book Series, no.1, SSSA, Madison, WI, 379-427.

Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296, 472-479.

Wertheim, G.K., 1964, Mössbauer Effect; Principles and Applications, Academic Press, New York, 1-49.

Ünsal, N., 2001, İnşaat Mühendisleri için Jeoloji, Gazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Yılmaz, Z., Hidrotermal Yöntemlerle Kaolinin Dekompozisyonu, 2004, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.