T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

X — IŞINI TOZ KIRINIM ÇALIŞMALARINDA GÜVENİLİRLİK FAKTÖRÜNÜN KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mehmet TAŞER

Danışman
Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN

KONYA — 1990

BU PROJE S. Ü. ARAŞTIRMA FONU'NCA
DESTEKLENMİŞTİR
PROJE NO : 136

SUNUŞ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN yönetiminde yapılmıştır.

Tamamen kuramsal olan bu çalışmada, değerli görüş ve önerileriyle bana her zaman yardımcı olan saygıdeğer Hocam Prof.Dr. Nizamettin ARMAĞAN'a teşekkür ederim. Ayrıca yapılan bilgisayar programlarının makine diline çevrilerek işlem hızının arttırılmasında yardımcı olan S. Ü. Meslek Yüsek Okulu öğretim Görevlisi E. Murat ESİN'e de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT

In this work, the reliability factor and its dependence on the structural parameters in x-ray powder diffraction studies were investigated. (02,11) diffraction bands were calculated for both well crystallised and disordered kaolinites having ±b/3 translational stacking faults.

In the calculations, koherent domain radius, the proportions of the random stacking and translational faults, monoclinicity coefficent were taken as variable parameters.

Fixing the parameters except the proportion of the random stacking, the theoretical profile and the reliability factor were calculated. The parameters giving the best fit for disordered and well crystallised kaolinit specimens were obtained.

ÖZET

Bu çalışmada, tek kristallerin incelenmesinde kullanılan güvenilirlik faktörünün, toz kırınım çalışmalarında kullanılması ve modeldeki yapısal parametrelere duyarlılığı üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, özdeş katmanlı kil minerallerinden düzensiz ve iyi kristalli kaolinit numüneleri için ±b/3 öteleme istiflenme hatası içeren modelden (02,11) kırınım bandları hesaplanmıştır. Seçilen modelde R koherent bölgenin yarıçapı, P rastgele istiflenme kusurlarının oranı, C öteleme kusurlarının oranı ve C_M monokliniklik katsayısı değişken parametreler olarak alınmıştır.

Bu parametrelerden yalnızca P değiştirilerek kırınım şiddetleri hesaplanıp, bunların gözlenen şiddet değerleri ile uyumu bulunmuştur. Böylece, en iyi uyum veren parametre değerleri düzensiz kaolinit için: R=200 Å, P=0,15, C=0,37, C_M=0,25, RF=12,66; iyi kristallenmiş kaolinit için ise: R=750 Å, P=0,03 C=0,05, C_M=0, RF=12,91 olarak bulunmuştur.

1. GİRİŞ

X-ışını kırınım yöntemiyle kristal yapı incelemesinde, yapıyı oluşturan kristal örgü birimleri ve bu birimlerdeki atom veya atom gruplarının uzaysal dağılımları araştırılır. Bu işleme **"Kristal Yapı Analizi"** denir.

Kristal yapı analizinde, birim hücrenin boyutları, atom konumları ve uzay grubu belirlenir.

Doğada bulunan veya yapay elde edilen kristaller kusursuz olamayacağından, yapıya uyan modeller ancak yaklaşık sonuçlar verebilir. Modellerdeki yapısal parametreler değiştirilerek, kuramsal desenler, x-ışını kırınım desenlerine profil ve şiddet bakımından benzetilmeye çalışılır. Kırınım desenleri Fourier uzayında (ters uzayda) olduğundan, kuramsal model de bu uzayda tanımlanır.

Kırınım desenini belirleyen şiddet, kırınım genliğinin karesi ile orantılıdır. Benimsenen modelden yararlanarak kırınım genliği hesaplanabilir. Modelde, birim hücre parametreleri,atom koordinatları ve sıcaklık faktörü değişken olarak alınabilir. Deneysel kırınım genliğiyle en iyi uyum sağlayan parametreler, gerçek yapının belirtgenleri olarak alınabilir.

Kristal yapı analizinde yapısal parametrelerin inceltilmesi olarak bilinen bu işlemde, gözlenen ve hesaplanan kırınım genlikleri arasındaki uyumun ölçütü olarak **"Güvenilirlik Faktörü"** tanımlanmıştır. R-Faktörü olarak adlandırılan bu ölçüt, tek kristal çalışmalarında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

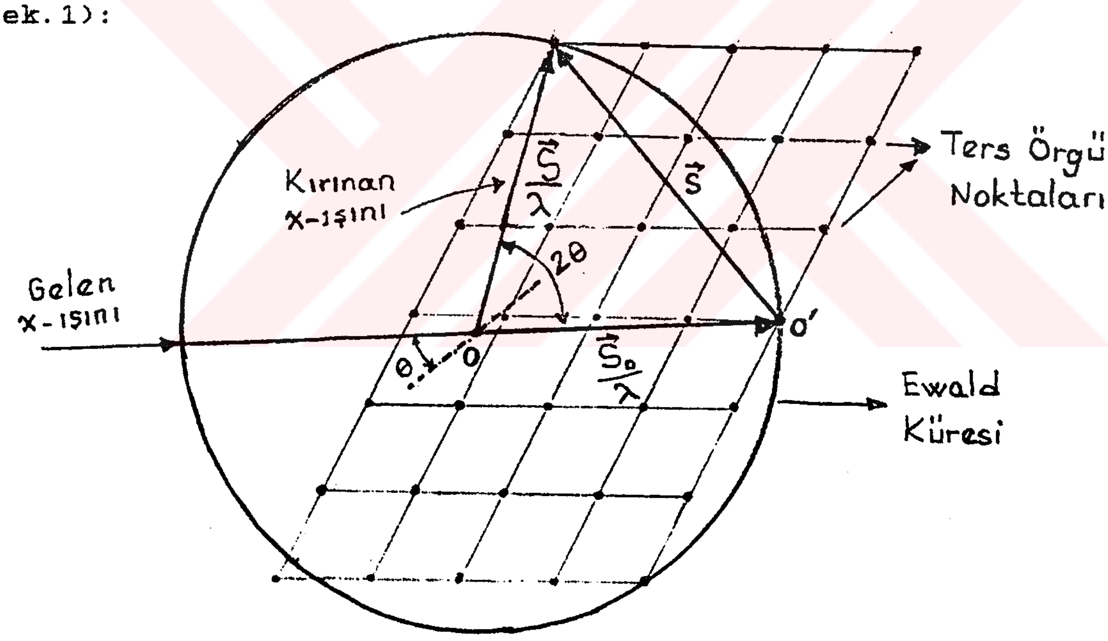
2. R-FAKTÖRÜ TANIMI

X-ışınlarının kristallerden kırınımı, yapıdaki atomlardan saçılan ışınların girişimiyle oluşur. Kırınım genliğini belirleyen iki temel nicelik:

(a) N atomlu bir yapıda herhangi bir n atomu üzerine $\vec{S}_o$ doğrultusunda gelen ışınların, bu atomdan $\vec{S}_o$ ile 2θ açısı yaparak $\vec{S}$ doğrultusunda saçılan miktarının ölçüsü olan f_n atom saçma faktörü,

(b) her atomdan aynı doğrultuda saçılan ışınlar arasındaki faz farkını belirleyen $\vec{x}_n$, $\vec{y}_n$, $\vec{z}_n$ atom koordinatlarıdır.

Saçılan ışınların oluşturacağı Bragg kırınım koşulu (Şek.1):



Şekil 1. Kırınım Geometrisi

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{ve} \quad |\vec{s}| = \frac{2\mathrm{Sin}(\theta)}{\lambda} \qquad (1)$$

$\vec{s}$: Kırınım veren ters örgü noktasının ters örgü orijinine göre konumu.

λ : X-ışını dalgaboyu

$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$: Ters örgünün öteleme vektörleri.

Tek kristallerin x-ışınları kırınımı ile incelenmesinde kullanılan R-Faktörü için değişik bağıntılar tanımlanmıştır. Bunlardan bazıları Çizelge 1 de verilmiştir.

Çizelge 1

$$R(F) = \frac{\Sigma \,||F_g| - |F_h||}{\Sigma \,|F_g|} \qquad (a)$$

$$R(I) = \frac{\Sigma \,|I_g - I_h|}{\Sigma \,|I_g|} \qquad (b)$$

$$R_1(F) = \frac{\Sigma \,||F_g| - |F_h|/\sigma_1|}{\Sigma \,|F_g|} \qquad (c)$$

$$R_1(I) = \frac{\Sigma \,|I_g - I_h/\sigma_1^2|}{\Sigma \,|I_g|} \qquad (d)$$

Kırınım genliği:

$$F(\vec{s}) = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp(-B_n . s^2) . \exp(2\pi i \vec{s} . \vec{r}_n) \qquad (2)$$

$$\vec{r}_n = \frac{\vec{x}_n}{a} + \frac{\vec{y}_n}{b} + \frac{\vec{z}_n}{c}$$

a, b, c : Gerçek örgü öteleme vektörlerinin büyüklükleri.

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \; ,$$

$$\vec{s} . \vec{r}_n = hx_n + ky_n + lz_n ,$$

$$F_{hkl}=\sum_{n=1}^{N} f_n \exp(-B_n . s^2) . \exp\left[2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)\right] \qquad (3)$$

f_n: n inci atomun $|\vec{s}| = 2.\mathrm{Sin}(\theta)/\lambda$ için atom saçma faktörü,

B_n : n inci atomun sıcaklık faktörü.

Kırınım şiddeti, kırınım genliğinin karesi ile orantılı olduğundan:

$$I_{hkl}= F_{hkl} . F^*_{hkl} \qquad (4)$$

3.KATMAN YAPILI TOZ KRİSTALLERDEN X-IŞINI KIRINIMI

3.1. Kırınımın Genel özellikleri

Maddesel ortamda x-ışını kırınımı, ortamın elektrik yük yoğunluğu dağılımının sonucudur. Sonlu boyutta homojen bir maddenin elektrik yük yoğunluğu dağılımının ortalaması, sonsuz homojen bir maddenin elektrik yük yoğunluğu dağılımının ortalaması olarak alınabilir. Maddenin sonlu boyutunu belirleyen şekil fonksiyonu $C(\vec{r})$ olmak üzere elektrik yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu:

$$g(\vec{r}) = g_{\infty}(\vec{r}).C(\vec{r}) \tag{5}$$

Burada $g_{\infty}(\vec{r})$, sonsuz boyuttaki elektrik yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu, $C(\vec{r})$ ise:

$$C(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{madde içinde} \\ 0 & \text{madde dışında} \end{cases}$$

$z(\vec{r})$ kristal örgünün dağılım fonksiyonunu, (*) konvolüsyon işlemini göstermek üzere , iki boyutlu sonlu bir kristal için elektrik yük yoğunluğu dağılımı:

$$g_{\infty}(\vec{r}) = g(\vec{r}) * [z(\vec{r}).C(\vec{r})]. \tag{6}$$

$\vec{a},\vec{b}$ birim hücre vektörleri, p,q da tam sayılar olmak üzere:

$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b}$$

$$z(\vec{r}) = \sum_{p}\sum_{q} \delta(\vec{r}-\vec{r}_{pq}),$$

$$g_c(\vec{r}) = g(\vec{r}) * [\sum_{p}\sum_{q} \delta(\vec{r}-\vec{r}_{pq}).C(\vec{r})]. \tag{7}$$

Genlik, bu bağıntının Fourier dönüşümü alınarak bulunur. $g(\vec{r})$, $C(\vec{r})$ ve $z(\vec{r})$ nin Fourier dönüşümleri, sırasıyla $F(\vec{s})$, $S(\vec{s})$ ve

$Z(\vec{s})$ olmak üzere genlik:

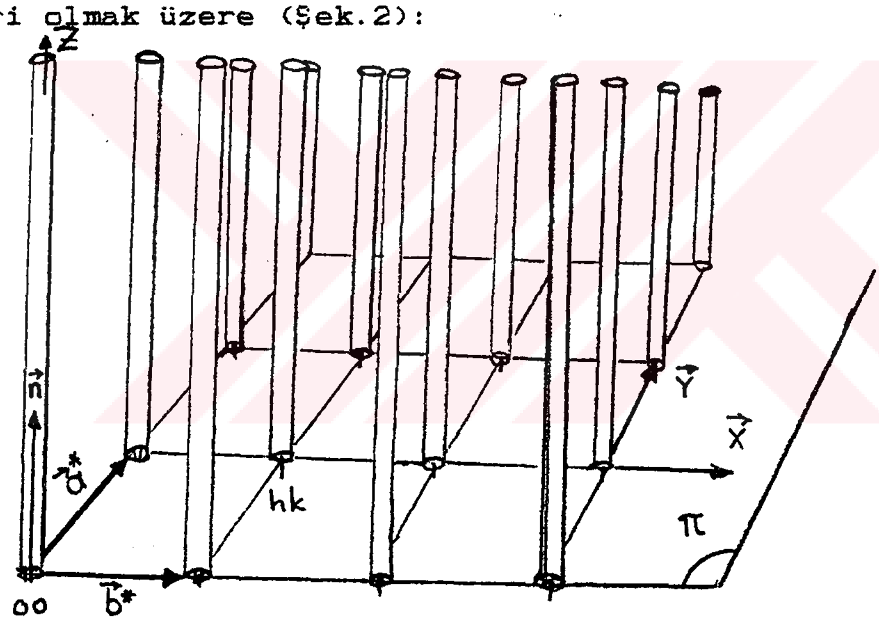
$$\emptyset(\vec{s}) = \frac{F(\vec{s})}{\Omega} \{ \sum_h \sum_k \delta(\vec{s}-h\vec{a}^*-k\vec{b}^*) * S(s_1, s_2, \infty) \} \qquad (8)$$

Burada $\Omega=|\vec{a}\times\vec{b}|$ olup, periyodiklik iki boyuttadır. h,k indisli ters örgü noktalarında birbirine parelel sütunlarla temsil edilen kırınım genliği için ters örgü vektörü:

$$\vec{s} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2 + Z\vec{n}$$

$\vec{n}$: Sütun doğrultusunda birim vektörü belirler.

$\vec{X}$ ve $\vec{Y}$, (hk) ters örgü noktasına göre tanımlanan konum vektörleri olmak üzere (Şek.2):



Şekil 2. Ters örgü düzlemine dik hk sütunları.

$$\vec{H}_1 = h\vec{a}^* + \vec{X}$$

$$\vec{H}_2 = k\vec{b}^* + \vec{Y}$$

$$\vec{s} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2 + Z\vec{n}$$

$$= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + Z\vec{n} + \vec{X} + \vec{Y} \qquad (9)$$

Belli bir (hk) sütunu için kırınım genliği [1]:

$$\emptyset_{hk}(\vec{s}) = \frac{1}{\Omega} F_{hk}(\vec{s}) S(\vec{X},\vec{Y}). \tag{10}$$

Birim hücre başına kırınım şiddeti:

$$i_{hk}(\vec{s}) = \frac{1}{\Omega\sigma} F_{hk}(\vec{s}).F^{*}_{hk}(\vec{s}).S(\vec{X},\vec{Y}).S^{*}(\vec{X},\vec{Y}). \tag{11}$$

$\emptyset(\vec{s})$, bir katmanın kırınım genliğini göstermek üzere, M katmanlı bir yapının (Şek.3) kırınım genliği:

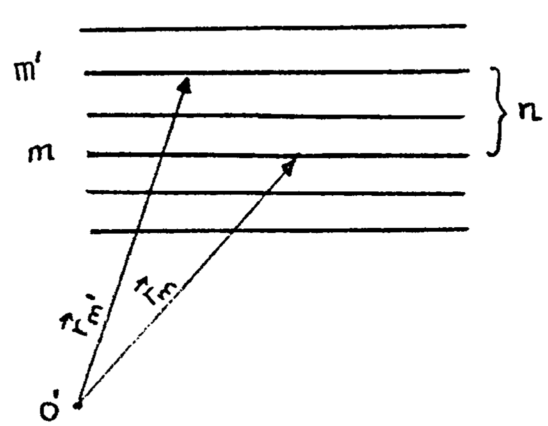
$$A(\vec{s}) = \sum_{m=1}^{M} \emptyset_{m}(\vec{s}) \exp(-2\pi i\vec{s}.\vec{r}_{m}). \tag{12}$$

$\vec{r}_m$: m inci katmanın konum vektörünü gösterir. Buradan da bu yapıdan kırınan şiddet:

$$i(\vec{s}) = \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M} \emptyset_{m}(\vec{s}) \emptyset_{m'}(\vec{s}) \exp[-2\pi i\vec{s}.(\vec{r}_{m}-\vec{r}_{m'})]. \tag{13}$$

Aynı kalınlıkta çok sayıda katmanın oluşturduğu istiften (katmanlar arasında girişim olmamak üzere) kırınan ortalama şiddet:

$$\overline{i(\vec{s})} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M} \overline{\emptyset_{m}(\vec{s}) \emptyset_{m'}(\vec{s}) \exp[-2\pi i\vec{s}.(\vec{r}_{m}-\vec{r}_{m'})]}. \tag{14}$$



Şekil 3. M katmanlı istif

Genel olarak istifler farklı katman türlerinden oluşabileceğinden yapı faktörleri de farklı olur. Bu durumda Denk.14:

$$\overline{i(\vec{s})} = \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M} F_m(\vec{s}) F^*_{m'}(\vec{s}) S(\vec{X},\vec{Y}) S^*(\vec{X},\vec{Y}) \exp[-2\pi i \vec{s}.(\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})]. \quad (15)$$

Denk.15 e göre, M katmanlı istiften kırınım; katmanların $F_m(\vec{s})$ yapı faktörleriyle yapısına, $S(\vec{X},\vec{Y})$ biçim dönüşümüyle boyutlarına ve katmanlardan kırınan dalgaların girişimini belirleyen, katmanların bağıl konumlarına göre değişen üstel terimden dolayı da istiflenme tarzına bağlıdır. Böylece, katman yapılı kritalde istiflenme kusurlarının oranı ve doğası üç aşamada belirlenir[2]:

(i) Bir katman istiflenme modelinden $\overline{i(\vec{s})}$ kırınım şiddetinin hesabı,

(ii) $\overline{i(\vec{s})}$ den yararlanarak toz numüneden kırınan $\overline{I(\vec{s})}$ şiddetinin türetilmesi,

(iii) kuramsal olarak hesaplanan $\overline{I(\vec{s})}$ şiddetiyle deneysel şiddetin karşılaştırılması.

3.2. Bir İstiften Kırınan Ortalama Şiddetin Hesaplanması

3.2.1. Özdeş Katmanlı İstiften Kırınım

En basit hipotez, filosilikat yapılı maddenin sadece kendi düzlemlerinde birbirine göre kaymış M özdeş katmandan oluştuğu varsayımından ibarettir. Bu durumda, $F_m(\vec{s})$ yapı faktörleri bütün katmanlar için özdeş olup, bu istif modelinden kırınan ortalama şiddet:

$$\overline{i(\vec{s})} = \emptyset_m(\vec{s}).\emptyset_m(\vec{s}) \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M} \exp[-2\pi i\vec{s}.(\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})]$$

$$= M\ \emptyset(\vec{s}).\emptyset^*(\vec{s}).G(\vec{s}). \qquad (16)$$

Modülasyon fonksiyonu $G(\vec{s})$, istifdeki katmanlar arasındaki girişim olayını ifade eder ve öteleme hatalarını da hesaba katar [3]. Denk. 16, yalnızca öteleme istiflenme hataları içeren ve bu hatalar arasında hiç bir korelasyonun olmadığını kabul eden modellere dayanarak kırınan şiddetin hesaplanmasına olanak sağlar.

3.2.2. Farklı Katmanlı İstiften Kırınım

Farklı yapıdaki katmanlardan veya kendi düzlemlerinde dönmüş özdeş katmanlardan oluşan istifler için Denk.15, matris modeli kullanıldığında [2]:

$$\overline{i(\vec{s})} = M\ iz\ Re\ \{\ \emptyset PR\ \}. \qquad (17)$$

Burada Ø,P ve R,istifdeki g türden farklı katman için g mertebeli kare matrislerdir. "Re", ØPR matris çarpımının reel kısmının alınacağını, "iz" ise bu reel matrisin köşegen elemanlarının toplamının alınacağını ifade eder.

Ø matrisinde (i. satır ve j. sütundaki) m_{ij} terimi, j türü bir katmandan saçılan genlik ile i türü bir katmandan saçılan genliğin kompleks eşleniğinin çarpımı $\emptyset_j(\vec{s})\ \emptyset^*_i(\vec{s})$ e eşittir. Burada, $1 \leqslant i \leqslant g$ ve $1 \leqslant j \leqslant g$ olacağı açıktır.

P köşegenel bir matris olup, bunun m_{ii} elemanı istifdeki i turü katmanların bolluk oranını ifade eder.

R matrisi [2]:

$$R = I + 2Q(I-Q)^{-1} + \frac{2}{M}\left(Q^{M+1} - Q \right)(I-Q)^{-2}$$

I, g mertebeli birim matris, Q da birinci komşuluk katmanları arasındaki girişimle ilgili bir matristir. Q nun m_{ij} terimi:

$$\sum_k P_{ij}^k \exp[\, 2\pi i \vec{s}.\vec{t}_{ij}^{\,k}\,].$$

$\sum_k$, bir i katmanı ile birinci komşuluktaki bir j katmanı arasındaki mümkün ötelemeler üzerinden alınan bir toplamdır. $\vec{t}_{ij}^{\,k}$ bu ötelemelerden biri, P_{ij}^k de bunun olasılığıdır. $\alpha_{ij}(\vec{s})$, PR matrisinini m_{ij} terimi olmak üzere Denk. 17:

$$\overline{i(\vec{s})} = M \,\mathrm{Re} \sum_{i=1}^{g} \sum_{j=1}^{g} \emptyset_i(s)\, \emptyset_j^*(\vec{s})\, \alpha_{ij}(\vec{s}) \qquad (18)$$

$$= M \,\mathrm{Re} \sum_{i=1}^{g} \sum_{j=1}^{g} F_i(\vec{s})\, F_j^*(\vec{s})\, S_i(\vec{X},\vec{Y}) S_j^*(\vec{X},\vec{Y}) \alpha_{ij}(\vec{s})$$

$F_i(\vec{s})$ ve $F_j(\vec{s})$, i türü ve j türü katmanların yapı faktörleridir. İstifteki i türü ve j türü katmanlar arasındaki girişimi ifade eden $\alpha_{ij}(\vec{s})$, Denk.16 da verilen $G_{hk}(\vec{s})$ modülasyon fonksiyonuna benzerdir.

Denk.18 ile, öteleme ve dönme istiflenme hataları içeren farklı katmanlı bir istif modelinden kırınan şiddet hesaplanabilir.

3.3. Toz Numüneden Kırınan Şiddetin Nümerik İntegrasyon Yöntemiyle Hesaplanması

Herhangi bir istiften kırınan şiddetten yararlanarak, toz numüneden kırınan şiddeti hesaplamak için; (hk) sütunlarını kesecek şekilde O′ merkezli, değişken s yarıçaplı bir yansıma küresi seçilir(Şek.4). Özdeş katmanlardan oluşan bir istifte, bir (hk) sütunundan 2θ açısında kırınan şiddet:

$$I_{hk}(\vec{s}) = \int i_{hk}(\vec{s},\varnothing)\ \frac{dA}{4\pi s^2} \qquad (19)$$

dA, s yarıçaplı integrasyon küresi ile (hk) sütununun arakesit yüzeyi, ø de sabit bir Z yüksekliği için s vektörü ile $(\vec{a}^*,\vec{b}^*)$ ters örgü düzlemi arasındaki açıdır. Denk.10 ve 11 den:

$$I_{hk}(\vec{s}) = M\int F_{hk}(\vec{s})\ F^*_{hk}(\vec{s})\ S(\vec{X},\vec{Y})\ S^*(\vec{X},\vec{Y})\ G_{hk}(\vec{s})\ \frac{dA}{4\pi s^2} \qquad (20)$$

$(\vec{s}_0)_{hk}$ vektörü, (hk) sütununun ters örgü orijini O′ ye göre konumunu gösterir. $\vec{X}$ ve $\vec{Y}$ vektörleri de sırasıyla bu vektöre parelel ve diktirler. Bune göre dA yüzey elemanı:

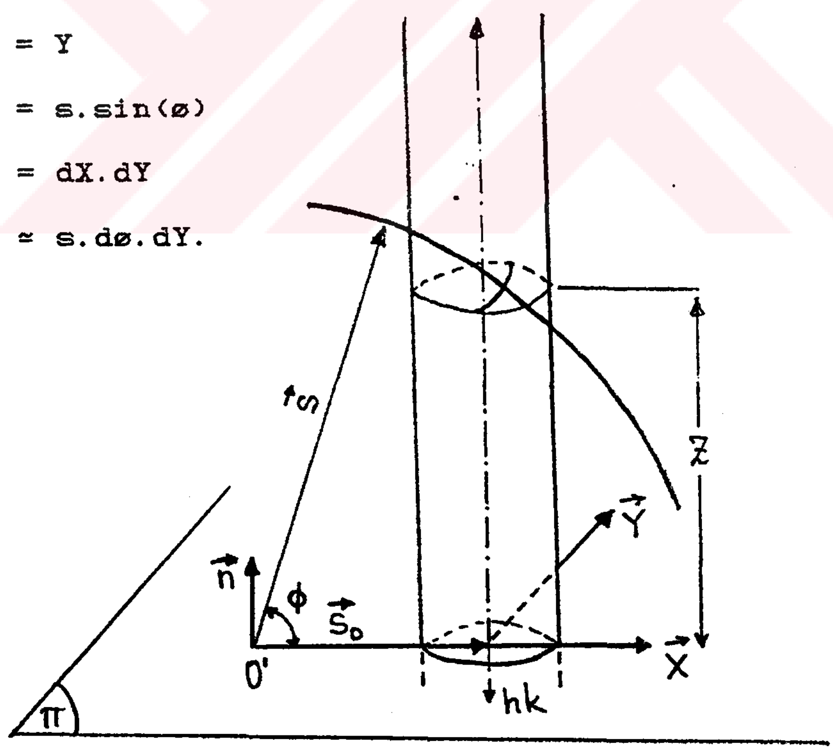
$$X = s.\cos(\varnothing) \pm s_o$$

$$Y = Y$$

$$Z = s.\sin(\varnothing)$$

$$dA = dX.dY$$

$$\simeq s.d\varnothing.dY.$$



Şekil 4. s=2.Sin(θ)/λ yarıçaplı integrasyon küresini kesen hk sütunu.

$T(X) = \int S(\vec{X},\vec{Y})S^{*}(\vec{X},\vec{Y})dY$ tanım olarak; (hk) sütununun $(\vec{s}_0)_{hk}$ vektörü doğrultusundaki enine kesitinin izdüşümü olup, kırınım veren katmanın şekil ve büyüklüğünün şiddet dağılımı üzerindeki etkisini ifade eder. Bu kabullere göre Denk.20:

$$I_{hk}(\vec{s}) = \frac{M}{4\pi s} \int_{\varnothing_{min}}^{\varnothing_{maks}} |F_{hk}(\vec{s})|^2 \; G_{hk}(\vec{s}) \; T(X)d\varnothing. \qquad (21)$$

Integral, s yarıçapının (hk) sütunuyla kesim sınırlarını belirleyen $\varnothing_{min}$, ve $\varnothing_{maks}$, açıları arasında alınır.

Çok küçük kristalli silikatlar incelendiğinde, ince plâkalar şeklinde, izotropik olmayan yapıda oldukları görülür. Bu durumda, tozdaki parçacıkların kısmî yönelimleri dikkate alınmalıdır.

3.3.1. Tozdaki Parçacıkların Kısmî Yönelimlerinin Kırınıma Etkisi

Kısmî yönelimi ölçme yöntemlerinden biri, numüne düzlemini, x-ışını demetine "simetrik geçiş" konumunda yerleştirerek 001 yansımasının $(I_{001})_s$ alanının belirlenmesini içerir. Bu alan, numüne düzlemi "simetrik olmayan geçiş" konumlarını alırken, aynı 001 yansıması için ölçülen $(I_{001})_{ns}$ alanı ile karşılaştırılır. Kırınım veren hacmin neden olduğu soğurma düzeltmesi yapıldıktan sonra, parçacıkların yöneliminin ölçüsü olan $N(\alpha)$ fonksiyonu , $(I_{001})_{ns}$ / $(I_{001})_s$ oranından bulunur. Toz numünedeki parçacık düzlemi ile numüne düzlemi arasındaki açı α, $\vec{s}$ saçılma vektörüyle parçacık düzlemi arasındaki açı $\varnothing$ dir.

Toz numünedeki parçacıkların kısmî yönelimleri Denk.21 de yerine konursa:

$$I_{hk}(\vec{s}) = \frac{M}{4\pi s} \int_{\phi_{min}}^{\phi_{maks}} N(\phi) |F_{hk}(\vec{s})|^2 \; G_{hk}(\vec{s}) \; T(X) d\phi \qquad (22)$$

4. İSTİFLENME KUSURU İÇEREN DOĞAL KAOLİNİTLERDE (hk) KIRINIM BANDLARININ HESAPLANMASI

Doğal kaolinitlerdeki istiflenme düzensizliği, x-ışını toz kırınım yöntemiyle incelenir. Düzensiz kaolinitler için, k=3n olmak üzere, hkℓ yansımalarının istiflenme hatalarından fazla etkilenmediği; k≠3n (n=1,2,3....) için bu yansımaların asimetrik (hk) bandları şeklinde bozulduğu görülür[4].Düzensiz kaolinitlerin (hk) bandlarındaki modülasyonlar ve h,3n,ℓ yansımalarının genişlemesi, düzensizlik miktarları farklı kaolinit serilerini belirler.

Kırınım deseninde gözlenen bu tür değişimlerin yorumu için birçok kusur türü önerilmiştir.Örneğin, h,3n,ℓ yansımalarınının bozulması, kristal parçacıklarının koherent hacmindeki azalmaya; k≠3n olmak üzere, hkl yansımalarının deformasyonu da sırasıyla şunlara bağlanabilir: Katmanların kendi düzlemlerinde;

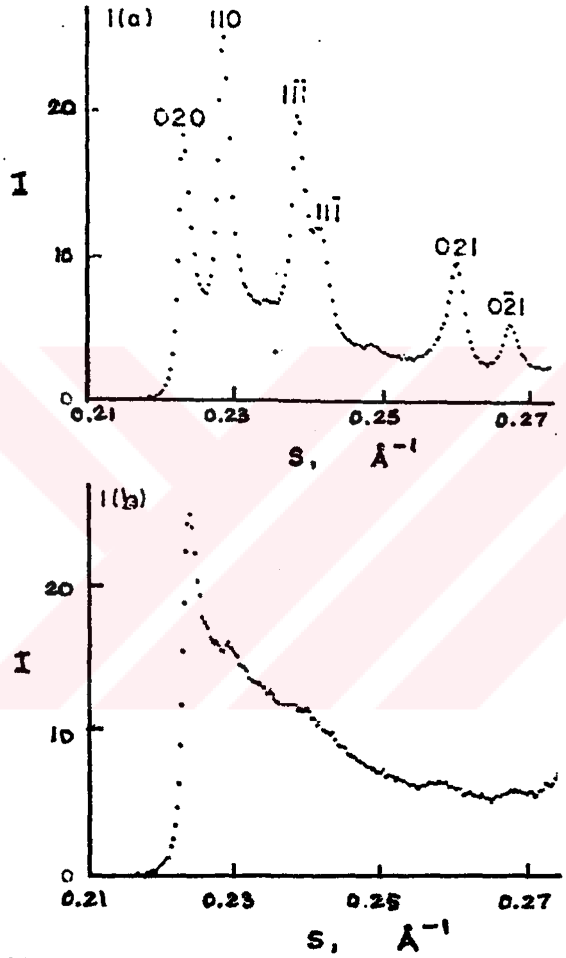
(i) $\pm\vec{b}/3$ ötelemelerine[4],

(ii) $\pm 2\pi/3$ dönmelerine[5],

(iii) ötelemelere eşlik eden çeşitli dönmelerin şekline[6].

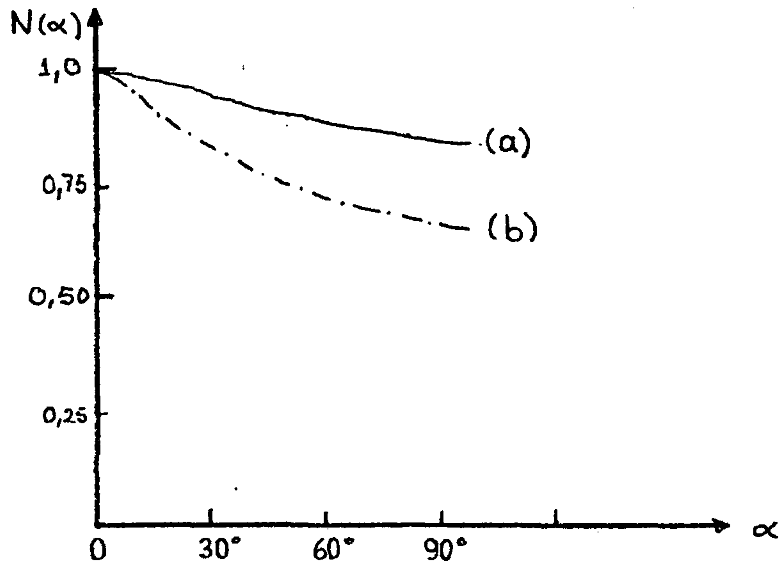
Doğal kaolinitteki kusurların miktarını ölçmek için yapılan çalışmalarda, farklı türden kusurlar veya doğal kaolinit serilerinin tümü göz önüne alınmadığından, kısmî çözümler elde edilmiştir.

Bu incelemede kullanılan yöntemde, 02(ℓ),11(ℓ) deneysel yansıma profilleri(Şek.5),yalnızca $\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren modelden hesaplanan profillerle karşılaştırılrılmıştır [7]. Bu karşılaştırma yönteminde, deneysel desenlerin çok net kaydedilmesi gerekir. Şekil 5 de verilen deneysel şiddetler, kutuplanma ve soğurma etkilerinden arındırılmış profilleri temsil ederler.



Şekil 5. Kaolinitin 02,11 kırınım bandları.
(a) 1 no'lu iyi kristalli kaolinit,
(b) 4 no'lu düzensiz kaolinit [7].

Kaolinitlerde parçacık yöneliminin etkisini en aza indirmek için, numüne sulu suspansiyon ile dondurulup kurutulur. Şek. 5 de verilen numüneler için, N(α) yönelim fonksiyonunun değişimi Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 6. N(α) parçacık yöneliminin α ile değişimi. (a) 1 no'lu kaolinit, (b) 4 no'lu kaolinit.

4.1. $\pm\vec{b}/3$ Öteleme İstiflenme Hatası İçeren Modelden Kaolinitin 02,11 Kırınım Bandının Hesaplanması

Sadece ötelenmiş özdeş katmanlardan oluşan bir istif tozundan kırınan şiddet Denk. 22 den hesaplanır. Parçacık yöneliminin α ile fazlaca değişmediği kabul edilirse (N(α)≃1), şiddet, Denk.21 den:

$$I(\vec{s}) = \frac{M}{4\pi s} \int_{\varnothing_{min}}^{\varnothing_{maks}} |F(Z)|^2 G(Z) T(X) d\varnothing .$$

$\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren bu modele göre kaolinitin (hk) kırınım bandı hesaplanmak istenirse; Denk.21 deki yapısal parametrelerin belirlenmesi gerekir. Bu parametrelere bağlı olarak; yapı faktörü F(Z), modülasyon fonksiyonu G(Z) ve şekil fonksiyonu T(X) hesaplanır. Katman sayısı M, toz numünede parçacık başına ortalama katman sayısı olup, Scherrer bağıntısıyla (Denk.23) deneysel 00ℓ yansımalarından bulunur [8].

$$Md_{001} = \frac{\lambda}{\cos(\theta_0).\Delta(2\theta)} \qquad (23)$$

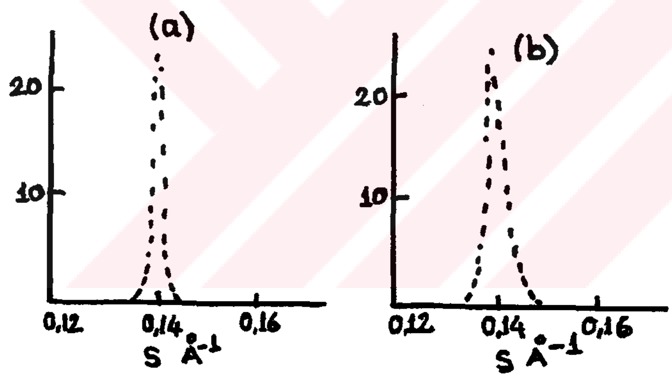
d_{001}: katman kalınlığı,

λ : x-ışını dalgaboyu,

θ_0: kırınım açısı,

$\Delta(2\theta)$: şiddet yarı-maksimumundaki açısal genişlik.

Deneysel 00ℓ yansıma profilleri Şekil 7 de verilmştir. Bu yansımalardan 1 no'lu kaolinit için M=75, 4 no'lu kaolinit için M=25 olarak bulunur.



Şekil 7. Kaolinitin 00ℓ deneysel yansıma profilleri (a). 1 no'lu kaolinit, (b). 4 no'lu kaolinit.

Benimsenen modeli oluşturan F(Z), G(Z) ve T(X) fonksiyonlarının ayrıntılı incelemesinde, yapısal parametrelerin bu fonksiyonları hangi ölçüde etkilediği, bunun sonucu olarakta kırınım bandlarının bunlara duyarlılığı araştırılır. Bu amaçla Denk.21 deki fonksiyonlardan yapı faktörü:

$$F_{hk}(Z) = \sum_n f_n \exp\{-2\pi i[hx_n + ky_n + Zz_n]\} \quad ,$$

incelenen yapı özdeş katmanlardan oluştuğundan,

$$F^{*}_{hk}(Z) = \sum_{m} f_m \exp\{\, 2\pi i [hx_m + ky_m + Zz_m] \}.$$

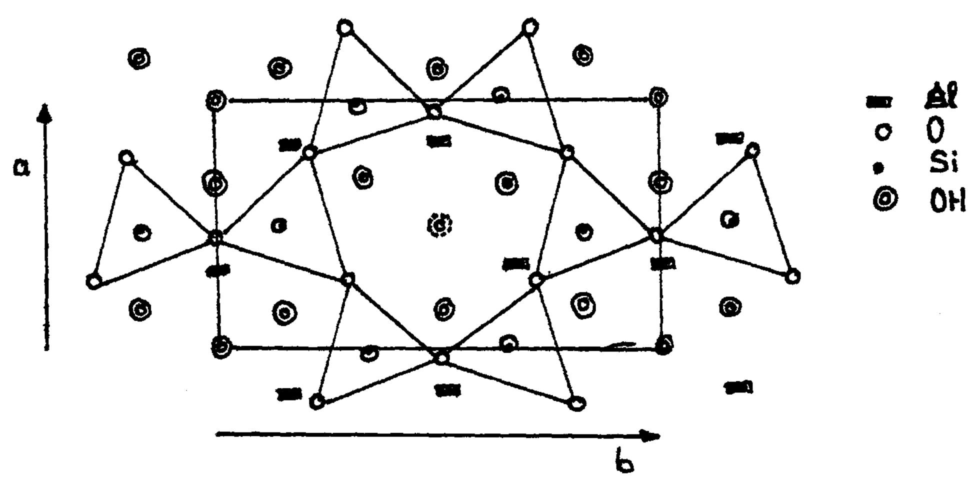
$\vec{a}^{*}, \vec{b}^{*}$ ters örgü düzlemine dik herhangi bir (hk) sütununun Z yüksekliği için:

$$|F_{hk}(Z)|^2 = F_{hk}(Z).F^{*}_{hk}(Z)$$

$$= \sum_{n}\sum_{m} f_n . f_m . \exp\{-2\pi i [h(x_n - x_m)+k(y_n - y_m)+Z(z_n - z_m)]\}$$

$$= \sum_{n}\sum_{m} f_n . f_m . \; \mathrm{Cos}\{2\pi [h(x_n - x_m)+k(y_n - y_m)+Z(z_n - z_m)]\}.$$

Burada; x,y ve z atomların kesirsel koordinatları, f_n, n inci atomun saçma faktörü olup, kırınıma etkiyen ısısal titreşimleri de hesaba katmak için exp $[-B_n s^2]$ ile çarpılmalıdır[2]. B_n n nci atomun sıcaklık katsayısıdır. Bu katsayılar iyi kristalli 1 no'lu kaolinit için 0 alınabilir. Yapı faktörü, aşağıda verilen birim hücre parametreleri ve gerçek katmanın (Şek.8) atom koordinatları (Çizelge 2) kullanılarak hesaplanmıştır [9]. Yapı faktörü ifadesindeki atom saçma faktörlerinin, $\Delta s = 0,002\ \text{Å}^{-1}$ adımlarla interpolasyonundan, istenilen değerler bilgisayar programı (**PRG1**) ile türetilmişlerdir (Ek 1).



Şekil 8. Gerçek kaolinit katmanının (001) izdüşüm düzlemi [12].

Çizelge 2. Triklinik Kaolinitin Atom Koordinatları

Atom	x/a	y/b	z/c
O_1H	-0,223	0,175	-0,128
O_2H	-0,696	-0,003	-0,136
O_3H	-0,723	0,321	-0,128
O_4	-0,263	0,322	0,155
O_5	-0,304	0,004	0,157
O_6H	-0,763	0,186	0,155
O_7	-0,585	-0,105	0,455
O_8	-0,309	0,177	0,475
O_9	-0,122	-0,041	0,454
Al_1	-0,500	0,171	0,002
Al_2	0,000	0,333	0,000
Si_1	-0,295	0,002	0,384
Si_2	-0,295	0,330	0,386

Triklinik kaolinitin birim hücre parametreleri [11] :

a=5,155 A; b=8,959 A; c=7,407 A; α=91,68° ; β=104,87°

γ=89,94° ; μ_T = -0,3695; V_T = -0,0245.

Monoklinik yapı göstermesi durumunda:

μ_M = -0,333; V_M = 0.

Modülasyon fonksiyonu $G_{hk}(Z)$:

İstiflenmedeki rastgele kusurlarla karşılaşma olasılığı P ile, $\pm\vec{b}/3$ öteleme kusurlarının bolluk oranı da C ile belirtildiğinde [1]:

$$G = \frac{1 - U^2}{1 + U^2 - 2U.\cos(2\pi\vec{s}.\vec{t}_k)} + \frac{2U}{M}.\frac{[2U-(1+U^2)\cos(2\pi\vec{s}.\vec{t}_k)]}{(1+U^2 -2U.\cos(2\pi\vec{s}.\vec{t}_k))^2}$$

$$.\ [1-U^M\cos(M2\pi\vec{s}.\vec{t}_k)]-(1-U^2)U^M \sin(M2\pi\vec{s}.\vec{t}_k)\sin(2\pi\vec{s}.\vec{t}_k). \qquad (24)$$

Komşu iki katman arasındaki öteleme $\vec{t}_k$:

$$\vec{t}_k = \mu_1\vec{a}+V_1\vec{b}+\vec{z},$$

$$|z| = d_{001}$$

$$\mu_1 = \mu_T - C_M(\mu_T-\mu_M) \text{ ve } V_1 = V_T-C_M(V_T-V_M),$$

$$\vec{s}.\vec{t}_k = 2\pi(h\mu_1+kV_1+Zd_{001}). \qquad (25)$$

Monokliniklik katsayısı C_M:

C_M= 1 için yapı monoklinik, 0 için trikliniktir.

Katmanların $+\vec{b}/3$ ve $-\vec{b}/3$ öteleme kusurları oranlarının birbirlerine eşit oldukları kabul edilerek U:

$$U = (1-P).[1-C+C.\cos(2\pi\vec{s}.\vec{b}/3)].$$

Modülasyon fonksiyonunun kırınım deseni üzerindeki etkisini belirleyen, desenin profil ve şiddetini değiştiren yapısal parametreler olarak C_M , C ve P seçilebilir.

Şekil fonksiyonu T(X):

Katmanın sonlu boyutunu belirleyen şekil fonksiyonunun Fourier dönüşümü $S(\vec{X},\vec{Y})$ olmak üzere, $S(\vec{X},\vec{Y})S^*(\vec{X}.\vec{Y})$ çarpımının dönüşümü:

$$P(x_0,y_0) = \int S(\vec{X},\vec{Y})S^*(\vec{X},\vec{Y})\exp[-2\pi i(Xx_0+Yy_0)]\,dXdY,$$

y_0= 0 alınırsa(Şekil 9.b):

$$P(x_0,0) = \int SS^*\exp[-2\pi iXx_0]\,dXdY$$

$$= \int T(X)\exp[-2\pi iXx_0]\,dX. \qquad (26)$$

Bu ifadenin ters dönüşümü:

$$T(X) = \int P(x_0,0)\exp[2\pi iXx_0]\,dx_0. \qquad (27)$$

Katmanların birbirlerine tam parelel olması durumunda:

$$P(x_0,0) = \int (L_y - |x_0|)dy,$$

L_y, $\vec{s}_0$ vektörüne parelel alındığından:

$$T(X) = \int (L_y - |x_0| \exp[2\pi i X x_0] dx_0 dy. \qquad (28)$$

$x_0 = \pm L_y$ alınarak,

$$T(X) = \frac{1}{2(\pi X)^2} \int (1-\cos 2\pi X L_y) dy$$

$$= \frac{1}{(\pi X)^2} \int \sin^2 \pi X L_y dy. \qquad (29)$$

Kırınım veren bölgeler R yarıçaplı daireler şeklinde düşünülürse;

$$L_y = 2R\cos(\alpha)$$

$$dy = R\cos(\alpha)d\alpha,$$

Denk. 29:

$$T(X) = \frac{R}{(\pi X)^2} \int [1-\cos(4\pi R X \cos\alpha)]\cos(\alpha)d\alpha. \qquad (30)$$

Burada,

$$\cos(4\pi R X\cos(\alpha)) = J_0(4\pi RX) - 2J_2(4\pi RX)\cos(2\alpha)$$

$$+2J_4(4\pi RX)\cos(4\alpha) - 2J_6(4\pi RX)\cos(6\alpha) + \ldots + \ldots,$$

$J_0, J_2, J_4, \ldots$ sırasıyla 0., 2., 4., .. mertebeden Bessel fonksiyonları olmak üzere Denk. 30:

$$T(X) = \frac{R^3}{(\pi R X)^2} [1 - J_0(4\pi RX) + 2 \sum_n \frac{1}{(n-1)(n+1)} J_n(4\pi RX)], \qquad (31)$$

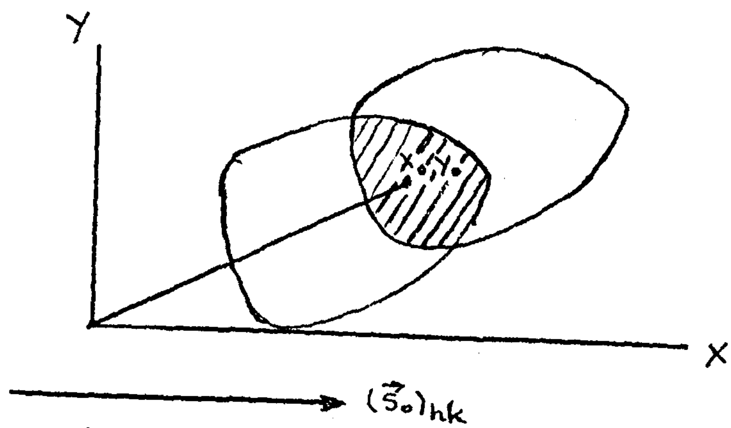
$n \neq 0$ ve çift olmaktadır. Bessel Fonksiyonlarının serilerden oluştuğu dikkate alındığında, çok sayıda seri elemanının işleme katılması sonucun doğruluğunu artırır. Bu nedenle, RX in her değeri için n=4 mertebeden yaklaşımla serinin 18 elemanının toplamını alarak $T(X)/R^3$ değerlerini hesaplayan bir bilgisayar programı hazırlanmıştır(Ek 2).

R yarıçaplı daireler için $T(X)/R^3$ değerleri, RX=0 ile 1,2 arasında 0,04 aralıklarla Çizelge 3 de verilmiştir[10]. Denk. 31 in hesapladığı bilgisayar programının (PRG2) sonuçları bu çizelgede verilmektedir. Bilgisayar hesaplamasında daha çok sayıda seri elemanı işleme katılabileceğinden sonuçların daha doğru olduğu söylenebilir.

Çizelge 3. R yarıçaplı daireler için şekil fonksiyonunun değişimi

RX	$T(X)/R^3$	$[T(X)/R^3]$ (PRG2)
0,0	5,33	5,33
0,04	5,2	5,24
0,08	4,8	4,98
0,12	4,57	4,57
0,16	4,08	4,05
0,20	3,48	3,45
0,24	2,58	2,82
0,28	2,24	2,21
0,32	1,66	1,65
0,36	1,18	1,17
0,40	0,80	0,79
0,44	0,51	0,50
0,48	0,33	0,31
0,55	0,19	0,17
0,60	0,165	0,166
0,65	0,20	0,198
0,70	0,225	0,221
0,75	0,240	0,232
0,80	0,220	0,219
0,85	0,195	0,187
0,90	0,145	0,145
0,95	0,10	0,105
1,00	0,08	0,076
1,05	0,07	0,06
1,10	0,065	0,058
1,20	0,040	0,06

(a)



(b)

Şekil 9. (a) $P(x_0, y_0)$, (b) $P(x_0, 0)$ fonksiyonlarının geometrik gösterimleri.

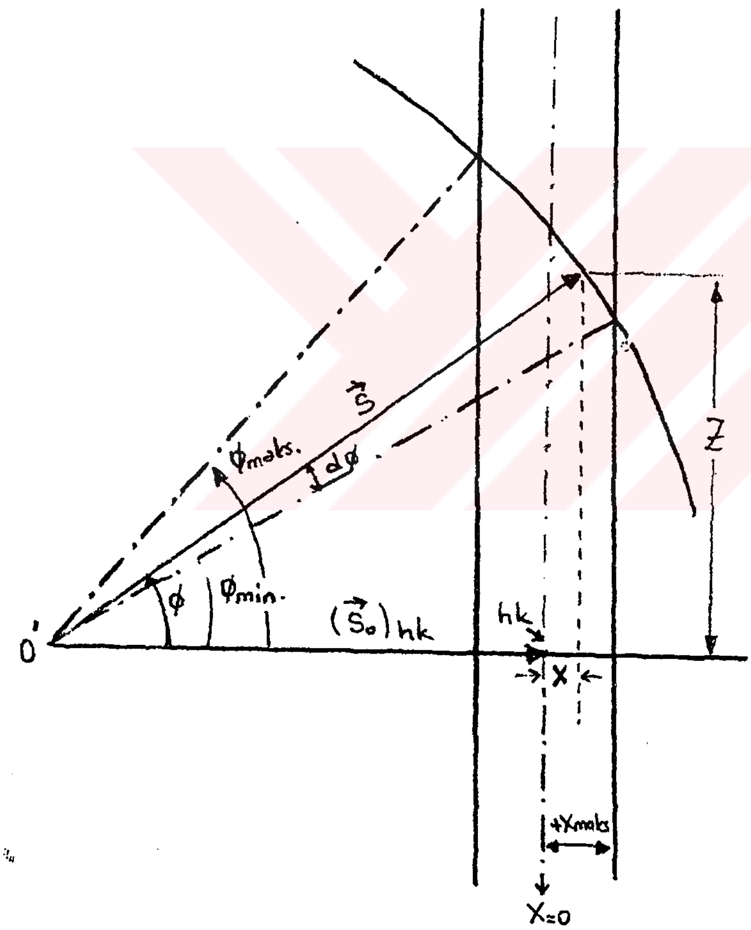
$\vec{a}^*, \vec{b}^*$ ters örgü düzlemine dik (hk) sütununun yarıçapı $X_{maks.} = 1,2/R$ alınır. R, kırınım veren koherent bölgenin yarıçapı olup, T(X) fonksiyonunun, dolayısıyla da modelin değişken parametresi olarak alınabilir.

$\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren modeldeki yapısal parametrelere bağlı olarak kırınım bandının hesabı, nümerik integrasyon yöntemi kullanılarak bilgisayara yaptırılabilir.

4.2. Nümerik integrasyon Yöntemi ile Kırınım Bandının Hesabı

Denk. 21 in hesabı, s yarıçaplı yansıma küresinin (hk) sütununu kestiği sınırları belirleyen $Ø_{min}$ ve $Ø_{maks}$ açıları arasında integrali alınarak bulunur. Bu açıların minumum ve maksimum değerleri için integral sınırları (Şek. 10):

$$\vec{s} = [(\vec{s}_0)_{hk} \pm \vec{X}] + Z\vec{n} ,$$
$$(\vec{s}_0)_{hk} \; // \; \vec{X} ,$$
$$X = s.\mathrm{Cos}(\phi) - s_0 , \tag{32}$$
$$dX = -s.\mathrm{Sin}(\phi)d\phi$$
$$d\phi = - \frac{dX}{s.\mathrm{Sin}(\phi)} ,$$



Şekil 10.

X in herhangi bir değeri için sütunun Z yüksekliği:

$$Z = s.\mathrm{Sin}(\varnothing) = [s^2 - (s_0 + X)^2]^{1/2}, \qquad (33)$$

$$d\varnothing = - \frac{dX}{[s^2 - (s_0 + X)^2]^{1/2}}.$$

Burada X= RX/R alınır. (hk) noktasına göre:

$\varnothing_{maks.}$ için $X = - X_{maks.}$

$\varnothing_{min.}$ için $X = + X_{maks.}$

Bu dönüşüme göre T(X)dø integrantı:

$$T(X)d\varnothing = - \frac{T(X)dX}{[s^2 - (s_0 + X)^2]^{1/2}}$$

$G_{hk}(Z)$ modülasyon fonksiyonunda(Denk.24):

$$\vec{s}.\vec{t}_k = 2\pi(h\mu_1 + kV_2 + Zd_{001}$$

$$= 2\pi[C_M\ (0,0362.h+0,0245.k)-0,3695.h-0,0245.k + Z.d_{001}]$$

$d_{001} = 7,156$ Å.

(hk) sütununun yarıçapı doğrultusundaki her X=RX/R değeri için bir Z değeri (Denk.33) hesaplanacağından:

$$G_{hk}(Z) \rightarrow G_{hk}(X),$$

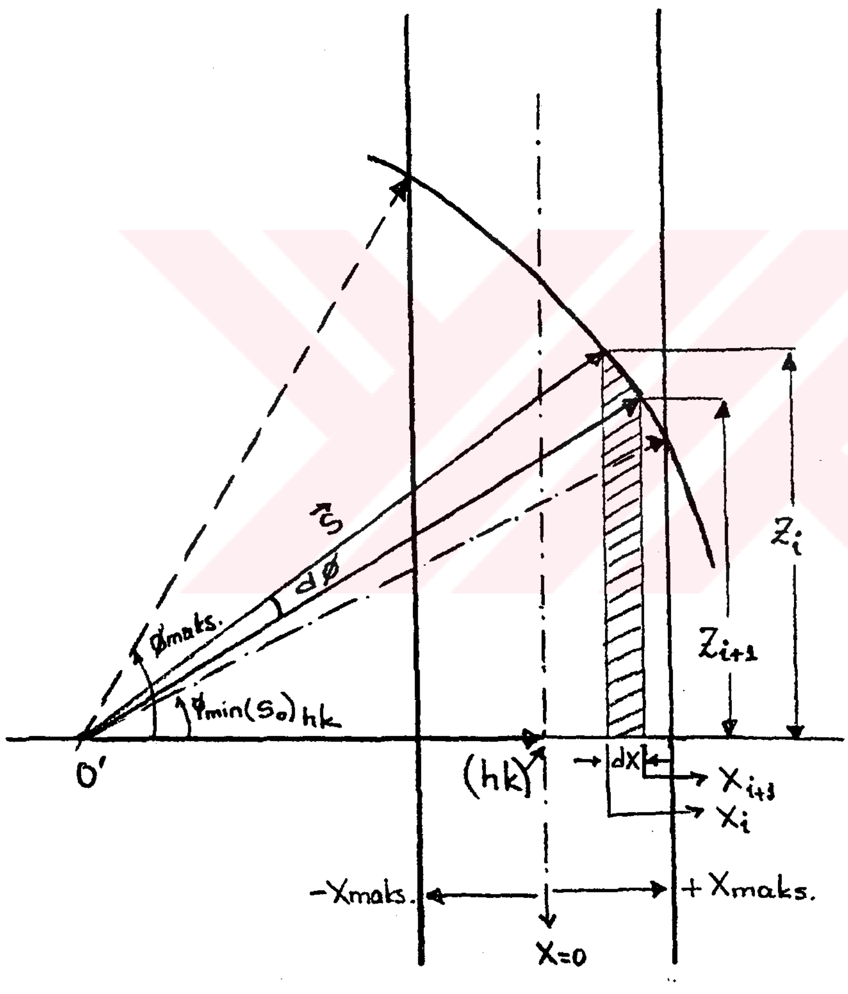
$$F_{hk}(Z) \rightarrow F_{hk}(X)$$

Buna göre Denk.21:

$$\overline{I_{hk}(\vec{s})} = \frac{M}{4\pi s} \int_{+X_{maks.}}^{-X_{maks.}} |F_{hk}(X)|^2\ G_{hk}(X) \frac{T(X)dX}{[s^2 - (s_0 + X)^2]^{1/2}}, \qquad (34)$$

4.2.1. Yamuk Yöntemi ile Hesap

$\vec{s}$ vektörünün (hk) sütunu içinde çok küçük dX değerleri için çizdiği yay yaklaşık olarak doğru alınabileceğinden, Denk.34 deki fonksiyonun X değişkenine göre integrali yamuk yöntemiyle hesaplanabilir. Bu yöntemde sonucun doğruluğu, yamuk yüksekliği olarak seçilen dX aralıklarının sıklığına bağlıdır (Şekil 11).



Şekil 11. Yamuk Yöntemi.

Sütun yarıçapı boyunca:

$$X_1 = X_{i+1},$$
$$X_2 = X_i,$$
$$dX = X_1 - X_2 \qquad (35)$$

Bu X değerlerine göre:

$$TX_1 = TX_{i+1},$$
$$TX_2 = TX_i\ ,$$
$$GX_1 = GX_{i+1},$$
$$GX_2 = GX_i\ ,$$
$$FX_1 = FX_{i+1},$$
$$FX_2 = FX_i\ ,$$

Bu değişkenler cinsinden Denk.34:

$$I_{hk}(\vec{s}) = \frac{M}{4\pi s}\ \Sigma\ \frac{1}{2}.\left[\frac{[FX_1.GX_1.TX_1}{[s^2-(s_0+X_1)^2]^{1/2}} + \frac{FX_2.GX_2.TX_2]}{[s^2-(s_0+X_2)^2]^{1/2}}\right]$$
$$.\ [X_1 - X_2], \qquad (36)$$

$\vec{s}$ vektörünün çizdiği yay ile (hk) sütununun sınırladığı bölgedeki yamuk alanlarının toplamıdır. Bu toplam, herhangi bir s değeri için hesaplanan kırınım şiddetini verir. Bir bilgisayar programı (Ek.3) ile s=0,266 - 0,224 Å^{-1} arasındaki şiddet değerleri Denk.36 ya göre hesaplanarak, 02,11 kırınım bandının bağıl birimlerdeki şiddet değerleri Çizelge 4 ve 5 de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 No'lu Kaolinitin Hesaplanan
02,11 Kırınım Şiddeti Değerleri

s(Å^{-1})	$[I_{hk}(s)]_{hes.}$
0,266	0,561
0,264	0,971
0,262	2,577
0,260	3,144
0,258	1,312
0,256	0,908
0,254	0,867
0,252	0,972
0,250	1,205
0,248	1,639
0,246	2,519
0,244	4,783
0,242	14,500
0,240	16,872
0,238	16,565
0,236	10,172
0,234	14,552
0,232	25,000
0,230	19,407
0,228	7,321
0,226	4,629
0,224	3,855

Yapı Parametreleri:

Koherent Yarıçap	R:750 Å
Monokliniklik Katsayısı	C_M:0
Rastgele Kusurların Oranı	P:0,03
öteleme Kusurlarının Oranı	C:0,05
Katman Sayısı	M:75

Çizelge 5. 4 No'lu Kaolinitin Hesaplanan 02,11 Kırınım Şiddeti Değerleri.

s(Å^{-1})	$[I_{hk}(s)]_{hes.}$
0,266	3,668
0,264	4,135
0,262	4,581
0,260	4,937
0,258	5,149
0,256	5,198
0,254	5,118
0,252	4,967
0,250	4,808
0,248	4,690
0,246	4,654
0,244	4,735
0,242	4,975
0,240	5,437
0,238	6,228
0,236	7,539
0,234	9,683
0,232	13,068
0,230	17,832
0,228	22,867
0,226	25,852
0,224	26,923

Yapı Parametreleri:

Koherent yarıçapı	R :200 Å
Monokliniklik Katsayısı	C_M:0,25
Rastgele Kusurların Oranı	P :0,15
öteleme Kusurlarının Oranı	C :0,37
Katman Sayısı	M :25

5. GöZLENEN VE HESAPLANAN (hk) KIRINIM BANDLARININ ŞiDDET BAKIMINDAN KARŞILAŞTIRILMASI

1 ve 4 no'lu kaolinitin gözlenen (Çizelge 6 ve 7) ve hesaplanan (Çizelge 4 ve 5) şiddet değerlerinin karşılaştırılmasında ortaya çıkan sapmalar, modeldeki yapısal parametrelere bağlıdır. $\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren değişken parametreli modelden hesaplanan (Denk.36) 02,11 kırınım bandının şiddet değerlerinin, gözlenen değerlerle uyumunun ölçütü nicel olarak belirlenebilir. Bu nicelik, bağıl birimlerde ölçeklendirilerek hesaplanan ve gözlenen şiddet değerleri cinsinden hesaplanabilir.

5.1. (hk) Kırınım Bandları için Güvenilirlik Faktörünün Hesaplanması

$\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren değişken parametreli modelde; yapısal parametreler olarak seçilen P, C, R ve C_M niceliklerinden en az biri değiştirildiğinde, desenin şiddet veya profil (ya da her ikisi) bakımından değişikliğe uğrayacağı beklenir. Bu değişiklik, gözlenen desen ile hesaplanan arasındaki uyumun ölçütü olan bir nicelikle de belirlenebilir. Bu nicelik, tek kristallerin incelenmesinde kullanılan **RF "Güvenilirlik Faktörü"** dür.

Güvenilirlik faktörünün hesabı, şiddet değerlerindeki değişmelere göre hesaplanan Çizelge 1 deki denklem (b) ile yapılabilir. Bu hesabı yapmak amacıyla bir bilgisayar programı hazırlanmıştır **(Ek.4)**. Bu program ile hesaplatılan RF, hesaplanan ve gözlenen şiddet değerleri 1 ve 4 no'lu kaolinit için Çizelge 8 ve 9 da verilmiştir. Hesaplar, bu çizelgelerin altında belirtilen yapı parametreleri için yapılmıştır. Bu parametre değerlerinin gözlenen ve hesaplanan desenler arasında en iyi uyumu verdikleri kabul edilmektedir [9].

Çizelge 6. 1 No'lu Kaolinitin Gözlenen 02,11 Kırınım Şiddeti Değerleri.

s($\mathring{A}^{-1}$)	$[I_{hk}(s)]_{göz.}$
0,266	3,330
0,264	2,500
0,262	3,610
0,260	9,440
0,258	5,550
0,256	3,610
0,254	3,050
0,252	3,190
0,250	3,330
0,248	3,880
0,246	3,880
0,244	5,000
0,242	9,720
0,240	11,940
0,238	20,000
0,236	7,500
0,234	6,940
0,232	8,050
0,230	18,330
0,228	25,000
0,226	7,770
0,224	10,000
0,222	4,720

Çizelge 7. 4 No'lu Kaolinitin Gözlenen 02,11 Kırınım Şiddeti Değerleri.

$s(\AA^{-1})$	$[I_{hk}(s)]_{göz.}$
0,266	6,153
0,264	5,384
0,262	5,769
0,260	6,153
0,258	6,538
0,256	5,860
0,254	6,538
0,252	6,923
0,250	7,307
0,248	8,076
0,246	8,461
0,244	9,230
0,242	10,384
0,240	11,153
0,238	11,538
0,236	11,923
0,234	12,300
0,232	13,461
0,230	15,769
0,228	15,770
0,226	20,000
0,224	26,923
0,222	3,076

Çizelge 8

s(Å^{-1})	[Ihk(s)]hes.	[Ihk(s)]göz.
0.266	0.561	3.330
0.264	0.971	2.500
0.262	2.577	3.610
0.260	3.144	9.440
0.258	1.312	5.550
0.256	0.908	3.610
0.254	0.867	3.050
0.252	0.972	3.190
0.250	1.205	3.330
0.248	1.639	3.880
0.246	2.519	3.880
0.244	4.783	5.000
0.242	14.500	9.720
0.240	16.872	11.940
0.238	16.565	20.000
0.236	10.172	7.500
0.234	14.552	6.940
0.232	25.000	8.050
0.230	24.616	18.330
0.228	19.407	25.000
0.226	7.321	7.770
0.224	4.629	10.000
0.222	3.855	4.720

1 NO'LU KAOLİNİT:

GÜVENİLİRLİK FAKTÖRÜ RF : 12.9088
R YARIÇAPI :750 Å
h,k İNDİSLERİ :02,11
MONOKLİNİK KATSAYI Cm:0
RASTGELE KUSURLARIN ORANI P:0.03
ÖTELEME KUSURLARININ ORANI C:0.05
KATMAN SAYISI M:75

Çizelge 9

$s(\text{Å}^{-1})$	[Ihk(s)]hes.	[Ihk(s)]göz.
0.266	3.668	6.153
0.264	4.135	5.384
0.262	4.581	5.769
0.260	4.937	6.153
0.258	5.149	6.538
0.256	5.198	5.860
0.254	5.118	6.538
0.252	4.967	6.923
0.250	4.808	7.307
0.248	4.690	8.076
0.246	4.654	8.461
0.244	4.735	9.230
0.242	4.975	10.384
0.240	5.437	11.153
0.238	6.228	11.538
0.236	7.539	11.923
0.234	9.683	12.300
0.232	13.068	13.461
0.230	17.832	15.769
0.228	22.867	15.770
0.226	25.852	20.000
0.224	26.923	26.923
0.222	21.889	3.076

4 NO'LU KAOLİNİT:

GÜVENİLİRLİK FAKTÖRÜ RF : 12.65537
R YARIÇAPI :200 Å
h,k İNDİSLERİ :02,11
MONOKLİNİK KATSAYI Cm:0.25
RASTGELE KUSURLARIN ORANI P:0.15
ÖTELEME KUSURLARININ ORANI C:0.37
KATMAN SAYISI M:25

6. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tek kristal çalışmalarında uzun yıllardan beri kullanılmakta olan R-faktörü niceliğinin, x-ışını toz kırınım çalışmalarında kullanılabilmesi için; incelenen nümunenin, deneysel ve kuramsal kırınım desenlerinin şiddet değerlerinin, ters uzayın istenilen bölgesinde kaydedilmiş ve hesaplanmış olması gerekir. Toz nümuneleri incelenebilen katman yapılı kil minerallerinden kaolinit için, değişken parametreli kuramsal bir yapı modeli seçilmiştir. Seçilen bu modelden, (hk) indisleri 02 ile 11 olan yansımalar, bir bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Aynı θ açısındaki farklı (hk) indisli yansımalar üst üste binerek kırınım bandlarını oluşturduğundan, 02 ve 11 yansımalarından elde edilen 02,11 kırınım bandı hesaplanmıştır. Hesaplanan kırınım bandı, benimsenen modeldeki P, C, C_M, R yapısal parametrelerine göre değişiklik göstermektedir. $\pm\vec{b}/3$ öteleme istiflenme hatası içeren bu modelde; bu parametrelerin Çizelge 4 ve 5 deki değerleri için hesaplanan ve gözlenen kırınım desenleri arasında en iyi uyum sağlanmıştır. Burada yapısal parametrelerden sadece rastgele kusurların oranı P değiştirilerek kırınım bandı hesaplanmıştır. Yapıdaki diğer değişkenler sabit tutularak, P nin aldığı değerlere göre 4 no'lu kaolinit için hesaplanan şiddet değerleri ve gözlenen desenlerle uyumunun ölçüsü olan R-faktörleri Çizelge 10 ve 11 de verilmiştir.

Çizelge 10

s(Å^{-1})	[Ihk(s)]hes.	[Ihk(s)]göz.
0.266	3.629	6.153
0.264	4.077	5.384
0.262	4.504	5.769
0.260	4.850	6.153
0.258	5.061	6.538
0.256	5.124	5.860
0.254	5.065	6.538
0.252	4.937	6.923
0.250	4.800	7.307
0.248	4.700	8.076
0.246	4.678	8.461
0.244	4.770	9.230
0.242	5.017	10.384
0.240	5.484	11.153
0.238	6.238	11.538
0.236	7.576	11.923
0.234	9.683	12.300
0.232	13.014	13.461
0.230	17.584	15.769
0.228	22.486	15.770
0.226	25.570	20.000
0.224	26.923	26.923
0.222	22.047	3.076

4 NO'LU KAOLİNİT:

GÜVENİLİRLİK FAKTÖRÜ RF : 12.72109
R YARIÇAPI :200 Å
h,k İNDİSLERİ :02,11
MONOKLİNİK KATSAYI Cm:0.25
RASTGELE KUSURLARIN ORANI P:0.17
ÖTELEME KUSURLARININ ORANI C:0.37
KATMAN SAYISI M:25

Çizelge 11

s(Å^{-1})	[Ihk(s)]hes.	[Ihk(s)]göz.
0.266	5.090	6.153
0.264	5.620	5.384
0.262	6.240	5.769
0.260	6.962	6.153
0.258	7.811	6.538
0.256	8.840	5.860
0.254	10.137	6.538
0.252	11.826	6.923
0.250	14.058	7.307
0.248	16.980	8.076
0.246	20.660	8.461
0.244	24.898	9.230
0.242	28.999	10.384
0.240	31.804	11.153
0.238	32.298	11.538
0.236	30.513	11.923
0.234	27.471	12.300
0.232	24.358	13.461
0.230	21.983	15.769
0.228	20.968	15.770
0.226	22.223	20.000
0.224	26.923	26.923
0.222	24.396	3.076

4 NO'LU KAOLİNİT:

GÜVENİLİRLİK FAKTÖRÜ RF : 24.36883
R YARIÇAPI :200 Å
h,k İNDİSLERİ :02,11
MONOKLİNİK KATSAYI Cm:0.25
RASTGELE KUSURLARIN ORANI P:0.19
ÖTELEME KUSURLARININ ORANI C:0.37
KATMAN SAYISI M:25

Benimsenen modelden hesaplanan şiddet değerleri için sıcaklık etkisi göz önüne alınmamıştır. Bu etkinin hesaplamalara katılması, elde edilen sonuçların gerçeğe daha yakın olmasını sağlayacaktır. Atom saçma faktörlerinin ilgili band bölgesinde alınmasıyla Denk.37 farklı bandlar için kullanılabilir. Buradaki $\Delta s=0,002$ $Å^{-1}$ den daha küçük adımlarla yapılacak hesap, daha doğru sonuca götürebilecektir. Ancak yapılan program içinde (**PRG3**) çok sayıda çevrimin (**FOR-NEXT**) bulunması işlem hızını çok azalttığından, zaman kazanılması amacıyla bundan kaçınılmıştır.

Bu çalışmada, 20,13 ve diğer (hk) indisli kırınım bandları hesaplanmamıştır. Burada, çok sayıda özdeş katmanın birbiri üzerine istiflenmesinden oluşan ve bu istiflenmede katmanların kendi düzlemlerinde birbirlerine göre $\pm\vec{b}/3$ kadar ötelendikleri bir yapı modeli kabul edilmiştir. Bu ötelenmenin yanı sıra, katmanların yine kendi düzlemlerinde birbirlerine göre $\pm n\pi/3$ kadar döndükleri bir model, başka bir çalışmanın amacı olabilir.

EK 1.

```
10 REM*PROGRAM-1,(PRG1)*
20 ds=0.001
30 N=54
40 cls$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
50 PRINT cls$
60 DIM  s(1000),f(1000),p(10,100)
70 INPUT Z
80 FOR i=1 TO 54
90 READ s(i),f(i)
100 NEXT i
110 FOR k=1 TO N
120 IF s(k)=0 AND f(k)=Z THEN 150 ELSE 130
130 NEXT k
140 REM * BU ATOMUN INTERPOLE EDILEN DEGERLERI *
150 t=k
160 FOR l=k TO T+5
170 FOR s=s(l) TO s(l+1)-ds STEP ds
180 f(s)=f(l)+(f(l+1)-f(l))*(s-s(l))/(s(l+1)-s(l))
190 s=ROUND(s,4)
200 s1=2*s
210 IF s1<0.22 GOTO 240
220 IF s1>0.27 GOTO 260
230 PRINT s1,f(s)
240 NEXT s
250 NEXT l
260 END
270 DATA 0,8,0.05,7.796,0.1,7.25,0.15,6.482,0.2,5.634,0.25,4.814
280 DATA 0,11,0.05,10.56,0.1,9.76,0.15,9.02,0.2,8.34,0.25,7.62
290 DATA 0,12,0.05,11.52,0.1,10.5,0.15,9.53,0.2,8.75,0.25,8.09
300 DATA 0,13,0.05,12.44,0.1,11.23,0.15,10.06,0.2,9.16,0.25,8.47
310 DATA 0,14,0.05,13.45,0.1,12.6,0.15,10.79,0.2,9.67,0.25,8.85
320 DATA 0,19,0.05,17.65,0.1,16.73,0.15,15.3,0.2,13.73,0.25,12.27
330 DATA 0,20,0.05,19.09,0.1,17.33,0.15,15.73,0.2,14.32,0.25,12.98
340 DATA 0,22,0.05,21.17,0.1,19.41,0.15,17.65,0.2,16.07,0.25,14.58
350 DATA 0,26,0.05,25.3,0.1,23.68,0.15,21.85,0.2,20.09,0.25,18.4
```

EK 2.

```
10 REM*PROGRAM-2,(PRG2)*
20 DIM p(40)
30 cls$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
40 INPUT "ADIMLARI GIRINIZ";D
50 PI=3,14159
60 W=18
70 Y=4
80 PRINT cls$
90 PRINT TAB(20), "|----------|----------|"
100 PRINT TAB(20),"|    rX    |   T(X)   |"
110 PRINT TAB(20),"|----------|----------|"
120 a=0
130 FOR rX=0 TO 1,2 STEP D
140 FOR m=1 TO W
150 p(0)=1
160 p(m)=P(m-1)*m
170 NEXT m
180 FOR n=2 TO Y STEP 2
190 FOR m=1 TO W
200 p(n+m)=p(n+m-1)*(n+m)
210 NEXT m
220 NEXT n
230 FOR n=2 TO Y STEP 2
240 p(n)=P(n-1)*n
250 NEXT n
260 VZ=0;VL=0
270 FOR n=2 TO Y STEP 2
280 B1=1/((n-1)*(n+1));B2=(2^n)/p(n);B3=(PI*rX)^(n-2)
290 V=0
300 FOR m=1 TO W
310 V1=(-1)^m;V2=(2)^(2*m+n);V3=(PI*rX)^(2*m+n-2);V4=1/(p(m)*p(n+m))
320 V0=V1*V2*V3*V4;V=V+V0
330 NEXT m
340 VT=B1*V;VL=VL+B1*V;VR=B1*B2*B3;VZ=VZ+VR
350 NEXT n
360 T1=2*(VL+VZ)
370 A=0
380 FOR m=1 TO W
390 A1=(-1)^m;A2=(2)^(2*m);A3=(PI*rX)^(2*m-2);A4=1/(p(m)^2)
400 A0=A1*A2*A3*A4;A=A+A0
410 NEXT m
420 AT=-A
430 T=AT+T1
440 PRINT TAB(20), USING "| £,£££££ | £,££££££ |";rX,T
450 NEXT rX
460 PRINT TAB(20),"|----------|----------|"
470 END
```

EK 3.

```
10 REM*PROGRAM-3,(PRG3)*
20 cls$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
30 DIM XR(50),TRX(50),X(50),TX(50),ARK(29,29),ARZ(29,29),FR(29,29)
40 DIM f1(4,30),f(30,30),x1(30),y1(30),z1(30),m1(30)
50 INPUT"R DEGERINI GIRINIZ";R
60 INPUT"H,K DEGERLERINI GIRINIZ";H,K
70 INPUT "RASTGELE KUSURLARIN ORANI P;";P
80 INPUT "OTELEME KUSURLARININ ORANI C;";C
90 INPUT "KATMAN SAYISINI GIRINIZ M;";M
100 INPUT "Cm";Cm
110 INPUT"B=";B
120 PRINT cls$
130 FOR i=1 TO 35
140 READ XR(i),TRX(i)
150 NEXT i
160 FOR k1=1 TO 28
170 READ x1(k1),y1(k1),z1(k1),m1(k1)
180 NEXT k1
190 FOR i1=1 TO 3
200 FOR s1=1 TO 27
210 READ f1(i1,s1)
220 NEXT s1;NEXT i1
230 FOR s1=1 TO 27
240 FOR k1=1 TO 18
250 f(k1,s1)=f1(1,s1)
260 NEXT k1
270 FOR k1=19 TO 24
280 f(k1,s1)=f1(2,s1)
290 NEXT k1
300 FOR k1=25 TO 28
310 f(k1,s1)=f1(3,s1)
320 NEXT k1;NEXT s1
330 U=(1-P)*(1-C+C*COS(2*3,14159*K/3))
340 UM=U^M
350 MU=2*U/M
360 U2=U^2
370 so=SQR(3,0171*H^2+0,9341*K^2)/8,959
380 Tk= Cm*(0,0362*H+0,0245*K)-0,3695*H-0,0245*K
390 FOR k1=1 TO 28
400 FOR l1=1 TO 28
410 ARK(k1,l1)=2*3,14159*(h*(x1(K1)-x1(l1))+k*(y1(k1)-y1(l1)))
420 ARZ(k1,l1)=2*3,14159*(z1(k1)-z1(l1))
430 NEXT l1;NEXT k1
440 s1=0
450 FOR s=0,27 TO 0,218 STEP -0,002
460 s1=s1+1
470 IF s>B GOTO 890
480 s2=S*S
490 FOR k1=1 TO 28
```

```
500 FOR l1=1 TO 28
510 FR(k1,l1)=m1(k1)*f(k1,s1)*m1(l1)*f(l1,s1)
520 NEXT l1;NEXT k1
530 T1=0
540 FOR i=1 TO 35
550 TX(i)=TRX(i)*R^3
560 X(i)=XR(i)/R;TX(i+1)=TRX(i+1)*R^3;X(i+1)=XR(i+1)/R
570 f11=so+X(i);IF s<f11 GOTO 850
580 f12=f11*f11
590 P12=SQR(s2-f12)
600 fo1=so+X(i+1)
610 f2=fo1*fo1
620 P1=SQR(s2-f2)
630 FR1=0;FR2=0
640 FOR k1=1 TO 28
650 FOR l1=1 TO 28
660 Arg1=ARK(k1,l1)+P12*ARZ(k1,l1)
670 Arg2=ARK(k1,l1)+P1*ARZ(k1,l1)
680 FR1=FR1+FR(k1,l1)*COS(Arg1)
690 FR2=FR2+FR(k1,l1)*COS(Arg2)
700 NEXT l1;NEXT k1
710 Tk1= Tk+P12*7,156
720 Go1=(1-U2)/(1+U2-2*U*COS(2*3,14159*Tk1))
730 G11=MU*(2*U-(1+U2)*COS(2*3,14159*Tk1))*(1-UM*COS(M*2*3,14159*Tk1))
740 G21=-MU*(1-U2)*UM*SIN(M*2*3,14159*Tk1)*SIN(2*3,14159*Tk1)
750 G31=(G11+G21)/((1+U2-2*U*COS(2*3,14159*Tk1))^2)
760 GR1=Go1+G31
770 Tk2=Tk+P1*7,156
780 Go2=(1-U2)/(1+U2-2*U*COS(2*3,14159*Tk2))
790 G12=MU*(2*U-(1+U2)*COS(2*3,14159*Tk2))*(1-UM*COS(M*2*3,14159*Tk2))
800 G22=-MU*(1-U2)*UM*SIN(M*2*3,14159*Tk2)*SIN(2*3,14159*Tk2)
810 G32=(G12+G22)/((1+U2-2*U*COS(2*3,14159*Tk2))^2)
820 GR2=(Go2+G32)
830 T1=T1+(1/2)*(FR1*GR1*TX(i)/P12+FR2*GR2*TX(i+1)/P1)*(X(i)-X(i+1))
840 PRINT T1,
850 NEXT i
860 T(s)=1E-08*M*T1/(4*3,14159*s);IF s<0,218 GOTO 900
870 Ir(s)=T(s)
880 LPRINT CHR$(15); TAB(8) ;ROUND(s,3);"  ";T(s)
890 NEXT s
900 LPRINT TAB(6),"H,K INDISLERI              :";H;K
910 LPRINT TAB(6),"RASTGELE KUSURLARIN ORANI  P:";P
920 LPRINT TAB(6),"OTELEME KUSURLARININ ORANI C:";C
930 LPRINT TAB(6),"KATMAN SAYISI              M:";M
940 LPRINT TAB(6),"KOHERENT YARICAP           R:";R
950 LPRINT TAB(6),"MONOKLINIK KATSAYI        Cm:";Cm
960 END
```

EK 4.

```
10 REM*PROGRAM-4,(PRG4)*
20 cls$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
30 DIM D1h(30),D2h(30),Ihhk(30),Ighk(30)
40 REM "HESAPLANAN DEGERLER OKUNUYOR"
50 FOR j=1 TO 24
60 READ D1h(j)
70 NEXT j
80 FOR j=1 TO 24
90 READ D2h(j)
100 NEXT j
110 FOR j=1 TO 24
120 READ Ighk(j)
130 NEXT j
140 FOR j=1 TO 24
150 Ihhk(j)=26,923*(D1h(j)+D2h(j))/323,1027
160 NEXT j
170 PRINT "       s(A )     [Ihk(s)]hes,     [Ihk(s)]goz,    "
180 PRINT "     --------   --------------  --------------"
190 RF=0
200 j=0
210 FOR s=0,266 TO 0,22 STEP -0,002
220 j=j+1
230 PRINT USING "   |  £,£££   |    ££,£££      |     ££,£££    |";s,Ihhk(j),Ighk(j)
240 RF=RF+ABS(Ighk(j)-Ihhk(j))/Ighk(j)
250 NEXT s
260 GOSUB 280
270 END
280 REM * 4 NO LU KAOLINITIN HESAPLANAN SIDDET DEGERLERI"
290 PRINT;PRINT
300 PRINT "4 NO'LU KAOLINIT;"
310 PRINT;PRINT
320 PRINT "GUVENILIRLIK FAKTORU RF :";RF
330 PRINT "R YARICAPI ;200"
340 PRINT "h,k INDISLERI ;02,11"
350 PRINT "MONOKLINIK KATSAYI Cm;0,25"
360 PRINT "RASTGELE KUSURLARIN ORANI P;0,15"
370 PRINT "OTELEME KUSURLARININ ORANI C;0,37"
380 PRINT "KATMAN SAYISI M;25"
390 RETURN
400 DATA 34,0416,39,6781,44,9265,48,9761,51,1372
410 DATA 51,2030,49,5045,46,6950,43,4529,40,2691,37,4492,35,1393
420 DATA 33,3948,32,2442,31,6969,31,8033,32,6589,34,4430,37,4947
430 DATA 42,4337,50,5366,64,7730,95,3299,160,7506
440 DATA 9,9757,9,9519,10,0491,10,2757,10,6552
450 DATA 11,1825,11,9214,12,9165,14,2440,16,0157,18,4069,21,6885
460 DATA 26,3050,33,00,43,0466,58,6758,83,5480,122,3857,176,5022
470 DATA 231,993,259,7115,258,3297,167,3616,0
480 DATA 6,153,5,384,5,769,6,153,6,538,5,860,6,538,6,923,7,307
490 DATA 8,076,8,461,9,230,10,384,11,153,11,538,11,923,12,300
500 DATA 13,461,15,769,15,770,20,00,26,923,3,076,1,153
```

KAYNAKLAR

[1] **MERING, J.** (1949). L'interference des rayons X dans les systémes á stratification désordonnée: **Acta Cryst. 2,** 371-377

[2] **PLANCON, A. and TCHOUBAR, C.** (1976). Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées-II. Modele comportant des fautes par rotation: J. **Appl. Cryst.** 9, 279-285.

[3] **PLANCON, A. and TCHOUBAR, C.** (1975). Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement désordonnées-I. Modele necomportant que des fautes par translation: J. **Appl. Cryst.** 8, 582-588.

[4] **BRINDLEY, G. and ROBINSON, K.** (1946). Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals: **Trans. Faraday Soc. 42B, 198-205.**

[5] **MURRAY, H. H.** (1954). Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite: **Am. Miner.** 39, 97-108.

[6] **ZVYAGIN, B. B.** (1967). Electron diffraction analysis of clay mineral structures: **Plenum Press, New York.**

[7] **PLANCON, A. and TCHOUBAR, C.** (1977). Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray diffraction-I. Principles of calculations of the diffraction phenomenon: **Clays and Clay Miner.** 25, 430-435.

[8] **GUINIER, A.** (1964). Théorie et Technique de la Radiocrystallographie: **Paris, Dunod.**

[9] **PLANCON, A. and TCHOUBAR, C.** (1977). Determination of structural defects in phylosilicates by x-ray diffraction-II. Nature and proportion of defects in naturel kaolinites: **Clays and Clay Miner. 25**, 436-450.

[10] **BRINDLEY, G. W. and MERING, J.** (1951). Diffraction des rayons X par les structures en couches désordonnées: **Acta Cryst. 4**, 441-447.

[11] **GOODYEAR, B. and DUFFIN, M. A.** (1961). An x-ray examination of an exceptionally well crstallised kaolinite: **Miner. Mag.** 32, 902-907.

[12] **ZVYAGIN, B. B.** (1960). Electron diffraction determination of the structure of kaolinite: **Dokl. Akad. Nauk. USSR.**

[13] **KAKINOKI and KOMURA** (1952). Intensity of x-ray diffraction by one-dimensionally disordered Crystal: **J. Phys. Soc. Japan. 7**, 30-35.

ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında Adana ili Osmaniye ilçesinin Çağşak Köyünde doğdum. ilk ve orta öğrenimimi Osmaniye'de tamamladıktan sonra 1982 yılında Selçuk üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Fizik Bölümüne girdim. 1986 yılında mezun olarak S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. 1987 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'n de Yüksek Lisans öğrenimime başladım. Halen bu Enstitüde öğrenciyim.