



Elmas Mengene

Elementlerin, minerallerin ve kimyasal bileşiklerin katı, sıvı ve gaz fazlarının yüksek basınç ve değişik sıcaklıklarda incelenmesi, özellikle fiziksel özelliklerinin saptanması 2000'li yılların gereği olarak ortaya çıkmaktadır. Hem günlük hayatımızda

hem de yüksek teknoloji isteyen alanlarda aranılan en önemli konu yeni ve nitelikli malzemelerin bulunmasıdır. Yeni enerji kaynakları ile ilgili olarak özellikle hidrojenin sıvı veya katı halde kullanılması ise öncelik taşıyan bir konu olmaktadır. Mineral sentezleri söz konusu olduğu zaman ise, istenen magmatik koşulların gereği olarak basıncın yükseltilmesi, sıcaklığa oranla daha önemli bir faktör olarak ortaya çıkıyor. İstlenen bu özellikler, yüksek basınç ve sıcaklık deneyleri için yeni bir aletin tasarımını ve elmas mengene sisteminin geliştirilmesini gerektirmiştir. Yukarıda açıklanan konularla ilgili araştırmaları yapabilecek düzen ve sistem elmas mengene ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şimdilik, daha çok temel bilim ağırlıklı ise de, yakın bir gelecekte günlük yaşama ve ileri teknolojiye dönük uygulamaların elde edileceğinden şüphe yoktur.

Minerallerin ve genelde katı fazların incelenmesi ve sentezi ile ilgili deneylerin yüksek basınç ve sıcaklık altında yapılmasını sağlayan aletler son 50 yılda büyük gelişmeler kaydetmiştir. İlk aletlerin yapımında genellikle silindirik setli odacıklar kullanılmış ve basınç her iki taraftaki pistonların aradaki malzemeyi sıkıştırmasıyla elde edilmiştir. Bu tip sistemlerin boyutları oldukça büyüktür. Örnek olarak, Moskova Yüksek Basınç Fiziği Enstitüsü'ndeki 50 bin tonluk bir presin yüksekliği yaklaşık 43 m dir. Basınç ve sıcaklığın değişimi sırasında ve tüm aşamalarda ortaya çıkan fazların gözlenmesi, öncelikle istenen bir koşul olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklık ise, önceleri elektrik rezistansıyla ve daha sonra indüksiyonla elde edilmiştir. Özel alaşımli rezistans tellerinin kullanılmasıyla 1200 dereceye kadar varan sıcaklıklar sağlanabilmiştir. Elmas mengene donanımlı yüksek basınç araştırma laboratuvarları kurulması ve konuyla ilgili araştırmalar son 15 yılda bir hayli ilerlemiştir. Aynı zamanda yüksek basınç ve değişken sıcaklıkta fazların in-

celenmesi ve sentezi popüler bir konu olarak ortaya çıkmıştır. ABD'de 30, diğer ülkelerde yaklaşık 100 kadar laboratuvar bulunmaktadır. Böyle bir laboratuvarın kurulmasında elmas mengene en ucuz bölümü oluşturmakta ve yaklaşık 2000 ABD dolarına mal olmaktadır. Ancak analitik cihazların maliyeti çok yüksek olup, senkrotron enerji kaynaklı, EDXD, Raman ve IR donanımlı bir sistem yaklaşık 500 binden 1 milyon dolara kadar çıkmaktadır.

Sistemin Genel Özellikleri

Elmas mengene sisteminde yüksek basıncı elde eden aygıt birkaç cm boyutta indirgenmiş ve bu küçük mekanik parça bir optik polarizan mikroskopun (mineral ve kayaların ince kesitlerini incelemek amacıyla kullanılan polarize ışıklı ve döner tablalı mikroskop) tablasına monte edilmiştir. Uygulanan basınç genellikle 0-150 GPa düzeyindedir, ancak maksimum değer 500 GPa (= 5 Mbar, yani atmosfer basıncının yaklaşık 5 milyon katı) olabilmektedir. Sistemde

sıvı azot ile 77 K (Kelvin) veya helyum ile 0,040 K e kadar inen soğutma elde edilebilmektedir. Erişilebilen yüksek sıcaklıklar ise, rezistans yardımıyla 1200 K veya laser yoluyla 7000 K dolayındadır. Sisteme bağlı olarak değişik analiz cihazları kullanılmaktadır; bunların başlıcaları XRD, EDXD ve Raman spektroskopudur.

En İdeal Mineral Elmas ve Özellikleri

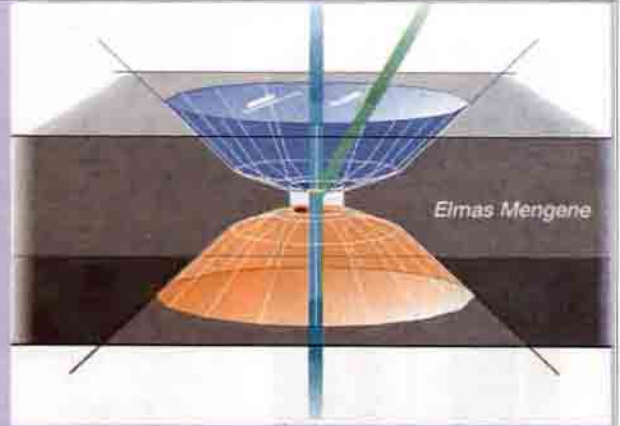
Elmas mengenenin bu amaçla kullanılması 1950'lerin sonuna doğru olmuştur. İlk sistemlerde en çok 800-850 kbar a kadar basınç sağlanmış ise de elmas mengene ancak 1970'lerden sonra efektif olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Bunun için geçerli birçok neden bulunmaktadır. Bunların en başında, karbon atomlarının kovalent bağla bağlanmış kompakt (close-packed) bir kristal yapısına sahip olması gelir. Bu atomik yapı bakımından çok önemli bir özelliktir ve yüksek basınca dayanıklılığın yanı sıra, bilinen inorganik kimyasal bileşikler arasında en yüksek sertliği ifade eder.

(Mohs sertlik cetvelinde, mineraller sertliklerine göre 1 den 10 a kadar sıralanmıştır ve elmas 10 sertliğindedir). Simetri sisteminin kübik olması, fiziksel özelliklerin (özellikle dayanımının) her yönde aynı kalmasını sağlar; bu da elmasın inorganik madde ve mineraller arasında bu işte kullanılmaya en uygun malzeme olması bakımından başka bir nedendir. Ayrıca, saydamlığından dolayı, deney sırasında meydana gelen katı, sıvı ve gaz fazların birbirinden ayırt edilmesi, bunların deney boyunca değişimlerinin izlenmesi mümkün olmaktadır. Saydamlık özelliği aynı zamanda, kızılötesinden (IR) morötesi (UV), X ve gama ışınlarına kadar uzanan geniş bir spektrumunu kapsar. Böylece deneyin akışı sürecinde ve numune basınç altındayken değişik spektrografik tekniklerin uygulanması mümkün olmaktadır. Bu özellik, elde edilen fazların kimyasal ve fiziksel yapılarının anlaşılmasını sağlar, hatta elektriksel iletkenlikler bile artık ölçülebilmektedir.

Mengenede kullanılacak elmasların kesinlikle saf ve çatlaksız (mücevher kalitesinde) olması gereklidir. Aksi halde çatlaklar yüksek basınç altında kırılmaya neden olur. Elmasların büyüklüğü 0,3-0,4 karat (60-80 mg) arasındadır ve sistemin en önemli, hassas ve ucuz bölümünü oluşturur (0,4 karat elmas yaklaşık 1000 ABD doları). Elmaslar, pırlanta kesime benzer, üstte "taç" altta "pavillon" denilen kısımları içeren bir şekilde taşlanmıştır. Pavillonun en uç kısmı "kulet" adı verilen küçük bir yatay düzlemlerle bitirilir. Kuletin çapı 20-600 mikron (1 mikron = $1\mu = 10^{-6}m$) arasında değişirse de, yüksek basınç sağlayan sistemlerde birkaç mikrona kadar iner. İlk uygulamalarda, yüksek basınçta kulet kenarlarında kırılmalar oluyordu. 1990 başlarında, kuletin ana yüzeyi ile yan yüzeyler arasındaki eğik yüzeyler tıraşlanarak, kulet kenarlarında aşırı basınç oluşumu önlenmiş ve bu sayede 5 Mbar statik basınca erişilebilmiştir.

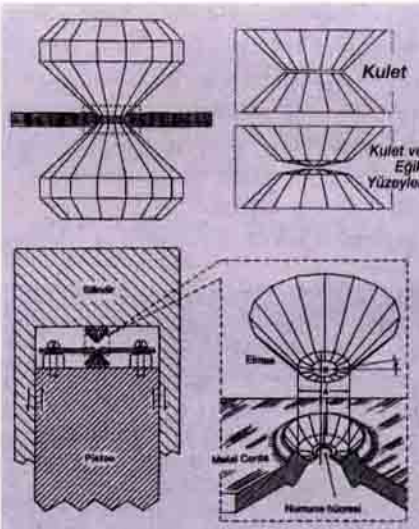
Paralel olarak karşılıklı getirilen iki kulet yüzeyi arasında numune yer alır. Kullanılabilecek numune hacmi ve dolayısıyla miktar, kulet yüzeyleri arasındaki hacimle sınırlı olarak, 1 pikolitreden daha küçüktür ($1 pl = 10^{-12} l = 10$ mikron-küp). Bu hacim fiziksel ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi için çok küçükse de, son yıllarda geliştirilen çok

Şekilde elmasların kulet kısımlarının bir kesiti görülmektedir. Elmas mengene, katı hidrojeni megabar bir basıncın (atmosfer basıncının 1 000 000 katı) üstünde sıkıştırıyor. Elmaslar özel olarak tıraşlanmış olup, özellikle kulet yüzeyi ile ana yüzeyler arasında eğik yüzeyler eklenmiş ve basıncın kuletin kenarlarında yoğunlaşmasını önleyerek daha yüksek basınçların elde edilmesini sağlamıştır. Elmasın, bu amaca uygunluğundaki en önemli unsurlar, sertliği, dayanımı ve saydam olması yani basınç altındaki numunenin gözlenmesine izin vermesidir. Görünür ışık veya diğer ışınlar, elmas mengene içindeki numune tarafından saptırılarak, basınç altındaki durumunu ortaya çıkarır. Burada mavi lazer ışını, hücreye alt taraftan girmekte ve ışının bir kısmı hidrojen tarafından saptırılarak dalgaboyu yeşile dönüştürülmektedir.



hassas ve sağlıklı analitik tekniklerin uygulanması sonucunda küçük numune dezavantajı ortadan kalkmıştır.

Kulet yüzeylerinin deney sırasında paralel kalması da çok önemlidir. Bu ise, başlangıçta yüzeyler birbirine dokunur durumda iken, beyaz ışık ve mikroskop altında Fabry-Parot girişim halkaları yok oluncaya kadar ayarlayarak sağlanır. Bu mekanik ayarlama için ilk sistemlerde yarım silindir veya yarım küre şeklinde elmas veya tungsten karpit yataklar kullanılmaktaydı. Yeni sistemlerde elmaslar tungsten karpit yataklara yerleştirilerek, paralellik ayarı basite indirgenmiştir.



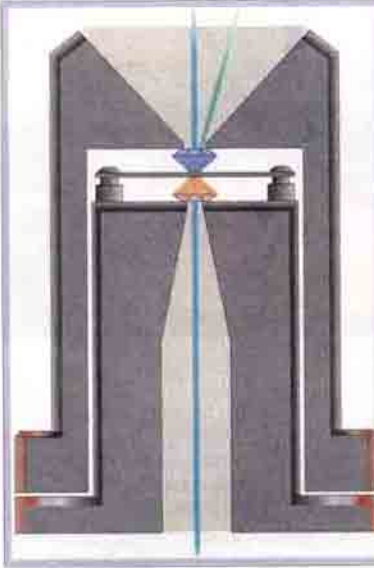
Elmasların kuletleri ve aradaki metal contalar görülmektedir. Sağ üst köşedeki iki değişik kesimden alttaki yeni uygulanan olup daha fazla basıncın elde edilmesini ve kulet kenarlarının daha dayanıklı olmasını sağlar. Altta iki kesit ise elmasların arasındaki metal contanın basıncın uygulanmasından sonraki durumunu göstermektedir.

Sızdırmazlık ve Basıncın Korunması

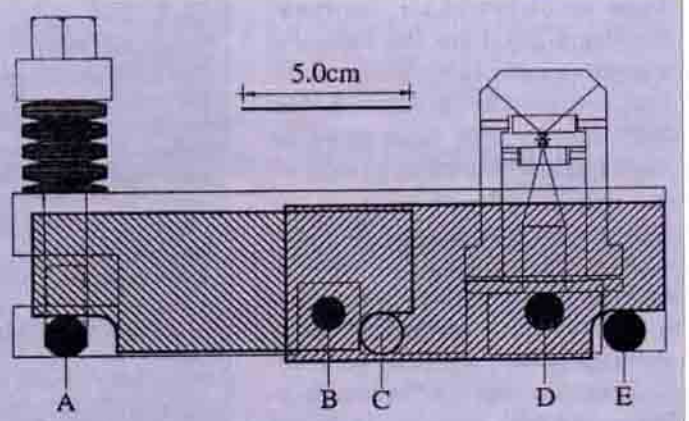
Elmaslar, kuletleri karşılıklı gelmek üzere merkezlenir ve araya, ortasında kuletlerin çapından biraz daha küçük çapta bir dairesel delik bulunan ve duktilite özelliği iyi olan bir metal conta yerleştirilir. Değişik deneylerde ve farklı amaçlar için kullanılan conta malzemeleri, paslanmaz çelik, saf renyum, bakır kaplı renyum, berilyum-bakır alaşımı veya Rene41 alaşımıdır. Contanın gaz soğurma (absorbe etme) özelliği en az düzeyde olmalıdır. Aksi halde metal tarafından soğurulan gazlar (hidrojen gibi) genellikle kırılma sebepleri olur. Bu da contanın çatlamasına ve basınç altındaki gazın patlayarak kazalara neden olmasına yol açabilir.

Basıncın uygulanmasıyla metal conta deforme olur ve elmasların etrafına sivanarak sızdırmazlığı sağlar. Böylece alt ve üstü elmasların kuletleri, etrafı ise silindirik metal conta ile çevrili hacim içinde, basınç altındaki numune elde edilir. Basınç, istenilen değere kadar yükseltilirken, metal conta da 60-2 mikrona kadar incelik. İçinde numune olmadan basınç uygulanırsa, elmaslar birbirine temas ettiğinde çok küçük bir basınç altında bile kırılıp kullanılmaz hale gelebilir.

İlk yapılan sistemlerde elmaslar basit kulet yüzeylerine sahipti ve mençenelere uygulanan kuvvet ise çok basit bir şekilde civata ve somun kullanılarak elde ediliyordu. Bu şekilde elde



Elmas mengene yerleştirildiği mekanik düzenek ile birlikte görülmektedir. İki parça halinde piston ve silindirden oluşmuştur. Elmaslara basan kısımlar tungsten karpitten yapılmıştır. Altta ışınların girişini, üstte ise mikroskop altında deneyin izlenmesini ve saptırılan ışınların analizini sağlayan açıklıklar görülmektedir. Mekanik aksamın en altındaki omuzlardaki basit vida sistemiyle basınç elde edildikten sonra, bu basınç çok uzun zaman (yıllarca) sabit tutulabilir. Sağ taraftaki yeni sistemde çift lövyeye sistemi uygulanarak daha yüksek basınçlar da elmas mengenenin bulunduğu hassas cihazların ayarlarını bozmadan basınç ayarının yapılması sağlanır.



edilen basınç 1,8 Mbar düzeyine ulaşmıştı. Ancak kuletin etrafına eğik yüzeylerin eklenmesiyle basınç değeri de yükseltilmiş ve 5 Mbar'a ulaşmıştır. Aynı zamanda sistemin mekanik tasarımında da değişiklik yapılmış ve çift kademeli lövyeye uygulanmıştır. Bu sistemin diğer avantajları ise, elde edilen basıncın hassas olarak artırılması ve çok uzun zaman sabit bir değerde tutulabilmesidir. Her iki mekanik sistemde de yüksek nitelikli ve rijiditesi yüksek çelik alaşımlar kullanılmıştır. Katı ve sıvı fazlarla yapılan deneyler herhangi bir sorun yaratmaz; ancak gazlarla yapılan deneylerde, hücre hacminin çok küçük olmasından dolayı, numune gazın çok düşük sıcaklıklarda sıvı veya katı halde korunması söz konusudur. Bu işlemde ise ek soğutma sistemlerinin kullanılması yanında belirli bir deneyim de gereklidir. Hidrojen gazıyla yapılan deneylerde, hücredeki gaz en ufak bir sızıntı olmaksızın ve yüksek basınç altında 5 yıl süreyle korunabilmiştir.

Hücre İçi Basıncının Ölçülmesi

Numunenin bulunduğu hücrenin çok küçük olması nedeniyle, buradaki basıncın ölçülmesi önceleri sorun yaratmıştır. Daha sonraları hücreye konulan bazı materyalin basınçla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesinin izlenmesi ve kalibrasyonu ile basınç ölçümü problem olmaktan çıkmıştır. Bu amaçla, hücre içine konulan metal parçacığının yoğunluk/basınç değişimi X ışınları yardımıyla izlenerek, basınç değerlerinin 1 megabar'a kadar ölçülmesi mümkün olmuştur. Son yıllarda basınç ölçümü için Yakut (Rubi: Cr'ca zengin Korund- Al_2O_3) kristali kullanılmaktadır ve metallere oranla kimyasal olarak etkileşimsiz (inert) olması ve gaz moleküllerini soğurmaması büyük bir avantajdır. Bunun için yakutun floresans özelliğinden yararlanılmakta ve basıncın ölçülmesi daha kolay olmaktadır. Yakut, mavi ışıkla aydınlatıl-

dığında RI çizgisi basınç değişimine bağlı olarak daha büyük dalga boyuna yükselir. Bu artış, uygulanan basınç değeriyle orantılı şekilde kırmızının tonları olarak ortaya çıkmakta ve dalga boyunun ölçülmesiyle basıncın belirlenmesi mümkün olmaktadır. Yakutun kullanılmasında basınç ölçümü hatası % ± 5 düzeyindedir.

Deneyin İzlenmesi ve Analiz Yöntemleri

Elmas, X ve gamma ışınlarını kapsamak üzere geniş bir elektromanyetik ışınım geçirendir. Deneylerde dalga boyu 1,25 Å dan küçük X ışınlarını aynı zamanda dalgaboyu 2500 Å den büyük UV (morötesi) ve IR (kızılötesi ışınları) esas alan analitik tekniklerin kullanılması gereklidir. Bu tekniklerin kullanılmasında diğer bir önemli nokta, hacmi çok küçük olan katı faz tarafından soğurulan ve saçılan ışınların yakalanmasıdır. Gelen ışınların saptanması ve şiddetlerinin ölçülmesi amacıyla çeşitli algılayıcılar (detektörler) kullanılır. Bunlar arasında, çok kanallı algılayıcılar, EDXD algılayıcıları, fosforlu X ışınları saklama levhaları ve kuvvetlendirilmiş diyetlar sayılabilir.

X-Işınları Yöntemi: Monokromatik X ışınları, katı fazların belirlenmesinde çok geçerli bir yöntem olarak elmas mengenenin ortaya çıkmasından itibaren kullanılmış olup, halen de en başta gelen analiz tekniği olarak bilinmektedir. Fazların XRD diyagramları kristallerin yapısını belirlemede kullanıldığı



Basınç altındaki hidrojen numunesinde spektrografik ölçümlerin yapılması. Sağ taraftan giren Argon lazer mavi ışınının 45° yansıtılıp elmas hücre içindeki numune üzerine yollanmış ve sol tarafta ışının numuneden geçmiş ve elmas tarafından yansıtılmış durumu gözlenmektedir. Ayrıca numune tarafından kısmen saçılmış olan ışınlar, mikroskop objektifinden görülmekte ve bu ışınlar yararlı bilgiler sağlamaktadır.



Elmas mengene hücresi mikroskop yardımıyla izlenmekte ve sıvı hidrojenin donması görülmektedir. Hücresinin çapı 200 mikrometredir. Her iki fotoğraf 54 kbar basınç altında çekilmiştir ve hidrojenin 60 °C'den oda sıcaklığına dereceli kristalleşmesini göstermektedir. Soldaki fotoğrafta kristaller yuvarlak tanecikler şeklinde oluşmuştur ve sağdakinde ise birleşerek büyük kristaller halinde hücre içini doldurmuştur. Sol üst kısımda görülen karaltı, basıncın ölçülmesi için hücreye yerleştirilen bir yakıt kristalidir.

gibi, gerekli bir bilgi olan yoğunluğu vermesi bakımından da önemlidir. Hidrojen gibi hafif elementlerle yapılan deneylerde ve çok küçük numune hacimlerinde monokromatik X ışınları yerine EDXD tekniği olarak adlandırılan, şiddeti yüksek polikromatik X ışınları kullanılmakta ve bu ışınlar ince ve dar huzmeli bir sinkrontrondan elde edilmektedir (süper iletken Wiggler sinkrontronu).

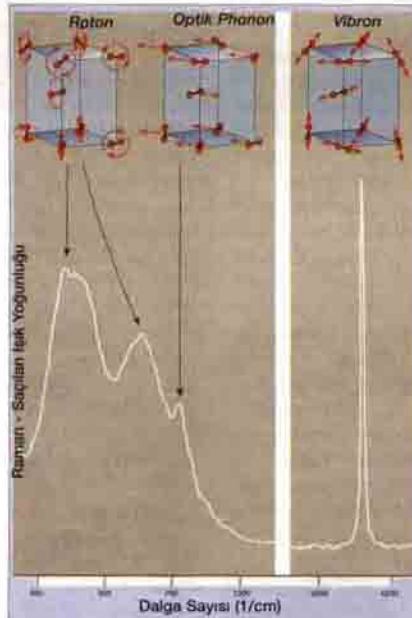
Brillouin Spektroskopisi: Bu yöntemde, şiddeti yüksek monokromatik ışık kullanılmaktadır. Saydam katı fazlardan geçişi sırasında, ışınların bir kısmı ses dalgalarına (akustik fonon) dönüşerek saçılmakta ve Doppler Etkisi vermektedir. Frekans yükselmesi, katı fazın yoğunluk değişimiyle orantılı olduğundan, fazın yoğunluğunun bulunmasını sağlar.

Raman Spektroskopisi: Yine yüksek şiddetli monokromatik ışık kullanılır. Işınlar kristal içinden geçerken molekülleri oluşturan atomların titreşimleri (vibron) ve rotasyonlarının (rotan) ölçülmesi tekniğidir. Atomların bu hareketleri saçılan ışınların frekansının değişmesine neden olur ve bu da kristalin özelliklerinin ölçülmesini sağlar.

IR Vibron Absorpsiyonu Spektroskopisi: Yukarıda anlatılan vibronlar, rotonlar ve optik fononlar IR spektroskopisinde de görülür. Gerçekte IR ve Raman spektroskopisinin birlikte kullanılması daha faydalı bilgilerin elde edilmesini sağlar. IR ve Raman vibron spektrumundaki farklılıklar katı fazlardaki ve özellikle hidrojen molekülündeki belirli özelliklerin ortaya çıkmasına yardımcı olmaktadır.

Sonuç

Dünya üzerinde yapılan araştırmaların büyük bir bölümü, başta insanlar olmak üzere tüm canlıların gereksinimlerini karşılamak amacıyla. Bu bakımdan, yeni ve özel nitelikli malzemelerin bulunarak günlük yaşama kazandırılması önemli bir



Spektrografik yöntemler moleküler hidrojenin kristal kafesindeki değişik titreşimleri ortaya çıkarmaktadır. Molekül içi titreşimler saçılma uğramış görünür ışık spektrumunda belirgin pikler meydana getirir. Hidrojen için 1 Mbar basınç ve 77 K sıcaklık şartlarında, pik 4200 (1/cm) de bulunmakta ve molekülün yay hareketi dolayısıyla vibron modunu göstermektedir. Şekilde görülen optik moleküllerin birlikte yaptıkları öteleme hareketlerinin sonucunda ortaya çıkmaktadır. Hegzagonal kafeste birbirini takip eden katmanlardaki moleküllerin ters yönlü titreşimlerinden doğan optik fononlar Raman saçılmalarıyla değerlendirilir.

konudur. Enerjiye dönük çalışmalarda özellikle katı hidrojenin kullanılması ve saklanması, uzay teknolojilerini ve günlük yaşamı ilgilendiren en önemli problemlerden biri olarak bilinmektedir. Hidrojenin uçaklarda yakıt olarak kullanılmasıyla ilgili proje prototip aşamasındadır. Fosil yakıtların rezervlerinin kısıtlı olması, yakın bir gelecekte dünya enerji probleminin değişik bir şekilde çözümlenmesini gerektirmektedir.

Bu konuda yapılan çalışmalar, çevre kirliliği sıfır olan hidrojenin kullanılması üzerine yoğunlaştırılmıştır. İlk basamak, doğada suya bağlı olarak bol bulunan hidrojenin ucuz bir şekilde elde edilmesi ve katı veya sıvı yakıt olarak küçük bir hacimde depolanmasıdır. Gelecekte günlük yaşamımızın çok önemli bir parçası olan otomobillerde belki de yakıt olarak katı hidrojenle dolu değiştirilebilir bir depoyu istasyonlardan temin edebileceğiz. Benzer şekilde, daha büyük bir hidrojen tankı evlerimizde belki de bir mevsimlik enerji ve yakıt gereksinimimizi karşılayabilecek.

Bugün Dünya'nın ve gezegenlerin temel iç yapısını ortaya çıkarmakta, uygulamalı Jeofizik ve Jeokimya bilgileriyle birlikte, yüksek basınç deneylerinin büyük katkısı olmaktadır. İleride bu konuda elde edilecek bulgular, büyük bir olasılıkla şu anda doğru olarak bilinenleri büyük çapta değiştirecektir. Ayrıca yüksek teknolojinin gereksinimi olan bileşikler ve özellikle enerji problemlerine dönük çözümlere en fazla yarar sağlayacak araştırma alanı yüksek basınç ve sıcaklık şartlarını sağlayan elmas mengene ile yapılan çalışmalar olacaktır.

Coşkun Unan

Prof.Dr., ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara

Kaynaklar

- Hemley, R.J. and Mao, H.K., 1995, Progress on Hydrogen at ultrahigh pressure: Elementary Proc. In Dense Plas., The Proc. of Oji Int. Sem., S. Ichimaru and S. Ogata, eds., pp. 271-282.
- Mao, H.K. and Hemley, R.J., 1994, Ultrahigh pressure transition in solid Hydrogen, Reviews of Modern Physics, Vol. 66, No. 2, pp. 671-691.
- Mao, H.K. and Hemley, R.J., 1994, Material science at ultrahigh pressure: Proc. of the NIRM Int. Symp. on Advanced Materials'94, pp. 229-234.
- Hu, J., Mao, H.K. and Shu, J., and Hemley, R.J., High-Pressure energy dispersive x-ray diffraction technique with synchrotron radiation, High Pressure Science and Technology, S.C. Schmidt et al. eds, pp. 441-444.
- Mao, H.K. and Hemley, R.J., 1992, Hydrogen at high pressure, American Scientist, VI, 80, pp. 234-247.