

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRATONİKEİA ANTİK KENT'İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ,
MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gamze GÜLEÇ**

Anabilim Dalı : Fizik

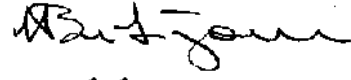
Programı : Atom ve Molekül Fiziği

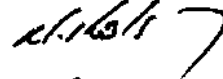
**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN
Eş Danışman: Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ**


ARALIK -2011


YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **081401005** nolu öğrencisi **Gamze GÜLEÇ** tarafından hazırlanan “**STRATONİKEİA ANTİK KENT’İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ, MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN (PAÜ) 
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nuri KOLSUZ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Bilal SÖĞÜT (PAÜ) 

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART (PAÜ) 

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Orhan KARABULUT (PAÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2011 tarih ve B.30.2.PAÜ.0.40.00.00/3650 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı

: Gamze GÜLEÇ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda görüş, öneri ve yönlendirmeleriyle önderlik eden değerli danışman hocam Prof Dr. Hasan ERDOĞAN'a ve bilimsel hayatımın başlangıcı olarak gördüğüm çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen ve kendisini her zaman örnek aldığım eş danışmanım Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü Başkanı değerli hocam Prof. Dr Semiha BAHÇELİ'ye, çalışmada kullanılan arkeolojik kalıntıların temininde çekincesiz her türlü desteğini gördüğüm Pamukkale Üniversitesi Arkeoloji Bölümünü öğretim üyesi Stratonikeia Kazı Başkanı değerli hocam Doç.Dr. Bilal SÖĞÜT'e, kazı ekibiyle temas kurma konusunda karşılıksız desteğiyle arkadaşım Muğla Üniversitesi Fen-Ede. Fak. Arkeoloji Bölümü Arş. Gör. Gözde ADIGÜZEL'e ve 2010 Stratonikeia kazı ekibindeki tüm çalışanlara, deneysel çalışmalar sırasında ölçümlerin alınması ve değerlendirilmesi aşamasında yardımını gördüğüm SDÜ Fen-Ede. Fak. Spektroskopi laboratuvarı elemanlarından doktora öğrencisi Halil GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm öğrenimim boyunca maddi desteklerinden ve sonsuz sabırlarından dolayı canım babam İbrahim GÜLEÇ ve canım annem Firdes GÜLEÇ'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma 2010FBE093 numaralı PAÜBAP ile desteklenmiştir.

Aralık 2011

Gamze GÜLEÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
1.2 Literatür Özeti.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Titreşim Spektroskopisi	5
2.1.1 Elektromagnetik ışınım	5
2.1.2 Harmonik Titreşici	8
2.1.2.1 Harmonik Titreşicinin Klasik Kuramı	8
2.1.2.2 Harmonik Titreşicinin Kuantum Kuramı	9
2.1.3 Harmonik Olmayan Titreşici	11
2.1.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	15
2.1.4.1 Titreşim Kipleri.....	15
2.1.4.2 Titreşim Türleri.....	16
2.1.5 Kırmızıaltı Spektroskopisi	18
2.1.5.1 Grup Frekansları.....	19
2.1.6 Raman Spektroskopisi.....	21
2.1.6.1 Raman Spektrumları.....	23
2.1.6.2 Raman Saçılmasının Klasik İncelenmesi	24
2.1.7 Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması	26
2.2 Seramik	27
2.3 Arkeometri	28
2.4. Stratonikeia Antik Kenti ve Tarihçesi.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Materyal	31
3.2 Kullanılan Cihazlar	34
3.2.1. Raman spektrometresi	34
3.2.2. Kırmızıaltı spektrometresi.....	35
3.2.3. X-ışını kırınım difraktometresi.....	37
3.2.4 SEM cihazı	38
3.3 Örneklerin Ölçüm Ayrıntıları	38
3.3.1 Örneklerin Raman spektroskopisi ile incelemesi.....	38
3.3.2 Örneklerin IR spektroskopisi ile incelemesi	39
3.3.3 Örneklerin XRD desenlerinin alınması.....	39
3.3.4 Örneklerin SEM görüntüleri ve EDX grafiklerinin alınması.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1 Örnek 1'in İncelenmesi.....	40
4.1.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları.....	40

4.1.2 Örnek 1'in Kırmızıaltı Spektrumları.....	43
4.1.3 Örnek 1'in Mikro-Raman Spektrumları.....	48
4.2. Örnek 2'nin İncelenmesi.....	53
4.2.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları.....	53
4.2.2 Örnek 2'nin Kırmızıaltı Spektrumları	56
4.2.3 Örnek 2'nin Mikro-Raman Spektrumları.....	60
4.3. Örnek 3'ün İncelenmesi.....	65
4.3.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları.....	65
4.3.2 Örnek 3'ün Kırmızıaltı Spektrumları	68
4.3.3 Örnek 3'ün Mikro-Raman Spektrumları.....	72
4.4. Örnek 4'ün İncelenmesi.....	77
4.4.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları.....	77
4.4.2 Örnek 4'ün Kırmızıaltı Spektrumları	78
4.4.3 Örnek 4'ün Mikro-Raman Spektrumları.....	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR	87

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1: Elektromagnetik spektrum bölgeleri	8
2.2: Bazı grup frekansları	20
3.1: Seramik parçaları hakkında bilgi	35
3.2: Örneklerin iç, dış ve gövde kısmındaki renkler	35
4.1: Örnek 1 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	48
4.2: Örnek 1'in (a), (b) ve (c) bölgelerinin mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})	53
4.3: Örnek 2 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	61
4.4: Örnek 2'nin (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1}) .	65
4.5: Örnek 3 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	73
4.6: Örnek 3'ün (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1}) ..	77
4.7: Örnek 4 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	82
4.8: Örnek 4'ün (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1}) ..	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1: Elektromagnetik dalga	6
2.2: Elektromagnetik spektrum	7
2.3: Basit harmonik titreşim hareketi yapan iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri(üstte) ve bunlar arasındaki izinli geçişlerden ortaya çıkan spektrum çizgisi(alta) (Gençten,2005)	10
2.4: İki atomlu bir molekülün potansiyeli için Morse potansiyel enerji eğrisi (düz ve mavi çizgi) ve basit harmonik titreşici için parabolik eğri (kesikli ve kırmızı çizgi).	11
2.5: Harmonik olmayan titreşici için enerji düzeyleri.....	12
2.6: a) Simetrik gerilme b) Asimetrik gerilme	16
2.7: a) Açık bükülmesi b) Makaslanma c) Sallanma d) Dalgalanma e) Kıvrılma(Alpert ve diğ., 1964).....	17
2.8: Burulma (Alpert ve diğ., 1964).....	18
2.9: Saçılmaların spektrumları	22
2.10: Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji düzeyleri diyagramları	23
2.11: Arkeometrinin bilimsel araştırmalar arasındaki yeri (Bahçeli, 2010)	30
2.12: Stratonikeia Antik Kentinin bulunduğu coğrafi yer.....	31
3.1: a)Stratonikeia antik kentinin havadan çekilmiş fotoğrafı (Google Earth) b) Stratonikeia antik kentinin kazı planı	32
3.2: Kuzey şehir kapısı ve cadde.....	33
3.3: Seramik parçalarının fotoğrafları ve ölçüm alınan dış ve iç bölgelerindeki işaretleme	34
3.4: Raman spektrometresinin fotoğrafı.....	36
3.5: Raman spektrometresinin şematik diyagramı	36
3.6: Kırmızıaltı Spektrometresinin fotoğrafı.....	37
3.7: Kırmızıaltı spektrometresinin şematik diyagramı.....	37
3.8: X Işınları kırınım difraktometresi	38
4.1(a): Örnek 1(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyotit, K:Kaolinit M:Montmorilonit)	41
4.1(b): Örnek 1(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, M:Montmorilonit, K:Kaolinit G:Alçı taşı).....	42
4.1(c): Örnek 1(c) için XRD Spektrumu(Ks:Kuvars, C:Kalsit, A:Albit)	42
4.2(a): Örnek 1(a) için SEM görüntüsü	43
4.2(b): Örnek 1(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	43
4.2(c): Örnek 1(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	44
4.3(a): Örnek 1(a)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	45
4.3(b): Örnek 1(b)'nin kırmızıaltı spektrumu	46
4.3(c): Örnek 1(c)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	47
4.4(a): Örnek 1(a)'nin μ -Raman spektrumu.....	50
4.4(b): Örnek 1(b)'nin μ -Raman spektrumu	51
4.4(c): Örnek 1(c)'nin μ -Raman spektrumu.....	52

4.5(a): Örnek 2(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyotit)	55
4.5(b): Örnek 2(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, İllit)	56
4.6(a): Örnek 2(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	56
4.6(b): Örnek 2(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	57
4.6(c): Örnek 2(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	57
4.7(a): Örnek 2(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	58
4.7(b): Örnek 2(b)'nin kırmızıaltı spektrumu	59
4.7(c): Örnek 2(c)'nin kırmızıaltı spektrumu	60
4.8(a): Örnek 2(a)'nın μ -Raman spektrumu	62
4.8(b): Örnek 2(b)'nin μ -Raman spektrumu	63
4.8(c): Örnek 2(c)'nin μ -Raman spektrumu	64
4.9(a): Örnek 3(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit, C:Kalsit)	66
4.9(b): Örnek 3(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, H:Hematit, A:Albit, C:Kalsit)	66
4.9(c): Örnek 3(c) için XRD Spektrumu (Ks:Kuvars, H:Hematit)	67
4.10(a): Örnek 3(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	67
4.10(b): Örnek 3(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	68
4.10(c): Örnek 3(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	68
4.11(a): Örnek 3(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	70
4.11(b): Örnek 3(b)'nin kırmızıaltı spektrumu	71
4.11(c): Örnek 3(c)'ün kırmızıaltı spektrumu	72
4.12(a): Örnek 3(a)'nın μ -Raman spektrumu	74
4.12(b): Örnek 3(b)'nin μ -Raman spektrumu	75
4.12(c): Örnek 3(c)'nin μ -Raman spektrumu	76
4.13(a): Örnek 4(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit)	77
4.13(b): Örnek 4(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit)	77
4.14(a): Örnek 4(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	78
4.14(b): Örnek 4(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	78
4.15(a): Örnek 4(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	80
4.15(b): Örnek 4(b)'nin kırmızıaltı spektrumu	81
4.16(a): Örnek 4(a)'nın μ -Raman spektrumu	83
4.16(b): Örnek 4(b)'nin μ -Raman spektrumu	84

SİMGELER DİZİNİ

E	Enerji
h	Planck sabiti
μ	Elektrik dipol moment, indirgenmiş kütle
μ_0	Boşluktaki magnetik geçirgenlik katsayısı
λ	Dalgaboyu
χ_e	Anharmoniklik sabiti
$\tilde{\alpha}$	Kutuplanma yatkınlığı
ϖ_e	Osilasyon frekansı
ω	Açısal frekans
T	Periyot
q	Yük
ε	Elektrik alan
ε_0	Boşluktaki elektrik geçirgenlik katsayısı
B	Magnetik alan
ϕ	Faz sabiti
k	Dalga sayısı, yay sabiti
c	Işık hızı
v	Hız
m	Kütle
\vec{p}	Çizgisel momentum
\vec{L}	Açısal momentum
ν	Titreşim frekansı
F	Kuvvet
A	Genlik
U	Potansiyel enerjisi
H	Hamiltoniyeni
t	Zaman, titreşim kuantum sayısı
\hbar	Planck sabiti
r	Uzaklık
ψ	Dalga fonksiyonu
D_0	Spektroskopik ayrışma enerjisi
D	Kimyasal ayrışma enerjisi
V_d	Morse Potansiyeli

ÖZET

STRATONİKEİA ANTİK KENT'İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ, MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, Muğla ili Yatağan ilçesi, Eskihisar Köyünde bulunan Stratonikeia Antik Kent'inden çıkarılan M.Ö IV.- I. ve M.Ö IV.-M.S I. yüzyıllar arasındaki Helenistik ve Erken Roma dönemlerine ait 4 seramik parçasının analizi yapılmıştır. Bu incelemede, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) ve mikro-Raman (μ -Raman) spektroskopileri, X-ışını kırınımı (XRD) ve elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda belirtilen analitik yöntemlerden elde edilen sonuçlar, seramik parçalarındaki pigmentlerde, kuvars, hematit, magnetit ve anastas gibi maddelerin varlığını ortaya koymuştur. Ayrıca seramik parçalarının, Fe, Si, Al, K, Mn, Ti ve Na gibi elementleri de ihtiva ettiği anlaşılmıştır.

Bu çalışmada, elde edilen mineralojik ve kimyasal analiz sonuçlarında adı geçen arkeolojik bölgenin özellikleri için bir bilgi kaynağı oluşturabilir.

Anahtar Kelimeler: Spektroskopik yöntemler, arkeolojik kalıntı, pigment, analiz

SUMMARY

STUDY OF ARCHAEOLOGICAL REMAINS EXCAVATED FROM ANCIENT STRATONIKEIA CITY (ESKIHISAR VILLAGE, MUĞLA - YATAĞAN) BY USING SPECTROSCOPIC METHODS

In this work, four ceramic fragments excavated from the ancient city Stratonikeia which is located at Eskihisar village in Yatağan town of Muğla province and belong to the Hellenistic and Early Roman period B.C. 4th - 1st and B.C 4th- A.D 1st centuries have been analysed. These analyses have been verified by using the Fourier-Transformed Infrared (FT-IR) and micro-Raman (μ -Raman) spectroscopies, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope with energy dispersive X-ray graphics (SEM-EDX) techniques.

The results obtained from the analytical methods mentioned above reveal the existence of the materials such as quartz, hematite, magnetite and anatase in the pigments of ceramic shards. Furthermore, it is understood that the ceramic fragments consist of the elements Si, Fe, Al, Mn, Ti and Na.

The mineralogical and chemical analysis results obtained from this study can be form a database for the properties of the mentioned archaeological region.

Key words: Spectroscopic methods, archeological remains, pigment, analyse

1. GİRİŞ

Spektroskopi, madde ile elektromagnetik dalga arasında etkileşmeyi inceleyen bir bilim dalıdır. Bu bilim dalı, temel olarak maddenin üzerine gönderilen elektromagnetik dalganın soğurulması ya da saçılmasını inceler. Etkileşmenin türü, maddenin özelliklerine bağlıdır. Işıma bir örnekten geçerken, ışımının belli frekansları maddenin molekülleri tarafından soğurulur. Soğurulan ve saçılan ışım frekansları, her bir molekül için bir belirtgen frekans değerini verir. Bu teknik, günümüzde madde hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılır.

Spektroskopik yöntemlerin kullanımı, günümüzde bir çok alanda olduğu gibi arkeometri alanında önemli ölçüde yerini almıştır (Topaloğlu, 2006). Bu çalışmada kullanılan spektroskopik yöntemler, arkeolojik kalıntıların yapısında bulunan mineraller, kimyasal bileşikler ile fırınlanma ortamı ve sıcaklığı hakkında bilgi edinmeye yönelik olacaktır.

Arkeoloji, eski kültür ve uygarlıkları onlardan kalan maddi kalıntıları açısından inceleyen, yer ve zamanını saptamakla uğraşan bir bilim dalıdır. Bu amaçla, eski kültür kalıntılarını bulur, ortaya çıkarır, tanımlar ve en uygun bir biçimde geçmiş kültürleri yorumlayarak kurmaya çalışır. Arkeometri ise fen ve doğa bilimleri kullanılarak eski eserlerle ilgili her türlü ölçüm ve değerlendirme yapılmasını içerir. Kültürel miraslarımızın korunması, bakımı ve onarımı açısından arkeometri bilim dalına sahip çıkmak fen ve doğa bilimlerinin temel görevidir (Pollard ve Heron, 1996).

Son yıllarda arkeometri çalışmalarında titreşim spektroskopileri ile seramik parçalarına zarar vermeden yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu durum, Raman ve Kırmızıaltı spektroskopilerinin kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Raman spektroskopisinde herhangi bir örneği hazırlamaya gerek yoktur. Örneklerdeki çok küçük noktalar bile, o bölge yüz kat büyütülerek incelenebilir. Ayrıca örnekler üzerindeki ince tabakaları bozmadan incelemek mümkündür.

Böylece seramik parçası üzerinde tahribatsız pigment analizi yapılabilir ve hassas olunan bu konuda araştırmacıya eşsiz fırsat sunar (Akyüz ve diğ., 2007).

Muğla ilimizin Yatağan İlçesinin Eskihisar köyündeki Stratonikeia Antik Kenti'nden alınan M.Ö. 4.-1. YY ve M.Ö 4.- M.S 1. YY arasında Helenistik ve Erken Roma dönemine ait dört adet seramik kalıntının kimyasal ve mineralojik analizi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi tez konusunu oluşturmaktadır. Bu çalışmada, pigment tanımlaması ve mineral analizi için, mikro raman (μ - Raman) ve Kırmızıaltı (FT-IR), X ışını kırınım tekniği ve elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) kullanılmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Geçmiş tarihlerde büyük uygarlıklara ev sahipliği yapmış Anadolu'da, bu uygarlıkların bıraktığı sayısız antik kent, bu antik kentlerde de sayısız tarihi eserler mevcuttur. Anadolu, geçmiş zaman içinde çok sayıda kültürü içinde barındıran çeşitli topluluklara, yurt olmuştur. Bu kültürel miras Anadolu'ya daha sonra gelen topluluklara aktarılmıştır. Nitekim ülkemiz kültürel olarak geçmişin tanığı olan zengin bir tarihin mirasçısıdır. Arkeometri ile elde edilen bilgiler ait olduğu milletin uygarlıkları hakkında bilgi verir.

Arkeolojik kalıntılar arasındaki farklı kültürlerden izler taşıyan seramik örnekleri tarihe ışık tutan bir araç olmayı başarmıştır. Geçmişini aydınlatan sağlam bir belge olmuştur. Eski çağlardan zamanımıza kadar günlük yaşamımızın büyük bir bölümünde karşımıza çıkan seramiğin kökenine bakıldığında insanlık tarihinin hiçbir evresinde vazgeçilmeyen ayrıcalıklı, doğaya saygılı ve sanatsal yönüyle de öne çıkan büyük bir buluş olduğu görülmektedir. Ana malzemesi toprak olan seramik dünya uygarlığının belli bir evresinde insanın günlük yaşamına girmiş ve bugüne kadar kesintisiz kullanılmıştır. Bu nedenle seramik, hammaddesi o yöreye özgün parmak izleri taşır.

Bizim çalışmamızın amacı, Türkiye'de Muğla ili Yatağan ilçesi Eskihisar kasabasında yer alan Stratonikeia Antik Kent'inden alınan seramik örneklerini spektroskopik yöntemlerle analiz etmek ve elde edilen analiz sonuçlarını değerlendirmektir. Bu seramik örnekleri M.Ö 4.- 1. YY ve M.Ö 4- M.S 1.YY arasında Helenistik ve Erken Roma Dönemine aittir. Örneklerin, mikro-Raman

spektroskopisi (μ -Raman), kırmızıaltı spektroskopisi (FT-IR), elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX),ve X-ışınları kırınım tekniği (X-RD) analiz yöntemlerinden yararlanarak kimyasal ve mineralojik analizlerini yapılmıştır. Böylece o dönemde örneklerde kullanılan boyaların içeriği, örneklerin fırınlama sıcaklığı gibi teknolojik şartlara ulaşılmış ve eserlerin gerçek olup olmadığı hakkında bilgi edinilmiştir.

1.2 Literatür Özeti

Çin'deki Henan bölgesindeki Xishan kazı alanından çıkan seramik parçaları bu seramik parçalarının (M.Ö 4300-M.S 2800) dekorasyonunda kullanılan pigmentleri belirlemek için Raman mikroskobu ile analiz edildi. Anastasın 5000 yıl önce beyaz kaplama için kullanılan bir pigment olduğu bulunmuştur ve tarihi güncel bir bilgiyi oluşturmuştur. Kahverengi kaplama ise grafit olarak tanımlanmıştır. Kırmızı ve siyah kaplamalar da hematit ve magnetit olarak tanımlanır (Zuo ve diğ., 1999).

Seramik parçalarında FT-IR yaklaşımının amacı, örneğin hazırlanması, basitlik ve analiz zamanı için iyi bir yöntemdir. Bu yaklaşım ile, seramik hammadelerin fırınlanma sıcaklığı ve sıcaklık bileşimi gibi temel bilgileri elde etmek mümkündür (Benedetto ve diğ., 2002).

Kırmızı boya tabakasında parlak kırmızı renk sulu demir oksitin doğal bir çeşiti olan hematit olduğu bulunmuştur. Bu pigmentler tarih öncesine ilişkin zamanlardan beri Çin'de bilinmektedir. Hematit minerali doğal bir kildir ve demir oksitin susuz formudur. Kırmızı rengini susuz demir oksitten almıştır (Mazzeo ve diğ., 2004).

Mikro-Raman spektroskopisi ile Ringling Sanat Müzesinin Lapatsa Tomb koleksiyonundan alınan Bronz Çağı Kıbrıs seramik parçalarının mineralojik karakterizasyonu yapıldı. Mikro incelemeleri, yüzey üzerinde yapılmış ve sonuçlar çalışılan 2 örnek ile kıyaslanmıştır. Kuvars, albit, kalsit, anastas, rutil, hematit ve magnetit fazları tanımlanmıştır. Albit ve anastasın varlığı düşük sıcaklıkta fırımlandığını göstermektedir. Hematitin varlığı ise, açık ortamda fırımlandığını göstermektedir (Sendova ve diğ., 2005).

Raman Spektroskopisi, Güney Afrika arkeoloji kazı alanından seçilen seramik parçalarının bileşimini belirlemede oldukça başarılı olmuştur. Toplam 13 olgunun tanımlandığı örnekler Raman Spektroskopisi ile tanımlanmıştır (Legodi, 2006).

Mikro-Raman spektroskopisi, Kuzey Taiwan'da arkeolojik kazı alanından (M.Ö 2600-M.S 1700) seçilmiş seramik üzerinde kırmızı kaplama ve seramik gövdesinin mineralojik karakterizasyonunu tanımlamak için ilk defa uygulanmıştır. X Işınları Kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskobu tamamlayıcı teknik olarak kullanılmıştır (Liou ve diğ., 2010).

Gerçekleştirilmiş analizler, söz konusu dönemlerdeki insanların yaptığı eserlerin üretimi için kullanılan fırın sıcaklığını yani, o döneme ait teknolojinin tarihsel ve coğrafi kökenin tayin edilmesine sebep olan analitik bileşikler hakkında yararlı bilgiler verir (Akyüz ve diğ., 2007).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Titreşim Spektroskopisi

En genel anlamda, bir maddenin üzerine gönderilen elektromagnetik ışına ile etkileşmesi spektroskopi olarak adlandırılır. Moleküllerde atomlar, denge durumları etrafında titreşimler yaparlar. Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden ortaya çıkan titreşim spektroskopisiyle, moleküllerin yapıları ve bağlanmaları hakkında bilgi edinilir. Titreşim spektrum çizgileri, elektromagnetik spektrumda kırmızıaltı (IR) bölgesinde yer alır.

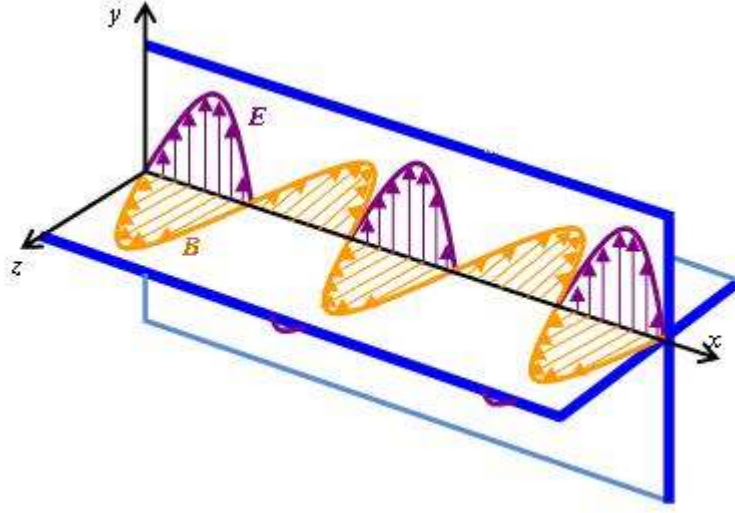
2.1.1 Elektromagnetik ışınım

Durgun bir yük, bir elektrik alan oluşturur. Bu yük ivmeli hareket ediyorsa, elektrik alanının yanında bir magnetik alan da oluşur ve bu iki alanın bileşkesi olarak elektromagnetik dalgalar oluşur (Şekil 2.1). Elektromagnetik dalganın, elektrik alan bileşeni ve magnetik alan bileşeni birbirlerine diktirler. Elektromagnetik dalga, birbirine dik olarak ilerleyen elektrik ve magnetik alan bileşenlerinden oluşan ve yayılma doğrultusu, bu bileşenlere dik olan harmonik bir dalgadır (Erdik, 1998). Spektroskopi çalışmalarında, elektromagnetik dalganın daha çok elektrik alan bileşeni kullanılır. Çünkü elektromagnetik ışınım, klasik fizik açısından, genlikleri zamanla değişen ve birbirine dik olan elektrik ve magnetik alanların ilerlemesidir. Dalgaların ilerlemesi bir dalga denkleminle tanımlanır ve bu denklem Maxwell Denklemlerinden türetilir. Dolayısıyla magnetik alanın genliği ve fazı, elektrik alanına çizgisel olarak bağlantılı olduğundan bir algılayıcı üzerinde gözlenebilir. Etkiler magnetik alandan daha çok elektrik alan nedeniyle olduğundan biz maddenin elektrik alan ile etkileşmesini göz önüne alırız.

İvmeli olarak hareket eden q yükünün elektromagnetik alanı, bir elektromagnetik dalga oluşturur ve bu dalga enerji taşır. Bu elektromagnetik dalga tarafından taşınan enerjiye, elektromagnetik ışınım denir. Bu ışınımın enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (2.1)$$

biçiminde ifade edilir. Burada ϵ_0 , boş uzayın elektrik geçirgenliği ve μ_0 , boş uzayın magnetik geçirgenliğidir.



Şekil 2.1: Elektromagnetik dalga

Eğer yük durgunsa ya da sabit hızla hareket ediyorsa, yani, ivmeli hareket yapmıyorsa elektromagnetik ışımaya olmaz. Bunun nedeni, elektromagnetik dalganın enerjisinin zamanla değişmemesidir.

Öte yandan, elektrik alan bileşeni, konum ve zamanın bir fonksiyonu olarak,

$$\varepsilon(x, t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t - kx + \phi) \quad (2.2)$$

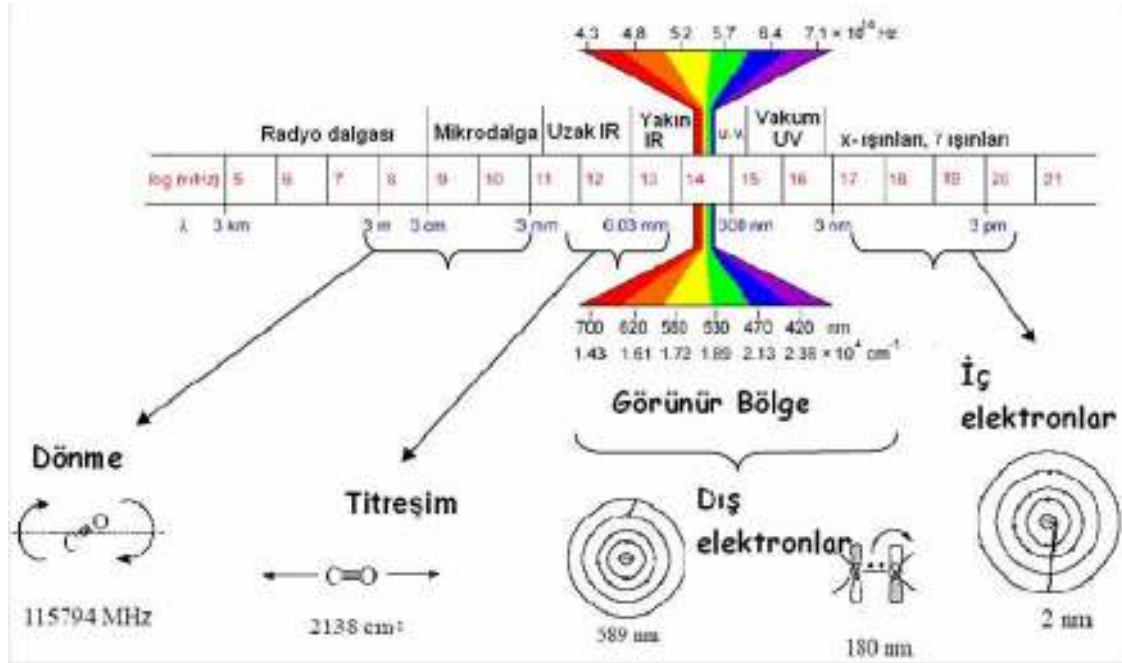
biçiminde ifade edilir. Burada ω , açısal frekans, k dalga sayısı ve ϕ faz sabitidir.

Elektromagnetik ışımının dalga ve parçacık olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga özelliği parametreleri dalga boyu (λ), periyot (T), frekans (ν) ve dalga sayısı (k) ile ifade edilir. Parçacık özelliği parametreleri ise kütle (m), çizgisel momentum (\vec{p}) ve açısal momentum (\vec{L}) ve hızdır (\vec{v}) (Skoog ve diğ., 1998).

Elektromagnetik ışımının frekans, dalga boyu, hız ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası olarak incelenebilir. Ancak ışımaya enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olaylarda, ışımaya, foton adı verilen parçacık demeti olarak düşünülür ve enerji,

$$E = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu} \quad (2.3)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, dalga sayısı ($1/\lambda = \bar{\nu}$) kullanılır. Elektromagnetik ışıma enerjisine (frekansına ya da dalga boyuna) bağılı olarak madde ile farklı biçimde etkileşir ve elektromagnetik ışıma spektrumunu aşağıdaki bölgelere ayrılabilir.



Şekil 2.2: Elektromagnetik spektrum (Skoog ve diğ. 1998)

Radyo dalgaları bölgesi 1 cm-10 m dalgalılarına ve 3×10^6 - 3×10^{10} Hz bölgesinde değışen frekans aralığına sahiptirler. Çekirdek ya da elektronun spininin işaret değıştirmesinden kaynaklanan enerji değışimlerinin spektrumu bu bölgede yer alır (Banwell ve diğ., 1996).

Mikrodalga bölgesi: 1cm-100 μ m dalga boylarına ve 3×10^{10} - 3×10^{12} Hz bölgesinde değışen frekans aralığına sahiptirler. Dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin incelendiği spektrum bölgesidir. Bu dalgalar, atom ve molekül yapılarının ayrıntılı olarak incelenmesinde kullanılırlar (Banwell ve diğ., 1996).

Kırmızıaltı bölgesi: 100-1 μ m dalga boylarına ve 3×10^{12} - 3×10^{14} Hz bölgesinde değışen frekans aralığına sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır: 100 μ m- 3×10^{-5} m dalga boyuna sahip bölge birinci bölge; uzak kırmızıaltı bölgesi, 3×10^{-5} - 3×10^6 m dalga boyuna sahip bölge ikinci bölge orta kırmızıaltı bölgesi ve 3×10^{-6} - $7,8 \times 10^{-7}$ m üçüncü bölgeye ise yakın kırmızıaltı bölgesi denir. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin incelendiği spektrum bölgesidir (Banwell ve diğ., 1996).

Görünür ve Morötesi (UV) bölgesi: Elektromagnetik dalgaların en bilinen türüdür. İnsan gözünün görebildiği spektrum bölgesi olarak tanımlanabilir. Bu dalgalar, 1 μm -10 nm dalgaboylarına ve 3×10^{14} Hz' den 3×10^{16} Hz bölgesinde değişen frekans aralığına sahiptirler. Görünür ışığın çeşitli dalga boyları, ($\lambda \approx 4 \times 10^{-7}$ m) mordan kırmızıya kadar ($\lambda \approx 7 \times 10^{-7}$ m) değişen renklerle sınıflandırılır. Gözün duyarlılığı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Duyarlılık, $5,6 \times 10^{-7}$ m (sarı – yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır (Banwell ve diğ., 1996).

X Işınları bölgesi: 10 nm-100 pm dalga boylarına ve 3×10^{16} Hz- 3×10^{18} Hz bölgesinde değişen frekans aralığına sahiptir. Elektromagnetik spektrumun bu bölgesi, 1895'de W. Roentgen tarafından bulunmuştur. Bir atom veya molekülün iç elektronları ile ilgili enerji değişimleri bu bölgede incelenir (Banwell ve diğ., 1996).

Elektromagnetik spektrum bölgeleri Tablo 2. 1'de gösterilmiştir.

Tablo 2. 1: Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Banwell ve diğ., 1996)

Bölge	Dalga boyu	Frekans(Hz)	Spektroskopi türü
Radyodalgaları	1 cm-10 m	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$	NMR ve ESR
Mikrodalga	1 cm-100 μm	$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$	moleküler dönme
Kırmızıaltı	100 μm - 1 μm	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-morötesi	1 μm - 10 nm	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	Elektronik geçişler (dış)
X-ışınları	10 nm-100 pm	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	Elektronik geçişler (iç)
Gama ışınları	100pm-1 pm	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$	Nükleer geçişler

2.1.2 Harmonik Titreşici

2.1.2.1 Harmonik Titreşicinin Klasik Kuramı

Harmonik titreşiciye çevremizden bir çok örnek gösterilebilir. Yay-kütle sistemi klasik bir örnek oluşturur. Harmonik titreşicilerde yer değiştirmeye bağlı olarak geri çağırıcı kuvvet, m kütle olmak üzere,

$$F = -m\omega^2 x \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Titreşici sistemin hareket denklemi ise,

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ titreşim açısal frekansdır ve k, yay sabitidir.

Denklem (2.5)'in çözümü, yani, yerdeğiştirmesi,

$$x(t) = Ae^{\pm i\omega t} \quad (2.6)$$

dir. Geri çağırıcı kuvvet korunumlu kuvvet olduğundan, U potansiyel enerjisi ile,

$$F = -dU/dx \quad (2.7)$$

bağıntısını kullanılarak ve Denklem (2.4)'ten yararlanılarak, potansiyel enerji ifadesi

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Burada x'in alabileceği en büyük değer A olabileceğinden sistemin toplam enerjisi, kinetik ve potansiyel enerji toplamı olup,

$$E = \frac{1}{2}k|A|^2 \quad (2.9)$$

olarak elde edilir (Köksal, 1989).

2.1.2.2 Harmonik Titreşicinin Kuantum Kuramı

En basit molekül olarak iki atomlu bir molekül ele alındığında, m_1 ve m_2 kütleleri için indirgenmiş kütle için bir yaya bağlı basit harmonik hareketi sonucunda, kuantum mekaniğindeki hareket denklemi, Schrödinger dalga denklemi ile ifade edilir. Buna göre, sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = -\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.10)$$

biçimindedir ve bu denklemin çözümünden, titreşim enerjisi,

$$E_t = (t + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad t = 0,1,2,3,\dots \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Burada t titreşim kuantum sayısıdır ve titreşim açısal frekansı,

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.12)$$

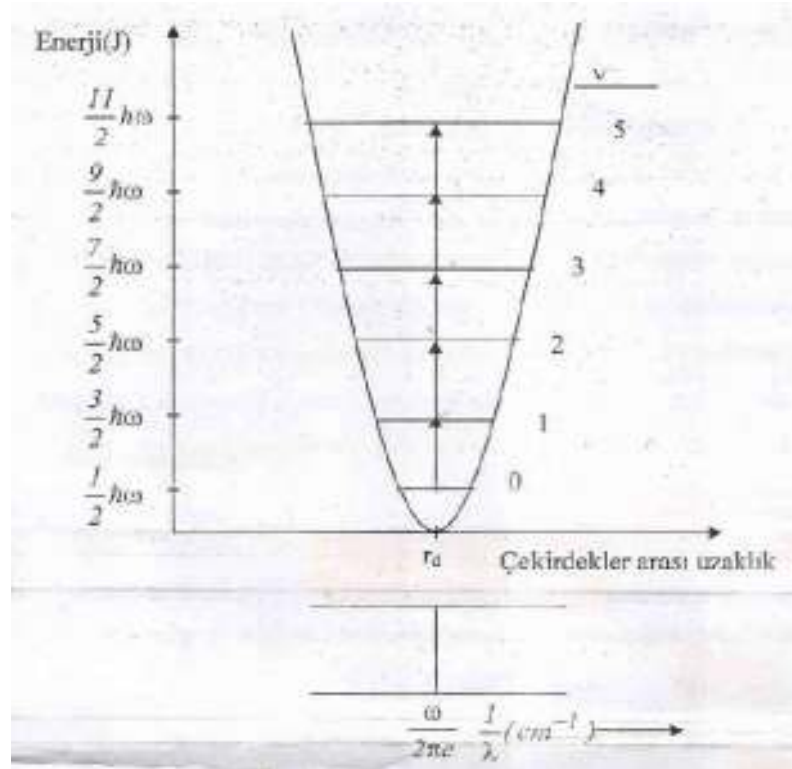
dür. $t=0$ titreşim kuantum sayısı için enerji ifadesi, $E_0 = 1/2 \hbar\omega$ olur ve sıfır nokta enerjisi denir. Sıfırdan farklı sıfır nokta enerjisinin varlığı, kuantum fiziğinin klasik

fizikten olan temel farklarından biridir ve Heisenberg ilkelerine dayandırılabilir (Gençten, 2005).

Basit harmonik titreşicide titreşim enerji düzeyleri arasındaki izinli geçişler için seçim kuralı, $\Delta t = \pm 1$ dir. Titreşim nedeniyle molekülün dipol momenti değişiyorsa, titreşim elektromagnetik radyasyonla etkileşir ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki değişimler gözlenebilir. Sonuç olarak, dipol momente sahip farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim spektrumları, dalga sayısı

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{n+1} - E_n}{hc} = \frac{\omega}{2\pi c} (cm^{-1}) \quad (2.13)$$

olan spektrumu verir.

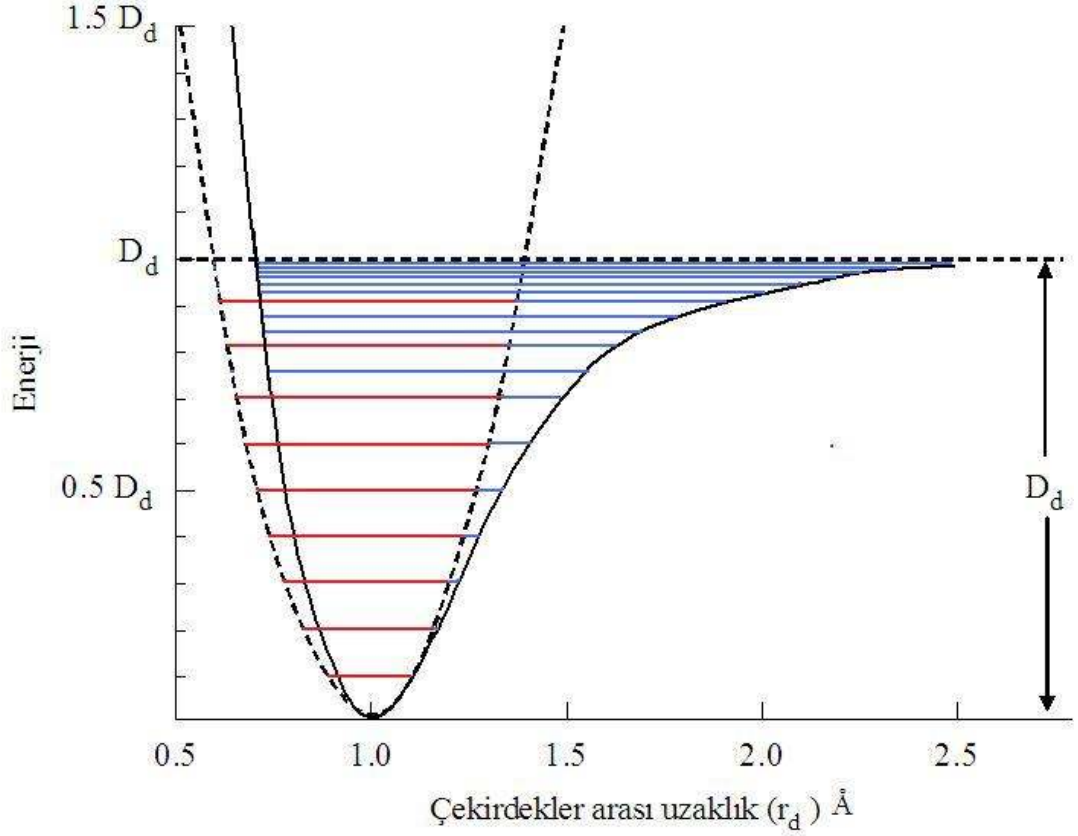


Şekil 2.3: Basit harmonik titreşim hareketi yapan iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri (üstte) ve bunlar arasındaki izinli geçişlerden ortaya çıkan spektrum çizgisi (altta) (Gençten, 2005).

Şekil 2.3'te basit harmonik titreşim yapan iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri ve bunlar arasındaki izinli geçişlerden ortaya çıkan tek spektrum çizgisi gösterilmiştir. Komşu enerji düzeyleri arasındaki farklar birbirine eşit olduğunda izinli geçişlerin dalga sayıları da birbirine eşit olmalıdır (Gençten, 2005).

2.1.3 Harmonik Olmayan Titreşici

Doğada, gerçekte var olan moleküller basit harmonik harekete sahip değildirler. Bu nedenle, potansiyel enerjilerinin çekirdekler arasındaki mesafeye göre değişimi, tam olarak parabolik olmaz. Yalnızca titreşim kuantum sayısı küçük olan enerji düzeyleri eşit aralıklı dağılıma sahipken, t sayısı arttıkça enerji düzey aralıkları sıklaşır (Şekil 2.4 ve 2.5) (Gençten,2005).



Şekil.2.4: İki atomlu bir molekülün potansiyeli için Morse potansiyel enerji eğrisi (düz ve mavi çizgi) ve basit harmonik titreşici için parabolik eğri (kesikli ve kırmızı çizgi).

P.M Morse tarafından ifade edilen ve gerçek potansiyel enerji eğrisine en uygun olan ifade,

$$V_d = D_d \{1 - \exp[\beta(r - r_d)]\}^2 \quad (2.14)$$

ile verilir (Gençten, 2005). Bu ifadeye Morse potansiyeli denir. Burada

$\beta = \left(\frac{\mu}{2D}\right)^{1/2} \frac{1}{\lambda}$ (cm^{-1}) dir (Şekil 2.5). Schrödinger denkleminde potansiyel ifadesi

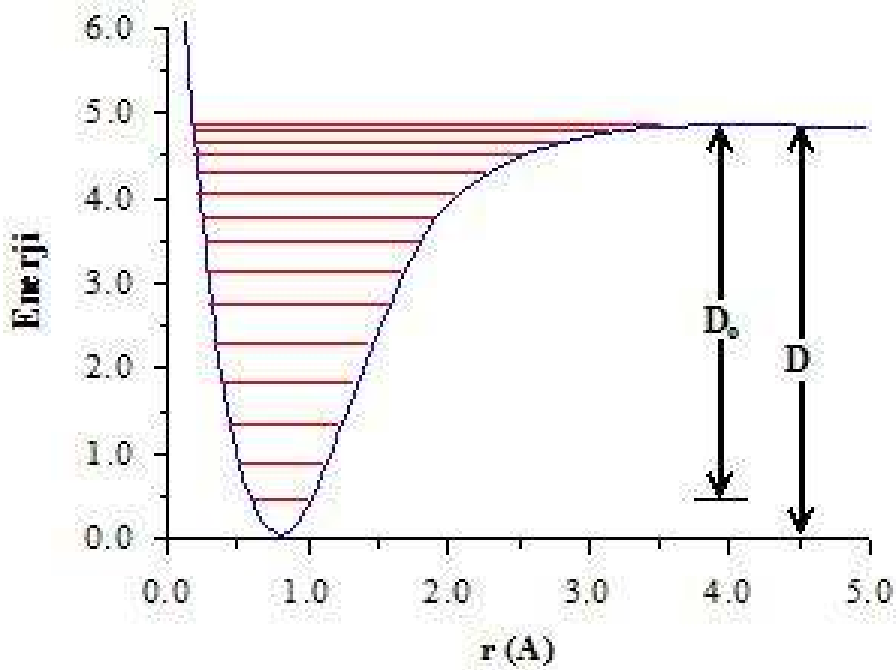
yerine, Morse Potansiyel ifadesi yazılarak izinli titreşim enerji düzeyleri,

$$E_t = \left(t + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega\chi_e + \dots \quad t=0,1,2,3\dots \quad (2.15)$$

şeklinde bulunur. Burada χ_e , anharmoniklik sabitidir. Harmonik olmayan titreşici için seçim kuralı,

$$\Delta t = \pm 1, \pm 2, \pm 3\dots \quad (2.16)$$

gibi değerini alır.



Şekil.2.5: Harmonik olmayan titreşici için enerji düzeyleri

Şekil 2.5 'teki D_0 enerjisine spektroskopik, D 'ye de kimyasal ayrışma enerjisi denir.

Denklem (2.15) ile verilen ifadeyi elde etmek için Morse potansiyelini, yani, $D\{1 - \exp[\beta(r_d - r)]\}^2$ 'yi Schrödinger denkleminde yerleştirelim. Bunun için, $r_d - r = x$ değişken değiştirmesini yapalım.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + D[1 - e^{-\beta x}]^2 \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.17)$$

ya da,

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2mD}{\hbar^2} (1 - e^{-\beta x})^2 \right] \Psi(x) = 0 \quad (2.18)$$

olur. Denklem (2.18) 'in sol tarafındaki parantez içindeki ikinci ifadedeki üstel terimi, küçük x değerleri için seriye açarak,

$$V(x) = \frac{2D\beta^2 x^2}{2} - \frac{6D\beta^3 x^3}{3!} + \frac{14D\beta^4 x^4}{4!} \dots \quad (2.19)$$

elde ederiz. Denklem 2.19'daki ilk terim pertürbe olmamış ve diğer terimler ise, pertürbe terimleri göstermektedir. Yani,

$$D\beta^2 x^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (2.20)$$

$$\omega = \beta \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \quad (2.21)$$

olur. Buna göre, pertürbasyon kuramı kullanarak

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.22)$$

Burada,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\beta}{2} \sqrt{\frac{2D}{m}} x^2 \quad (2.23)$$

$$H_1 = -\frac{6D\beta^3 x^3}{3!} + \frac{14D\beta^4 x^4}{4!} \quad (2.24)$$

Hamiltoniyenlerini yazabiliriz. Burada H_1 pertürbe edici hamiltoniyenden yararlanarak, E_1 enerji düzeyi,

$$E_1 = \langle n | H_1 | n \rangle \quad (2.25)$$

olur. Yani,

$$E_1 = \left\langle n \left| -\frac{6D\beta^3 x^3}{3!} \right| n \right\rangle + \left\langle n \left| \frac{14D\beta^4 x^4}{4!} \right| n \right\rangle \quad (2.26)$$

dir. Hamiltoniyene karşılık gelen, yani, pertürbe olmuş özfonksiyonlar

$$\Psi_n^{(0)}(\alpha x) = A_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x) \quad (2.27)$$

olduğundan,

$$\left\langle n \left| -\frac{6D\beta^3 x^3}{3!} \right| n \right\rangle = -\frac{6D\beta^3}{3!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^{(0)*} x^3 \Psi_n^{(0)} dx \quad (2.28)$$

ve

$$\left\langle n \left| \frac{14D\beta^4 x^4}{4!} \right| n \right\rangle = \frac{14D\beta^4}{4!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^{(0)*} x^4 \Psi_n^{(0)} dx \quad (2.29)$$

elde edilir. Denklem (2.28)' deki integral , sıfır değer verirken Denklem 2.29' dan,

$$\frac{14D\beta^4}{4!} \int_{-\infty}^{+\infty} A_n^* e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x) x^4 A_n e^{-\alpha^2 x^2 / 2} H_n(\alpha x) dx \quad (2.30)$$

elde edilir. Burada;

$$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad \text{ve} \quad A_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \quad (2.31)$$

biçimindedir ve $\rho = \alpha x$ değişken değiştirmesini yaparak,

$$\frac{14D\beta^4}{4!} |A_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} x^4 H_n(\alpha x) H_n(\alpha x) dx \quad (2.32)$$

elde edilir. A_n 'in açık ifadesi yerleştirilerek ve $\rho = \alpha x$ değişken değiştirmesi yapılarak,

$$\frac{14D\beta^4}{4!} \cdot \frac{1}{\alpha^4} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} \rho^4 H_n(\rho) H_n(\rho) d\rho \quad (2.33)$$

elde edilir. Hermite polinomları için diklik bağıntısında $\delta_{nn} = 1$ kullanılarak,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\rho e^{-\rho^2} H_n(\rho) H_n(\rho) = \sqrt{\pi} 2^n n! \quad (2.34)$$

elde edilir. Benzer biçimde, Hermite polinomları için tekrarlama bağıntısı, yani,

$$\rho^4 H_n^2(\rho) = [\rho^2 H_n(\rho)]^2 = n^2(n-1)H_{n-2}^2 + \frac{(2n+1)^2}{4} H_n^2 + \frac{1}{16} H_{n+2}^2 + \dots \quad (2.35)$$

$$E_n^{(1)} = \frac{7}{12} \frac{\beta^4 D}{\alpha^4} \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.36)$$

olarak elde edilir. Denklem (2.18) ve (2.21) ve (2.31)'ten yararlanılarak Denklem (2.36) yerine konulduğunda,

$$E_n^{(1)} = -\hbar\omega\chi_e\left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.37)$$

$t = 0, 1, 2, 3$ elde edilir.

Sonuç olarak,

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \quad (2.38)$$

ifadesinden, harmonik olmayan salınıcı için titreşim enerji ifadesi,

$$E_n = \left(t + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \chi_e\omega\left(t + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (2.39)$$

olarak elde edilir.

2.1.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimlerini, titreşim kipleri ve titreşim türleri başlığı altında inceleyebiliriz.

2.1.4.1 Titreşim Kipleri

İki atomlu moleküller sadece bir tane titreşim kipine sahiptir. Bu kip, molekül titreşirken atomların birbirlerine yaklaşma ve uzaklaşmasıyla oluşan esneme kipidir. N atomlu moleküllerde ise bağların esnemesinden oluşan esneme kiplerine ilave olarak, bağ açılarının eğilmesinden oluşan eğilme kipleri vardır. Çok atomlu bir molekülde her bir atomun dik koordinatlarında x, y ve z gibi üç koordinatı vardır. Böylece N atomlu bir molekülde molekülün koordinat değerlerinin sayısı $3N$ tanedir. Her bir atom üç boyutta birbirinden bağımsız olarak hareket edebileceği için molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Bu serbestlik derecelerinden üçü molekülün üç dik eksen boyunca öteleme hareketine karşılık gelir. Diğer üç tanesi ise bu dik eksen etrafında dönmeye karşılık gelir. Bu nedenle, geriye kalan titreşim kiplerinin sayısı, $3N-6$ 'dır. Lineer moleküllerde ise, $3N-5$ ' dir. Çünkü, lineer bir molekülün dönebileceği iki eksen vardır. Moleküllerde titreşim hareketleri, esneme ve eğilme adı altında iki ana grupta toplanır. Esneme hareketi, simetrik ve asimetric olmak üzere ikiye ayrılır. Eğilme hareketi ise, iki bağ arasındaki açı değiştiğinden dört değişik şekilde ortaya çıkar. Bunların ikisi uzayda eğilmeler, diğer ikisi ise, düzlemde eğilmelerdir. Dolayısıyla lineer bir molekül, lineer olmayan molekülde bir fazla iç titreşime sahiptir. Bu titreşim sayılarından $N-1$ tanesi gerilme titreşimlerinin

sayısı, $2N-5$ tanesi de açı bükülme titreşimleridir. Lineer olmayan moleküller için de açı bükülme titreşimlerinin sayısı $2N-4$ 'tür (Wilson, 1955).

2.1.4.2 Titreşim Türleri

Titreşim türleri genel olarak gerilme titreşimleri, açı bükülme titreşimleri, düzlem dışı açı bükülme titreşimleri ve burulma türü titreşimler olmak üzere gruplandırılır.

A) Gerilme Titreşimleri

Gerilme titreşimlerine esneme titreşimleri de denir. “v” simgesi ile gösterilir. Gerilme titreşimleri, bağ eksenini boyunca, ritmik hareketlerle, atomlar arası mesafenin artıp azalmasıdır. Bağ açısı değişmez. Simetrik gerilme ve asimetric gerilme olmak üzere ikiye ayrılır.

i) Simetrik Gerilme Titreşimleri

Molekülün atomlar arası bağlarının tümünün aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir. “ v_s ” simgesi ile gösterilir (Şekil 2.6:a).

ii) Asimetrik Gerilme Titreşimleri

Molekülün bağlarının birinin uzarken diğerinin kısılması hareketidir. “ v_a ” simgesi ile gösterilir (Şekil 2.6:b).



Şekil 2.6: a) Simetrik gerilme b) Asimetrik gerilme

B) Açı Bükülme Titreşimleri

Bükülme titreşimlerine eğilme titreşimleri de denir. Bükülme titreşimi, moleküldeki genel bir atoma göre bağlar arasındaki bağ açısının değişimi ya da bir grup atoma göre hareketsiz kalan diğer grubun hareketidir. Bunu kısaca tanımlamak gerekirse, molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden arasındaki açının değişmesidir. “ δ ” ile gösterilir (Şekil 2.7:a). Açı bükülme titreşimlerinin türleri aşağıda açıklanmıştır.

i) Makaslama

Molekülün bulunduğu düzlem içinde, bağlar arasındaki açının simetrik olarak büyüyüp küçülme hareketidir. “ δ_s ” ile gösterilir (Şekil 2.7:b).

ii) Sallanma

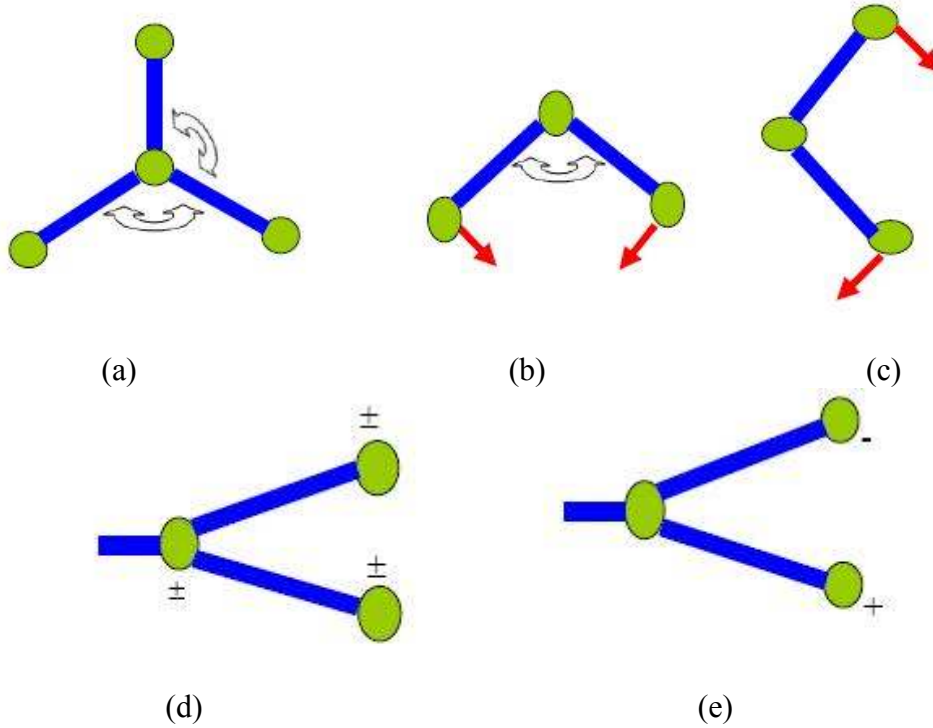
Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasında veya bir grubun birlikte öne ya da arkaya sallanma hareketidir. “ δ_r ” ile gösterilir (Şekil 2.7:c).

iii) Dalgalanma

Bağ uzunlukları ve aralarındaki açı değişmeden, molekülün düzlem dışına hareket etmesiyle oluşur. “w” ile gösterilir (Şekil 2.7:d).

iv) Kıvrılma

Molekülde bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, diğer bağların düzlemin dışına ve birbirlerine göre ters yönde hareketidir. “t” ile gösterilir (Şekil 2.7:e).



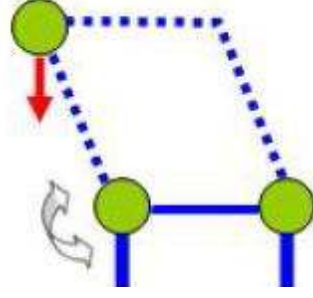
Şekil 2.7: a) Açı bükülmesi b) Makaslanma c) Sallanma d) Dalgalanma e) Kıvrılma(Alpert ve diğ., 1964)

C) Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

Molekülde bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. “ π ” ile gösterilir.

D) Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşim hareketidir. “ τ ” ile gösterilir. Yukarıda sayılan titreşim türleri, molekülün dipol momentinde ritmik bir değişiklik yapması sonucunda, IR da gözlenebilir. Şekil 2.8’de burulma titreşim türü görülmektedir + ve - işaretleri sayfa düzlemine dik düzlemleri temsil etmek üzere eklenmiştir.



Şekil 2.8: Burulma (Alpert ve diğ., 1964)

2.1.5 Kırmızıaltı Spektroskopisi

Kırmızıaltı ışının dalga boyları, 780 nm’ den 10⁶ nm’ye değişir. Kırmızıaltı bölgesi üç kısma ayrılır.

a) Yakın kırmızıaltı (780 - 2500 nm)

b) Orta kırmızıaltı (2500 - 5.10⁴ nm)

c) Uzak kırmızıaltı (5.10⁴ - 10⁶ nm)

Uzak kırmızıaltı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri, orta kırmızıaltı bölgede moleküllerin titreşimleri, yakın kırmızıaltı bölgede ise moleküllerin üst ton geçişleri gözlenir. Moleküllerin titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol moment varsa, kırmızıaltı spektroskopisinde bir titreşim frekansı gözlenir. Molekülün titreşimi sırasında elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni değişen dipol momentle etkileşir ve böylece enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. Kuantum mekaniksel olarak geçişin izinli olmasının sebebi elektriksel dipol geçiş integralinin sıfırdan farklı olmasıdır. Bu nedenle, ışımali geçiş olması için,

$$\langle \mu_{nm} \rangle = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.40)$$

olmalıdır. Burada μ elektriksel dipol moment, Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt titreşim frekansına karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır. Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır ve bu yüzden $\mu_{nm} = 0$ ise geçiş yasaklıdır. Titreşen bir molekülün iki atoma sahip olduğu düşünülürse ve molekülün dipol momentini denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\mu(\vec{r}) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{d\vec{r}}\right)_{r=0} \vec{q} + \left(\frac{d^2\mu}{d\vec{r}^2}\right)_{r=0} q^2 + \dots \quad (2.41)$$

olur. Burada \vec{q} ($\vec{q} = \vec{r} - \vec{r}_0$) denge konumundan uzaklaşma miktarı, μ_0 ise molekülün başlangıçta sahip olduğu elektrik dipol momentidir (Bölükbaşı, 2003).

Harmonik bir titreşici için Denklem 2.41'deki ilk iki terim, Denklem 2.40'da yerine konulduğunda,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_0 \Psi_m d\tau + \int \Psi_n^* \left(\left(\frac{d\mu}{d\vec{r}} \right)_{r=0} \vec{q} \right) \Psi_m d\tau \quad (2.42)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.42' deki birinci ifade diklik nedeniyle sıfırdır.

$$\mu_{nm} = \left(\frac{d\mu}{d\vec{r}} \right)_{r=0} \int \Psi_n^* \vec{q} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.43)$$

Denklem 2.43' de görüldüğü gibi, molekülün titreşimi süresince değişen bir dipol moment yoksa geçiş olmaz. Bu nedenle kırmızıaltı bölgede gözlenmez. Eşit iki atomlu molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipolü olmadığından bu tip molekülün titreşimi kırmızı-altı bölgede gözlenmez (Bölükbaşı, 2003).

2.1.5.1 Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının tanımlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Moleküllerin bütün atomlarının aynı frekans ve fazda titreşimleri temel titreşim olarak bilinir (Us, 2006).

Molekül içindeki atom veya atom grupları aynı molekül içersinde bulunan diğer atomlara göre daha ağır ya da daha hafif olabilir. Bu gibi durumlarda büyük kütleli grubun titreşimi küçük grubun titreşiminden azda olsa bağımsız düşünülebilir. Çünkü grupların titreşim genlikleri ya da frekansları birbirinden oldukça farklıdır (Us, 2006).

Bir molekülün normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimi olarak iki ana gruba ayrılabilir. Çok farklı frekanslarda, $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, bantların gözlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denir (Us, 2006).

Tablo 2.2' de ise bazı grup frekanslarının gösterimi ve titreşim dalga sayısı aralığı verilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı grup frekansları (Us, 2006)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm^{-1})
-O-H gerilme	N (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	N (NH)	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	N (CH ₃)	2962-2872
-CH ₂ gerilme	N (CH ₂)	2926-2853
-C≡C gerilme	ν (CC)	2260-2100
-C≡N gerilme	ν (CN)	2200-2000
-NH ₂ bükülme	Δ (NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	Δ (CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	Δ (CH ₃)	1450-1375
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	800-650

Grup frekanslarını etkileyen faktörleri ise iki kısma ayırabiliriz.

a) Molekül içi etkiler

b) Molekül dışı etkiler

a) Molekül içi etkiler; Bu etkiler, titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi, elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır (Us, 2006).

i) Titreşim çiftlenimi: Bir atoma bağlı iki titreşim arasında ya da bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında görülür (Us, 2006).

ii) Komşu bağ etkisi: Bir bağa komşu olan başka bir bağın kuvvet sabitinin küçülmesidir ki buna komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesine neden olur ve bu nedenle titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir (Us, 2006).

iii) Elektron etkisi: Bu etki, rezonans etki ve bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren indüktif etki olmak üzere iki kısma ayrılır (Us, 2006).

*İndüktif etkisi: Pozitif ve negatif etkiden oluşur. Pozitif etki bağın elektron yoğunluğunu artırır. Negatif etki ise bağın elektron yoğunluğunu azaltır. Kısaca diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba etkisi olarak tanımlanabilir (Us, 2006).

**Rezonans etkisi: Elektronların yerlerinin birbirine göre farklılık gösterdiği durumlar olarak tanımlanır (Us, 2006).

b)Molekül dışı etkiler: Madde gaz halinde iken, bir molekülün yanında başka bir molekül bulunmaz. Dolayısıyla bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Madde sıvı halde iken, molekülün yanında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme (çift kutupsal etkilenme) ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere ikiye ayrılır (Us, 2006).

2.1.6 Raman Spektroskopisi

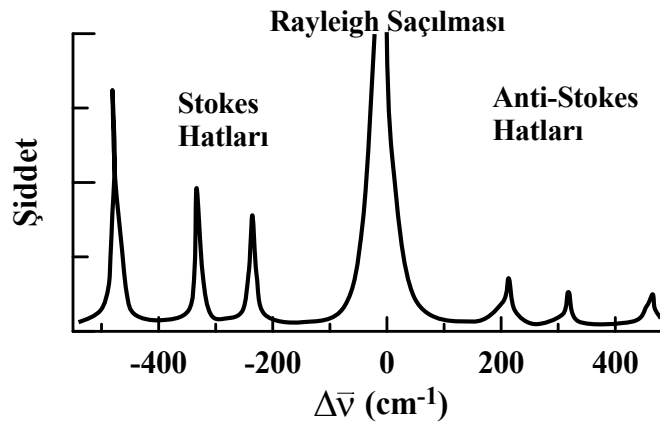
Moleküllerin şiddetli bir tek renkli (monokromatik) ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı ortaya çıkar. Işık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. 1871 yılında ilk defa Rayleigh tarafından gözlenen bu tür esnek saçılma olayına Rayleigh Saçılması denir. Rayleigh saçılmasında, enerji kaybı olmadığı için foton ve molekül arasında çarpışmaların esnek olduğu söylenir (Banwell ve diğ., 1996).

Esnek saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjide saçılır. Hintli fizikçi C.V Raman, 1928'de belirli moleküllerce saçılan ışının küçük bir kısmının görünür alandaki dalga boyunun gelen ışığınkenden farklı olduğunu ve buna ek olarak dalga boyundaki kaymaların saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu. Bu buluşu ile 1931'de Nobel Fizik Ödülünü kazanmıştır. Bu tür elastik saçılma olayı ise, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılma gözlenir Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık ya da azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelemesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu

tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır (Banwell ve diğ., 1996).

Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Bir başka deyişle, gelen ışımının frekansı ile saçılan ışımının frekansı arasında değişme olmadığı durum Rayleigh saçılması, gelen ve saçılan fotonların enerjilerinin ve frekanslarının farklı olduğu durumdaki saçılmalar ise Raman saçılması olarak adlandırılır (Banwell ve diğ., 1996).

$h\nu_0$ enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton, molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjisinin bir kısmını moleküllere aktarır ya da moleküllerden çok azda olsa fotona enerji aktarılır. Bu enerji aktarım olayı sonucu molekül fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeni ile molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, uyarılmadan sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçiyorsa, fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonucunda saçılan ışımalar Stokes hatları olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise, molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner. Dolayısıyla molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına Anti-Stokes hatları denir. Spektrum üzerindeki Stokes ve Anti-Stokes hatları Şekil 2.9’ da verilmiştir (Kahraman, 2007).



Şekil 2.9: Saçılmaların spektrumları

Stokes türü saçılma çizgileri, Rayleigh çizgisine göre daha negatif $\Delta\nu$ değerlerinde,

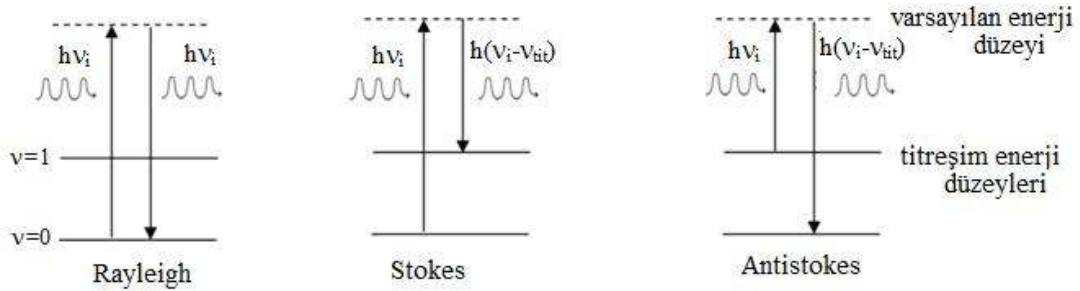
Anti-Stokes türü saçılma çizgileri ise pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde gözlenir (Banwell ve diğ., 1996).

Saçılan ışığın frekansı (ν_s), gelen ışığın frekansından (ν_i) daha küçükse spektrum Stokes bileşeni olarak adlandırılır ve buna Stokes saçılması denir.

$$\nu = \nu_i - \nu_s \text{ (Stokes saçılması)} \quad (2.44)$$

$$\nu = \nu_{AS} - \nu_s \text{ (Anti-Stokes saçılması)} \quad (2.45)$$

Saçılan ışığın frekansı (ν_{AS}), gelen ışığın frekansından (ν_i) daha büyük olduğu durumda ise, spektrum Anti-Stokes bileşeni olarak adlandırılır ve buna Anti-Stokes saçılması denir (Cıkıt, 2008). Şekil 2.10 da Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları verilmiştir.



Şekil.2.10: Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji düzeyleri diyagramı

2.1.6.1 Raman Spektrumları

Titreşimsel Raman spektrumlarının yapısı kolaylıkla tartışılabilir. Her titreşim kipi için aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz.

$$E = \varpi_e \left(t + \frac{1}{2}\right) - \varpi_e \chi_e \left(\omega + \frac{1}{2}\right)^2 \text{ cm}^{-1} \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (2.46)$$

Burada ϖ_e denge titreşim frekansı ve χ_e anharmoniklik sabitidir. Bu ifade, molekülün biçimi ya da titreşimin doğası ne olursa olsun bütünüyle geneldir.

Raman ve Kırmızıaltı spektroskopisi için aynı olan $\Delta t = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ seçim kuralları geçerlidir.

Taban titreşim enerji düzeyinden, bir üst düzeye geçişler, temel titreşim geçişlerini gösterir. Az bir ihtimalle gerçekleşen $\Delta t = \pm 2, \pm 3, \dots$ gibi geçişler ise üstönlükleri temsil

etmektedir. Uyarılmış titreşim düzeylerinde başlayan geçişlere sıcak bantlar denir (Banwell ve diğ., 1996).

Raman saçılmasında sadece temel geçişlerde olur. Çünkü, saçılan ışığa düşük şiddetlidir. Sıcak bant ve üston gibi daha zayıf etkileri tümüyle göz ardı edebiliriz. Bu üstonların aktif olmadığı ve sıcak bantların gözlemlenmediği anlamına gelmez. Raman aktif kiplerini belirlemek için yukarıda seçim kuralları, enerji düzeyi ifadesine uygulanabilir ve geçiş enerjileri aşağıdaki biçimde elde edilebilir (Banwell ve diğ., 1996).

$$t = 0 \rightarrow t=1 : \Delta E_{temel} = \varpi_e (1 - 2 x_e) \text{ cm}^{-1} \quad (2.47)$$

$$t = 0 \rightarrow t=2 : \Delta E_{üstön} = 2 \varpi_e (1 - 3 x_e) \text{ cm}^{-1} \quad (2.48)$$

$$t = 1 \rightarrow t=2 : \Delta E_{sıcak} = \varpi_e (1 - 4 x_e) \text{ cm}^{-1} \quad (2.49)$$

2.1.6.2 Raman Saçılmasının Klasik İncelenmesi

Örnek moleküller üzerine ν frekanslı elektromagnetik dalga gönderildiğinde

$$\vec{\varepsilon} = \varepsilon_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.50)$$

ifadesiyle verilen elektrik alan içerisinde, elektron ve çekirdeklerine etki eden kuvvet nedeniyle deformasyona uğrar. Dolayısıyla bir indüklenmiş dipol moment oluşur.

Oluşan bu indüklenmiş dipol momenti $\vec{\mu}$,

$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha} \vec{\varepsilon} \quad (2.51)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Denklem 2.51 ifadesinde görüldüğü üzere, indüklenmiş dipol moment μ , elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır. Eşitlikteki α katsayısı ise, molekülün kutuplanma yatkınlığını ifade eden ikinci mertebeden bir tensördür (İldız, 2008).

Molekül elektronik olarak izotropik değilse, indüklenmiş dipol momentinin elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Kutuplanma tensörü, molekülün titreşim hareketi sırasında denge konumundan uzaklaştığı her bir küçük yer değiştirme için farklı bir değer alacaktır. Kutuplanma tensörü, küçük yer değiştirmeler için denge noktası civarında Taylor serisine açılarak yazılabilir (İldız, 2008).

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.52)$$

Burada, α_d , denge konumunda molekülün kutuplanma yatkınlığını $q = r - r_d$, iki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarını ifade eder. ν_0 frekansında titreşen bir molekül için zamanın bir fonksiyonu olarak q denge konumundan ayrılma miktarı şu şekilde verilir.

$$q = q_0 \sin 2\pi \nu_0 t \quad (2.53)$$

Harmonik yaklaşımda, Denklem 2.52' de ilk iki terim dışında diğer terimler ihmal edilir. Denklem 2.53 ifadesi Denklem 2.52 ifadesinde yerine konulduğunda, kutuplanma yatkınlığı terimi;

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \sin 2\pi \nu_0 t \quad (2.54)$$

şeklinde elde edilmektedir.

Denklem 2.50 ve 2.54, Denklem 2.51 de yerine konulduğunda, elektrik alan etkisi altında molekülleri indüklenmiş dipol moment ifadesi

$$\mu = \alpha_0 \varepsilon_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \quad (2.55)$$

olarak elde edilir (Ildız, 2008).

Yukarıda verilen ifade de titreşen elektriksel dipolün ν (Rayleigh Saçılması), $\nu - \nu_0$ (Stokes Saçılması) ve $\nu + \nu_0$ (Anti-Stokes) frekanslarında elektromagnetik dalga yayınladığını göstermektedir. Stokes ve Anti-stokes saçılmaları raman saçılmaları olarak bilinir (Ildız, 2008).

Denklem 2.55 ifadesinde molekülün titreşim esnasında değişen bir kutuplanma

yatkınlığının olması durumunda $\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \right]$ Raman saçılması gerçekleşir. α

kutuplanma yatkınlığıdır ve ikinci dereceden bir tensördür. Matris formunda

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

şeklindedir (Ildız, 2008).

2.1.7 Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması

Titreşim spektrumunu oluşturan kırmızıaltı ve Raman sinyalleri birbirlerini tamamlayıcı özelliktedir. Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol kırmızıaltı spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve kırmızıaltı spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analizi kolaylaştırır.

Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması, halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece kırmızıaltı spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir. Ayrıca, kırmızıaltı spektroskopisinde kullanılan CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir.

Öte yandan, kırmızıaltı spektroskopisinde çözücü olarak kullanılmayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde kırmızıaltı yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin kırmızıaltı spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü ise, aynı aletle hem yakın kırmızıaltı hem normal kırmızıaltı, hem de uzak kırmızıaltı bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, kırmızıaltı spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçalarının ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın kırmızıaltı ve uzak kırmızıaltı spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak Rezonans Raman Spektroskopisi (RRS) ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlılık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman spektrumunu elde

etmek için Koharent (tutarlı) Anti Stokes Raman Spektroskopisi (CARS) yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Dönüşümlü Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.

Floresansa neden olan kısa dalgaboylu lazer yerine daha uzun dalgaboylu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlılığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir.

2.2 Seramik

Günümüzde seramik sözcüğü, seramik malzemedan yapılan ürünlerin adı, sanat dalının adı, teknolojinin adı ve bir bilim dalının adı olarak kullanılmaktadır. Teknoloji ve bilim alanında seramiğin tanımı, organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşiklerin, çeşitli yöntemlerle şekil verildikten sonra sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip sağlamlık kazanıncaya kadar pişirilmesidir (Arcasoy, 1988).

Ürün olarak tanımı ise, metal ve alaşımları dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemeleri ve bunların ürünlerinden olan her şeydir (Arcasoy, 1988).

Seramiğin tarihine baktığımızda, Anadolu topraklarında doğan 8000 yıllık bir gelenektir. Geçmiş insanlık tarihi kadar eski olan seramik, tarih boyunca karşımıza çok farklı şekillerde çıkmıştır. Kimi zaman bir tabak, kimi zaman bir çömlek, kimi zaman da kandil olarak karşımıza çıkmıştır. Seramik farklı kültürlerden izler yansıtan, tarihe ışık tutan bir araçtır (Arslantaş, 2007).

Bu çerçevede, M.Ö VI. YY. Attika atölyelerinde gelişen siyah ve kırmızı figürlü seramik sanatı, M.Ö VI. yüzyılın sonları ve M.Ö V.YY. içinde en yoğun dönemini yaşamıştır. M.Ö VI. yüzyılın ikinci yarısında Anadolu'ya hakim olan Persler, Attika atölyelerini ekonomik yönden etkilemiş ve daha sade seramik çalışmaları ile boyasız metal taklidi olan yalın siyah astarlı seramiklerin üretimine hız vermiştir (Şirzad, 2000). Helenistik dönemde, atölyelerin çoğalmasıyla seramik sanatı tekrardan önem kazanmıştır. Helenistik dönemde geleneksel siyah astarlı seramiğe ek olarak kırmızı astarlı çanak ve çömleğin üretimine başlanmıştır (Şirzad, 2000).

M.Ö 30. YY, Roma seramiğinin başlangıç safhası olarak görülmektedir. Ancak Geç Helenistik dönem ile bu tarih arasında kesin bir ayırım yapmak zordur. Bazı teknik

yenilikler dışında Roma Erken İmparatorluk dönemi seramiği Helenistik dönemin devamı niteliğindedir. Roma Erken İmparatorluk dönemi seramiğinin karakterini yansıtan en önemli grup, kalıpla yapılan yalın kırmızı astarlı kaplardır (Şirzad, 2000).

Seramik endüstrisinde kullanılan hammaddeler özlü ve özsüz hammaddeler olmak üzere iki ana grup da incelenir.

Kil mineralleri, oluşturulacak seramik ürüne, özlülük kazandırmasına karşılık plastik olmayan özsüz maddeler seramik çamurunun plastikliğini azaltır.

Bazı özsüz hammaddeler (felspat, pegmatik, kalsit, kemik külü vb.) ise büyük ölçüde pişme sıcaklığının ve katkı oranlarının etkisiyle çamurun içinde eritici etki göstererek çamurun erken sinterleşmesine neden olur (Kibici, 2002).

2.3 Arkeometri

Arkeometri, sözcük olarak arkeoloji ve metrik sözcüklerinden türetilmiştir. Arkeoloji bilim dalı içerisinde, çeşitli fen ve doğa bilim dallarının, ölçüm ve analiz yöntemlerinin uygulanmasına ve kullanılmasına *arkeometri* adı verilir. Günümüzde yapılan arkeolojik çalışmaların uygarlık ve kültür tarihi açısından, elden geldiğince eksiksiz olarak doğru yorumlanabilmeleri için fen ve doğa bilimlerinin çeşitli dallarından birlikte yararlanılan yeni bir bilim dalıdır. Bu bilim dalından, diğer ülkelerde olduğu gibi son yıllarda ülkemizde de yoğun bir biçimde yararlanılmaya başlanmıştır (Başaran, 1998).

Dünyadaki ve ülkemizdeki tarihi eserlerin korunması ve restorasyonu için pozitif bilimlerin uygulanmasının tarihçesini, 1888'de Berlin'de kurulan Königliche Laboratuvarına dayandırabiliriz (Bahçeli, 2010). Ancak 1. Dünya savaşı nedeniyle uzun ömürlü olamamıştır. Daha sonra bu savaş süresince, yalnızca koruma amacıyla yer altı depolarında saklanan eserlerin bozulmaması için çalışmalar yapmak üzere ilk kez bir bilim insanı, 1920 yılında Londra'daki British Museum bünyesine alınmıştır. Bununla birlikte, gerçek anlamda çoklu disiplinli bilimsel yöntemlerin tarihi eserler üzerindeki uygulamaları, 1966 yılında İtalya'nın tarihi sanat eserleriyle ünlü Floransa kentinde meydana gelen sel felaketinden sonra olmuştur. Zira Hıristiyan alemi için çok önemli olan mermer, cam ya da duvarlar üzerinde icra edilen çok renkli fresklerin ve benzeri eserlerin korunması ve aslına benzer olarak onarımı, bilimsel tekniklerin uygulanması için başlıca faktörlerden biri olmuştur. Aynı zamanda ilk

kez akademik kuruluşlar, kültürel mirasların korunması ve onarımı için inceleme ve araştırmalara katılmışlardır (Bahçeli, 2010).

Böylece, pozitif bilimler ve arkeoloji arasında bir ara yüzü temsil eden disiplinler arası bir araştırma alanı olarak arkeometri ortaya çıkmıştır. Arkeometri, bilimsel araştırmaların geniş bir grubuyla ilgili olan disiplinler arası bir disiplin olarak tanımlanabilir ve şematik olarak şöyle gösterilebilir (Bahçeli, 2010).



Şekil 2.11: Arkeometrinin bilimsel araştırmalar arasındaki yeri (Bahçeli, 2010).

2.4 Stratonikeia Antik Kenti ve Tarihçesi

Stratonikeia, Muğla ili Yatağan ilçesi Eskihsar köyü sınırları içinde yer alan bir antik kenttir (Şekil 2.12). Plutarchos'un belirttiği gibi kent ismini, yaygın bir mitolojik öyküye göre genç ve güzel bir kadın ile onun heyecanlı aşkından almıştır (Söğüt, 2009).



Şekil 2.12: Stratonikeia Antik Kent'inin bulunduğu coğrafi yer.

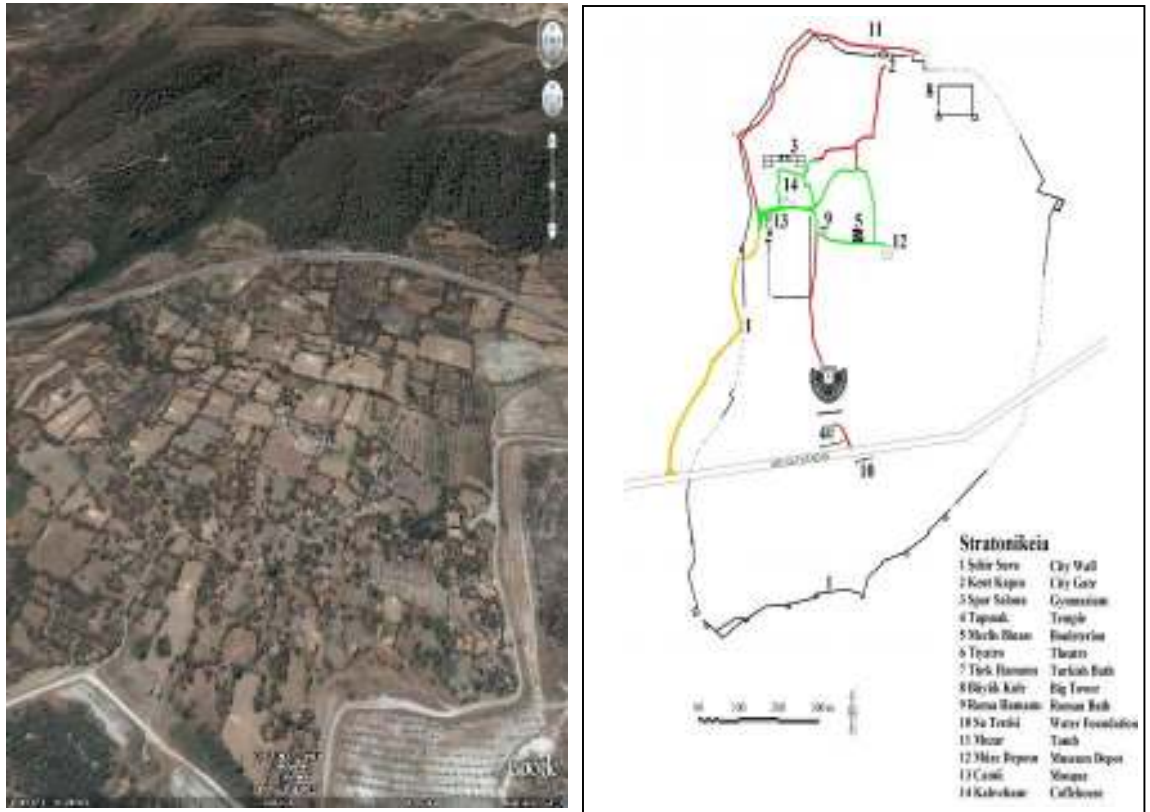
Stratonikeia'nın içinde bulunduğu bölge, Helenistik Dönem boyunca Seleukos, Ptolemaios, Makedonyalılar, Rodos ve Roma arasında el değiştirmiştir. Burası Helenistik Dönem boyunca önemli olaylara ev sahipliği yapmıştır. M.Ö. 188 yılında Rodos hâkimiyetine giren Stratonikeia, M.Ö. 167'den sonra kısa bir dönem Roma idaresine girmiştir (Söğüt, 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmamızda, materyal olarak Stratonikeia Antik Kenti kazılarında elde edilen 4 seramik parçası kullanılmıştır .

Seramik örneklerimiz, 1977 yılında Prof. Dr. Yusuf Boysal başkanlığında yapılmış olan Kuzey Şehir Kapısı'ndaki kazı çalışmalarından elde edilmişlerdir (Şekil 3.1 ve 3.2).



Şekil 3.1: a)Stratonikeia antik kentinin havadan çekilmiş fotoğrafı (Google Earth) b) Stratonikeia antik kentinin kazı planı

Seramik örneklerinin çıkarılmış oldukları Kuzey şehir kapısından kısaca bahsetmekte yarar vardır.

i) Kuzey Şehir Kapısı: Kuzey sur duvarı üzerinde, Lagina'dan gelen kutsal yolun nekropol içinden geçerek kente ulaştığı yerdedir. Dolayısıyla, buranın giriş ve tören kapısı olarak büyük bir önemi bulunmaktadır. Kapı 42,5 m. genişliğinde ve 14,20 m. yüksekliğinde, iki yanda anıtsal girişler ve arasında yarım yuvarlak cephesi heykellerle süslenmiş nympheum vardır. Yapının M.S 139'daki depremden sonra yapıldığı düşünülmektedir (Söğüt, 2009). Şekil 3.2'de Kuzey Şehir Kapısı ve Cadde'nin üstten çekilmiş fotoğrafı verilmiştir.



Şekil.3.2: Kuzey şehir kapısı ve cadde

Seramik parçalarının fotoğrafları ve ölçüm alınan kısımlarının işaretlenmeleri Şekil 3.3 de gösterilmektedir. Şekilde sol tarafta, seramik parçalarının dış kısımları, sağ tarafta ise iç kısımları verilmektedir. Buna göre aynı numunenin farklı boyalı bölgeleri farklı isimlerle adlandırıldı. 1. Örneğin bölgeleri 1a, 1b ve 1c 2. örneğin bölgeleri 2a, 2b ve 2c 3. örneğin bölgeleri 3a, 3b ve 3c ve 4. örneğin bölgeleri 4a ve 4b olarak etiketlendi.



Şekil 3.3: Seramik parçalarının fotoğrafları ve ölçüm alınan dış ve iç bölgelerindeki işaretleme

Spektroskopik analizleri yapılarak pigmentleri, mineralojik ve kimyasal yapıları incelenen dört adet seramiğin hangi döneme ait olduğu ve ne olduğu ile ilgili bilgiler Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1: Seramik parçaları hakkında bilgi

Örnek	Bilgi
1	M.Ö. IV.-I. yüzyılları arasındaki Helenistik dönem ait büyük bir kase parçasıdır.
2	M.Ö IV. ve M.S. I. yüzyılları arasındaki Helenistik ile Erken Roma dönemine ait bir tabak parçasıdır.
3	M.Ö IV. ve M.S. I. yüzyılları arasındaki Helenistik ile Erken Roma dönemine ait bir tabak parçasıdır.
4	M.Ö IV. ve M.S. I. yüzyılları arasındaki Helenistik ile Erken Roma dönemine ait bir tabak parçasıdır.

Ayrıca spektroskopik yöntemlerle analizi yapılan örneklerin iç, dış ve gövde kısmındaki renkler tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2: Örneklerin iç, dış ve gövde kısmındaki renkler

Örnekler	Dış	İç	Gövde
1	Açık kırmızı	Açık kırmızı	Açık kırmızı
2	Açık kırmızı	Koyu gri	Koyu gri
3	Siyah	Siyah	Toprak kırmızısı
4	Siyah	Siyah	Gri

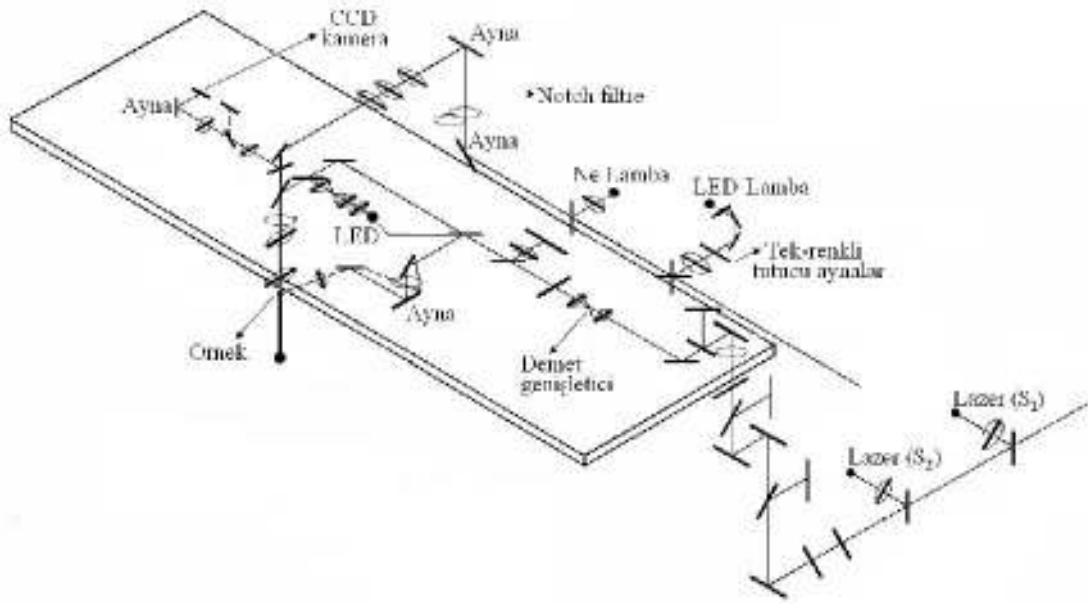
3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Raman spektrometresi

Çalışmamızda spektroskopik analizi yapılan örneklerin, 100-1800 cm^{-1} aralığında mikro-Raman spektrumları, Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü Spektroskopi Laboratuvarında bulunan ve -50°C de soğutmalı CCD dedektörlü bir Jasco NRS-3100 Laser Raman Spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Bu cihazın arkeometri çalışmalarındaki en büyük önemi, örneğe hiç zarar vermemesidir. Kullanılan Raman spektrometresinin fotoğrafı Şekil 3.4’de, diyagramı ise Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil:3.4: Raman spektrometresinin fotoğrafı



Şekil 3.5: Raman spektrometresinin şematik diyagramı

Modern Raman spektroskopide kullanılan cihazlar, üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; lazer kaynağı, örneği aydınlatma sistemi ve uygun bir algılayıcı sistemdir.

Kullanılan ışın kaynakları genellikle lazerlerdir. Çünkü ölçülebilir yeterlilikte bir şiddete sahip Raman saçılımı oluşturmak için yüksek şiddetli ışın kaynağı gereklidir (Schrader, 1995). (Lazer zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (L.A.S.E.R)" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır.)

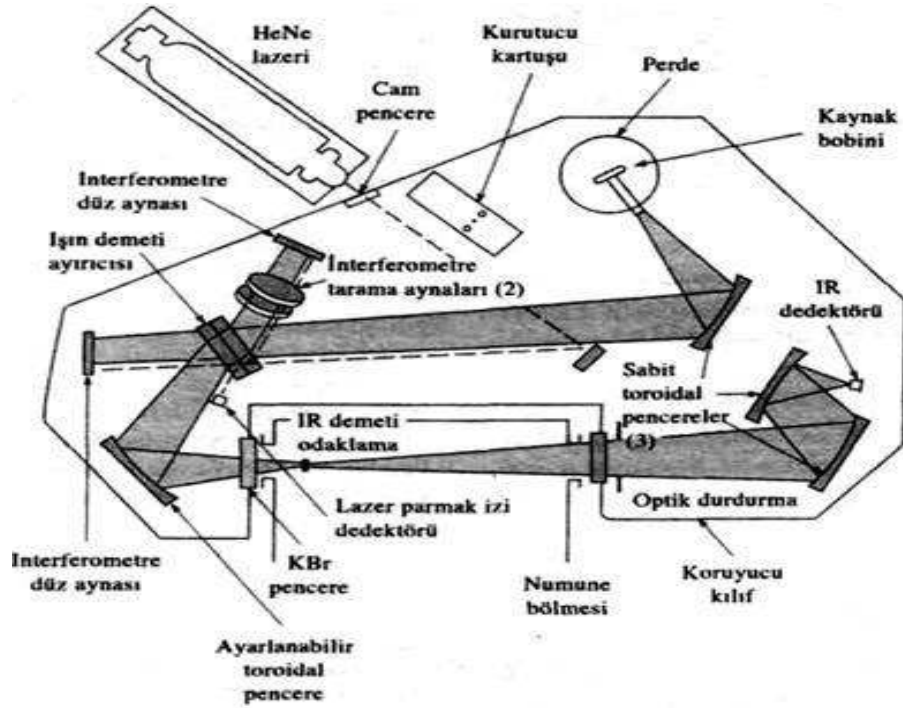
3.2.2 Kırmızıaltı spektrometresi

Çalışmamızda spektroskopik analizi yapılan örneklerin IR spektrumları, Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü Spektroskopi laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Transformed Kırmızıaltı) Spektrometresi

kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmada kullanılan kırmızıaltı spektrometresinin fotoğrafı, Şekil 3.6'da, diyagramı ise Şekil 3.7'de gösterilmiştir



Şekil 3.6: Kırmızıaltı spektrometresinin fotoğrafı



Şekil 3.7: Kırmızıaltı spektrometresinin şematik diyagramı

Bir kırmızıaltı spektrometresi, kaynaklar, fotometrik sistemler, ayıraçlar, algılayıcılar, yükselteçler ve kaydediciler olmak üzere altı bileşenden oluşur. Bu çalışmada kullanılan spektrometredeki kaynak, sıcak-nokta kararlılığı olan uzun ömürlü ve değiştirilebilir bir kırmızıaltı kaynağıdır. Fotometrik sistem olarak; alüminyum yüzey kaplamalı, yansıtma oranı yüksek, eğilme ve makaslama sebebiyle

oluşan dinamik sıralama değişimlerine karşı kendiliğinden dengelemeye sahip geliştirilmiş bir Michelson interferometrisi kullanılmaktadır. Ayrıca çok katlı potasyum bromür özelliği en iyi kullanıma getirilmiştir. Geliştirilmiş sezyum iyodür de kullanılabilir. Algılayıcılar kısmında ise yüksek erişimli döteryum edilmemiş triglisin sülfat ya da FR-DTGS dedektörü yer almaktadır. Bu dedektör sıcaklık kararlılığına sahiptir. Algılayıcıların özelliklerine bağlı olarak sinyal-gürültü oranı yüksek kalacak biçimde kurgulanan yükselteçlerde (amplifikatörler) kırmızıaltı spektrometrenin bir başka önemli parçasını oluştururlar. Günümüzde kaydediciler, bilgisayar donanımı ile birlikte kırmızıaltı spektrometrelerinde mevcuttur. Dolayısıyla FT-IR yazılımlarıyla bilgi toplanması sırasında bazı istenmeyen sinyaller örneğin CO₂ en aza indirgenebilir (Öztürk, 2006).

3.2.3 X-ışını Kırınım Difraktometresi

Çalışmamızda XRD desenleri, Süleyman Demirel üniversitesi Jeotermal Enerji, Yer altısıyu ve Mineral kaynakları Araştırma ve Uygulama laboratuvarında bulunan Pananalytical BV PW 3040/60 Model X'Pert PRO spektrometresi ile ölçülmüştür.

Örneğe gönderilen belirli dalga boyundaki monokromatik x-ışınlarının, örnek atom düzlemlerinden difraksiyonu ile faz karakterizasyonu yapmaya yönelik bir tekniktir. Malzeme karakterizasyon cihazları arasında belki de en önemli cihazlardan biri olan XRD ile malzemede faz tayini yapmanın yanı sıra atom düzlemleri arasındaki mesafeyi etkileyen deformasyon, katı eriyik, kristalinite gibi durumları da karakterize etmek mümkündür. Kullanılan X ışınları kırınımı Spektrometresi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: X Işınları kırınım difraktometresi

3.2.4 SEM cihazı

Bu çalışmada incelenen seramik parçalarının yüzeylerindeki pigmentlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Süleyman Demirel Üniversitesi Plazma Araştırma Laboratuvarında bulunan Tescan Vega- II LSU taramalı elektron mikroskobu ile ölçülmüştür.

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza barit katottan ortaya çıkan elektronlardan oluşur. Taramalı elektron mikroskoplarındaki bu elektronların ivmelendirilmesi için kullanılan hızlandırıcı gerilim değerleri 200-300 eV'den 100 keV'e kadar değişir. Yoğunlaştırıcı elektromagnetik mercekle toplanan elektron demeti ile yüzey tarama işlemi gerçekleşir. Kısacası, bir taramalı elektron mikroskopunda, görüntü oluşumu temel olarak, bu elektron demeti ve incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi sonucuna dayanır. SEM görüntüsü, işaretlenen kısımda yapılan taramada, bulunan elementler, EDX (Energy-Dispersive X-ray) denilen dağılım grafiği olarak verilir.

3.3 Örneklerin Ölçüm Ayrıntıları

Seramik parçalarının spektroskopik analizleri yapılarak pigmentleri, minerolojik ve kimyasal yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Kullanılan ölçme yöntemlerinin ayrıntıları aşağıda verilmiştir. Araştırma Bulguları bölümünde kırmızıaltı ve raman spektrumlarının sonuçlarıyla ilgili tablolarda ve sonraki açıklamalarda şu kısaltmalar kullanılmıştır: çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, o: orta, om: omuz, z: zayıf, çz: çok zayıf.

3.3.1 Örneklerin Raman spektroskopisi ile incelemesi

Örneklerin mikro-Raman spektrumu, 785 nm dalga boylu bir kırmızı diyot lazer ile alındı. Lazerin örnek üzerine odaklanması 100×'lik bir objektif mikroskop kullanarak yapıldı ve saçılan ışık NOTCH (çentik) filtresi vasıtasıyla toplanarak Raman spektrumları kaydedildi. Spektrometrede ayar silikonun fonon modu olan 520 cm^{-1} dalga boyuna getirilerek yapılmıştır. Ölçüm alınırken lazer kaynağı için -50°C CCD (charge coupled device) soğutma sistemi kullanılmıştır. Toplamda 10 ölçüm alınmış ve her ölçüm için süre, 50 s olarak belirlenmiştir. Ölçüm sonucu alınan spektrumlar, 1800-100 cm^{-1} aralığındadır.

3.3.2 Örneklerin IR spektroskopisi ile incelemesi

Önce KBr ü 120°C'de 2 saat boyunca etüvde aktiflendi ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğumasını beklendi. Örneklerimizin belirlenen noktalarından, alınan parçalar 100 mg KBr üzerine (yaklaşık 2 mg) ilave edilerek pelet haline getirildiler. Hazırlanan peletler, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı) Spektrometresinin örnek haznesine konularak oda sıcaklığında, 4 cm⁻¹ geçiş kipinde alındı.

3.3.3 Örneklerin XRD desenlerinin alınması

XRD desenleri, 5° < 2θ < 75° bölgesinde, saniyede 0,5 hızda 0,02 adımlarla çalışan CuKα (1.54060 Å[°], 40 mA, 45 kV) kaynağına sahip bir X'Pert PRO (PW 3040/60 Model) difraktometrede, hiçbir örnek hazırlama işlemi yapılmaksızın alınmıştır.

3.3.4 Örneklerin SEM görüntüleri ve EDX grafiklerinin alınması

Bu çalışmada incelenen seramik parçalarının yüzeylerindeki pigmentlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri, bir VEGA-II LSU Variable Pressure Scanning Electron Microscope cihazı kullanılarak elde edildi. Bu seramik parçalarının SEM görüntüleri ve EDX grafiklerini almak için 10⁻³ tonluk düşük basınç ve 5 tonluk yüksek basınç kullanılmıştır.

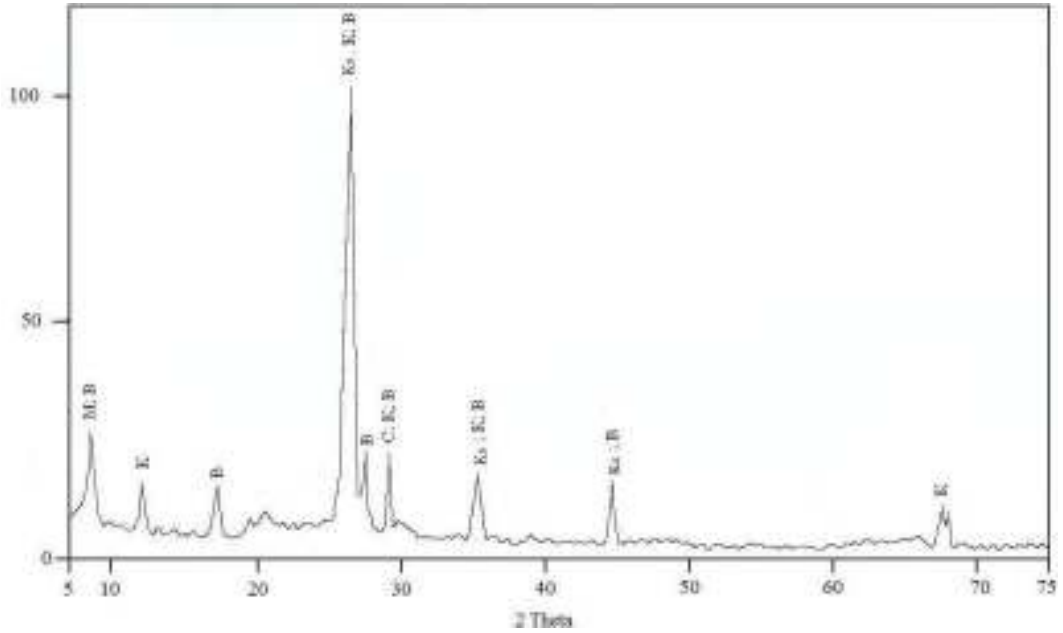
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızda kullanılan tarihi seramik parçalarının, XRD, SEM-EDX, FT-IR ve mikro-Raman ölçümlerinden elde edilen deneysel sonuçlar, aşağıdaki kesimlerde sunulmuştur.

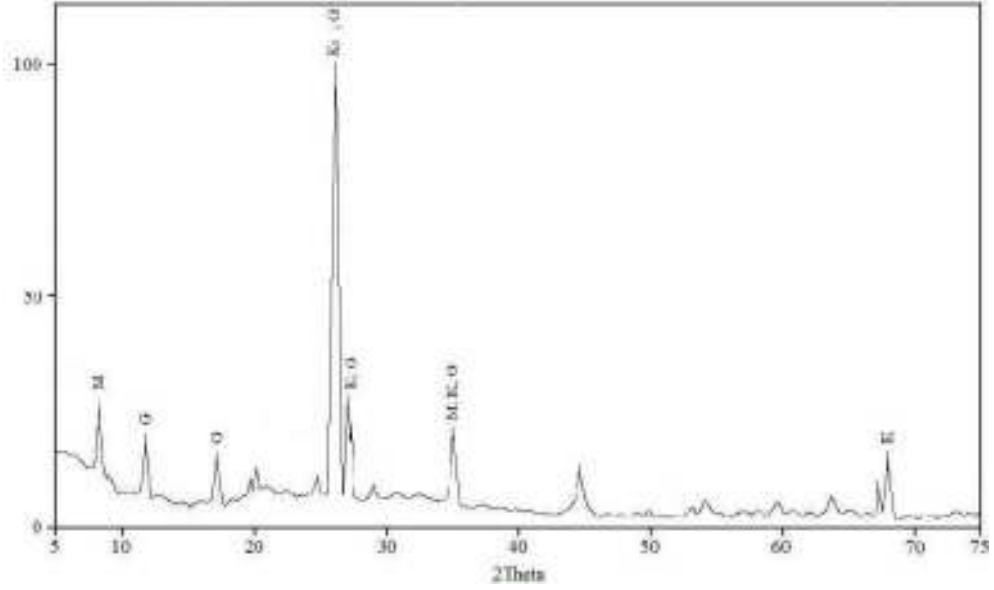
4.1 Örnek 1'in İncelenmesi

4.1.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları

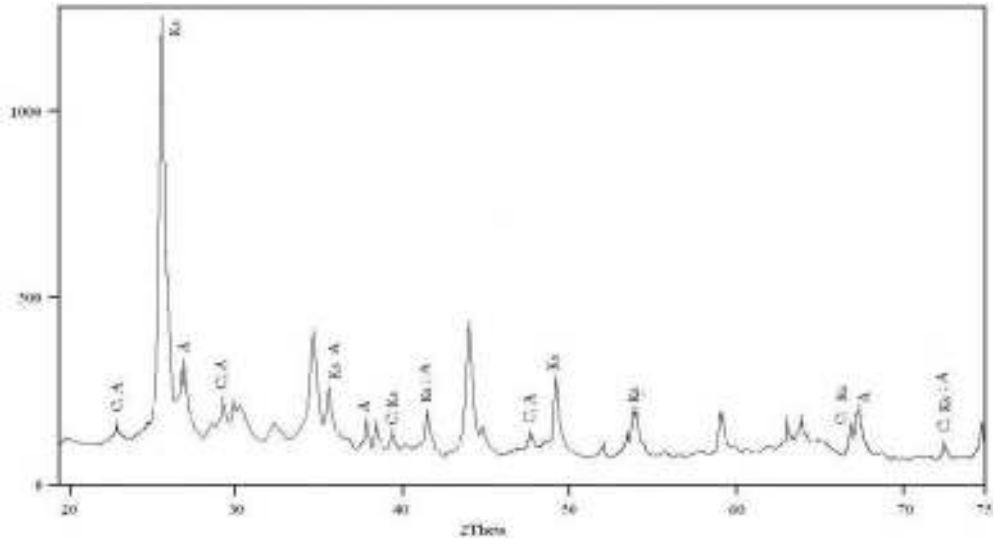
Bölüm 3'te Şekil 3.3'te gösterilen Örnek 1'in dış yüzeyindeki (a) ve (b) bölgeleri ile iç yüzeyindeki (c) bölgesi için elde edilen XRD desenleri, sırasıyla, Şekil 4.1 (a), (b) ve (c)'de verilmektedir. Bu XRD desenlerinden elde edilen mineral fazları, Örnek 1(a) için kuvars[α -SiO₂], biyotit [K(Mg,Fe)₃AlSi₃O₁₀(F,OH)₂], kaolinit ya da kaolin [Al₂SiO₂O₅(OH)₅] ve montmorillonit [Mg₃(Si,Al)₄(OH)₂.4.5H₂O(Mg)_{0,35}] olmaktadır. Benzer olarak Örnek 1(b) için mineral fazları, kuvars, montmorillonit, kaolinit ve alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) iken, Örnek 1(c) için kuvars, kalsit[CaCO₃] ve albit [NaAlSi₃O₈] olmaktadır.



Şekil 4.1(a): Örnek 1(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyotit, K:Kaolinit M:Montmorillonit)

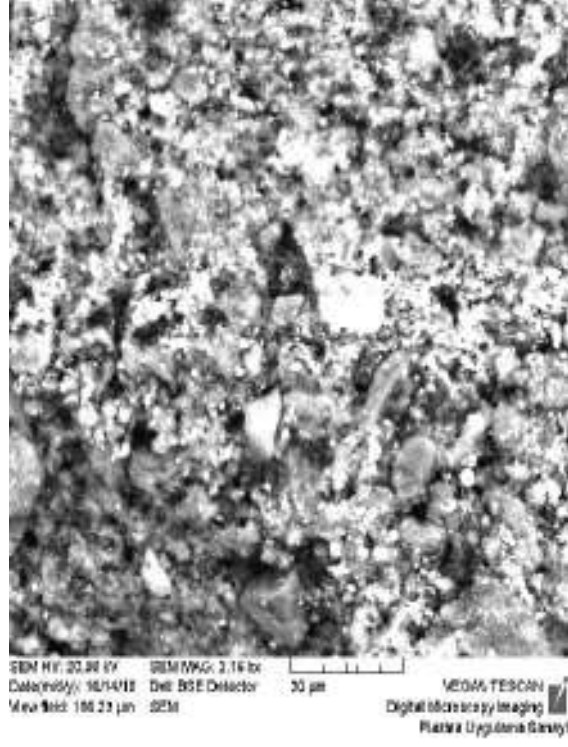


Şekil 4.1(b): Örnek 1(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, M:Montmorilonit, K:Kaolinit G:Alçı taşı)

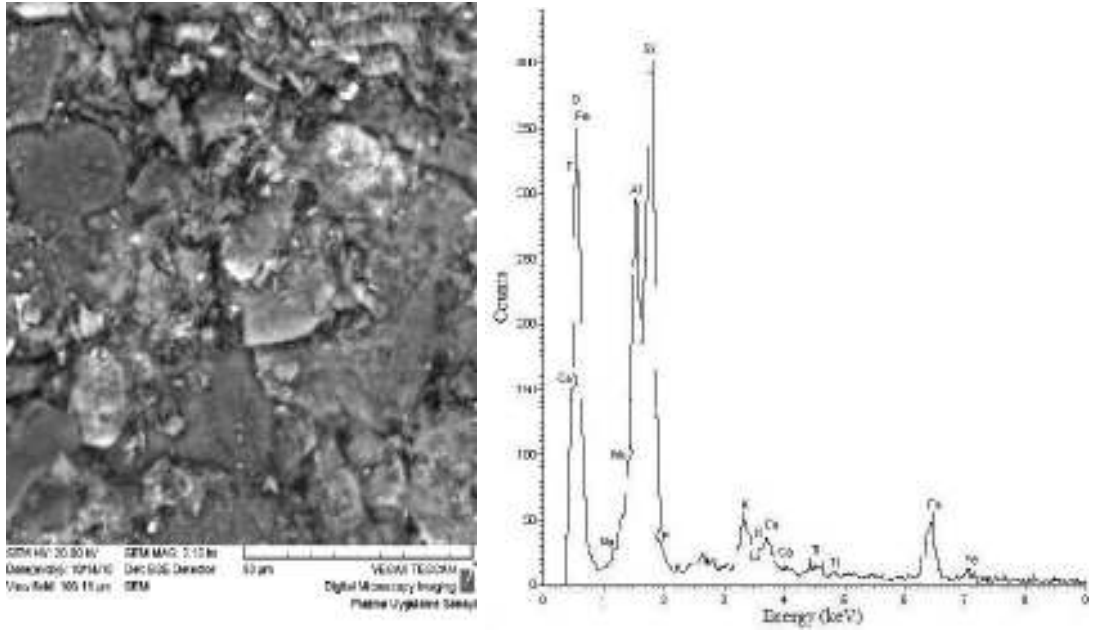


Şekil 4.1(c): Örnek 1(c) için XRD Spektrumu(Ks:Kuvars, C:Kalsit, A:Albit)

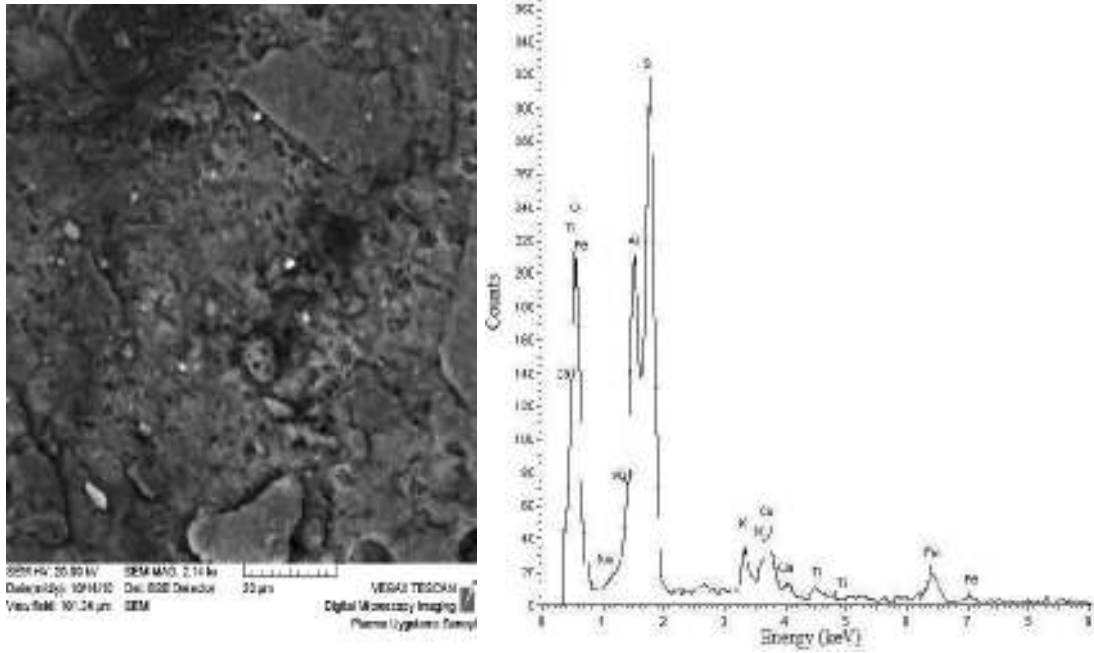
Öte yandan Örnek 1(a), 1(b) ve 1(c) için SEM görüntüleri ve EDX grafikleri ise, sırasıyla, Şekil 4.2(a), 4.2(b) ve 4.2(c) de gösterilmektedir. Şekil 4.2(a)'dan da görüldüğü gibi, Örnek 1(a) için SEM görüntüsüne karşın EDX grafiği elde edilememiştir. SEM-EDX sonuçlarından Örnek 1 için Ca, Fe, Al, Mg, Si ve K gibi elementlerin varlığını ortaya koymaktadır. Aslında bu sonuç, XRD desenlerinden elde edilen minerallerin içeriğini de doğrulamaktadır.



Şekil 4.2(a): Örnek 1(a) için SEM görüntüsü



Şekil 4.2(b): Örnek 1(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği

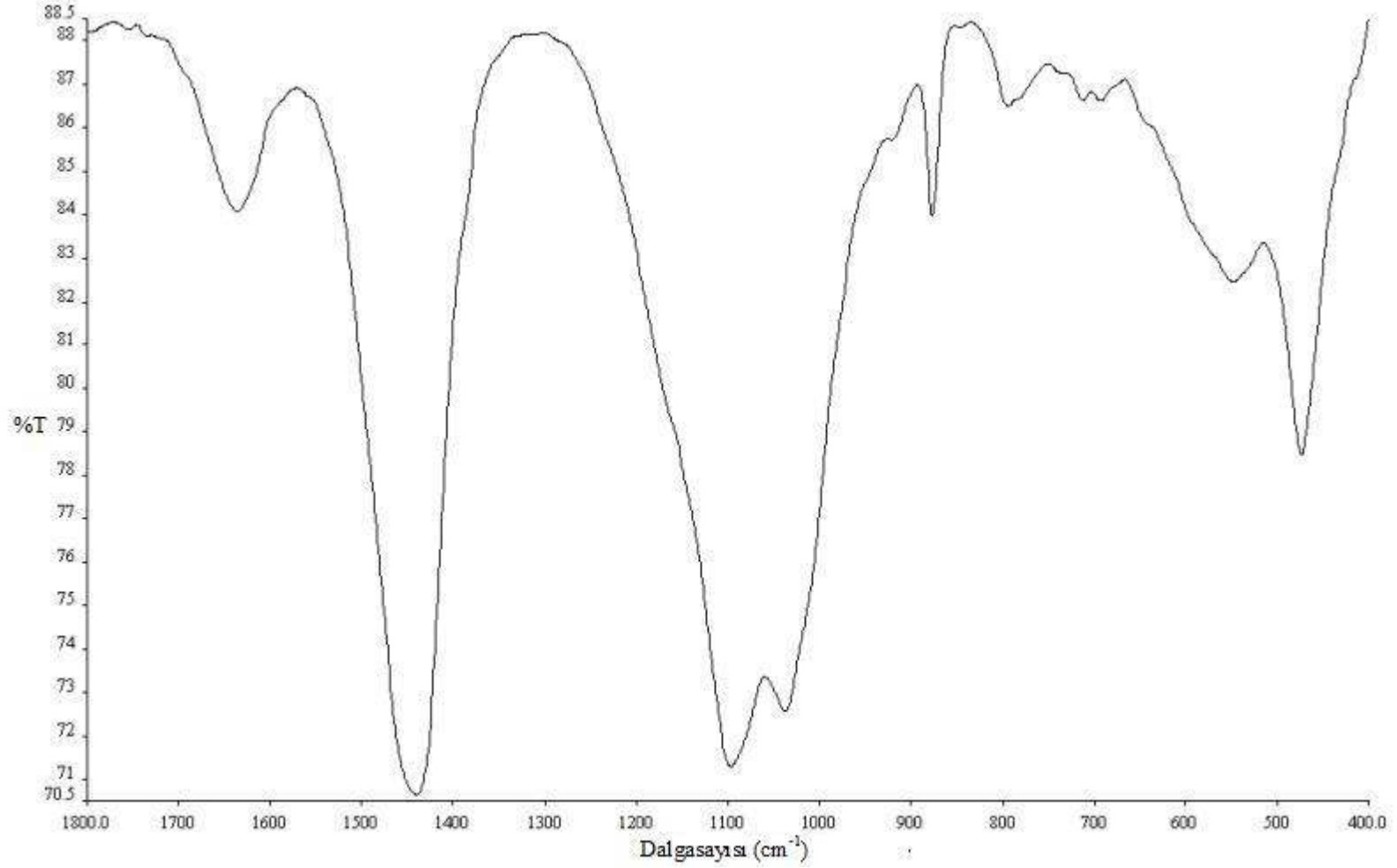


Şekil 4.2(c): Örnek 1(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği

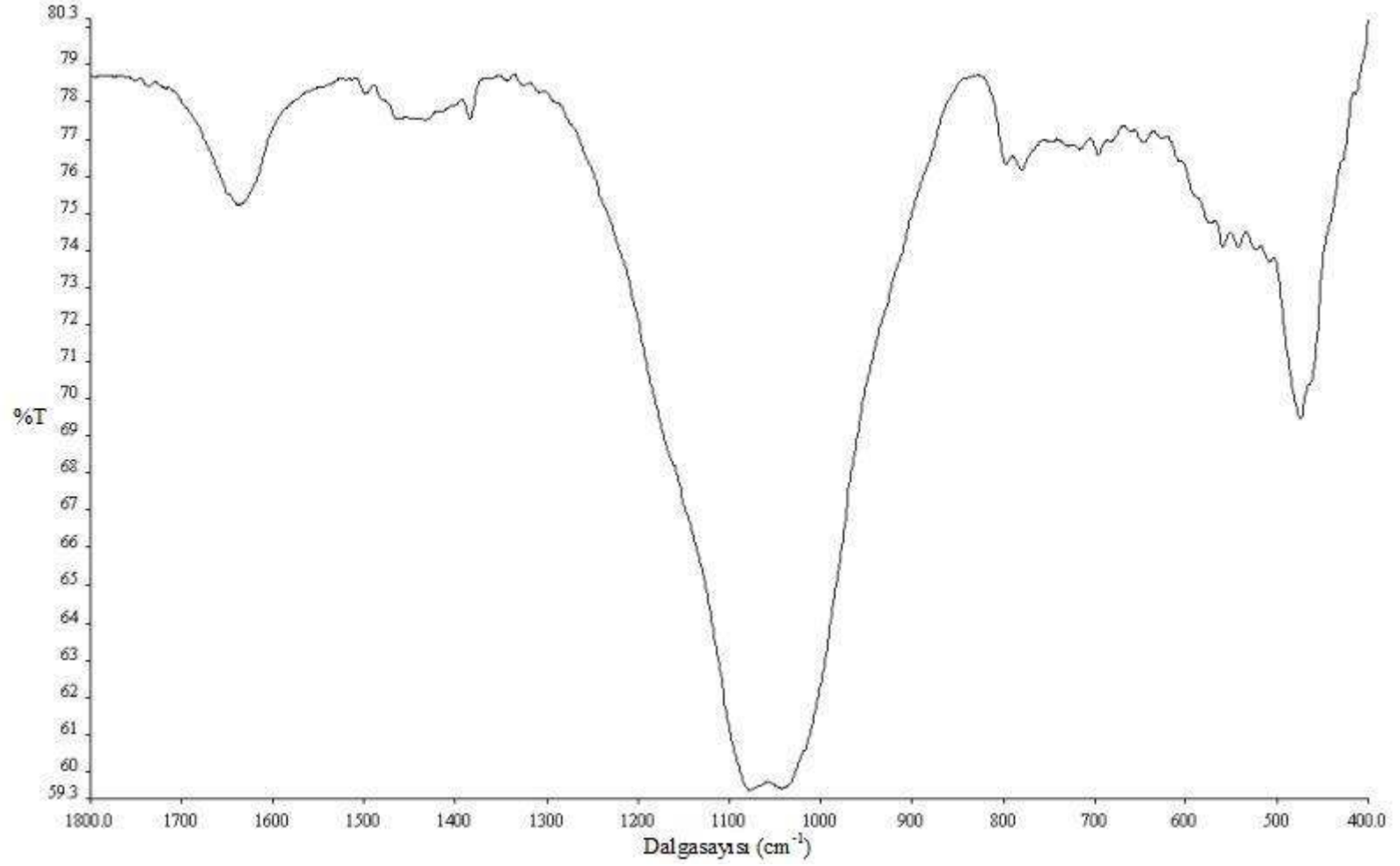
4.1.2 Örnek 1'in Kırmızıaltı Spektrumları

Örnek 1'in (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan kırmızıaltı spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.3(a), 4.3(b) ve 4.3(c)'de verilmektedir. Kırmızıaltı spektrumları, $400-1800 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.

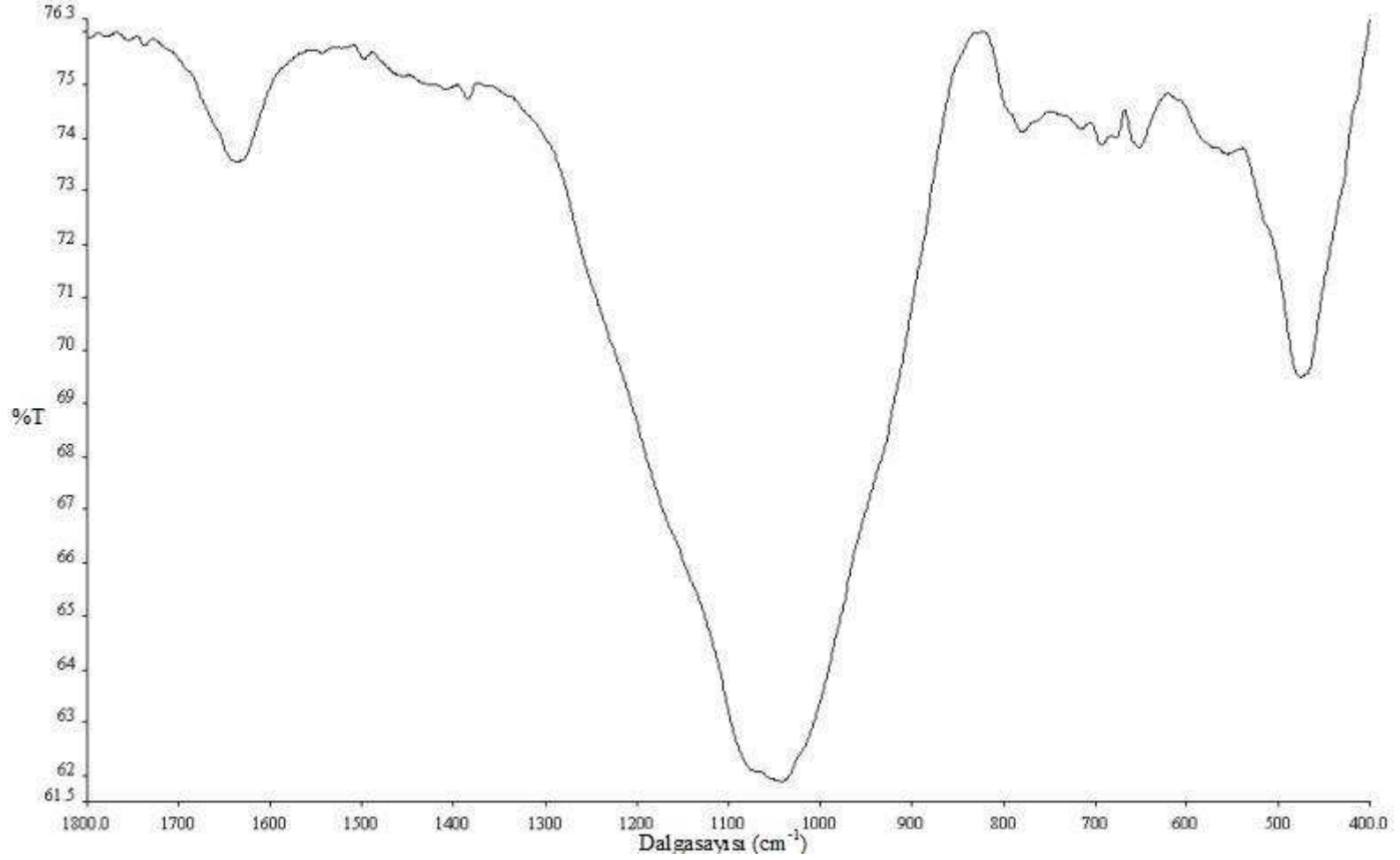
Ayrıca, Örnek 1'in (a), (b) ve (c) bölgeleri için kırmızıaltı spektrumlarında elde edilen deneysel titreşim bandları ve atamaları Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3(a): Örnek 1(a)'nın kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.3(b): Örnek 1(b)'nin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.3(c): Örnek 1(c)'nin kırmızıaltı spektrumu

Kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Örnek 1 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

1(a)	1(b)	1 (c)	Atamalar
1736 o	1738 z	1737 z	kalsit kombinasyon
1440 çş	-	-	hematit
-	1433 z	1428 z	kalsit
-	1384 o	1385 o	amorf karbon
1097 çş	-	-	albit
-	1078 çş	1073 çş	kuvars
1038 ş	1043 ş	1041 ş	kaolinit
920 om	-	-	kaolinit
876 ş	-	-	kalsit
794 o	797 z	796 om	kuvars
-	779 o	778 o	kuvars
712 o	716 z	716 z	kalsit
692 o	696 o	693 o	kuvars
-	645 o	652 o	albit
548 o	542 z	-	kaolinit
473 ş	475 ş	476 ş	hematit

Örnek 1 için $1736-173 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kırmızıaltı titreşim bandı, $1433-1428 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kırmızıaltı titreşim bandı, $1433-1428 \text{ cm}^{-1}$ ile 876 cm^{-1} (Örnek 1 (a) için) ve $712-716 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kırmızıaltı titreşim bandları kalsit (CaCO_3) titreşim bandlarıdır (Xie ve diğ., 2006).

Kaolinitin kırmızıaltı titreşim bandları ise $548-542 \text{ cm}^{-1}$, 920 cm^{-1} , $1038-1041 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Frost ve diğ., 1993).

Albit için 1097 cm^{-1} , $645-652 \text{ cm}^{-1}$ ’deki kırmızıaltı titreşim bandları atanmıştır (Benedetto ve diğ.).

Kuvars için kırmızıaltı spektrum çizgileri $1078-1073 \text{ cm}^{-1}$, $794-797 \text{ cm}^{-1}$, $779-778 \text{ cm}^{-1}$ ve $692-696 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandlar atanmıştır (Bikaris ve diğ., 1999).

Hematit için 1440 cm^{-1} ’deki çok şiddetli band ile $473-476 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kırmızıaltı titreşim bandları atanmıştır (Akyüz ve diğ., 2007).

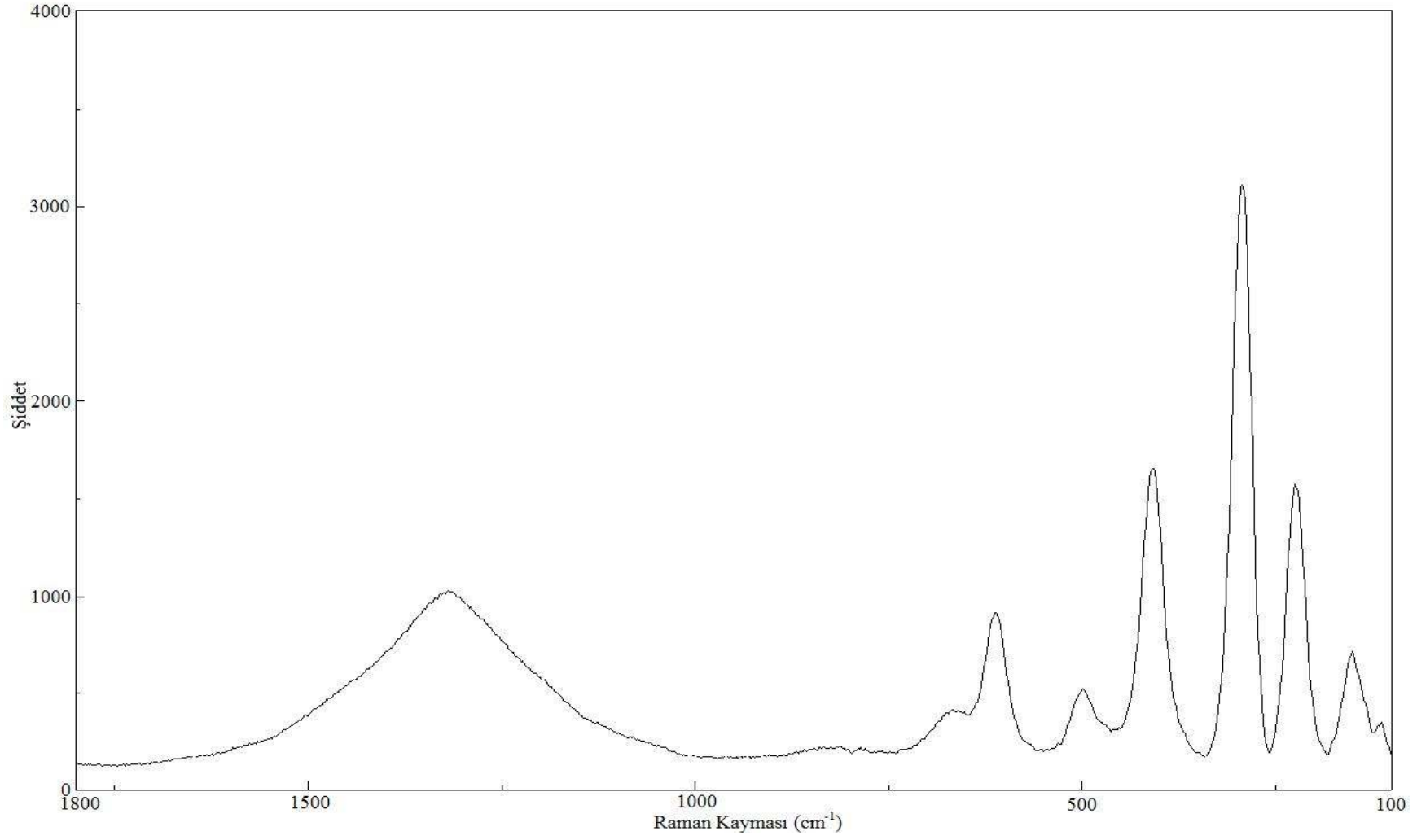
Öte yandan $1384-1385 \text{ cm}^{-1}$ deki çok şiddetli kırmızıaltı titreşim bandları ise amorf karbona atanmışlardır (Legodi ve Waal, 2007).

Daha önceden kimyasal bileşimi verilmiş olan biyotit mika grubu arasında ortak bir filossilikat mineralidir. Örnek 1'in hamur kısmında çok az bir miktarda bulunduğundan, kırmızıaltı spektrumunda belirgin bir titreşim frekansına sahip değildir (Dobrzhinetskaya ve diğ., 1995).

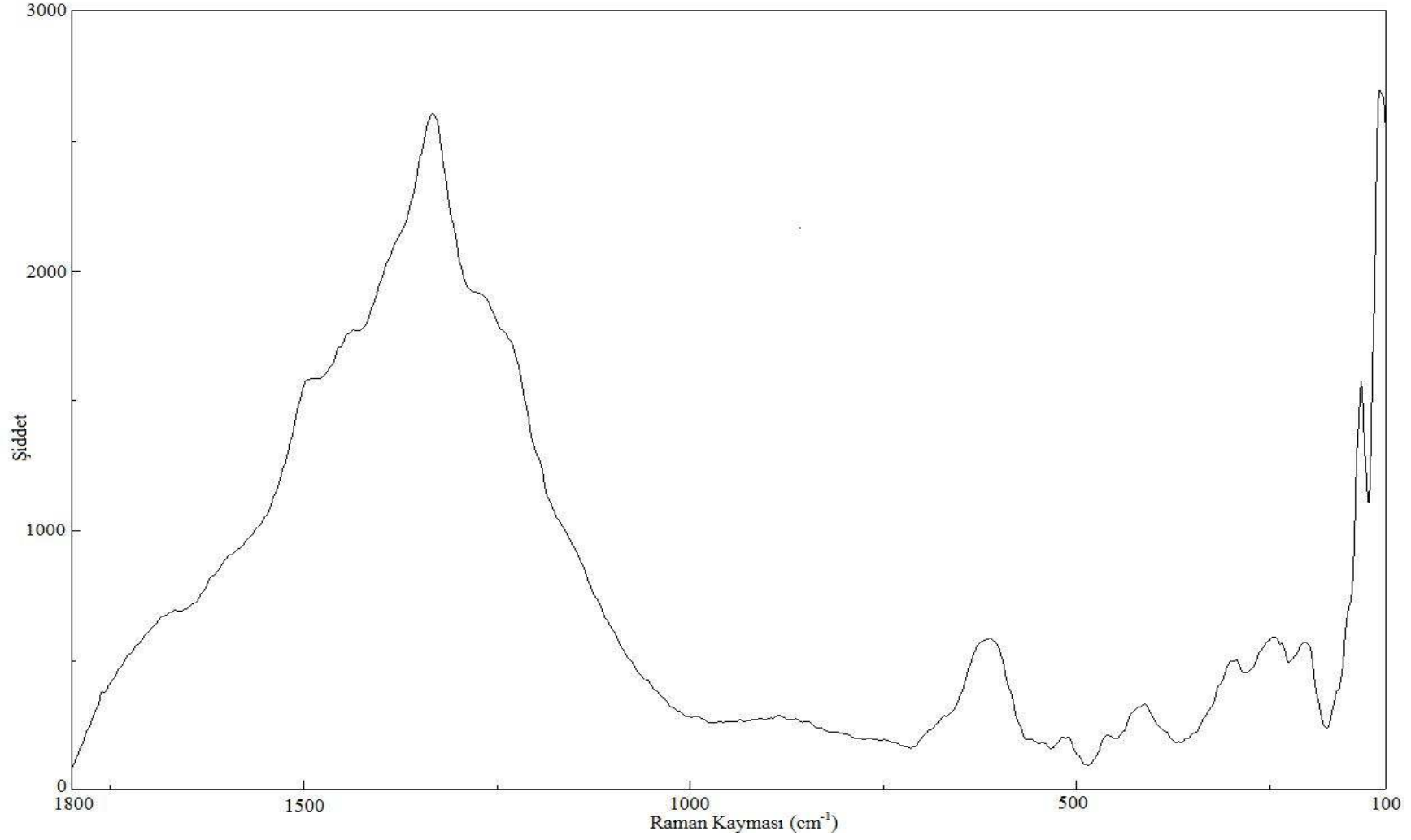
Tablo 4.1'de Örnek 1(a), 1(b) ve 1(c) için özetlenen kırmızıaltı atamalarında, hematit, kuvars, albit, kaolinit ve kalsite karşılık gelen titreşim frekansları bulunmuştur (Akyüz ve diğ., 2006; Makreski ve diğ., 2009; Frost ve diğ., 1993). Bu frekansların varlığı, XRD ve SEM-EDX sonuçlarını da onaylamaktadır. Öte yandan Tablo 4.1'de Örnek 1(a), 1(b) ve 1(c) için sırasıyla 1038, 1043 ve 1041 cm^{-1} kaolinitin Si-O gerilme titreşim kipinin varlığı, bu seramik parçası için fırınlamanın 700-800 °C olduğunu ifade etmektedir (Shoval, 2003).

4.1.3 Örnek 1'in Mikro-Raman Spektrumları

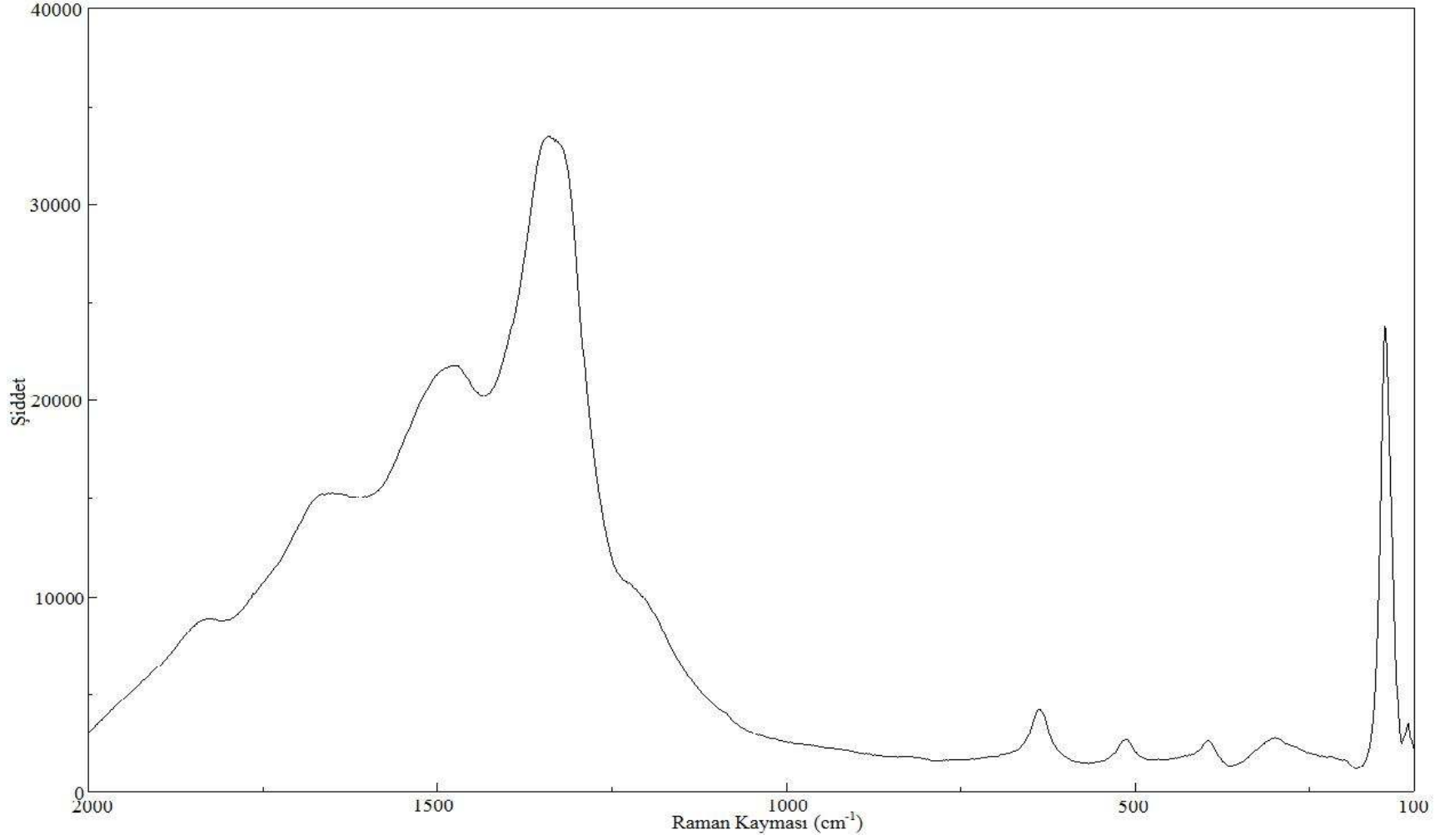
Örnek 1'in (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan mikro-Raman spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.4(a), 4.4(b) ve 4.4(c)'de sunulmuştur.



Şekil 4.4(a): Örnek 1(a)'nın μ -Raman spektrumu



Şekil 4.4(b): Örnek 1(b)'nin μ -Raman spektrumu



Şekil 4.4(c): Örnek 1(c)'nin μ -Raman spektrumu

Mikro-Raman spektrumlarından elde edilen sonuçlar, Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

Tablo 4.2: Örnek 1’in (a), (b) ve (c) bölgelerinin mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})

1 (a)	1 (b)	1 (c)	Atamalar
-	1482 o	1476 o	amorf karbon
-	1435 om	-	kalsit
1320 çş	1333 çş	1330 çş	hematit
-	-	1086 om	kuvars
810 o	-	-	kuvars
665 o	-	-	magnetit
-	-	635 o	anastas,
609 ş	612 o	-	hematit
-	510 o	511 o	anastas
496 o	-	-	hematit
467 z	460 z	-	kuvars
-	411 z	-	hematit
406 ş	-	-	hematit
-	-	394 o	anastas
292 çş	293 ş	294 o	hematit
222 ş	245 z	-	hematit
-	-	-	hematit
-	204 o	-	kaolin
156 o	-	-	kalsit
-	-	142 çş	anastas
-	132 o	-	kaolinit

Tablo 4.2’de verilen Örnek 1 için mikro-Raman spektrumlarında görülen atamalar, aslında XRD ve SEM-EDX ile elde edilen mineral fazlarını ve elementlerini de göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Öte yandan Şekil 3.3’te verilen seramik parçalarının iç ve dış yüzey fotoğraflarından da anlaşılacağı gibi Örnek 1 üzerinde kırmızı, koyu sarı ve açık kahve renkleri vardır. Seramik parçalarındaki kırmızı renk

genellikle hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ile elde edilir. Hematit, D_{3d}^6 uzay simetri grubuna sahiptir ve 9 temel titreşiminden 7 titreşim bandı, Raman aktiftir ve bunlardan A_{1g} ile E_g simetri türüne sahip olan 6 band gözlenmiştir (Striova ve diğ., 2006). Buna göre hematitin Raman çizgileri cm^{-1} olarak, 222, 245, 292-294, 406, 496, ve 609-612'dir. Bununla birlikte, Tablo 4.2'de 1320-1333 cm^{-1} 'de çok şiddetli olarak ortaya çıkan titreşim bandları, Raman spektroskopisindeki iki- magnon saçılmasına dayandırılarak yine hematit titreşim bandına atanabilirler (Bouchard ve Smith, 2003).

Kuvars ($\alpha\text{-SiO}_2$) için Raman titreşim bandları, 460-467, 810 ve 1086 cm^{-1} 'dir (Akyüz ve diğ., 2007, Raskovska ve diğ., 2009). Bu mineral, yer kabuğunda en fazla bulunan silis grubu minerallerindendir (Akyüz ve diğ., 2007).

Örnek 1 (a)'nın mikro-Raman spektrumunda cm^{-1} biriminde gözlenen 665'deki band, demir bakımından zengin olan magnetite (Fe_3O_4) aittir (Legodi ve de Waal, 2007).

Öte yandan, kaolin genellikle zayıf Raman spektrumunu verir ve anastasin belli bir yüzdesini ihtiva eder. Bu nedenle, anastas spektrumunun baskın olduğunu söyleyebiliriz (Zuo ve diğ., 1999, Bardignon ve diğ., 2008). Örnek 1 (b) için mikro-Raman spektrumundaki 204 ve 132 cm^{-1} 'deki bandlar, kaoline atayabiliriz (Frost ve diğ., 1993; Michaelian, 1986).

Öte yandan anastas ve rutil, titanyum dioksitin (TiO_2) iki farklı polimorf fazına karşılık gelirler. Anastas için Raman çizgileri (Şek. 4.4c), 142, 394, 510-511 ve 635 cm^{-1} çizgileri alınabilir (Sendova ve diğ., 2005).

Kalsit (CaCO_3) için Raman çizgilerinden, karbonat CO_3 'ün grubundan C-O titreşim bandı olarak Örnek 1(b) için 1439 cm^{-1} 'deki çizgi atanabilir (Rutt ve Nicola, 1974).

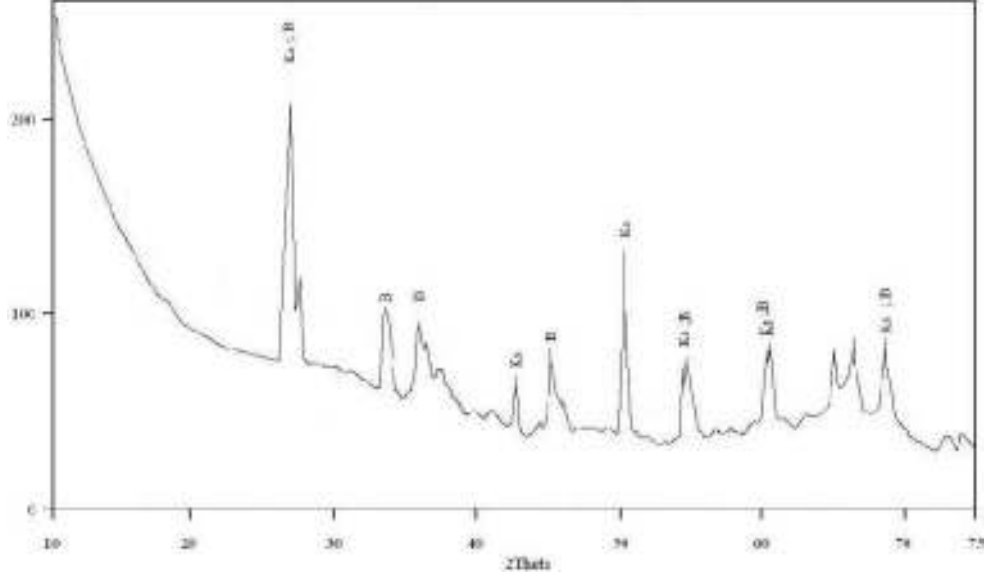
Örnek 1(b) ve 1(c) için omuz olarak sırasıyla 1482 ve 1476 cm^{-1} 'deki çizgiler ise pigmentlerin içeriğinde bulunan amorf karbona atanabilirler (Akyüz ve diğ., 2007)

4.2 Örnek 2'nin İncelenmesi

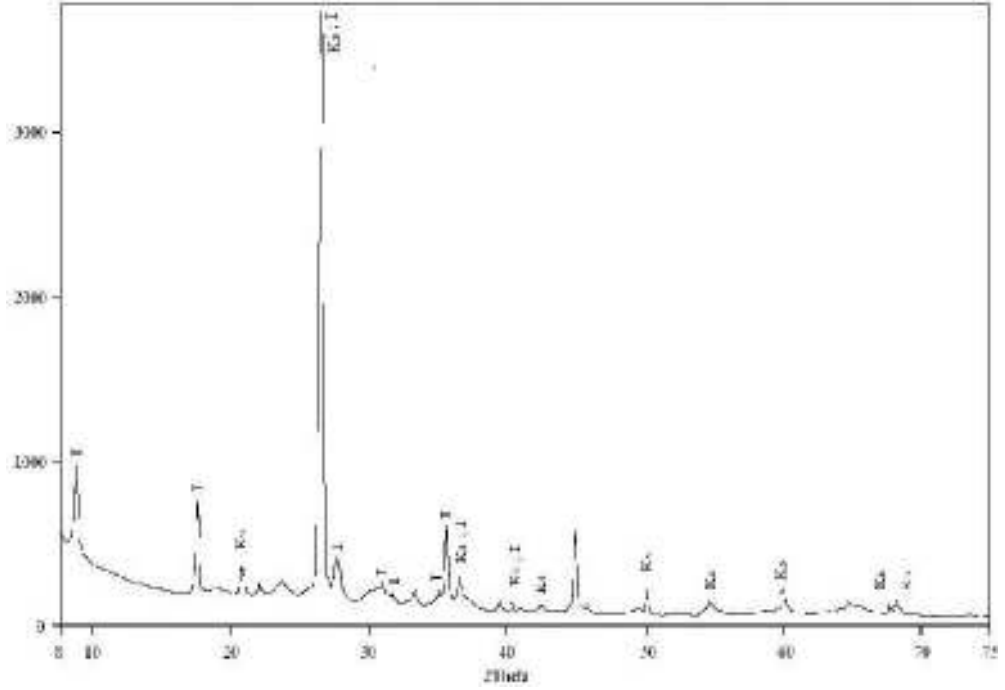
4.2.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları

Bölüm 3'te Şekil 3.3'te gösterilen Örnek 2'nin dış yüzeyindeki (a) ve (b) bölgeleri için elde edilen XRD desenleri, sırasıyla, Şekil 4.5 (a) ve (b)'de verilmektedir. Örnek 2'nin iç bölgesindeki (c) noktası için XRD deseni gözlenmemiştir. Bu XRD desenlerinden elde edilen mineral fazları, Örnek 2(a) için kuvars ve biyotit

olmaktadır. Benzer olarak Örnek 2(b) için mineral fazları ise, kuvars, illit $[KAl_4(Si_7AlO_{20})(OH)_4]$ olmaktadır.

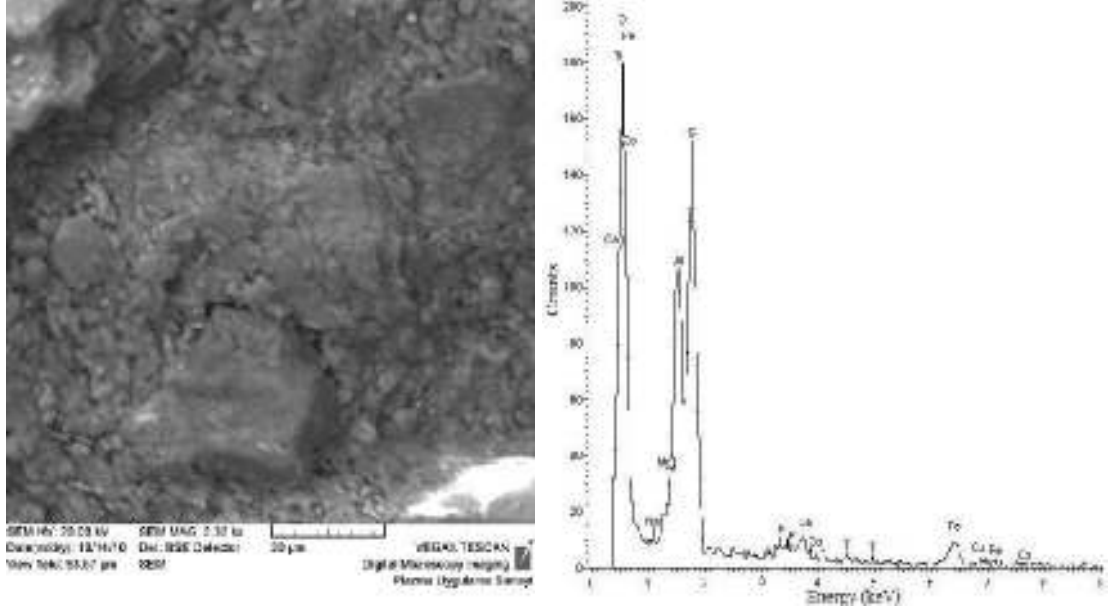


Şekil 4.5(a): Örnek 2(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyotit)

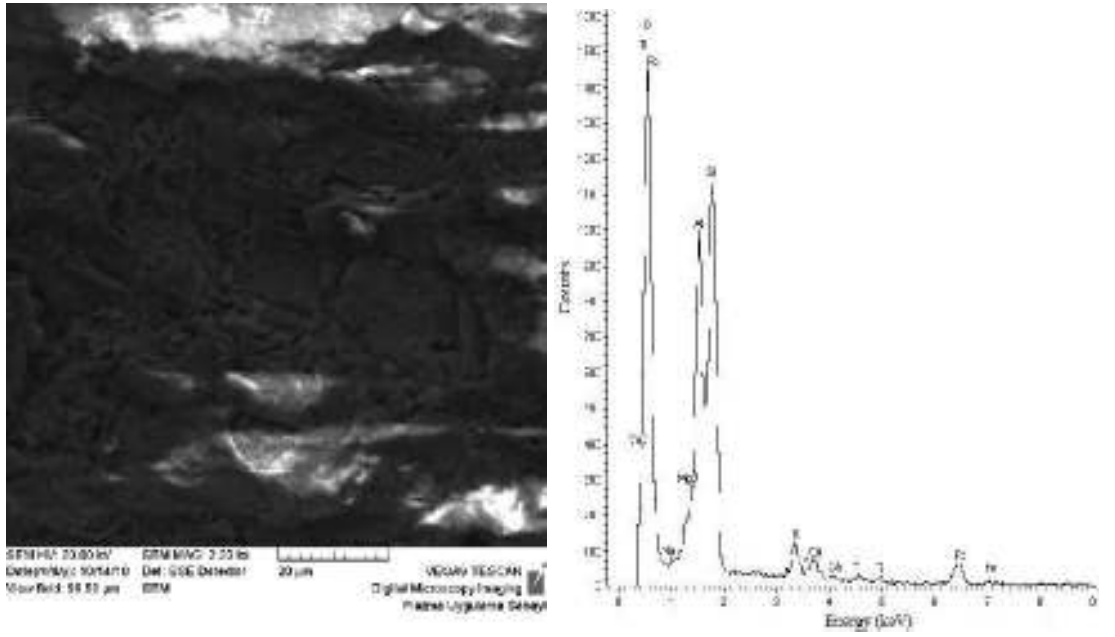


Şekil 4.5(b): Örnek 2(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, İllit)

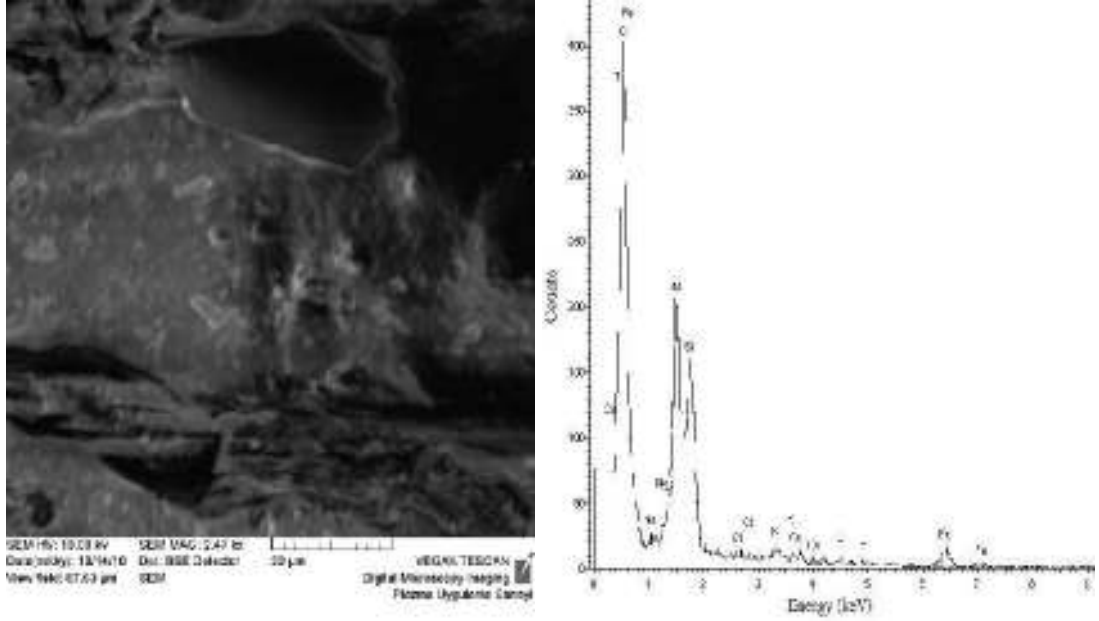
Öte yandan Örnek 2(a), 2(b) ve 2(c) için SEM görüntüleri ve EDX grafikleri, sırasıyla, Şekil 4.6(a), 4.6(b) ve 4.6(c) de gösterilmektedir. SEM-EDX sonuçlarından Örnek 2 için Si, O, Fe, Al, Mg, Ti ve K gibi elementlerin varlığı ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, XRD desenlerinden elde edilen minerallerin içeriğini de doğrulamaktadır.



Şekil 4.6(a): Örnek 2(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği



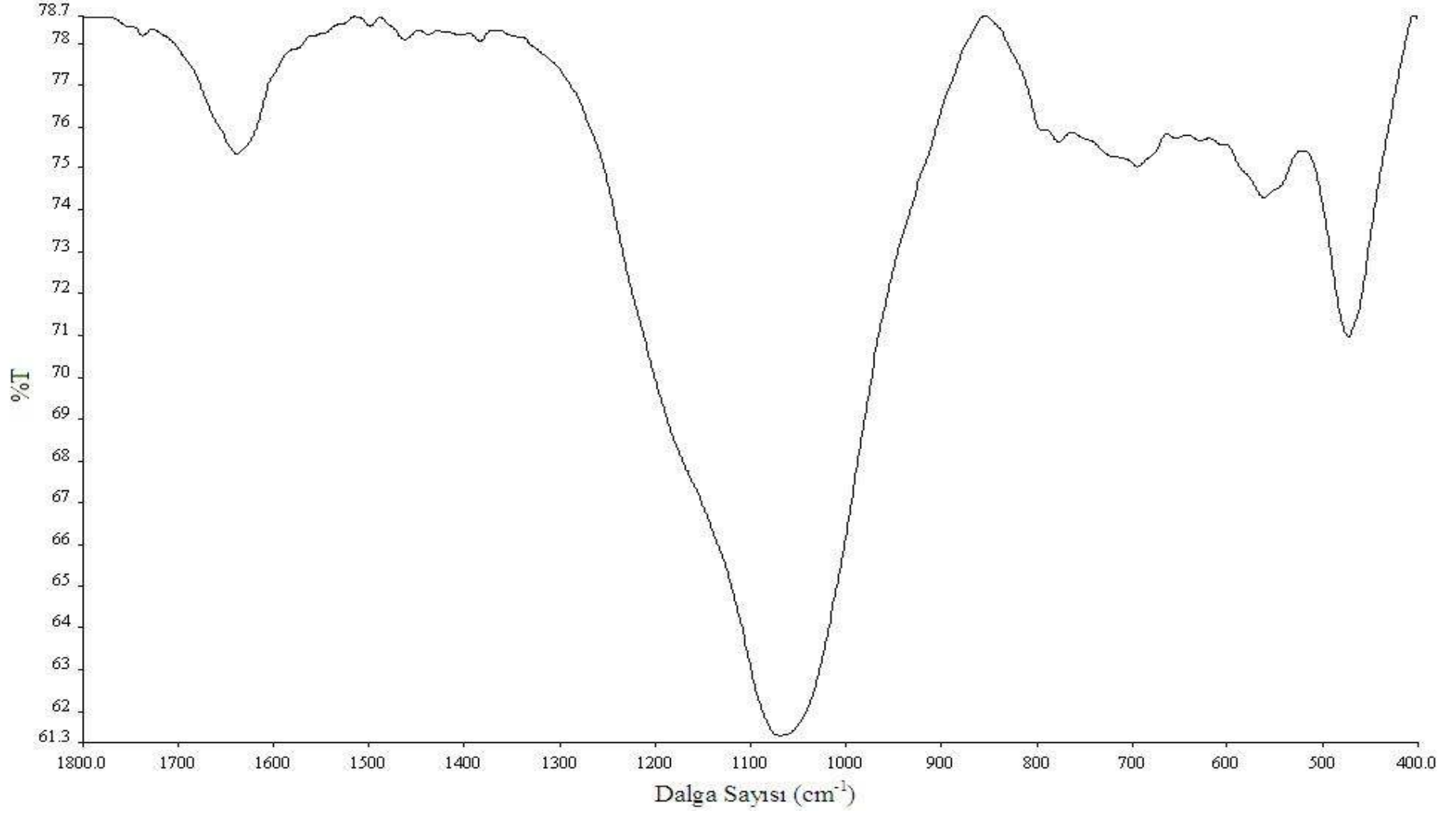
Şekil 4.6(b): Örnek 2(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği



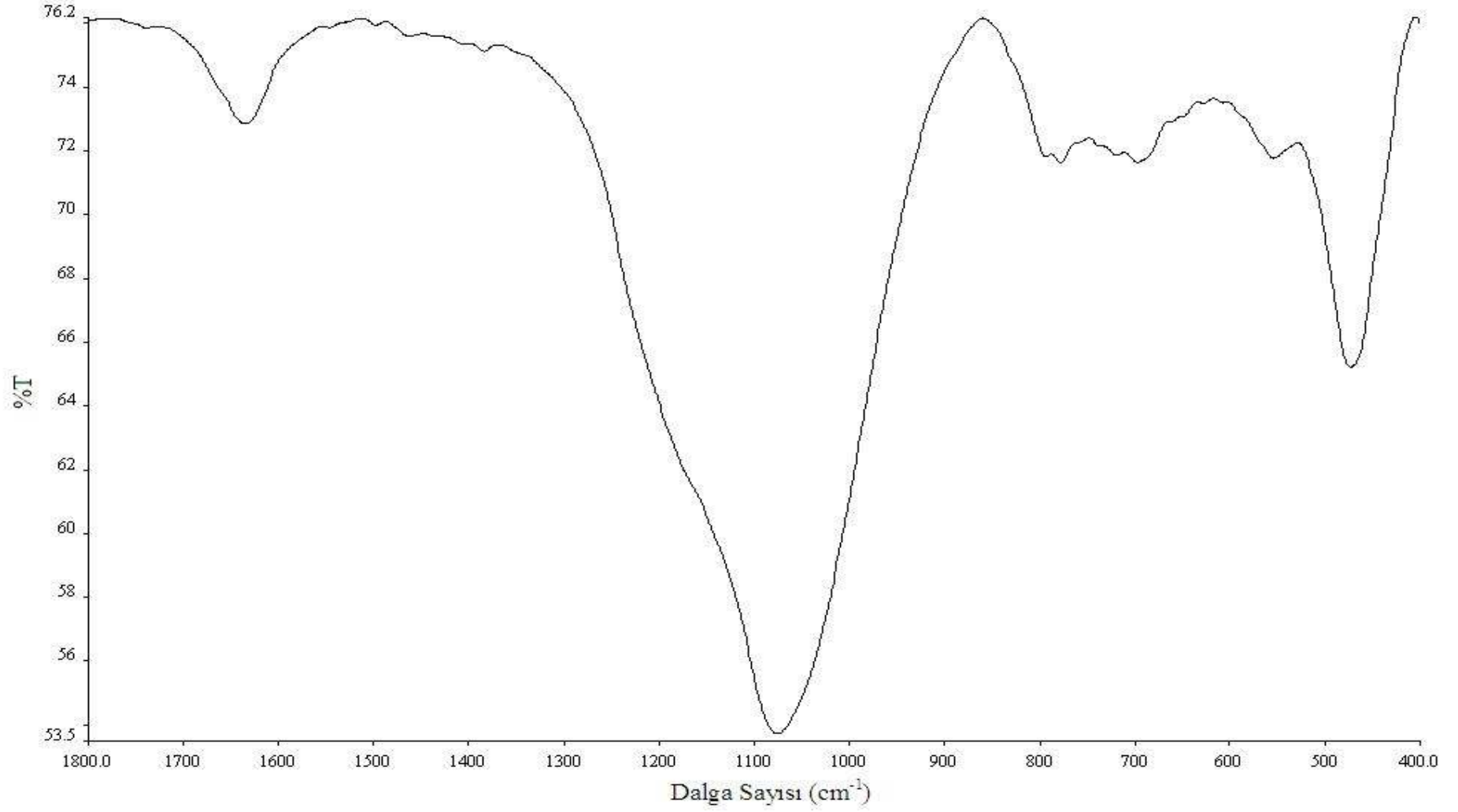
Şekil 4.6(c): Örnek 2(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.2.2 Örnek 2'nin Kırmızıaltı Spektrumları

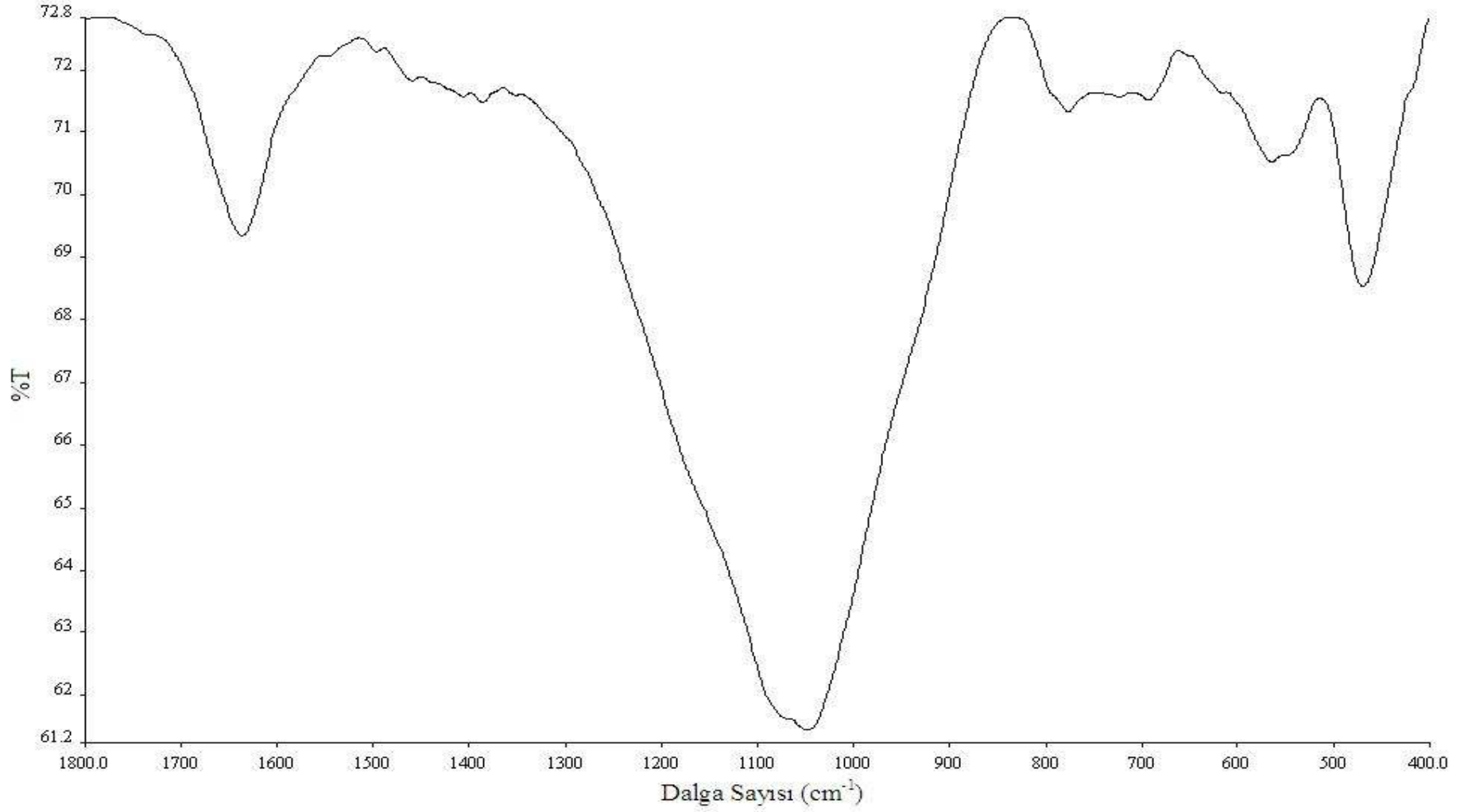
Örnek 2'nin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan kırmızıaltı spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.7(a), 4.7(b) ve 4.7(c)'de verilmektedir. Kırmızıaltı spektrumları, $400-1800 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.



Şekil 4.7(a): Örnek 2(a)'nın kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.7(b): Örnek 2(b)'nin kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.7(c): Örnek 2(c)'nin kızılötesi spektrumu

Örnek 2'nin (a), (b) ve (c) bölgelerinin kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

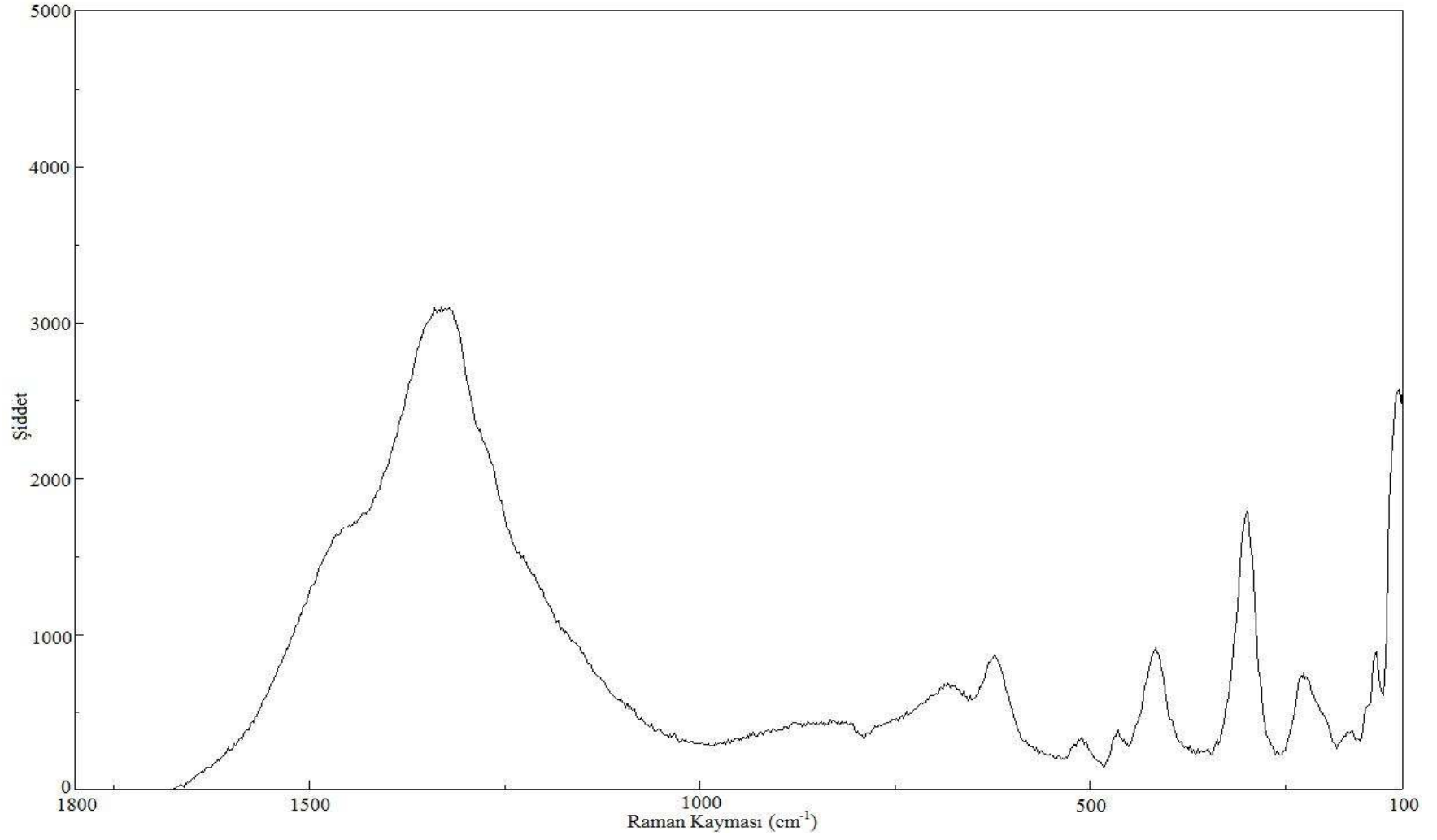
Tablo 4.3: Örnek 2 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

2 (a)	2 (b)	2(c)	Atamalar
1736 o	1738 z	1737 z	kalsit kombinasyon
1439 o	1441 z	1438 z	kalsit
1384 o	1384 o	1387 o	amorf karbon
1162 om	1160 om	-	kuvars
1069 çş	1076 çş	1072 çş	kuvars
1047 ş	-	1047 ş	albit
794 z	795 z	793 om	kuvars
777 o	778 o	776 o	kuvars
721 z	719 z	723 z	albit
694 o	698 o	692 o	kuvars
561 o	553 o	565 o	albit
473 ş	473 ş	470 ş	hematit

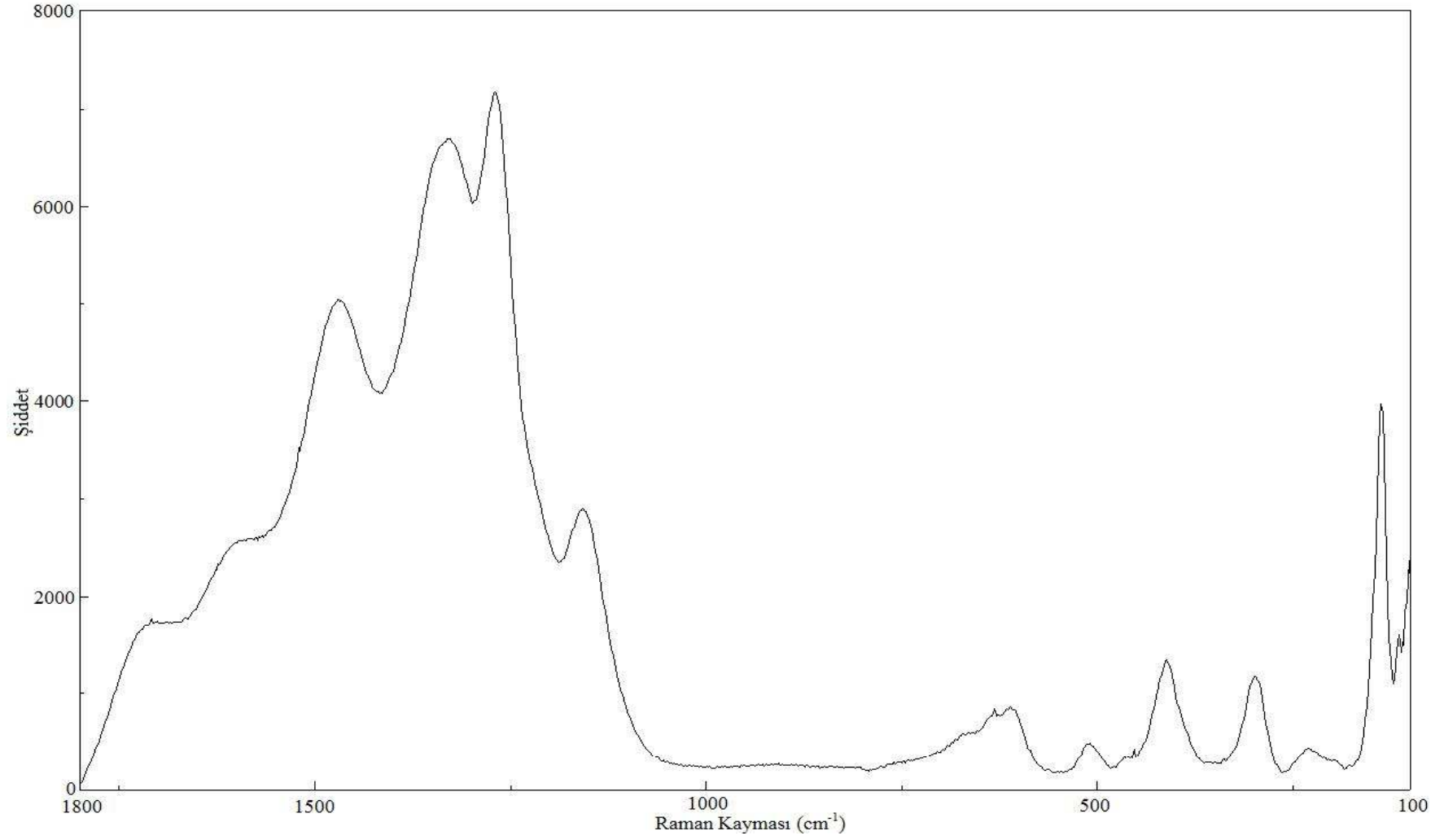
Örnek 2 için kırmızıaltı spektrumunda yer alan çizgiler için yapılan atamalar önceki kesimde Tablo 4.1'i açıklamak üzere yapılan atamalar ve kaynaklar temel alınarak yapılmış ve bu sonuçlar XRD desenlerinde Örnek 2 için saptanan mineral fazlarını da doğrulamaktadır.

4.2.3 Örnek 2'nin Mikro-Raman Spektrumları

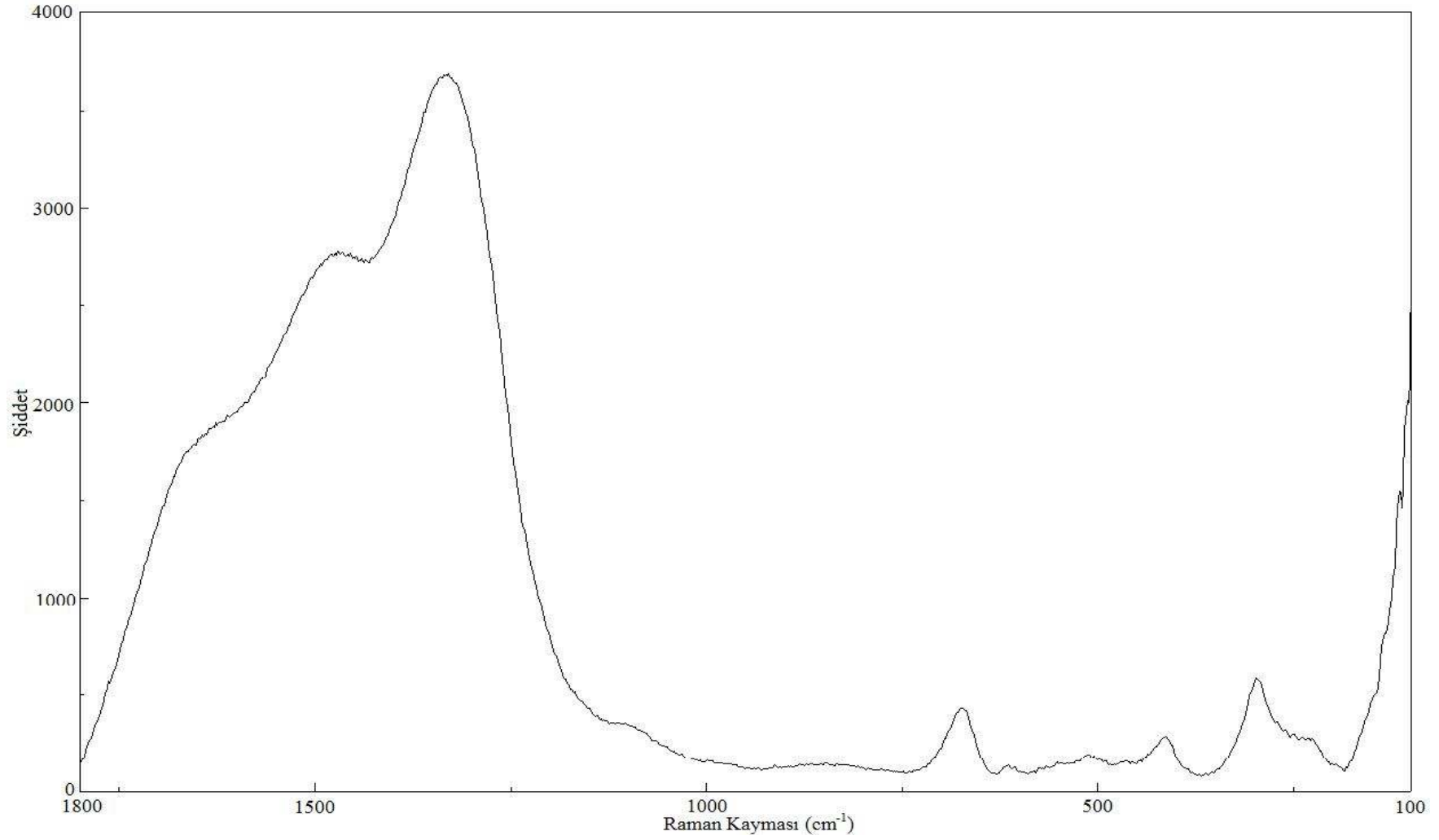
Örnek 2'nin (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan mikro-Raman spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.8(a), 4.8(b) ve 4.8(c)'de sunulmuştur.



Şekil 4.8(a): Örnek 2(a)'nın μ -Raman spektrumu



Şekil 4.8(b): Örnek 2(b)'nin μ -Raman spektrumu



Şekil 4.8(c): Örnek 2(c)'nin μ -Raman spektrumu

Mikro-Raman spektrumlarından elde edilen sonuçlar, Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.4: Örnek 2’nin (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})

2(a)	2(b)	2 (c)	Atamalar
-	1596 şg	-	karakarbon
-	1468 ş	1470 şg	amorf karbon
1432 om	-	-	kalsit
1330 çş	1327 ş	1328 ş	hematit
-	1269 ş	-	γ - Al_2O_3
-	1163 o	-	kuvars
-	-	1090 om	kuvars
672 go	-	672 ş	maghemit
623 ş	633 z	-	illit
-	611 o	614 z	hematit
511 o	510 o	513 z	anastas
464 o	468 z	462 z	kuvars
416 o	412 o	413 z	illit
299 ş	298 ş	298 ş	magnetit
224 ş	226 o	225 z	hematit
144 o	-	-	anastas

Örnek 2’nin Şekil 3.3’te verilen fotoğrafından, bu seramik parçasının dış yüzeyinde kırmızı ve kahve, iç yüzeyinde ise kırmızı üzerine koyu kahve (sır olarak) renkleri görülmektedir.

Örnek 2 (c)’ nin sırlı olması nedeniyle XRD deseni elde edilememiştir.

Mikro-Raman çizgilerinin atanmasında, Örnek 1’de olduğu gibi Örnek 2 için de benzerlikleri gözönüne alarak kuvars için (462-468, 1090, 1327-1330) cm^{-1} ’deki bandlar atanabilir (Akyüz ve diğ., 2007; Raskovska ve diğ., 2009; Akyüz ve diğ., 2008). Kırmızı renk veren hematit, magnetit ve maghemitin varlığı da yine Örnek 2’nin mikro-Raman spektrumlarında, sırasıyla, (224-226, 611-614,1327-1330), (298-299) ve 672) cm^{-1} ’deki bandlarla göze çarpmaktadır (Legodi ve de Waal, 2007).

Kalsit (CaCO_3) için Raman çizgilerinden, karbonat CO_3 'ün grubundan C-O titreşim bandı olarak Örnek 2(a) için 1432 cm^{-1} 'deki çizgi atanabilir (Rutt ve Nicola, 1974). Ayrıca mikro-Raman spektrumunda 1296 cm^{-1} 'de şiddetli olarak ortaya çıkan çizgi ise, Al elementinin varlığı nedeniyle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına atanabilir (Aminzadeh, 1997). Anastas, 144, $510\text{-}513 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlarla ve illite ise, $412\text{-}416, 623 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlarla gözükmedirler (Akyüz ve diğ., 2008).

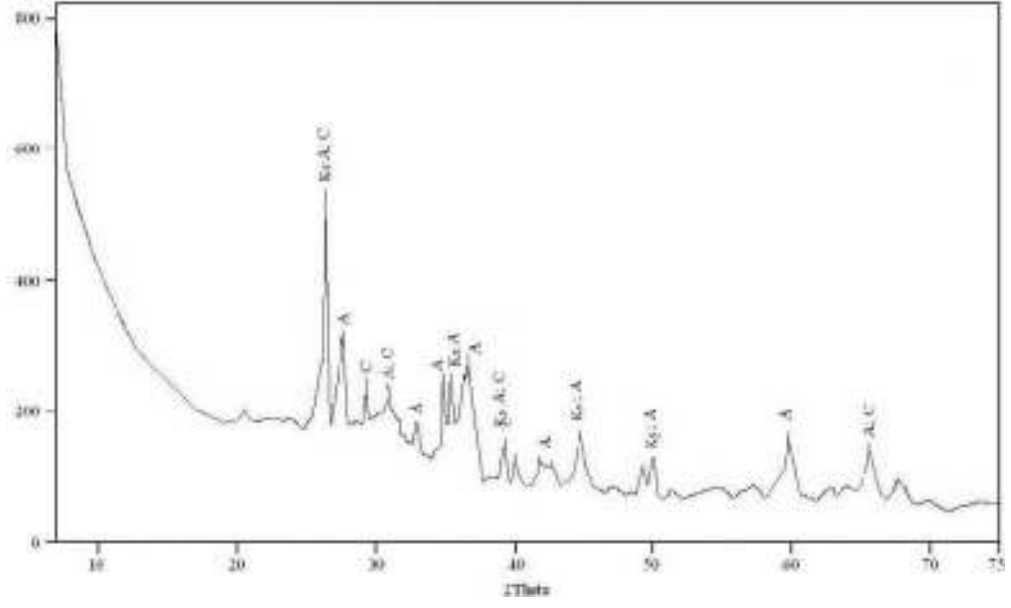
Öte yandan Örnek 2 (b)'deki 1596 cm^{-1} 'deki Raman çizgisi karakarbon bandına atanırken, Örnek 2'nin (b) ve (c) bölgesi için $1468\text{-}1467 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandı ise amorf karbona atayabiliriz (Striova ve diğ., 2006, Zuo ve diğ., 1999).

Bu iki karbon türü arasındaki fark, o dönemlerde kara karbon, kemiklerin yakılması ile elde edilirken, amorf karbon, gerçekte çeşitli bitkilerin içeriğinde, yani, boya maddesi olarak mevcutken yakılma durumundan sonra elde edilen karbondur.

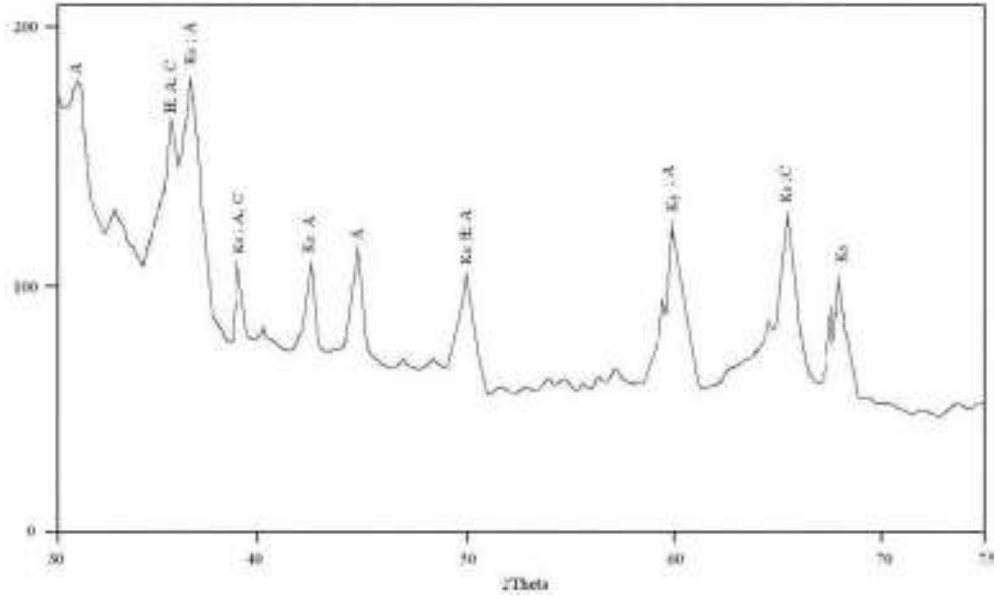
4.3 Örnek 3'ün İncelenmesi

4.3.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları

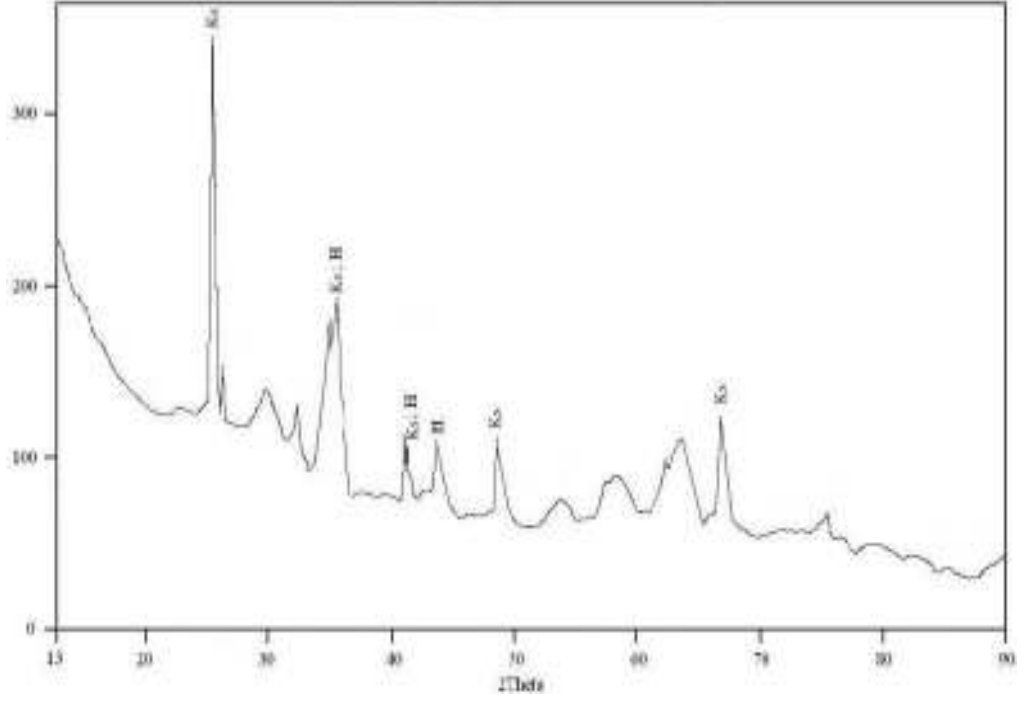
Bölüm 3'te Şekil 3.3'te gösterilen Örnek 3'ün dış yüzeyindeki (a) ve (b) bölgeleri ile iç yüzeyindeki (c) bölgesi için elde edilen XRD desenleri, sırasıyla, Şekil 4.9 (a), (b) ve (c) de verilmektedir. Bu XRD desenlerinden elde edilen mineral fazları, Örnek 3(a) için kuvars, albit [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$] ve kalsit [CaCO_3] olmaktadır. Benzer olarak Örnek 3(b) için mineral fazları kuvars, hematit [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$], albit ve kalsit iken, Örnek 3(c) için kuvars ve hematit olmaktadır.



Şekil 4.9(a): Örnek 3(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit, C:Kalsit)

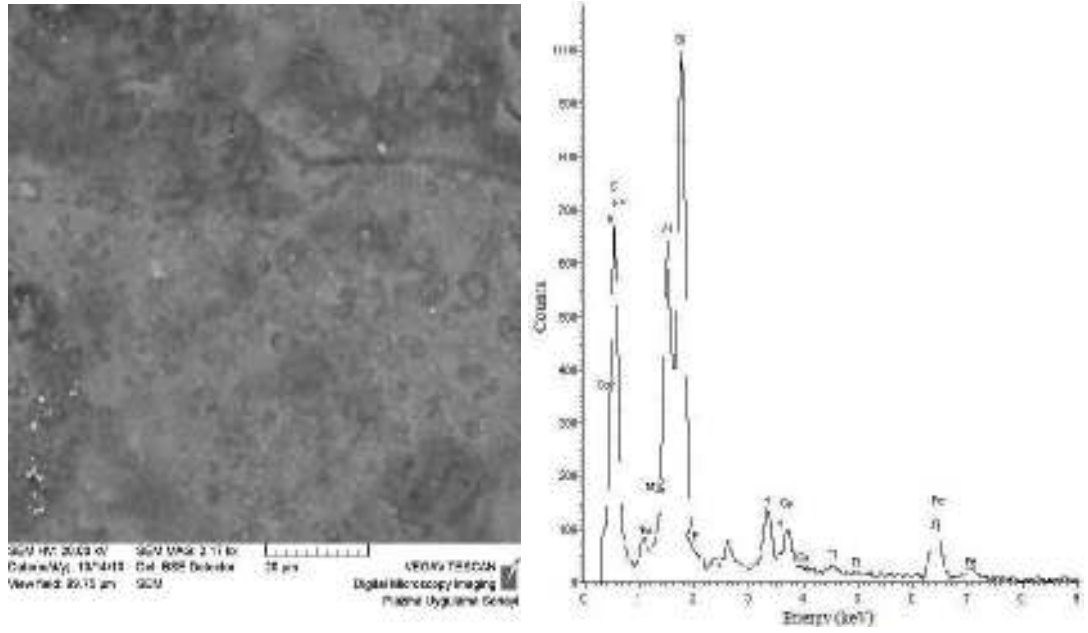


Şekil 4.9(b): Örnek 3(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, H:Hematit, A:Albit, C:Kalsit)

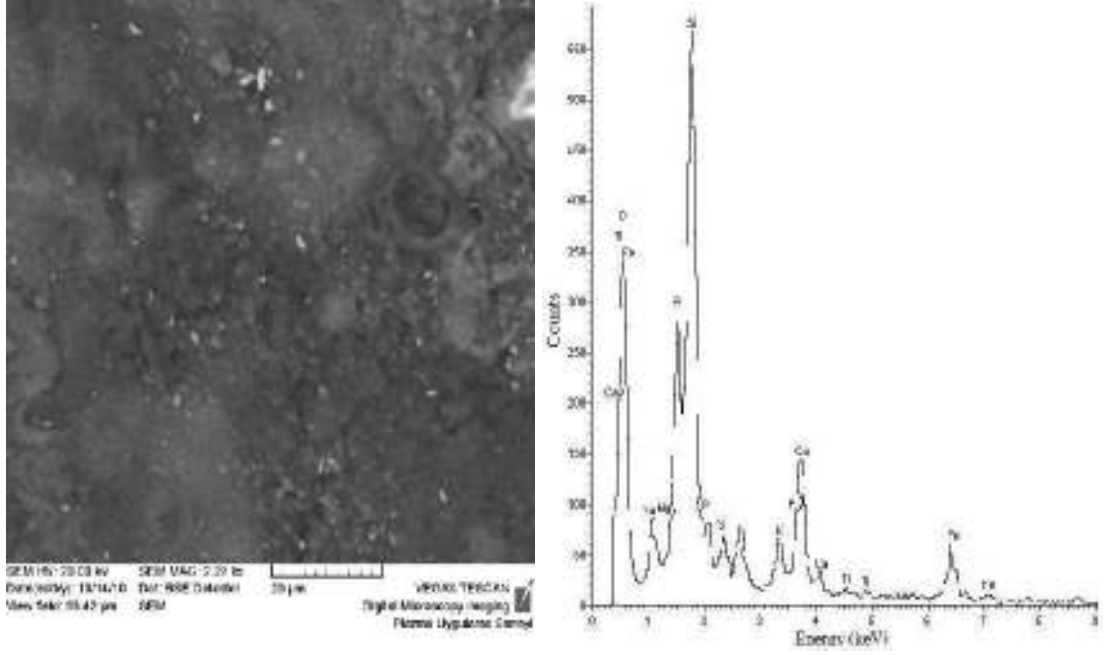


Şekil 4.9(c): Örnek 3(c) için XRD Spektrumu (Ks:Kuvars, H:Hematit)

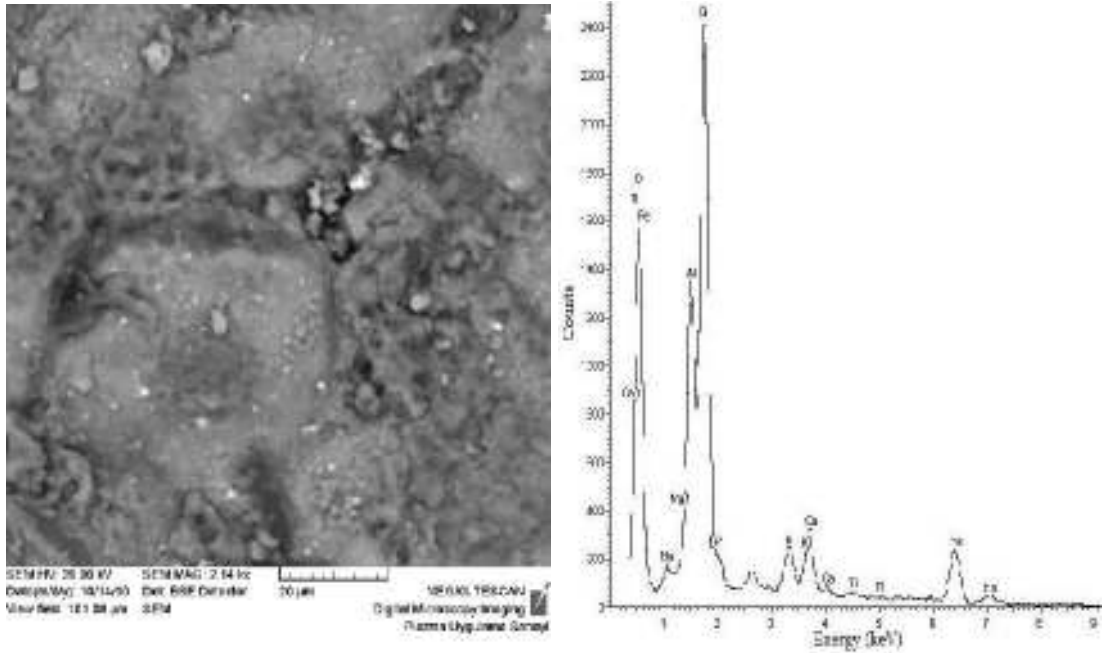
Öte yandan Örnek 3(a), 3(b) ve 3(c) için SEM görüntüleri ve EDX grafikleri ise, sırasıyla, Şekil 4.10(a), 4.10(b) ve 4.10(c) de gösterilmektedir. SEM-EDX sonuçlarından Örnek 3 için Ca, Fe, O, Na, Al, K, Ti ve Si gibi elementlerin varlığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, XRD desenlerinden elde edilen minerallerin içeriğini de doğrulamaktadır.



Şekil 4.10(a): Örnek 3(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği



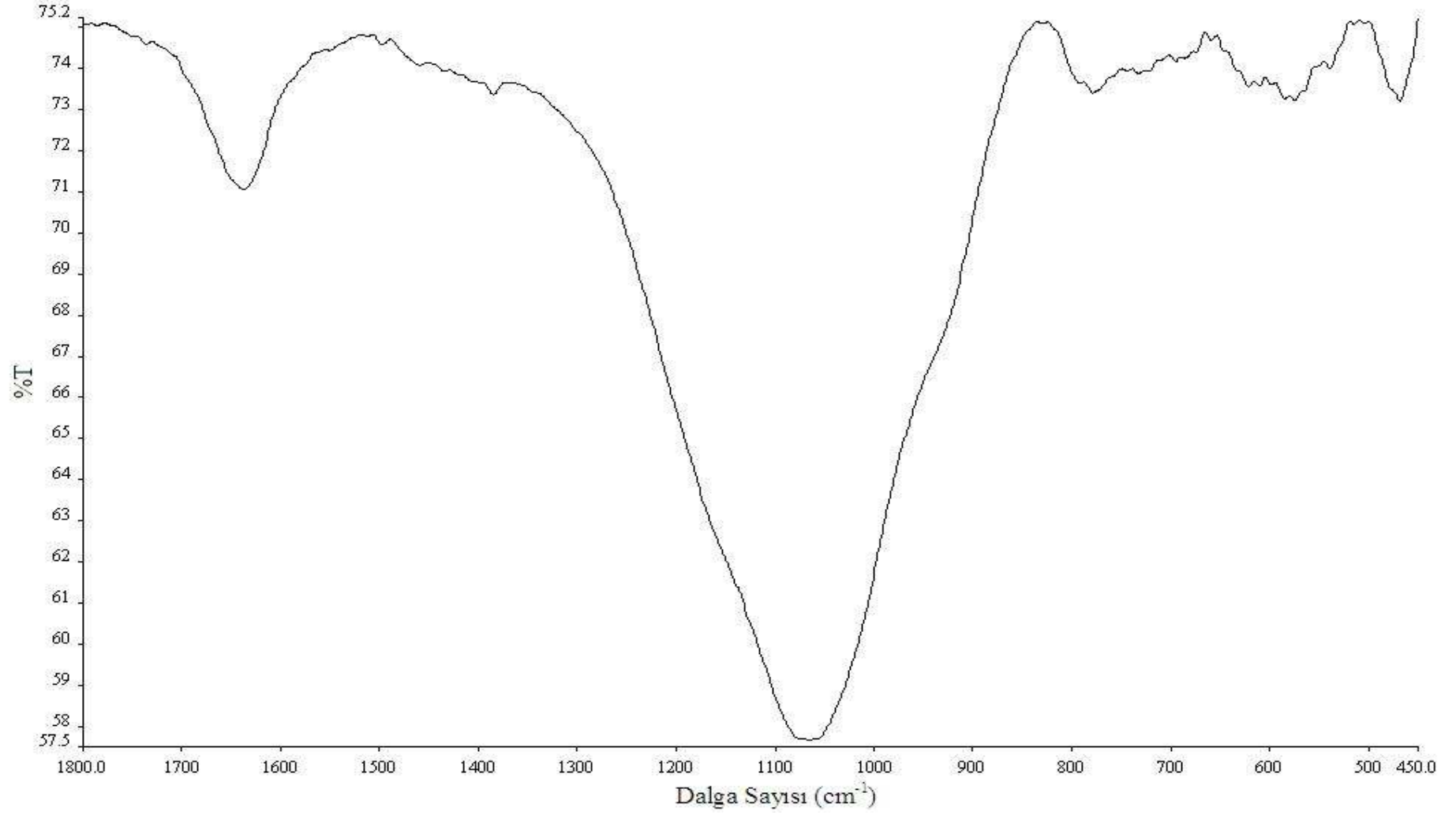
Şekil 4.10(b): Örnek 3(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği



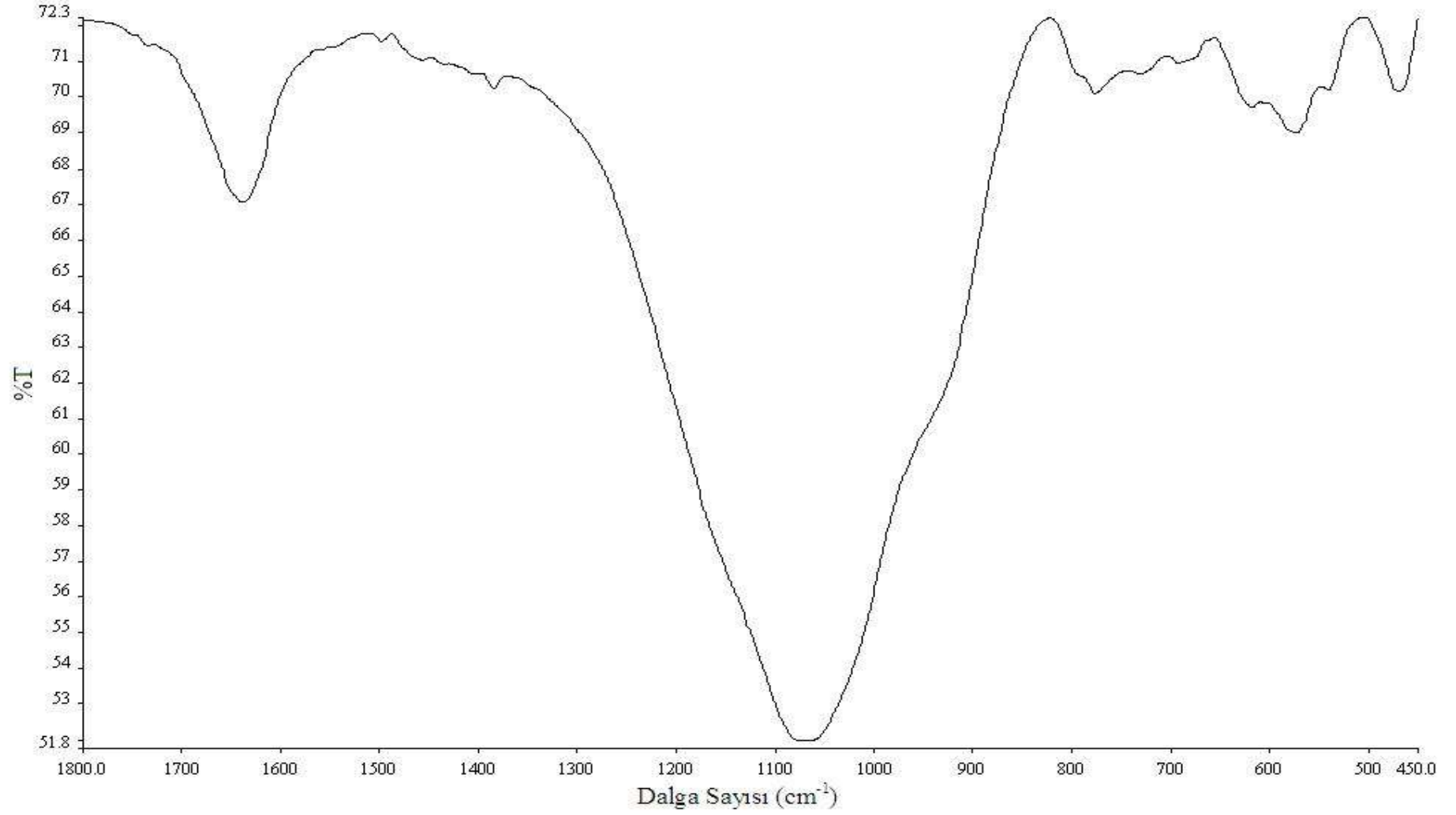
Şekil 4.10(c): Örnek 3(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.3.2 Örnek 3'ün Kırmızıaltı Spektrumları

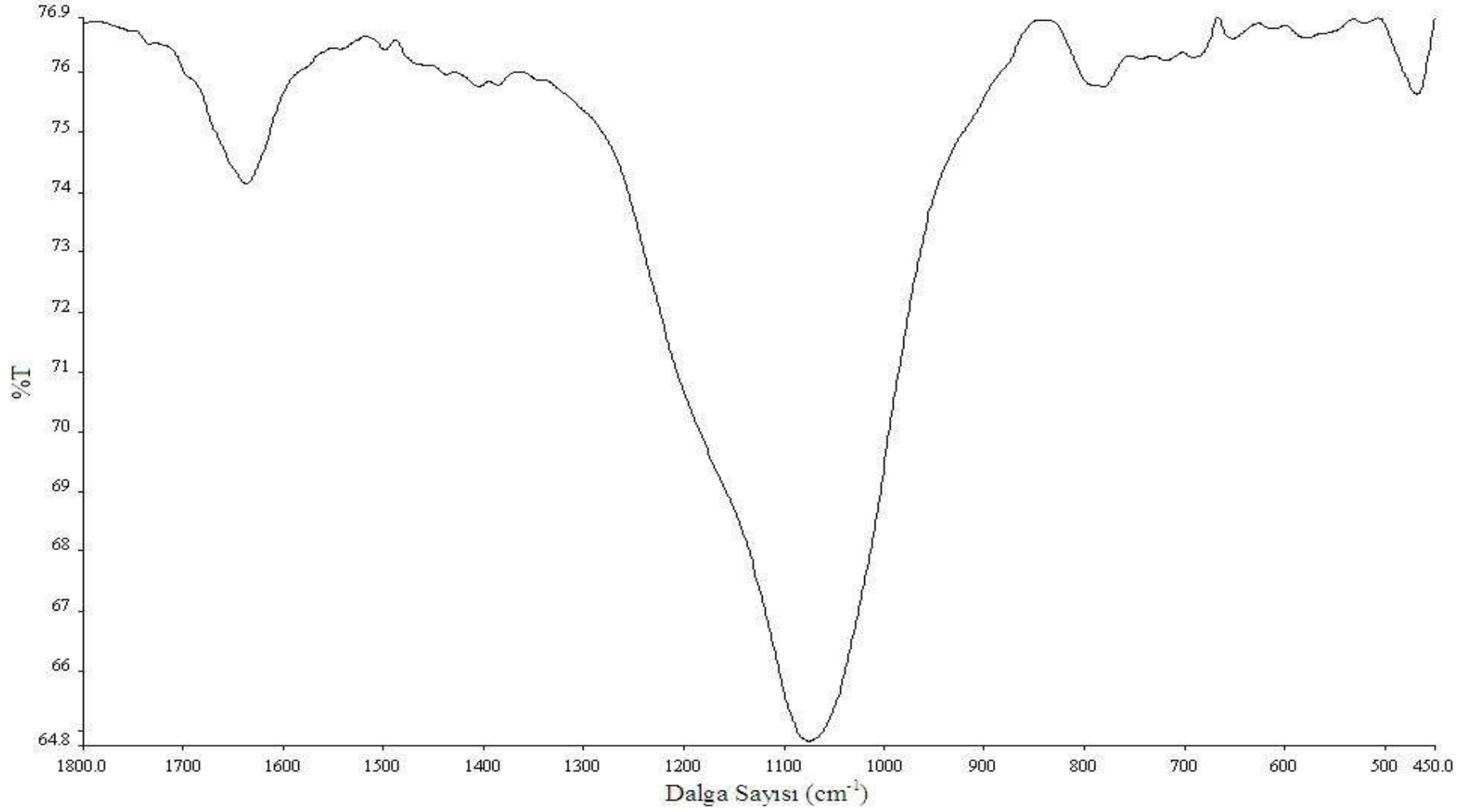
Örnek 3'ün (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan kırmızıaltı spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.11(a), 4.11(b) ve 4.11(c)'de verilmektedir. Kırmızıaltı spektrumları, 400-1800 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır.



Şekil 4.11(a). Örnek 3(a)'nın kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.11(b): Örnek 3(b)'nin kızılötesi spektrumu



Şekil 4.11(c): Örnek 3(c)'ün kırmızıaltı spektrumu

Örnek 3' ün (a), (b) ve (c) bölgelerinin kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de özetlenmiştir.

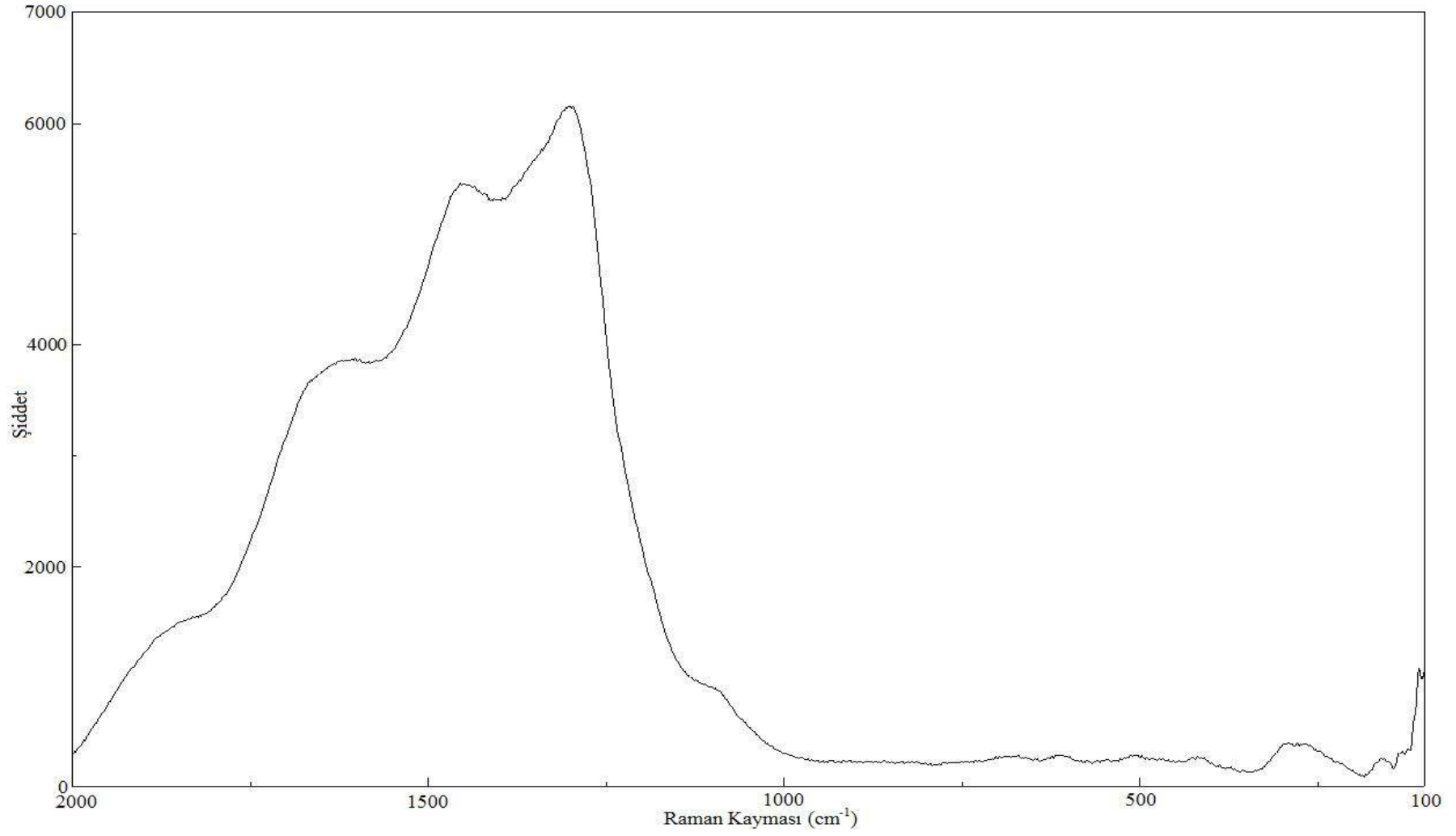
Tablo 4.5: Örnek 3 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

3a	3b	3c	Atamalar
1734 z	1734 z	1734 o	kalsit kombinasyon
1436 z	1436 z	1437 o	kalsit
1384 o	1384 o	1385 o	Amorf karbon
1077çş	1071 çş	1074 çş	kuvars
830 çz	-	-	kalsit
793 z	795 z	794 z	kuvars
778 o	776 o	780 o	kuvars
745 z	-	744 z	albit
712 z	-	718 o	kalsit
695 o	693 o	691 o	Kuvars
645 z	-	-	albit
585 o	581 om	-	albit
514 z	-	521 z	kuvars
468 ş	469 ş	467 ş	hematit

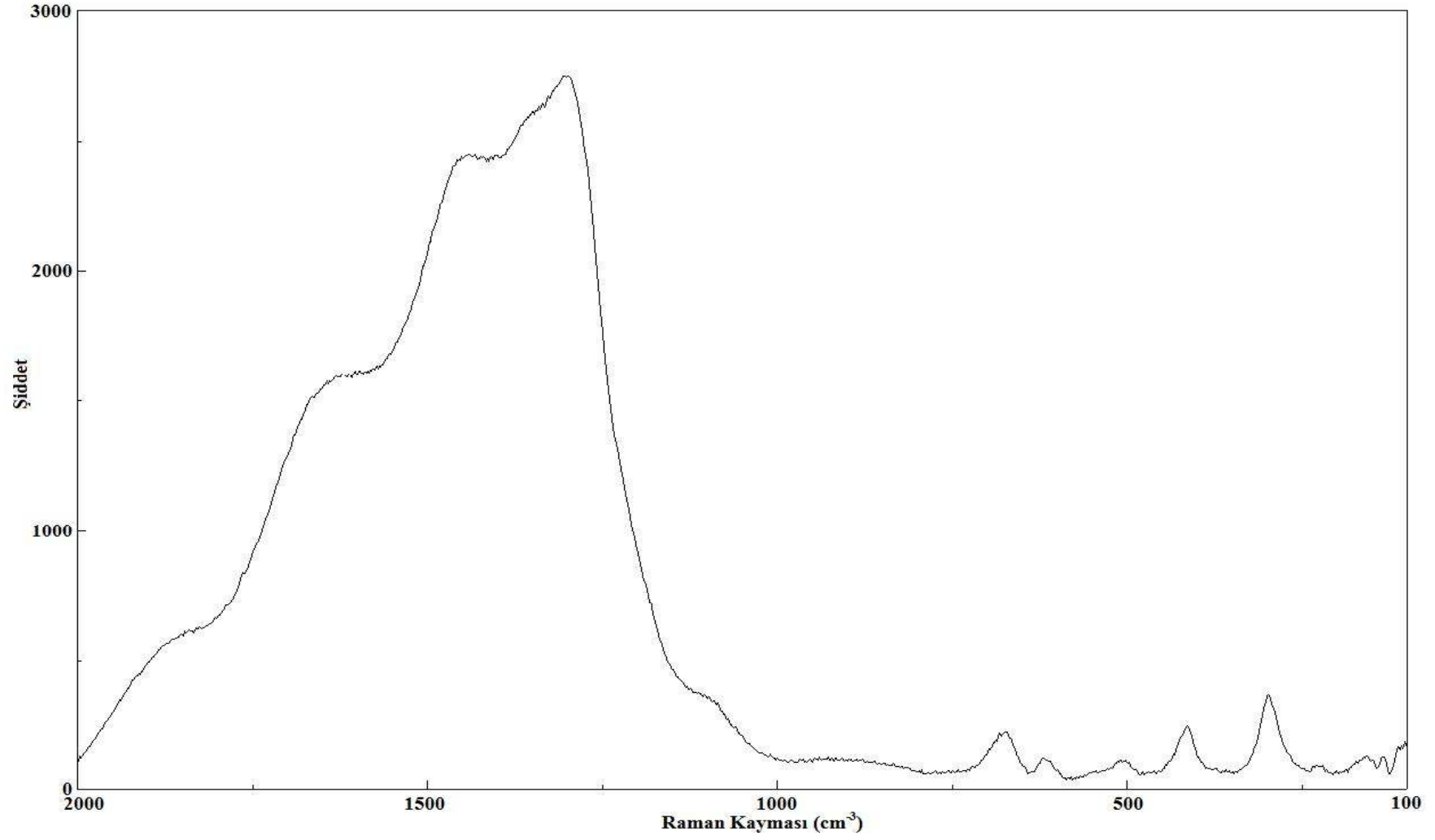
Tablo 4.5'de Örnek 3(a), 3(b) ve 3(c) için özetlenen kırmızıaltı atamalarında, kuvars, albit, kalsit, hematit ve amorf karbona karşılık gelen titreşim frekansları bulunmuştur (Akyüz ve diğ., 2007; Benedetto ve diğ., 2002). Bu frekansların varlığı, XRD ve SEM-EDX sonuçlarını da onaylamaktadır.

4.3.3 Örnek 3'ün Mikro-Raman Spektrumları

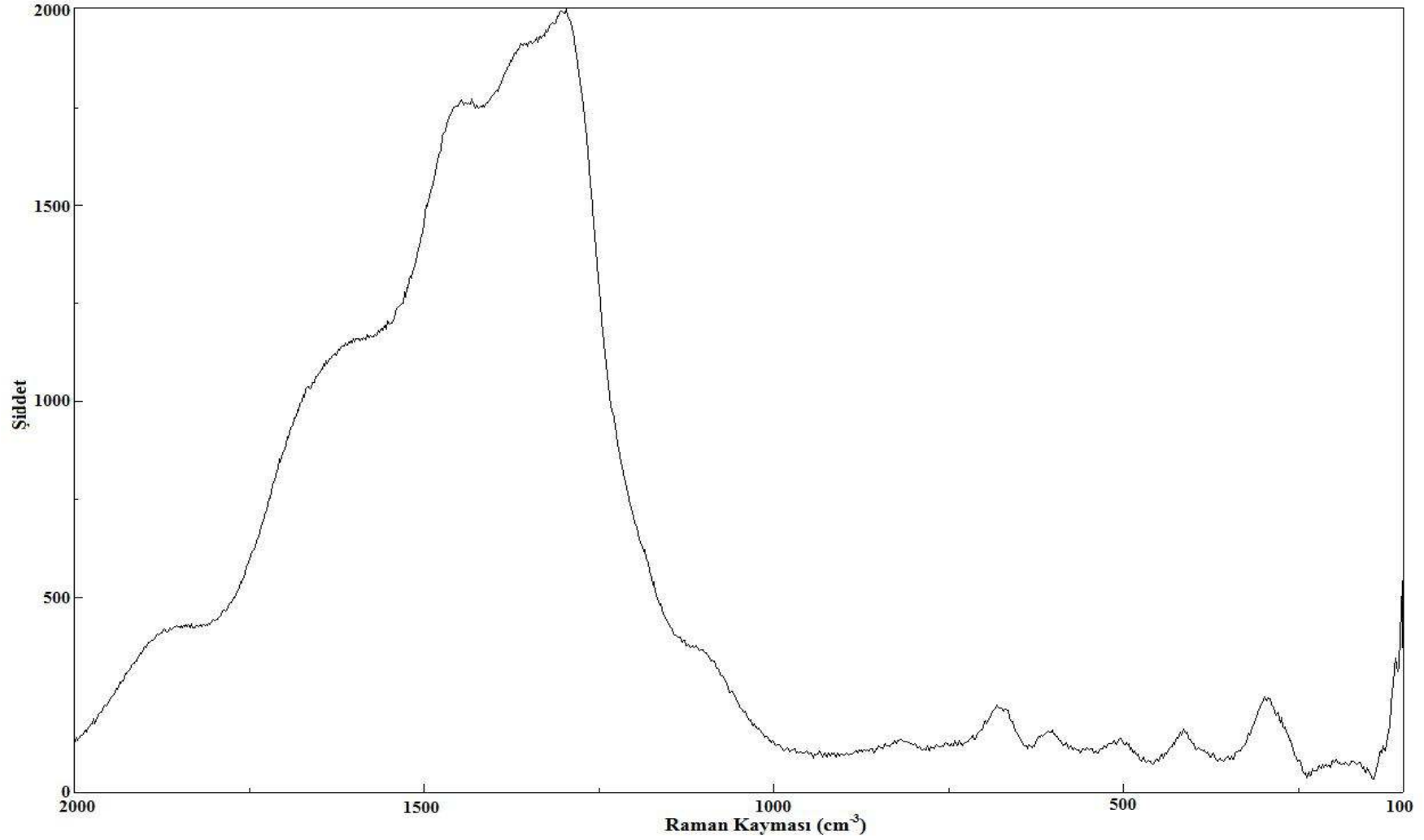
Örnek 3'ün (a), (b) ve (c) bölgelerinden alınan mikro-Raman spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.12(a), 4.12(b) ve 4.12(c)'de sunulmuştur.



Şekil 4.12(a): Örnek 3(a)'nın μ -Raman spektrumu



Şekil 4.12(b): Örnek 3(b)'nin μ -Raman spektrumu



Şekil 4.12(c): Örnek 3(c)'nin μ -Raman spektrumu

Mikro-Raman spektrumlarından elde edilen sonuçlar, Tablo 4.6’da özetlenmiştir.

Tablo 4.6: Örnek 3’ün (a), (b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})

3(a)	3(b)	3(c)	Atamalar
1614 go	1616 go	1608 go	kara karbon
1454 gş	-	1443 gş	amorf karbon
-	1432 go	-	kalsit
-	-	1359 g om	kara karbon
1307 ş	1302 ş	1303 ş	hematit
1090 om	1090 om	1089 om	kuvars
-	674 ş	678 o	maghemit
608 z	614 o	608 go	hematit
506 z	508 o	506 o	albit
416 z	414 ş	415 ş	albit
298 go	298 ş	298 ş	magnetit
-	220 o	-	hematit

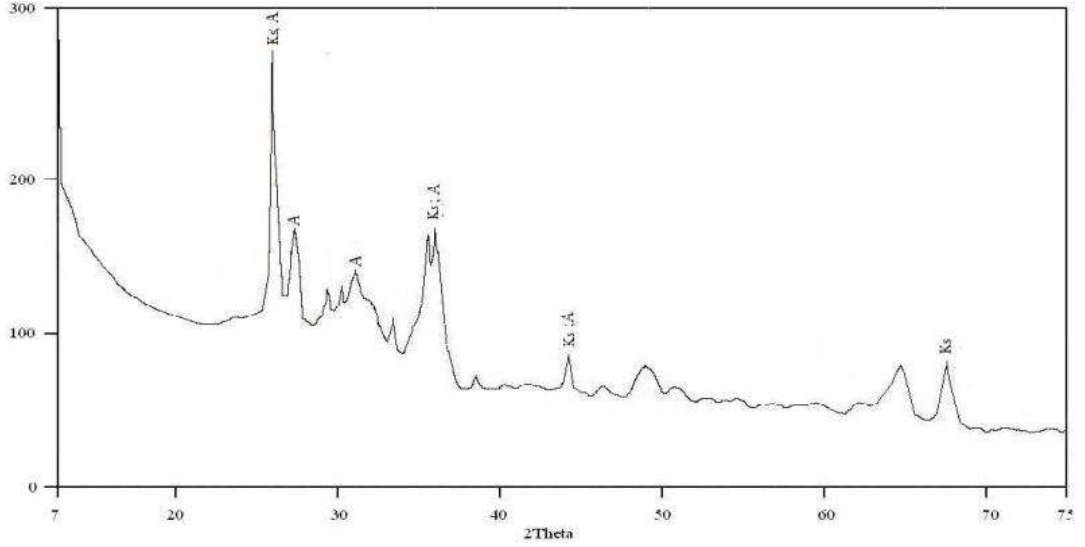
Örnek 3’ün Şekil 3.3’teki fotoğrafında kırmızı ve koyu kahve tonlarındaki renkler görülmektedir. Örnek 3 için XRD desenlerinden elde edilen kuvars, albit, hematit ve kalsit mineral fazlarını göz önüne alarak mikro-Raman spektrumlarındaki atamalar, Tablo 4.6’da verilmiştir. Öncelikle kara karbon için atamalar, 1608-1616 cm^{-1} ve 1359 cm^{-1} ’deki titreşim bandları olarak yapılmıştır (Edwards ve Chalmers, 2005; Zuo ve diğ., 2003).

Öte yandan albit için 413-414 ve 506-508 cm^{-1} aralığındaki bandlar atanmıştır (Makreski ve diğ., 2009). Demir (Fe) bakımından zengin olan ve kırmızı renk veren hematit, magnetit ve maghemit ile kalsit ve kuvars atamaları da önceki seramik parçaları için açıklama ve kaynaklardan yararlanılarak yapılmıştır.

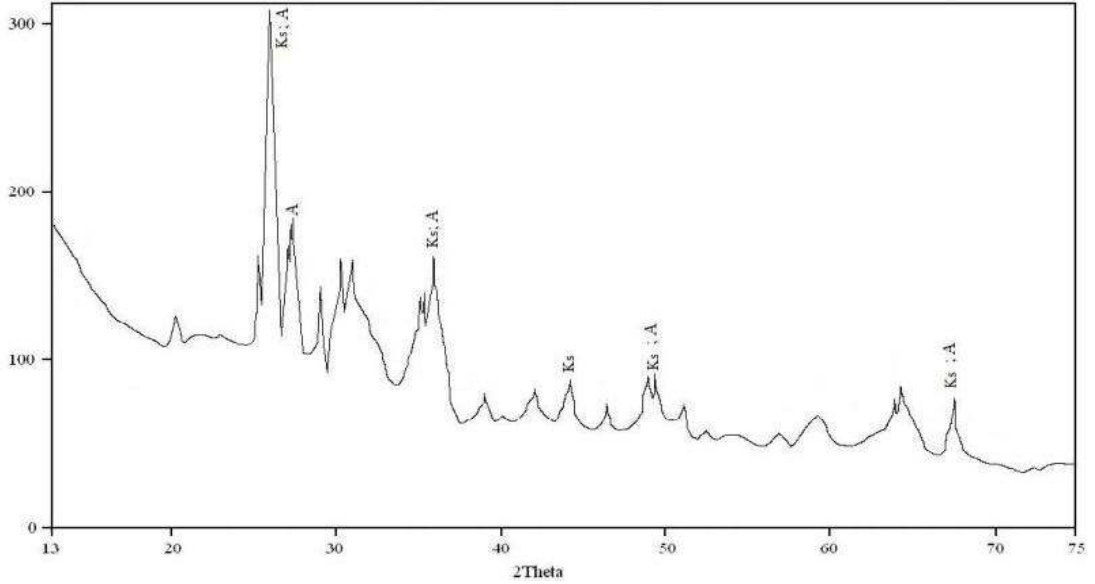
4.4 Örnek 4'ün İncelenmesi

4.4.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları

Bölüm 3'te Şekil 3.3'te gösterilen Örnek 4'ün dış yüzeyindeki (a) ve iç yüzeyindeki (b) bölgesi için elde edilen XRD desenleri, Şekil 4.13 (a) ve (b)'de verilmektedir. Bu XRD desenlerinden elde edilen mineral fazları, Örnek 4(a) ve 4(b) için kuvars ve albit olmaktadır.



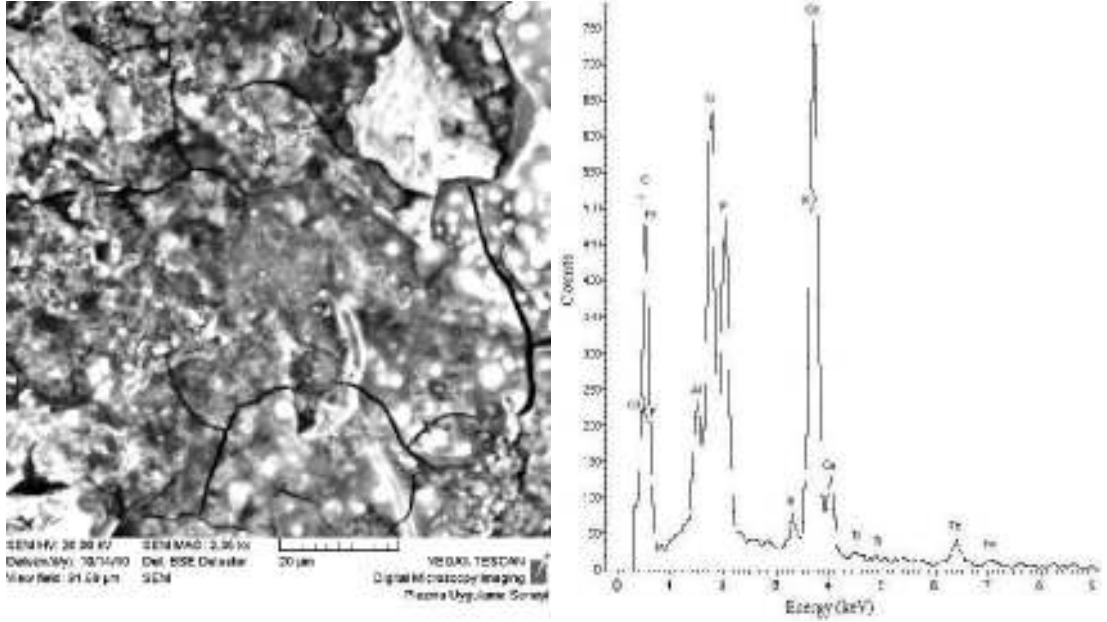
Şekil 4.13(a): Örnek 4(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit)



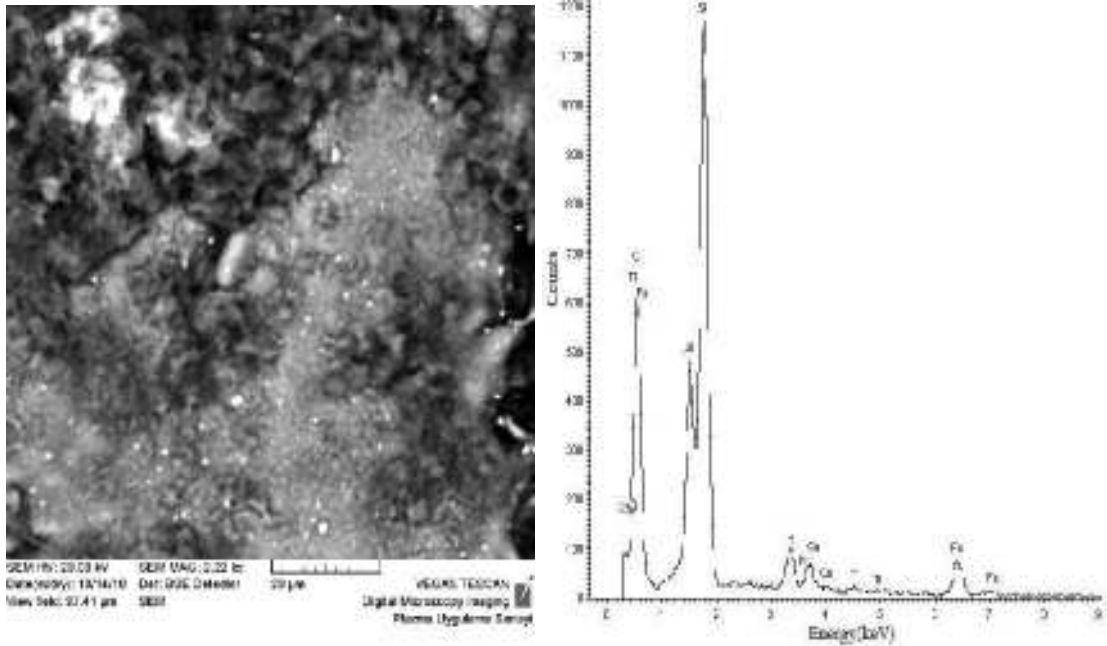
Şekil 4.13(b): Örnek 4(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit)

Öte yandan Örnek 4(a) ve 4(b) için SEM görüntüleri ve EDX grafikleri ise, sırasıyla, Şekil 4.14(a) ve 4.14(b) de gösterilmektedir. SEM-EDX sonuçları Örnek 4 için Fe,

Cu, K, Ti, Al, ve Si gibi elementlerin varlığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, XRD desenlerinden elde edilen minerallerin içeriğini de doğrulamaktadır.



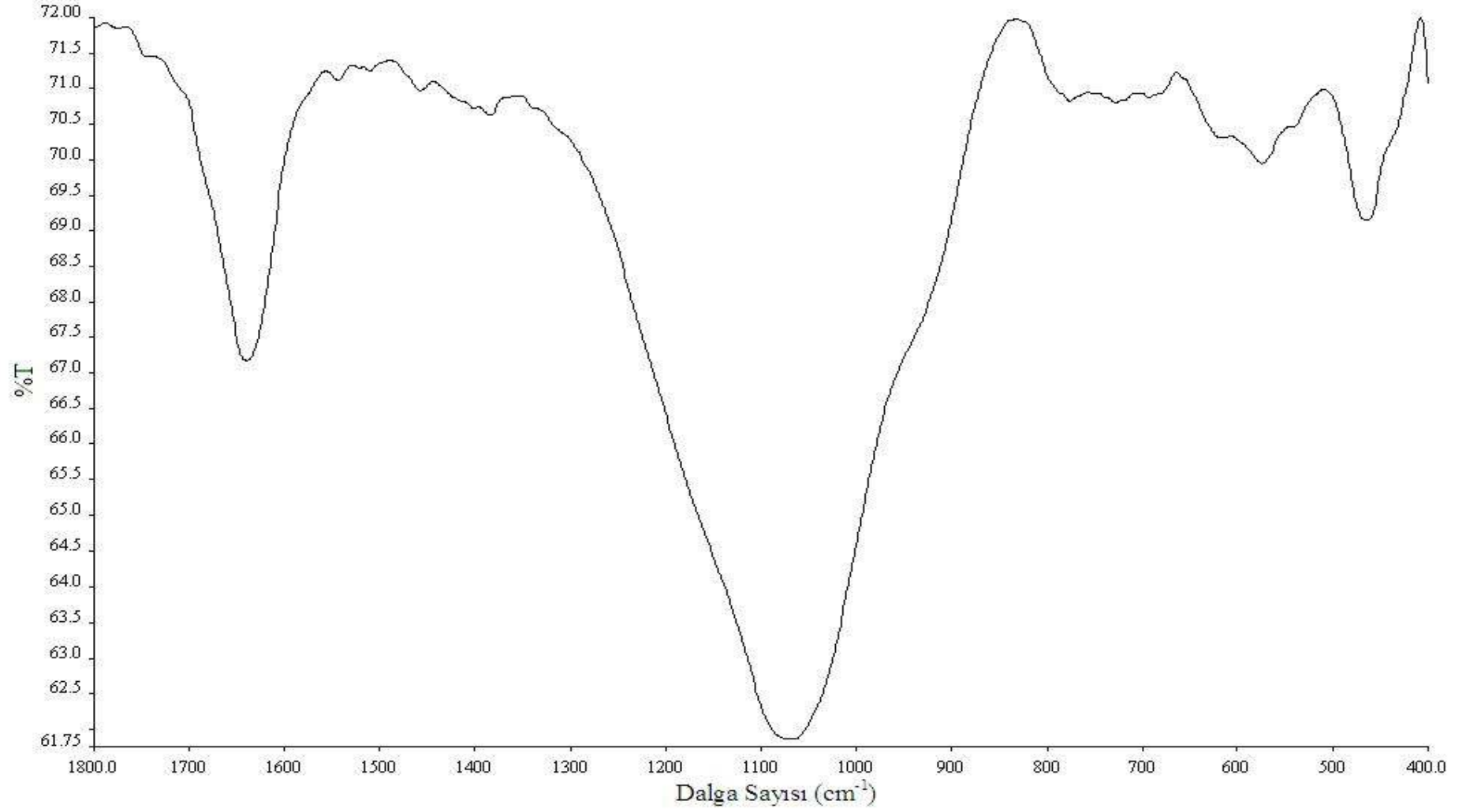
Şekil 4.14(a): Örnek 4(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği



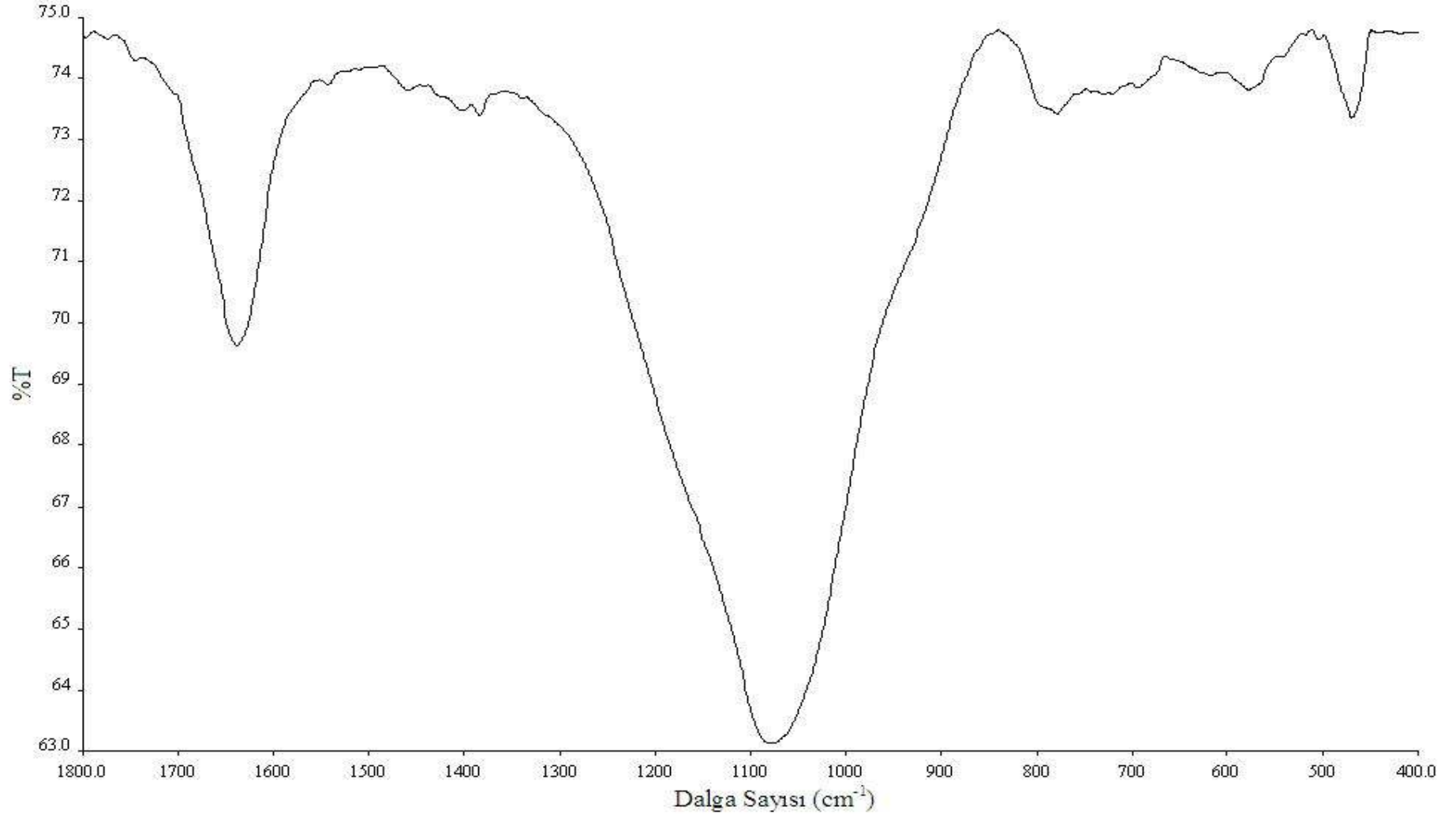
Şekil 4.14(b): Örnek 4(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.4.2 Örnek 4'ün Kırmızıaltı Spektrumları

Örnek 4'ün (a) ve (b) bölgelerinden alınan kırmızıaltı spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.15(a) ve 4.15(b)'de verilmektedir. Kırmızıaltı spektrumları, 400-1800 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır..



Şekil 4.15(a): Örnek 4(a)'nın kırmızıaltı spektrumu



Şekil 4.15(b): Örnek 4(b)'nin kırmızıaltı spektrumu

Örnek 4' ün (a) ve (b) bölgelerinin kırmızıaltı spektrumlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de özetlenmiştir.

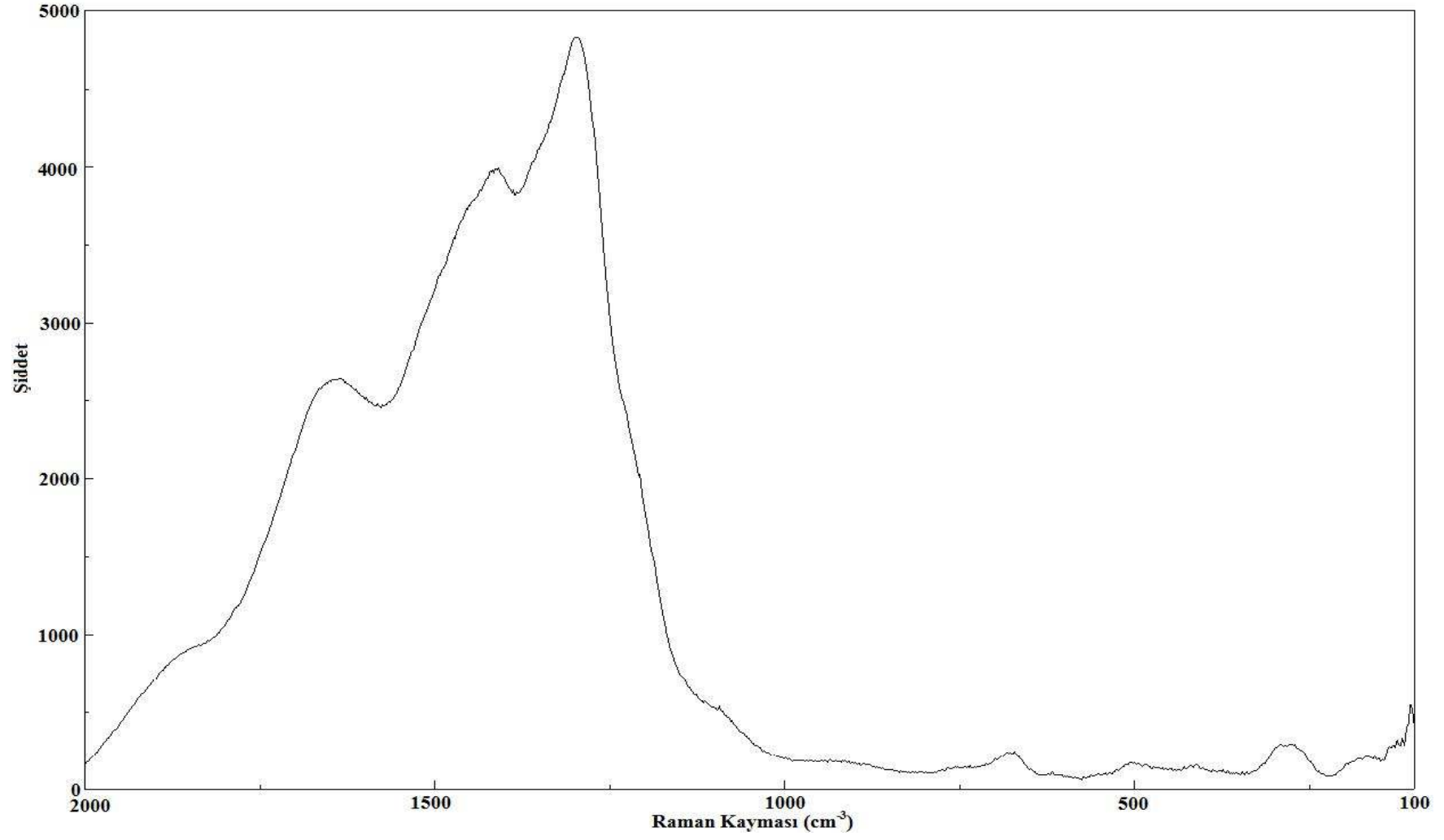
Tablo 4.7: Örnek 4 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

4(a)	4(b)	Atamalar
1746 z	1746 o	kalsit kombinasyon
1457 o	1459 o	kalsit
1384 o	1384 o	amorf karbon
835 z	847 z	kalsit
791 om	793 om	kuvars
776 o	778 o	kuvars
752 z	755 z	albit
-	742 z	albit
723 o	720 z	albit
693 o	694 o	kuvars
-	676 z	kuvars
657 z	658 z	albit
575 ş	579 o	albit
541 z	542 z	hematit
464 ş	469 ş	hematit

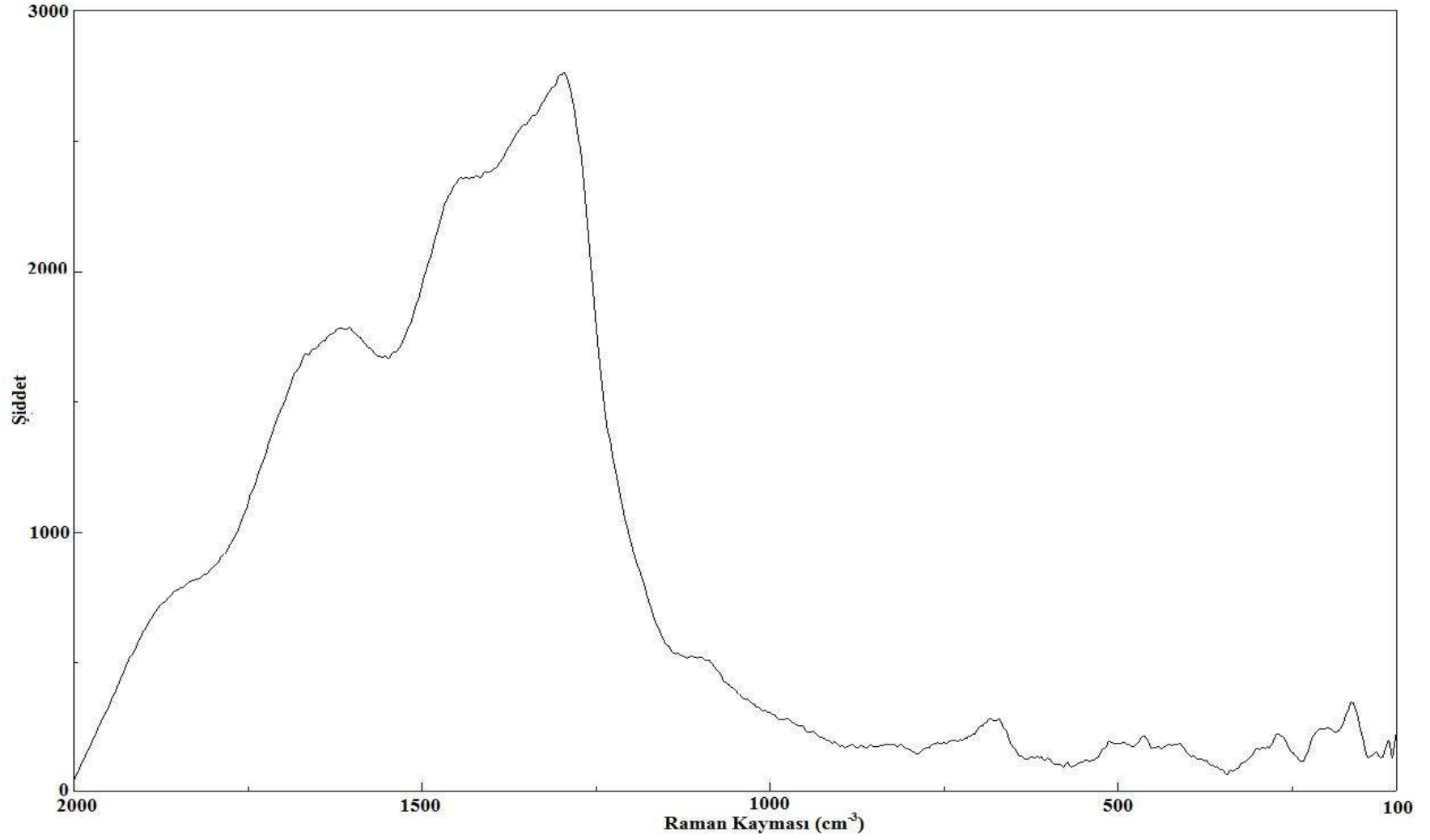
Tablo 4.7'de Örnek 4(a) ve 4(b) için özetlenen kırmızıaltı atamalarında, XRD deseninde olduğu gibi kuvars ve albite karşılık gelen titreşim frekansları bulunmuştur. Tablo 4.7'de Örnek 4(a) ve 4(b) için 541, 542, 464 ve 469 cm^{-1} 'deki bantlar, hematite atanabilir (Ravisankar ve diğ., 2009). Öte yandan, Tablo 4.7'de Örnek 4(a), ve 4(b) için sırasıyla 693 (o) ve 694 (o) cm^{-1} kuvarsın Si-O gerilme bandını ifade etmektedir (Senvertane ve diğ., 2006). Bu seramik parçası için fırınlamanın 700-800 °C olduğu söylenebilir (Shoval, 2003).

4.4.3 Örnek 4'ün Mikro-Raman Spektrumları

Örnek 4'ün (a) ve (b) bölgelerinden alınan mikro-Raman spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.16(a) ve 4.16(b)'de sunulmuştur.



Şekil 4.16(a): Örnek 4(a)'nın μ -Raman spektrumu



Şekil 4.16(b): Örnek 4(b)'nin μ -Raman spektrumu

Mikro-Raman spektrumlarından elde edilen sonuçlar, Tablo 4.8’de özetlenmiştir.

Tablo 4.8: Örnek 4’ün (a) ve (b) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})

4(a)	4(b)	Atamalar
1628 go	1618 go	kara karbon
-	1444 o	amorfor karbon
1418 ş	-	kalsit
1296 çş	1296 çş	hematit
1090 om	1089 z	kuvars
-	810 z	kuvars
-	762 z	albit
672 o	677 o	maghemit
505 z	506 z	albit
-	464 o	kuvars
411 z	410 z	hematit
-	298 z	magnetit
291 o	293 z	hematit
-	202 o	hematit
167 go	164 ş	albit

Örnek 4’ün Şekil 3.3’te verilen fotoğrafında görüldüğü gibi dış ve iç yüzeyinde kırmızı ve koyu kahve renkleri yer almaktadır. Ayrıca XRD deseninden de kuvars ve albit mineral fazlarına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu çerçevede, Tablo 4.8’de özetlenen mikro-Raman titreşim bandları ve atamaları; önceki örnekler için yapılan atamalar ve kaynaklardan yararlanılarak yapılmıştır. Kırmızı renk için kullanılan hematit, magnetit ve maghemit ile koyu kahve ve kara renk için kullanılan kara karbon atamaları Tablo 4.8’de de göze çarpmaktadır. Ayrıca, Na-feldspar da denilen albitin, kuvarsin ve kalsitin de, mikro-Raman titreşim bandlarının atamaları özetlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Geçmiş zaman boyunca çok sayıda kültürü içinde barındıran Anadolu, tarihi kültürel mirasları günümüze taşımıştır. Bu kültür varlıklarının korunması ve restorasyonu, çok çeşitli bilimsel yöntemleri kullanmayı gerektirir. Bu bilimsel yöntemlerin başlıcalarından biri de, spektroskopik tekniğidir.

Çalışmamızda incelenen seramik parçaları, Muğla ili Yatağan ilçesi sınırı içerisinde yer alan Eskihisar köyünde bulunan Stratonikeia Antik Kent'inde, 1977 yılında başlatılan ve günümüzde de devam eden kazılardan elde edilmişlerdir.

Seramik parçaları üzerinde doğal boya olarak yer alan pigmentlerin tanımlamaları, Fourier Dönüşümlü Kırmızıaltı (FT-IR) ile mikro-Raman spektrometreleri ile X-ışını difraktometresi ve enerji dağılımlı X-ışını grafiklerinin kullanıldığı taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) kullanılarak yapılmıştır.

XRD desenleri, seramik parçalarında, kuvars, kalsit, kaolinit, montmorilonit, illit, albit ve hematit gibi mineral fazlarının varlığını ortaya koymuştur. Öte yandan, seramik parçalarının SEM görüntülerinde görülen kırık ve çatlama izleri, bu örneklerin çok eski zaman dilimine ait olduklarının ayrı bir kanıtıdır. Seramik parçaları üzerinde belirlenen bölgelerin SEM görüntülerindeki parlaklıklar, EDX grafiğinde enerji başına saymadaki en büyük değere karşılık gelen elementlerin yoğun olduğu noktalarlardır. Örneğin, Fe, Si ya da Ca ve Al gibi elementler, XRD desenleri ile belirlenen mineral fazlarını da doğrulamaktadır. Ayrıca, EDX grafiklerinde sıkça görülen O elementinin varlığı, aslında Ca, Mg, Fe, Si, ya da Al elementlerinin, örneğin, CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ gibi oksit bileşenlerini ifade etmektedir.

Öte yandan, seramik parçaları üzerindeki pigmentlerin incelenmesinde, mikro-Raman spektroskopisinin başarısı tartışılmazdır. Mikro-Raman spektrumlarından, kuvars, hematit, anastas, kalsit ve magnetit gibi pigment ögeleri saptanmıştır. Hematit, doğal kırmızı rengi vermek için çok eski dönemlerde kullanılan bir α -Fe₂O₃ bileşiğidir. Aynı zamanda açık hava ortamında fırınlanmanın yapıldığını ifade eder.

Ayrıca, seramik parçalarının kırmızıaltı spektrumlarında görülen Si-O gerilme titreşim kiplerinin değerleri, incelenen seramik parçalarının genellikle 700-800°C de açık atmosferde fırımlandıklarını ifade etmektedirler.

Sonuç olarak, Stratonikeia Antik Kent'inden çıkarılan Helenistik ve Erken Roma dönemine ait seramik örneklerinin spektroskopik yöntemlerle kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. Böylece örneklerde o dönemde kullanılan boyaların içeriği, örneklerin fırınlama sıcaklığı ve ortamı gibi teknolojik şartlara ulaşılmış ve eserlerin gerçek olduğu kanısına varılmıştır. Stratonikeia Antik Kent'inde Bizans ve İslamiyet dönemine ait eserlerin spektroskopik analizleri yapılabilir. Tarih sürecinde teknolojinin nasıl geliştiği hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca incelediğimiz seramik örnekleri 700°C civarında fırımlandığına göre Stratonikeia kazı alanında bu döneme ait büyük fırınların varlığına ulaşmak için araştırmalar yapılabilir.

İncelememizde kullanılan dört adet küçük seramik parçası, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Arkeoloji Bölümü Öğretim Üyesi ve aynı zamanda Stratonikeia antik kentinde yürütülen çalışmalarda kazı başkanı olan Sayın Doç.Dr. Bilal SÖĞÜT tarafından sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Akyüz, S., Akyüz, T., Başaran, S., Bolcal, C., Güleç, A.,** 2007. FT-IR and micro-Raman Spectroscopic Study of Decorated Potteries from VI and VII Century BC, Excavated in Ancient Ainos – Turkey. *Journal of Molecular Structure*, 834–836, 150–153.
- Abdioğlu, E.,** 2007. Sivas Ziyaretsuyu Helenistik ve Roma Dönemi Seramikleri, Gazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 125s, Ankara.
- Ağatekin, M.,** 1993. Cumhuriyet Sonrası Çağdaş Türk Seramik Sanatının Gelişimi ve Anlatım Dili Yönünden Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Akyüz, S., Akyüz T., Eric, J. and Davies, D.,** 2000. FT-IR and FT-Raman spectroscopic investigations of adsorption of 2,2X-biquinoline by smectite group clay minerals from Anatolia, *Vibrational Spectroscopy*, 22, 11–17.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Basaran, S., Bolcal,, C. and Güleç, A.,** 2007, FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC, excavated in ancient Ainos – Turkey, *Journal of Molecular Structure*, 834–836, 150–153.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Basaran, S., Bolcal, C. and Güleç, A.,** 2008, Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry, *Vibrational Spectroscopy*, 48 , 276–280.
- Alpert, N. L., Keiser, W.E. and Szymanski, H.A.,** 1964. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Plenum Press, 379p. New York.
- Aminzadeh. A. ,** 1997. Excitation Frequency Dependence and Fluorescence in the Raman Spectra of Al₂ O₃. *Appl. Spectrosc.* 51, 817-819.
- Arcasoy, A.,** 1988. Seramik Teknolojisi, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, No:1, İstanbul.
- Arslantaş, G. S.,** 2008. Van Yöresi Geleneksel Baş Süslemelerinin Tarihsel Süreç İçinde İncelenmesi,.Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Bahçeli, S.,** 2010. Mikro-Raman Spektroskopisi ve Arkeometri'deki Uygulamaları Konferansı. Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Banwell, C.N. and McCash, E.M.,** 1996. Fundamental of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p. New Delhi.
- Bardakçı, B.,** 2004. Delikli Ortamlarda Adsorbe Edilmiş Maddelerin Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı Spektroskopisi İle İncelenmesi, Süleyman

Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 128s, Isparta.

- Başaran, C.**, 1998. Arkeolojiye Giriş. Aşiyen yayınevi, 264s. Erzurum
- Benedetto, G.E.D., Laviano, R., Sabbatini, L., Zambonin, P.G.**, 2002. Infrared Spectroscopy in the Mineralogical Characterization of Ancient Pottery. *Journal of Cultural Heritage*, 3, 177–186.
- Bikiaris, D., Sister Daniilia, S. Sotiropoulou, Katsimbiri O., Pavlidou, E., Moutsatsou A.P and Chryssoulakis Y.**, 1999. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 3–18
- Bishop J.L. and Murad E.** 2004. Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: A Raman and IR spectroscopic study of montmorillonite, *J. Raman Spectrosc*; 35: 480–486.
- Bordignon, F., Postorino, P., Nucara, A., Dore, P., Trojsi, G. and Bellelli V.**, 2008. The White Colour in Etruscan Polychromes on Terracotta: Spectroscopic Identification of Kaolin. *J. Cult. Herit.* 9, 23-29.
- Bouchard, M. and Smith, D.C.**, 2003. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A* 59, 2247-2266.
- Bölükbaşı O.**, 2003. Nikotinamid Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun Deneysel ve Teorik Yöntemler İle İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, İstanbul.
- Chang, I.F. and Mitra, S.S.**, 1971. Long Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals. *Advanced. Physics*, 20, 359-361.
- Cıkıt, S.**, 2008. Sıvı AlF₃/NaF Karışımının Yapı Analizi: Teorik Raman Spektra. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Colthup, N.B., Lawrence, H.D., Wiberley, S.E.**, 1964. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, 511p. New York and London.
- Dobrzhinetskaya, L.F. Eide, E. Larsen, R.B. Sturt, B.A. Trønnes, R.G. Smith, D.C. Taylor, W.R. and Posukhova, T.V.**, 1995. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway. *Geology*, 23, 597-600..
- Edwards, H.G.M and Chalmers, J.M.**, 2005. Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History The Royal Chemistry, Cambridge, UK.
- Erdik, E.**, 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitapevi Yayını, 502s. Ankara.
- Ferraro, J., Nakamoto, K.**, 1994. Introductory Raman Spectroscopy. John Willy & Sons Inc., 663p. Boston, San Diego, Toronto, New York.
- Frost, R. L., Fredericks, P.M. and Barlett, J. R.**, 1993. Fourier transform Raman spectroscopy of kandite clays, *Spectrochimica Acta*, 49, 667-674.

- Gençten, A.**, 2005. Atom ve Molekül Fiziği Ders Notları. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 216s. Samsun.
- Goodall ,R.A., Hall, J., Viel R. and Fredericks P.M.**, 2009. A Spectroscopic investigation of pigments and ceramic samples from copan, Honduras,, *Archaeometry*, 51, 1, 95–109.
- Gökce, H.**, 2009. Bazı Amonyum Türevi Bileşiklerde Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopileri ile İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Isparta.
- Güç, E.**, 2005. III-V Grubu Yarıiletken Bileşiklerin Raman Özellikleri, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Ankara.
- Hradila, D. , Grygara, T., Hradilova, J. and Bezdic, P.**, 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting, *Applied Clay Science*, 22,223–236
- İldız, G.Ö.**, 2008. Sülfon ve Sülfonamid Gruplu Moleküllerin Konformasyonlarının ve Titreşim Enerjilerinin Kuantum Kimyasal Yöntemler İle İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 166s, İstanbul.
- Kahraman, M.**, 2007. Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 60s, İstanbul.
- Kibici, Y.**, 2002. Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Yayın No ; 41, ISBN: 975 – 7150-52-5, Afyon
- Kutlu, N.**, 2007. 4-Amino-1H-Benzol[4,5]Imidazo(1,2- α) Pirimidin-2 One Bileşiğinin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Isparta.
- Köksal, F.**, 1989. Atom ve molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Legodi, M.A. and De Waal, D.**, 2007. Raman Spectroscopic Study of Ancient South African Domestic Clay Pottery. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66, 135–142.
- Lewis, I.A. and Edwards, H.G.M.**, 2001. Handbook of Raman Spectroscopy. Marcel Dekker Inc., Taylor&Francis Group, LLC, 1049 p, New York-Basel.
- Makreski, P., Jovanovski, G. and Kaitner, B.**, 2009. Minerals from Macedonia.XXIV. Spectra-structure characterization of tectosilicates. *Journal of Molecular Structure* 924-926, 413-419.
- Masmoudi, S., Amar, R.B., Larbot, A., Feki, H.E., Salah, A.B. and Cot, L.**, 2005. Elaboration of Inorganic Microfiltration Membranes with Hydroxyapatite Applied to the Treatment of Waste Water from Sea Product Industry. *Journal of Membrane Science*, 247, 1–9.

- Mazzeo, R., Baraldi, P., Lujan, R. and Fagnano, C.,** 2004. Characterization of Mural Painting Pigments from the Thubchen Lakhang Temple in LoManthang, Nepal. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 678-685
- Mazzocchin, G.A., Agnoli, F. and Colpo, I.,** 2003, Investigation of roman age pigments found on pottery fragments, *Analytica Chimica Acta*, 478, 147–161.
- Michaelian K.H.,** 1986. The Raman Spectrum of Kaolinite, *Canadian J. Chemistry* 64(2),285-294.
- Öztürk, N.,** 2006. Kafes Yapılı Sistemlerde Çeşitli Organik Sıvıların Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s, Isparta.
- Parras-Guijarro, D., Montejo-G´amez, M., Ramos-Martos, N. and Alberto S.,** 2006. Analysis of pigments and coverings by X-ray diffraction (XRD) and micro Raman spectroscopy (MRS) in the cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain) and the settlement convento 2 (Montemayor, C´ordoba, Spain), *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 1133–1141.
- Raskovska, A., Minceva, S.B., Grupcea, O. and Colomban, Ph.,** 2010. Characterization of Pottery from Republic of Macedonia II. Raman and Infrared Analyses of Glazed Pottery Fnds from Skopsko Kale. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 431–439.
- Ravisankar,, R., Kiruba, S., Chandrasekaran, A., Senthilkumar, G. and Maheswaran, C.,** 2010, Analysis of ancient potteries of Tamilnadu, India by spectroscopic techniques, *Indian Journal of Science and Technology*, 3(8), 858-862.
- Ruan, H.D., Frost, R.L., Klopprogge, J.T. and Duong, L.,** 2002. Infrared Spectroscopy of Goethite Dehydroxylation: III. FT-IR Microscopy of in Situ Study of the Thermal Transformation of Goethite to Hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 967-981.
- Rutt, H.N. ve Nicola, J.H.,**1974. Raman spectra of carbonates of calcite structure. *J. Phys. C: Solid State Phys..* Vol. 7,4522-4528.
- Schmit, M. T. and Popp, J.,** 2006, Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century, *J. Raman Spectrosc.*, 37, 20–28,
- Schrader, B.,** 1995. Infrared and Raman Spectroscopy. WCH Verlagsgesellschaft, 787p, Weinhein, Germany.
- Sendova, M., Zhelyaskov, V., Scalera, M. and Ramsey, M.,** 2005. Micro-Raman spectroscopic study of pottery fragments from the Lapatsa Tomb, Cyprus, ca 2500 BC. *J. Raman Spectrosc.* 36, 829-833.
- Sevim, C.,** 1994. Türkiye’de Seramik Heykel, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Sanatta Yeterlilik Tezi, 92s, Eskişehir.
- Shoval, S.,** 2003. Using FT-IR Spectroscopy for Study of Calcareous Ancient Ceramics. *Optical Materials* 24, 117–122.
- Siebert, F. and Hildebrandt, P.,** 2008. Vibrational Spectroscopy in Life Science. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 310 p. Weinheim.

- Skoog, D.A. and Holler, F.J., Nieman, T.A.**, 2000. Enstrümantal Analiz İlkeleri. Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Yayın No: 5, 849s, Ankara.
- Smith, G. D. and Clark, R. J.H.** 2004. Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science* 31, 1137–1160.
- Söğüt, B.**,2009.31.Kazı Sonuçları Toplantısı, 4. cilt. Ayrı Basım, 263-286. Denizli.
- Striova, J., Lofrumento, C., Zoppi, A. and Castellucci, E.M.**, 2005. Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 37, 1139-1145.
- Tanevska, V., Colombar, P., Minceva, B.S. and Grupcea, O.** 2009, Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th–14th century), *J. Raman Spectrosc.*, 40, 1240–1248.
- Topaloğlu, Y.**, 2006. Ardahan-Çıldır Bölgesi Tarihi ve Arkeolojik Araştırmaları. Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 237 s, Erzurum.
- Us, Ş.**, 2006. Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 52s, İstanbul.
- Velraj, G., Prabakaran, K. A. Musthafa, M. and Hemamalini, R.**, 2010, FT-IR and micro-Raman spectroscopic studies of archaeological potteries recently excavated in Tamilnadu,India, *Recent Research in Science and Technology*, 2(10), 94-99.
- Wilson, E.B., Decius, J.C. and Cross, P.C.**, 1955. Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Dover Publications, Inc., 388s. New York.
- Wopenka, B., Popelka, R., Pasteris, J. D. and Rotroff, S.**, 2002, Understanding the Mineralogical Composition of Ancient Greek Pottery through Raman Microprobe Spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 56(10), 1320-1328.
- Xie, A.J., Zhang, C.Y., Shen, Y.H., Qiu, L.G., Xiao, P.P. and Hu, Z.Y.**,2006. Morphologies of calcium carbonate crystallites grown from aqueous solutions containing polyethylene glycol, *Cryst. Res. Technol.*, 41, 967-971.
- Yazıcı, M.**, 2008. Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılmasına Dayalı Mikroorganizma Tanısı İçin Yeni Nanoyapılı Yüzeylerin Geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 50s, İstanbul.
- Zuo, J., Xu, C., Wang, C. and Yushi, Z.**, 1999. Identification of the Pigment in Painted Pottery from the Xishan Site by Raman Microscopy . *J. Raman Spectrosc.* 30, 1053–1055 .
- Zuo, J., Zhao, X., Wu, R., Du, G., Xu, C. and Wang, C.**, 2003. Analysis of the Pigments on Painted Pottery Figurines from the Han Dynasty's Yangling Tombs by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 121–125.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gamze GÜLEÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Rotterdam-30.04.1984

Adres: Seyrantepe mah. İnönü cad. Yayla apt. No :80 kat :3 Salihli/Manisa

Lisans Üniversitesi: Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STRATONİKEİA ANTİK KENT'İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ,
MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gamze GÜLEÇ**

Anabilim Dalı : Fizik


Programı : Atom ve Molekül Fiziği

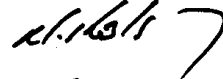
**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN
Eş Danışman: Prof. Dr. Semiha BAHÇELİ**


ARALIK -2011


YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **081401005** nolu öğrencisi **Gamze GÜLEÇ** tarafından hazırlanan “**STRATONİKEİA ANTİK KENT’İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ, MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN (PAÜ) 
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nuri KOLSUZ (PAÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Bilal SÖĞÜT (PAÜ) 

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART (PAÜ) 


Jüri Üyesi: Doç. Dr. Orhan KARABULUT (PAÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2011 tarih ve B.30.2.PAÜ.0.40.00.00/3650 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı

: Gamze GÜLEÇ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda görüş, öneri ve yönlendirmeleriyle önderlik eden değerli danışman hocam Prof Dr. Hasan ERDOĞAN'a ve bilimsel hayatımın başlangıcı olarak gördüğüm çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen ve kendisini her zaman örnek aldığım eş danışmanım Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Bölümü Başkanı değerli hocam Prof. Dr Semiha BAHÇELİ'ye, çalışmada kullanılan arkeolojik kalıntıların temininde çekincesiz her türlü desteğini gördüğüm Pamukkale Üniversitesi Arkeoloji Bölümünü öğretim üyesi Stratonikeia Kazı Başkanı değerli hocam Doç.Dr. Bilal SÖĞÜT'e, kazı ekibiyle temas kurma konusunda karşılıksız desteğiyle arkadaşım Muğla Üniversitesi Fen-Ede. Fak. Arkeoloji Bölümü Arş. Gör. Gözde ADIGÜZEL'e ve 2010 Stratonikeia kazı ekibindeki tüm çalışanlara, deneysel çalışmalar sırasında ölçümlerin alınması ve değerlendirilmesi aşamasında yardımını gördüğüm SDÜ Fen-Ede. Fak. Spektroskopi laboratuvarı elemanlarından doktora öğrencisi Halil GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm öğrenimim boyunca maddi desteklerinden ve sonsuz sabırlarından dolayı canım babam İbrahim GÜLEÇ ve canım annem Firdes GÜLEÇ'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma 2010FBE093 numaralı PAÜBAP ile desteklenmiştir.

Aralık 2011

Gamze GÜLEÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti	3
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Titreşim Spektroskopisi	5
2.1.1 Elektromagnetik ışınım	5
2.1.2 Harmonik Titreşici	8
2.1.2.1 Harmonik Titreşicinin Klasik Kuramı	8
2.1.2.2 Harmonik Titreşicinin Kuantum Kuramı	9
2.1.3 Harmonik Olmayan Titreşici	11
2.1.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	15
2.1.4.1 Titreşim Kipleri	15
2.1.4.2 Titreşim Türleri	16
2.1.5 Kırmızıaltı Spektroskopisi	18
2.1.5.1 Grup Frekansları	19
2.1.6 Raman Spektroskopisi	21
2.1.6.1 Raman Spektrumları	23
2.1.6.2 Raman Saçılmasının Klasik İncelenmesi	24
2.1.7 Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopilerinin Karşılaştırılması	26
2.2 Seramik	27
2.3 Arkeometri	28
2.4. Stratonikeia Antik Kenti ve Tarihçesi	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Materyal	31
3.2 Kullanılan Cihazlar	34
3.2.1. Raman spektrometresi	34
3.2.2. Kırmızıaltı spektrometresi	35
3.2.3. X-ışını kırınım difraktometresi	37
3.2.4 SEM cihazı	38
3.3 Örneklerin Ölçüm Ayrıntıları	38
3.3.1 Örneklerin Raman spektroskopisi ile incelemesi	38
3.3.2 Örneklerin IR spektroskopisi ile incelemesi	39
3.3.3 Örneklerin XRD desenlerinin alınması	39
3.3.4 Örneklerin SEM görüntüleri ve EDX grafiklerinin alınması	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1 Örnek 1'in İncelenmesi	40
4.1.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları	40

4.1.2 Örnek 1'in Kırmızıaltı Spektrumları	43
4.1.3 Örnek 1'in Mikro-Raman Spektrumları	48
4.2. Örnek 2'nin İncelenmesi	53
4.2.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları	53
4.2.2 Örnek 2'nin Kırmızıaltı Spektrumları	56
4.2.3 Örnek 2'nin Mikro-Raman Spektrumları	60
4.3. Örnek 3'ün İncelenmesi	65
4.3.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları	65
4.3.2 Örnek 3'ün Kırmızıaltı Spektrumları	68
4.3.3 Örnek 3'ün Mikro-Raman Spektrumları	72
4.4. Örnek 4'ün İncelenmesi	77
4.4.1 XRD deseni ve SEM-EDX sonuçları	77
4.4.2 Örnek 4'ün Kırmızıaltı Spektrumları	78
4.4.3 Örnek 4'ün Mikro-Raman Spektrumları	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR.....	87

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1: Elektromagnetik spektrum bölgeleri	8
2.2: Bazı grup frekansları	20
3.1: Seramik parçaları hakkında bilgi.....	35
3.2: Örneklerin iç, dış ve gövde kısmındaki renkler	35
4.1: Örnek 1 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	48
4.2: Örnek 1'in (a), (b) ve (c) bölgelerinin mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})	53
4.3: Örnek 2 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	61
4.4: Örnek 2'nin (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})..	65
4.5: Örnek 3 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	73
4.6: Örnek 3'ün (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})...	77
4.7: Örnek 4 için kırmızıaltı titreşim dalga sayıları (cm^{-1}).....	82
4.8: Örnek 4'ün (a),(b) ve (c) bölgeleri için mikro-Raman dalga sayıları (cm^{-1})...	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1: Elektromagnetik dalga.....	6
2.2: Elektromagnetik spektrum	7
2.3: Basit harmonik titreşim hareketi yapan iki atomlu molekül için titreşim enerji düzeyleri(üstte) ve bunlar arasındaki izinli geçişlerden ortaya çıkan spektrum çizgisi(alta) (Gençten,2005).....	10
2.4: İki atomlu bir molekülün potansiyeli için Morse potansiyel enerji eğrisi (düz ve mavi çizgi) ve basit harmonik titreşici için parabolik eğri (kesikli ve kırmızı çizgi).....	11
2.5: Harmonik olmayan titreşici için enerji düzeyleri.....	12
2.6: a) Simetrik gerilme b) Asimetrik gerilme	16
2.7: a) Açık bükülmesi b) Makaslanma c) Sallanma d) Dalgalanma e) Kıvrılma(Alpert ve diğ., 1964).....	17
2.8: Burulma (Alpert ve diğ., 1964).....	18
2.9: Saçılmaların spektrumları	22
2.10: Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji düzeyleri diyagramları.....	23
2.11: Arkeometrinin bilimsel araştırmalar arasındaki yeri (Bahçeli, 2010).....	30
2.12: Stratonikeia Antik Kentinin bulunduğu coğrafi yer.....	31
3.1: a)Stratonikeia antik kentinin havadan çekilmiş fotoğrafı (Google Earth) b) Stratonikeia antik kentinin kazı planı.....	32
3.2: Kuzey şehir kapısı ve cadde.....	33
3.3: Seramik parçalarının fotoğrafları ve ölçüm alınan dış ve iç bölgelerindeki işaretleme	34
3.4: Raman spektrometresinin fotoğrafı.....	36
3.5: Raman spektrometresinin şematik diyagramı	36
3.6: Kırmızıaltı Spektrometresinin fotoğrafı.....	37
3.7: Kırmızıaltı spektrometresinin şematik diyagramı.....	37
3.8: X Işınları kırınım difraktometresi	38
4.1(a): Örnek 1(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyoit, K:Kaolinit M:Montmorilonit)	41
4.1(b): Örnek 1(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, M:Montmorilonit, K:Kaolinit G:Alçı taşı).....	42
4.1(c): Örnek 1(c) için XRD Spektrumu(Ks:Kuvars, C:Kalsit, A:Albit).....	42
4.2(a): Örnek 1(a) için SEM görüntüsü.....	43
4.2(b): Örnek 1(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	43
4.2(c): Örnek 1(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	44
4.3(a): Örnek 1(a)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	45
4.3(b): Örnek 1(b)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	46
4.3(c): Örnek 1(c)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	47
4.4(a): Örnek 1(a)'nin μ -Raman spektrumu.....	50
4.4(b): Örnek 1(b)'nin μ -Raman spektrumu	51
4.4(c): Örnek 1(c)'nin μ -Raman spektrumu.....	52

4.5(a): Örnek 2(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, B:Biyotit).....	55
4.5(b): Örnek 2(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, İllit)	56
4.6(a): Örnek 2(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	56
4.6(b): Örnek 2(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	57
4.6(c): Örnek 2(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	57
4.7(a): Örnek 2(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	58
4.7(b): Örnek 2(b)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	59
4.7(c): Örnek 2(c)'nin kırmızıaltı spektrumu	60
4.8(a): Örnek 2(a)'nın μ -Raman spektrumu	62
4.8(b): Örnek 2(b)'nin μ -Raman spektrumu	63
4.8(c): Örnek 2(c)'nin μ -Raman spektrumu.....	64
4.9(a): Örnek 3(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit, C:Kalsit)	66
4.9(b): Örnek 3(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, H:Hematit, A:Albit, C:Kalsit)	66
4.9(c): Örnek 3(c) için XRD Spektrumu (Ks:Kuvars, H:Hematit)	67
4.10(a): Örnek 3(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	67
4.10(b): Örnek 3(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	68
4.10(c): Örnek 3(c) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	68
4.11(a): Örnek 3(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	70
4.11(b): Örnek 3(b)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	71
4.11(c): Örnek 3(c)'ün kırmızıaltı spektrumu	72
4.12(a): Örnek 3(a)'nın μ -Raman spektrumu	74
4.12(b): Örnek 3(b)'nin μ -Raman spektrumu	75
4.12(c): Örnek 3(c)'nin μ -Raman spektrumu.....	76
4.13(a): Örnek 4(a) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit)	77
4.13(b): Örnek 4(b) için XRD deseni (Ks:Kuvars, A:Albit).....	77
4.14(a): Örnek 4(a) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği	78
4.14(b): Örnek 4(b) için SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	78
4.15(a): Örnek 4(a)'nın kırmızıaltı spektrumu	80
4.15(b): Örnek 4(b)'nin kırmızıaltı spektrumu.....	81
4.16(a): Örnek 4(a)'nın μ -Raman spektrumu.....	83
4.16(b): Örnek 4(b)'nin μ -Raman spektrumu	84

SİMGELER DİZİNİ

E	Enerji
h	Planck sabiti
μ	Elektrik dipol moment, indirgenmiş kütle
μ_0	Boşluktaki magnetik geçirgenlik katsayısı
λ	Dalgaboyu
χ_e	Anharmoniklik sabiti
$\tilde{\alpha}$	Kutuplanma yatkınlığı
ϖ_e	Osilasyon frekansı
ω	Açısal frekans
T	Periyot
q	Yük
ε	Elektrik alan
ε_0	Boşluktaki elektrik geçirgenlik katsayısı
B	Magnetik alan
ϕ	Faz sabiti
k	Dalga sayısı, yay sabiti
c	Işık hızı
v	Hız
m	Kütle
\vec{p}	Çizgisel momentum
\vec{L}	Açısal momentum
ν	Titreşim frekansı
F	Kuvvet
A	Genlik
U	Potansiyel enerjisi
H	Hamiltoniyeni
t	Zaman, titreşim kuantum sayısı
\hbar	Planck sabiti
r	Uzaklık
ψ	Dalga fonksiyonu
D_0	Spektroskopik ayrışma enerjisi
D	Kimyasal ayrışma enerjisi
V_d	Morse Potansiyeli

ÖZET

STRATONİKEİA ANTİK KENT'İNDEN (ESKİHİSAR KÖYÜ, MUĞLA - YATAĞAN) ÇIKARILAN ARKEOLOJİK KALINTILARIN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, Muğla ili Yatağan ilçesi, Eskihisar Köyünde bulunan Stratonikeia Antik Kent'inden çıkarılan M.Ö IV.- I. ve M.Ö IV.-M.S I. yüzyıllar arasındaki Helenistik ve Erken Roma dönemlerine ait 4 seramik parçasının analizi yapılmıştır. Bu incelemede, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) ve mikro-Raman (μ -Raman) spektroskopileri, X-ışını kırınımı (XRD) ve elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda belirtilen analitik yöntemlerden elde edilen sonuçlar, seramik parçalarındaki pigmentlerde, kuvars, hematit, magnetit ve anastas gibi maddelerin varlığını ortaya koymuştur. Ayrıca seramik parçalarının, Fe, Si, Al, K, Mn, Ti ve Na gibi elementleri de ihtiva ettiği anlaşılmıştır.

Bu çalışmada, elde edilen mineralojik ve kimyasal analiz sonuçlarında adı geçen arkeolojik bölgenin özellikleri için bir bilgi kaynağı oluşturabilir.

Anahtar Kelimeler: Spektroskopik yöntemler, arkeolojik kalıntı, pigment, analiz

SUMMARY

STUDY OF ARCHAEOLOGICAL REMAINS EXCAVATED FROM ANCIENT STRATONIKEIA CITY (ESKIHISAR VILLAGE, MUĞLA - YATAĞAN) BY USING SPECTROSCOPIC METHODS

In this work, four ceramic fragments excavated from the ancient city Stratonikeia which is located at Eskihisar village in Yatağan town of Muğla province and belong to the Hellenistic and Early Roman period B.C. 4th - 1st and B.C 4th- A.D 1st centuries have been analysed. These analyses have been verified by using the Fourier-Transformed Infrared (FT-IR) and micro-Raman (μ -Raman) spectroscopies, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope with energy dispersive X-ray graphics (SEM-EDX) techniques.

The results obtained from the analytical methods mentioned above reveal the existence of the materials such as quartz, hematite, magnetite and anatase in the pigments of ceramic shards. Furthermore, it is understood that the ceramic fragments consist of the elements Si, Fe, Al, Mn, Ti and Na.

The mineralogical and chemical analysis results obtained from this study can be form a database for the properties of the mentioned archaeological region.

Key words: Spectroscopic methods, archeological remains, pigment, analyse

1. GİRİŞ

Spektroskopi, madde ile elektromagnetik dalga arasında etkileşmeyi inceleyen bir bilim dalıdır. Bu bilim dalı, temel olarak maddenin üzerine gönderilen elektromagnetik dalganın soğurulması ya da saçılmasını inceler. Etkileşmenin türü, maddenin özelliklerine bağlıdır. Işıma bir örnekten geçerken, ışımının belli frekansları maddenin molekülleri tarafından soğurulur. Soğurulan ve saçılan ışım frekansları, her bir molekül için bir belirtgen frekans değerini verir. Bu teknik, günümüzde madde hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılır.

Spektroskopik yöntemlerin kullanımı, günümüzde bir çok alanda olduğu gibi arkeometri alanında önemli ölçüde yerini almıştır (Topaloğlu, 2006). Bu çalışmada kullanılan spektroskopik yöntemler, arkeolojik kalıntıların yapısında bulunan mineraller, kimyasal bileşikler ile fırınlanma ortamı ve sıcaklığı hakkında bilgi edinmeye yönelik olacaktır.

Arkeoloji, eski kültür ve uygarlıkları onlardan kalan maddi kalıntıları açısından inceleyen, yer ve zamanını saptamakla uğraşan bir bilim dalıdır. Bu amaçla, eski kültür kalıntılarını bulur, ortaya çıkarır, tanımlar ve en uygun bir biçimde geçmiş kültürleri yorumlayarak kurmaya çalışır. Arkeometri ise fen ve doğa bilimleri kullanılarak eski eserlerle ilgili her türlü ölçüm ve değerlendirme yapılmasını içerir. Kültürel miraslarımızın korunması, bakımı ve onarımı açısından arkeometri bilim dalına sahip çıkmak fen ve doğa bilimlerinin temel görevidir (Pollard ve Heron, 1996).

Son yıllarda arkeometri çalışmalarında titreşim spektroskopileri ile seramik parçalarına zarar vermeden yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu durum, Raman ve Kırmızıaltı spektroskopilerinin kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Raman spektroskopisinde herhangi bir örneği hazırlamaya gerek yoktur. Örneklerdeki çok küçük noktalar bile, o bölge yüz kat büyütülerek incelenebilir. Ayrıca örnekler üzerindeki ince tabakaları bozmadan incelemek mümkündür.

Böylece seramik parçası üzerinde tahribatsız pigment analizi yapılabilir ve hassas olunan bu konuda araştırmacıya eşsiz fırsat sunar (Akyüz ve diğ., 2007).

Muğla ilimizin Yatağan İlçesinin Eskihisar köyündeki Stratonikeia Antik Kenti'nden alınan M.Ö. 4.-1. YY ve M.Ö 4.- M.S 1. YY arasında Helenistik ve Erken Roma dönemine ait dört adet seramik kalıntının kimyasal ve mineralojik analizi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi tez konusunu oluşturmaktadır. Bu çalışmada, pigment tanımlaması ve mineral analizi için, mikro raman (μ - Raman) ve Kırmızıaltı (FT-IR), X ışını kırınım tekniği ve elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) kullanılmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Geçmiş tarihlerde büyük uygarlıklara ev sahipliği yapmış Anadolu'da, bu uygarlıkların bıraktığı sayısız antik kent, bu antik kentlerde de sayısız tarihi eserler mevcuttur. Anadolu, geçmiş zaman içinde çok sayıda kültürü içinde barındıran çeşitli topluluklara, yurt olmuştur. Bu kültürel miras Anadolu'ya daha sonra gelen topluluklara aktarılmıştır. Nitekim ülkemiz kültürel olarak geçmişin tanığı olan zengin bir tarihin mirasçısıdır. Arkeometri ile elde edilen bilgiler ait olduğu milletin uygarlıkları hakkında bilgi verir.

Arkeolojik kalıntılar arasındaki farklı kültürlerden izler taşıyan seramik örnekleri tarihe ışık tutan bir araç olmayı başarmıştır. Geçmişini aydınlatan sağlam bir belge olmuştur. Eski çağlardan zamanımıza kadar günlük yaşamımızın büyük bir bölümünde karşımıza çıkan seramiğin kökenine bakıldığında insanlık tarihinin hiçbir evresinde vazgeçilmeyen ayrıcalıklı, doğaya saygılı ve sanatsal yönüyle de öne çıkan büyük bir buluş olduğu görülmektedir. Ana malzemesi toprak olan seramik dünya uygarlığının belli bir evresinde insanın günlük yaşamına girmiş ve bugüne kadar kesintisiz kullanılmıştır. Bu nedenle seramik, hammaddesi o yöreye özgün parmak izleri taşır.

Bizim çalışmamızın amacı, Türkiye'de Muğla ili Yatağan ilçesi Eskihisar kasabasında yer alan Stratonikeia Antik Kent'inden alınan seramik örneklerini spektroskopik yöntemlerle analiz etmek ve elde edilen analiz sonuçlarını değerlendirmektir. Bu seramik örnekleri M.Ö 4.- 1. YY ve M.Ö 4- M.S 1.YY arasında Helenistik ve Erken Roma Dönemine aittir. Örneklerin, mikro-Raman

spektroskopisi (μ -Raman), kırmızıaltı spektroskopisi (FT-IR), elektron dağılım X-ışını grafikleri olan taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX),ve X-ışınları kırınım tekniği (X-RD) analiz yöntemlerinden yararlanarak kimyasal ve mineralojik analizlerini yapılmıştır. Böylece o dönemde örneklerde kullanılan boyaların içeriği, örneklerin fırınlama sıcaklığı gibi teknolojik şartlara ulaşılmış ve eserlerin gerçek olup olmadığı hakkında bilgi edinilmiştir.

1.2 Literatür Özeti

Çin'deki Henan bölgesindeki Xishan kazı alanından çıkan seramik parçaları bu seramik parçalarının (M.Ö 4300-M.S 2800) dekorasyonunda kullanılan pigmentleri belirlemek için Raman mikroskobu ile analiz edildi. Anastasın 5000 yıl önce beyaz kaplama için kullanılan bir pigment olduğu bulunmuştur ve tarihi güncel bir bilgiyi oluşturmuştur. Kahverengi kaplama ise grafit olarak tanımlanmıştır. Kırmızı ve siyah kaplamalar da hematit ve magnetit olarak tanımlanır (Zuo ve diğ., 1999).

Seramik parçalarında FT-IR yaklaşımının amacı, örneğin hazırlanması, basitlik ve analiz zamanı için iyi bir yöntemdir. Bu yaklaşım ile, seramik hammadelerin fırınlanma sıcaklığı ve sıcaklık bileşimi gibi temel bilgileri elde etmek mümkündür (Benedetto ve diğ., 2002).

Kırmızı boya tabakasında parlak kırmızı renk sulu demir oksitin doğal bir çeşiti olan hematit olduğu bulunmuştur. Bu pigmentler tarih öncesine ilişkin zamanlardan beri Çin'de bilinmektedir. Hematit minerali doğal bir kildir ve demir oksitin susuz formudur. Kırmızı rengini susuz demir oksitten almıştır (Mazzeo ve diğ., 2004).

Mikro-Raman spektroskopisi ile Ringling Sanat Müzesinin Lapatsa Tomb koleksiyonundan alınan Bronz Çağı Kıbrıs seramik parçalarının mineralojik karakterizasyonu yapıldı. Mikro incelemeleri, yüzey üzerinde yapılmış ve sonuçlar çalışılan 2 örnek ile kıyaslanmıştır. Kuvars, albit, kalsit, anastas, rutil, hematit ve magnetit fazları tanımlanmıştır. Albit ve anastasın varlığı düşük sıcaklıkta fırımlandığını göstermektedir. Hematitin varlığı ise, açık ortamda fırımlandığını göstermektedir (Sendova ve diğ., 2005).

Raman Spektroskopisi, Güney Afrika arkeoloji kazı alanından seçilen seramik parçalarının bileşimini belirlemede oldukça başarılı olmuştur. Toplam 13 olgunun tanımlandığı örnekler Raman Spektroskopisi ile tanımlanmıştır (Legodi, 2006).