



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**BAZI ELEMENTLERİN L TABAKASINDAN M ve N TABAKASINA
BOŞLUK GEÇİŞ İHTİMALLERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

FATMA NUR TUZLUCA

YÜKSEK LİSANS

**KAHRAMANMARAŞ
Ocak 2007**

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ELEMENTLERİN L TABAKASINDAN M ve N TABAKASINA
BOŞLUK GEÇİŞ İHTİMALLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

FATMA NUR TUZLUCA

YÜKSEK LİSANS

Kod No :

**Bu Tez 18/01/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği/Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.**

Doç.Dr.
Ömer SÖĞÜT

DANIŞMAN

Prof.Dr.
Adnan KÜÇÜKÖNDER

ÜYE

Prof.Dr.
Mehmet ERTUĞRUL

ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof.Dr
Özden GÖRÜCÜ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma.....tarafından desteklenmiştir.

Proje No:.....

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. X-Işınları.....	3
1.1.1. X-ışınlarının Tanımı ve Özellikleri.....	3
1.1.2. X-Işınlının Oluşumu	3
1.1.2.1. Sürekli X-Işınları.....	3
1.1.2.2. Karakteristik X-Işınları.....	5
1.1.3. X-Işım Enerji Seviyeleri	8
1.1.4. X-Işınları Spektrumları.....	10
1.2. Karakteristik X-Işınlının Sayılması.....	12
1.2.1. X-Işım Spektrometreleri	12
1.2.1.1. EDXRF Spektrometreleri.....	14
1.2.1.2. 2D Optikli EDXRF Spektrometreleri.....	14
1.2.1.3. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri.....	15
1.2.2. XRF Analizi.....	17
1.2.2.1. EDXRF' de Nitelik Analizi.....	17
1.3. Sayma Sistemleri ve Sayaç Çeşitleri.....	17
1.3.1. Yarı İletken Detektörler.....	18
1.3.1.1. Yarı İletken Si(Li) Detektörünün Avantajları.....	20
1.3.1.2. Kısıtlamalar [Si(Li) İçin].....	21
1.3.2. X-Işım Detektörlerinin Değerlendirilmesi.....	22
1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri.....	25
1.5. Tesir Kesitleri.....	29
1.6. EDXRF ile İlgili Ölçüm Hataları	31
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	34
3.1.1. Kullanılan Elementler.....	34
3.2. Yöntem.....	36

3.2.1. L₃ Alt Tabakasının Floresans Verimi (ω_3).....	36
3.2.2. L₃ Alt Tabakasından M ve N Tabaka ve Alt Tabakalarına Boşluk Geçişleri.	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS

ÖZET

**BAZI ELEMENTLERİN L TABAKASINDAN M ve N
TABAKASINA BOŞLUK GEÇİŞ İHTİMALLERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

FATMA NUR TUZLUCA

DANIŞMAN: Doç.Dr. Ömer SÖĞÜT

Yıl : 2007 Sayfa : 56

Jüri : Doç.Dr. Ömer SÖĞÜT
: Prof.Dr. Adnan KÜÇÜKÖNDER
: Prof.Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Bu çalışmada, L tabakası floresans verim ve X-ışını şiddet oranlarının deneysel değerleri kullanılarak Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U elementleri için L tabakasından M ve N tabakasına boşluk geçiş ihtimalleri, η_{L3M} ve η_{L3N} , deneysel olarak ölçüldü.

Numuneler Am-241 radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59.5 keV enerjili gama-ışınları ile uyarıldı ve numunelerden yayımlanan K ve L X-ışınları rezülasyonu 5.9 keV'de 155 eV olan Si(Li) detektörü ile sayıldı.

Elde edilen değerler diğer araştırmacıların teorik ve deneysel değerleri ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, K ve L tabakası, floresans verim, boşluk geçiş ihtimali.

**T.C.
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS**

MSc THESIS

ABSTRACT

**THE MEASUREMENT of VACANCY TRANSFER
PROBABILITIES from L to M and N SHELLS for SOME
ELEMENTS**

FATMA NUR TUZLUCA

SUPERVISOR: Asist. Prof.Dr Ömer SÖĞÜT

Year: 2007 Pages: 56

**Jury : Assoc. Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT
: Prof. Dr. Adnan KÜÇÜKÖNDER
: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL**

In this study, the probabilities of vacancy transfer, η_{L3M} and η_{L3N} , from L to M and N shells have measured for the elements of Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U using L shell fluorescence yield and X-ray intensity ratios .

These experimental values were obtained from samples excited by 59.5 keV γ -rays, which were emitted from a Am-241 radioisotope source. Also K and L X-rays emitted from samples were calculated by means of Si(Li) detector with a resolution of 155 eV at 5.9 keV.

The results obtained are compared with the results of other studies.

Key Words : X-Ray, K and L shells, Fluorescence Yield, Vacancy Transfer Probability.

ÖNSÖZ

Nitel (Kalitatif) ve nicel (kantitatif) numune analizleri için kullanılan metotlardan bazıları; Atomik yayımlama spektrometresi, Atomik soğurma spektrometresi, XRF (X-Işını Floresans), X-ışını veya γ -ışını geçiş teknikleri ve Kütle spektrometresidir. Bu metotlar arasında, bu tez çalışmasında da kullanılan XRF tekniği özellikle de enerji ayırmalı XRF, diğer metotlara göre, birkaç miligramdan daha az madde ile nicel analiz, ucuz maliyet ve yüksek hassasiyet gibi birçok özelliğinden dolayı bilim ve teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, kimya, endüstri, kalite kontrol, madencilik gibi birçok alanda uygulamalarına rastlamak mümkündür.

Bu çalışmada, L tabakası floresans verim ve X-ışını şiddet oranlarının deneysel değerleri kullanılarak Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U elementleri için L tabakasından M ve N tabakasına boşluk geçiş ihtimalleri, η_{L3M} ve η_{L3N} , yarı deneysel olarak ölçüldü.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde X-ışınları, XRF, EDXRF ve EDXRF laboratuvarları, radyasyon sayaçları ve sayma istatistikleri hakkında genel bir bilgi verildi. İkinci bölümde ise önceki çalışmalarla ilgili yapılan kısa bir literatür taraması verildi. Üçüncü ve dördüncü bölümlerde ise tezle ilgili materyal ve yöntemle ilgili bilgiler ve yapılan hesaplamaların sonuçları verildi.

Bu tezin her aşamasında bana yol gösterip yardımcı olan, hocam sayın Doç.Dr. Ömer Söğüt'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalar esnasında bana yardımcı olan hocam sayın Prof.Dr. Adnan Küçükönder'e, tezin araştırma ve yazım aşamasında bilgi ve fikirleri ile bana yardımcı olan B.Göker Durdu, Erdal Küçükönder ve Hamdi Bütün'e ve çalışmalar süresince bana destek olan aileme sonsuz teşekkürler.

OCAK 2007**Fatma Nur TUZLUCA****KAHRAMANMARAŞ**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 1.1. X-Işını Diyagram Çizgilerinin Siegbahn Gösterimleri	10
Tablo 4.1. ω_3 floresans verimi.....	39
Tablo 4.2. Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M}).....	41
Tablo 4.3. Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N}).....	43
Tablo 4.4.(a) L_3'den M alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri.....	45
Tablo 4.4.(b) L_3'den M alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri.....	45
Tablo 4.5.(a) L_3'den N ve O alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri.....	48
Tablo 4.5.(b) L_3'den N ve O alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri.....	49

SEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. X-ışınları Oluşumu	3
Şekil 1.2. Sürekli X-ışınları	4
Şekil 1.3. Karakteristik X-ışını oluşumu	5
Şekil 1.4. Karakteristik X-ışınları	6
Şekil 1.5. X-ışını Enerji Seviyeleri Diyagramı	9
Şekil 1.5. X-ışınları spektrumları	11
Şekil 1.6. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları	13
Şekil 1.7. Enerji dağıtıcı spektrometrelere, doğrudan uyarmalı ve 2D optikli(solda) ve doğrudan uyarmasız polarize olan optik (3D)(sağda)	14
Şekil 1.8. Doğrudan Uyarmalı ve 2D optiğine sahip EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş olan katı bir numunenin tipik spektrumu.....	15
Şekil 1.9. Doğrudan uyarmasız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre	15
Şekil 1.10. Doğrudan uyarmasız ve 3D optiğine sahip EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş olan katı bir numunenin tipik spektrumu.....	16
Şekil 1.11. Bazı Detektörlerin Ayırma Güçleri	17
Şekil 1.12. Si(Li) Detektörünün Şematik Gösterimi	18
Şekil 1.13. Puls Yüksekliği	21
Şekil 1.14. İnce Bir Levha Üzerine Gelen Işın Demeti	29
Şekil 3.1. Sayım sistemi şeması.....	35
Şekil 4.1.(a) $^*\omega_3$ - Atom numarası grafiği.....	40
Şekil 4.1.(b) $^{**}\omega_3$ - Atom numarası grafiği.....	40
Şekil 4.2.(a) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M})-Atom Numarası grafiği.....	42
Şekil 4.2.(b) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M})-Atom Numarası grafiği.....	42
Şekil 4.3.(a) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N})-Atom Numarası grafiği.....	44
Şekil 4.3.(b) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N})-Atom Numarası grafiği.....	44
Şekil 4.4.(a) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M1})-Atom Numarası grafiği.....	46
Şekil 4.4.(b) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M4})-Atom Numarası grafiği.....	46
Şekil 4.4.(c) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M5})-Atom Numarası grafiği.....	47
Şekil 4.5.(a) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N1})-Atom Numarası grafiği.....	50
Şekil 4.5.(b) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N4})-Atom Numarası grafiği.....	50
Şekil 4.5.(c) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N5})-Atom Numarası grafiği.....	51
Şekil 4.5.(d) Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3O1})-Atom Numarası grafiği.....	51
Şekil 4.5.(e) Boşluk Geçiş İhtimalleri ($\eta_{L3O4,5}$)-Atom Numarası grafiği.....	52

1. GİRİŞ

X-ışını spektroskopisi, diğer optik spektroskopiler gibi elektromanyetik ışının yayımlanması, soğurulması, saçılma, floresans ve X-ışını soğurma yöntemleri periyodik çizelgedeki atom numarası sodyumdan büyük bütün elementlerin kalite ve miktar tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Özel donanımlarla atom numarası 5 – 10 arasındaki elementler de tayin edilebilmektedir. X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu aralığı yaklaşık 10⁻⁵ Å (1 Å 0,1 nm 10⁻¹⁰ m) arasındaki bölgeyi kapsar.

X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction “XRD”) spektroskopisi olarak bilinen X-ışını kırınım spektroskopisi, isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. Çalışma prensibi numuneye X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplaması olduğu söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran numuneler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

X-ışını floresans yöntemleri (XRF): Bir X-ışını tüpünde numuneyi hedef alana yerleştirerek X-ışınları yayımlama (emisyon) spektrumunu elde etmek uygun gibi görünmekle birlikte, bunun birçok materyale uygulanmasındaki zorluklar nedeniyle çok başvurulan bir yöntem değildir. Bunun yerine, numunenin ışınlanması daha yaygın olarak X-ışınları tüpünden veya radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetiyle yapılır. Bu durumda birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından soğurulur ve kendi karakteristik X-ışını floresansını yayarlar. Bu işlem X-ışınları floresans veya yayım yöntemi olarak adlandırılır. X-ışını floresansı (XRF), atom numarası oksijenden büyük (8) olan elementlerin kalite analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir (Araz, 2006).

Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans “EDXRF” yöntemi birçok materyalin kimyasal bileşenlerinin saptanması için basit, doğru, ekonomik ve analitik bir metottür. XRF tekniği zararsız ve güvenilir olması sebebiyle çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, adli tıp, kozmetik, endüstri, kalite kontrol laboratuvarları, madencilik, eczacılık, kimya, astronomi vs. birçok alanda kullanılmaktadır. Geniş bir kullanım sahasının yanı sıra X-ışını floresans teknolojisinin bir diğer avantajı da çok az veya hiç denilecek kadar az numune hazırlığı gerektiriyor olmasıdır. Bu teknolojiyle konsantrasyonlar eş zamanlı ve kolay bir şekilde %100’e yakın bir değerde ölçülebilir.

Herhangi bir tabakadan başka bir tabakaya boşluk geçişlerinin deneysel olarak doğru ölçülmesi X-ışını floresans tesir kesitlerinin ve floresans verimlerinin doğru olarak tanımlanmasında çok önemli rol oynar. Çünkü bir tabakadan başka bir tabakaya boşluk geçişleri ilgili tabakaların floresans verimi ve tesir kesitlerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Floresans verim ve tesir kesitlerinin deneysel olarak doğru ölçülmesi aşağıdaki olayların deneysel hesaplamalarında önemlidir. Bunlar:

- Kütle azaltma katsayılarının hesaplanması,
- Tıbbi araştırmalar ve kanser terapi uygulamalarında,
- Radyasyonun zırhlama edilmesinde,

- d) Dozimetrik hesaplamalarda,
- e) XRF'nin elemental analizlerinde,
- f) Endüstriyel radyasyon uygulamalarında (yiyecek ışınlama),
- g) Yüzey kimyası analizinde ve birçok fiziksel parametrelerin test edilmesinde önemlidir.

Atomlardan çeşitli yollarla sökülen iç tabaka elektronları, ışımalı (radiative) ve ışımasız (non-radiative) geçişler şeklinde ele alınabilir. Burada, atomdan herhangi bir metotla L-tabakasında meydana getirilmiş olan boşlukların, karakteristik X-ışınları yayımlanarak doldurulması ihtimaliyetine *L-tabakasına ait floresans verimi* denir. Atomdan yayımlanan L-tabakasına ait karakteristik X-ışınları yine aynı atomun üst tabakalarında bulunan bir elektronu sökerek boşluklar meydana getirebilir. Bu olay ışımalı veya ışımasız (*Auger*) geçişler şeklinde sonuçlanabilir. Her iki tür bozunmada da atomun birinci iç tabakasında meydana gelen boşluklar kendisinden yüksek olan iç tabakalara veya bir dış tabakaya transfer edilir. Bozulan L tabakası boşlukları başına üretilen M ve daha üst tabaka boşluklarının sayısı η_{LM} ve bozulan M tabakası boşlukları başına üretilen karakteristik M X-ışınlarının sayısı ω_M hakkındaki bilgiler, L kıyısı enerjisi üzerindeki bir enerji ile fotonlar tarafından uyarılarak radyoaktif bozunmayla yayımlanan M X-ışınlarının ölçülmesinde çok önemlidir. Uyarma enerjisinin, L kıyısından büyük olduğu durumlarda, üretilen M X-ışınlarının sayısının tahmin edilebilmesi için ω_M 'nin yanında, L tabakasında oluşturulan bir boşluğun M ve daha üst tabakalara geçme ihtimaliyeti olan η_{LM} ve η_{LN} 'nin de tam olarak bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle, ışımalı geçiş ihtimaliyeti olan η_{LM} ve η_{LN} gerek nükleer gerekse atomik çalışmalarda büyük önem taşımaktadır (Söğüt, 2000).

Bu çalışmada bazı elementler için L_3 alt tabakasından M ve N tabaka ve alt tabakalarına boşluk geçiş ihtimalleri, ($\eta_{L3M}, \eta_{L3M1}, \eta_{L3M4}, \eta_{L3M5}, \eta_{L3N}, \eta_{L3N1}, \eta_{L3N4}, \eta_{L3N5}, \eta_{L3O1}$ ve $\eta_{L3O4,5}$), deneysel olarak ölçüldü.

1.1. X-Işınları

1.1.1. X-Işınlarının Tanımı ve Özellikleri

X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ışık ile gama ışınları arasında yer alır. X-ışınları dalga boylarına göre; dalga boyu $\lambda < 0,1 \text{ \AA}$ ise çok sert, $\lambda = 0,1-1 \text{ \AA}$ ise sert, $\lambda = 1-10 \text{ \AA}$ ise yumuşak, $\lambda > 10 \text{ \AA}$ ise çok yumuşak olarak isimlendirilir. X-ışınlarının en genel kaynağı bir metal atomu bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X-ışınları çekirdek içinde değil, elektronlar seviyesinde meydana gelen bir kısım hadiselerin ürünüdür (Şahin, 1989).

Elektromanyetik ışımadan dolayı X-ışınları çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik, Compton saçılma, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri, hız, polarizasyon ve Koharent saçılma dalga özellikleridir (Bertin, 1975).

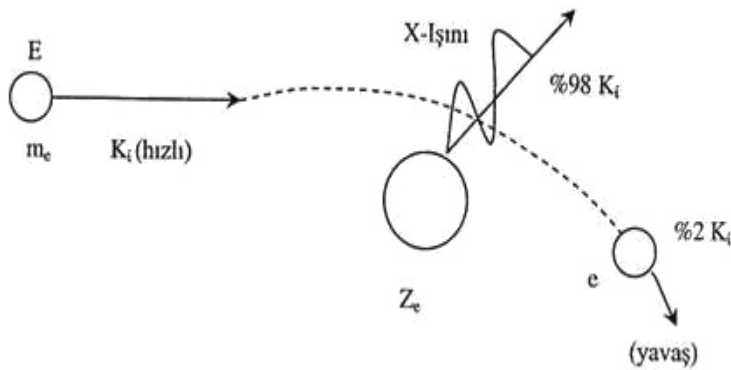
X-ışınları kaynaktan çıkarak sapmadan yayılırlar. Elektrik ve manyetik alanların etkisi ile saptırılamazlar. X-ışınlarının bu davranışı, yüklü tanecik olmadıklarını gösterir. Yüklü taneciklerden oluşan elektromanyetik radyasyona 'foton' denilir (Semat, 1967).

1.1.2. X-Işınlarının Oluşumu

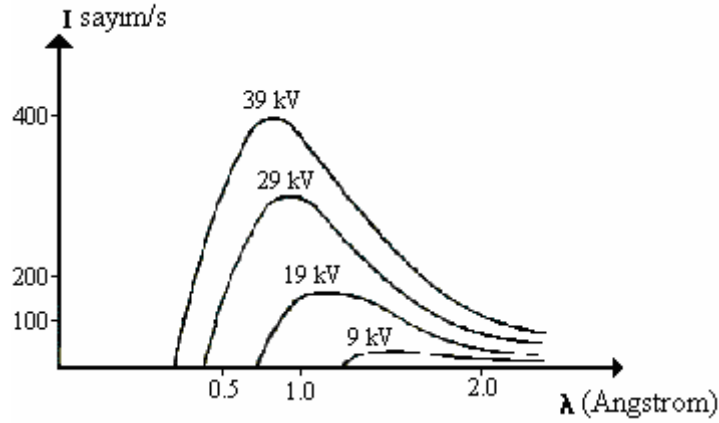
1.1.2.1. Sürekli X-Işınları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron, atomun çekirdeğine yaklaşırken elektronun negatif yükü ile çekirdeğin pozitif yükü etkileşir ve çekirdeğe doğru bir sapma olur. Sapan elektronun hızı dolayısıyla enerjisi azalır. Bu enerji azalması sürekli X-ışını (bremsstrahlung) olarak ortaya çıkar. Bu ışınlar sürekli denmesinin sebebi ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen hemen, sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır.

Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1993).



Şekil 1.1. X-ışınlarının Oluşumu (Aygün ve Zengin, 1993)



Şekil 1.2. Sürekli X-ışınları (Gündüz, 1995)

Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları denilir.

Sürekli X-ışınlarının klasik elektromanyetik teoriye göre açıklanması; 'İvmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin %1' i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Hedefe (bir X-ışını tüpünde anot hedef numunesidir) çarpan elektronlardan çok az bir kısmının enerjilerinin tamamı soğurular' şeklindedir. Soğurulan enerji karakteristik X-ışını olarak yayımlanır. Bu elektronlar maksimum frekanslı veya minimum dalga boylu ışımaya sebep olurlar. Bunun dışında, enerjisi kademeli olarak X-ışınlarına dönüşenler de sürekli spektrumun diğer dalga boyu ve frekanslarının oluşumuna yol açar (Aygün ve Zengin, 1993).

Kuantum teorisinde, bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{\min} kısa dalga boyu sınırıyla karakterize edilir;

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (1.1)$$

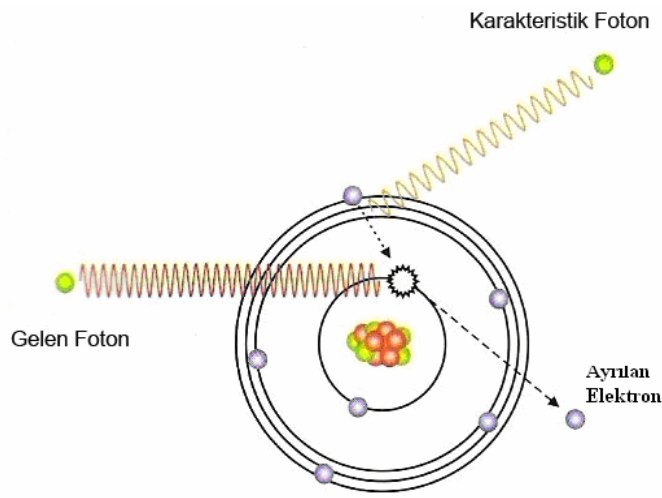
Burada h Planck sabiti ($6.62 \cdot 10^{-27}$ erg. s.), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_0 ise tüpe uygulanan potansiyeldir.

Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir.

1. Kısa dalga boyu limiti λ_{\min} altında dalga boyu gözlenemez,
2. Maksimum şiddetin dalga boyu λ_{\max} yaklaşık olarak $\lambda_{\min} / 2$ 'dir.
3. Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır (Aygün ve Zengin, 1993).

1.1.2.2. Karakteristik X-Işımları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron yörüngede bulunan bir elektronla çarpışabilir. Bu çarpışma sonucunda yüksek hızlı elektrondan yörünge elektronuna uyarılma enerjisi aktarılır. Yörünge elektronuna aktarılan bu uyarılma enerjisi ya elektronu atomdan dışarı atacak ya da bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye çıkaracaktır. Her iki durumda da yüksek hızlı elektron, enerjisinin bir kısmını orbital elektronuna verir. Orbital elektronu aldığı bu fazla enerjiyi X-radyasyonu olarak verir. Bu şekilde iki elektronun çarpışmasından meydana gelen radyasyona karakteristik radyasyon adı verilir. Bu ad orbitalin karakteristik enerji seviyelerinden gelmektedir.



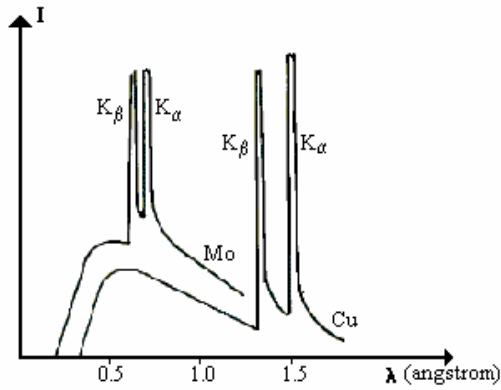
Şekil 1.3. Karakteristik X-ışını oluşumu (Brouwer, 2003)

Bir orbital elektronu atomdan çıkarsa yerinde bir boşluk kalacaktır. Bu boşluğu doldurmak için daha üst yörüngelerde bulunan bir elektron buraya geçer. Bu hareketlilik atomik denge için gereklidir. Çekirdekten daha uzaktaki orbitallerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden üst yörüngeden alt yörüngeye geçen bir elektron, aradaki enerji farkını elektromanyetik dalga yani X-ışını olarak verir. Genel olarak, orbital elektronlarının enerjileri yüksek hızlı elektrona göre oldukça düşüktür. Bu yüzden meydana gelen X-ışınlarının enerjileri orbital elektronlarının enerjilerini yansıtırlar, yani enerjileri düşüktür ve X-ışınları olan her yerde karakteristik X-ışınları vardır (Şahin, 1989).

Diğer yandan, eğer elektron atomdan dışarı çıkamazsa sadece geçici olarak orbitalini değiştirecektir. Bunun nedeni bombardıman elektronunun enerjisinin orbital elektronu atomdan tamamen atacak kadar olmamasıdır. Bu durumda elektron, enerjiye bağlı olarak üst yörüngelerden birine geçer ve yerinde bir boşluk bırakır. Bu boşluk bir üst seviyedeki elektron tarafından doldurulmalıdır. Fakat bu durumda fazla enerji elektromanyetik dalga, yani X-ışını olarak verilmelidir.

Karakteristik X-radyasyonunun enerjisi bombardıman elektronunun enerjisi ile tayin edilmez. Karakteristik X-ışınlarının enerjisi, bir orbital elektronunun bir yörüngede bulunan boşluğu doldururken verdiği enerjidir.

Herhangi bir yolla bir atomdan elektron sökülürse veya daha üst enerji seviyelerine çıkarılırsa atom uyarılmış olur. Bu uyarıma genellikle, hızlandırılmış elektronlarla, X-ışını tüpünden yayınlanan X-ışınları ile radyoizotop kaynaktan yayınlanan fotonlarla, proton, nötron ve α parçacıklarıyla, sekonder X-ışınları ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerden biriyle atomun herhangi bir tabakasından sökülen elektronun yerine çok kısa bir zaman içerisinde (10^{-8} ~ 10^{-9} sn. arasında) üst tabakalardan bir elektron geçişi olur. Bu geçiş sırasında bir foton yayımlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişinden yayımlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu denilir. Şekil 1.4'te K tabakasına ait karakteristik X-ışını grafiği verilmiştir. Bu ışınlar ile optik ışınlar arasındaki en önemli fark; optik spektrumda görünür bölgededir. Örneğin 5000 Å dalga boylu çizgiyi oluşturan foton enerjisi 2.48 eV iken X-ışınları spektrumunda, 1 Å dalga boylu bir fotonun enerjisi, bundan yaklaşık olarak beş bin kez daha büyük olup 1.24×10^4 eV' dir. Bunun sonucu olarak da çekirdeğe en uzak değerlik (valans) elektronlarının uyarılmış oldukları düzeylerden daha alttaki enerji düzeylerine geçmeleriyle oluşan optik ışınlarının aksine, karakteristik X-ışınları madde içindeki bir elementin herhangi bir atomun elektronlarının uyarılması sonucunda oluşan, elektron geçişleri çekirdeğe en yakın enerji düzeyleri arasında olmaktadır. Mesela K kabuğunda meydana gelen bir boşluğun diğer üst tabakalardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması sırasında meydana gelmektedir (Şahin, 1989).



Şekil 1.4. Karakteristik X-ışınları (Gündüz, 1995)

Yayımlanan tüm X-ışını fotonlarının enerjileri elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize ederler. Karakteristik X-ışını fotonlarının dalga boyu ile uyarılan elementin Z atom numarası arasındaki ilişki;

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1.2)$$

şeklindedir ve bu ilişkiye “Moseley” kanunu denir. Burada K her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir. σ perdeleme sabitidir ve atomdaki diğer elektronlardan dolayı meydana gelen itme için bir düzeltme katsayısıdır. λ ise X-ışını fotonunun dalga boyudur (Jenkins, 1986).

Bir foton tarafından atomun K seviyesi uyarılırsa, K tabakasında oluşan boşluk atomun üst L, M, N,..... tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulabilir. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını K_{α} , diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa K_{β} karakteristik fotonları ortaya çıkar. Bu fotonların saçılmasıyla K karakteristik çizgileri elde edilir. L ve M karakteristik çizgileri de benzer şekilde elde edilir (Şahin, 1989).

K tayfı, K tabakasındaki boşluklara elektronların geçişlerini takiben oluşur. K tayfı basit bir yapıya sahiptir ve genellikle çok yüksek atom numaralı elementler için oluşan ekstra iki çift çizgiden meydana gelir. L tayfı, L tabakalarındaki boşlukları doldurmak için elektronların bu boşluklara geçişlerine takiben oluşur. Üç alt tabakaya sahip L tabakası ile tekli K tabakası karşılaştırıldığında, seçim kuralları ile kabul edilen L geçişlerinin sayısı K'dan çok daha fazla olmuş olacaktır. Bu yüzden L tayfı K tayfından çok daha karmaşıktır ve yüksek atom numaralı elementlerde, 20 ile 30 arasında diyagram çizgileri gözlemek mümkündür. K serilerindeki gibi, önemli sayıda yasak geçişler ve karakteristik çizgiler gözlenebilir. Fakat birincil foton etkisinden sadece çift iyonlaşma ile oluşan çizgiler ve başlıca foto-iyonlaşmadan oluşan L serisi çizgileri K serisine benzemez (Siegbahn, 1967). K ve L tabakalarına kıyasla beklenildiği gibi, beş alt tabakaya sahip M tayfı K ve hatta üç alt tabakaya sahip L tayflarından daha karmaşık ve daha kararsızdır. Buna ilaveten diğer tabakalara göre daha fazla geçişler içeren yüksek numaralı tabakalardır. Hatta yayınlama spektrumunda öz-soğurmaya neden olduğu önemli değişiklikler bulunur. Birçok analitik X-ışını spektrometrelerinin ölçülebilir dalga boyu bölgesi sadece yaklaşık 20 Å kadar uzatılabildiği için M tayfına çok az sıklıkta rastlanır ve sadece 3 Å' dan büyük vakumlu ortamda görülebilir. Buna rağmen atom numarası $Z > 57$ olan elementlere yaklaşıldığında güçlü M çizgilerine rastlanır. M çizgilerinin büyük çoğunluğu, M yayınlama spektrumları geçiş durumlarına göre adlandırılmıştır. Bir elementin L spektrumu ile farklı bir elementin M spektrumu arasında birtakım benzerlikler gözlenmektedir. Her iki tayf yüksek enerji kıyasındaki zayıf çizgilerle yayılan oldukça güçlü bir β ve güçlü bir α ile temsil edilir (Jenkins, 1986).

Seçim Kuralları: Karakteristik X-ışınları tayfinin oluşmasına neden olan geçişler, tesadüfî olmayıp elektronik dipol seçim kaidelerine göre sınırlanmıştır.

$$\Delta n \neq 0 \quad (1.3)$$

$$\Delta l = \pm 1 \text{ ve ya } \Delta j = 0 \quad (1.4)$$

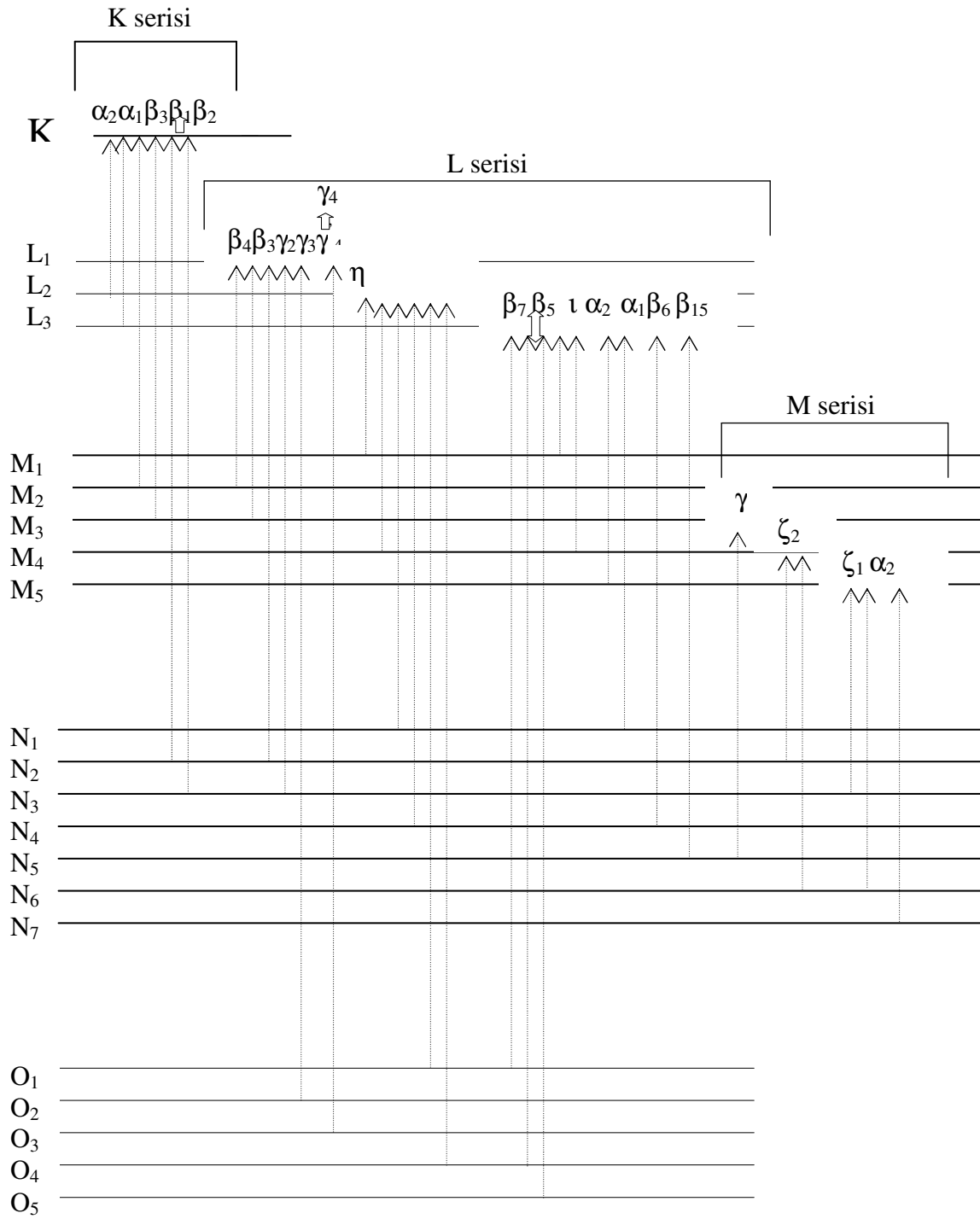
Bunların dışındaki geçişler yasak geçişlerdir.

1.1.3. X-Işını Enerji Seviyeleri

Bir atomun herhangi bir alt kabuğundan bir elektron sökülerek uyarıldığında, oluşan boşluklar, daha yüksek tabakalardaki elektronlar tarafından 10^{-8} sn içerisinde seçim kurallarına göre doldurulur. Eğer doldurulan tabaka K tabakası ise bu ışınlar K X-ışınları adını alırken, L tabakasında meydana getirilen bir boşluk daha üst tabaka elektronu tarafından doldurulmuş ise L X-ışınları adını alır. K'da meydana gelen boşluğu L tabakası

elektronu doldurmuş ise K_{α} , M tabakası elektronu tarafından doldurulmuş ise K_{β} olarak adlandırılır (Şahin, 1989).

Eğer doldurulan tabaka M tabakası ise bu ışınlar M X-ışınları adını alır. M tabakasına geçişler N ve O tabakalarından olur ve M_{γ} , M_{ζ_1} , M_{ζ_2} , M_{β} , M_{α_1} , M_{α_2} ve M_m gibi adlarla ifade edilirler (Siegbahn, 1974). Bu geçişlerle ilgili Siegbahn gösterimleri Çizelge 1.1. de verilmiştir. Bu geçişlerden meydana gelen X-ışını enerji seviyeleri diyagramı ise Şekil 1.4' de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. X-Işını Enerji Seviyeleri Diyagramı (Van Grieken ve Markowicz, 1992)

Tablo 1.1. X-Işını Diyagram Çizgilerinin Siegbahn Gösterimleri (Siegbahn, 1974)

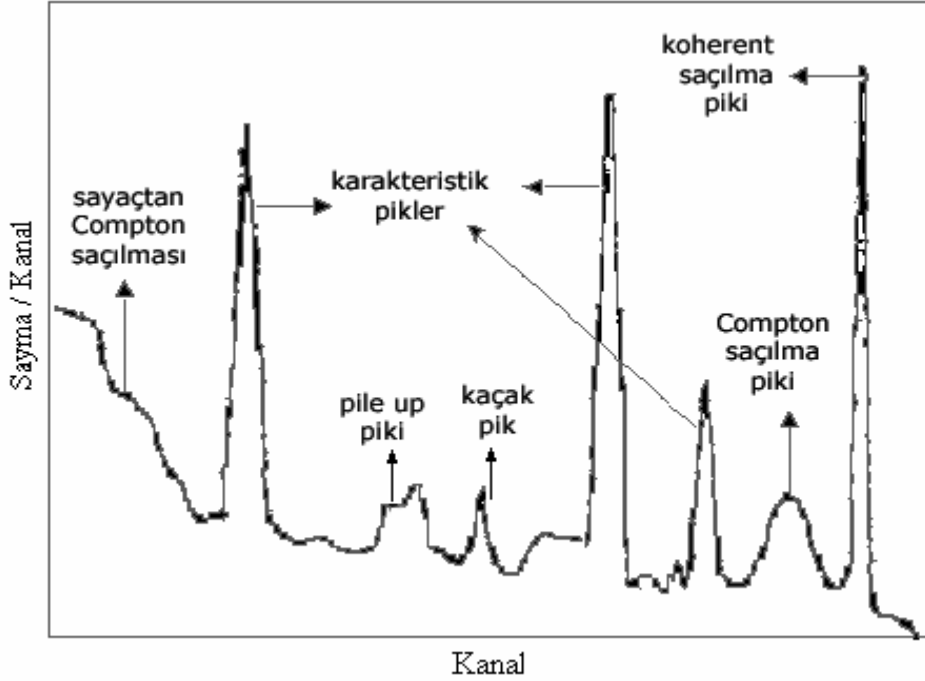
Karakteristik K X-ışınları	Karakteristik L X-ışınları
$K\alpha_1 = K - L_3 \quad (L_3 \rightarrow K)$	$L\alpha = L\alpha_1 + L\alpha_2$
$K\alpha_2 = K - L_2$	$L\beta_1 = L_2 - M_4$
$K\alpha = K\alpha_1 + K\alpha_2$	$L\beta_{2,15} = (L_3 - N_5) + (L_3 - N_4)$
$K\beta_1 = K - M_3$	$L\beta_3 = L_1 - M_3$
$K\beta_2 = K - N_3 + (K - N_2)$	$L\beta_4 = L_1 - M_2$
$K\beta_3 = K - M_2$	$L\beta_5 = (L_3 - O_4) + (L_3 - O_5)$
$K\beta_4 = (K - N_4) + (K - N_5)$	$L\beta_6 = L_3 - N_1$
$K\gamma_5 = (K - M_4) + (K - M_5)$	$L\beta_7 = L_3 - O_1$
$K\beta_{1'} = K\beta_1 + K\beta_2 + K\beta_5$	$L\beta_{7'} = L_3 - O_{VI,VII}$
$K\beta_{2'} = K\beta_2 + K\beta_4 + \text{Daha Yüksek}$	$L\gamma_1 = L_2 - N_4$
Seviyelerden Geçişler	$L\gamma = L_3 - M_1$
$K\beta = K\beta_1 + K\beta_2 + K\beta_3 + K\beta_4 + K\beta_5 + \dots$	$L\gamma_2 = L_1 - N_2$
$L\alpha_1 = L_3 - M_5$	$L\gamma_3 = L_1 - N_3$
$L\alpha_2 = L_3 - M_4$	$L\eta = L_2 - M_1$

1.1.4. X-Işınları Spektrumları

X-ışını spektrometresi ile elde edilen spektrumlar piklerden ibarettir. Şekil 1.5' de X-ışınları spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrum, incelenen numunenin elementlerinden gelen karakteristik pikler haricinde farklı pikler de içerir. Bunlar:

- Karakteristik X-ışını pikleri
- Koherent saçılma pikleri
- İnkoherent saçılmadan kaynaklanan Compton Pikleri
- Kaçak pikler
- Üst üste binme pikleridir.

(Landis ve ark., 1972).



Şekil 1.5. X-ışınları spektrumları (Söğüt, 2000)

Karakteristik X-ışınları pikleri: İncelenen numunenin elementlerinden gelen K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , M_{γ} , $M_{\zeta 1}$, $M_{\zeta 2}$, M_{β} ...v.b. piklerdir. Bu pikler ayrıca, elementlerin içeriği hakkında bilgi verip, onların tespiti için kullanılır (Küçükönder, 1988; Söğüt, 2000).

Koherent Saçılma pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde atomlardan, enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu, detektörde sayılmaları ile oluşan piklerdir (Küçükönder, 1988; Söğüt, 2000).

Compton Pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde inkoherent saçılmaya uğradıkları zaman enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri ve detektörde sayılmaları ile bu pikler oluşur. Enerji kaybı yüzünden Compton piki, koherent pikinden daha düşük enerji bölgesinde oluşur. İnkoherent saçılma birden fazla olduğu gibi, detektör içerisinde de inkoherent saçılma olabilir. Birincil gama ışınlarının enerjisinin artmasıyla Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkı da artar. Bu da numune elementlerinin atom numaralarının küçülmesinin, Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkını büyüttüğünü gösterir(Küçükönder, 1988; Söğüt, 2000).

Kaçak pikler: İncelenen numuneden salınan, karakteristik X-ışınları fotonları detektöre ulaştıklarında, detektör atomlarının birinden elektronunu sökerek elektron çifti oluşturur. Bu sırada, numuneden sayılan karakteristik X-ışınları, detektöre ulaşamayıp, bir etkileşme yapmadığı zaman, detektördeki fotonlar gerçek enerjisinden daha az enerji ile sayılırlar. Böylelikle düşük enerji bölgesinde pikler meydana gelir. Bu piklere kaçak pikler denilir (Küçükönder, 1988; Söğüt, 2000).

Üst üste binme pikleri: Detektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X-ışını fotonunun, bir tek foton gibi sayılması sonucu oluşan piklerdir. Ayrıca, X-ışınları spektrumunda, bu piklerden başka kolimatör maddesinden yayımlanan karakteristik X-ışınları pikleri de meydana gelir (Küçükönder, 1988; Söğüt, 2000).

X-ışını Spektrumunun Avantajları: Optiksel spektrumunun tersine X-ışını spektrumu basit ve düzensizdir. Seçim kuralları birçok elektron geçişini içerir ve izinli geçişlerin çoğu önemli sayılabilecek kadar zayıf çizgilerle sonuçlanır. Genellikle her element optik çizgilerinden daha zayıf X-ışını çizgilerine sahiptir. Ancak bu zayıf geçişler spektrokimyasal analitin temelini oluşturur. Her element aynı K, L ve M çizgilerini içerir.

1.2. Karakteristik X-ışınlarının Sayılması

1.2.1. X-ışını Spektrometreleri

X-ışını spektrometresi, karakteristik çizgi şiddetlerinin ölçülebilmesini ve numuneden gelen çok enerjili ışın demetini ayırmayı sağlar. Bir spektrometrenin, çizgileri ayırabilmesi için yeterli rezülasyona sahip olması gerekir. Aynı zamanda spektrometre, ilgilenilen dalga boyu ve enerji bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sağlamalıdır. Bu nedenle spektrometre seçiminde dört önemli faktör vardır;

- Rezülasyon,
- Karakteristik pik
- Temel sayma seviyesi
- Enerji veya dalga boyu aralığı

Bu faktörlerin hiçbiri birbirinden bağımsız değildir. Örneğin, rezülasyonun sabit tutulması, mutlak pik şiddetinin düşmesine neden olur. Bir spektrometrenin rezolüsyonu, onun çizgileri ayırma kabiliyeti olarak tarif edilir. Rezülasyon, herhangi bir kaynak-detektör mesafesinde kalibre edilmemiş kaynaklarla tayin edilebilir. X-ışını spektrometreleri üç kısımda incelenmektedir.

- 1- Dalga boyu ayırmalı spektrometreler
- 2- Enerji ayırmalı spektrometreler
- 3- Özel spektrometreler

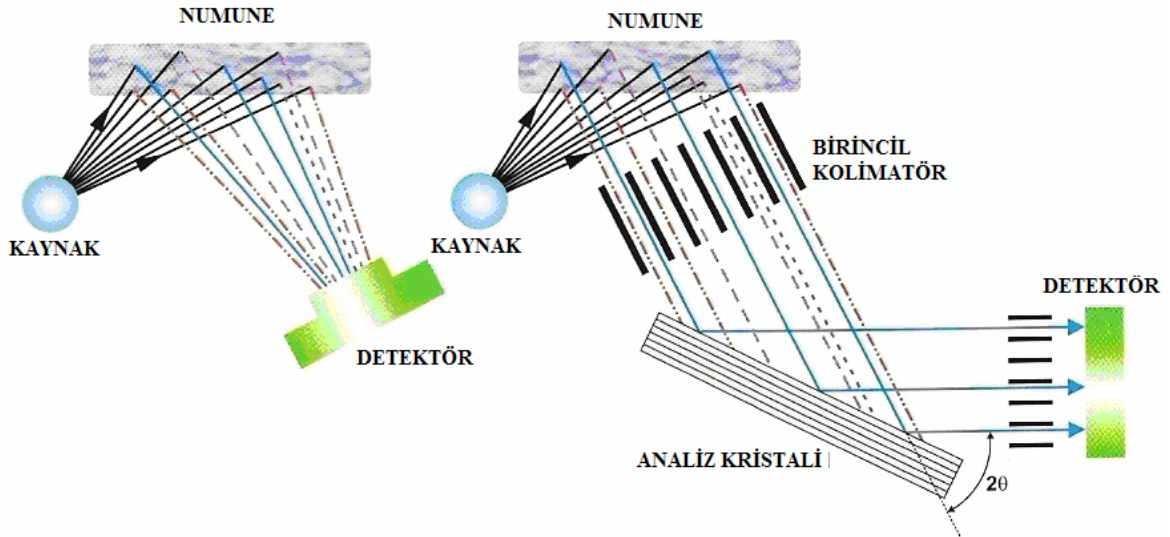
Dalga boyu ayırmalı spektrometreler enerji ayırmalılarından % 50 oranında daha hassastırlar. Enerji ayırmalı spektrometreler enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilirken, dalga boyu ayırmalı sistemler sadece programlanmış oldukları elementleri ölçebilirler. Bu üç özel sistemde çok yüksek hassasiyete ve aşırı düşük konsantrasyonlu veya çok düşük boyutlu ve miktarlı numuneler ile çalışma imkânlarına sahiptirler. Dalga boyu ayırmalı sistemlerde rezülasyon, analiz edici kristalin açısal dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlıdır. Bu sistemlerde rezülasyon 10–100 eV aralığındadır. Enerji ayırmalı sistemlerde ise rezolüsyon detektöre ve detektör amplifikatörüne bağlıdır ve 145–200 eV aralığındadır (Van Grieken ve Markowicz, 1992).

Enerji ayırmalı spektrometreler, uyarıcı kaynak, detektör ve sayma sistemlerinden oluşurlar. Bu sistemlerde sayaçlar genel olarak, Si(Li) veya Ge(Li) şeklindedir. Veriyi

oluşturmak, pulsarı birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır. Enerji ayırmalı sistemlerin rezolüsyonu yaklaşık olarak detektörünkine eşittir ve bu yüzden bu sistemlerde detektör seçimi çok önemlidir.

Dalga boyu ayırmalı spektrometreler bir kristal ve bir sayıcıdan meydana gelen tek kanallı analizör olarak kullanılabilirdiği gibi birçok kristal ve sayıcıdan meydana gelen çok kanallı spektrometre olarak ta kullanılabilir. Bu durumda elementler eş zamanlı olarak ölçülebilir. Bu spektrometre sistemi, bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu, bir birincil kolimatör, bir kristal ve ardışık sayıcılardan oluşur. Enerji ayırmalı sistemler, dalga boyu ayırmalı sistemlere nazaran iki önemli avantajlara sahiptirler. İlk avantajı numunede yayınlama spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesidir. İkinci avantajı ise, mekanik olarak kullanım kolaylığıdır (Van Grieken ve ark. 1993; Şahin, 1998).

Bütün spektrometreler bir kaynak, numune ve keşif sistemidir. Kaynaktan bir numuneye ışın gönderilir ve numuneden gelen radyasyon bir detektörle ölçülür. (Şekil 1.6)



Şekil 1.6. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel planları (Brouwer, 2003)

Çoğu durumlarda kaynak olarak bir X-ışını tüpü, radyoaktif kaynak veya siklotron kullanılır. Spektrometrik sistemler genellikle iki ana grup içinde sınıflandırılır; enerji ayırmalı sistemler (EDXRF) ve dalga boyu ayırmalı sistemler (WDXRF). İki sistem arasındaki farklılık dedeksiyon sisteminde bulunabilir.

EDXRF spektrometreleri, numuneden direkt gelen karakteristik radyasyonun farklı enerjilerini ölçebilen detektöre sahiptir. Detektör, numunedeki elementlerden dolayı numune içinde oluşan radyasyonu numuneden ayırabilir. Bu ayrılma dispersiyon olarak adlandırılır.

WDXRF spektrometreleri farklı enerjileri ayırmak için bir analiz kristali kullanılır. Numuneden dolayı gelen radyasyonun tamamı kristal üstüne düşer. Bir prizmanın farklı renkleri farklı yönlerde kırması gibi bu kristalde farklı enerjileri farklı yönlerde ayırır (Brouwer, 2003).

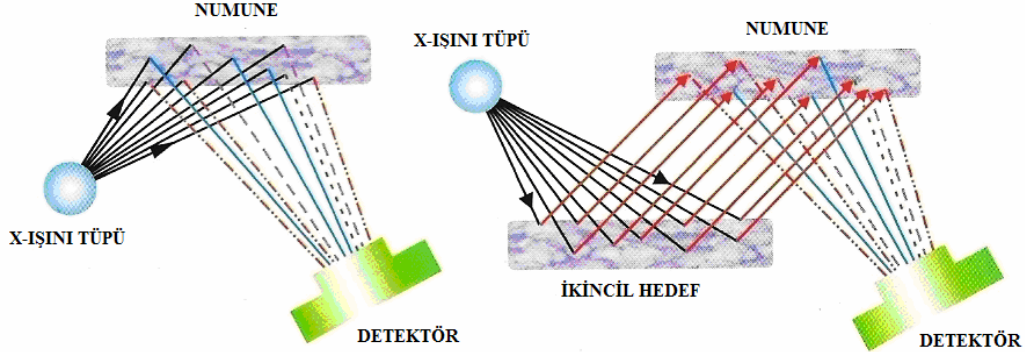
1.2.1.1. EDXRF Spektrometreleri

EDXRF spektrometreleri 2D ve 3D optikli spektrometreler olarak sınıflandırılabilir. Her iki tipte, bir kaynak ve bir enerji dağıtıcı detektöre sahiptir, fakat farklı X-ışını optiksel yolunda bulunurlar. 2D spektrometreleri için X-ışını yolu bir düzlemde olduğundan dolayı iki boyuttadır. 3D spektrometreleri için yol bir düzlemle sınırlı değildir fakat 3 boyut içerir (Brouwer, 2003).

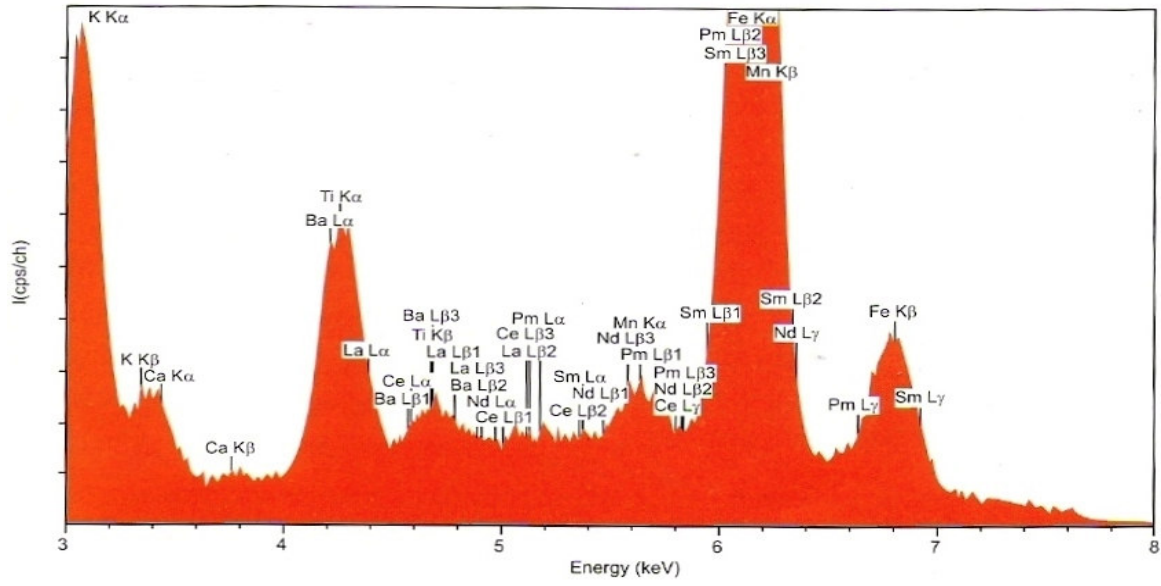
1.2.1.2. 2D Optikli EDXRF Spektrometreleri

Şekil 1.7(solda) 'de en basit konfigürasyonu gösterilmiştir. Tüp, doğrudan numuneyi ışınlar ve numuneden çıkan floresans bir enerji ayırımı detektör ile ölçülebilir. İkinci bir yolda tüp ile numune arasına Şekil 1.7(sağ)'daki gibi bir hedef yerleştirmektir. Tüp ikincil hedefi ışınlar ve bu hedef karakteristik radyasyonunu yayımlar. Bir ikincil hedefin avantajı (hemen hemen) tek renkli radyasyon yayımlaması, dezavantajı ise enerji kaybetmesidir. Farklı ikincil hedefler kullanılarak bütün elementler için en iyi uyarma meydana getirilebilir.

Detektör, gelen radyasyonun enerjisini doğrudan ölçebilir. Floresans ile birlikte, saçılmış olan tüp radyasyonu detektöre erişecektir, bu da bir temel saymaya neden olur. Bu temel saymadan dolayı, düşük pikleri saymak ve bunun sonucu olarak düşük şiddetleri belirlemek zordur. X-ışını yolu bir düzlemde olduğundan dolayı 2 boyutludur ve X-ışını optikleri 2D optikleri olarak adlandırılır (Brouwer, 2003).



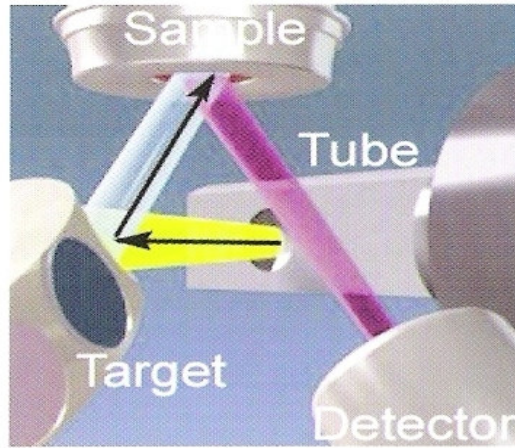
Şekil 1.7. Enerji ayırımı spektrometrelerden, doğrudan uyarımlı ve 2D optikli (solda) ve doğrudan uyarımsız polarize olan optik (3D) (sağda) (Brouwer, 2003)



Şekil 1.8. Doğrudan uyarımlı ve 2D optiğine sahip EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş olan katı bir numunenin tipik spektrumu (Brouwer, 2003)

1.2.1.3. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri

Şekil 1.9 bir EDXRF spektrometresinde 3D optik kullanılışını gösterir. X-ışını yolu bir düzlemde değil birbirine dik iki düzlemdir ve optikler için spektrometrenin bu tipi 3D optikli olarak isimlendirilir. Tüp ikincil bir hedefi ışınlar bu karakteristik X-ışınları yayınlamaya başlar ve gelen X-ışınlarının bir kısmı saçılır. Hedeften gelen radyasyon numuneyi ışınlamada kullanılabilir bu yüzden hedef, numune için bir kaynak gibi hareket eder. Numune bir enerji ayırmalı detektör tarafından ölçülebilen karakteristik radyasyonunu yayınlamaya başlar.

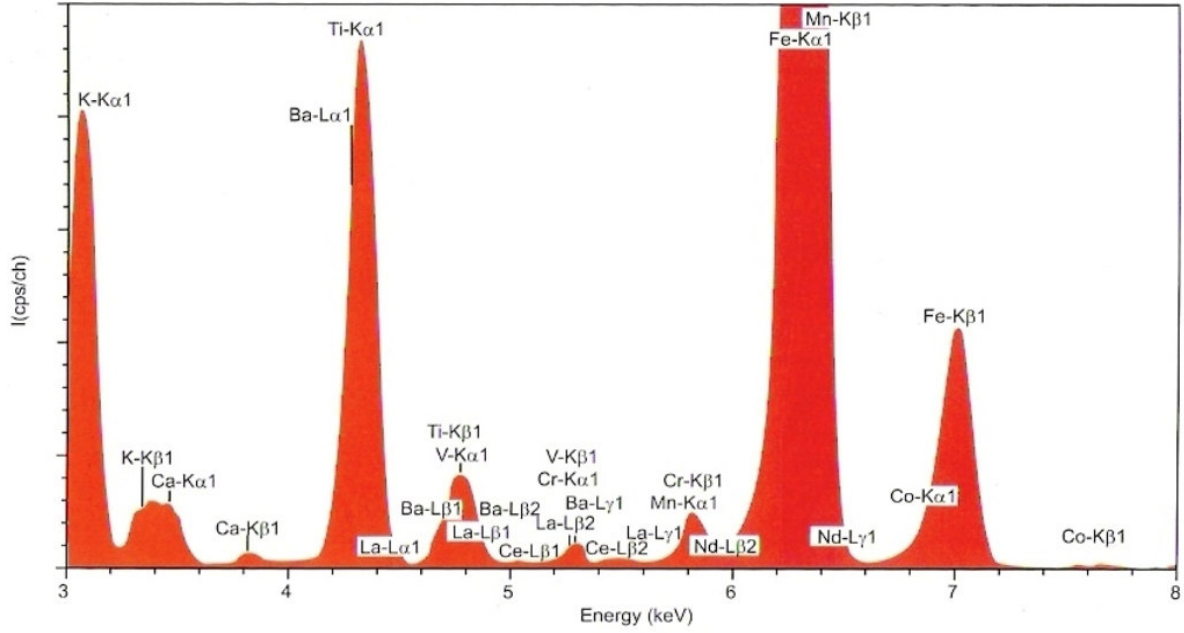


Şekil 1.9. Doğrudan uyarımsız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre (Brouwer, 2003)

Bu geometrinin avantajı, saçılan tüp radyasyonu polarizasyondan dolayı detektöre erişemez. Detektöre erişmek için tüp radyasyonu iki dik yönde saçılmalıdır, ancak

X-ışınları iki düşey yansıma sonrasında kaybolur. Bu nedenle tüpten gelen radyasyon detektöre erişemez. Spektrum da, çok düşük bir temel saymaya yol açacak ve çok düşük pikleri dedekte etmeyi ve bundan dolayı çok düşük şiddetleri tanımlamayı mümkün kılacaktır.

Hedefin karakteristik radyasyonu numune tarafından kısmen saçılır ve dedektöre erişir. Bu radyasyon sadece bir yönde saçılır bu yüzden detektörde sayılacaktır. Şekil 1.10, 3D optikli bir EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş bir katı numunenin tipik bir spektrumunu gösterir (Brouwer, 2003).



Şekil 1.10. Doğrudan uyarmsız ve 3D optiğine sahip EDXRF spektrometresiyle ölçülmüş olan katı bir numunenin tipik spektrumu (Brouwer, 2003)

1.2.2. XRF Analizi

İyi bir analiz, iyi hazırlanmış bir numune ve iyi alınmış ölçülerle başlar. Numune ölçüldükten sonra analiz edilir. Bu iki basamakta yapılır, nitelik analizini sayısal analiz takip eder. Nitelik analizi ölçülen spektrumdan net şiddetleri ve hangi elementlerin olduğunu gösterir. Bütün alışlagelmiş durumlarda yalnız numunede bilinen elementlerin net şiddetlerinin tanımlanması gereklidir. Bu net şiddetler miktar analizinde, var olan elementlerin konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır (Brouwer, 2003).

- KALİTATİF ANALİZ:** Analizi yapılacak maddenin, bileşenlerinin nelerden oluştuğunu ya da hangi fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini belirlemek için yapılan analizdir.
- KANTİTATİF ANALİZ:** Analizi yapılacak maddenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğunu belirtmek için yapılan analizdir.

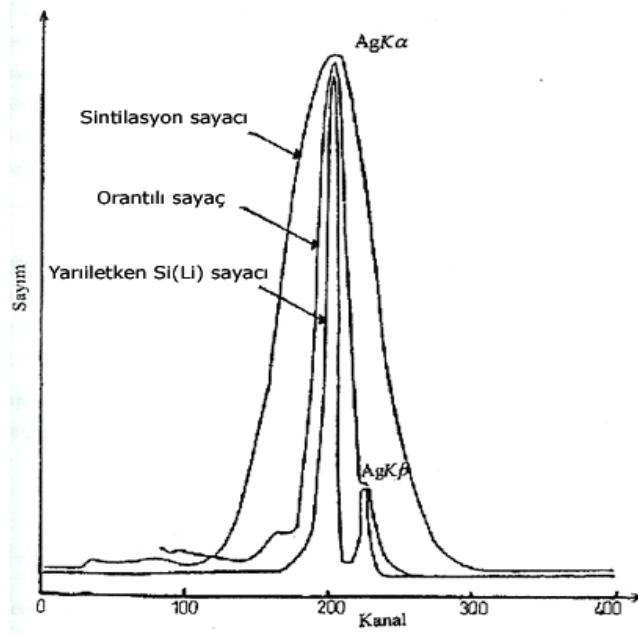
EDXRF ve WDXRF çoğunlukla nitelik analizi için çok az farklı metodları kullanırlar. WDXRF de pikin yüksekliği şiddeti verirken, EDXRF de bir pikin alanı, şiddeti verir. Her iki metotta EDXRF ve WDXRF için kullanılmıştır ancak her ikisinin de özel avantajları ve dezavantajları vardır. (Brouwer, 2003).

1.2.2.1. EDXRF' de Nitelik Analizi

Analizde birinci basamakta çizgi profillerinin alanları ve en üstteki durumları tanımlanır. En üstteki durumlar elementlerin varlığını gösterir. Alanlar ise çizgi şiddetlerini verir. Öncelikli olarak, yalnız numunede bilinen elementlerin olduğu yerdeki şiddetin tanımlanması gereklidir. Miktar analizinde spektrumdan temel saymanın çıkartılması ve net şiddetin tanımlanması gereklidir (Brouwer, 2003).

1.3. Sayma Sistemleri Ve Sayaç Çeşitleri

Karakteristik X-ışınları; sintilasyon, katı hal ve orantılı sayaçlar gibi sayaçlarla sayılırlar. Bu sayaçların ayırma gücü (rezülasyonu) birbirinden farklıdır. Katı hal sayaçları, ayırma gücü en iyi ve elektron-boşluk çifti meydana getirmek için gerekli en düşük enerjili sayaçlardır. Bu sayaçlar aynı zamanda verimi en büyük olan ve en yaygın kullanılan sayaçlardır. Detektör kendisine gelen foton enerjisinin tamamını, bu enerji ile doğru orantılı olan elektrik pulsuna dönüştürülürler (Bertin, 1975).



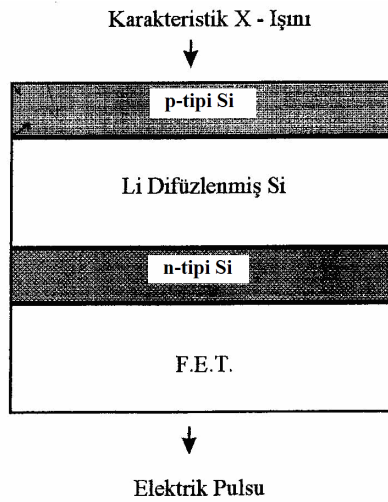
Şekil 1.11. Bazı Detektörlerin Ayırma Güçleri (Bertin, 1975)

1.3.1. Yarı İletken Detektörler

X-ışınları spektrum çizgilerinin sayılması değişik araştırma alanları için çok önemlidir. X-ışınları sayılmasında farklı detektör tipleri kullanılmaktadır. Detektör seçiminde; detektör tipi, duyarlı olduğu enerji bölgesi, ayırma gücü (rezülasyon) gibi

faktörlere dikkat edilmelidir. Karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin birbirine yakın ve genel olarak düşük enerji bölgesinde olmalarından dolayı bu enerji bölgesinde detektör verimliliği ve ayırma gücü en iyi olan detektörler yarı iletken detektörlerdir (Bertin, 1975).

Bir silisyum ya da germanyumdan oluşmuş lityum dirift edilmiş detektör pozitif ve negatif (p ve n tipi) arasında sıkıştırılmış intiristik bir bölgeden oluşmuş tekli bir kristaldır. Bu p-i-n tipi diyottur. Düzenlenmiş bölge içersinde, p tipi silikon ya da germanyum difuze edilmesiyle oluşur. Detektör yüzeyi üzerindeki p tipi aktif değildir. Yani sayıma katkısı yoktur ve bu nedenle ölü tabak olarak adlandırılır. Detektörün en önemli iki özelliği detektör alanı ve kalınlığıdır. Geometrik verimlilik katı açının azaltılmasıyla artar ancak alanın artmasıyla rezülasyon azalır ve kalınlıkla soğurma verimi artar ((Bowman ve ark., 1966).



Şekil 1.12. Si(Li) Detektörünün Şematik Gösterimi (Durdu, 2001)

Elektrotlar Au ile kaplanmış 200 Å kalınlığındadır. $\geq 10\mu\text{m}$ kalınlığında berilyum pencereyle detektör çarpmalara ve darbelere karşı koruma altındadır. Detektör $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sıvı nitrojen sıcaklığında tutularak en uygun rezülasyonu sağlanır ve gürültü azaltılır. Ayrıca oda sıcaklığında lityum buharlaştığı için (çünkü lityum oldukça yüksek difüzyon oranına sahiptir) sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Bu detektör çalışırken ve çalışmazken değişmeyen bir durumdur. Ayrıca yarı iletken teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duymayan Si(Li) detektörler geliştirilmiştir ve bunlar oda sıcaklığında çalışabilir ve kullanırken soğutulmaları gerekmez. Ancak vakum uygulaması her zaman gereklidir. Çünkü uzun dalga boylu uygulamaları yapmak, detektör üzerinde nem yoğunlaşmasını azaltmak ve puls üretiminde puls detektör gürültüsünün dışında tutmak için vakum uygulaması yapılmalıdır (Söğüt,1994).

Detektörde oluşan yükleri toplamak için, 300–900 V ters voltaj uygulanır; elektrik alanın sonucunda elektron-boşluk serbest yükleri bölgeden boşaltılır, elektron ve boşluklar sırasıyla p ve n tipi bölgede toplanır. Bu boşaltılan bölge detektörün hassas ışına hacmini oluşturur ve alan $30\text{--}100\text{ mm}^2$ alan ve 2–5 mm derinliğe sahiptir. Sonunda bir foton detektörün hassas bölgesine girdiğinde fotoelektrik soğurma başlar ve foton enerjisini bitirinceye kadar elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Si(Li) detektörde bir elektron boşluk

çifti oluşturmak için gerekli enerji 3.8 eV'tur. Bu değer Ge(Li) detektörde 2.96 eV'tur. Uygulanan ters potansiyel elektron hole çiftlerini toplar ve toplam biriktirilen Q yükü X-ışını fotonunun E enerjisi ile orantılıdır. Bu aşağıdaki gibi tanımlanır (Küçükönder,1992).

$$Q = \frac{E_x}{3,8} * 1,6 * 10^{-19} \text{ Coloumb} \quad (1.6)$$

Bu detektörlerde iç yükseltme eksikliği nedeniyle düşük gürültülü yüksek kazanç yük hassasiyetli ön yükseltici toplam biriktirilen yükü akım pulsuna katmak için gereklidir. Bu fonksiyon için bir alan etkili transistor (FET) kullanılır ve bu gürültü seviyesini azaltmak ve detektörün gerçek bir parçası olması için sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Akım pulsu sonradan yükseltilir ön yükseltici kısmına ek olarak potansiyel pulsuna dönüştürülür (Bertin, 1975).

Si'nin 3mm tabakası 30kV'da yüklü fotonların %50'sini soğurur. Ancak fotoelektrik soğurma foton enerjisinin artmasıyla hızlı bir şekilde azalır. Si(Li) detektörlerinin bir avantajı kaçak piklerin az olmasıdır. Bunun nedeni, düşük floresans veriminin Si detektörlerin kullanım alanı dışında olmasıdır. Bunlardan ilki Compton kaçak pikidir. Enerji ayırmalı spektrometrelerde kaynak-numune-detektör düzenlenmesi X-ışını tüpünden birincil X-ışınlarının, ikincil hedef ya da radyoizotop kaynaktan detektöre saçıcılar için uygundur. Genellikle numune düşük atom numaralı bir destekleyici ile desteklenir ve numune detektör mesafesi küçüktür. Şayet birincil X-ışınları genellikle spektral çizgileri oluşturuyorsa azaltılmış ya da azaltılmamış saçılan birincil X-ışınları Si(Li) detektör çıkışında puls dağılımı verir. Bununla beraber, genellikle Compton saçılması olmak üzere kendileri de detektörden saçılır. Sonuç olarak yayılmış geniş bir temel sayma spektrumunun düşük enerjili bölgesinde görünür ki buna Compton-kaçak pik sürekliliği denir. Ancak az veya çok yüksek enerjili bölgenin kenarında da Compton kaçak kenarı iyi tanımlanmalıdır.

Diğer bir kaçak pik ise detektör üzerine gelen X-ışınları Si'nin K X-ışınlarını uyarabilir ve ölü tabakada soğrulursa oluşur. Si'nin K X-ışınlarını uyarabilecek gelen X-ışınları için ($\lambda < \lambda_{Si}$, 6,74Å', $E_x > V_{Si}$, 1,84keV). Kaçak pik şiddeti dalga boyunun artmasıyla artar (Söğüt, 2000).

1.3.1.1. Yarı İletken Si(Li) Detektörünün Avantajları

Lityum drift edilmiş silisyum detektörlerinin altı temel avantajı vardır (Bertin, 1975).

1. Enerji dönüşümü çok yeterlidir. Bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için sırasıyla Si'de 3.8eV ve Ge'de 2.9eV gereklidir. Bu gaz detektörleri (NbI sintilasyon detektörü) ile karşılaştırıldığında bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için 20-26eV gereklidir.
2. Puls yükseklik dağılımının FWHM'mumu 6–8 keV foton enerjisinde 130 eV kadar küçüktür. Peş peşe gele atom numaraları için aynı serinin spektral çizgileri çözülebilir.

3. Detektör şayet uygun kalınlıktaysa (~3mm) kullanışlı spektral bölgenin çoğu üzerinde %100 kuantum (sayma) verimine sahiptir.
4. Si(Li) detektörü yaklaşık 10000 sayma/s'nin üzerindeki şiddetlerde puls yükseklik kayması ve genişlemelerden bağımsızdır.
5. Yarı iletken detektörler genellikle Ge(Li) sıradan kristal spektrometrelerle yapılandırılan daha yüksek verim ve rezülasyonla en ağır elementlerin K çizgilerinin ölçülmesini sağlar.
6. Geometrik verim yani biriktirilen yayınlanmış X-ışınlarının kesri detektör hacmi ile artar oysa hacimle rezülasyon azalır. Örneğin 5,9keV (M K X-ışını) de 300mm² ve 10mm² Si(Li) detektörleri sırasıyla <350eV ve <170eV rezülasyona sahip olurlar.

Bu detektörlerin küçük olmasının diğer bir avantajı da geometri oluşumunda kolaylıklar sağlamasıdır.

1.3.1.2. Kısıtlamalar [Si(Li) İçin]

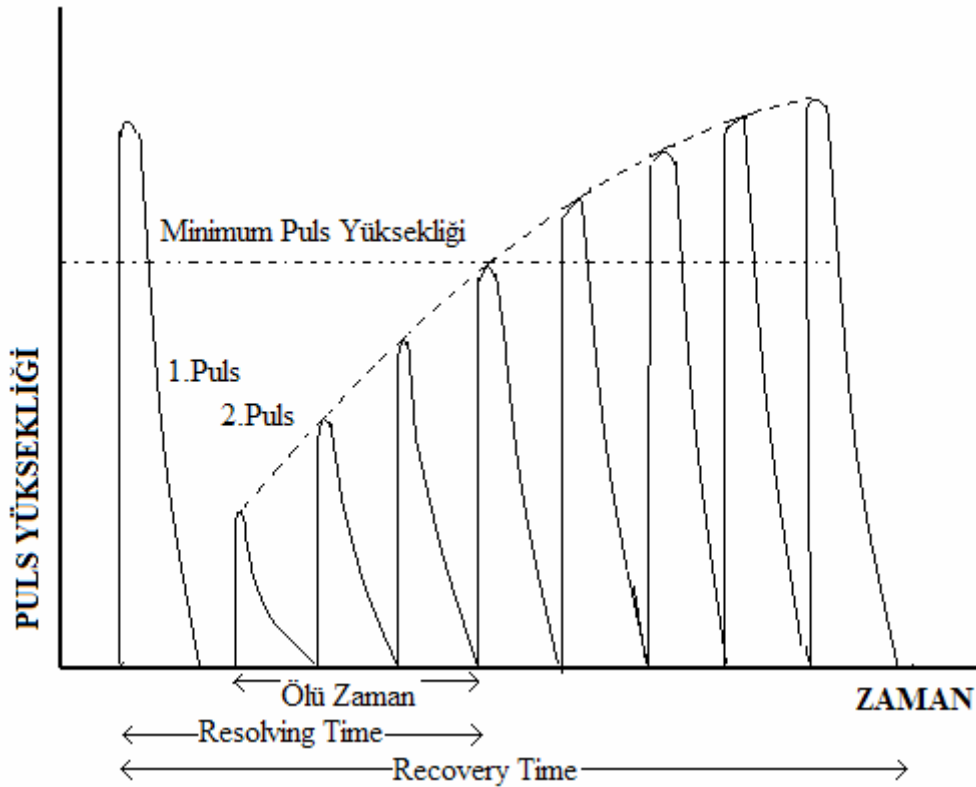
1. Li'nin yüksek değişkenliği sebebiyle oda sıcaklığında kolayca buharlaşabilmesi ve sürekli sıvı azot sıcaklığında tutulması.
2. Sıvı azot sıcaklığında 6keV'den küçük enerjiler için gürültü seviyesi bağıl olarak yüksektir. Bu %1 analit konsantrasyonu için, 11'den (sodyum) daha küçük olmayan atom numaralarını detektör uygulamalarını sınırlar.
3. Detektör bağıl düşük şiddetlerde sınırlandırılır. 20000 sayım/s'den daha fazla değil, rezülasyon şiddeti artarken hızla bozulur. Detektörler 50000 sayma/s kadar yüksek şiddetlerde kullanılabilir. Bununla beraber bu şiddetlerde dahi düşük konsantrasyonda hazırlanan bir analitten çizgi şiddetinin ölçümü kabul edilebilir. İstatistiksel doğruluk için uzun sayma zamanı gerektirir. Örneğin 5mg/cm² (alt) sistemdeki numunedeki analitin 50ng/cm²'si 10ppm oluşturur ve her analit çizgi fotonu için 10⁵ fotonun toplanması gereklidir. 20000 sayma/s'de %100 için 100 analit çizgi sayımının toplanması 500s (~8 dakika) alır. Gerçek sayma zamanı elektronik akımlar bir puls oluşturuyorken oluşabilecek ölü zamanlar nedeniyle 2-3 faktör kadar live time (canlı zaman) alabilir. Sonuç olarak, orantılı ya da sintilasyon sayaçları 10⁵ sayma/s kadar yüksek şiddetleri alabilir ve yüksek analit konsantrasyonlarında bu bütün analit X-ışınmasında tutarlı olabilir.
4. Uzun dalga boylarında rezülasyon (düşük enerjilerde) orantılı sayaca göre mükemmeldir. En iyi ticari Si(Li) detektörleri (~150 eV rezülasyon) 17-28 atom numaralı elementler için (Cl'dan Ni'e kadar) Z-1 elementin K_β çizgilerinden Z elementin K_α çizgilerini ayıramaz ve tipik detektörler Cl'nin altındaki elementlerin K_α çizgileri için zayıf rezülasyon vardır. Bunun gibi elementlerde kabul edilebilir benzer şiddetin olması için matematiksel ayırma gerektirir. Si(Li) ve Ge(Li) detektörleri atom numarası 40'dan büyük olan elementlerin K çizgileri ve en ağır elementlerin L çizgileri için bir kristal spektrometrelere göre en yüksek rezülasyona sahiptir.

5. Yüksek rezölasyonlu Si(Li) detektörünün etkin alanı $12,5-30 \text{ mm}^2$ 'dir.
6. Penceresiz Si(Li) detektörleri, atom numarası 6'dan küçük elementlerin K çizgileri için kullanırken, bunun gibi detektörler yüzey kirlenmesine hassas oldukları için, dikkatlice kontrol edilmiş şartlarda kullanılmalıdır (Bertin, 1975).

Günümüzde Si(Li) detektörleri şiddetin düşük olduğu yerlerde dahi birçok uygulama alanı bulunur. Bu uygulamalar; iz ve mikroanaliz, seçilmiş olan analizi elektron araştırma mikroanaliz, taramalı elektron mikroskobu ve sınırlamalı düşük seviye uyarması gerektiren yerlerdeki analizi içerir. Detektörler uyarıcı kaynakların geniş bir aralığına uygulanır düşük güçlü X-ışını tüpleri elektron ışınları radyoizotoplar protonlar ve diğer iyon ışınları ve yüksek güçlü X-ışını tüpüyle ikincil X-ışını hedefleri gibi.

1.3.2. X-ışını Detektörlerinin Değerlendirilmesi

Yükselme zamanı (Rise Time): Bir pulsun başlangıcından tam genliğin %90'ının oluşması için geçen zaman aralığıdır (Bertin, 1975).



Şekil 1.13. Puls Yüksekliği (Bertin, 1975)

Ölü Zaman: Bir pulsun başlangıcından detektörce sayılabilecek minimum puls yüksekliğinin oluşabilmesi için geçen süredir. Bu süre içerisinde detektör ikinci bir pulsa cevap vermez.

Bu ölü zaman Geiger sayaçları için 200µs'dir. Orantılı sayaçlar için ~0,20µs ve sintilasyon sayaçları için ~0,25µs'dir. Bununla beraber ölü zaman X-ışını üretim şekline göre ölçülmüş X-ışınlarının enerji ve şiddetinden de etkilenir. Şayet X-ışınları sabit potansiyel jeneratörlerinden yerine tam dolu dalga jeneratörleriyle üretilirse ölü zaman daha uzundur. Dedektör ölü zamanın bitiminden sonra bir X-ışını fotonuna cevap verir fakat puls yüksekliği beklenmedik şekilde düşüktür. Foton ölü zamanın bitiminden detektöre ne kadar geç girerse puls yüksekliği normale o kadar yakındır. Aslında genel kullanım şekliyle ölü zaman; detektörün okuma sisteminin tamamına karşılık gelir ve bir fotonu sayma ve onun yüksekliğini eşleme zamanına denir. Bu zaman aralığı süresince sistem başka bir X-ışını fotonuna cevap vermez.

Sonuç olarak ölü zaman puls yüksekliğinin bir fonksiyonudur ve bu yaklaşık lineer olarak değişir. Bir pulsun kaydından sonra bir sonraki pulsun başlangıcından önceki zamana "*Live Time (gerçek zaman)*" denir Şayet kazara iki ya da daha fazla foton aynı zamanda detektöre gelirse detektör bunu fotonların toplam enerjisine eşit enerjili bir foton gibi algılar (Bertin, 1975).

Çözme Zamanı (Resolving Time): Bir pulsun başlangıcından detektörde dikkate alınabilecek yükseklikte ikinci bir pulsun oluşması için geçen zamandır. Daha basit olarak, sayılabilen pulslar arasındaki minimum zaman aralığıdır. Çakışma kayıplarının hesaplanmasında çözme zamanı sık sık doğru olmayarak ölü zaman olarak alınır. Detektör ayırma zamanı boyunca ölüdür ve bir foton sayımına duyarlı değildir (Bertin, 1975).

Sayma hazır olma zamanı (Recovery Time): Bir puls sayımının başlangıcından sonra detektörde tam olarak sayılabilecek yükseklikte ikinci bir pulsun oluşturulması için geçen zamandır. Özetlersek ölü zamandan sonra ikinci bir puls üretilebilir. Çözme zamanından sonra ikinci bir puls sayılabilir. Sayma hazır olma zamanından sonra ikinci bir puls normal yüksekliğindedir (Bertin, 1975).

Lineer Sayma Aralığı: Birim zamanda detektöre ulaşan X-ışını fotonlarının sayısı ile doğru orantılı olan birim zamanda sayılabilen pulsların sayısını kapsayan gelen X-ışını şiddetidir. Gelen X-ışını şiddet aralığı; birim zamanda detektörden gelen pulsların, detektöre ulaşan pulsların sayısı ile doğru orantılı olduğu aralıktır. Lineerlikten ayrılmadan çok yüksek sayım oranı kapasiteli detektör hızlı detektör olarak bilinir (Bertin, 1975).

Çakışma (Coincidence) Kayıpları: Bu terim sayılmayan X-ışınlarını ifade eder. Bir önceki fotondan hemen sonra (çok az bir zamanda yani çözme zamanından daha kısa bir zamanda) detektöre ulaştıkları için sayılamazlar.

Aşağıdaki ifade çakışma kayıplarını düzeltmek için kullanılır.

$$I_{gerçek} = \frac{I_{gözlenen}}{[1 - I_{gözlenen} T_R]} \quad (1.7)$$

T_R : Resolving (çözme) zamanı, $I_{gözlenen}$ =Gözlenen şiddet, $I_{gerçek}$ =Gerçek şiddet

Bu denklem piklerde şiddet ölçümleri için uygulanabilir, ancak toplam şiddet için uygulanamaz. Çünkü gözlenen toplam şiddettir ve bu yüzden çakışma kayıpları toplam boyunca sürekli olarak değişir. Ayrıca, detektöre ulaşan X-ışını fotonlar tamamen rasgele bir zaman dağılımına sahipse denklem geçerlidir (Bertin, 1975).

Mevcut sayım metodundaki çakışma kayıpları aşağıdaki denklemle hesaplanır

$$I_{gerçek} = \frac{\mu}{(T - NT_R)} \quad (\mathbf{T}: \text{sayma zamanı ve } \mathbf{T_R}: \text{çözme zamanıdır}) \quad (1.8)$$

Şoklanma (Choking): Gelen şiddetteki artışın ölçülen şiddette bir düşüşe sebep olduğu durumdur. Gelen şiddet ne kadar yüksekse küçük pulslar daha fazla oluşur. Sonuç olarak bütün pulslar sayılamayacak kadar küçüktür. Yani ölü zaman belirsiz bir şekilde uzar ve detektör tamamen şoklanır.

Tam olarak bir şiddet pikinde 20 tarama yaparken detektör okuma sisteminin şoklanması pik profiline simetrik olarak yarılmasıyla mümkündür. Ölçülen şiddet pikin merkezinde sıfıra düşene kadar şiddet ne kadar yüksekse yarılma o kadar derindir. Bu olay pikin tamamen tersine dönmesi olarak bilinir (Bertin, 1975).

Kuantum verimi: Genellikle detektöre gelen X-ışını fotonlarının detektörde sayılan X-ışını fotonlarına oranıdır (Bertin, 1975).

Rezülasyon: Bir detektörün teorik rezülasyonu (R) yarı maksimum genişliği $w_{1/2}$ ($\Delta V_{1/2}$) ya da yarı maksimumdaki tam genişliğinin yüksekliği ile tanımlanır. Bu terimler eş anlamlıdır ve volt olarak ifade edilir. Bir Gaussiyon dağılımının tam genişliği 2.35σ dır.

$$R = \Delta V_{1/2} = w_{1/2} = FWHM = 2.35\sigma \quad (1.9)$$

Daha çok yaygın olarak kullanılan yüzde ya da bağıl rezülasyondur.

$$R = \frac{100\Delta V_{1/2}}{V} [=]\% \quad (\mathbf{V}: \text{puls yüksekliğidir}) \quad (1.10)$$

Bu denklemler X-ışını fotonun E_x enerjisiyle ve ortalama elektron sayısı n detektörün istatistiksel kesinliğiyle sınırlandırılan sayısı ile ifade edilebilir.

$$\sigma = \sqrt{n} \quad \text{ya da} \quad \% \sigma \text{ (ya da } \varepsilon) = 100 \frac{\sqrt{n}}{n} \quad (1.11)$$

$$R = 2.35\sqrt{n} = 235 \frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{235}{\sqrt{n}} [=]\% \quad (1.12)$$

Yarı iletken detektörleri için, n foton tarafından oluşturulan foto-elektronlarla üretilen elektron-boşluk çiftlenim sayısıdır. V_i etkin iyonlaştırma potansiyeli ise;

$$n = \frac{E_x}{V_i} \quad (1.13)$$

Burada E_x (eV) X-ışını fotonunu enerjisidir. Buna göre denklemimiz;

$$R = \frac{235}{(E_x/V_i)^{1/2}} [=] \% \quad (1.14)$$

V_i iyonlaştırma potansiyelinin değeri 77 'K'de (sıvı azot sıcaklığı) Si(Li) detektörü için 3,8eV'dur.

X-ışınları (<1MeV enerjili) katılarla etkileştiğinde üç olay olur. Bunlar; Fotoelektrik soğurma, Koherent ve inkoherent (Rayleigh ve Compton) saçılmasıdır. 50keV'den küçük enerjilerde genellikle başlangıç olarak fotoelektrik soğurma olur.

Fano değerlerini düzeltmek için F Fano faktörünü sundu. Fano faktörü son detektör rezülasyonunu gösteren intiristik bir madde sabitidir ve ortalama iyonizasyon enerjisi ile gözlenen rezülasyonu düzenler. Sonra gözlenen rezülasyon aşağıdaki gibi olur.

$$R = FWHM = 2,35(E_x F V_i)^{1/2} \quad (1.15)$$

Fano faktörünün değeri 1'den küçüktür. Fano faktörü yarı genişlikte puls dağılımının ve X-ışını foton enerjisinin düzenlenmesiyle değerlendirilir ve olası maksimum değeri ~0.125'dir.

$$R \propto \frac{1}{\sqrt{E_x}} \quad (1.16)$$

E_1 ve E_2 enerjili iki X-ışını fotonu ya da λ_1 ve λ_2 dalga boylu iki foton için detektör rezülasyonu aşağıdaki gibi ilişkilidir;

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{1/2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

Bütün detektörlerin rezülasyonları birçok bileşenlerin gürültü dağılımlarının sunulmasıyla verilir.

$$R = \left\{ \sum \sigma^2 + [2,35(FV_i E_x)^{1/2}]^2 \right\}^{1/2} \quad (1.18)$$

Puls genişliği, yarı genişlik ve enerji rezülasyonunun anlamı E_x foton enerjisi ile orantılıdır (Bertin, 1975)

1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig geçişleri

Atomun iç tabaka elektronları çeşitli yollara sökülerek atomlar iyon haline getirilir. Bu sökülen elektronların geride bıraktığı boşluk bir üst tabakadaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu olay sırasında tabakalar arasındaki fark kadar dışarıya enerji yayımlanır. Bu olaya ışımali geçiş denilir. Bir atomda herhangi bir yolla, tabaka veya alt tabakalardaki bir boşluğun bir X-ışını yayımlayarak (ışımali geçişle) doldurulması ihtimaline floresans verim denir. İyonlaşmış atomun elektronlarının yeniden düzenlenmesi esnasında Auger ve Coster-Kronig geçişler (intrashell hole transfer) gibi olaylar meydana gelebilir. Bu olaylar ise ışımsız geçişlerdir. Coster-Kronig geçişler aynı tabakanın alt tabakalarında meydana gelirler. Atomdaki $\Delta n = 0$ olan geçişler yasak geçişlerdir. $\Delta n = 0$ da meydana gelen alt tabakalar arasındaki geçişlere yada boşluk transferlerine Coster- Kronig geçişler denilir (Söğüt, 2000).

K tabakasına ait floresans verimi,

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (1.19)$$

şeklinde yazılır. Burada ω_K , K tabakasına ait floresans verimi, I_K yayımlanan toplam K X-ışınları sayısı ve n_K , K tabakasında meydana getirilen boşlukların sayısıdır.

K tabakasından daha yüksek tabakaların birden fazla alt tabakaya sahip olmalarından ve dolayısıyla ortalama floresans verimi bu tabakaların iyonize edilişlerine göre değişeceğinden ancak belli boşluk dağılımları için ortalama floresans verimi tarif edilebilir. Ayrıca alt tabakalardaki boşluk dağılımı, aynı baş kuantum sayısına sahip alt tabakalar arasındaki ışımsız Coster-Kronig geçişlerinden (Coster ve ark. 1935) dolayı farklılık göstermektedir. Bu iki sebepten dolayı yüksek atomik seviyelerdeki floresans verimi karmaşık bir hal almaktadır (Söğüt, 2000).

Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri gösterimi alt ve üst olarak iki indis taşımaktadır. Alt indis geçişin meydana geldiği alt tabakaları, üst indis ise ana tabakayı göstermektedir. Örneğin f_{ij}^x , herhangi bir yolla X-tabakasının X_i alt tabakasında meydana getirilen bir boşluğun daha yüksek X_j alt tabakasına geçme ihtimalidir.

Coster-Kronig geçişler ışımali $f_{ij}^x(R)$ ve ışımsız $f_{ij}^x(A)$ olmak üzere iki kısımdan oluşur ve

$$f_{ij}^x(R) \ll f_{ij}^x(A) \text{ dır.} \quad (1.20)$$

X-tabakasının i ve j alt tabakaları arasında Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij}^x = f_{ij}^x(R) + f_{ij}^x(A) \quad (1.21)$$

yazılabilir. $f_{ij}^x(\mathbf{R})$, $f_{ij}^x(\mathbf{A})$ 'nın yanında ihmal edilirse,

$$f_{ij}^x = \frac{\Gamma_A(L_i L_j)}{\Gamma(L_i)} = ; X= M, N, O \text{ ve } j>i \quad (1.22)$$

olur. Burada Γ_A Auger kısmı genişliği (Auger geçiş hızlarının toplamı)'dir.

Coster-Kronig geçişlerin dikkate alınmadığı durumlarda X (X= K, L, M, N,...) ile gösterilen bir tabakanın i. alt tabakasının floresans verimi,

$$\omega_x^i = \frac{I_i^x}{n_i^x} \quad (1.23)$$

şeklinde ifade edilir.

X-tabakası için ortalama floresans verim ifadesi ise,

$$\omega_x = \sum N_i^x \omega_i^x \quad (1.24)$$

şeklinde dir. Burada N_i^x X-tabakasının i. alt tabakasındaki boşlukların rölatif sayısıdır ve

$$N_i^x = \frac{n_i^x}{\sum_{i=1}^k n_i^x} \quad \sum_{i=1}^k N_i^x = 1 \quad (1.25)$$

şeklinde tanımlanır.

Eğer bir tabakada meydana getirilen bir boşluk daha üst tabakalardan yapılacak geçişlerle doldurulmadan önce Coster-Kronig geçişleri ile doldurulursa yukarıdaki denklemler kullanılamaz. Bu durumda,

- 1- ω floresans verimi Coster-Kronig geçişleri tarafından değiştirilen boşluk dağılımları V_i^x ile ω_i^x alt tabaka floresans verimlerinin kombinasyonu olarak yazılabilir.

$$\omega_x = \sum_{i=1}^k V_i^x \omega_i^x \quad (1.26)$$

$$\sum_{i=1}^k V_i^x > 1 \quad (1.27)$$

Buradaki V_i^x Coster-Kronig geçişler olduktan sonra X-tabakasının i. alt tabakasındaki boşlukların rölatif sayısını göstermektedir. Başlangıçtaki rölatif boşlukların sayısı olan N_i^x , V_i^x cinsinden ifade edilebilir,

$$V_1^x = N_1^x \quad (1.28)$$

$$V_2^x = N_2^x + f_{12}^x N_1^x \quad (1.29)$$

$$V_3^x = N_3^x + f_{23}^x N_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) N_1^x \quad (1.30)$$

$$V_k^x = N_k^x + f_{k-1,k}^x N_{k-1}^x + (f_{k-2,k-1}^x f_{k-1,k}^x) N_{k-2}^x + \dots + (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + f_{12}^x f_{23}^x f_{3k}^x + \dots) N_1^x \quad (1.31)$$

2- ω_x ortalama floresans verimi N_i^x birincil boşlukların rölâtif sayısının lineer kombinasyonu olarak

$$\omega_x = \sum_{i=1}^k N_i^x v_i^x \quad (1.32)$$

şeklinde yazılabilir. V_i^x i. alt tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayımlanması ihtimaliyetidir (Wapstra et al., 1959; Van Grieken ve Markowicz, 1993). $V_i^x w_i^x$ ve $N_i^x v_i^x$ çarpanları eşit değildir. $V_i^x w_i^x$ niceliği, bir X-tabakasının herhangi bir alt tabakasındaki boşluk sayısı başına i. alt tabakaya daha üst tabakalardan ışımalı geçişlerin sayısını belirtir. $N_i^x v_i^x$ niceliği ise, i. tabakadaki boşluk sayısı başına X-tabakasının tüm alt tabakalarına geçişlerde yayımlanan X-ışınlarının sayısını belirtir. V_i^x katsayıları 1.30, 1.31, 1.32, 1.34, 1.35 denklemlerindeki ω_i^x alt tabaka floresans verimleri arasındaki dönüşüm denklemleri,

$$v_1^x = \omega_1^x + f_{12}^x \omega_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) \omega_3^x + \dots + (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + f_{13}^x f_{3k}^x + \dots + f_{1,k-1}^x f_{k-1,k}^x + \dots) \omega_k^x \quad (1.33)$$

$$v_{k-1}^x = \omega_{k-1}^x + f_{k-1,k}^x \omega_k^x \quad (1.34)$$

$$v_k^x = \omega_k^x \quad (1.35)$$

şeklindedir (Listengarden,1960).

Herhangi bir seviyede meydana gelen bir boşluğun ışımsız bir geçişle doldurulması ihtimaline Auger verimi dersek, I_{KA} ışımsız geçişlerin sayısı, η_{KA} meydana gelen boşlukların sayısı olmak üzere, K tabakası için Auger verimi

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (1.36)$$

ile verilir. Auger verimi, floresans verim ve Coster-Kronig verimi arasında,

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^x = 1 \quad (1.37)$$

bağıntısı mevcuttur. Herhangi bir tabaka için ortalama Auger verimi (\bar{a}_x)

$$\bar{a}_x = \sum_{i=1}^k V_i^x a_i^x \quad (1.38)$$

bağıntısı ile verilir. Burada V_i^x değiştirilmiş boşluk sayısıdır. Aynı boşluk dağılımı için tabakanın ortalama floresans verimi ω_i^x ile ortalama Auger verimi \bar{a}_x arasındaki bağıntı,

$$\omega_i^x + \bar{a}_x = 1 \quad (1.39)$$

şeklinde yazılabilir (Van Grieken ve Markowicz, 1993).

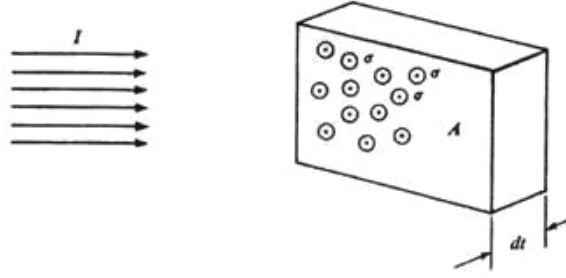
1.5. Tesir Kesitleri

Tesir kesiti, herhangi bir olayın meydana gelme ihtimalinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü hedef parçacığı kuşatan hayali bir alanla karakterize edilir. Bir hedef parçacığı tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır ve parçacığın geometrik kesitinden daha büyük yada daha küçük olabilir. Bu nicelik, ışının madde ile etkileşmesine bağlı olarak, soğurma ve saçılma tesir kesiti olarak isimlendirilir.

Moleküldeki atomlar birbirlerine elektron yapılarının farklı olması nedeniyle farklı şekilde bağlıdır. Atomları bir arada tutan bağlar tesir kesitlerini etkilemektedir. Çünkü molekülde yer alan atomlar artık serbest halde değildir. Moleküldeki atomların sahip oldukları elektronlar hem kendi hem de elektron ve çekirdeklerinin etkisi altındadır. Ayrıca moleküllerin bağlanma enerjilerindeki değişimde, tesir kesitini etkileyen faktörlerden biridir (Söğüt, 2000).

Tesir kesiti deneysel olarak ölçülebilen ve teorik değerlerle karşılaştırılabilen bir ifade olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesinde kolaylık sağlar. Suni radyoizotopların üretilmesinde, soğurmada, saçılmada veya herhangi bir nükleer reaksiyonda gelen ışınlardaki parçacıklar hedef çekirdeğe çarptığı zaman neler olabileceği ihtimaliyetini ifade etmek için tesir kesitine ihtiyaç duyulmuştur. Tesir kesitinin tam olarak bilinmesi, reaktör zırhlama, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolamada, radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında, farklı elementlerin değişik foto-iyonizasyon enerjilerinde, karakteristik K, L ve M tabaka ve alt-tabaka X-ışını floresans tesir kesitlerinin deneysel olarak ölçülmesinde, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizlerinde, ilaç sanayi gibi fiziksel ve kimyasal bir çok alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu ölçümler, foto-iyonizasyon tesir kesitleri, sıçrama oranı, X-ışını yayınlanma hızları ve floresans verim gibi fiziksel parametrelerin doğrudan kontrolünü sağlar (Hubbel, 1989-1994).

A yüzeyine ve dt kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde I şiddetinde düşürülen n tane atom varsa ve atomik tesir kesiti, yani bir tür olayın meydana gelmesi ile orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, gelen parçacıklar bu alana düştüğü zaman bir nükleer reaksiyon meydana gelecektir. Bu parçacıklar demeti ince levhadan geçerken, bir miktarının madde atomları tarafından azaltılma ihtimali vardır. Bu levhanın (hiçbir atomun diğer atom üzerine binmeyecek şekilde) ince olduğu kabul edilirse, bu durumda her bir atom gelen parçacıklarla, ilgilenen olayı gerçekleştirmede eşit şansa sahiptir. Bu durumda birim yüzey başına düşen atom sayısı ndt ve A alanındaki toplam atom sayısı $\sigma A ndt$ dir. Her bir atom ilgilenilen olaya σ etkin alanıyla katıldığından dolayı bu olayın meydana gelmesi için mümkün olan toplam hassas veya etkin alan, $\sigma A ndt$ dir.



Şekil 1.14. İnce Bir Levha Üzerine Gelen Işın Demeti (Söğüt, 2000)

Etkin alan kesri (f) ise;

$$f = \text{Toplam etkin alan} / \text{toplam yüzey alanı} = \sigma A ndt / A = \sigma ndt \quad (1.40)$$

şeklindedir. Bu etkin alan kesri, gelen ışın demetinin ince levhadan geçerken I şiddetinde meydana gelen değişimi olarak da ifade edilir ve

$$dI = -fI \quad (1.41)$$

şeklindedir. Buradan f ' nin değeri yerine yazılırsa,

$$-dI / I = \sigma ndt \quad (1.42)$$

olur. Buradaki (-) işareti dt kalınlığı attıkça I şiddetinin azalacağını gösterir. $T=0$ anında $I=I_0$ olduğu kabul edilirse, (denklem (1.42) in integralinden)

$$I = I_0 e^{-\sigma nt} \quad (1.43)$$

elde edilir. Gelen ışın demetindeki N parçacık sayısı, ışın demetinin şiddetiyle orantılı olduğundan, bu denklem

$$N = N_0 e^{-\sigma ndt} \quad (1.44)$$

olarak yazılabilir. Burada N_0 ince levhaya gelen parçacıkların sayısı ve N , levhanın t kalınlığını geçen parçacıkların sayısıdır. Buna göre ilgilenilen olayın gerçekleşme ihtimaliyeti yani tesir kesiti,

$$\sigma = \frac{dN}{N_0 nt} \quad (1.45)$$

dir ve birimi ‘barn’ (1 barn = 10^{-24}) cm^2 olarak ifade edilir (Şahin, 1989).

1.6. EDXRF ile İlgili Ölçüm Hataları

Bireysel şiddet ölçümünde oluşabilecek ve aletsel (enstrümental) olan hatalardır. Aletsel hatalar iki kısım olarak; yayma olayı, sayım etkinliği ve uzun-vadeli sapma denilebilen hatalar gibi aletsel veya sayım sürecinin özünde var olan hatalardır; kısa-vadeli sapma denilebilen ve numune yerleşiminden veya dengeden kaynaklanan (vs.), daha çok rastgele bir doğaya sahip olan hatalardır (Bertin, 1975).

Sayımda İstatistiksel Hatalar: Radyoaktif kaynaklardan saçılmaya (emisyon) benzer olarak, X-ışını saçılımı da, zamanla değişmeyen olan vakaların oranlarıyla çalışan olasılık kanunlarına uymaktadır. X-ışını fotonlarının sabit olarak alınabilen şiddetleri tekrar tekrar belirli aralıklarla ölçülür, her bir ölçümün tüm sayımları birbirleriyle özdeş olmadıkları açıkça görülmektedir. Bunun nedeni aletsel (enstrümental) kararsızlığa, fotonların saçılmasının rastgele bir olay olması gerçeğine dayanır.

Ölü zaman hataları: Belirgin birer deneysel hata olarak detektörlerdeki sayaç kayıpları gösterilebilirler; bu olaylar genelde “ölü zaman” olarak adlandırılır. Jenkins ve Vries Geiger sayaçlarındaki zamanları aşağıdaki gibi tarif ederler: Sayacın ölü zamanı, iyonizasyon sürecinde üretilen pozitif iyon kaplamasının çöküşü için gerekli nihai süreçten meydana gelir. Bu kaplama başka birincil elektronların anoda doğru ivmesini önler ve detektörün, kaplamanın çöküşü sonrasında tekrar kaplama için duyduğu ihtiyaç 300 mikrosaniye kadardır. Ölü zaman başka tür detektörlerde farklı nedenlerden meydana gelebilmektedir.

Uzun süreli sapmalar (long term): X-ışını şiddetlerinde vakit uzadıkça meydana gelen kademeli azalmalar (yılda %5-10 kadar) spektrometrenin “yaşlanmasıyla” bağlantılıdır. Buna; X-ışını tüp anodunun tam oturtulmaması, tüp camına hedef elementin tam yerleştirilmemesi, analiz kristal yansıma derecesinin düşürülmesi, detektör verimliliğinin azaltılması gibi birçok neden sebebiyet verebilmektedir. Tüm bu sapmalar eğer kabul edilemez boyutlarda meydana gelmekteyse kolay tespit edilebilir türden sapmalardır. Böylece, uzun süreli sapmalar veri ediniminde sürekli dikkat gerektiren bir öneme sahip değillerdir.

Kısa-süreli Sapmalar (short term): İdeal durumda, kısa vadeli sapma hataları en az düzeyde olmalıdır, fakat pratikte aletsel kaliteye ve/veya voltaj hattının kalitesi, su soğutucusunun derecesi, oda sıcaklığı gibi nedenlerle ortaya çıkarlar ve sıkça aletsel sabitleme sırasında zıt kombinasyon faktörlerinden kaynaklanırlar. Kısa süreli sapma hatalarında önemli bir faktör ise bunların döngüsel olmalarıdır; örneğin kendi kendini doğru akım haline koyabilen ve böylece normal hale dönüşebilen, az veya çok ani hassasiyet değişimleri gibi. Bunlar zor fark edilir fakat verileri etkiler.

Kısa süreli sapmalar aşağıdaki olgulara bağlıdır;

- Uyarımda sabitlik (değişkenlik); bu durum çok istikrarlı yüksek voltaj jeneratörü (%0.05 gibi hafif dalgalanma) kullanılarak en aza indirgenebilir.
- Deteksiyon sisteminde kararsızlık; bu kararsızlık sabitlenmiş giriş voltajı kullanılarak en aza indirgenebilir ve detektör kontrollü atmosfer ısısında kullanılmalıdır.
- X-ışını devresinin vakum düzeyinde veya ısı değişimleri esnasında, analiz kristalinin d boşluğunda atış ayırıştırıcısının (puls discriminator) çam çerçevesinde meydana gelen kaymalar; bunların etkileri kullanılan tüm olguların sabitlenmesiyle en aza indirgenebilir; ayrıca spektrometre kullanılmadan 50-60 dak. öncesinden alete ısınma çalışması yapılması kesinlikle olumlu sonuç verecektir.

Yerleştirme Hataları: Şiddet ölçümleri seri halinde yapıldığı takdirde önemsiz derecede de olsa hatalar, numunenin ve dengenin (ki ikincisi elle işletilen bir goniometrede daha olasıdır) eksik yerleştirilmesinden dolayı meydana gelebilir. Bu hatalar mekanik olarak takip edilebilen kaynakları aşağıdaki yollarla en aza indirgenebilir:

- İki numune üzerinde sistematik olarak tekrarlanan ölçümlerle çok numuneli haznelerdeki örnek yerleşim hatalarının büyüklüğü doğrulanabilir.
- Elle dizimde iki denge açısının mekanizmadaki geri tepmenin en aza indirgenebilmesi için dizime ya düşük veya yüksek açıdan yaklaşmalıdır.
- Değişkenliğin doğasını ve/veya derecesini tespit edebilmek için numuneler periyodik olarak ölçülebilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Söğüt 2006' daki çalışmasında, Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} alaşımlarında η_{KL} ve η_{KM} boşluk geçiş ihtimaliyetlerini deneysel olarak ölçmüş ve sonuçlarını diğer araştırmaların deneysel ve teorik sonuçlarıyla karşılaştırmış.

Mehta, ve ark. 1993`yılındaki çalışmalarında, atom numarası $70 \leq Z \leq 92$ arasında olan atomik bölgedeki elementler için L'den M kabuğuna boşluk geçiş ihtimalleri hesaplamışlar.

Çalışkan ve ark. 2002`deki çalışmalarında atom numarası $41 \leq Z \leq 68$ aralığında olan bazı elementlerin L_2, L_3 alt kabuk ve M kabuğu için ışımalı boşluk geçişlerini ölçmüşler ve sonuçlarını daha önceki sonuçlarla karşılaştırmışlar.

Edgardo 2006`daki çalışmasında. Synchrotron radyasyon kullanılarak W, Re ve Pb için L_3 'den M ve N kabuklarına ışımalı boşluk geçiş ihtimallerinin ölçerek sonuçları tablo halinde vermiştir.

Şimşek 2002`deki çalışmasında Pb, Th ve U için L_3 alt kabuğundan M kabuğu ve N kabuğuna ışımalı boşluk geçiş ihtimallerini incelemiştir.

Schönfeld ve ark. 2000`deki makalelerinde radyoaktif atomların bölünme yöntemlerinde yayımlanan Auger elektronları ve X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini hesaplamışlar.

Sharma ve ark. 2005 yılında yaptıkları çalışmada atom numarası $77 \leq Z \leq 92$ olan elementler için L_i ($i=1, 2, 3$) alt kabuklarından M, N ve daha yüksek kabuklarına ışımalı boşluk geçiş ihtimallerini ölçmüşler.

Baydaş ve ark. 2001`deki yayınlarında $56 \leq Z \leq 83$ atom numarası aralığındaki bazı elementlerin L X-ışını şiddet oranlarını deneysel olarak ölçmüşler.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Elementler

L tabakası floresans verim ve X-ışını şiddet oranlarının deneysel değerleri kullanılarak Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U elementleri için L tabakasından M ve N tabakasına boşluk geçiş ihtimalleri, deneysel olarak ölçüldü. Kullanılan elementler için deneysel tesir kesiti değerleri, daha önce aynı laboratuarda aynı atom aralığındaki elementler için ölçüldüğünden yeniden ölçüm yapmaya gerek görülmemiştir. Değerler daha önce yapılan çalışmadan (Küçükönder ve ark. 2004) alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

3.2. Yöntem

Deneysel Şiddet oranlarının hesabı için aşağıdaki ifadeler kullanılır;

$$\frac{I_{L\beta}}{I_{L\alpha}} = \frac{N(L\beta) \varepsilon(L\alpha) \beta(L\alpha)}{N(L\alpha) \varepsilon(L\beta) \beta(L\beta)} \quad (3.1)$$

$$\frac{I_{L\beta}}{I_{L1}} = \frac{N(L\beta) \varepsilon(L1) \beta(L1)}{N(L1) \varepsilon(L\beta) \beta(L\beta)} \quad (3.2)$$

$$\frac{I_{L1}}{I_{L\alpha}} = \frac{N(L1) \varepsilon(L\alpha) \beta(L\alpha)}{N(L\alpha) \varepsilon(L1) \beta(L1)} \quad (3.3)$$

$$\frac{I_{L1}}{I_{L\beta}} = \frac{N(L1) \varepsilon(L\beta) \beta(L\beta)}{N(L\beta) \varepsilon(L1) \beta(L1)} \quad (3.4)$$

3.2.1. L₃ Alt Tabakasının Floresans Verimi (ω_3)

σ_{L_i} , deneysel L tabakası tesir kesitleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma_{L_i} = \frac{I_{L_i}}{I_0 G \varepsilon_{L_i} \beta_{L_i} t} \quad (i=1, \alpha, \beta) \quad (3.5)$$

$\sigma_{L_3}^x$ ifadesi ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesapladı.

$$\sigma_{L_3}^x = \frac{\sigma_{L\alpha}}{F_{3\alpha}} \quad (3.6)$$

burada $F_{3\alpha}$ değeri ‘‘Scofield’in 1974’’ tarihli makalesinden hesaplanmış, $\sigma_{L\alpha}$ değeri ise ‘‘Küçükönder ve ark. 2004’’ tarihli makalesinden alınmıştır.

L_3 alt tabakasının floresans verim(ω_3) için

$$\omega_3 = \frac{\sigma_{L_3}^x}{\sigma_3 + \eta_{KL_3} \sigma_K + (\sigma_2 + \eta_{KL_2} \sigma_K) f_{23} + (\sigma_1 + \eta_{KL_1} \sigma_K) (f_{13} + f_{12} f_{23})} \quad (3.7)$$

denklemini kullanıldı. Ancak uyarıcı kaynak numunenin K tabakasını uyaramadığı için $\eta_{KL} = 0$ ($i = 1, 2, 3$). Bu durumda kullandığımız denklem,

$$\omega_3 = \frac{\sigma_{L_3}^x}{\sigma_3 + \sigma_2 f_{23} + \sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23})} \quad (3.8)$$

şeklinde olur. Burada f_{ij} değerleri teorik olarak bir Krauseden birde Puriden alınarak hesaplandı.

3.2.2. L_3 Alt tabakasından M ve N Tabaka ve Alt Tabakalarına Boşluk Geçişleri

L_3 alt tabakasından M ve N tabaka ve alt tabakalarına boşluk geçişleri deneysel olarak aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı. (Denklem 3.9-3.17; Doğan ve Ertuğrul, 2004).

$$\eta_{L_3} M_1 = \omega_3 \left[1 + \frac{IL_\alpha}{IL_l} + \frac{IL_{3\beta}}{IL_l} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

$$\eta_{L_3} M_4 = \omega_3 \frac{\Gamma L_{\alpha 2}}{\Gamma L_\alpha} \left[1 + \frac{IL_l}{IL_\alpha} + \frac{IL_{3\beta}}{IL_\alpha} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

$$\eta_{L_3} M_5 = \omega_3 \frac{\Gamma L_{\alpha 1}}{\Gamma L_\alpha} \left[1 + \frac{IL_l}{IL_\alpha} + \frac{IL_{3\beta}}{IL_\alpha} \right]^{-1} \quad (3.11)$$

$$\eta_{L_3 N_1} = \omega_3 \frac{\Gamma_{L_{\beta 6}}}{\Gamma_{L_{3\beta}}} \left[1 + \frac{IL_{\alpha}}{IL_{3\beta}} + \frac{IL_l}{IL_{3\beta}} \right]^{-1} \quad (3.12)$$

$$\eta_{L_3 N_4} = \omega_3 \frac{\Gamma_{L_{\beta 15}}}{\Gamma_{L_{3\beta}}} \left[1 + \frac{IL_{\alpha}}{IL_{3\beta}} + \frac{IL_l}{IL_{3\beta}} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

$$\eta_{L_3 N_5} = \omega_3 \frac{\Gamma_{L_{\beta 2}}}{\Gamma_{L_{3\beta}}} \left[1 + \frac{IL_{\alpha}}{IL_{3\beta}} + \frac{IL_l}{IL_{3\beta}} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

$$\eta_{L_3 O_1} = \omega_3 \frac{\Gamma_{L_{\beta 7}}}{\Gamma_{L_{3\beta}}} \left[1 + \frac{IL_{\alpha}}{IL_{3\beta}} + \frac{IL_l}{IL_{3\beta}} \right]^{-1} \quad (3.15)$$

$$\eta_{L_3 O_{4,5}} = \omega_3 \frac{\Gamma_{L_{\beta 5}}}{\Gamma_{L_{3\beta}}} \left[1 + \frac{IL_{\alpha}}{IL_{3\beta}} + \frac{IL_l}{IL_{3\beta}} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

Denklem 3.9-16’da kullanılan IL_{α} , IL_l ve ω_3 değerleri deneysel değerlerdir ω_3 değeri, Krause ve Puri’nin Coster-Kronig değerleri kullanılarak hesaplandı. Diğer IL_{ij} değerleri teorik olarak Sieghban gösterimine göre L_3 - X_i geçişleri göz önüne alınarak Scofield’in 1974 tarihli tablosundan aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$\begin{aligned} IL_{3\beta} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & IL_{\beta 2} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & IL_{\beta 5} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}} \\ IL_{\beta 7} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & IL_{\beta 7'} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & & \\ IL_{\beta 15} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & IL_{\beta 6} &= \sigma_{L_3}^x * \frac{\Gamma_{L_3}(R)}{\Gamma_{L_3}}, & & \end{aligned} \quad (3.17)$$

L_3 alt tabakasından M ve N tabakalarına toplam boşluk geçiş ihtimalleri (Denklem 3.18 ve 3.19 Bonzi, 2006)

$$\eta_{L_3 M} = \omega_3 \left[\left(1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{Ll}} + \frac{I_{L\beta}}{I_{Ll}} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{I_{Ll}}{I_{L\alpha}} + \frac{I_{L\beta}}{I_{L\alpha}} \right)^{-1} \right] \quad (3.18)$$

$$\eta_{L_3 N} = \omega_3 \left(1 + \frac{I_{Ll}}{I_{L\beta}} + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L\beta}} \right)^{-1} \left[\left(1 + \frac{I_{L\beta 2,15}}{I_{L\beta 6}} + \frac{I_{L\beta 5,7}}{I_{L\beta 6}} \right)^{-1} + \left(1 + \frac{I_{L\beta 6}}{I_{L\beta 2,15}} + \frac{I_{L\beta 5,7}}{I_{L\beta 2,15}} \right)^{-1} \right] \quad (3.19)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, ve U elementlerinde L_3 alt tabakasından M ve N tabaka ve alt tabakalarına boşluk geçiş ihtimalleri, L_3 tabakası floresans verimleri ve X-ışını şiddet oranları kullanılarak hesaplandı. Bu elementler için deneysel X-ışını şiddet oranlarını daha önce yapılmış olan çalışmadan alındı (Küçükönder ve ark. 2004). Denklem 3.5-3.8 kullanarak ω_3 floresans verimini hem Krause hem de Puri'nin Coster-kronig (f_{ij}) değerlerine göre hesaplandı (Krause, 1979; Puri, 1993). Bulunan sonuçları teorik değerlerle karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.1'de verildi.

Tablo 4.1. ω_3 floresans verimi

Element (AtomNo)	Teorik ^a	Deneysel*	Teorik ^b	Deneysel**	Deneysel ^c
	ω_3^a	$^*\omega_3$	ω_3^b	$^{**}\omega_3$	ω_3^c
Hf (72)	0.231	0.265 ±0.0016	0.241	0.245 ±0.0015	-
Ta (73)	0.243	0.279 ±0.0017	0.251	0.259 ±0.0016	-
W (74)	0.255	0.312 ±0.0019	0.261	0.288 ±0.0017	0.316
Re (75)	0.268	0.338 ±0.0020	0.271	0.260 ±0.0016	-
Pt (78)	0.306	0.359 ±0.0022	0.303	0.307 ±0.0018	-
Au (79)	0.320	0.372 ±0.0022	0.313	0.328 ±0.0020	0.350
Hg (80)	0.333	0.298 ±0.0018	0.322	0.269 ±0.0016	-
Tl (81)	0.347	0.350 ±0.0021	0.332	0.318 ±0.0019	0.384
Pb(82)	0.360	0.385 ±0.0023	0.343	0.353 ±0.0021	-
Bi (83)	0.373	0.377 ±0.0023	0.353	0.347 ±0.0022	-
Th (90)	0.463	0.521 ±0.0031	0.424	0.494 ±0.0030	-
U (92)	0.489	0.568 ±0.0034	0.444	0.549 ±0.0033	-

*Krause'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

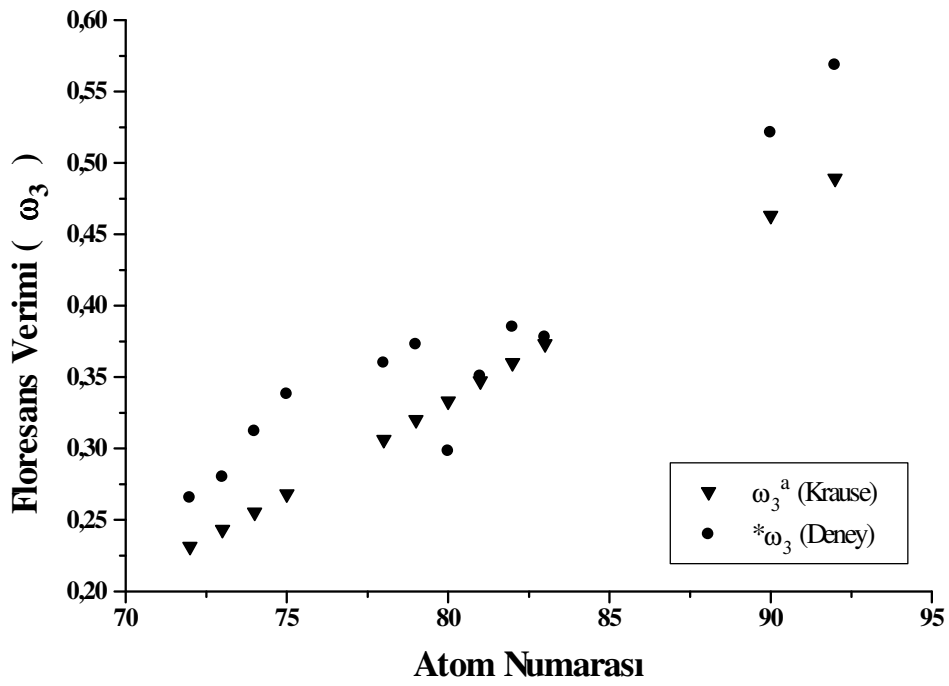
**Puri'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

^a Krause,1979

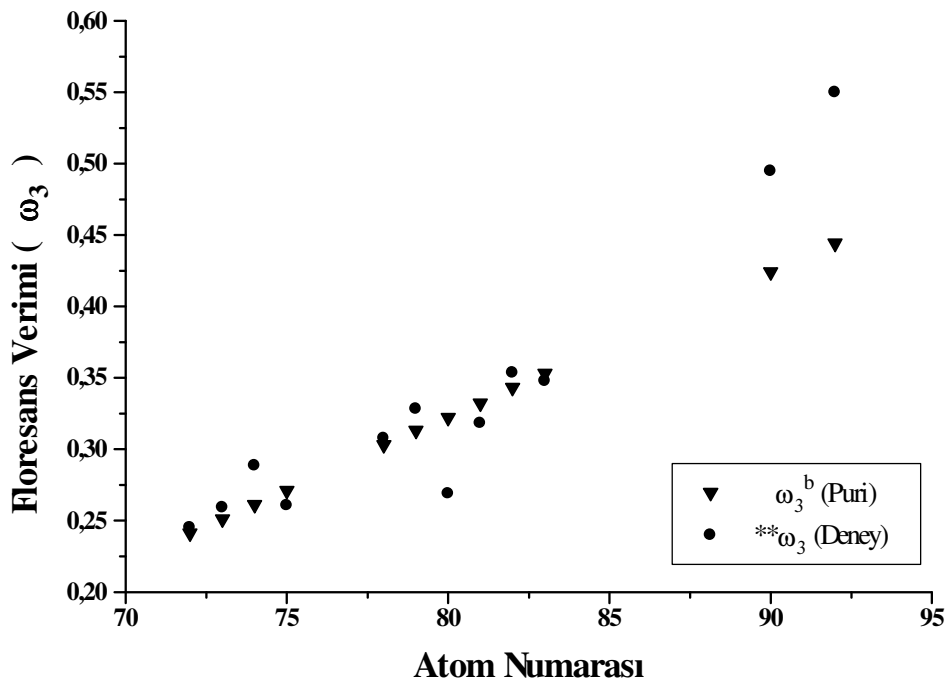
^b Puri,1993

^c Kaya ve ark., 2001

Tablo 4.1'den görüldüğü gibi L_3 alt kabuk floresans verimleri atom numarasın artmasıyla artmaktadır. Bu artış hem teorik hem de deneysel değerlerde mevcuttur. Ayrıca Tablo 4.1.'den de görüldüğü gibi deneysel değerlerle teorik değerler hata sınırları içerisinde uyum içindedir. Deneysel değerlerle teorik değerlerin değişimini daha iyi görebilmek için Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. de L_3 alt kabuk floresans veriminin deneysel ve teorik değerlerinin atom numarasıyla değişim grafiği verilmiştir. Krause'nin Coster-Kronig değerleri kullanılarak bulunan ω_3 değerleriyle Krausenin ω_3 değerleri karşılaştırıldığında %1-26 farklılık görülmektedir. Puri'nin Coster-Kronig değerleri kullanılarak bulunan ω_3 değerleriyle Puri'nin ω_3 değerleri karşılaştırıldığında %1-23 farklılık görülmektedir



Şekil 4.1.(a) *ω₃ - Atom numarası grafiği



Şekil 4.1.(b) **ω₃ - Atom numarası grafiği

L_3 alt kabuğundan M ve N kabuk ve alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri η_{L3M} , η_{L3M1} , η_{L3M4} , η_{L3M5} , η_{L3N} , η_{L3N1} , η_{L3N4} , η_{L3N5} , η_{L3O1} ve $\eta_{L3O4,5}$ denklem 3.9-3.19 kullanılarak hesaplandı. Bulunan sonuçlar diğer araştırmacıların deneysel ve teorik değerleri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.2-Tablo 4.5 de verildi. Tablolardan da görüldüğü gibi bulunan değerler diğer araştırmacıların deneysel ve teorik değerleri ile uyum içindedir.

L_3 alt kabuğundan M ve N kabuk ve alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri tablolarla birlikte tam bir karşılaştırma yapabilmek için; mevcut deneysel değerler diğer araştırmacıların teorik ve deneysel değerleriyle atom numarasının fonksiyonu olarak Şekil 4.2.(a)-şekil 4.5.(e) de verilmiştir.

Tablolardan ve şekillerden görüldüğü gibi boşluk geçiş ihtimalleri, genel olarak, atom numarasının artmasıyla artmaktadır. Atom numarası arttıkça dış kabuklardaki elektron sayısı artar ve bu da iç seviyelerde oluşan bir boşluğun elektronlarla doldurulma ihtimalini artırır. Başka bir deyişle; floresans verim değeri artmakta ve buna bağlı olarak boşluk geçiş ihtimalleri de artmaktadır. Yani L kabuğundaki bir boşluğun M ve N kabuklarına geçme ihtimali artar.

Atom numarası 80'nin üzerinde olan elementlerin boşluk geçiş ihtimallerinde ani bir düşüş bulundu. Bunu sebebi dış kabuklardaki elektron sayısının artması ile birlikte çizgi genişliklerinin de artması ve elektrik dipol geçişlerinin (izinli geçişler) sayısının azalması olabilir.

Tablo 4.2 Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3M})

Element (AtomNo)	Deney η_{L3M}^*	Deney η_{L3M}^{**}	Deney ^a η_{L3M}^a	Deney ^b η_{L3M}^b	Deney ^c η_{L3M}^c
Hf (72)	0.225 ±0.013	0.208 ±0.012	-	-	-
Ta (73)	0.236 ±0.014	0.219 ±0.013	-	-	-
W (74)	0.263 ±0.016	0.243 ±0.015	-	0.219	-
Re (75)	0.284 ±0.017	0.219 ±0.013	-	0.226	-
Pt (78)	0.299 ±0.018	0.255 ± 0.015	0.242	-	-
Au (79)	0.308 ±0.018	0.271 ±0.016	0.250	-	-
Hg (80)	0.246 ±0.015	0.222 ±0.013	0.262	-	-
Tl (81)	0.288 ±0.017	0.262 ±0.016	0.256	-	-
Pb (82)	0.315 ±0.019	0.289 ±0.017	0.270	0.283	0.303
Bi (83)	0.308 ±0.018	0.284 ±0.017	0.284	-	-
Th (90)	0.417 ±0.025	0.396 ±0.024	0.346	-	0.316
U (92)	0.453 ±0.027	0.438 ±0.026	0.363	-	0.330

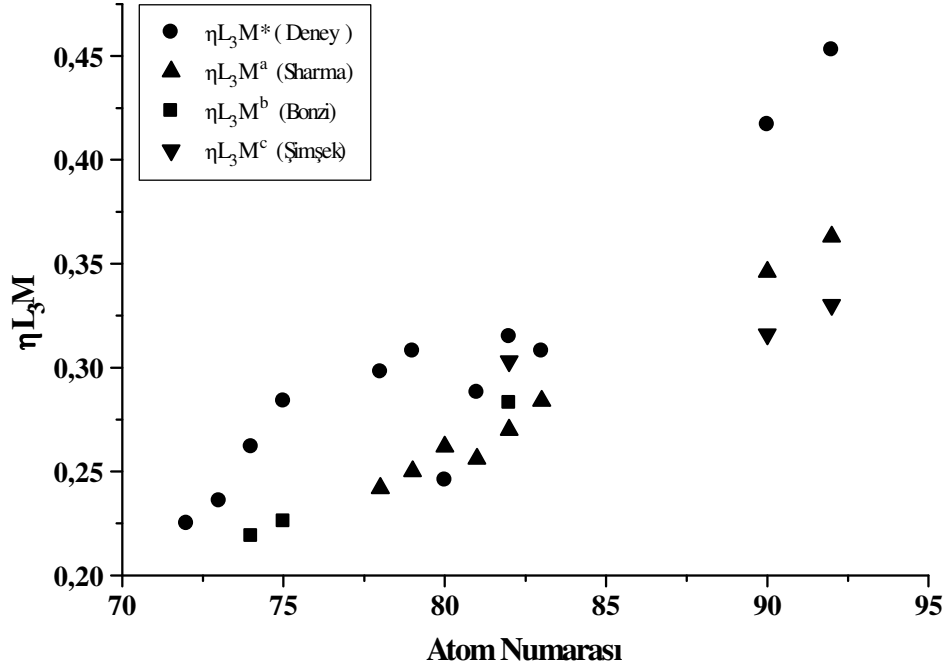
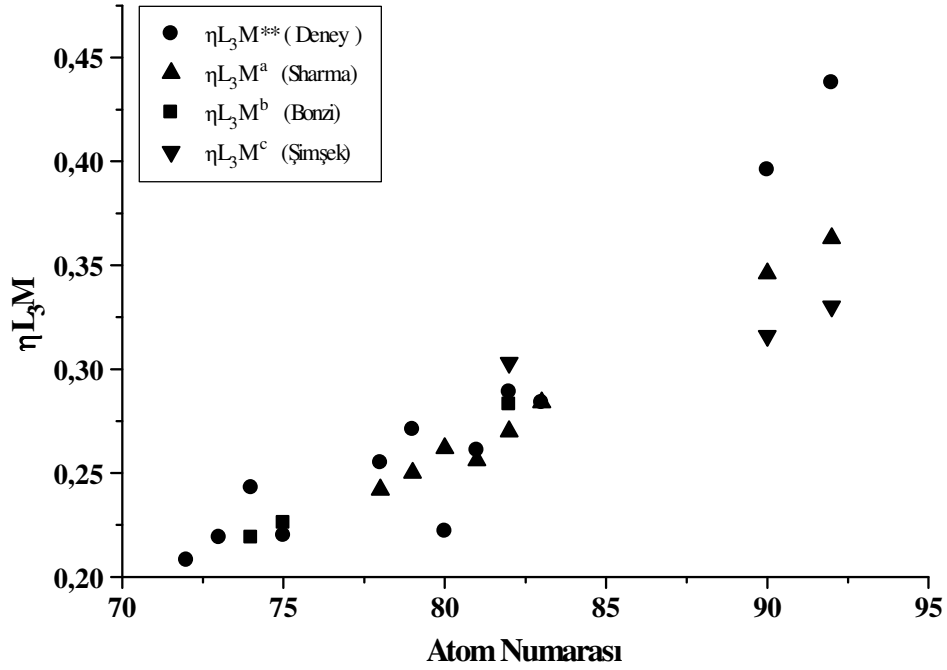
*Krause'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

**Puri'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

^a Sharma et al. (2005)

^b Bonzi, V. (2006)

^c Şimşek, Ö. (2002)

Şekil 4.2.(a). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L_3M}) - Atom Numarası grafiğiŞekil 4.2.(b). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L_3M})-Atom Numarası grafiği

Tablo 4.3 Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N})

Element (AtomNo)	Deney η_{L3N}^*	Deney η_{L3N}^{**}	Deney ^a η_{L3N}	Deney ^b η_{L3N}	Deney ^c η_{L3N}
Hf (72)	0.037 ±0.002	0.040 ±0.002	-	-	-
Ta (73)	0.039 ±0.002	0.042 ±0.003	-	-	-
W (74)	0.044 ±0.003	0.048 ±0.003	-	0.042	-
Re (75)	0.040 ±0.002	0.052 ±0.003	-	0.045	-
Pt (78)	0.048 ±0.002	0.057 ±0.003	0.048	-	-
Au (79)	0.052 ±0.003	0.059 ±0.004	0.049	-	-
Hg (80)	0.042 ±0.003	0.047 ±0.003	0.051	-	-
Tl (81)	0.051 ±0.003	0.056 ±0.003	0.055	-	-
Pb (82)	0.057 ±0.003	0.062 ±0.004	0.055	0.060	0.0498
Bi (83)	0.056 ±0.003	0.061 ±0.004	0.060	-	-
Th (90)	0.083 ±0.005	0.087 ±0.005	0.072	-	0.0613
U (92)	0.093 ±0.006	0.097 ±0.006	0.075	-	0.0812

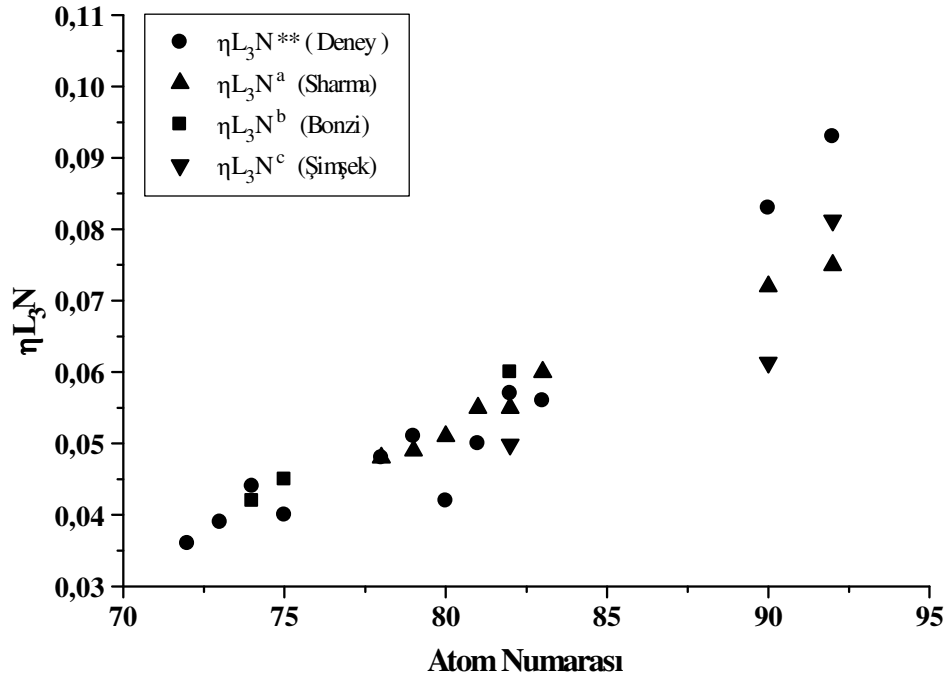
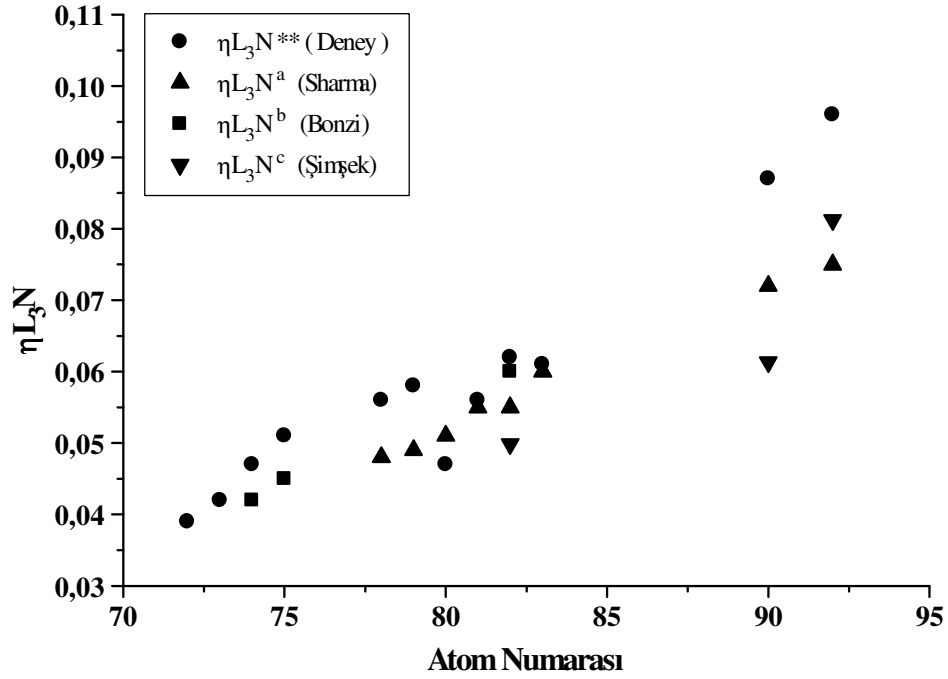
*Krause'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

**Puri'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

^a Sharma et al. (2005)

^b Bonzi, V. (2006)

^c Şimşek, Ö. (2002)

Şekil 4.3.(a). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L_3N})-Atom Numarası grafiğiŞekil 4.3.(b). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L_3N})-Atom Numarası grafiği

Tablo 4.4.(a). L₃'den M alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri

Element (Atom No)	$\eta_{L_3M_1}^*$	$\eta_{L_3M_1}^d$	$\eta_{L_3M_4}^*$	$\eta_{L_3M_4}^d$	$\eta_{L_3M_5}^*$	$\eta_{L_3M_5}^d$
Hf (72)	0.010 ±0.001	-	0.022 ±0.001	-	0.193 ±0.012	-
Ta (73)	0.010 ±0.001	0.0087	0.023 ±0.001	0.020	0.203 ±0.012	0.176
W (74)	0.010 ±0.001	0.0096	0.026 ±0.002	0.021	0.227 ±0.014	0.184
Re (75)	0.012 ±0.001	0.010	0.028 ±0.002	0.022	0.244 ±0.015	0.192
Pt (78)	0.012 ±0.001	-	0.029 ±0.002	-	0.257 ±0.015	-
Au (79)	0.013 ±0.001	0.012	0.030 ±0.002	0.025	0.265 ±0.016	0.226
Hg (80)	0.013 ±0.001	0.013	0.024 ±0.001	0.026	0.209 ±0.013	0.234
Tl (81)	0.013 ±0.001	0.014	0.028 ±0.002	0.027	0.247 ±0.015	0.244
Pb (82)	0.014 ±0.001	0.015	0.031 ±0.002	0.029	0.271 ±0.016	0.252
Bi (83)	0.014 ±0.001	0.015	0.030 ±0.002	0.029	0.264 ±0.016	0.260
Th (90)	0.024 ±0.001	0.020	0.040 ±0.002	0.035	0.353 ±0.021	0.315
U (92)	0.027 ±0.002	0.022	0.044 ±0.003	0.037	0.383 ±0.023	0.330

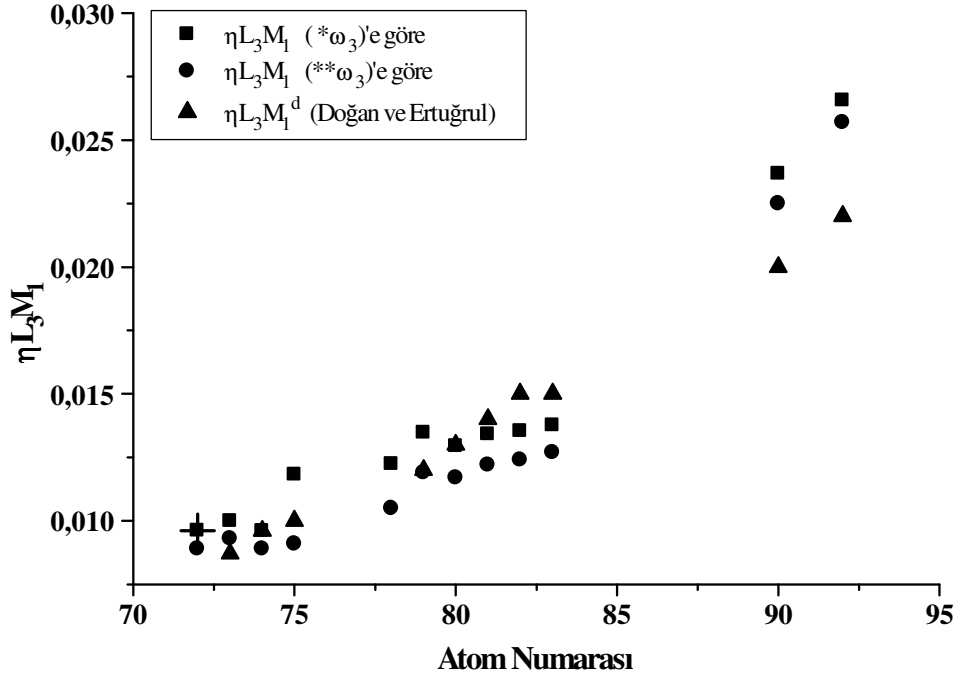
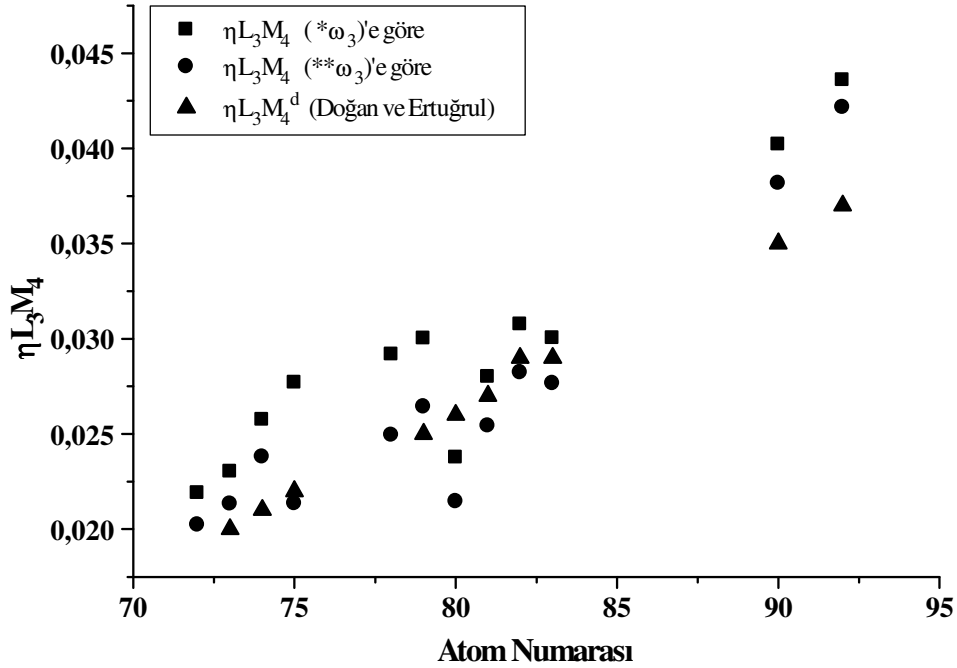
* Krause'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

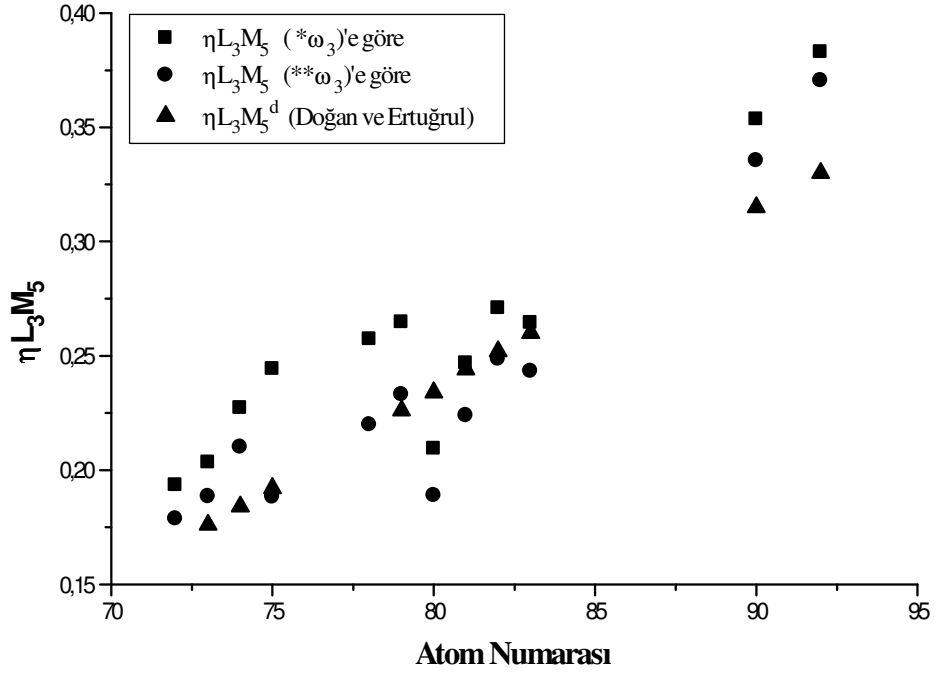
^d Doğan ve Ertuğrul, 2004Tablo 4.4.(b). L₃'den M alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri

Element (Atom No)	$\eta_{L_3M_1}^{**}$	$\eta_{L_3M_1}^d$	$\eta_{L_3M_4}^{**}$	$\eta_{L_3M_4}^d$	$\eta_{L_3M_5}^{**}$	$\eta_{L_3M_5}^d$
Hf (72)	0.009 ±0.001	-	0.020 ±0.001	-	0.179 ±0.011	-
Ta (73)	0.009 ±0.001	0.0087	0.021 ±0.001	0.020	0.188 ±0.011	0.176
W (74)	0.009 ±0.001	0.0096	0.024 ±0.001	0.021	0.210 ±0.013	0.184
Re (75)	0.009 ±0.001	0.010	0.021 ±0.001	0.022	0.188 ±0.011	0.192
Pt (78)	0.001 ±0.001	-	0.025 ±0.001	-	0.220 ±0.013	-
Au (79)	0.012 ±0.001	0.012	0.026 ±0.002	0.025	0.233 ±0.014	0.226
Hg (80)	0.012 ±0.001	0.013	0.021 ±0.001	0.026	0.189 ±0.011	0.234
Tl (81)	0.012 ±0.001	0.014	0.025 ±0.002	0.027	0.224 ±0.013	0.244
Pb (82)	0.012 ±0.001	0.015	0.028 ±0.002	0.029	0.249 ±0.015	0.252
Bi (83)	0.013 ±0.001	0.015	0.028 ±0.002	0.029	0.243 ±0.015	0.260
Th (90)	0.022 ±0.001	0.020	0.038 ±0.002	0.035	0.335 ±0.020	0.315
U (92)	0.026 ±0.002	0.022	0.042 ±0.003	0.037	0.370 ±0.022	0.330

** Puri'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

^d Doğan ve Ertuğrul, 2004

Şekil 4.4.(a). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L₃M₁})-Atom Numarası grafiğiŞekil 4.4.(b). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L₃M₄})-Atom Numarası grafiği



Şekil 4.4.(c). Boşluk Geçiş İhtimalleri ($\eta_{L_3M_5}$)-Atom Numarası grafiği

Tablo 4.5.(a). L₃'den N ve O alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri

Element (A.No)	$\eta_{L_3N_1}$	$\eta_{L_3N_1}^d$	$\eta_{L_3N_4}$	$\eta_{L_3N_4}^d$	$\eta_{L_3N_5}$	$\eta_{L_3N_5}^d$	$\eta_{L_3O_1}$	$\eta_{L_3O_1}^d$	$\eta_{L_3O_{4,5}}$	$\eta_{L_3O_{4,5}}^d$
Hf (72)	0.0023 ±0.0001	-	0.0038 ±0.0002	-	0.0336 ±0.0001	-	0.00040 ±0.00002	-	0.00039 ±0.00002	-
Ta (73)	0.0025 ±0.0001	0.0021	0.0040 ±0.0002	0.0034	0.0357 ±0.0001	0.032	0.00044 ±0.00003	0.00038	0.00070 ±0.00004	0.00094
W (74)	0.0028 ±0.0002	0.0022	0.0045 ±0.0003	0.0035	0.0403 ±0.0001	0.032	0.00051 ±0.00003	0.00038	0.00118 ±0.00007	0.00094
Re (75)	0.0031 ±0.0002	0.0024	0.0049 ±0.0003	0.0037	0.0438 ±0.0001	0.034	0.00057 ±0.00003	0.00042	0.00177 ±0.00011	0.0044
Pt (78)	0.0035 ±0.0002	-	0.0053 ±0.0003	-	0.0476 ±0.0001	-	0.00068 ±0.00004	-	0.00402 ±0.00024	-
Au (79)	0.0036 ±0.0002	0.0030	0.0055 ±0.0003	0.0046	0.0495 ±0.0001	0.041	0.00073 ±0.00004	0.00057	0.00491 ±0.00029	0.0041
Hg (80)	0.0029 ±0.0002	0.0033	0.0044 ±0.0003	0.0049	0.0395 ±0.0001	0.044	0.00060 ±0.00004	0.00690	0.00436 ±0.00026	0.0053
Tl (81)	0.0035 ±0.0002	0.0034	0.0052 ±0.0003	0.0052	0.0470 ±0.0001	0.046	0.00074 ±0.00004	0.00073	0.00574 ±0.00034	0.0055
Pb (82)	0.0039 ±0.0002	0.0036	0.0058 ±0.0003	0.0054	0.0521 ±0.0001	0.048	0.00084 ±0.00005	0.00075	0.00694 ±0.00042	0.0061
Bi (83)	0.0039 ±0.0002	0.0037	0.0057 ±0.0003	0.0055	0.0514 ±0.0001	0.049	0.00086 ±0.00005	0.00082	0.00737 ±0.00044	0.0070
Th (90)	0.0060 ±0.0004	0.0050	0.0080 ±0.0005	0.0069	0.0730 ±0.0001	0.064	0.00149 ±0.00009	0.00120	0.01481 ±0.00089	0.0130
U (92)	0.0068 ±0.0004	0.0058	0.0088 ±0.0005	0.0063	0.0804 ±0.0001	0.070	0.00171 ±0.00010	0.00150	0.01686 ±0.00101	0.0140

Krause'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

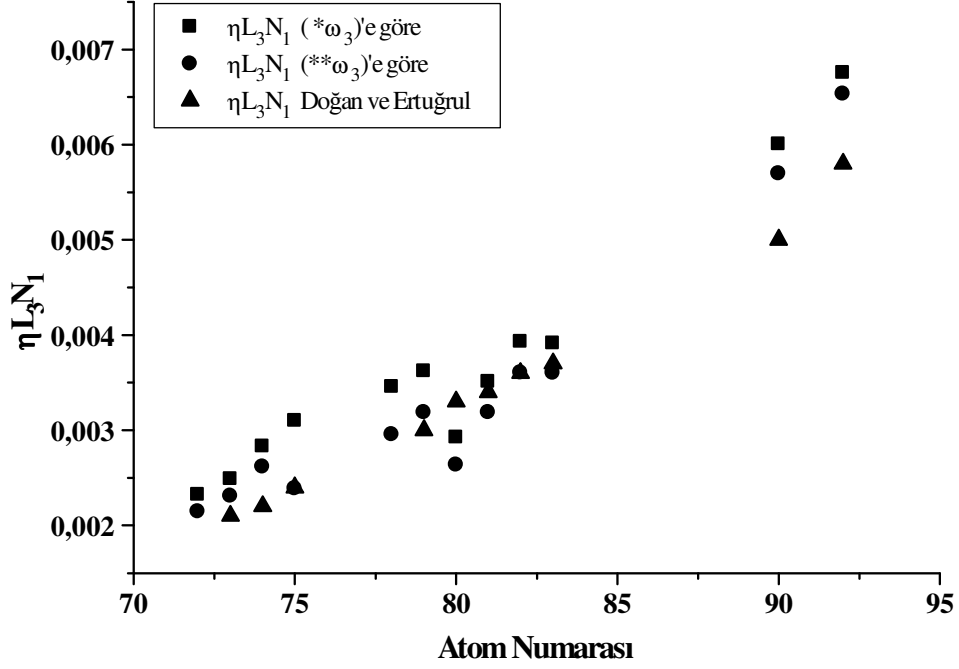
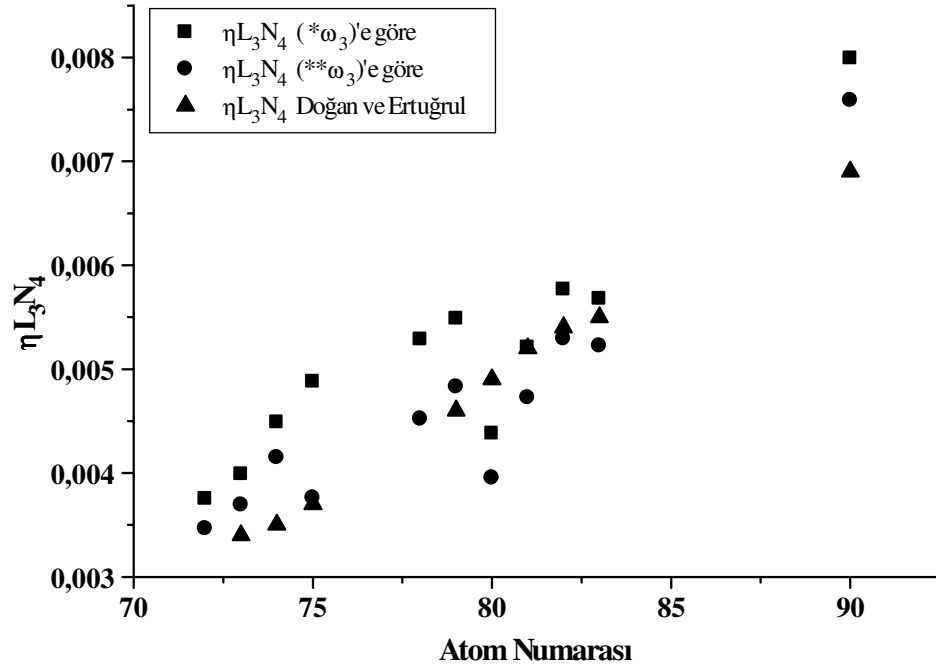
^d Doğan ve Ertuğrul, 2004

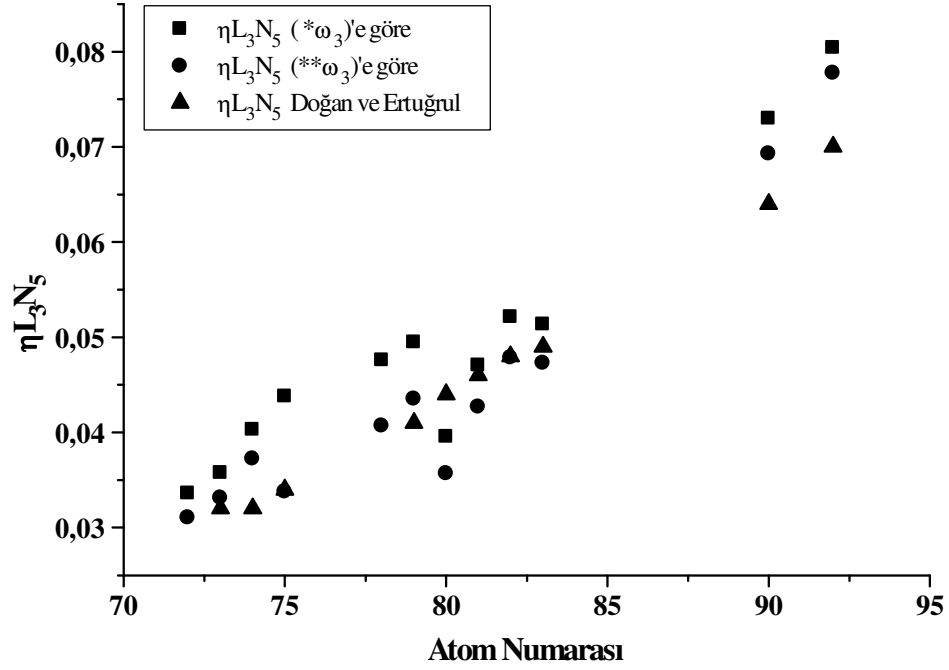
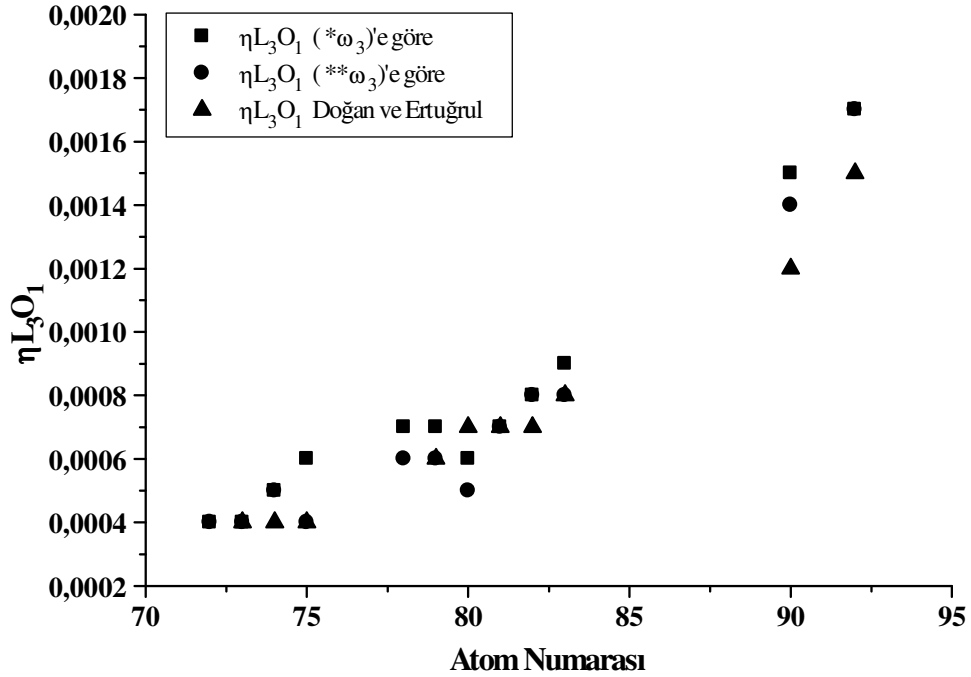
Tablo 4.5.(b). L₃'den N ve O alt kabuklarına boşluk geçiş ihtimalleri

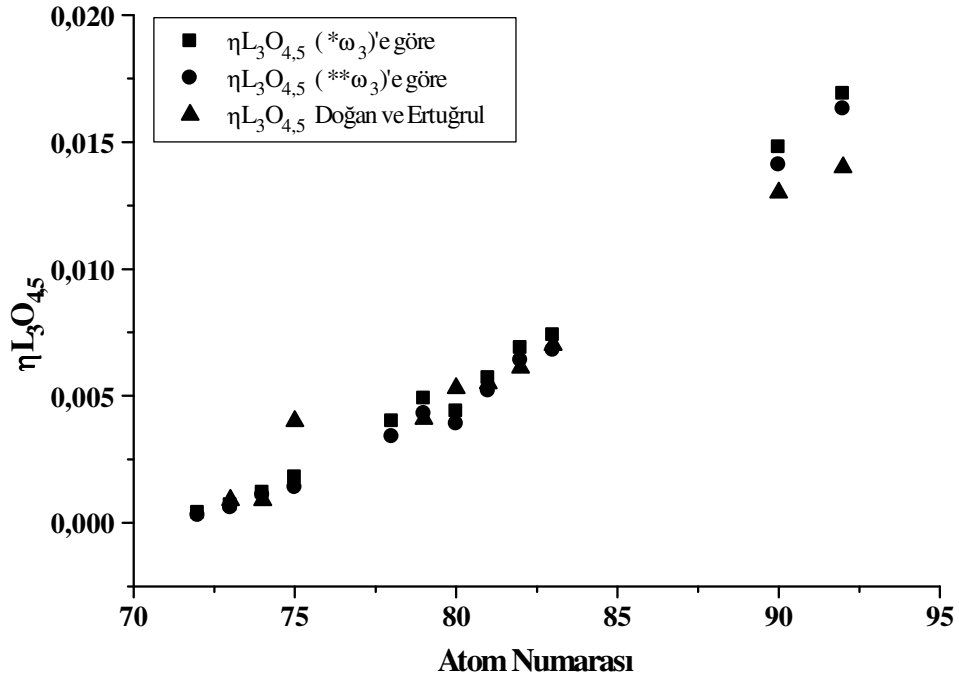
Element (A.No)	$\eta_{L_3N_1}$	$\eta_{L_3N_1}^d$	$\eta_{L_3N_4}$	$\eta_{L_3N_4}^d$	$\eta_{L_3N_5}$	$\eta_{L_3N_5}^d$	$\eta_{L_3O_1}$	$\eta_{L_3O_1}^d$	$\eta_{L_3O_{4,5}}$	$\eta_{L_3O_{4,5}}^d$
Hf(72)	0.0021 ±0.0001		0.0035 ±0.0002		0.0310 ±0.0019		0.0004 ±0.0001		0.0003 ±0.0001	
Ta(73)	0.0023 ±0.0001	0.0021	0.0037 ±0.0002	0.0034	0.0330 ±0.0020	0.032	0.0004 ±0.0001	0.00038	0.0006 ±0.0001	0.00094
W(74)	0.0026 ±0.0002	0.0022	0.0041 ±0.0002	0.0035	0.0370 ±0.0022	0.032	0.0005 ±0.0001	0.00038	0.0011 ±0.0001	0.00094
Re(75)	0.0024 ±0.0001	0.0024	0.0038 ±0.0002	0.0037	0.0340 ±0.0020	0.034	0.0004 ±0.0001	0.00042	0.0014 ±0.0001	0.0044
Pt(78)	0.0030 ±0.0002		0.0045 ±0.0003		0.0410 ±0.0024		0.0006 ±0.0001		0.0034 ±0.0002	
Au(79)	0.0032 ±0.0002	0.0030	0.0048 ±0.0003	0.0046	0.0440 ±0.0026	0.041	0.0006 ±0.0001	0.00057	0.0043 ±0.0003	0.0041
Hg(80)	0.0026 ±0.0002	0.0033	0.0040 ±0.0002	0.0049	0.0360 ±0.0021	0.044	0.0005 ±0.0001	0.00690	0.0039 ±0.0002	0.0053
Tl(81)	0.0032 ±0.0002	0.0034	0.0047 ±0.0003	0.0052	0.0430 ±0.0026	0.046	0.0007 ±0.0001	0.00073	0.0052 ±0.0003	0.0055
Pb(82)	0.0036 ±0.0002	0.0036	0.0053 ±0.0003	0.0054	0.0480 ±0.0029	0.048	0.0008 ±0.0001	0.00075	0.0064 ±0.0004	0.0061
Bi(83)	0.0036 ±0.0002	0.0037	0.0052 ±0.0003	0.0055	0.0470 ±0.0028	0.049	0.0008 ±0.0001	0.00082	0.0068 ±0.0004	0.0070
Th(90)	0.0057 ±0.0003	0.0050	0.0076 ±0.0005	0.0069	0.0690 ±0.0042	0.064	0.0014 ±0.0001	0.00120	0.0141 ±0.0008	0.0130
U(92)	0.0065 ±0.0004	0.0058	0.0085 ±0.0005	0.0063	0.0780 ±0.0047	0.070	0.0017 ±0.0001	0.00150	0.0163 ±0.0010	0.0140

Puri'nin Coster-Kronig Değerleri kullanılarak

^d Doğan ve Ertuğrul, 2004

Şekil 4.5.(a). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N1})-Atom Numarası grafiğiŞekil 4.5.(b). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L3N4})-Atom Numarası grafiği

Şekil 4.5.(c). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L₃N₅})-Atom Numarası grafiğiŞekil 4.5.(d). Boşluk Geçiş İhtimalleri (η_{L₃O₁})-Atom Numarası grafiği



Şekil 4.5.(e). Boşluk Geçiş İhtimalleri ($\eta_{L_3O_{4,5}}$)-Atom Numarası grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

L_3 alt tabakasından M ve N tabaka ve alt tabakalarına boşluk geçiş ihtimalleri (η_{L3M} , η_{L3M1} , η_{L3M4} , η_{L3M5} , η_{L3N} , η_{L3N1} , η_{L3N4} , η_{L3N5} , η_{L3O1} ve $\eta_{L3O4,5}$) için teorik değerlerle deneysel değerler arasında farklılıklar görüldü. Bulunan değerlerdeki toplam hata %6 olarak tahmin edilmektedir. Bu hatalar; L X-ışını pikinin altındaki net alanın ölçülmesi, soğurma düzeltme faktörünün hesaplanması, numune kalınlığının ölçülmesi, istatistiksel saymadan ve denklemlerdeki farklı parametrelerin hesaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Deneysel olarak bulunan, L_3 alt tabakasından M ve N tabaka ve alt tabakalarına boşluk geçiş ihtimalleri (η_{L3M} , η_{L3M1} , η_{L3M4} , η_{L3M5} , η_{L3N} , η_{L3N1} , η_{L3N4} , η_{L3N5} , η_{L3O1} ve $\eta_{L3O4,5}$) atom numarası ile karşılaştırıldığında atom numarası büyüdükçe boşluk geçiş ihtimallerinin de arttığı görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtu. Çünkü atom numarası arttıkça elektron sayısı artacak ve dolayısıyla oluşan bir boşluğun doldurulma ihtimalide artacaktır.

İleriki çalışmalarda, farklı atom numarası aralığındaki elementler için bu ölçüm ve değerlendirmeler yapılabilir. Diğer tabakalar arası boşluk geçiş ihtimalleri de benzer yollarla ölçülebilir. Ancak gelişen teknolojiye bağlı olarak üretilen yeni X-ışını detektör ve sistemlerinin kullanılmasıyla boşluk geçiş ihtimallerinin daha hassa ve doğrulukla ölçülebileceğine inanıyoruz.

KAYNAKLAR

- ARAZ, C. 2006. XRF ve XRD nedir. Çevre Mühendisleri Web Sayfası
- AYGÜN, E., ZENGİN, M. 1998. Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi, Ankara, 273s.
- BERTIN, E., 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- BERTIN, E. P. 1978. Introduction to X-ray Spectrometric Analysis. Plenum Press. New York. 485s.
- BONZİ. 2006. Measurement of The Radiative Vacancy Transfer Probabilities from The L_3 to M and N Shell. Nuclear Ins. and Methods.
- BOWMWN, H. R., HYDE, E., 1966. Application of High Resolution Semiconductor Detectors in X-ray Emission Spectrography Science. 151,152
- BROUWER, P. 2003. Theory of XRF. Panalytical B.V. Netherlands
- CANBERRA, 1995. Edition Ten Product Catalog. Canberra Endustries, Inc. Connecticut, USA.
- COSTER, D. ve KRONIG, R. 1935. Physica II.
- DOGAN, O. 1995. Si(Li) Detektörü ile Karakteristik X-Isınlarının Floresans Tesir Kesitlerinin Ve Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 79s (yayınlanmamış).
- DÖZEN, C. 2006. M Tabakası X Isınları Üretim Tesir Kesitlerinin Hesaplanması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 68s (yayınlanmamış).
- DURDU, B.G. 2001. Re, Pt ve Au Elementlerinin L X-ışını Şiddet Oranlarının Enerjiye Bağımlılığı. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 45s (yayınlanmamış).
- ERTUGRUL, M. 2003. Determination of Probabilities for Vacancy Transfer from The K to The Li Subshell Using L X-Ray Production Cross-Section. Journal of Physics B, I Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 36 (2003) 2275-2282
- GÜNDÜZ, E. 1995 "Modern Fiziğe Giriş" Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:110, İzmir
- HUBBELL, J.H., VEIGLE, W.J., BRIGGS, E.A., BROWN, R.T., CROMER, D.T. and HOWERTON, R.J. 1975. Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections," J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 471-538.

- JENKINS R., 1986. An Introduction to X-ray Spectrometry, Heyden and Son, New York
- JENKINS, R. 1988. X-Ray Fluorescence Spectrometry
- JENKINS, R. J.R. de Vires, 1972. Practical X-Ray Spectrometry
- KRAUSE, M.O., 1979. Atomic Radiative and Radiationless Yield for K and L Shell. J. Phys. Chem. Ref. Data, 8,2
- KÜÇÜKÖNDER, A., 1992. $K\alpha/K\beta$ X-ışını Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkiler. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 87 s.
- KÜÇÜKÖNDER, A., 1988. Radyoizotop X Isını Floresans Metodu ile Küre Bakibaba Cevherinde Fe ve Cu Miktarının Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi,
- KÜÇÜKÖNDER, A. ve ark. 2004. L X-ray Production Cross Section Average L Shell Fluorescence Yield and Intensity Ratios in Heavy Elements. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry
- LANDIS, D. A., GOULD, F. S., JARKET, B. V., 1972. Same Aspects of X-Ray Fluorescence Spectrometers for Trace Elements Analysis. Nuclear Instruments Method, 101,127.
- PERKINS, S.T., CULLEN, D.E., CHEN, M.H., HUBBELL, J.H., RATHKOPF, J., SCOFIELD, J.H., 1991. Tables and Graphics of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from The CLNL Evaluated. Atomic Data Library (EADL) Z=1-100. Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, California, 181s.
- SCOFIELD, J.H. 1973. Theoretical Photoionization Cross-Section From 1keV to 1500 keV. Lawrence Livermore Laboratory, UCRL 51326 Livermore, California, 374 s.
- SCOFIELD, J. H., 1973, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, CA Report UCRL 51326
- SCOFIELD, J.H. 1974. Relativistic Hartree-Slater Values For K and L X-Ray Emission Rates, Atomic Data and Nuclear Data Tables 14. Lawrence Livermore Laboratory, California 94550, 137s
- SHARMA et all. 2005. Probabilities for Radiative Vacancy Transfer from Li Sub-Shells to M and N. Journal of Phy. and Chm. Of solids.
- SHARMA M., Kumar S., Singh P., Puri S and Singh N., 2005. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 2220-2222.
- SIEGBAHN, K. 1974. Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectrometry. North-Holland Publishing Company, Netherlands, s.38-39.

- STORM, E., ISRAEL, H.I., 1970. Photon Cross Sections from 1 keV to 100 MeV for Elements $Z=1-100$. *Nuclear Data Tables A7*, pp. 565–681.
- ŞAHİN, M., 1998. Bazı Elementlerin M tabakası X ışınlarının Üretim Tesir Kesitleri ve Açılma Dağılımlarının Enerji ayırmalı X ışını Spektrometresi ile Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 47 s. (yayınlanmamış)
- ŞAHİN, Y., 1989. Çekirdek Fizikinin Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, 416 S.
- ŞİMŞEK Ö., 2002. Measurement of Probabilities of Radiative Vacancy Transfer from the L_3 subshell to the M Shell and The N shell for Pb, Th and U. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 1045-1050
- SÖĞÜT, Ö. 1995. K ve L X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 73s (yayınlanmamış).
- SÖĞÜT, Ö. 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimleri Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum, 95s (yayınlanmamış).
- TARAKÇIOĞLU, M.T. 2005. K Tabakasından L tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi
- VAN GRIEKEN, R., MARKOWICZ, A.A., 1993. Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcell Dekker, New York, 704
- VAN GRIEKEN, R.E, MARKOWICZ, A.A., 1992. Handbook of X-ray Spectrometry Marcell Decker, Inc., New York:9-1

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlköğrenimini ve orta öğrenimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. 2000 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü nü kazandı. 2004 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu üniversitede öğrenimini sürdürmektedir.