

**ATOM NUMARASI $25 \leq Z \leq 30$ ARASINDAKİ
ELEMENTLERİN $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-IŞINI YAYIMLAMA
ÇİZGİLERİ ÜZERİNE KİMYASAL KAYMANIN
İNCELENMESİ**

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Elif BAYDAŞ

2008

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATOM NUMARASI $25 \leq Z \leq 30$ ARASINDAKİ ELEMENTLERİN
 $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-IŞINI YAYIMLAMA ÇİZGİLERİ ÜZERİNE
KİMYASAL KAYMANIN İNCELENMESİ**

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008
Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Elif BAYDAŞ danışmanlığında, Mehmet BÜYÜKYILDIZ tarafından hazırlanan bu çalışma 08/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN

İmza : 

Üye: Doç. Dr. Elif BAYDAŞ

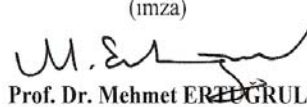
İmza : 

Üye: Doç. Dr. Elif ORHAN

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)


Prof. Dr. Mehmet ERDOĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATOM NUMARASI $25 \leq Z \leq 30$ ARASINDAKİ ELEMENTLERİN $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-İŞİNİ YAYIMLAMA ÇİZGİLERİ ÜZERİNE KİMYASAL KAYMANIN İNCELENMESİ

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Elif BAYDAŞ

Bu çalışmada atom numarası $25 \leq Z \leq 30$ olan elementlerin farklı bileşikleri ele alınarak $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-ışını yayımlama çizgileri üzerine kimyasal kayma incelenmiştir.

Ölçüm için kimyasal numuneler Spex (Cat. B25) presleme makinesiyle preslenerek tablet olarak hazırlanmıştır. Bu numuneler WDXRF (dalgaboyu ayrımlı X-ışını flöresans) spektrometresinde analiz edilmişlerdir. Burada ilgilenilen numunelerin $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-ışını flöresans spektrumlarına bakılmıştır. Spektrometre enerjisini kalibre etmek için her bileşikten önce ve sonra saf element yani metal 2 defa ölçülmüştür. WDXRF sistemi tarafından alınan veriler OriginPro 7.5 programına aktarılarak elemente ait karakteristik spektrumları ve şiddete (sayıma) karşı enerji spektrumları çizilmiştir.

Sonuç olarak, atom numarası $25 \leq Z \leq 30$ olan elementlere ait bileşiklerinin $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-ışını yayımlama çizgileri üzerine oksidasyon sayısının, ligandlarının sayısının, bağ enerjisinin ve bağ uzunluğunun etkilerinin varlığı gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler litaretürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır.

2008, 85 sayfa

Anahtar Kelimeler: WDXRF, Kimyasal Kayma, FWHM, Oksidasyon Sayısı.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL SHIFT OF THE $L\alpha$ AND $L\beta_1$ X-RAY
EMISSION LINES FOR DIFFERENT COMPOUNDS OF ELEMENTS IN THE
RANGE $25 \leq Z \leq 30$

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

Atatürk University
Faculty of Arts and Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif BAYDAŞ

In the present study, the chemical shift of the $L\alpha$ and $L\beta_1$ X-ray emission lines has been investigated for different compounds of elements in the atomic region $25 \leq Z \leq 30$.

The chemical samples were pelleted using a pressing machine (Spex (Cat. B25)) to form tablet samples prior to measurements. The measurements were carried out using a WDXRF (wavelength dispersive X-ray fluorescence) spectrometer. Using this spectrometer, the $L\alpha$ and $L\beta_1$ X-ray fluorescence spectra of selected samples were investigated. The pure sample namely the metal was measured two times just before and after the each compound to calibrate the energy of spectrometer. The data taken from WDXRF system were transferred into OriginPro 7.5 graph programme. And the characteristic spectra of elements and the energy spectra versus intensity (counts) were drawn using this programme.

In conclusion, the presence of the effects of oxidation number, ligand number, bond energy and bond length on to the $L\alpha$ and $L\beta_1$ X-ray emission lines has been observed. The obtained values have been compared with the values present in the literature.

2008, 85 page

Keywords: WDXRF, Chemical Shift, FWHM, Oxidation Number.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-ışınları Floresans laboratuvarında yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince görüş ve önerilerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Elif BAYDAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda değerli katkılarından ötürü Sayın Doç. Dr. Elif ORHAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana destek olan Sayın Arş. Gör. Murat KURUDİREK ve istatistiksel değerlendirmelerde yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Murat AĞBABA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kimyasal numunelerin çoğunu temin ettiğim 106T045 nolu Tubitak projesi yürütücüsü Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU ve Sayın Arş. Gör. Sevil PORİKLİ ile Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e ve Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet BÜYÜKYILDIZ

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Atom ve Moleküllerle İlgili Bazı Temel Kavramlar	4
2.1.1. Orbitaller ve yük bulutları	4
2.1.2. Dejenere hal	5
2.1.3. Orbital tipleri	5
2.1.4. İyonlaşma enerjisi	8
2.1.5. Elektron ilgisi	8
2.1.6. Elektronegatiflik	9
2.1.7. Koordinasyon sayısı	10
2.1.8. Oksidasyon sayısı	10
2.1.9. Değerlik elektronları	10
2.1.10. Bağ karakteristikleri	11
2.1.11. Bağ çeşitleri	12
2.1.11.a. Kovalent bağ	13
2.1.11.b. Hibritleşme	13
2.1.11.c. Moleküler orbital teoremi	15
2.1.11.d. İyon bağı	16
2.1.11.e. Metal bağı	17
2.1.11.f. Kristal alan teorisi (KAT)	17
2.1.11.g. Oktahedral alanda yarıлма	17
2.1.11.h. Tetrahedral alanda yarıлма	19
2.1.11.i. Kristal alan yarıлма enerjisini etkileyen faktörler	21
2.1.11.i. Ligand alan teorisi (LAT)	21

2.1.11.j. Geçiş elementlerinin genel özellikleri.....	22
2.2. Kimyasal Etki ve Kimyasal Kayma	23
2.3. Uyarma	28
2.3.1. Fotonlarla uyarma.....	28
2.3.1.a. Radyoizotop kaynaklarla uyarma	28
2.3.1.b. Sürekli fotonlarla (X-ışını tüpleriyle) uyarma.....	30
2.3.2. Parçacıklarla uyarma	31
2.3.2.a. Elektronlarla uyarma	31
2.3.2.b. Protonlarla uyarma	32
2.3.2.c. Hızlandırılmış iyonlarla uyarma.....	33
2.4. X-ışınları flöresans spektrumları	33
2.4.1. Sürekli spektrum.....	36
2.4.1.a. Sürekli spektrumun özellikleri.....	38
2.4.2. Karakteristik X-ışınları	39
2.4.2.a. Çizgi spektrumunun özellikleri.....	41
2.4.3. Geçişlerin gösterimi.....	41
2.5. Dalga Boylarına Ayırma Düzenegi	44
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	50
3.1. WDXRF Ölçümleri	50
3.2. Ana Ünite	51
3.2.1. Numune değiştirici	51
3.2.2. Numune odası.....	52
3.2.3. Spektroskopik oda	52
3.2.3.a. Birincil (Primer) X-ışını filtresi.....	52
3.2.3.b. Dyafram.....	52
3.2.3.c. Kolimatör.....	54
3.2.3.d. Azaltıcı	54
3.2.3.e. Kristaller	55
3.2.3.f. Ön amplifikatör	56
3.2.3.g. Ana amplifikatör.....	56
3.2.3.h. Diskriminatör.....	56
3.2.3.1. Analog sayısal dönüştürücü (ADC)	56

3.2.4. Sayaçlar	56
3.2.4.a. Gazlı sayaçlar.....	58
3.2.4.b. NaI(Tl) sintilasyon sayaçları	59
3.2.4.c. Katıhal sayaçları	60
3.2.5. Sayaç teorisi	62
3.2. Vakum Ünitesi.....	65
3.3. Kontrol Ünitesi	65
3.4. X-ışını Sayma Sistemi	65
3.5. Veri İşleme Ünitesi.....	65
3.6. Numunelerin Hazırlanması.....	66
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	67
4.1. WDXRF Sisteminde Ölçülen Numunelerin Ölçüm Sonuçları.....	67
4.2. Ölçümlerin İstatistiksel Değerleri.....	78
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	86

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström (10^{-10} m)
c	Işık hızı
Dq	Debye
d	Kristal tabakalar arasındaki mesafe
ε	Enerji (veya iyonlaşma enerjisi)
e_i	Etkin iyonizasyon potansiyeli
E	Enerji
ED	Enerji ayrımlı
$EDXRF$	Enerji ayrımlı X-ışını flöresans
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik
h	Planck sabiti
G	Geiger sayacının kazancı
I	Şiddet
K	(Derece) Kelvin
k	Boltzmann sabiti
k	Verilen bir seri için bir sabit
kcps	Saniyedeki kilo sayım
m	Elektron kütlesi
m_0	Elektronun durgun kütlesi
N	Elektronegatiflik
N_i	Ölçüm Sayısı
PC	Gaz akışlı orantılı sayaç
Q	Etkin merkezi yük
R	Rezolüsyon
R_t	Teorik rezolüsyon
SC	Sintilasyon sayacı
T	Sıcaklık
t_d	Ölü zaman
WD	Dalgaboyu ayrımlı

WDXRF	Dalgaboyu ayırmalı X-ışını flöresans
XRF	X-ışını flöresans
Z	Atom numarası
λ	Dalgaboyu
σ	Perdeleme sabiti
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
ν	Frekans
θ	Işının kristal düzlemi ile yaptığı açı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 1s orbitali	6
Şekil 2.2. p orbitalleri	7
Şekil 2.3. d orbitalleri	7
Şekil 2.4. σ , π ve δ molekül orbitaller.....	16
Şekil 2.5. Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) yalıtılmış alandan, b) küresel alandan, c) oktahedral alandan.....	18
Şekil 2.6. Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) yalıtılmış alandan, b) küresel alandan, c) tetrahedral alandan.....	20
Şekil 2.7. Kimyasal bağda Al valans elektronlarının içerilmesinde Al- K_{β} pikinin profiline bağlı K_{β}' piki.	26
Şekil 2.8. Mangan (Mn), mangan oksit (MnO) ve mangan floridin (MnF ₂) emisyon spektrumlarındaki kimyasal etki.	27
Şekil 2.9. Dahili γ dönüşümü.....	29
Şekil 2.10. Dahili β dönüşümü.....	29
Şekil 2.11. Yörünge elektronunu yakalama.....	30
Şekil 2.12. Elektronlarla uyarma	32
Şekil 2.13. Moseley tarafından yayımlanan ilk X-ışını spektrumu	34
Şekil.2.14. Enerji seviyeleri diyagramı (L_{α} ve L_{β} serileri).....	35
Şekil 2.15. İnce bir levha üzerine gelen elektronların bir tek etkileşme yapımları durumunda elde edilen spektrum	36
Şekil 2.16. İnce bir hedefte dalgaboyuna göre elde edilmiş sürekli X-ışını spektrumu	37
Şekil 2.17. Sonsuz kalın bir hedefin sürekli spektrumu	38
Şekil 2.18. Bazı elektron geçişleri sonucu yayımlanan X-ışını spektral çizgileri	40
Şekil 2.19. Enerji seviyeleri ve K, L, M serilerini veren geçişler.....	42
Şekil 2.20. Bragg kırınımı.....	45
Şekil 3.1. ZSX 1000e WDXRF cihazı.....	50
Şekil 3.2. WDXRF sistem şeması.....	50
Şekil 3.3. Numune değiştiriciler	51
Şekil 3.4. WD X-ışını flöresans sisteminin şematik çizimi (Williams 2000).....	53

Şekil 3.5. Sintilasyon sayacı	59
Şekil 3.6. Yarı-iletken dedektörün şematik gösterimi	61
Şekil 3.7. Bir X-ışını fotonunun sayılması prensibi.....	63
Şekil 4.1. Mn $L\alpha$ için kimyasal kayma	71
Şekil 4.2. Mn $L\beta_1$ için kimyasal kayma.....	71
Şekil 4.3. Fe $L\alpha$ için kimyasal kayma.....	72
Şekil 4.4. Fe $L\beta_1$ için kimyasal kayma	72
Şekil 4.5. Co $L\alpha$ için kimyasal kayma	73
Şekil 4.6. Co $L\beta_1$ için kimyasal kayma.....	73
Şekil 4.7. Ni $L\alpha$ için kimyasal kayma.....	74
Şekil 4.8. Ni $L\beta_1$ için kimyasal kayma	74
Şekil 4.9. Cu $L\alpha$ için kimyasal kayma	75
Şekil 4.10. Cu $L\beta_1$ için kimyasal kayma.....	75
Şekil 4.11. Zn $L\alpha$ için kimyasal kayma	76
Şekil 4.12. Zn $L\beta_1$ için kimyasal kayma	76
Şekil 4.13. Ni bileşiklerinin $L\alpha$ ve $L\beta_1$ spektrumları.....	77
Şekil 4.14. NiCl ₂ ve NiF ₂ bileşiklerinin spektrumlarının Ni metalinkinden kayması....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kuantum sayıları ile mümkün olan orbitallerin sayısı arasındaki ilişki.....	4
Çizelge 2.2. Geçiş metallerinin değerlikleri.....	22
Çizelge 2.3. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri	43
Çizelge 2.4. WDXRF ile EDXRF'in karşılaştırılması (Wobruschek 1998)	48
Çizelge 3.1. Kullanılan bazı filtreler ve özellikleri	54
Çizelge 3.2. Kolimatörler ve özellikleri	54
Çizelge 3.3. Bazı analizleyici kristallerin özellikleri	55
Çizelge 3.4. Gaz akışlı (PC) ve Sintilasyon (SC) sayaçları için dalga boyu ölçüm aralığı.....	57
Çizelge 3.5. Sayaçta kullanılan gazların iyonizasyon enerjileri.....	62
Çizelge 3.6. Sayma sistemi bileşenleri.....	65
Çizelge 4.1. Analiz edilen bileşiklerde $L\alpha$ ve $L\beta_1$ ile ilgili FWHM, Δ FWHM, ΔE değerlerinin O^a , K^a , bağ uzunluğu ve bağ enerjisi ile değişimleri.....	68
Çizelge 4.2. Zn için basit istatistik değerler	78
Çizelge 4.3. Cu için basit istatistik değerler	78
Çizelge 4.4. Ni için basit istatistik değerler	79
Çizelge 4.5. Co için basit istatistik değerler.....	79
Çizelge 4.6. Fe için basit istatistik değerler	79
Çizelge 4.7. Mn için basit istatistik değerler	79
Çizelge 4.8. Değişkenler arasındaki korelasyonlar	80