

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

ATOM NUMARASI  $22 \leq Z \leq 29$  OLAN ELEMENTLERİN  
HALOJENLİ BİLEŞİKLERİNDE UYARMA ENERJİSİNE  
BAĞLI OLARAK K TABAKASI FLÖRESANS TESİR  
KESİTLERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLER

Elif BAYDAŞ

96392

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Erzurum-2000

## JURİ ÜYELERİ

Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA

..... Ali İhsan Kobyay

Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN

..... Yusuf Şahin

Prof. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP

..... Erdoğan Büyükkasap

Doç. Dr. S. Zeki ERZENEÖĞLU

..... S. Zeki Erzeneoğlu

Yrd.Doç.Dr. Lütfi DEMİR

..... Lütfi Demir

21.12.2000 tarihinde 31/143 kararla kurulan jürimiz iş bu Doktora tezini 22/12/2000 tarihinde kabul etmiştir.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ATOM NUMARASI  $22 \leq Z \leq 29$  OLAN ELEMENTLERİN**  
**HALOJENLİ BİLEŞİKLERİNDE UYARMA ENERJİSİNE**  
**BAĞLI OLARAK K TABAKASI FLÖRESANS TESİR**  
**KESİTLERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLER**

**Elif BAYDAŞ**

**Yönetici: Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN**

**Doktora Tezi**

## ÖZET

Bu çalışmada,  $22 \leq Z \leq 29$  olan yedi elementin (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) flor'lu ve klor'lu bileşikleri için 5.467 keV'den 17.781 keV'e kadar değişen onsekiz farklı enerjide karakteristik  $K$  x-ışını flöresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etki, ikincil uyarma metoduyla incelenmiştir.

İkincil uyarıcı olarak, karakteristik x-ışınları bileşikteki merkez atomun  $K$  tabakasını uyarabilecek elementler seçilmiş olup, bu elementlerin uyarılmasında ise Am-241 radyoizotop nokta kaynağının 59.5 keV'lük gama ışınları kullanılmıştır. Bütün sayma işlemlerinde rezolüsyonu 5.9 keV'da 160 keV olan bir Si(Li) katihal dedektörü kullanılmıştır.

Sonuç olarak,  $22 \leq Z \leq 29$  olan elementlerin halojenli bileşiklerinde azalan uyarma enerjisiyle teorik değerlerden giderek artan sapmalar gözlemlenmiştir. Ayrıca valans elektronlarının sayısının artmasının ve ligand atomlarının sayısının artmasının  $K$  tabakası flöresans tesir kesitleri üzerinde kimyasal etkinin artışına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde çalışılan bileşiklere ait deneysel değerler olmadığı için, elde edilen sonuçları karşılaştırma imkanı olmamıştır. Elde edilen değerler sadece teorik değerlerle karşılaştırılabilmektedir.

## SUMMARY

In this study, chemical effects on *K* x-ray production cross-sections in fluor and chlor compounds of seven different elements with *Z* in the range 22-29 at eighteen different energies in the interval 5.467-17.781 keV has been measured by using secondary excitation method.

To excite the *K* shell of the samples some elements, have been chosen the of secondary exciters. To excite these elements, 59.5 keV gamma rays of Am-241 radioisotope point source has been used. For the data acquisition a solid-state Si(Li) detector with resolution 160 eV at 5.9 keV has been used .

As a results, it is observed that, chemical effects on *K* x-ray production cross-sections in fluor and chlor compounds of elements with *Z* in the range 22-29 are getting increase deviations from theoretical values with increasing atomic number and decreasing excitation energy. It is also observed that, the increases in the number of valance electrons ligand atoms cause the increases in the chemical effect. The obtained values haven't been compared with the experimental values corresponding to the compounds of the examined elements since there is no other experimental values in the literature. The obtained values have been compared with the other theoretical values.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde ve yürütülmesinde değerli görüşleri ile yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın **Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN**'e ve **Prof. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP**'a en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Ali **GÜROL**'a, Arş. Gör. Demet **DEMİR**'e, Arş. Gör. Elif **ÖZ**'e, Arş. Gör. Neslihan **EKİNCİ**'ye teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında her türlü yardımı ve kolaylığı gösteren Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanları ile K. K. Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına da teşekkür ederim.



**İÇİNDEKİLER**

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.ATOM VE MOLEKÜLLERLE İLGİLİ BAZI TEMEL KAVRAMLAR</b> .....	<b>4</b>
2.1. Orbitaler ve Yük Bulutları.....	4
2.2. Dejenere Hal.....	5
2.3. Orbital Tipleri.....	5
2.4. İyonlaşma Enerjisi.....	7
2.5. Elektron İlgisi.....	8
2.6. Elektronegatiflik.....	9
2.7. Koordinasyon Sayısı.....	10
2.8. Değerlik Elektronları.....	10
2.9. Bağ Karakteristikleri.....	11
2.10. Bağ Çeşitleri .....	12
2.10.1. Kovalent Bağ.....	12
2.10.2. Hibritleşme.....	13
2.10.3. Molekül Orbitali Teorisi.....	14
2.10.4. İyon Bağı.....	16
2.10.5. Metal Bağı.....	16
2.10.6. Kristal Alan Teorisi.....	16
2.10.6.a. Oktahedral Alanda Yarıma.....	17
2.10.6.b. Tetrahedral Alanda Yarıma.....	18
2.10.6.c. Kristal Alan Yarıma Enerjisini Etkileyen Faktörler.....	20

2.10.7. Ligand Alan Teorisi.....	21
2.11. 3d Geçiş Elementlerinin Özellikleri.....	21
<b>3. KİMYASAL ETKİ.....</b>	<b>24</b>
<b>4. KARAKTERİSTİK X-IşINLARININ ÜRETİLMESİ.....</b>	<b>27</b>
4.1. Flöresans Verimler ve Coster-Kronig Geçişleri .....	28
4.2. Auger Geçişleri.....	33
4.3. Tesir Kesiti.....	37
<b>5. SAYMA SİSTEMİ.....</b>	<b>40</b>
5.1. Yarı İletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri.....	40
5.2. Numunelerin Hazırlanması.....	41
5.3. Ölçülerin Alınması.....	43
<b>6. ÖLÇÜLER VE HESAPLAMALAR.....</b>	<b>49</b>
6.1. K X-Işını Flöresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkinin Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	49
6.2. Birkaç Elemente Ait Dedektör Verim Eğrileri.....	66
<b>7. SONUÇ VE TARTIşMA.....</b>	<b>68</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>78</b>



## 1. GİRİŞ

Bir moleküldeki atomun, enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler; genellikle atomdan yayımlanan karakteristik x-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır<sup>(1)</sup>. Kimyasal etki; valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik x-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronunun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur ve bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir. Atomun en içteki kabukları bile, az da olsa, bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim, seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde, dolayısıyla karakteristik x-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkartmaktadır. Kimyasal etkiler, valans elektronları  $L$  kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır<sup>(2-5)</sup> ve bu elementler için  $K$  ve  $L$  x-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir. Daha yüksek atom numaralı elementlerde ise  $L$  x-ışınları üzerine kimyasal etkiler  $K$  x-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha fazladır.  $n$  baş kuantum sayısı büyüdükçe, enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenir.  $L\alpha$ ,  $L\beta$  ve  $L\gamma$  x-ışınları atomun kimyasal yapısından farklı derecelerde etkilenir. Ancak,  $L$  x-ışınları üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur<sup>(6)</sup>. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d gurubu elementlerinde çalışılmış ve gözlemlenmiştir<sup>(6-17)</sup>.

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik x-ışını şiddet oranları, flöresans tesir kesitleri, flöresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğunda, elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır.

$K$  x-ışınları ile ilgili olarak, Mukoyama, et al.<sup>(18)</sup>; Küçükönder, vd.<sup>(19-21)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiyi çalışmışlar ve sonuçlarını bileşiklerin simetrisine, oksidasyon sayısına ve atomun perdeleme etkisine göre yorumlamışlardır. Bazı araştırmacılar<sup>(22-26)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiyi incelemişler ve sonuçlarını değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlamışlardır. Polasik<sup>(27)</sup>, 3d geçiş metallerinin  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranlarına valans elektronlarının konfigürasyon etkisini incelemiştir. Yamoto et al.<sup>(28)</sup> titanyum çekirdeğinin nükleer bozunması sonucu yayımlanan  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkileri çalışmışlardır. Sarode<sup>(29)</sup>, Cr'nin  $K\alpha$  x-ışını yayımlama spektrumunda ve Kataria, et al.<sup>(30)</sup> de, x-ışını flöresans analizindeki kimyasal etkiyi araştırmışlar ve sonuçlarını elementin çevresindeki kimyasal değişimlere göre yorumlamışlardır. Başka araştırmacılar<sup>(31-36)</sup> da,  $K\alpha$  ve  $K\beta$  x-ışını spektrumlarına konfigürasyon etkisini incelemişlerdir. Duetsch, et al.<sup>(37)</sup>, Cu bileşiklerinin  $K\alpha$  ve  $K\beta$  x-ışını yayımlama spektrumunu incelemişlerdir. Taguchi, et al.<sup>(38)</sup> da, Mn bileşiklerinin x-ışını yayımlama spektrumunu çalışmışlar ve sonuçlarını 3p-3d3d süper Coster-Kronig geçişlerine göre açıklamışlardır. Mukoyama ve Sarkadi<sup>(39)</sup>,  $K\alpha/K\beta$  şiddet oranlarına kimyasal etkiyi incelemişlerdir. de Groot, et al.<sup>(40)</sup>, Ni bileşiklerinin  $K\beta$  x-ışını yayımlama spektrumlarına yük transfer etkisini hesaplamışlardır. Sugiura<sup>(41-43)</sup>; Sugiura, et al.<sup>(44-49)</sup>; Pierloot, et al.<sup>(50)</sup> ve Kawai<sup>(51)</sup> de, 3d gurubuna ait bazı elementlerin  $K\alpha$  ve  $K\beta$  x-ışını spektrumlarına Cl, F, S ve konfigürasyon etkisini incelemişlerdir. Nigam<sup>(52)</sup> da, 3d ve 4d metal hidrürlerinin x-ışını spektrumunu incelemiştir. Bazı araştırmacılar<sup>(53-66)</sup> da,  $K$  tabakasına ait x-ışını yayımlama spektrumlarını incelemişlerdir. Söğüt, vd.<sup>(67)</sup>  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranları üzerine alaşım etkisini incelemişler ve sonuçlarını alaşımdaki elementlerin elektronegatifliklerine göre yorumlamışlardır. Bhuinya, et al.<sup>(68-70)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranları üzerine alaşım etkisini çalışmışlar ve sonuçlarını alaşımdaki elementlerin konsantrasyonlarına göre yorumlamışlardır. Büyükkasap<sup>(71,72)</sup> ise,  $K$  tabakası flöresans tesir kesitine ve flöresans verimine alaşım etkisini incelemiş ve sonuçlarını alaşımdaki elementlerin elektronegatifliklerine göre yorumlamıştır. Alaşımların  $K$  x-ışınları ile ilgili başka çalışmalar da yapılmıştır<sup>(73-81)</sup>.  $K$  x-ışınlarını deneysel olarak çalışan araştırmacılar numunelerini uyarmak için çeşitli metotlar kullanmışlardır. Numuneler x-

ışını tüpüyle<sup>(82-87)</sup>,  $\gamma$ -ışınlarıyla<sup>(88-95)</sup>,  $\alpha$ -parçacıklarıyla<sup>(96)</sup>, elektronlarla<sup>(97)</sup>, protonlarla<sup>(98)</sup> ve ağır iyonlarla<sup>(99-102)</sup> bombardıman edilerek  $K$  tabakası karakteristik x-ışınları ölçülmüştür. Bunlardan başka elektron yakalanması sonucu yayımlanan  $K$  tabakasına ait x-ışını şiddet oranları da çalışılmıştır<sup>(103-105)</sup>. Bazı araştırmacılar tarafından  $K$  tabakası flöresans verimi ve flöresans tesir kesiti ile ilgili çalışmalar da mevcuttur<sup>(106-138)</sup>.

$L$  x-ışınları ile ilgili olarak, Söğüt, vd.<sup>(139,140)</sup>, Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde  $L$  tabakası ortalama flöresans verimi ve  $L\beta/L\alpha$  şiddet oranlarına kimyasal etkileri incelemişler, sonuçlarını elementlerin orbital yapılarındaki değişikliğe ve Coster-Kronig geçişlerinin etkilerine göre yorumlamışlardır. Büyükkasap<sup>(141)</sup>, Baydaş, vd.<sup>(142,143)</sup>,  $L$  tabakası ortalama flöresans tesir kesiti ve  $L\alpha/L\beta$  şiddet oranlarına kimyasal etkiyi çalışmış, sonuçlarını elementlerin kimyasal bağ ve simetrik yapılarına göre yorumlamışlardır. Ertuğrul, vd.<sup>(144-146)</sup> de,  $L$  x-ışını şiddet oranlarının ve diferansiyel tesir kesitlerinin açığa bağlılığını ve anizotropisini incelemişlerdir.

Bu çalışmada,  $22 \leq Z \leq 29$  olan yedi elementin (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) halojenli bileşikleri için 5.467 keV'den 17.781 keV'e kadar değişen onsekiz farklı enerjide karakteristik  $K$  x-ışını flöresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etki, ikincil uyarıcı kullanılarak incelenmiştir.

İkincil uyarıcı olarak bileşikteki merkez atomun  $K$  tabakasını nispeten etkili uyurabilecek elementler seçilmiş olup, bu elementlerin uyarılmasında Am-241 radyoizotop nokta kaynağının 59.5 keV'luk gama ışınları kullanılmıştır. Bütün fotonların sayılmasında rezolüsyonu 5.9 keV'da 160 keV olan bir Si(Li) katihal dedektörü kullanılmıştır.

## 2. ATOM VE MOLEKÜLLERLE İLGİLİ BAZI TEMEL KAVRAMLAR

### 2.1. Orbitaler ve Yük Bulutları<sup>(147)</sup>

**Orbital:** Bir atom veya moleküldeki elektronun enerji durumunu tarif eden matematiksel bir niceliktir. Orbital  $r$ ,  $\theta$  ve  $\phi$ ye bağlı olan dalga fonksiyonuyla  $\psi$  aynı manadadır.

**Yük Bulutu:** Bir atom veya molekülde elektron yoğunluğunun boşlukta dağılımını gösteren  $\psi^2$ 'nin fonksiyonudur.  $\psi^2$ ,  $\psi$ 'nin işaretine tâbi değildir.

Bir elektronu muayyen bir enerji hali içinde veya dışında tarif etmek yerine, sistemi bir elektron tarafından işgal edilmiş veya edilmemiş bir orbital olarak tarif etmek uygundur. Önemli olan orbitaldir, elektron değildir.

Bir elektronun işgal edebileceği orbitaller  $(n, l, m)$  kuantum sayılarıyla karakterize edilirler ve her orbital bir dalga fonksiyonu ile tarif edilir.

Tablo 2.1 Kuantum sayıları ile mümkün olan orbitallerin sayısı arasındaki ilişki.

Kuantum sayıları			$l$ 'nin verilen bir değeri için top. orbital sayısı	$n$ 'nin verilen bir değeri için top. orbital sayısı
$n$	$l$	$m$	$2l+1$	$n^2$
1	0	0	1	1
2	0	0	1	4
	1	-1, 0, +1	3	
3	0	0	1	9
	1	-1, 0, +1	3	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	

## 2.2. Dejenere Hal<sup>(147)</sup>

Tablo 2.1'den görüldüğü gibi  $n$ 'nin birden büyük herhangi bir değeri için dalga denklemini sağlayan birden fazla dalga fonksiyonu mevcuttur. Yani atomun iki veya daha fazla farklı hali aynı enerjiye sahiptir. Bu özelliği gösteren sisteme dejenere olmuştur denir. Dalga denkleminin bir çözümü varsa sistem dejenere olmamış bir sistemdir. İki çözümü olan sisteme iki kat dejenere, üç çözümü olan sistem üç kat dejenere vs. denir.

$s$  orbitalinde dejenerasyon yoktur,  $p$  orbitali üç kat dejenere,  $d$  orbitali beş kat dejenere,  $f$  orbitali ise yedi kat dejenere.

## 2.3. Orbital Tipleri<sup>(148)</sup>

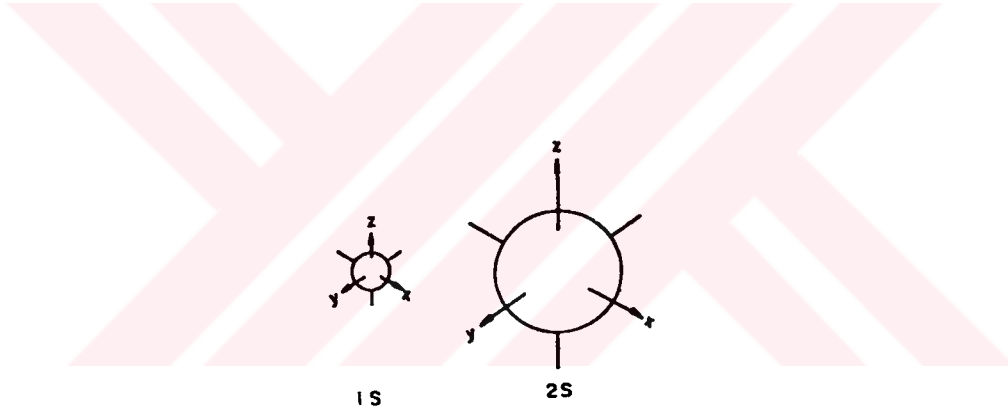
Mümkün olan orbitalleri  $(n, l, m_l)$  kuantum sayıları tayin eder. Her atom merkezde çekirdek ve çekirdeğin etrafında yörüngelerde dolanan elektronlardan oluşmaktadır. Elektronlar ise çekirdeğe uzaklıklarına göre gruplandırılmışlardır. Klasik anlamda yörüngede dolanan elektronların her birinin durumuna bir enerji değeri karşılık gelir ve bu durumlar dört kuantum sayısıyla tanımlanır:

- Baş kuantum sayısı ( $n$ ) :  $n=1, 2, 3, \dots$  gibi tam sayı değerleri alır ve yazıldıkları sırayla  $K, L, M, N, \dots$  kabuklarına karşılık gelirler. Elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisi  $1/n^2$  ile orantılıdır.
- Yörüngesel kuantum sayısı ( $l$ ):  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$  değerlerini alır ve bu değerler yazıldığı sırayla  $s, p, d, f, g, \dots$  alt kabuklarına karşılık gelirler ve orbitallerin şeklini belirlerler.
- Yörünge magnetik kuantum sayısı ( $m_l$ ): Açısal momentumun magnetik alan üzerindeki izdüşümüdür ve magnetik alanda yörüngenin yerleşimini gösterir.  $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  değerlerini alırlar.

d) Spin magnetik kuantum sayısı ( $m_s$ ): Elektronun spinin saat yönünde veya ters yönde olduğunu gösterir ve sadece  $m_s = \pm 1/2$  değerlerini alır.

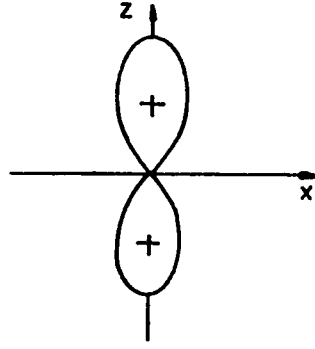
Orbital, bir elektron için  $n$ ,  $l$  ve  $m_l$  nin belirttiği dalga fonksiyonudur. Herhangi bir  $l$  kabuğundaki orbital sayısı  $(2l+1)$  ve herhangi bir  $n$  kabuğundaki orbital sayısı ise  $n^2$  ile verilir. Orbitaler  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ... şeklinde gruplandırılırlar.

**s orbitalleri:**  $l=0$  ile karakterize edilir. Bütün s orbitalleri hangi şartlarda olursa olsun küresel simetriktir. Kürelerin büyüklükleri baş kuantum sayısı  $n$ 'ye göre değişir.  $1s$  orbitali küçük bir küre  $2s$ ,  $3s$  ve diğer orbitaller gittikçe büyüyen küreler şeklindedir (Şekil 2.1).



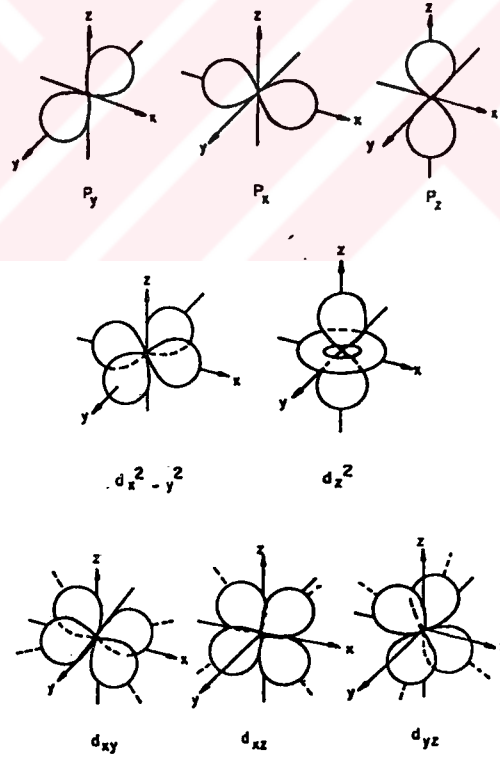
Şekil 2.1  $1s$  ve  $2s$  orbitalleri.

**p orbitalleri:**  $l=1$  ile karakterize edilir.  $p$  orbitallerinin iki boyutlu statik hali polar diagramlardan çıkarılır. Şayet atomun zayıf bir magnetik alanda bulunduğu farzedilirse,  $n=1$  hariç olmak üzere  $n$  başkuntum sayısının herbir değeri için  $m = \pm 1, 0$  değerine uyan  $p_x$ ,  $p_y$  ve  $p_z$  gibi mümkün olabilen üç orbitali vardır. Bu orbitallerin her biri Şekil 2.2'deki gibi iki bitişik daire ile gösterilir.



Şekil 2.2  $p_z$  orbitali.

**d orbitalleri:**  $l=2$  ile karakterize edilir. Orbitaler atom zayıf bir magnetik alanda bulunduğu zamanki davranışlarına göre sınıflandırılırlar.  $m=0, \pm 1$  ve  $\pm 2$  değerlerine göre  $d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  sembolleriyle gösterilirler.  $d$  orbital tipleri Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3  $p$  ve  $d$  orbitallerinin açısıl kısmı.

## 2.4. İyonlaşma Enerjisi<sup>(149)</sup>

Gaz fazında bulunan temel haldeki bir atomdan bir elektronun koparılması için gereken enerjiye iyonlaşma enerjisi denir.  $n = \infty$ , orbitalin sonsuz uzakta olması anlamında olduğundan bu orbitaldeki bir elektron çekirdekten tamamen koparılmış durumdadır. Bu nedenle iyonlaşma enerjisi, elektronun bulunduğu orbitalin enerjisiyle  $n = \infty$  orbitalin enerjisi arasındaki farka eşittir. İyonlaşma enerjileri daima endotermiktir ve + işaretlidir.

Elektronun bulunduğu orbitalin başkuantum sayısı  $n$ 'nin büyük olması elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından küçük bir kuvvetle çekilmesi anlamında olacağından iyonlaşma enerjisinin küçük olmasına neden olur. Etkin çekirdek yükü  $Z^*$  nin büyük olması halinde elektron çekirdek tarafından büyük bir kuvvetle çekileceğinden iyonlaşma enerjisi büyük olur. Buna göre periyotlar çizelgesinin her gurubunda aşağı doğru inildikçe iyonlaşma enerjisi küçülür, periyot boyunca soldan sağa doğru ilerledikçe ise büyür.

İyonlaşma enerjisinin periyotlar boyunca artması düzenli değildir. Bunun nedeni yarı dolu alt kabukların orbitallerinde paralel spinli elektronların bulunmasının atomun kararlılığını artırmasıdır. Pauli ilkesine göre paralel spinli elektronlar birbirinden uzakta olmalıdır. Bunun sonucunda elektronlar arası itme kuvveti küçülür ve atom kararlılık kazanır. Böyle atomlardan elektron koparmak güçtür. Sonuç olarak eşlenmemiş elektronların sayısının büyük olması halinde iyonlaşma enerjisi büyük olur.

## 2.5. Elektron İlgisi<sup>(150)</sup>

Anyonlar, nötr atomlardan elektronun kaybı sonucu oluşur. Katyonlar, nötr atoma elektron konması sonucu oluşur. Bu tür konmayı nicelikçe karakterize etmek için elektron ilgisi denilen büyüklük dahil edilir.



Gaz fazındaki atom veya iyonun bir elektron eklendiği (konulduğu) zaman açığa çıkan enerjiye elektron ilgisi denir.



Atomun buraya konan elektronu kabul etmesi atomda dolmamış seviye veya seviyelerin varlığı ile ilgilidir. Rastgele atomlar böyle imkana sahip değildir. Elektron ilgisi en büyük (70-85 kcal) olan atomlar halojen atomlardır. Bu atomlar dışardan elektron alarak kendi dış elektron tabakalarını, uygun asal gaz atomu tabakasına benzer şekile getirir. 1. mertebeden iyonlaşma gibi elektron ilgisinin de periyot numarasının büyümesiyle sürekli olarak küçüldüğü söylenir.

## 2.6. Elektronegatiflik<sup>(150)</sup>

Kimyasal reaksiyona giren 2 atomdan hangisinin elektron vereceği, hangisinin ise bunu alacağı tek başına ele alınan ne iyonlaşma enerjisi ile, ne de elektron ilgisi ile belirtilebilir. Atomun bu özelliği elektronegatiflik denilen bir büyüklükle belirtilmektedir.

Atomun iyonlaşma ve elektron ilgisi enerjileri toplamına eşit olan büyüklüğe elektronegatiflik ( $N$ ) denir.

$$N = I + \varepsilon \quad (2.2)$$

Bu ifadeden elektronegatifliğin belirli bir fiziksel büyüklük olduğu görülmektedir. Elektronegatiflik için verdiğimiz ifadeyi inceleyerek, elektronegatifliği daha küçük olan atomdan elektron kaybının daha kolay ve bunun tersine elektronegatifliği büyük olan atomdan elektron kaybının daha zor olduğunu görürüz. Gerçekte  $N_1 < N_2$  olduğunu göz önüne alalım. Bu durumda

$$\begin{aligned} I_1 + \varepsilon_1 &< I_2 + \varepsilon_2 \\ I_1 - \varepsilon_1 &< I_2 - \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

yazabiliriz. Demek ki, 1. atomdan elektron kaybı kolay, 2. atomdan elektron kaybı zordur. Yani karşılıklı etkileşme durumunda elektronun 1. atomdan kaybolup 2. atoma

konması olayı, buna zıt işlemde daha kolaydır. Bu işlemi nitelik olarak şöyle tasvir edebiliriz:



## 2.7. Koordinasyon Sayısı<sup>(147,151)</sup>

Bir koordinasyon bileşiminde, merkez atomuna bağlanan atomların sayısına, o bileşimin koordinasyon sayısı denir ve bu sayı 2 ile 12 arasında değişir. En çok rastlanan 4 ile 6 olanlarıdır.

## 2.8. Değerlik Elektronları<sup>(149)</sup>

Kimyasal tepkimelerde atomların değişikliğe uğrayan elektronlarına değerlik elektronları denir. Bunlar, çekirdek tarafından kuvvetle çekilmeyen elektronlardır. Atom çekirdeklerinin elektronları çekme gücü iyonlaşma enerjileri ile belirlenir. Atomlardan elektron koparmak için ışık enerjisinden veya atomun yüksek enerjili elektronlarla bombardımanından yararlanır. Bu yöntemle atomun bütün elektronlarını koparmak mümkündür. Ancak kimyasal olaylarda elektronların değişikliğe uğratılması için gereken enerji atomlar arası etkileşimlerden sağlanır. Bu etkileşimlerde az sayıda elektron değişikliğe uğrar. Değişikliğe uğrayan bu elektronlara değerlik elektronları denir. Değerlik elektronlarının sayısının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden bazıları şunlardır.

- a) Birbirini izleyen iyonlaşma enerjileri giderek büyür. Bu artışlarda ani yükselme iç elektronlara ani geçişi gösterir. Bu nedenle ilk ani yükselmeden önceki iyonlaşma enerjilerine karşılık olan elektronlar değerlik elektronları olarak sayılır.
- b) Başkuantum sayısı en yüksek olan orbitallerdeki ( $ns$   $np$ ) elektronlar değerlik elektronlarıdır. Geçiş elementlerinde başkuantum sayısı bir eksik  $d$  orbitallerindeki  $(n-1)d$  elektronlar da değerlik elektronu sayılabilir.

c) Periyotlar çizelgesinde A grupları elementlerinin grup numaraları değerlik elektronlarının sayısına eşittir.

## 2. 9. Bağ Karakteristikleri

**Bağ Enerjisi**<sup>(149)</sup> : Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluştururlar. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağın koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir.

Kimyasal bağlar söz konusu molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere bağlıdır.

Bağ enerjisi, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar  $\sigma$  bağlarıdır.

Çift bağlar bir  $\sigma$  ve bir  $\pi$  bağından\* oluşur.  $\pi$  simetrisindeki orbitallerin çakışmasından oluşan  $\pi$  bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir  $\sigma$  ve iki  $\pi$  bağından oluşur.

Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu bağ kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar ise uzundur.

**Bağ Uzunlukları**<sup>(152)</sup>: Bir molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık, atomların titreşim hareketleri nedeniyle sürekli olarak değişir. Fakat bir molekülde tam olarak belirli olan bir ortalama uzaklıktan ( ortalama bağ uzunluğundan) söz edilebilir. Atom numarası büyüdükçe bağ uzunluğunun arttığı görülür. Bunu, değerlik elektronlarının

---

\*s-s, s- $p_z$ ,  $p_z$  - $dz^2$  şeklinde bağlanan orbitallere  $\sigma$  orbitalleri denir.  $p_{YA}$ - $p_{YB}$ ,  $p_{XA}$ - $p_{XB}$  çizgisi boyunca düzlemde bağlanan orbitaller  $\pi$  orbitalleri denir.

birbirini itmesi yüzünden iki atomun birbirine daha az yaklaşabildiğini düşünerek açıklayabiliriz. Çünkü, atom numarası büyük olan atomlardaki değerlik elektronları çekirdekten daha uzak olan alt tabakalarda bulunmaktadır. Böylece çekirdekler arası uzaklık artmış olur. Ayrıca, atom numarası arttıkça çekirdek yükü artmakta ve iki çekirdeğin arasındaki itme kuvveti büyüyerek atomların yaklaşmasını önlemektedir.

**Bağ Açıları<sup>(152)</sup>:** Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ açısından da söz edilemez. Fakat belirli bir molekül yapısı için daima belirli bir ortalama açı vardır; bağ açısı bu ortalama açıdır.

## 2.10. Bağ Çeşitleri<sup>(149)</sup>

Maddeyi oluşturan tanecikler kimyasal kuvvetler denilen kuvvetlerle bir arada tutulurlar. Bu kuvvetler iyon bağı, kovalent bağ, metal bağı, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, iyon-dipol etkileşimi, Van der Waals etkileşimi gibi kuvvetlerdir. Bu kuvvetleri yenmek için gereken enerji yaklaşık  $40 \text{ kJmol}^{-1}$ 'den büyük ise bu etkileşimlere kimyasal bağ denir. Kimyasal bağın oluşumu maddenin özelliklerinde köklü değişiklikler yapar.

Kimyasal bağlar üç grupta toplanabilirler: Kovalent bağ, iyon bağı, ve metal bağı.

### 2. 10. 1. Kovalent Bağ

Bağın oluşumuna neden olan elektronların atomlar tarafından ortak kullanıldığı varsayılır. Kimyasal bağ doğrultusunda etkin olan bu bağlara kovalent bağ denir.

Kovalent bağları açıklamak üzere önerilmiş iki teori vardır. Bunlardan biri valans bağ teorisi, diğeri molekül orbitali teorisidir. Valans bağ teorisine göre moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir. Kimyasal bağlar bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır. Molekül orbitali teorisinde ise molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin denge konumlarında buldukları hal ele alınmakta ve bu durumda iken farklı atomların orbitallerinin birbiri üzerine çakışması sonucunda kovalent bağın oluştuğu düşünülmektedir. Molekül orbitali teorisine göre bağ oluşurken atomun bütün orbitallerindeki değişim dikkate alınmalıdır. Ancak atom çekirdeklerine yakın olan elektronlardaki değişim, az olduğu düşünülerek çoğu kez ihmal edilmektedir.

Valans bağ teorisi ve molekül orbitali teorisi kuantum hesaplamaları gerektirmektedir. Hangisinin daha iyi olduğunu söylemek güçtür. Uygulayıcının amacına göre metotlardan biri veya diğeri tercih edilebilir. Ancak molekül orbitali teorisinin daha kapsamlı olduğu ve spektroskopik bulguların açıklanmasında tercih edildiği söylenebilir.

## 2. 10. 2. Hibritleşme

Aynı tür atomlar arasında kimyasal bağların oluşması, ortaklanmış elektron kavramını getirmiştir. Kovalent bağ olarak adlandırılan bu bağlarda ortaklanmış elektron çiftleri bağı oluşturan atomlar tarafından sağlanmalıdır. Kovalent bağın oluşumu atom orbitallerinin örtüşmesi ile sağlanır. Pauli ilkesine göre bir orbitalde en fazla iki elektron bulunabileceğinden, örtüşme ile oluşan orbitalde en fazla iki elektron bulunabilir. Bunun için örtüşmeye katılan atom orbitallerinden her biri birer elektron içermelidir. Bu yaklaşıma göre, her atom sahip olduğu çiftlenmemiş elektron sayısı kadar kovalent bağ yapabilir sonucu çıkarılır. Bu yaklaşım kovalent bağların açıklanmasında yetersiz kalmıştır.

Berilyum atomunun ( $1s^2 2s^2$ ) çiftlenmemiş elektronu bulunmadığından kovalent bağ yapmaması beklenir. Berilyum  $\text{BeH}_2$  molekülünde bir doğru boyunca yer alan iki kovalent bağ vardır. Bor atomunun ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ) ise çiftlenmemiş bir elektronu olduğundan, yalnız bir kovalent bağ yapması beklenir. Halbuki  $\text{BF}_3$  molekülünde aralarında  $120^\circ$  olan üç kovalent bağ vardır. Karbon atomunun ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )  $p$  orbitallerinin ikisinde birer elektron bulunmaktadır.  $p$  orbitalleri birbirine dik olduğuna göre karbon atomunun birbirine dik iki kovalent bağ yapması gerekir. Halbuki  $\text{CH}_4$  molekülünde aralarında  $109.5^\circ$ 'lik bağ açısı, karbonun  $p$  orbitalleri arasındaki  $90^\circ$ 'lik açılarla açıklanamaz. Bu durumda kovalent bağların açıklanmasındaki yetersizlik yalnızca atom orbitallerindeki çiftlenmemiş elektron sayısının azlığından değil, atom orbitallerinin uzaydaki yönelimlerinin kovalent bağlarından farklı olmasından da kaynaklanmaktadır.

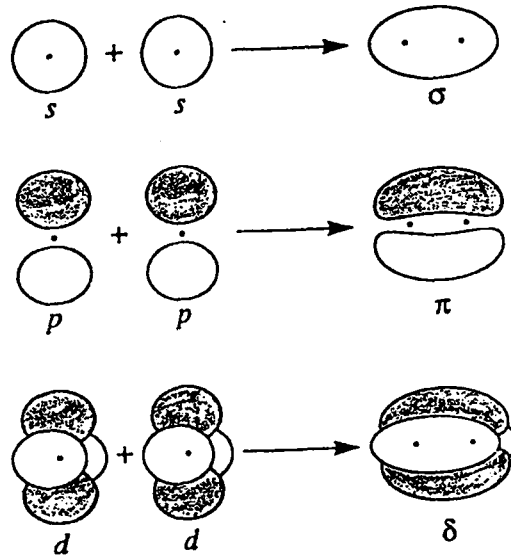
Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki bu uyumsuzluğu gidermek amacıyla hibritleşme kavramı önerilmiştir. Hibrit kelimesi melez anlamındadır. Molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumu şöyle açıklanabilir: iki veya daha çok sayıdaki atom orbitalin birbiri ile karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturur. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına hibritleşme ve oluşturulan melez orbitallere de hibrit orbitaller denir. Hibrit orbitallerin sayısı kendini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller hibritleşir.

Hibrit orbitalleri atom orbitallerinin doğrusal birleştirilmesiyle (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals) elde edilir. Orbitaller birer dalga fonksiyonuyla tanımlandığına göre, LCAO yöntemiyle hibrit orbitallerine ait dalga fonksiyonları  $\psi_i$  bulmak için, atom orbitallerinin normalize edilmiş dalga fonksiyonlarını  $\phi_i$ , hibritleşmeye katkı paylarını gösteren  $c_i$  katsayıları ile çarpılarak toplanır.

$$\psi_i = \sum c_i \phi_i \quad (2.5)$$

### 2. 10. 3. Molekül Orbitali Teoremi

Kovalent bağı oluşturan elektron çifti atomlar tarafından ortaklaşa kullanılır. Atomlar tarafından ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin bulunduğu orbital her iki atoma da aittir. Böyle değerlik elektronlarının moleküldeki atomların tümüne ait orbitallerde bulunması molekül orbitali düşüncesinin temelini oluşturur. Molekül orbitali teorisinde, moleküllerde atom orbitalleri özelliklerini yitirir ve yerlerini molekül orbitallerine bırakır. Molekül orbitali teorisinde atom çekirdekleri denge konumlarında iken atom orbitallerinin birbiri ile örtüşmesi sonucunda molekül orbitallerinin oluştuğu varsayılır. Atom orbitallerine benzer şekilde molekül orbitalleri de dalga fonksiyonları ile tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Molekül orbitallerinin sayısı, kendini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Atom orbitallerinin elektron dizilişinde kullanılan Pauli ilkesi ve Hund kuralı elektronların molekül orbitallerine dağılımına da uygundur. Yani bir molekül orbitali en fazla zıt spinli iki elektron alabilir. Elektronlar önce mümkün olan en düşük enerjili molekül orbitaline yerleşir. Eşenerjili molekül orbitali varsa önce bunların herbiri birer elektronla paralel spinli olarak dolar. Açısal momentum kuantum sayısına bağlı olarak atom orbitallerinin  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ve  $f$  ile adlandırılmasına benzer şekilde, molekül orbitalleri de  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , ... ile gösterilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4  $\sigma$ ,  $\pi$  ve  $\delta$  molekül orbitalleri.

#### 2.10.4. İyon Bağı

Elektronegatifliği birbirinden çok farklı olan atomlar arasında elektron transferinin tam olduğu ve sonuçta iyonların oluştuğu varsayılır. Bu şekilde oluşan artı ve eksi yüklü iyonlar arasında oluşan elektrostatik çekme kuvvetine iyon bağı denir. Kovalent bağların kimyasal bağ doğrultusunda etkili olduğu düşünülecek olursa bu özelliğin iyonik bağların kovalent bağlardan ayıran en önemli özellik olduğu söylenebilir.

#### 2.10.5. Metal Bağı

Metal bağında, değerlik elektronlarından oluşan sürekli bir eksi yük bulutu içinde, atomların geri kalan kısımlarının oluşturduğu artı yüklü iyonlar vardır. Böyle bir yapı metal elektronlarının elektronegatifliklerinin düşük olmasından, başka bir deyişle değerlik elektronlarını yeterince çekmemelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesindeki elementlerin yaklaşık yüzde seksenbeşi metaldir.

#### 2.10.6. Kristal Alan Teorisi (KAT)<sup>(147, 149)</sup>

Kimyasal bileşiklerin Valans Bağ Teorisiyle ile açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek için 1929'da Bethe tarafından KAT ortaya atılmıştır. KAT kompleks yapıcı ile ligand arasındaki elektrostatik etkileşme düşüncesine dayandırılmıştır. KAT, ligandların üstündeki yükü noktan yük veya nokta dipol ve merkez atomu ile ligand arasındaki bağı da tamamen iyonik kabul eder.

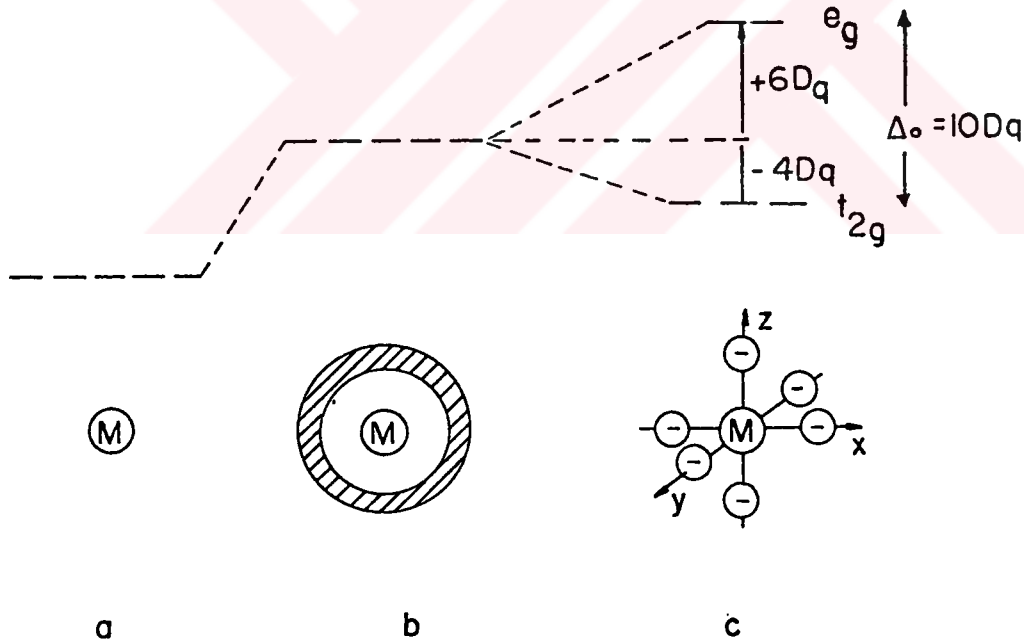
Kristal Alan Teorisinde ligandların iç yapısı dikkate alınmaz. Onlar sadece noktasal eksi yüklerdir. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomun  $d$  orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme,  $d$  orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Beş  $d$  orbitali, dilimleri koordinat eksenini boyunca yönelmiş olanlar ( $d_{z^2}$ ,



$d_{x^2-y^2}$ , dilimleri koordinat eksenleri açılı ortayları boyunca yönelmiş olanlar ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

### 2.10.6.a. Oktahedral Alanda Yarıлма

Yalıtılmış geçiş metali atomunda beş  $d$  orbitali eşenerjilidir. Bu metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda,  $d$  orbitalleri elektrik alan itmesinden etkilenir.  $d$  orbitallerindeki elektronlarla eksi elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı  $d$  orbitallerin enerjisi yükselir. Ancak sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir alan beş  $d$  orbitalini de eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisinde beş  $d$  orbitalinin eşenerjili olma özelliği bozulmaz (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Merkez atomun  $d$  orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) yalıtılmış alanda, b) küresel alanda, c) oktahedral alanda.

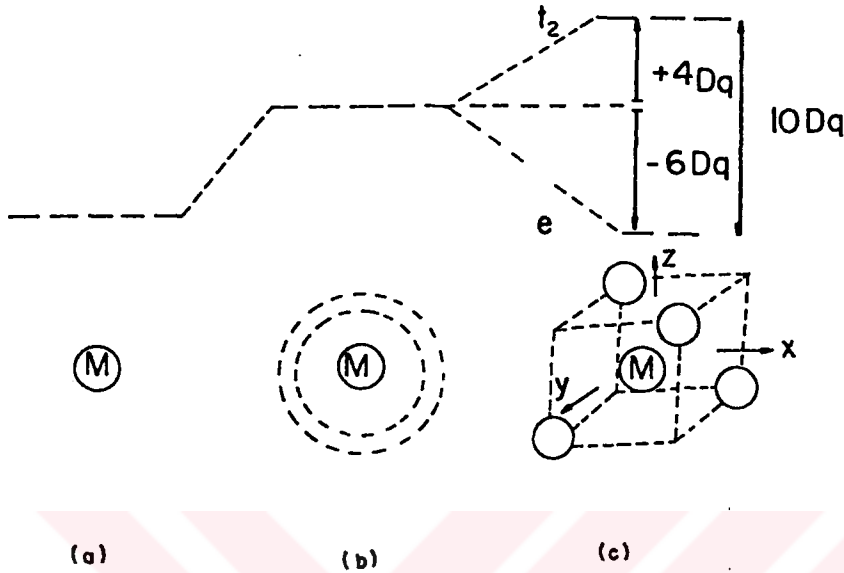
Küreselden daha düşük simetrlili bir elektrik alanda bulunan bir atomun  $d$  orbitallerinin elektrik alandan farklı etkileneceği ve enerjilerindeki yükselmenin de farklı olacağı beklenir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu oktahedral elektrik alanı ele alalım. Toplam elektrik alan şiddeti yönünden, oktahedral alanın küresel alana eşit olduğunu varsayalım. Bu varsayıma göre,  $d$  orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan  $d$  orbitalleri ligandlardan farklı etkileneceğinden,  $d$  orbitallerinin birbirine göre bağıl enerjileri farklı olacaktır. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre, eksen doğrultusunda dilimleri bulunan  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitalleri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir. Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , ve  $d_{yz}$  orbitalleri oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden daha düşük olur. Böylece küresel simetrik elektrik alanda eşenerjili olan beş  $d$  orbitali, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarılmaları ( $\Delta_o$ ) denir. Beş  $d$  orbitalinde en çok on elektron bulunacağından yarıma enerjisi  $\Delta_o = 10Dq$  (depye) ile gösterilir.  $d$  orbitallerinin toplan enerji değişiminden,  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerin enerjisindeki artışın,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi  $-4Dq$ , enerji yükselmeside  $+6Dq$  kadar olur.

Yüksek enerjili,  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinin  $e_g$  (ikili eşenerjili) ve düşük enerjili  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerin de  $t_{2g}$  (üçlü eşenerjili) simetrisindedir.

#### 2.10.6.b. Tetrahedral Alanda Yarıma

Tetrahedral koplekslerin sayısı dördttür. Sadece bu fark dikkate alınsa bile tetrahedral kristal alanın oktahedralinkinden zayıf olduğu söylenir. Ayrıca geometri  $d$  orbitalinin ligandlarından fazla etkilenmesine olanak vermez. Tetrahedral geometri küpten

türetilir. Küpün ardışık dört köşesine dört ligand yerleştirilerek düzgün dörtyüzlü elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Merkez atomun  $d$  orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) yalıtılmış alanda, b) küresel alanda, c) tetrahedral alanda.

Koordinat eksenlerinin küpün yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse,  $d$  orbitallerinin hiç birinin ligandlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açılı ortayları doğrultusunda yerleşmiş olan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri ligandlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinden daha yakındır. Bu nedenle,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir.  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitalleri ligandlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha da düşüktür.

Küresel simetrik alan, beşli eşenerjili orbitallerin enerjisini yükseltir. Enerji yükselmesi oktahedral simetridekinden küçüktür. Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerinin enerjisi  $4Dq$  kadar yükselir.  $d_{z^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  orbitallerinin enerjisi de  $6Dq$  kadar azalır. Bu nedenle tetrahedral kristal alan yarılması oktahedral kristal alan

yarılmasından çok daha düşüktür. Bu iki faktör dikkate alındığında, tetrahedral kristal alan yarıma enerjisi  $(10Dq)_t$  ile oktahedral kristal alan yarıma enerjisi  $(10Dq)_o$  arasında

$$(10Dq)_t \approx 4/9(10Dq)_o \quad (2.6)$$

bağıntısı bulunur.

### 2.10.6.c. Kristal Alan Yarıma Enerjisini Etkileyen Faktörler

Kristal alan yarıma enerjisini etkileyen faktörler koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligandlar olmak üzere dört grupta toplanır. Merkez atomun çevresindeki ligandların sayısı arttıkça kristal alan şiddeti artacağından,  $d$  orbitallerinin alandan etkilenmesi de artar. Koordinasyon sayısı aynı olduğu halde, ligandların merkez atomun çevresinde farklı şekilde düzenlenmeleri de yarıma enerjisinin farklı olmasına neden olur.

Geometrinin ve koordinasyon sayısının ortak etkisine örnek olarak tetrahedral ve oktahedral yapılar verilebilir. Merkez iyonun yükü arttıkça ligandlar merkez atomuna daha fazla yaklaşır ve ligandlar ile  $d$  orbitalleri arasındaki itme büyür. Bu nedenle merkez iyonunun yükü arttıkça yarıma enerjisi de artar. Merkez atomun periyotlar çizelgesindeki yeri de kristal alan yarıma enerjisini etkiler. Bir grupta yukarıdan aşağıya inildikçe kristal alan yarıma enerjisinin değeri büyür.

Kristal alan teoremine göre kristal alan yarıma enerjisinin nedeni, ligandlar ile merkez atomun  $d$  orbitallerindeki elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Buna göre, elektron yoğunluğu çok yüksek olan  $F^-$  iyonunun oluşturduğu kristal alan yarıma enerjisi en büyük olmalıdır.

### 2.10.7. Ligand Alan Teorisi (LAT)<sup>(147)</sup>

Kristal alan teorisi komplekslerin bazı özelliklerini tam olarak açıklayamamıştır. Bu durum ligand alan teorisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. LAT, kristal alan teorisinin değiştirilmiş şeklidir. Kristal alan teorisinde, sadece ligandlar tarafından alan dikkate alınırken, ligand elektronlarının etkileri ihmal edilir. Ligand alan teorisinde, merkez atomu ile ligand alanı arasında  $\pi$  bağı söz konusudur. Bu bağ, merkez atomunun bir  $d$  orbitali ile ligand atomunun belirli bir orbitali arasında meydana gelir ve bağı elektronları merkez atomu tarafından sağlanır. Ligand atomlarında bulunan her orbital, geometrisinden dolayı böyle bir bağ veremez. Bu bağı oluşabilmesi için ligandın simetrisi merkez atomunun simetrisine uygun olmalıdır.

### 2.10.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri<sup>(149,150, 152)</sup>

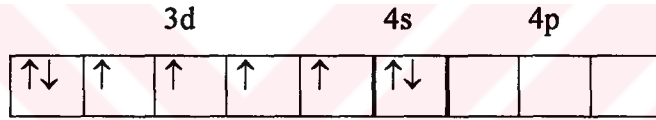
Geçiş elementleri periyotlar çizelgesinin  $d$  bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunurlar. Birinci sıra geçiş elementleri için  $[Ar] 3d^n s^2$  genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş elementleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri sırasıyla  $[Kr] 4d^n 5s^2$  ve  $[Xe] 4f^4 5d^n 6s^2$  elektron dizilişindedir.

Geçiş elementleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Bu elementlerin çoğunun atomlarındaki değerlik elektronları birden fazla alt kabuğa ( $d$  veya  $s$  alt düzeylerine) dağılmıştır. Baş kuantum sayısının nispeten büyük ( $n = 3, 4, 5, \dots$ ) olduğu kabuklarda, komşu elektron kabukları arasındaki enerji farkları küçük olduğundan, çift elektronların ayrılarak komşu düzeylere geçmesi mümkün olup böylece değerlik sayısının büyümesi söz konusudur. Tablo 2.2'de bu çalışmada kullanılan geçiş elementlerinin değerlikleri verilmiştir.

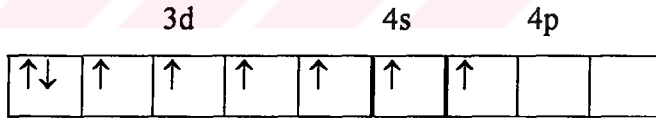
Tablo 2.2 Geçiş metallerinin değerlikleri.

Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
	0	0	0	0	0	0
2	2	2	1	1	1	1
3	3	3	2	2	2	2
4	4	4	3	3	3	3
	5	5	4	4	4	4
		6	6			

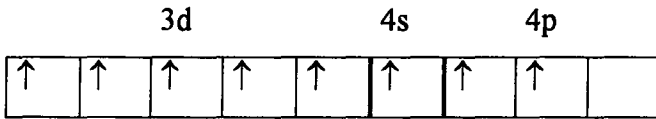
Örneğin, Fe atomunun temel elektron düzeyi  $3d^6 4s^2$ 'dir. Fe atomu;



düzenlenişi 4 değerliğe sahiptir. Fakat 54 kkal/mol enerji soğurulmasıyla  $4s$  halindeki çift elektronlardan biri  $4p$ 'ye geçerek Fe'i 6 değerlik haline geçirir, yani atomun elektron düzenlenişi



şekline girer. Fe atomunun  $3d$  halindeki çift elektronlarından biride  $4p$ 'ye geçerek değerliği 8 yapabilir. Bu halde atomun elektron düzenlenişi



şeklinde olur.

Yine, Al atomunun elektron düzeni Al ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ) şeklindedir. Değerlik elektronları yalnızca bir enerji düzeyinde bulunmaktadır:  $3s^2 3p^1$ . Oysa Mn atomunda

değerlik elektronları iki ayrı enerji düzeyine ( $3d^5$  ve  $4s^2$ ) dağılmıştır. Böyle olduğu için Al normal bir element, Mn ise tipik bir geçiş elementidir. Al, +3 değerlik elektronunu birden vererek yalnızca +3 değerlikli hale geçebilir. Oysa Mn iki ayrı düzeye dağılmış olan elektronlarını çeşitli kombinezonlar halinde vererek +1, +2, +3, +4, +6 ve +7 değerlikli basamaklarda bulunabilir.



### 3. KİMYASAL ETKİ

Elementlerin kimyasal bileşiklerde yer alması durumunda, yayımladıkları x-ışını spektrumlarında görülen değişimler üç grupta toplanabilir<sup>(153-155)</sup>.

- a) Yayımlanan x-ışını çizgisinin dalga boyundaki değişim,
- b) Yayımlanan x-ışını çizgisinin şiddetindeki değişim,
- c) Yayımlanan x-ışını çizgisinin şeklindeki değişim.

Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalması da metal ligand etkileşmesini artıracaktır. Bu da  $K\beta$  x-ışını şiddetini artıracaktır.  $3p$  orbitalindeki elektron yoğunluğunun değişmesi  $3p$  dalga fonksiyonunda çok az bir değişime sebep olur ve bu orbitalle ilgili olacak geçiş ihtimali de hemen hemen aynı kalır. Hem kısa hem uzun dalga boylu çizgiler için kaymalar; değerlik elektronlarının bağa katılması, elektriksel kuvvetlerin etkisi veya elektronun perdelenmesi sonucu meydana gelen enerji değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Atomun değerlik orbitali içerisinde veya yakınında yer alan elektronların enerji dağılımlarının değişimleri karakteristik x-ışını çizgisinin bozulmasına neden olur. Karakteristik x-ışını şiddetindeki değişim ise; geçişlere maruz kalan elektronların uyarılma ihtimallerinin ve geçiş hızlarının moleküler orbitaller için farklı değerler almasından kaynaklanır<sup>(20,78)</sup>.

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik x-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır<sup>(28)</sup>. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak x-ışını çizgisinin enerjisinde ve x-ışını çizgisinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup elementi için farklıdır. Genellikle; kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Yapılan birçok çalışmada, karakteristik x-ışını yayımlanmasının, elementin fiziksel durumuna ya da kimyasal bağlanmasına bağlı olduğunu göstermiştir. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik x-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler<sup>(28)</sup>. En fazla kimyasal etki  $3d$  gurubu elementlerinde gözlenmiştir<sup>(3-25)</sup>. Kimyasal etki, kısmen



doldurulmuş değerlik orbitalleri ve çiftlenmemiş  $d$  elektronlarının sayısı ile ilgilidir<sup>(20)</sup>. Atom iyonlaştırılırken,  $1s$  kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla  $3p \rightarrow 1s$  geçişi sırasında ek bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu potansiyel perdelenir. Perdeleme etkisi Fermi seviyesindeki  $3d$  elektronlarının sayısına kuvvetlice bağlıdır. Dolayısıyla geçiş ihtimallerine bu elektronların önemli katkıları vardır<sup>(8)</sup>. Kimyasal etkiler, özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarına çok hassastır. Ayrıca atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek karakteristik x-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Rezolüsyonu iyi olan sayaçlar kullanılarak bulunan, bileşiklerin karakteristik x-ışını şiddet oranları ve kimyasal kaymasından koordinasyon sayıları tespit edilebilir<sup>(3)</sup>. Moleküllerin yapıları karakteristik x-ışını çizgisinin durumunu etkiler.

$K$  x-ışını yayımlama spektrumuna kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin oktahedral ya da tetrahedral yapıda olmasına göre değişmektedir<sup>(4,18,126,189)</sup>. Bir atomun kimyasal bağa katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronunun yoğunluğu önemli derecede değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla x-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu nedenle, kimyasal bileşiklerde, ilgilenilen atomun x-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim, kimyasal kayma olarak adlandırılır<sup>(3)</sup>. Kimyasal kayma, incelenen bileşiklerin bir serisi içinde elektron yoğunluğunun değişiminin incelenmesine imkan sağlar ve atomun belirli kimyasal durumları hakkında bilgi verir. Geçiş metallerinin  $K\alpha$  x-ışını spektrumunda  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  şeklindeki yarıma, çiftlenmeyen elektron sayısının artması ile artar. Enerjideki kaymalar da, çiftlenmeyen elektron sayısı ile orantılıdır.  $K\alpha$  çizgi yarımlanmasının büyüklüğü, kuvvetli olarak kimyasal bağın tipine bağlıdır. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir. İncelenen maddenin,  $ABC$  şeklinde bir bileşik mi yoksa  $A+B+C$  gibi bir alaşım mı olduğu bu kaymalardan anlaşılabilir<sup>(3)</sup>. Merkez atomundan liganda elektron verilmesiyle merkez atomunun pozitif yükü artar. Merkez atomunda değerliğin artmasıyla iyonik yarıçap küçülür. Bu da  $e_g$  (ikili enerjili)  $d$

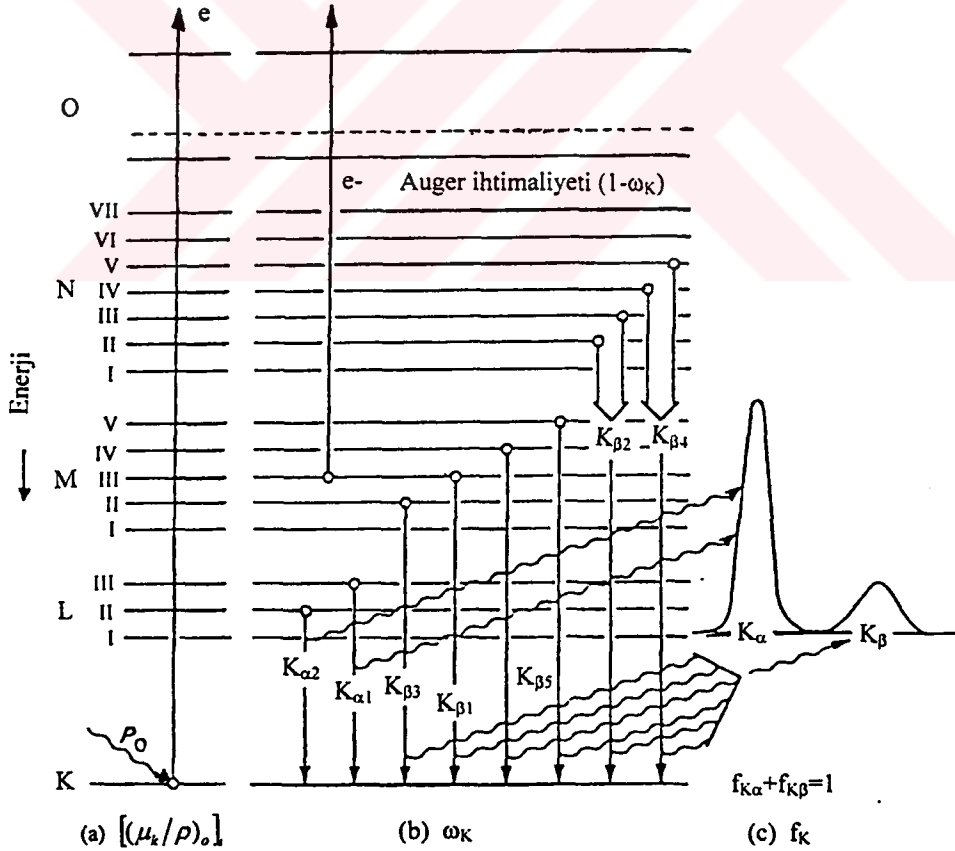
orbitalleri ile  $t_{2g}$  (üçlü enerjili)  $d$  orbitalleri arasındaki mesafenin büyümesine neden olur. Pozitif yükün artması, merkez atomu ile ligand arasındaki etkileşimin fazla olması anlamına gelir. Bu durumda, atomdan yayımlanan  $K\beta$  x-ışını çizgilerinden  $K\beta_{2,5}$  ile  $K\beta'$  nün artması beklenir<sup>(3)</sup>.

Flüoresans tesir kesiti, x-ışını üretim ihtimali ile orantılı olan bir büyüklüktür. Ayrıca tesir kesiti hem deneysel hem de teorik olarak ölçülebilen bir büyüklük olduğu için nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesine imkan sağlar. Tesir kesitinin tam olarak bilinmesi, endüstriyel radyografi de, reaktör zırhlama da, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolama konularında ve radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında önemli bir faktördür. Karakteristik x-ışını tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırdedici bir özelliktir. Karakteristik x-ışını tesir kesitlerinin deneysel olarak hesaplanması, atomların yapısı, yaş tayini ve tahribatsız miktar analizleri gibi bir çok alanlarda kullanılır. Bu kadar önemli olan bir konuda yapılan çalışmalarda elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için ölçülen değerlerin, sanki saf bir elementmiş gibi teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmesi uygun olmamaktadır. Yapılan bu çalışmalarda kimyasal etkilerin dikkate alınması, elde edilen değerlerin doğruluğu açısından çok önemlidir.

#### 4. KARAKTERİSTİK X-IŞINLARININ ÜRETİLMESİ

Herhangi bir yolla bir atomdan elektron sökülürse veya daha üst enerji seviyelerine çıkarılırsa atom uyarılmış olur. Bu uyarma genellikle, hızlandırılmış elektronlarla, proton, nötron ve  $\alpha$ -parçacıklarıyla, x-ışını tüpünden yayımlanan x-ışınları ile, radyoizotop kaynak tarafından yayımlanan fotonlarla ve sekonder x-ışınları ile gerçekleştirilir.

Atomun herhangi bir tabakasından sökülen elektronun yerine  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  saniye arasında üst tabakalardan bir elektron geçer. Bu geçişten bir foton yayımlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişinden yayımlanan bu fotonu, o elementin karakteristik x-ışını fotonu veya karakteristik x-ışını denir. K kabuğuna geçişler ve ilgili Siegbahn gösterimleri (notasyonları) Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Atomlarda elektron geçişlerinin ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi.

Bir foton tarafından, atom  $K$  seviyesinde uyarılabilir. Böylece  $K$  tabakasında oluşan boşluk atomun üst  $L, M, N, \dots$  tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk  $L$  tabakasındaki elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik x-ışını  $K\alpha$ , diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa  $K\beta$  karakteristik fotonları ortaya çıkar. Bu fotonların dedeksiyonu ile  $K$  karakteristik çizgileri elde edilir.  $L$  karakteristik çizgileri de benzer şekilde meydana gelir. Bu geçişlerle ilgili Siegbahn gösterimleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Siegbahn gösterimleri.

Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş	Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş	Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş
$K\alpha_1$	K-L <sub>III</sub>	$L\beta_4$	L <sub>I</sub> -M <sub>II</sub>	$L\beta_6$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>
$K\alpha_2$	K-L <sub>II</sub>	$L\beta_3$	L <sub>I</sub> -M <sub>III</sub>	$L\beta_{1,5}$	L <sub>III</sub> -N <sub>IV</sub>
$K\beta_3$	K-M <sub>II</sub>	$L\gamma_2$	L <sub>I</sub> -N <sub>II</sub>	$L\beta_2$	L <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>
$K\beta_1$	K-M <sub>III</sub>	$L\gamma_3$	L <sub>I</sub> -N <sub>III</sub>	$L\beta_7$	L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>
$K\beta_2^{II}$	K-N <sub>II</sub>	$L\gamma_4^I$	L <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	$L\beta_5$	L <sub>III</sub> -O <sub>IV,v</sub>
$K\beta_2^I$	K-N <sub>III</sub>	$L\gamma_4$	L <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	$L\gamma_1$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>
$K\beta_5^{II}$	K-M <sub>IV</sub>	$L\eta$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>	$L\gamma_8$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>
$K\beta_5^I$	K-M <sub>V</sub>	$L\beta_1$	L <sub>II</sub> -M <sub>IV</sub>	$L\gamma_6$	L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>
$K\beta_4$	K-N <sub>IV,v</sub>	$L\gamma_5$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>		
$L\gamma_1$	L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>	$Ll$	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>		
$L\gamma_5$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	$L\alpha_2$	L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>		
$L\gamma_6$	L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>	$L\alpha_1$	L <sub>III</sub> -M <sub>V</sub>		

#### 4.1. Flöresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri<sup>(153,156)</sup>

Bir atomda, herhangi bir yolla  $K$  tabakasında meydana getirilen bir boşluğun bir karakteristik x-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline,  $K$  tabakasına ait flöresans verim denir ve

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (4.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $I_K$  numuneden yayımlanan karakteristik  $K$  x-ışınlarının sayısı;  $\eta_K$  ise  $K$  tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Flöresans verim seviye genişlikleri vasıtasıyla

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (4.2)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada  $\Gamma_R(L_i X)$  parantez içinde verilen tabakalar arası geçişlere göre ışımali seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı);  $\Gamma(L_i)$ ,  $L_i$  seviyesi için toplam seviye genişliğidir.  $X$  ise  $X=L_j, M, N, O; j>i$  ile verilir. Daha yüksek atomik tabakalar için flöresans verim tanımı iki sebepten dolayı daha karışıktır:

- a)  $K$  tabakası üzerindeki tabakalar birden fazla alt tabakadan meydana gelmiştir. Ortalama flöresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna daha kuvvetlice bağlıdır.
- b) Ayrıca alt tabakalara sahip tabakalarda tabaka içi geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster-Kronig geçişler de mevcuttur.

Herhangi bir yolla  $x$  tabakasının  $x_i$  alt tabakasında meydana getirilmiş boşluğun daha yüksek  $x_j$  alt tabakasına geçme ihtimali  $f_{ij}^x$  ile gösterilir.

Coster-Kronig geçişler ışımali ve ışımsız olarak iki kısımda mütalâa edilir. Buna göre  $f_{ij}^x$ 'in ışımali kısmı  $f_{ij}^x(R)$  ile, ışımsız kısmı ise  $f_{ij}^x(A)$  ile gösterilir.  $f_{ij}^x(R) \ll f_{ij}^x(A)$  olup,  $x$  tabakasının  $i$  ve  $j$  alt tabakaları arasında Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij}^x = f_{ij}^x(R) + f_{ij}^x(A) \quad (4.3)$$

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

$$f_{ij}^x = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)}; \quad X=M, N, O \text{ ve } j>i \quad (4.4)$$

olur. Burada  $\Gamma_A$  Auger kısmi genişliğidir (Auger geçiş hızlarının toplamı).

Coster-Kronig geçişlerin olmadığı durumda  $x$  ( $x=L, M, \dots$ ) ile gösterilen bir tabakanın  $i$ . alt tabakasının flöresans verimi

$$\omega_i^x = \frac{I_i^x}{n_i^x} \quad (4.5)$$

şeklinde verilir.  $x$  tabakası için ortalama flöresans verim,

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k N_i^x \cdot \omega_i^x \quad (4.6)$$

dir. Burada  $N_i^x$ ,  $x$  tabakasının  $i$ . alttabakasındaki ana boşluk sayısıdır.

$$N_i^x = \frac{n_i^x}{\sum n_i^x}; \quad \sum_{i=1}^k N_i^x = 1 \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) bağıntılarındaki toplamlar,  $x$  tabakasının bütün alt tabakaları üzerindedir.  $x$  tabakası boşluklarının (bütün alt tabakalarda) toplam sayısı ( $n_x$ ),

$$n_x = \sum_{i=1}^k n_i^x \quad (4.8)$$

ile verilir. Şayet, bir tabakada meydana getirilen boşluk daha yüksek tabakalardan geçişlerle doldurulmadan önce Coster-Kronig geçişlerle yer değiştirirse, yukarıda yazılan denklemler kullanılamaz. Coster-Kronig geçişler için iki alternatif yaklaşım olabilir:

a)  $\bar{\omega}_x$  ortalama flöresans verimi, Coster-Kronig geçişler tarafından değiştirilen boşluk dağılımları ( $V_i^x$ ) ile  $\omega_i^x$  alt tabaka flöresans verimlerinin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir;

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k V_i^x \omega_i^x \quad (4.9)$$

Burada  $V_i^x$ , Coster-Kronig geçişler olduktan sonra  $x_i$  alt tabakadaki boşlukların relatif sayısını göstermektedir. Dolayısıyla,

$$\sum_{i=1}^k V_i^x = 1 \quad (4.10)$$

dir. Başlangıçtaki relatif boşlukların sayısı olan  $N_i^x$ , Coster-Kronig geçişlerden sonraki boşluk sayısı olan  $V_i^x$  cinsinden aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned} V_1^x &= N_1^x \\ V_2^x &= N_2^x + f_{12}^x N_1^x \\ V_3^x &= N_3^x + f_{23}^x N_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) N_1^x \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ V_k^x &= N_k^x + f_{k-1,k}^x N_{k-1}^x + (f_{k-2,k-1}^x f_{k-1,k}^x) N_{k-2}^x + \dots + (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + \dots) N_1^x \end{aligned} \quad (4.11)$$

$\nu_i^x$  katsayıları ile alt tabaka floresans verimleri olan  $\omega_i^x$  arasındaki dönüşüm denklemleri,

$$\nu_1^x = \omega_1^x + f_{12}^x \omega_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) \omega_3^x + \dots \quad (4.12)$$

.

.

.

$$\nu_{k-1}^x = \omega_{k-1}^x + f_{k-1,k}^x \omega_k^x$$

$$\nu_k^x = \omega_k^x$$

şeklindedir. (4.11) ve (4.12) genel denklemleri L tabakası için,

$$V_1^L = N_1^L$$

$$V_2^L = N_2^L + f_{12}^L N_1^L$$

$$V_3^L = N_3^L + f_{23}^L N_2^L + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) N_1^L \quad (4.13)$$

ve

$$\nu_1^L = \omega_1^L + f_{12}^L \omega_2^L + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) \omega_3^L$$

$$\nu_2^L = \omega_2^L + f_{23}^L \omega_3^L$$

$$\nu_3^L = \omega_3^L \quad (4.14)$$

şeklinde yazılabilir<sup>(156)</sup>

b)  $\nu_i^x$ , i. tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayımlanması ihtimali olmak üzere

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k N_i^x \nu_i^x \quad (4.15)$$

şeklinde yazılabilir.



## 4.2. Auger Geçişleri

İç yörüngelerden uyarılan bir atomda meydana gelen bir boşluk üst tabakalardan elektron geçişi ile doldurulur. Bu sırada ortaya çıkan enerji genellikle x-ışını fotonu şeklinde yayımlanır. Bununla beraber, uyarılan atomun fazla enerjisi bir elektron yayınlanması ile de serbest bırakılabilir. Bu olay değişik adlarla ışınmasız geçişler, iç dönüşüm ve Auger olayı olarak bilinmektedir. X-ışını fotonu gibi, Auger elektron enerjisi de yayımlayıcı elementin karakteristiğidir.

$K$  tabakasındaki boşluğun  $L$  tabakası elektronlarınca doldurulması sonucunda bir Auger olayının meydana geldiğini düşünelim. Bu olay iki şekilde izah edilebilir. Ya

- Atomun  $L$ 'den  $K$ 'ya geçişinde fazla enerjisini bir  $L$  veya  $M$  elektronu yayımlaması ile serbest bıraktığı kabul edilir; ya da
- $L$ 'den  $K$ 'ya elektron geçişinde normal olarak bir  $K\alpha$  fotonu yayımlandığı kabul edilir. Ancak bu foton atomu terk etmeden, bir  $L$  veya  $M$  elektronu fırlatılmasına sebep olacak şekilde soğurulacaktır. Bu olay iç fotoelektrik soğurma olarak düşünülebilir. Bu her iki izaha göre de atom iki kere iyonlaşmış olmaktadır.

Auger olayı elektronları daha gevşek bağlı ve karakteristik fotonların daha kolay soğurulduğu küçük atom numaralı elementlerde daha yaygın görülür. Aynı sebepten dolayı bu olay  $L$  serisi için  $K$  serisinden daha baskındır. Atomdan yayımlanan  $K\alpha$  fotonunun enerjisi azalan atom numarası ile  $L$  tabakasının soğurma kıyısına yaklaşır ve dolayısıyla soğurulma şansı artar. Auger olayı, flöresans verimin ve satellite çizgilerinin temelini oluşturur<sup>(157)</sup>.

$K$  tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali  $a_K$ , ışınmasız geçişlerin sayısı  $I_{KA}$  ve meydana getirilen boşluk sayısı  $\eta_K$  olmak üzere

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (4.27)$$

ile verilir. Auger verimi, flöresans verim ve Coster-Kronig verim arasında<sup>(158)</sup>

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^x = 1 \quad (4.28)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntıdan faydalanılarak  $L$  tabakası için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$\begin{aligned} \omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} &= 1 \\ \omega_2 + a_2 + f_{23} &= 1 \\ \omega_3 + a_3 &= 1 \end{aligned} \quad (4.29)$$

Herhangi bir tabakaya ait ortalama Auger verimi ( $\bar{a}_x$ )

$$\bar{a}_x = \sum_{i=1}^k V_i^x a_i^x \quad (4.30)$$

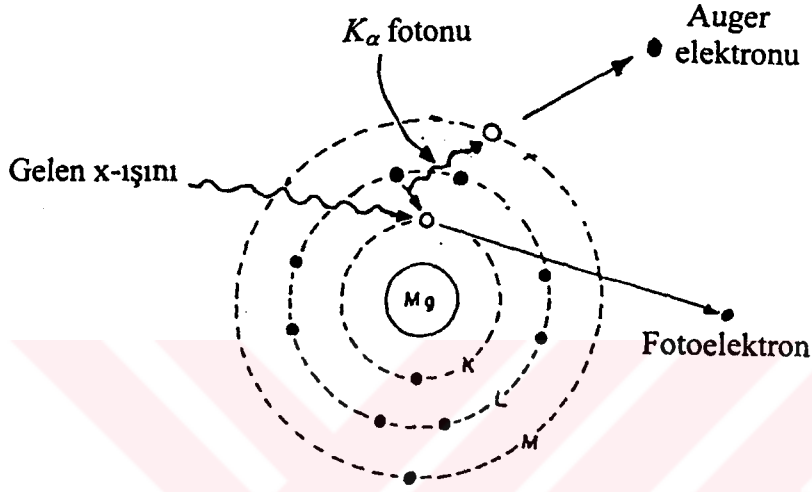
bağıntısıyla verilmektedir. Burada  $V_i^x$  değiştirilmiş relatif boşluk sayısıdır. Aynı boşluk dağılımı için tabakanın ortalama flöresans verimi ( $\omega_x$ ) ve ortalama Auger verimi ( $\bar{a}_x$ ) toplamı bire eşittir; yani,

$$\omega_x + \bar{a}_x = 1 \quad (4.31)$$

dir.

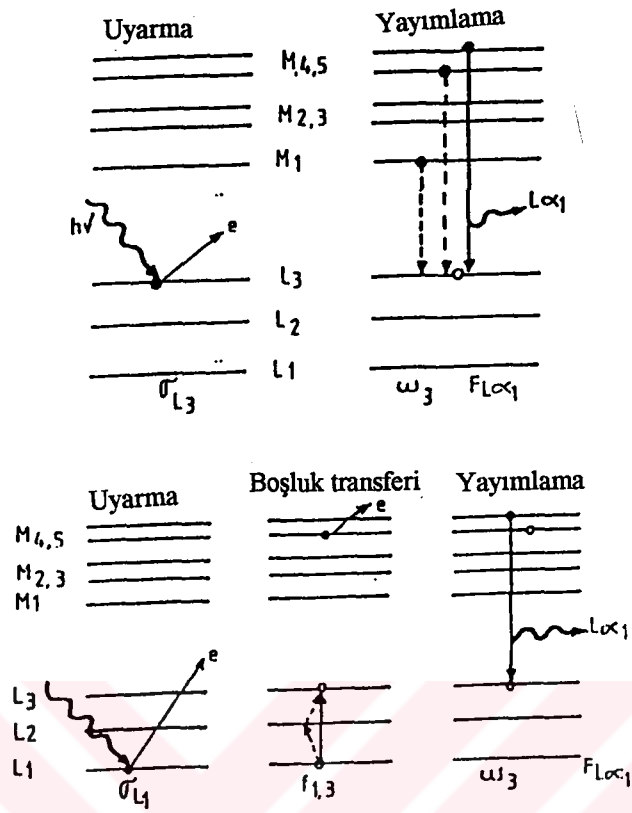
X-ışını ve Auger geçişleri, alt tabaka boşluklarına sahip bir atom için iki önemli bozunma olayıdır. Bu bozunma olayları, atomik yapıların elektron-atom, foton-atom ve iyon-atom etkileşimleri gibi birçok önemli atomik olayların çalışılmasında

kullanılabilmektedir. Bu olayların meydana gelişleri şematik olarak Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

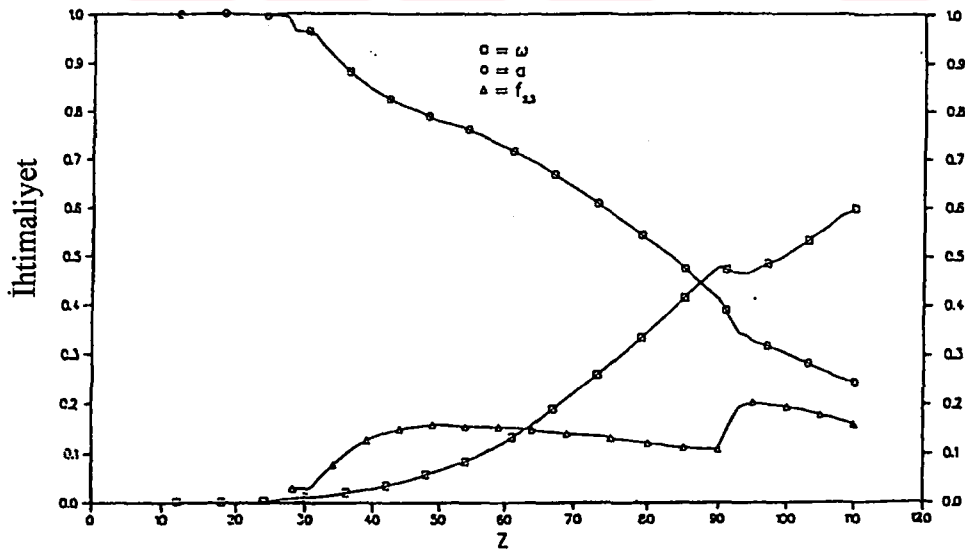


Şekil 4.2 Auger olayı<sup>(159)</sup>.

$L_2$  alt tabakası için flöresans verim ( $\omega_2$ ), Coster-Kronig verim ( $f_{23}$ ) ve Auger verimi ( $a_2$ )'nin atom numarasına karşı grafikleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Flöresans olayı ve Coster-Kronig geçişleri.



Şekil 4.4 L<sub>2</sub> alt tabakasına ait flöresans verim, Coster-Kronig verim ve Auger veriminin atom numarası ile değişimi.

### 4.3. Tesir Kesiti

Tesir kesiti, bir numune üzerine gelen parçacıkla hedef numunedeki her bir parçacığın ilgilenilen herhangi bir olayı meydana getirme ihtimalinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü hedef parçacığı kuşatan hayali bir alanla karakterize edilir. Bir hedef parçacığın tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır ve parçacığın geometrik kesitinden daha büyük veya daha küçük olabilir<sup>(160)</sup>.

$A$  yüzeyine ve  $dt$  kalınlığına sahip ince bir levha üzerine  $I$  şiddetiyle düşürülen parçacıklar demeti düşünelim. Bu parçacıklar demeti ince levhadan geçerken, bir miktarının madde atomları tarafından azaltılma ihtimali vardır. Eğer  $\sigma$ , bir atomu kuşatan ve ilgilenilen herhangi bir olayın meydana gelmesi ile ilgili etkin alan ise, gelen parçacık bu alana düştüğü zaman ilgilenilen olay gerçekleşecektir. Levhanın birim hacmi başına  $n$  tane hedef atomu düştüğü ve bu levhanın (hiçbir atomunun diğer atomu üzerine binmeyecek şekilde) ince olduğu kabul edilirse, bu durumda her bir atom gelen parçacıklarla, ilgilenilen olayı gerçekleştirmede eşit şansa sahip olacaktır. Bu durumda  $ndt$ , birim yüzey başına düşen atom sayısı ve  $Andt$ ,  $A$  alanındaki toplam atom sayısı olacaktır. Her bir atom ilgilenilen olaya  $\sigma$  etkin alanıyla katıldığından dolayı bu olayın meydana gelmesi için mümkün olan toplam etkin alan,  $\sigma Andt$  olur. Eğer bir bombardıman demetinde  $N$  parçacık varsa ve dilimdeki atomlar ile etkileşen parçacık sayısı  $dN$  ise,

$\frac{dN}{N} = \frac{\text{Toplam etkin alan}}{\text{Hedef alan}}$  ifadesi yazılabilir. Bu durumda,

$$\frac{dN}{N} = n\sigma dt \quad (4.32)$$

elde edilir. Belirli bir kalınlıkta, bir dilimdeki atomlar ile gelen parçacıkların etkileşme oranını bulmak için  $dN/N$ 'nin integralinin alınması gerekir. Eğer gelen her parçacığın

yalnız bir etkileşme oluşturduğu kabul edilirse, dilimin ilk  $dt$  kalınlığı içinden geçerken  $dN$  adet parçacığın demetten ayrılmış olduğu düşünülebilir. Böylece ifade (-) işareti alır.

$$-\frac{dN}{N} = n\sigma dt \quad (4.33)$$

(4.32) ifadesinin integrali alınır,

$$N = N_0 e^{-n\sigma t} \quad (4.34)$$

elde edilir. Burada  $N_0$  ince levhaya gelen parçacıkların sayısı ve  $N$ , levhanın  $t$  kalınlığını geçen parçacıkların sayısıdır. Tesir kesiti  $\sigma$  ile gösterilir ve birimi barn'dır ( $1b=10^{-24}\text{cm}^2$ ).  $n\sigma t$  yeterince küçük olduğu zaman,

$$N = N_0(1 - n\sigma t) \quad (4.35)$$

yazılabilir<sup>(161)</sup>. Bu durumda  $t$  kalınlığını geçerken soğurulan (ilgilenilen etkileşmeye giren) parçacıkların sayısı

$$dN = N_0 n\sigma t \quad (4.36)$$

ifadesi ile verilir. Buradan tesir kesiti için

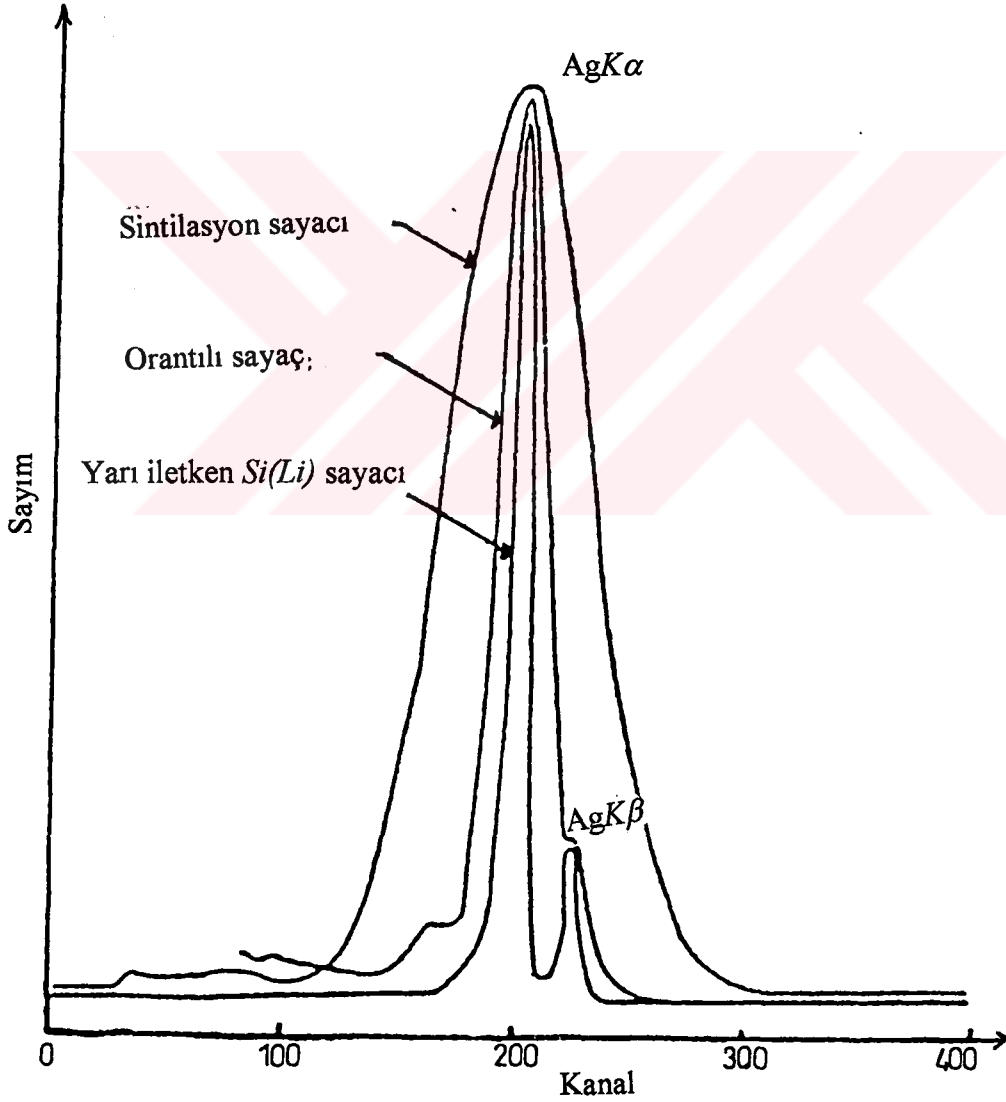
$$\sigma = \frac{dN}{N_0 n t} \quad (4.37)$$

genel ifadesi elde edilir.

## 5. SAYMA SİSTEMİ

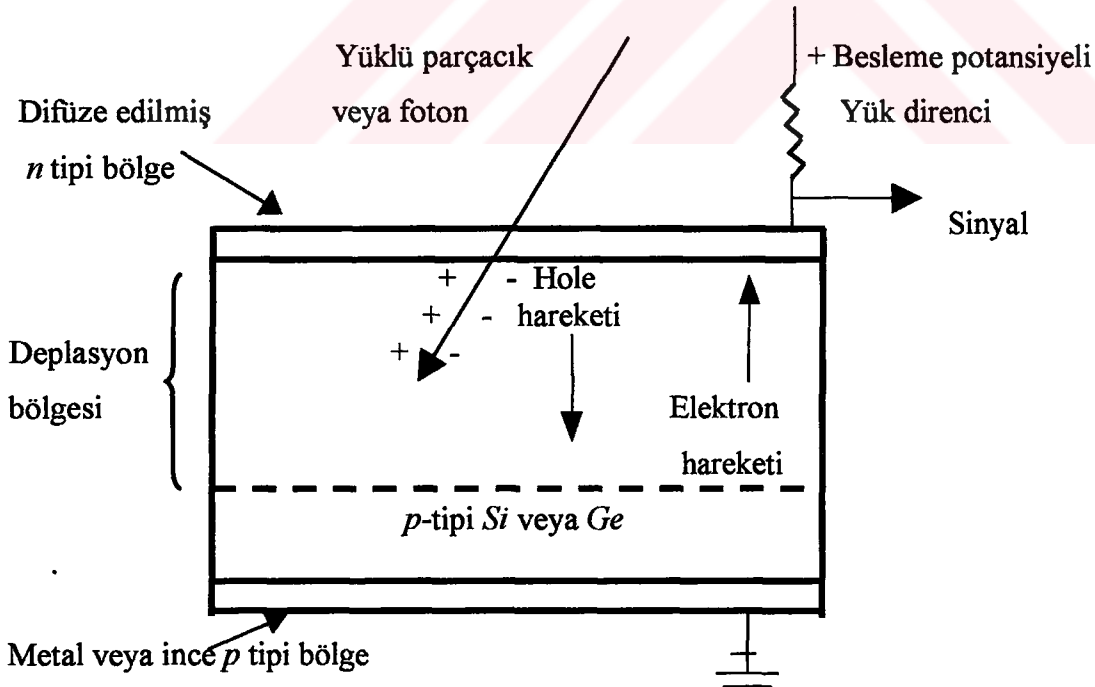
### 5.1. Yarı İletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri

X-ışını spektrumlarının sayılması için, araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar için dedektör seçiminde; dedektör tipi, duyarlı olduğu enerji bölgesi, ayırma gücü (rezolüsyon) gibi bir takım önemli faktörler çok önemlidir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, enerji ayırımı x-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek dedektörler yarı iletken dedektörlerdir.



Şekil 5.1 Bazı dedektörlerin ayırma güçleri<sup>(150)</sup>.

$\gamma$ -ışınlarına nazaran karakteristik x-ışınlarının, hem enerjileri birbirine yakın hem de genel olarak bunlar düşük enerji bölgesinde yer almaktadırlar. Bundan dolayı, bu enerji bölgesinde dedektör verimliliği ve ayırma gücü en iyi olan yarı iletken dedektörler tercih edilmektedir. X-ışını şiddet ölçümlerinde en önemli gelişmelerden birini lityum sürüklenmiş katıhal dedektörlerinin yapılması teşkil eder. Lityum sürüklenmiş katıhal dedektörü pozitif ve negatif (*p-tipi* ve *n-tipi*) bölgeleri arasında intrinsik (*i-tipi*) bölgeye sahip bir kristalden ibarettir. Dolayısıyla böyle bir sayaç *p-i-n* tipi bir diyottur. Sürüklenme bölgesi, *p*-tipi silisyuma uygun şartlar altında lityum sürüklenerek elde edilir. Dedektör yüzeyinin ince *p*-tipi tabakası aktif değildir. Dedeksiyon işlemine katkısı olmayan bu tabakaya ölü tabaka denir. Şekil 5.2'de görülen dedektörün, en önemli iki fiziksel özelliği kalınlığı ve alanıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Ancak bu, ayırma gücünü azaltır. Soğurma verimliliği de dedektör kalınlığı arttıkça artar. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş silisyum yüzeyine yaklaşık 200 Å kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ( $-196^{\circ}\text{C}$ )



Şekil 5.2 Yarı iletken dedektörün şematik gösterimi<sup>(162)</sup>.



tutulmalıdır. Bunun için sayaç 30 lt sıvı azot alabilecek bir kaba (dewar) yerleştirilmiştir. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek ve kristali vakumda tutmak için 25  $\mu\text{m}$  kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.  $E$  enerjili bir foton sayacın aktif bölgesine düştüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti oluşturarak dedektör içinde hareket eder.  $\text{Si(Li)}$  dedektörüne yaklaşık 500 voltluk ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-boşluk çiftlerini toplar. Sonuçta dedektör içine gelen fotonun enerjisi ile orantılı sayıda elektron-hole çifti oluşur. Ters beslenmeden dolayı elektronlar  $n\text{-tipi}$  bölgeye, boşluklar ise  $p\text{-tipi}$  bölgeye yönelirler.  $p$  ve  $n\text{-tipi}$  bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, ilgili elektronik devreler tarafından akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

Bu çalışmada aktif alanı 12 mm<sup>2</sup> ve kalınlığı 3 mm olan bir  $\text{Si(Li)}$  dedektörü kullanılmıştır.

## 5.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada amaca uygun olarak, incelenen elementlerin bileşikleri kullanılmıştır. Maddeler, parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için, Spex el havanında iyice öğütüldükten sonra hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada ikincil uyarıcı numunelerin kalınlıklarının, parçacık büyüklüklerinin ve homojenliklerinin hiçbir önemi yoktur. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan maddeler, 10<sup>-5</sup>mg hassasiyete sahip bir elektronik terazide tartılmışlardır.

Numuneler bant tekniğine göre hazırlanmışlardır. Bunun için yapıştırıcı bant ve bu yapıştırıcıya uygun olarak asetattan 2x2 cm<sup>2</sup> alanında maskeler kullanılmıştır. Numuneler, Ti elementinin TiF<sub>3</sub> ve TiF<sub>4</sub>; V elementinin VCl<sub>3</sub> ve VF<sub>3</sub>; Cr elementinin CrF<sub>2</sub> ve CrCl<sub>3</sub>; Fe elementinin FeF<sub>2</sub>, FeF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O, FeF<sub>3</sub>x4H<sub>2</sub>O; Co elementinin CoF<sub>2</sub>, CoF<sub>3</sub>, CoF<sub>2</sub>x4H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>x6H<sub>2</sub>O; Ni elementinin NiF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>x4H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>x6H<sub>2</sub>O; Cu elementinin CuF<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub>x3H<sub>2</sub>O, CuCl,

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiklerinin  $K$  tabakaları 10 farklı enerjideki fotonlarla uyarılmıştır. Numuneler ikincil uyarıcıdan yayımlanan karakteristik x-ışınlarıyla bombardıman edilerek  $K\alpha$  ve  $K\beta$  x-ışınları üretilmiştir. Bu elementlerin bileşiklerini uyarmak için kullanılan ikincil uyarıcılar Tablo 5.1'de verilmiştir. Ti elementinin bileşikleri 5.467 keV ile 10.676 keV enerji aralığında, V elementinin bileşikleri 5.959 keV ile 11.372 keV enerji aralığında, Cr elementinin bileşikleri 6.470 keV ile 12.087 keV enerji aralığında, Fe elementinin bileşikleri 6.758 keV ile 15.200 keV enerji aralığında, Co elementinin bileşikleri 8.136 keV ile 16.035 keV enerji aralığında, Ni elementinin bileşikleri 8.735 keV ile 16.896 keV enerji aralığında, Cu elementinin bileşikleri ise 9.358 keV ile 17.781 keV enerji aralığında uyarılmıştır.

Tablo 5.1. İkincil uyarıcı elementlerin ortalama  $K$  x-ışını enerjileri.

İkincil Uyarıcı	$\bar{E}_{K\alpha,\beta}$ (keV)	İkincil Uyarıcı	$\bar{E}_{K\alpha,\beta}$ (keV)
Cr	5.467	As	10.676
Mn	5.959	Se	11.372
Fe	6.470	Br	12.087
Co	7.003	Rb	13.596
Ni	7.558	Sr	14.384
Cu	8.136	Y	15.200
Zn	8.735	Zr	16.035
Ga	9.358	Nb	16.896
Ge	10.005	Mo	17.781

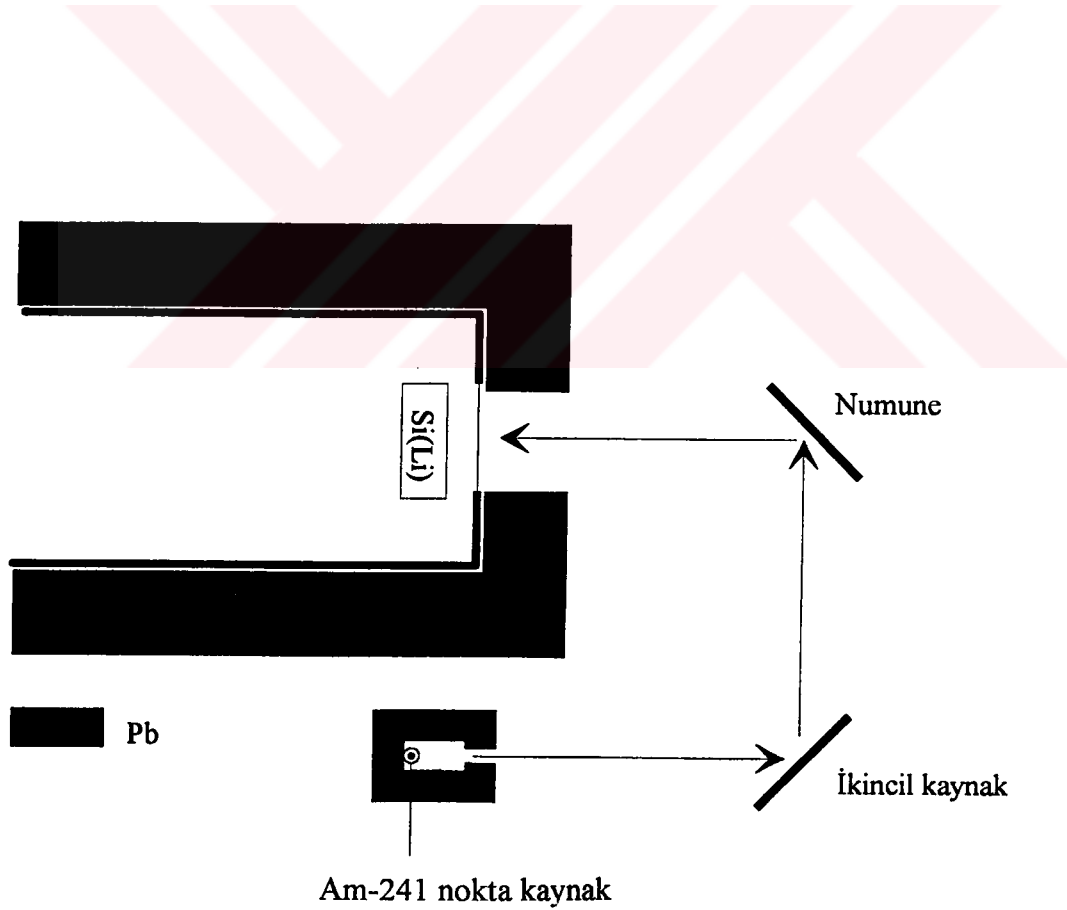
### 5.3. Ölçülerin Alınması

Deneye hazır hâle getirilen numunelerimiz, 100 mCi şiddetindeki Am-241 radyoizotop nokta kaynağından çıkan 59.5 keV'lik  $\gamma$ -ışınlarıyla uyarılmışlardır. Numuneler farklı sürelerde gerçek sayma zamanı ile sayıldılar. Sayımlarda iyi bir istatistik sağlamak amacıyla sayma süreleri ilgilendiğimiz pikin net alanındaki toplam sayımlar 5000'den az olmayacak şekilde seçilmiştir. Temel sayma spektrumunu elde etmek için, aynı deney geometrisinde, en uzun süreli sayılan numunenin sayım süresine eşit olacak

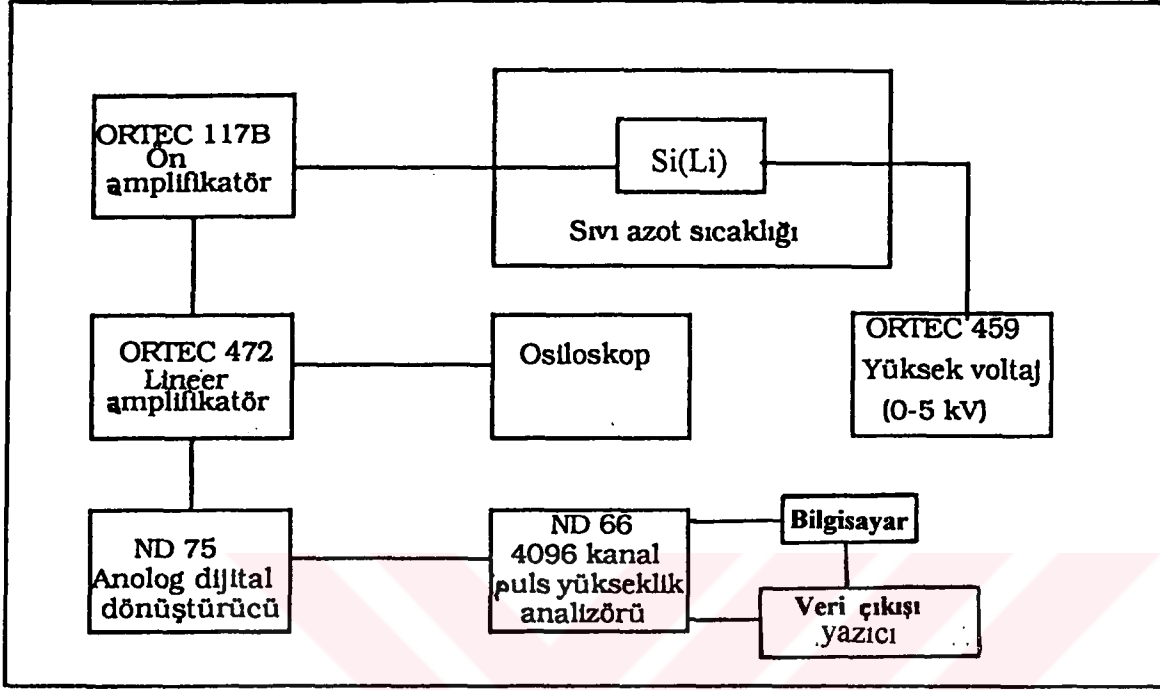
şekilde, numunesiz ölçümler alınmıştır. Sayımların yapıldığı deney geometrisi Şekil 5.3'de verilmiştir.

Radyoaktif kaynaktan yayımlanan radyasyonun kolime edilebilmesi için en uygun elementlerden biri kurşundur. Radyoaktif kaynak çıkış deliği olan silindirik bir zırhla kuşatılmıştır. Bir başka kurşun kolimatör de dedektörün Be penceresi önüne yerleştirilerek dedektör koruma altına alınmıştır.

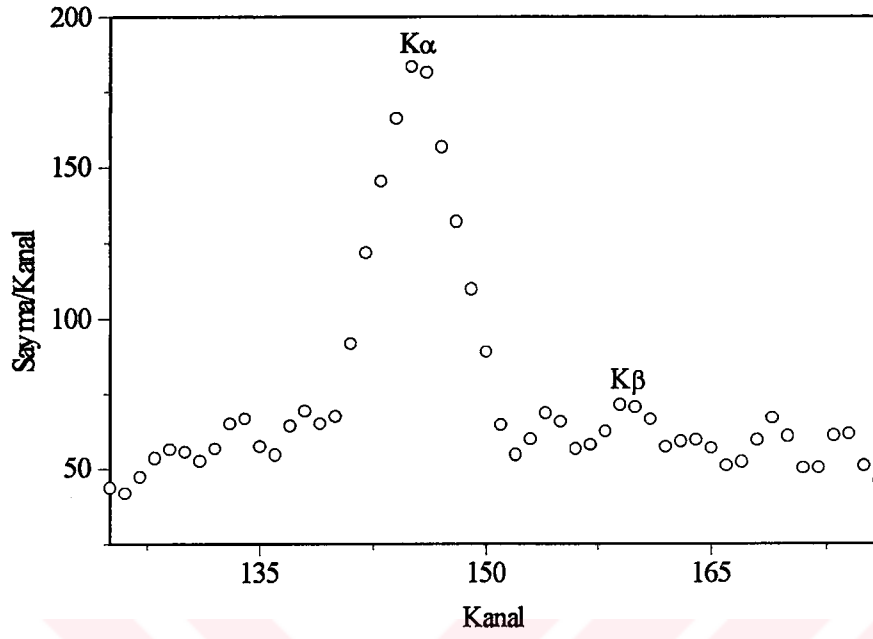
Karakteristik x-ışınlarının sayılmasında rezolüsyonu 5.9 keV'de 160 eV olan bir  $Si(Li)$  dedektörü kullanılmıştır.  $Si(Li)$ 'den çıkan pulslar, önce bir önampifikatörde daha sonra ana amplifikatörde büyütülerek bir analog dijital dönüştürücü vasıtasıyla 4096 kanala sahip çok kanallı puls yükseklik analizörüne gönderilmiştir. Bu pulslar analizörün 1024 kanalına kaydedilmiştir. Şekil 5.3'de deney sistemi şeması verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan bazıları Şekil 5.5-12'de verilmiştir.



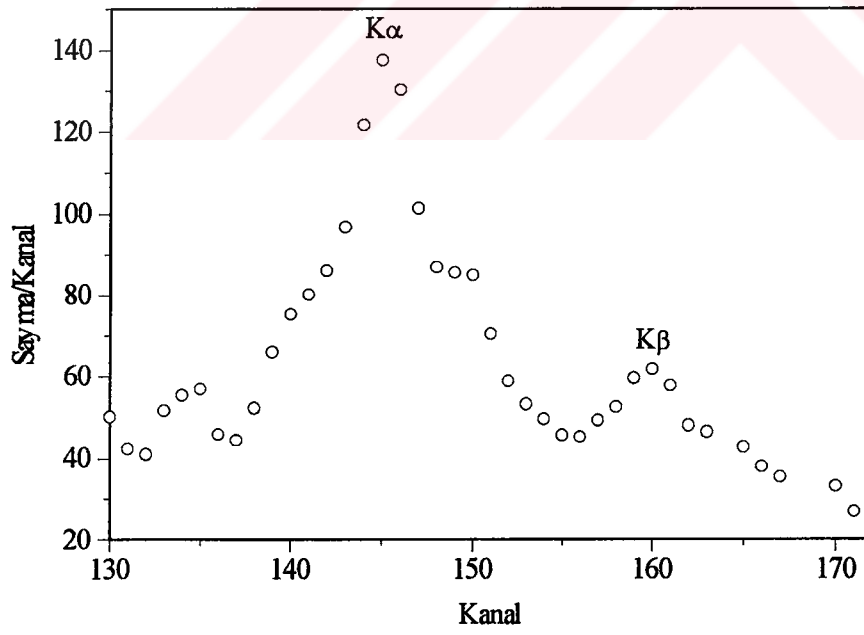
Şekil 5.3 Deney geometrisi.



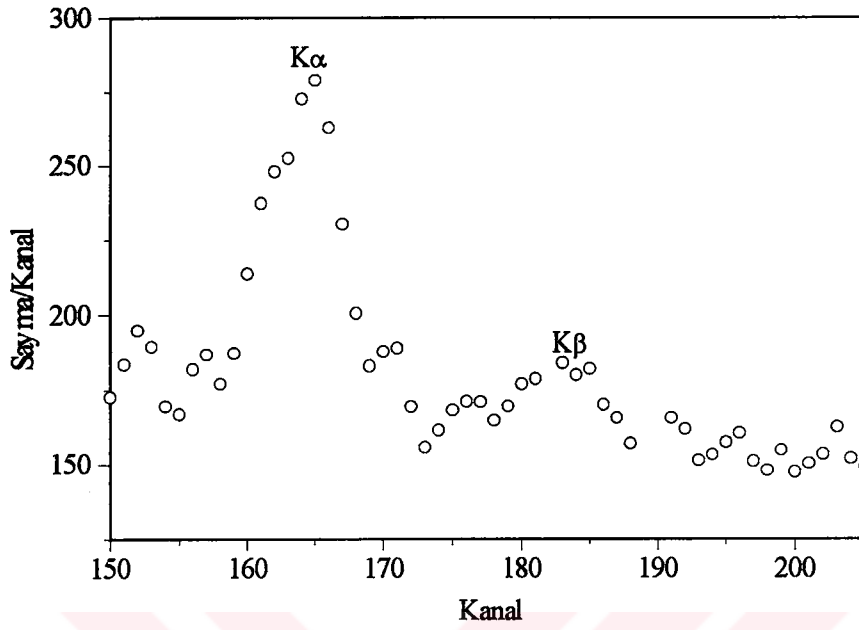
Şekil 5.4 Deney sisteminin blok diyagramı.



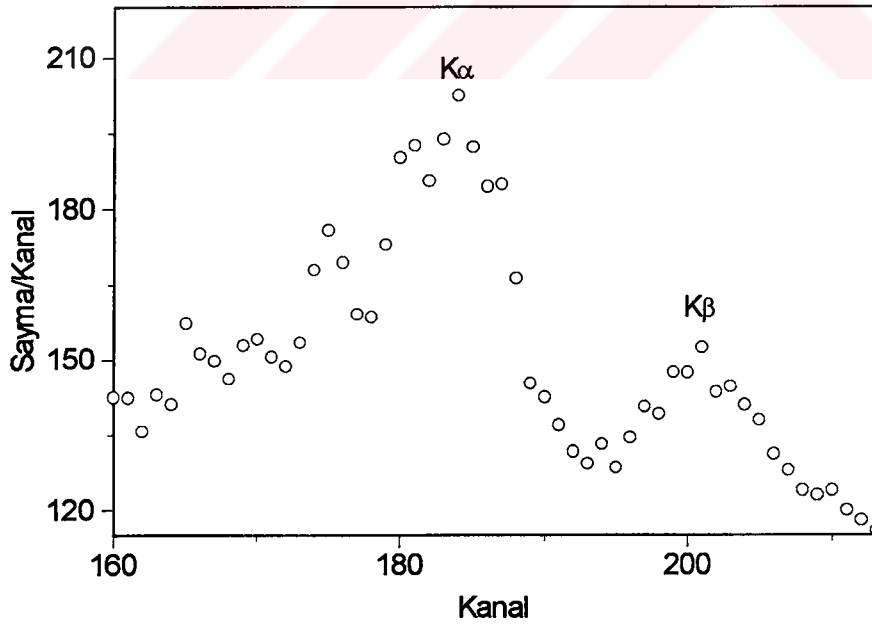
Şekil 5.5 TiF<sub>4</sub>'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Ga.



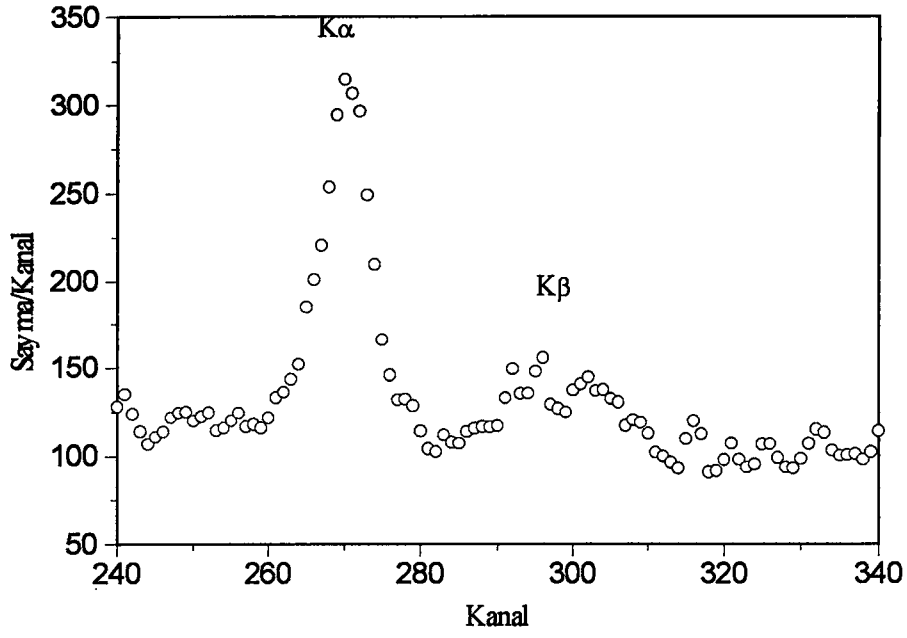
Şekil 5.6 TiF<sub>3</sub>'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Ga.



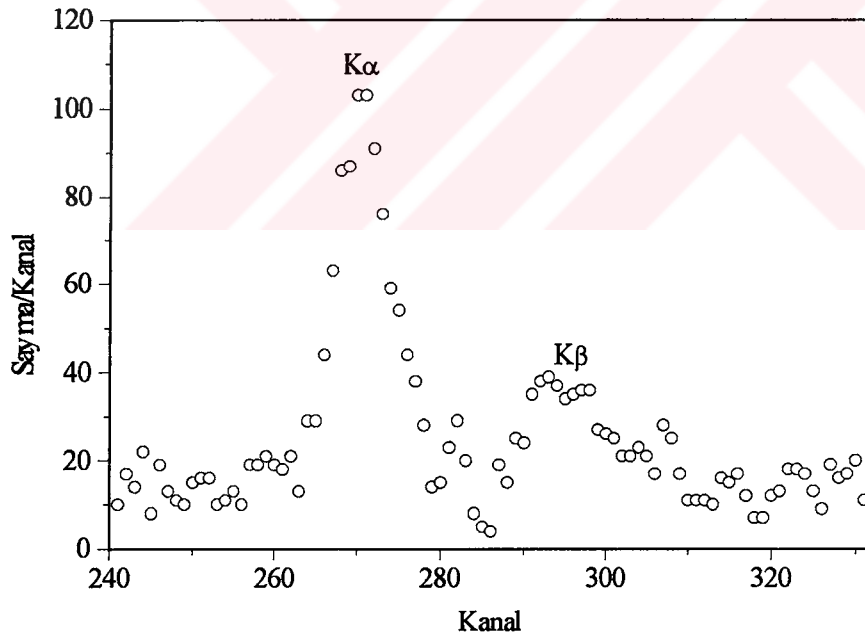
Şekil 5.7  $VCl_3$ 'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: As.



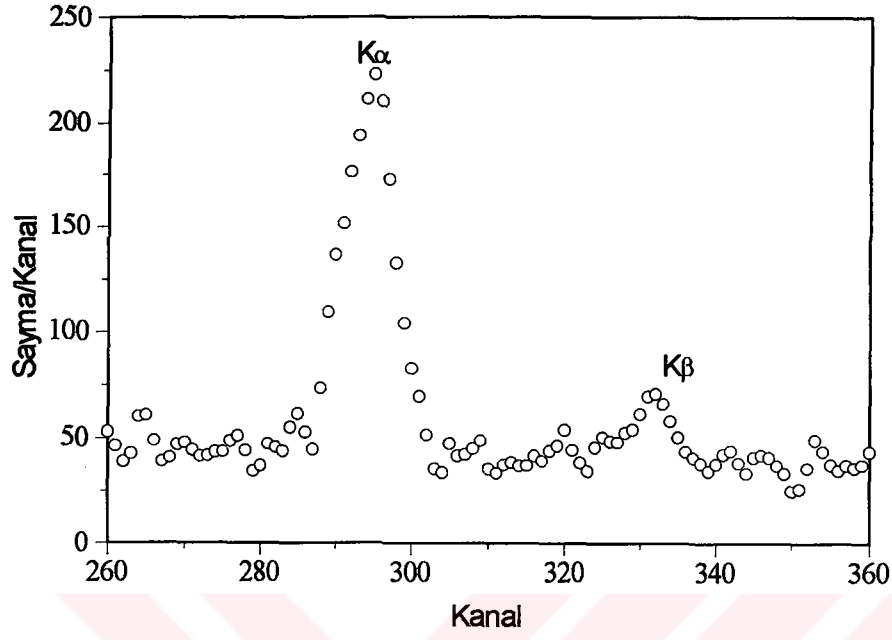
Şekil 5.8  $CrCl_2$ 'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Ni.



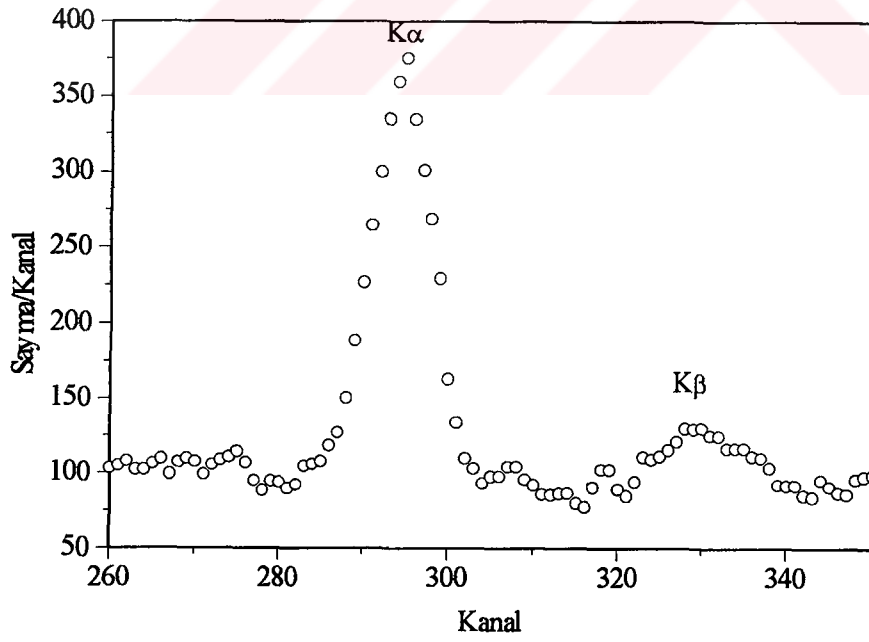
Şekil 5.9  $\text{CoF}_2$ 'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Y.



Şekil 5.10  $\text{NiCl}_2$ 'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Y.



Şekil 5.11 CuCl'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Br.



Şekil 5.12 CuCl'e ait spektrum; ikincil uyarıcı: Ge.



## 6. ÖLÇÜLER VE HESAPLAMALAR

### 6.1. K X-Işını Flöresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Karakteristik x-ışını şiddeti, ilgili elementin tesir kesitine, uyarıcı radyasyonun şiddetine, elementin numune içindeki miktarına (konsantrasyonuna), geometrik faktöre, numune ve hava içerisindeki soğurma faktörüne ve x-ışınlarının sayıldığı sayacın verimliliğine bağlıdır:

$$N = I_0 \cdot G \cdot \varepsilon \cdot m_i \cdot \beta \cdot \sigma \quad (6.1)$$

Buradan hareketle K x-ışını flöresans tesir kesiti Garg ve arkadaşları<sup>(163)</sup> tarafından

$$\sigma_K = \frac{N}{I_0 \cdot G \cdot \varepsilon \cdot m_i \cdot \beta} \quad (6.2)$$

olarak verilmektedir. Burada  $N$ , birim zamanda ölçülen karakteristik x-ışınları şiddeti,  $I_0$  numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyonun şiddeti),  $G$  kaynak-numune ve numune sayaç konum ve geometrilerine bağlı geometrik faktör,  $\varepsilon$  x-ışınları enerjisindeki sayaç verimi,  $m_i$  birim alana düşen madde miktarı ve  $\beta$  soğurma düzeltmesi faktörüdür.

Bu çalışmada, Am-241 nokta kaynağı ile ikincil uyarıcı olarak kullanılan Mo, Nb, Zr, Sr, Rb, Br, Se, As, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr elementleri uyarıldı. Bu elementlerden yayınlanan karakteristik K x-ışınlarıyla Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn verim (efficiency) elementleri uyarıldı. Verim elementlerine ait K x-ışınları yardımıyla  $I_0 \cdot G \cdot \varepsilon$  değeri ölçülmüştür.

$$I_0.G.\varepsilon = \frac{N_{K_i}}{\beta_{K_i}.m_i.\sigma_{K_i}} \quad (6.3)$$

Bu bağıntıda  $i$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$ 'ya karşılık gelmektedir.  $\sigma_{K_i}$  tesir kesiti ise,

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K.\omega_K.f_{K_i} \quad (6.4)$$

bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Burada  $\sigma_K$ ,  $K$  tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in tablosundan<sup>(164)</sup> alınmıştır.  $\omega_K$ ,  $K$  tabakası için flöresans verim olup Krause'nin tablosundan<sup>(165)</sup> ve  $f_{K_i}$  ise  $K$  tabakasından  $K\alpha$  veya  $K\beta$  x-ışını yayılma ihtimali olup Scofield'in tablosundan<sup>(164)</sup> alınmıştır. Bulunan  $I_0.G.\varepsilon$  değerleri Am-241 radyoizotop kaynağı ile uyarılan ikincil kaynakların ortalama karakteristik x-ışını enerjilerine karşı çizilmiştir.

Numune içerisinde oluşturulan karakteristik x-ışınları ve saçılan  $\gamma$ -ışınları numuneden geçerken numune atomları tarafından soğurulmaktadır. Dolayısıyla ölçülen x-veya  $\gamma$ -ışını şiddeti yayımlanan x- veya  $\gamma$ -ışını şiddetinden daha az olmaktadır. Bu durumun flöresans tesir kesiti çalışmalarında mutlaka dikkate alınması gerekmektedir. Soğurma düzeltmesi faktörü  $\beta$ ,

$$\beta_{K/L} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu_p}{\cos\theta_1} + \frac{\mu_e}{\cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{\mu_p}{\cos\theta_1} + \frac{\mu_e}{\cos\theta_2}\right)\rho D} \quad (6.5)$$

bağıntısından hesaplandı<sup>(166)</sup>. Burada  $\mu_p$  ve  $\mu_e$ , sırasıyla, uyarıcı radyasyon ve yayımlanan radyasyon enerjisi için numunenin toplam kütle soğurma katsayısı olup,

$$\mu_{p,e} = \sum_i \omega_i.\mu_i \quad (6.6)$$

bağıntısından hesaplanmışlardır. Burada  $\omega_i$  i. elementin konsantrasyonunu,  $\mu_i$  ise ilgili enerji için i. elementin toplam kütle soğurma katsayısını göstermektedir.  $\mu_i$  değerleri Hubbell ve Seltzer tablosundan<sup>(167)</sup> yararlanarak  $\ln\mu'$ 'ye karşı çizilen  $\ln E$ 'nin doğru denkleminde ilgili enerji için hesaplanmıştır.  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  ise, sırasıyla, gelen ve yayımlanan radyasyonun numune normali ile yaptıkları ortalama açıdır.  $\rho D$  numunenin kütle kalınlığı olup tartılan numune miktarının numune alanına bölünmesiyle bulunmuştur. (6.1), (6.2) ve (6.3) bağıntılarındaki  $m_i$  ise numune içindeki analitin madde miktarı olup,

$$m_i = mw_i \quad (6.7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada  $m$ , numunenin toplam kütlesini,  $w_i$  ise analitin konsantrasyonunu göstermektedir.

Ölçtüğümüz K tabakası flöresans tesir kesitlerine ait tablolar Tablo1-14 ve grafikler Şekil1-14'de verilmiştir.

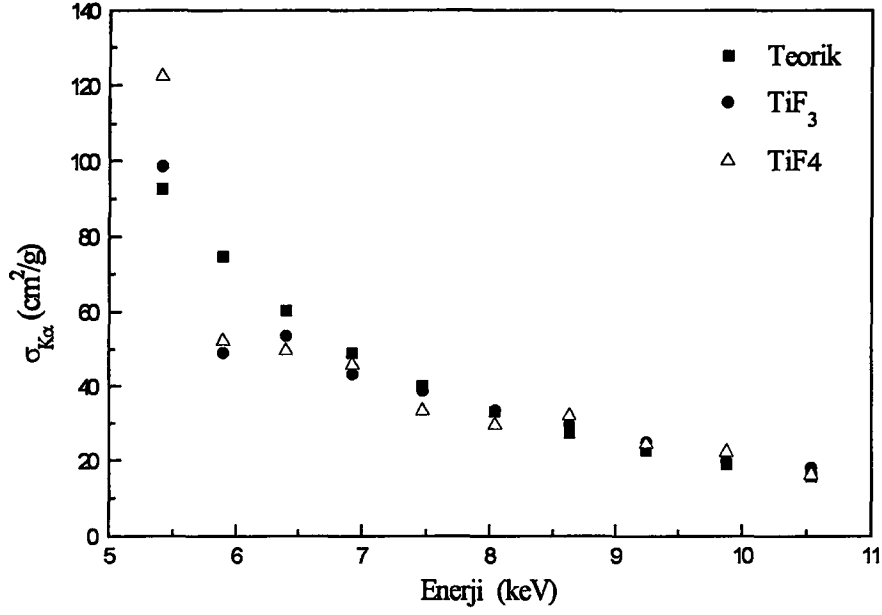
Tablo 6.1 Ti elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji* (keV)	Ti (Teorik)	TiF <sub>3</sub>	TiF <sub>4</sub>
5.41	92.53	98.53 ± 2.96	122.32 ± 3.67
5.90	74.70	48.93 ± 1.47	52.18 ± 1.57
6.40	60.25	53.51 ± 1.61	49.51 ± 1.49
6.93	48.94	43.20 ± 1.30	45.67 ± 1.37
7.47	40.06	38.63 ± 1.16	33.27 ± 0.99
8.04	32.97	33.55 ± 1.01	29.38 ± 0.88
8.63	27.22	29.60 ± 0.89	31.85 ± 0.96
9.24	22.60	24.96 ± 0.75	24.28 ± 0.73
9.88	18.87	19.86 ± 0.60	22.19 ± 0.67
10.53	15.74	18.14 ± 0.54	16.17 ± 0.49

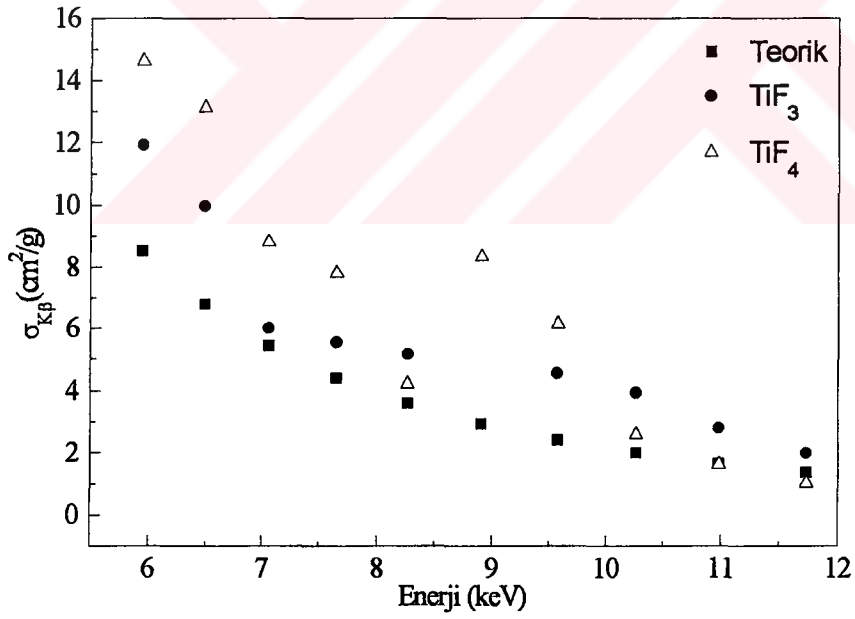
Tablo 6.2 Ti elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Ti (Teorik)	TiF <sub>3</sub>	TiF <sub>4</sub>
5.95	8.54	11.93 ± 0.36	14.62 ± 0.44
6.49	6.79	9.98 ± 0.30	13.13 ± 0.40
7.06	5.45	6.01 ± 0.18	8.81 ± 0.26
7.65	4.42	5.55 ± 0.17	7.80 ± 0.24
8.27	3.39	5.17 ± 0.16	4.20 ± 0.13
8.91	2.94	10.56 ± 0.32	8.34 ± 0.25
9.57	2.42	4.56 ± 0.14	6.14 ± 0.18
10.26	1.10	3.93 ± 0.12	2.59 ± 0.08
10.98	1.65	2.80 ± 0.08	1.62 ± 0.05
11.73	1.38	2.01 ± 0.06	1.01 ± 0.03

\* Uyarma enerjisi.



Şekil 6.1 Ti elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$ 'nın uyarma enerjisiyle değişimi.



Şekil 6.2 Ti elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

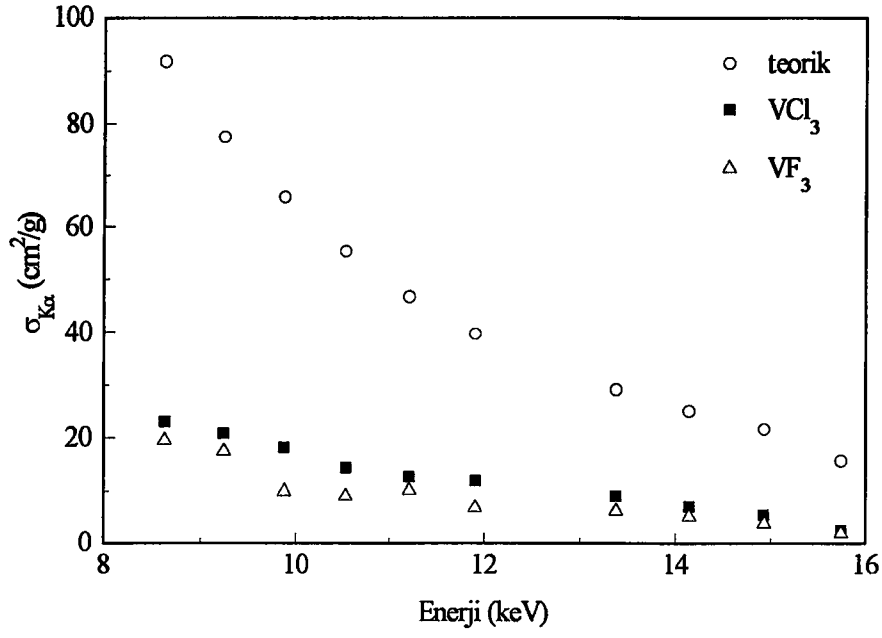
Tablo 6.3 V elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	V (Teorik)	VF <sub>3</sub>	VCl <sub>3</sub>
5.90	93.60	84.91 ± 2.55	52.08 ± 1.56
6.40	75.99	69.70 ± 2.09	31.71 ± 0.95
6.93	61.98	20.67 ± 0.62	39.89 ± 1.20
7.47	50.93	38.57 ± 1.16	30.73 ± 0.91
8.04	42.11	25.82 ± 0.78	22.67 ± 0.68
8.63	34.84	50.68 ± 1.52	43.64 ± 1.31
9.24	29.01	20.51 ± 0.62	19.92 ± 0.60
9.88	24.29	12.79 ± 0.38	18.43 ± 0.55
10.53	20.35	14.63 ± 0.44	16.67 ± 0.50
11.21	17.13	9.51 ± 0.29	8.63 ± 0.26

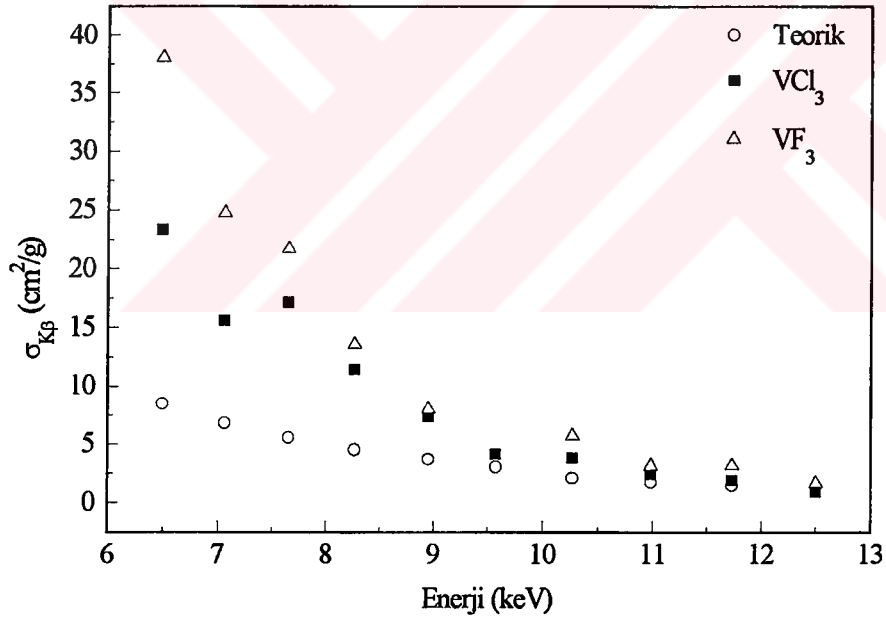
Tablo 6.4 V elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	V (Teorik)	VF <sub>3</sub>	VCl <sub>3</sub>
6.49	8.50	38.06 ± 1.14	23.34 ± 0.70
7.06	6.85	24.78 ± 0.74	15.61 ± 0.47
7.65	5.57	21.70 ± 0.65	17.13 ± 0.51
8.27	4.54	13.59 ± 0.41	11.44 ± 0.34
8.91	3.72	8.06 ± 0.24	7.38 ± 0.22
9.57	3.07	19.82 ± 0.59	4.17 ± 0.13
10.26	2.54	5.73 ± 0.17	3.80 ± 0.11
10.98	2.10	3.15 ± 0.09	2.45 ± 0.07
11.73	1.75	3.18 ± 0.09	1.93 ± 0.06
12.50	1.47	1.66 ± 0.05	0.91 ± 0.03

\* Uyarma enerjisi.



Şekil 6.3 V elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$ 'nın uyarma enerjisiyle değişimi.



Şekil 6.4 V elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

Tablo 6.5 Cr elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

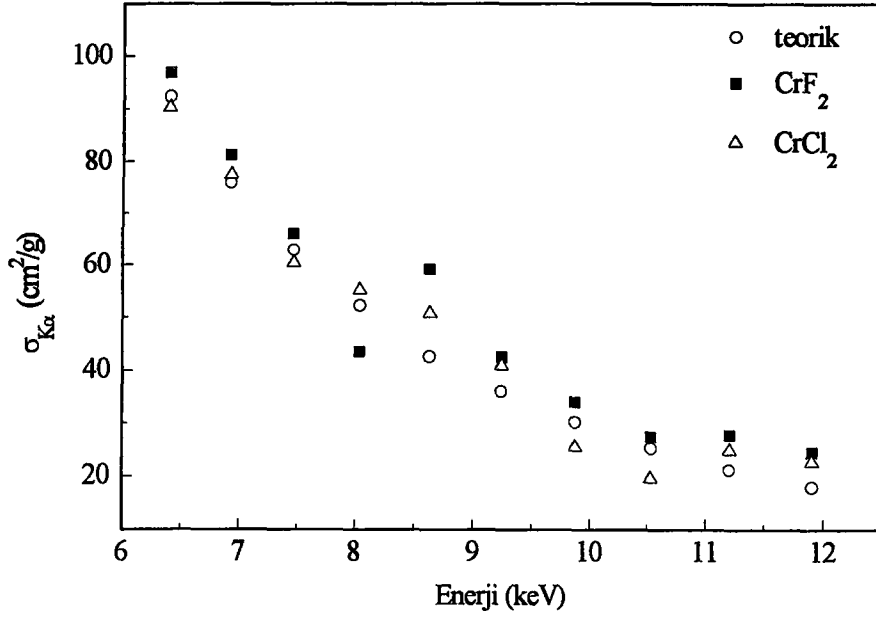
Enerji*(keV)	Cr (Teorik)	CrF <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>
6.40	92.27	96.75± 2.93	90.20± 2.71
6.93	75.91	81.25 ± 2.44	77.49 ± 2.33
7.47	62.86	65.98 ± 1.98	60.42 ± 1.81
8.04	52.25	43.40 ± 1.30	55.19 ± 1.66
8.63	42.61	59.19 ± 1.78	50.78 ± 1.52
9.24	36.03	42.43 ± 1.27	40.88 ± 1.23
9.88	30.19	33.96 ± 1.02	25.41 ± 0.76
10.53	25.25	27.33 ± 0.82	19.57 ± 0.59
11.21	21.25	27.73 ± 0.83	24.87 ± 0.75
11.91	17.97	24.41 ± 0.73	22.63 ± 0.68

Tablo 6.6 Cr elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

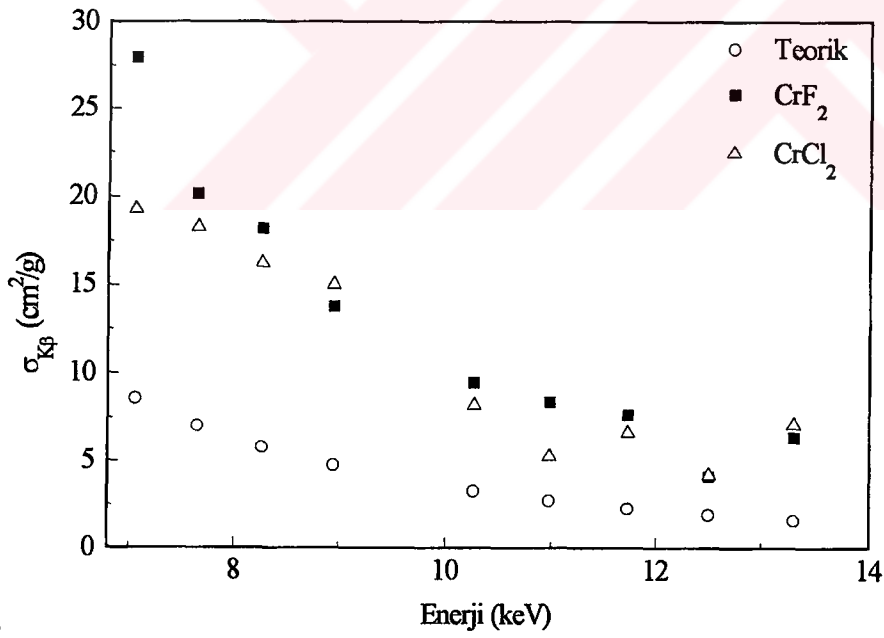
Enerji* (keV)	Cr (Teorik)	CrF <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>
7.06	8.58	27.94 ± 0.84	19.29 ± 0.58
7.65	7.04	20.15 ± 0.60	18.29 ± 0.55
8.27	5.78	18.20 ± 0.55	16.22 ± 0.49
8.91	4.74	13.75 ± 0.41	15.00 ± 0.45
9.57	3.91	23.43 ± 0.70	12.44 ± 0.37
10.26	3.24	9.44 ± 0.28	8.19 ± 0.25
10.98	2.69	8.38 ± 0.25	5.26 ± 0.16
11.73	2.25	7.64 ± 0.23	6.60 ± 0.20
12.50	1.89	4.08 ± 0.12	4.18 ± 0.13
13.30	1.59	6.34 ± 0.19	7.10 ± 0.21

\* Uyarma enerjisi.





Şekil 6.5 Cr elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_K$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.



Şekil 6.6 Cr elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

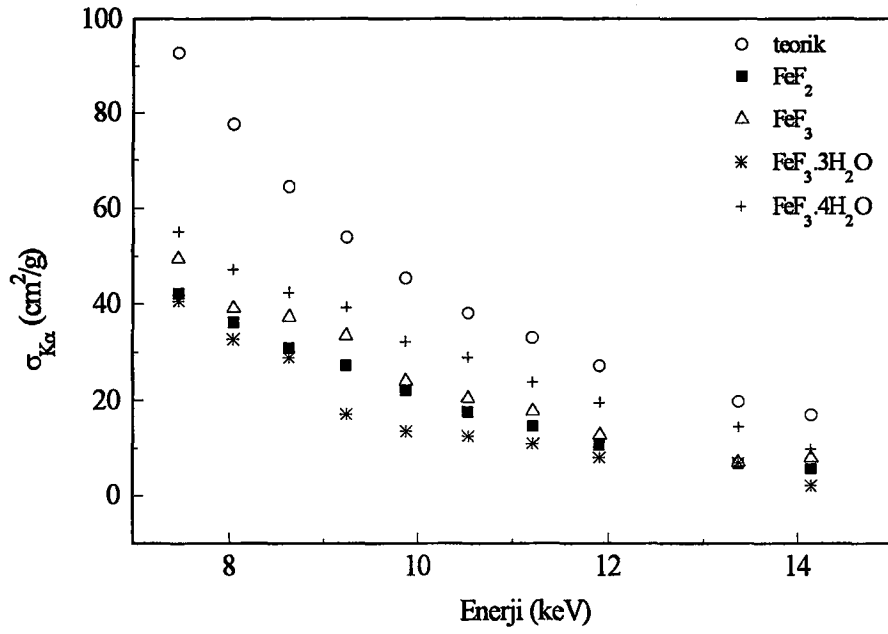
Tablo 6.7 Fe elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Fe (Teorik)	FeF <sub>2</sub>	FeF <sub>3</sub>	FeF <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	FeF <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O
7.47	92.87	42.15 ± 12.64	49.36 ± 1.48	40.54 ± 1.22	55.14 ± 1.65
8.04	77.53	36.17 ± 1.09	39.11 ± 1.17	32.60 ± 0.98	47.12 ± 1.41
8.63	64.49	30.93 ± 0.93	37.27 ± 1.12	28.90 ± 0.87	42.33 ± 1.27
9.24	53.94	27.97 ± 0.19	33.39 ± 1.002	17.11 ± 0.51	39.24 ± 1.18
9.88	45.36	22.17 ± 0.67	24.09 ± 0.72	13.59 ± 0.41	32.15 ± 0.97
10.53	38.07	17.63 ± 0.53	20.42 ± 0.61	12.54 ± 0.38	28.92 ± 0.87
11.21	32.10	14.62 ± 0.44	17.78 ± 0.53	10.95 ± 0.33	23.78 ± 0.71
11.91	27.23	10.63 ± 0.32	13.79 ± 0.41	8.02 ± 0.24	19.53 ± 0.59
13.38	19.82	6.83 ± 0.21	7.00 ± 0.21	6.93 ± 0.21	14.51 ± 0.44
14.14	17.02	5.74 ± 0.17	7.94 ± 0.24	2.05 ± 0.06	9.821 ± 0.30

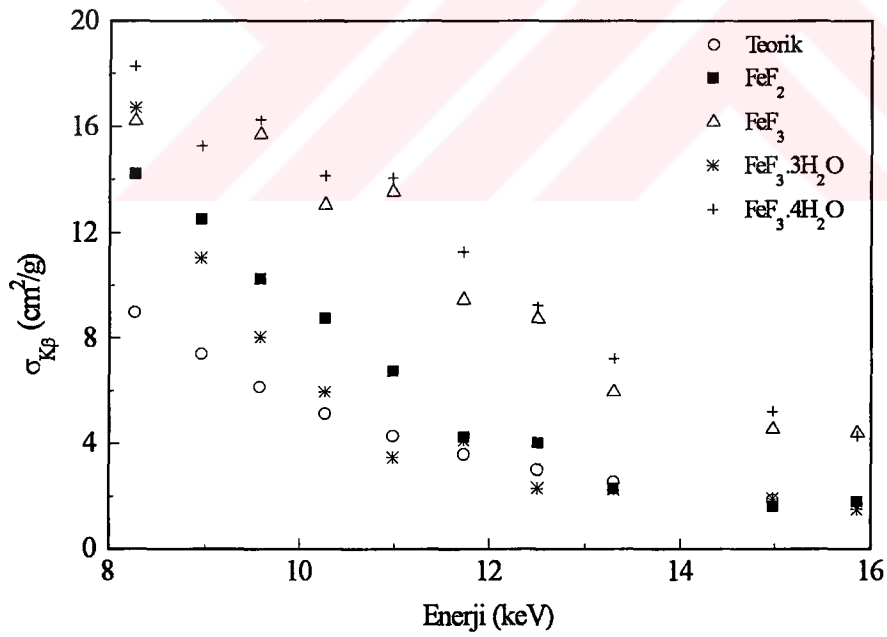
Tablo 6.8 Fe elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Fe (Teorik)	FeF <sub>2</sub>	FeF <sub>3</sub>	FeF <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	FeF <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O
7.47	8.99	14.23 ± 0.43	16.21 ± 0.49	16.70 ± 0.50	18.27 ± 0.55
8.04	7.41	12.52 ± 0.38	21.86 ± 0.66	11.05 ± 0.38	15.27 ± 0.46
8.63	6.15	10.27 ± 0.31	15.71 ± 0.47	8.044 ± 0.24	16.26 ± 0.49
9.24	5.12	8.76 ± 0.26	13.04 ± 0.39	5.94 ± 0.18	14.12 ± 0.42
9.88	4.26	6.73 ± 0.20	13.52 ± 0.41	3.45 ± 0.10	14.05 ± 0.42
10.53	3.57	4.23 ± 0.13	9.46 ± 0.28	4.10 ± 0.12	11.27 ± 0.34
11.21	3.00	4.00 ± 0.12	8.75 ± 0.26	2.29 ± 0.07	9.25 ± 0.28
11.91	2.54	2.27 ± 0.07	5.93 ± 0.18	2.25 ± 0.07	7.22 ± 0.22
13.38	1.84	1.63 ± 0.05	4.53 ± 0.14	1.91 ± 0.06	5.19 ± 0.16
14.14	1.63	1.79 ± 0.05	4.39 ± 0.13	1.49 ± 0.05	4.25 ± 0.13

\* Uyarma enerjisi.



Şekil 6.7 Fe elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$  'nın uyarma enerjisiyle değişimi.



Şekil 6.8 Fe elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$  'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

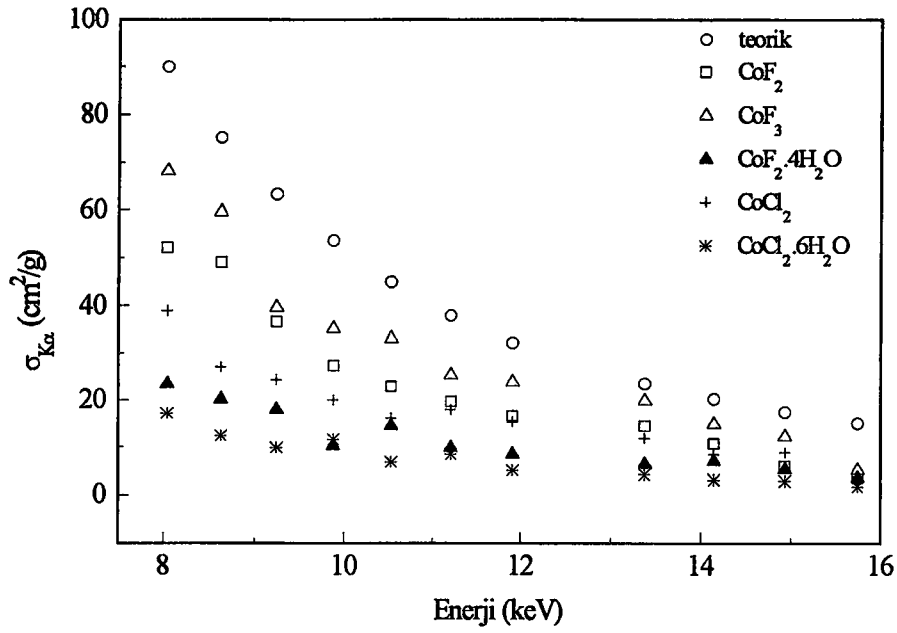
Tablo 6.9 Co elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Co (Teorik)	CoF <sub>2</sub>	CoF <sub>3</sub>	CoF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
8.04	89.92	52.06 ± 1.56	68.22 ± 2.05	23.42 ± 0.70	38.97 ± 1.17	17.18 ± 0.56
8.63	75.21	48.98 ± 1.47	59.52 ± 1.79	20.14 ± 0.60	27.06 ± 0.81	12.36 ± 0.37
9.24	63.25	36.65 ± 1.10	39.59 ± 1.19	17.92 ± 0.54	24.32 ± 0.73	9.75 ± 0.29
9.88	53.46	27.28 ± 0.82	35.25 ± 1.06	10.24 ± 0.31	19.92 ± 0.60	11.54 ± 0.35
10.53	44.93	22.87 ± 0.69	33.15 ± 0.99	14.43 ± 0.43	16.09 ± 0.48	6.84 ± 0.21
11.21	37.93	19.66 ± 0.59	25.26 ± 0.76	9.80 ± 0.29	17.91 ± 0.54	8.47 ± 0.26
11.91	32.21	16.55 ± 0.49	23.86 ± 0.72	8.44 ± 0.25	15.32 ± 0.46	5.09 ± 0.15
13.38	23.50	14.49 ± 0.44	19.78 ± 0.59	6.37 ± 0.19	11.83 ± 0.36	4.22 ± 0.13
14.14	20.21	10.72 ± 0.32	14.88 ± 0.45	7.08 ± 0.21	8.42 ± 0.25	3.14 ± 0.09
14.93	17.41	6.04 ± 0.18	12.19 ± 0.37	5.34 ± 0.16	8.78 ± 0.26	2.89 ± 0.09
15.75	15.00	3.61 ± 0.11	5.24 ± 0.16	3.56 ± 0.11	3.65 ± 0.11	1.78 ± 0.05

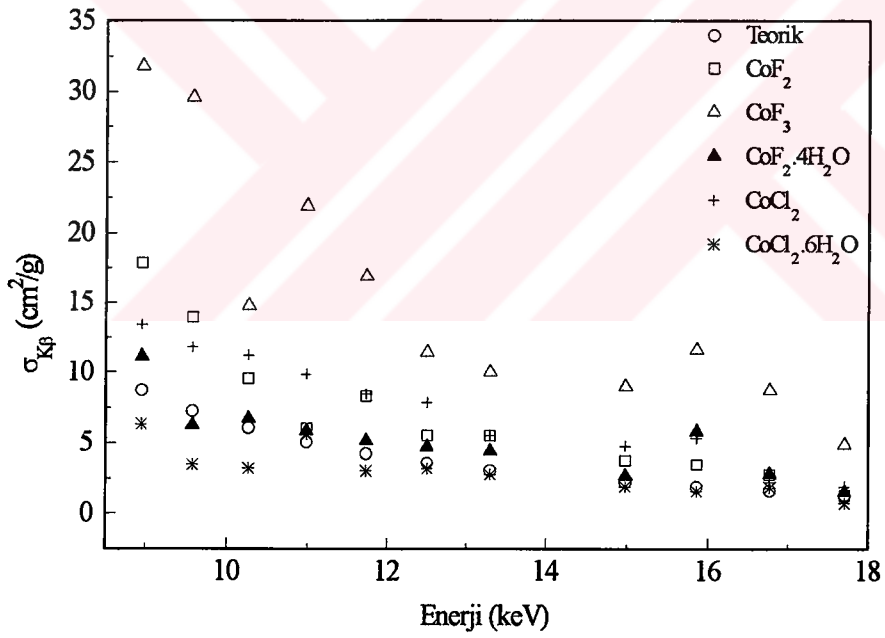
Tablo 6.10 Co elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Co (Teorik)	CoF <sub>2</sub>	CoF <sub>3</sub>	CoF <sub>2</sub> x4H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> x6H <sub>2</sub> O
8.91	8.73	17.86 ± 0.54	31.79 ± 0.94	11.14 ± 0.33	13.40 ± 0.40	6.34 ± 0.19
9.57	7.28	13.94 ± 0.42	29.59 ± 0.89	6.27 ± 0.19	11.79 ± 0.35	3.47 ± 0.10
10.26	6.08	9.57 ± 0.29	14.79 ± 0.44	6.73 ± 0.20	11.22 ± 0.34	3.19 ± 0.10
10.98	5.07	6.03 ± 0.18	21.91 ± 0.66	5.86 ± 0.18	9.86 ± 0.29	5.59 ± 0.17
11.73	4.25	8.32 ± 0.25	16.90 ± 0.51	5.17 ± 0.16	8.46 ± 0.25	3.02 ± 0.09
12.50	3.58	5.53 ± 0.17	11.43 ± 0.34	4.74 ± 0.14	7.86 ± 0.24	3.17 ± 0.09
13.30	3.04	5.53 ± 0.17	10.00 ± 0.30	4.44 ± 0.13	5.55 ± 0.17	2.76 ± 0.08
14.98	2.21	3.76 ± 0.11	9.03 ± 0.27	2.64 ± 0.08	4.77 ± 0.14	1.88 ± 0.06
15.86	1.89	3.47 ± 0.10	11.61 ± 0.35	5.83 ± 0.18	5.35 ± 0.16	1.57 ± 0.05
16.77	1.61	2.76 ± 0.08	8.72 ± 0.23	2.79 ± 0.09	2.22 ± 0.07	1.81 ± 0.06
17.70	1.20	1.30 ± 0.04	4.89 ± 0.15	1.54 ± 0.05	1.90 ± 0.06	0.73 ± 0.02

\*Uyarma enerjisi.



Şekil 6.9 Co elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$ 'nın uyarma enerjisiyle değişimi.



Şekil 6.10 Co elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

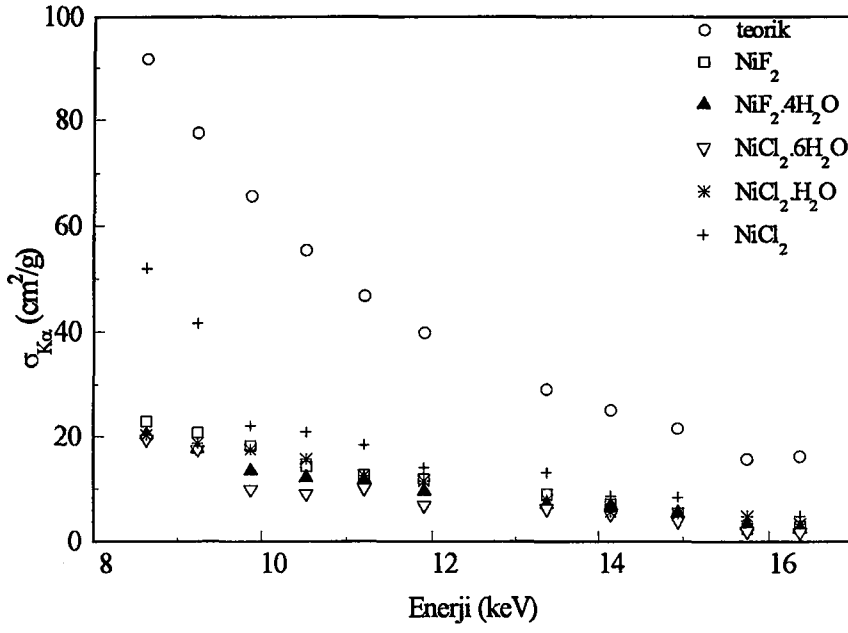
Tablo 6.11 Ni elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\alpha}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Ni(Teorik)	NiF <sub>2</sub>	NiF <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub>
8.63	91.78	22.95 ± 0.69	20.33 ± 0.61	19.42 ± 0.58	21.21 ± 0.64	51.93 ± 1.56
9.24	77.49	20.78 ± 0.62	17.52 ± 0.53	17.41 ± 0.52	18.62 ± 0.56	41.51 ± 1.25
9.88	65.75	18.14 ± 0.54	13.39 ± 0.40	9.89 ± 0.29	17.43 ± 0.52	22.05 ± 0.66
10.53	55.31	14.75 ± 0.43	12.12 ± 0.36	9.02 ± 0.27	15.64 ± 0.47	20.79 ± 0.62
11.21	46.75	12.56 ± 0.38	11.67 ± 0.35	10.07 ± 0.30	12.45 ± 0.37	18.29 ± 0.55
11.91	39.75	11.85 ± 0.36	9.53 ± 0.29	6.79 ± 0.20	11.49 ± 0.35	14.02 ± 0.42
13.38	29.06	9.01 ± 0.27	7.09 ± 0.21	6.16 ± 0.18	7.80 ± 0.23	13.01 ± 0.39
14.14	25.01	7.07 ± 0.21	6.81 ± 0.20	5.14 ± 0.15	5.64 ± 0.17	8.59 ± 0.26
14.93	21.57	5.39 ± 0.16	5.42 ± 0.16	3.81 ± 0.11	5.21 ± 0.16	8.36 ± 0.25
15.75	18.61	2.52 ± 0.08	3.13 ± 0.09	1.96 ± 0.06	4.84 ± 0.15	3.93 ± 0.12
16.58	16.12	2.79 ± 0.08	2.49 ± 0.08	1.68 ± 0.05	3.26 ± 0.10	4.82 ± 0.15

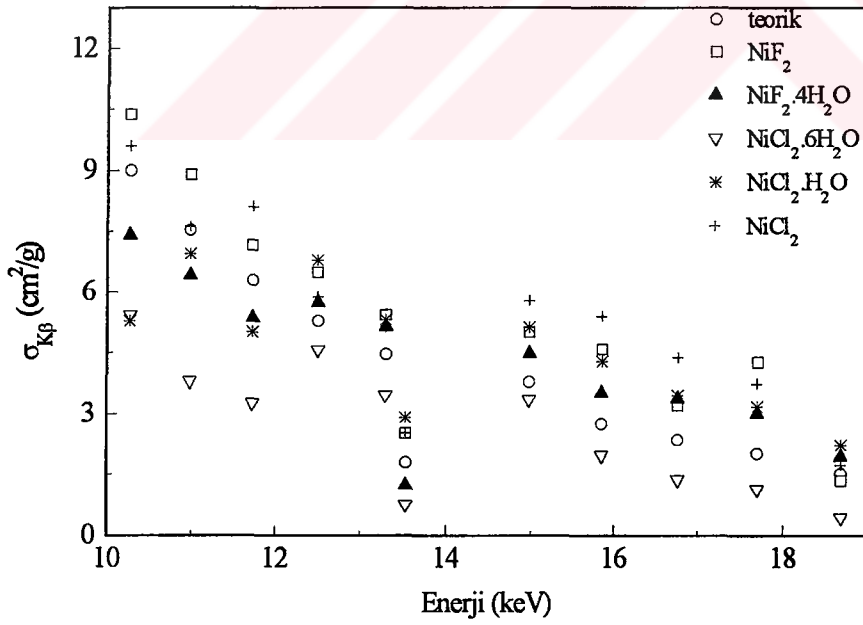
Tablo 6.12 Ni elementinin bileşiklerine ait deneysel  $\sigma_{K\beta}$  (cm<sup>2</sup>/g) değerleri.

Enerji*(keV)	Ni (Teorik)	NiF <sub>2</sub>	NiF <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub>
9.57	8.10	10.38 ± 0.31	7.41 ± 0.22	5.43 ± 0.16	5.27 ± 0.16	9.59 ± 0.29
10.26	7.54	8.89 ± 0.27	6.44 ± 0.19	3.79 ± 0.11	6.95 ± 0.21	7.63 ± 0.23
10.98	6.29	7.17 ± 0.22	5.36 ± 0.16	3.25 ± 0.09	5.01 ± 0.15	8.11 ± 0.24
11.73	5.28	6.49 ± 0.19	5.74 ± 0.17	4.56 ± 0.14	6.80 ± 0.20	5.88 ± 0.18
12.50	4.46	5.43 ± 0.16	5.13 ± 0.15	3.54 ± 0.11	5.31 ± 0.16	5.12 ± 0.15
13.30	3.78	5.00 ± 0.15	4.47 ± 0.13	3.34 ± 0.10	5.11 ± 0.15	5.78 ± 0.17
14.98	2.76	4.57 ± 0.14	3.50 ± 0.11	1.97 ± 0.06	4.28 ± 0.13	5.39 ± 0.16
15.86	2.35	3.12 ± 0.09	3.36 ± 0.10	1.37 ± 0.04	3.45 ± 0.10	4.37 ± 0.15
16.77	2.02	4.27 ± 0.13	3.00 ± 0.09	1.14 ± 0.03	3.18 ± 0.10	3.73 ± 0.11
17.70	1.80	2.52 ± 0.08	1.23 ± 0.04	0.76 ± 0.02	2.90 ± 0.09	2.52 ± 0.08
18.66	1.52	1.35 ± 0.04	1.94 ± 0.06	0.44 ± 0.01	2.22 ± 0.07	1.73 ± 0.05

\* Uyarma enerjisi.



Şekil 6.11 Ni elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$ 'nın uyarma enerjisiyle değişimi



Şekil 6.12 Ni elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

Tablo 6.13 Cu elementinin bileşiklerine ait hesaplanan  $\sigma_{K\alpha}$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) değerleri.

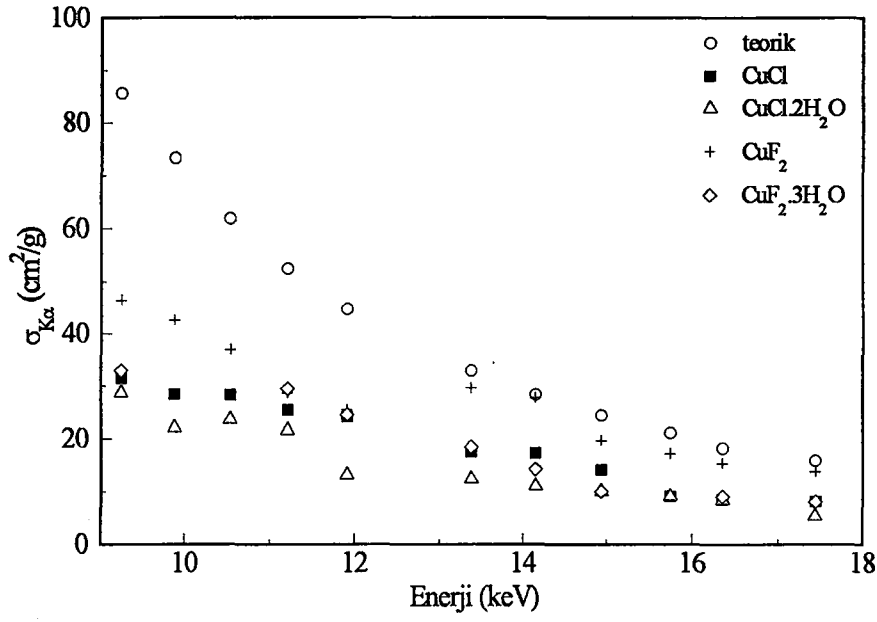
Enerji* (keV)	Cu (Teorik)	CuCl	CoCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CuF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
9.24	85.63	31.47±0.94	28.69±0.86	46.33±1.39	32.88±0.99
9.88	73.41	28.39±0.85	22.12±0.66	42.46±1.27	28.25±0.85
10.53	61.90	28.30±0.85	23.59±0.71	36.82±1.11	27.40±0.82
11.21	52.44	25.49±0.77	21.64±0.65	28.67±0.86	29.44±0.88
12.63	44.68	24.08±0.72	13.13±0.39	25.43±0.76	24.52±0.74
13.38	32.79	17.60±0.53	12.42±0.37	29.55±0.89	18.43±0.55
14.14	28.28	17.37±0.52	11.05±0.33	27.67±0.83	14.23±0.43
14.93	24.43	14.12±0.42	10.03±0.30	19.64±0.59	10.05±0.30
15.75	21.10	9.16±0.28	9.12±0.27	17.22±0.52	9.26±0.27
16.58	18.29	8.58±0.26	8.46±0.25	15.38±0.46	9.07±0.27
17.44	15.90	8.23±0.25	5.37±0.16	13.84±0.42	8.12±0.24

Tablo 6.14 Co elementinin bileşiklerine ait hesaplanan  $\sigma_{K\beta}$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) değerleri.

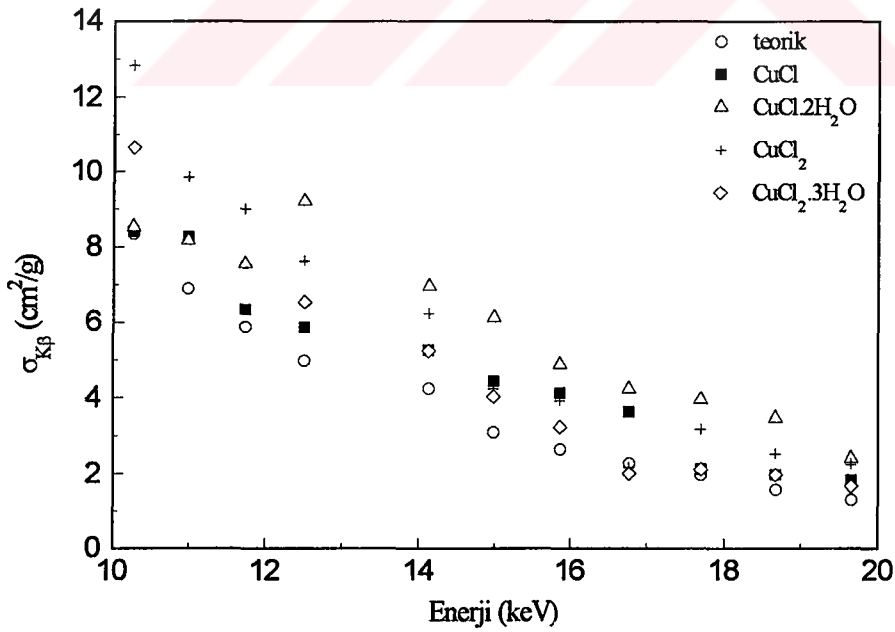
Enerji	Teorik	CuCl	CoCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CuF <sub>2</sub>	CuF <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O
10.26	8.348	8.41±0.25	8.52±0.26	12.83±0.39	10.65±0.32
10.98	6.985	8.27±0.25	8.16±0.25	9.84±0.30	8.86±0.27
11.73	5.877	6.34±0.19	7.55±0.23	8.99±0.27	7.46±0.22
12.50	4.970	5.86±0.18	9.19±0.28	7.62±0.22	6.53±0.19
14.13	4.225	5.25±0.16	6.96±0.21	6.22±0.19	5.22±0.16
14.98	3.091	4.43±0.13	6.12±0.18	4.22±0.13	4.03±0.12
15.86	2.645	4.12±0.12	4.87±0.15	3.93±0.12	3.22±0.09
16.77	2.271	3.63±0.11	4.22±0.13	2.15±0.07	2.00±0.06
17.70	1.958	2.12±0.06	3.94±0.12	3.16±0.09	2.12±0.06
18.66	1.572	1.98±0.06	3.46±0.10	2.52±0.08	1.97±0.06
19.648	1.294	1.84±0.06	2.40±0.07	2.25±0.07	1.66±0.05

\* Uyarma enerjisi.



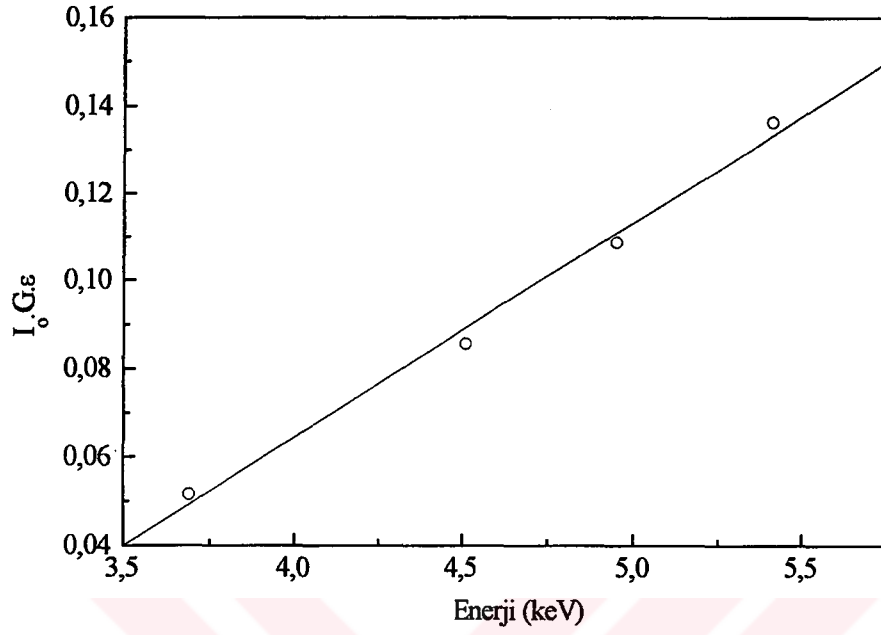


Şekil 6.13 Cu elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\alpha}$ 'nın uyarma enerjisiyle değişimi.

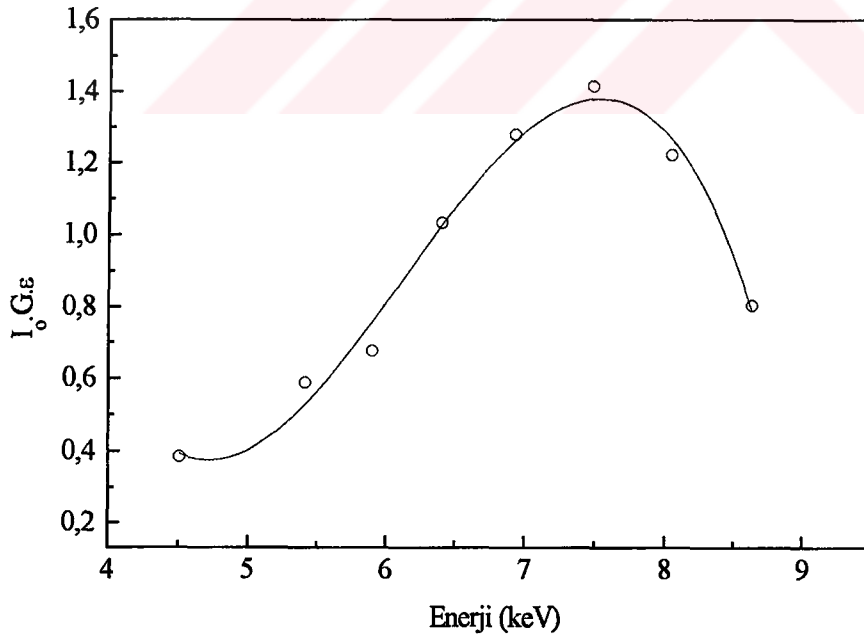


Şekil 6.14 Cu elementinin bileşiklerine ait  $\sigma_{K\beta}$ 'nin uyarma enerjisiyle değişimi.

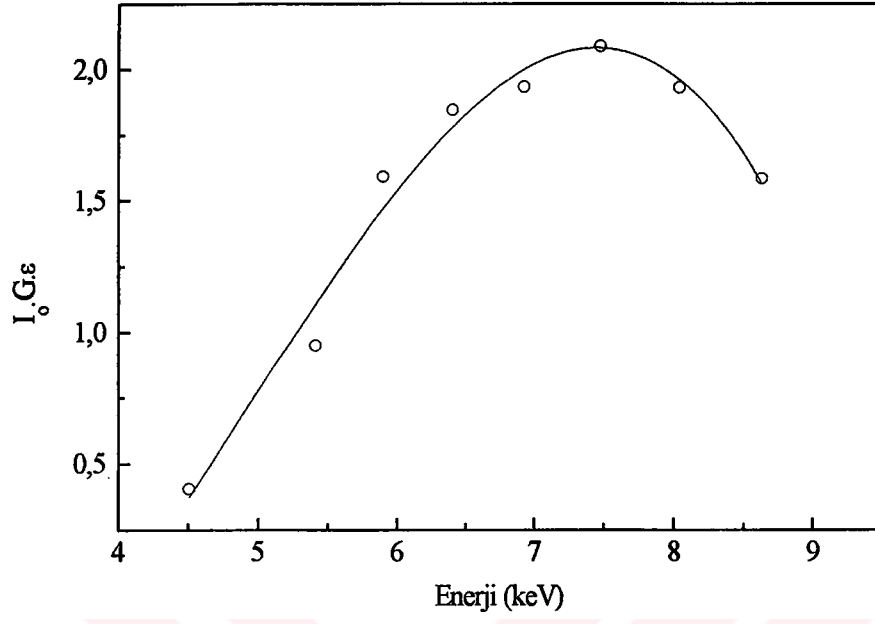
## 6.2 Birkaç Elemente Ait Dedektör Verim Grafikleri



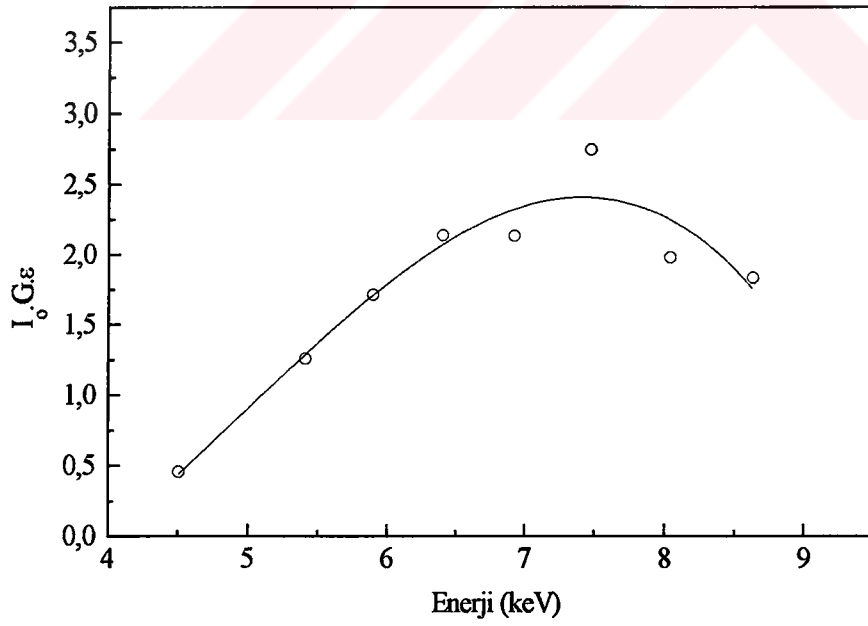
Şekil 6.15 İkincil uyarıcı Fe kullanıldığında elde edilen verim grafiği.



Şekil 6.16 İkincil uyarıcı Br kullanıldığında elde edilen verim grafiği.



Şekil 6.16 İkincil uyarıcı Rb kullanıldığında elde edilen verim grafiği.



Şekil 6.16 İkincil uyarıcı Sr kullanıldığında elde edilen verim grafiği.

## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada atom numarası  $22 \leq Z \leq 29$  olan elementlerin halojenli (F ve Cl içeren) bileşiklerinde  $K$  tabakası flöresans tesir kesitleri ( $\sigma_{K\alpha} \sigma_{K\beta}$ ) üzerine kimyasal etkiler enerjiye bağlı olarak araştırılmıştır.  $K$  tabakası flöresans tesir kesitleri ( $\sigma_{K\alpha} \sigma_{K\beta}$ ), herhangi bir yolla  $K$  tabakasında bir boşluk meydana getirilerek ve buna takiben  $K\alpha$ ,  $K\beta$  x- ışınları yayımlama ihtimaliyetinin bir ölçüsüdür.  $K$  tabakası flöresans tesir kesiti iki temel olaya bağlıdır. Bunlardan birincisi  $K$  tabakasında boşluk meydana getirilmesi; fotonlarla uyarma olduğunda bu olayın ölçüsü “ $K$  tabakası fotoelektrik tesir kesiti'dir”; ikincisi, bu boşluğun  $K\alpha$  veya  $K\beta$  x- ışını yayımlıyarak doldurulma ihtimaliyetinin bir ölçüsü olan flöresans verim ile bu boşluğun bir elektron yayımlayarak doldurma şekli olan Auger olayıdır. Flöresans verim ve Auger olayı birbirlerini tamamlayan etkiler olduğundan sonuçların değerlendirilmesi ve yorumlanmasında birbirinden bahsetmek yeterli olacaktır.  $K$  tabakası fotoelektrik tesir kesiti,  $K$  tabakasındaki elektronların bağlanma enerjisinin fonksiyonu; Auger etkisi ise daha üst tabakalardaki elektronların bağlanma enerjilerinin fonksiyonudur. Bir bileşikteki kimyasal yapıdan, merkez atomun  $K$  tabakasından ziyade daha yukarıdaki tabakaların etkilenmesi beklenildiğinden kimyasal etkide Auger etkisinin daha önemli rol oynadığı söylenebilir. Dolayısıyla  $K$  tabakası flöresans tesir kesitleri ( $\sigma_{K\alpha} \sigma_{K\beta}$ ) üzerine kimyasal etki tartışılırken birinci derecede Auger etkisi ve ikinci derecede  $K$  tabakası fotoelektrik tesir kesiti olmak üzere iki temel bakış açımız olmuştur.  $K$  tabakası flöresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkiyi daha sistematik olarak görebilmek ve değerlendirmek ve yorumların daha sağlıklı yapılabilmesi için veriler iki şekilde grafik edilmiştir. Birincisi, her bileşik için, merkez atomun flöresans tesir kesiti için elde edilen deneysel değerlerin ( $\sigma_{K\alpha} \sigma_{K\beta}$ ) enerjinin fonksiyonu olarak çizildiği grafikler, ikincisi, elde edilen deneysel değerlerin teorik değerlerden sapmalarının ( $\Delta\sigma_{K\alpha} \Delta\sigma_{K\beta}$ ) enerjinin fonksiyonu olarak çizilen grafikler.  $\sigma_{K\alpha}$  ve  $\sigma_{K\beta}$ 'ların enerjinin fonksiyonu olarak çizilen grafikler incelendiğinde, artan enerjiyle flöresans tesir kesitlerinin azalmasını temsil eden eğriler; bu durum uyarma enerjisi soğurma kıyısından uzaklaştıkça tesir kesitinin azaldığı anlama gelir; bu eğrilerin değişik bileşiklerdeki aynı merkez atomu için birbirinden farklı ve bazı

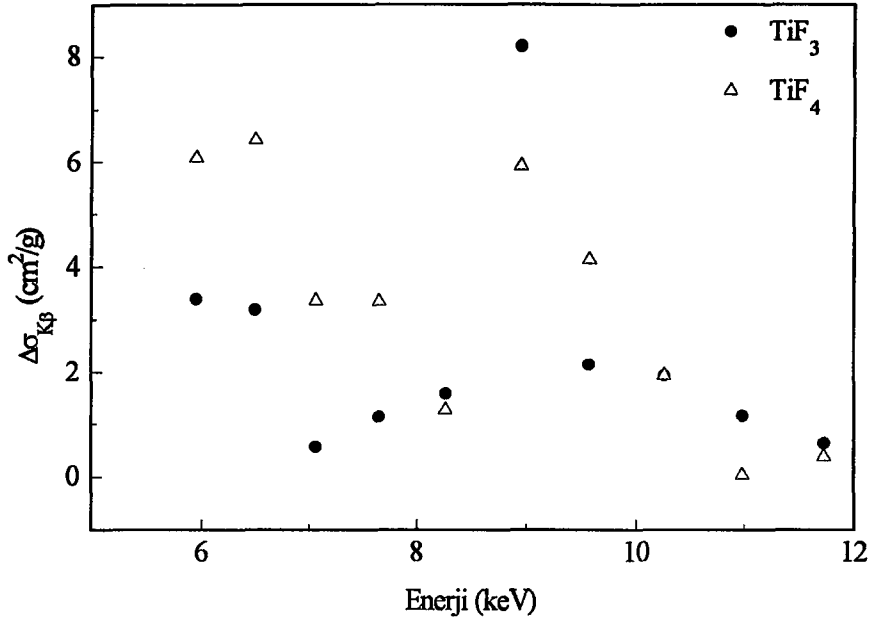
elementlerde de farklı ve birbirine paralel olması, bizi bu çalışmaya yönlendiren beklentimizin doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca  $\Delta\sigma_{K\alpha}$  ve  $\Delta\sigma_{K\beta}$ 'ların enerji ile değişiminin sistematığı çalışmanın orijinal sonuçlara ulaşma açısından verimliliğinin göstergesidir. Her bir elementin bileşikleri için elde edilen veriler ligand sayısı ve oksidasyon sayısı gibi özelliklere göre de açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 7.1-14'de  $\Delta\sigma_{K\alpha}$  ve  $\Delta\sigma_{K\beta}$ 'ların enerji ile değişiminin grafikleri verilmiştir. Deneysel ölçümlerdeki hatalar yaklaşık % 3'dür.  $I_{\infty}G.\varepsilon$  'dan gelen hata yaklaşık %1.5, temel saymadan gelen hata %0.5, sayma istatistiğinden gelen hata yaklaşık %0.5'tir

Ti'un bileşiklerine ait veriler ve ilgili grafikler incelendiğinde özellikle  $\sigma_{K\beta}$  değerlerinde, teorik değerlerden, azalan enerjiyle artan, farklılıklar gözükmektedir. +4 değerlikli  $TiF_4$ 'deki sapmaların +3 değerlikli  $TiF_3$ 'deki sapmalardan daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Artan ligand atomu sayısı ile söz konusu farklarda bir artış mevcuttur. V'un Cl'lu bileşiklerine ait bilgiler değerlendirildiğinde azalan uyarma enerjisiyle artan farklılıkların  $\sigma_{K\alpha}$  ve  $\sigma_{K\beta}$ 'larda F'lu bileşiklerindeki kadar fazla olduğu gözlemlenmiştir. Cr'un bileşiklerinde  $\sigma_{K\beta}$ 'daki farklılıkların  $\sigma_{K\alpha}$ 'lara göre çok daha büyük olduğu göze çarpmaktadır. Fe'in +3 değerlikli bileşiklerindeki farkların +2 değerlikli bileşiğe göre daha fazla gözükmektedir. Co bileşikleri için genel olarak  $\sigma_{K\beta}$  değerlerinin teorik değerlerden büyük  $\sigma_{K\alpha}$  değişimlerinin teorik değerlerden küçük olduğu gözlemlenmektedir. Ni bileşiklerinde özellikle  $\sigma_{K\alpha}$ 'da azalan uyarma enerjisi ile düzgün olarak artan teorik değerlerle farklılık dikkat çekmektedir. Cu'nun bileşiklerine ait veriler ve ilgili grafikler incelendiğinde bileşikler için elde edilen  $\sigma_{K\alpha}$  ve  $\sigma_{K\beta}$  değerlerinde teorik değerlerden azalan uyarma enerjisi ile artan bir farklılık göze çarpmaktadır. Bu durum incelenen atomun K soğurma kıyısına yakın uyarma enerjilerinde kimyasal etkinin daha fazla olduğu şeklinde yorumlanabilir. Cl ihtiva eden bileşikler dikkate alındığında değerlik durumu +2 olan  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 'daki sapmanın, değerlik durumu +1 olan  $CuCl$ 'deki sapmadan daha fazla olduğu görülmektedir. F'lu bileşikler dikkate alındığında yapıda  $H_2O$ 'nun bulunmasının etkili olmadığı sonucunu ortaya çıkmaktadır. Bu durum  $H_2O$ 'ların molekülde ikinci dereceden bağlı ligandlar olmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca,  $\sigma_{K\beta}$ 'lar üzerine kimyasal etkilerin  $\sigma_{K\alpha}$ 'lar üzerine kimyasal etkilerden daha fazla olduğu gözükmektedir.  $\sigma_{K\beta}$ 'lar M ve daha

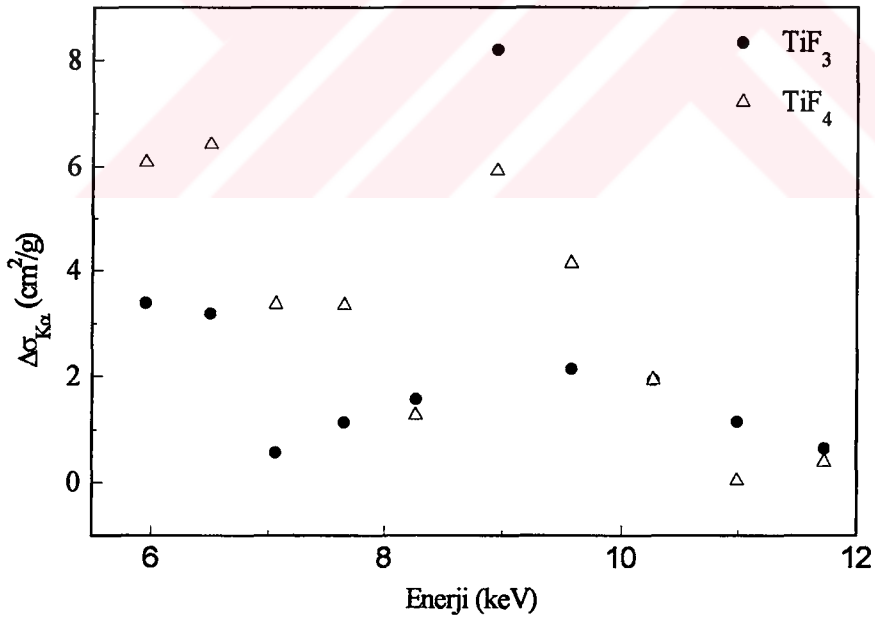
yukarısı tabakalardan geçişlerle bağlantılı olduğundan ve bu tabakaların orbitalleri molekül orbitali oluşumunda rol oynadığından  $\sigma_{K\beta}$ 'ların kimyasal yapıdan daha fazla etkilenmeleri beklenen bir sonuçtur.

Literatürdeki sonuçlara ve mevcut verilere bakıldığında 3d elementleri bölgesindeki bileşiklerde ve özellikle de halojenli bileşiklerde *K* tabakası flöresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkiler esas olarak bu elementlerdeki atomların bağlanma enerjilerinin kimyasal yapıya hassas olmasına ve özellikle *L*, *M*, *N*, ... tabakalarında Auger olayına sebep olacak elektronların bağlanma enerjilerindeki değişime bağlanabilir. Çalışmamızdaki verilerden azalan uyarma enerjisi ile, başka bir ifadeyle uyarma enerjisinin soğurma kıyasına doğru yaklaşması durumunda, teorik değerlerden farklılıkların artması bu düşüncüyü doğrulamaktadır. 3d elementleri kısmen doldurulmuş valans orbitalleri ve çiftlenmemiş d elektronlarından dolayı kimyasal yapıya daha hassastır. Ayrıca bu elementler dış elektron kabuklarının birbirine çok yakın yer almasından dolayı çok değerlilik özelliğine sahiptirler. Buna ilave olarak bu elementler bağ yapmada çok aktif olan halojenlerle (F ve Cl ile) bileşikler oluşturdukları zaman oluşacak yapı bağ uzunluklarında, molekül orbitallerin şekline ve molekül orbitallerdeki elektronların bağlanma enerjilerinde daha etkili olmaktadır. Bağlanma enerjilerindeki değişim Auger elektronu yayınlama ihtimaliyetini, dolayısıyla flöresans tesir kesitini etkileyecektir. Verilere bakıldığında, değerlik durumlarındaki artmanın ve ligand atom sayısındaki artmanın kimyasal etkide artışa sebep olduğu gözlemlenmektedir.

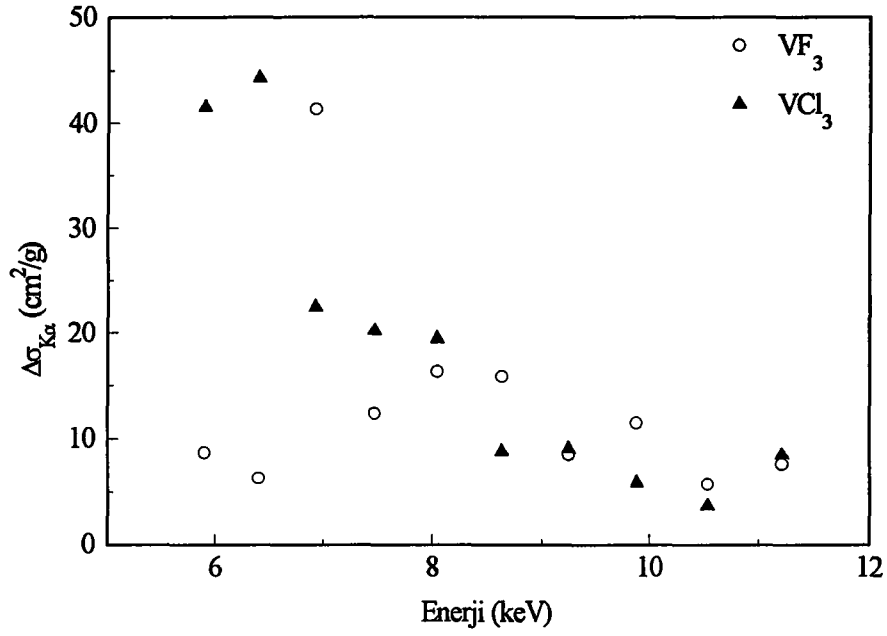
Bu durum kristal alan teorisine göre ligand atomlarının merkez atom üzerindeki elektriksel alan etkisi olarak yorumlanabilir. Ayrıca 3d elementlerinde, 3p→1s geçişi esnasında ilave bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu ilave potansiyelin perdelenmesi beklenir. Perdeleme etkisi 3d elementlerinin sayısına ve moleküler orbitallerin şekline kuvvetlice bağlıdır. Böylece kimyasal yapıdaki farklılığın ilave potansiyelde bir değişime sebep olacağı söylenebilir. Bunun az da olsa *K* tabakası enerji seviyesini ve dolayısıyla uyarılma tesir kesitini etkileyeceği beklenmektedir.



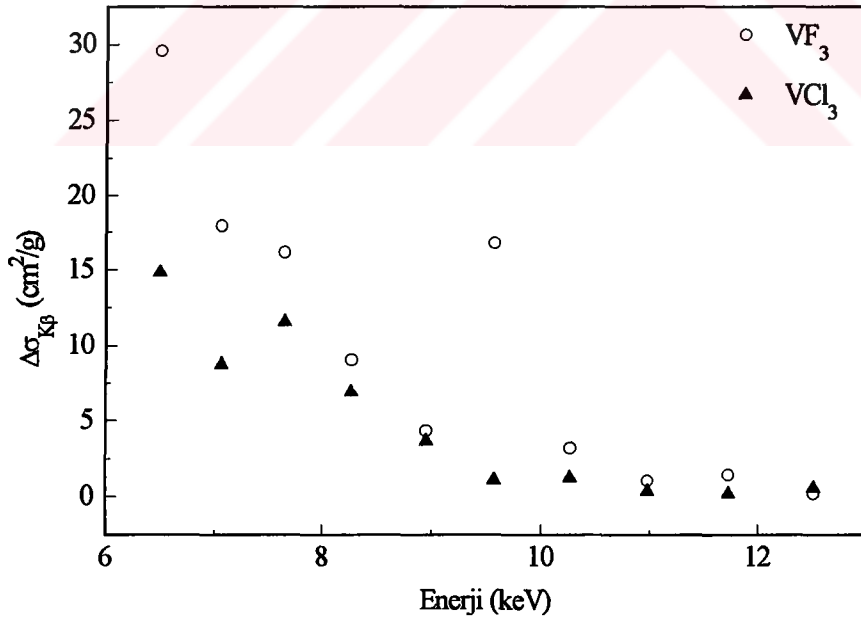
Şekil 7.1 Ti elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



Şekil 7.2 Ti elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.

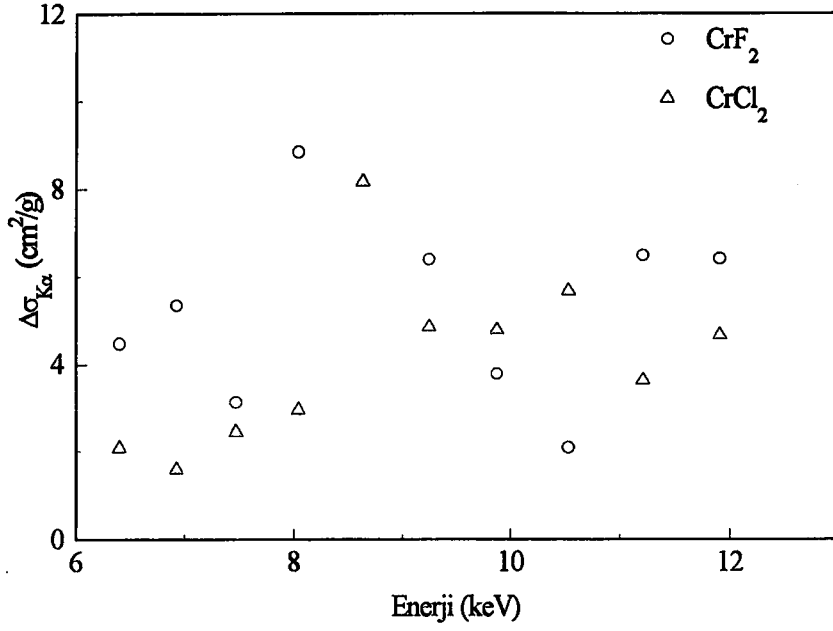


Şekil 7.3 V elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.

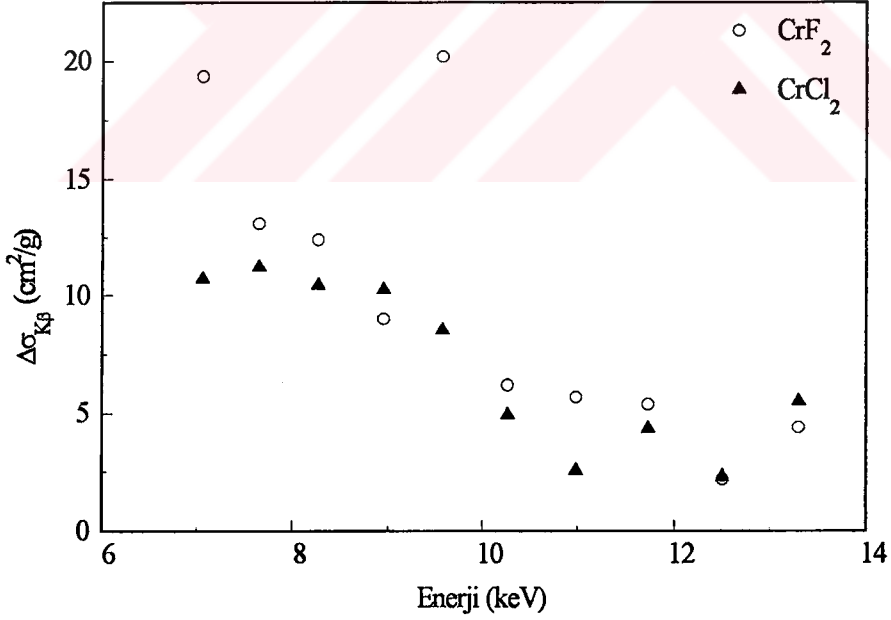


Şekil 7.4 V elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.

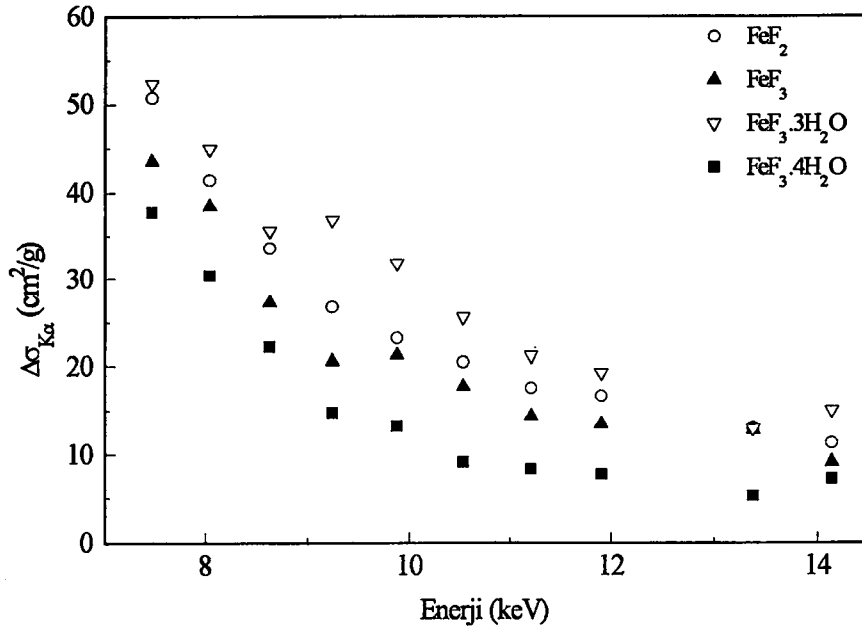




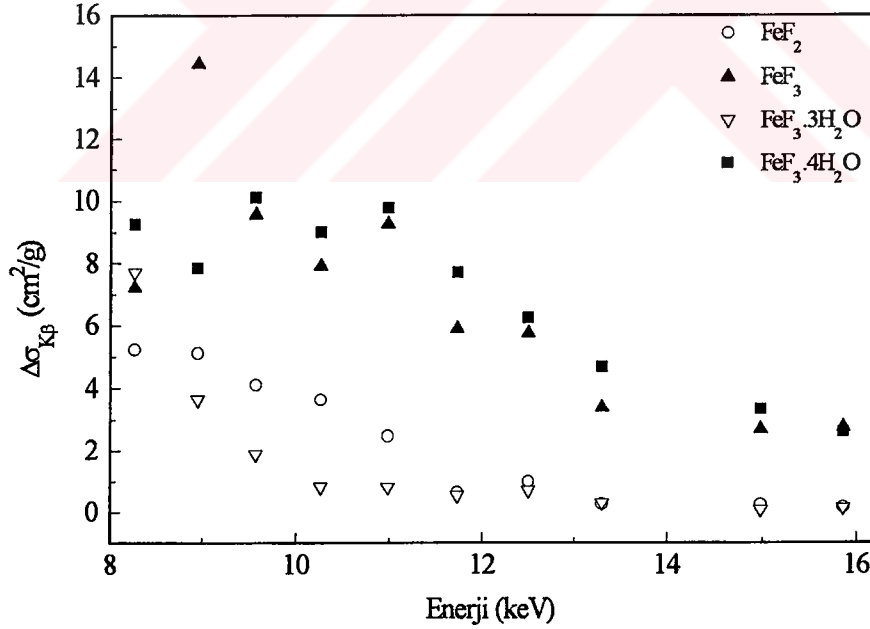
Şekil 7.5 Cr elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



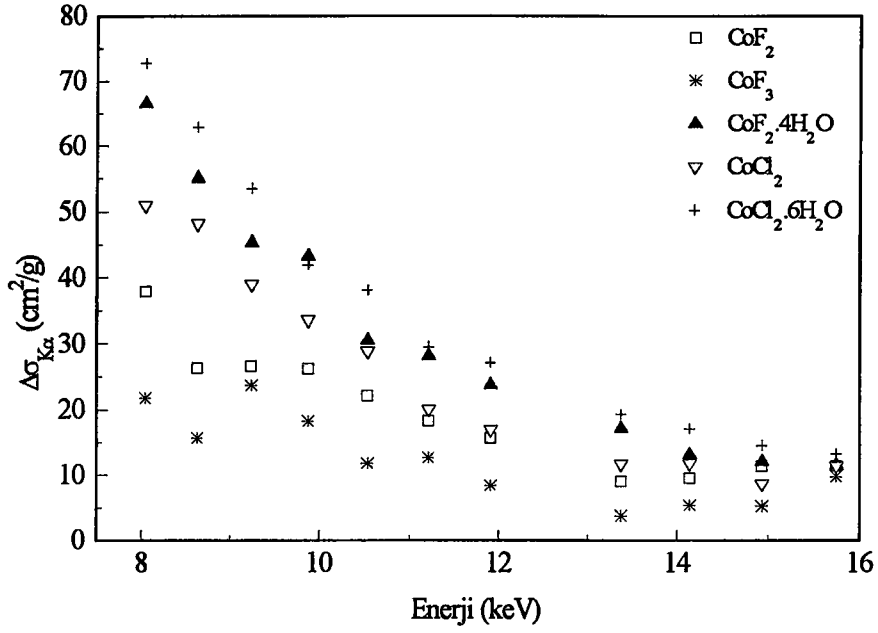
Şekil 7.6 Cr elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



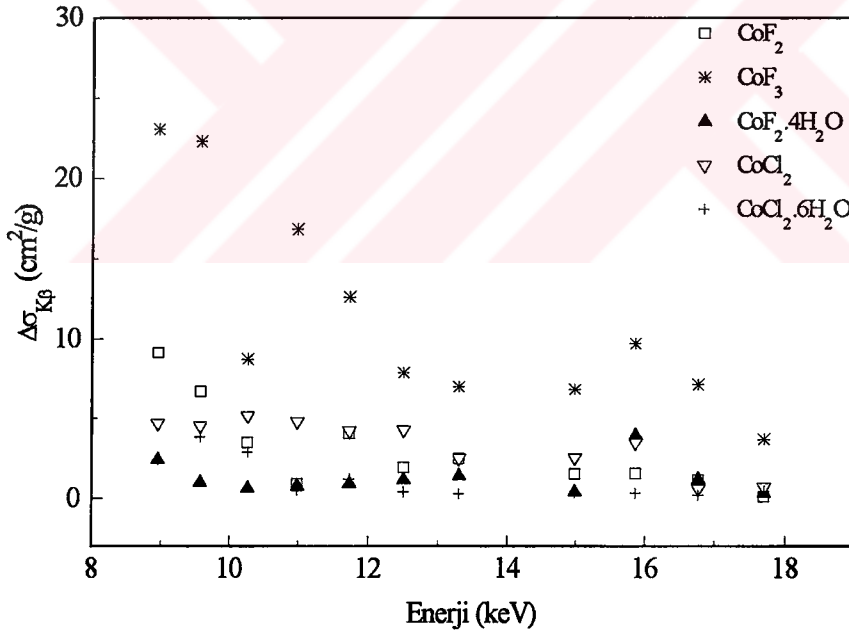
Şekil 7.7 Fe elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



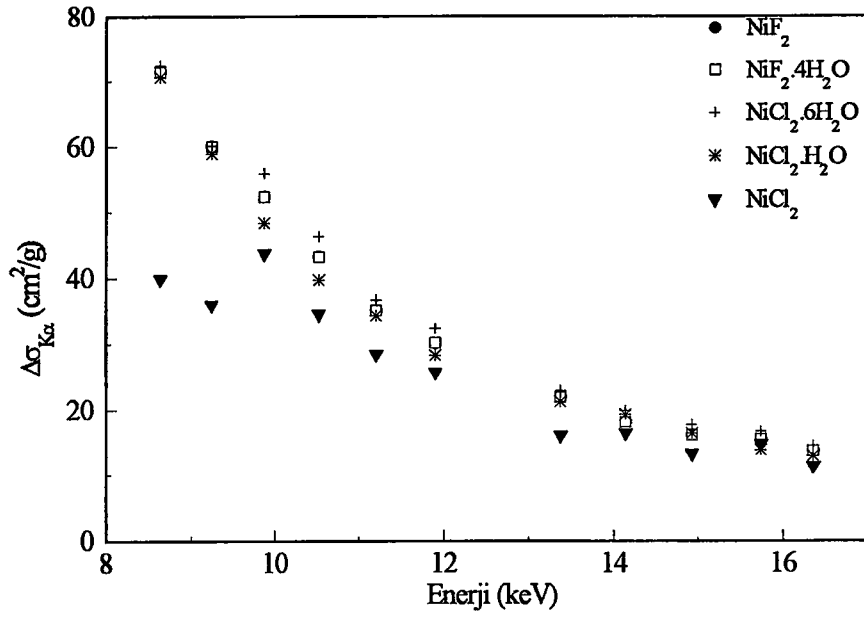
Şekil 7.8 Fe elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



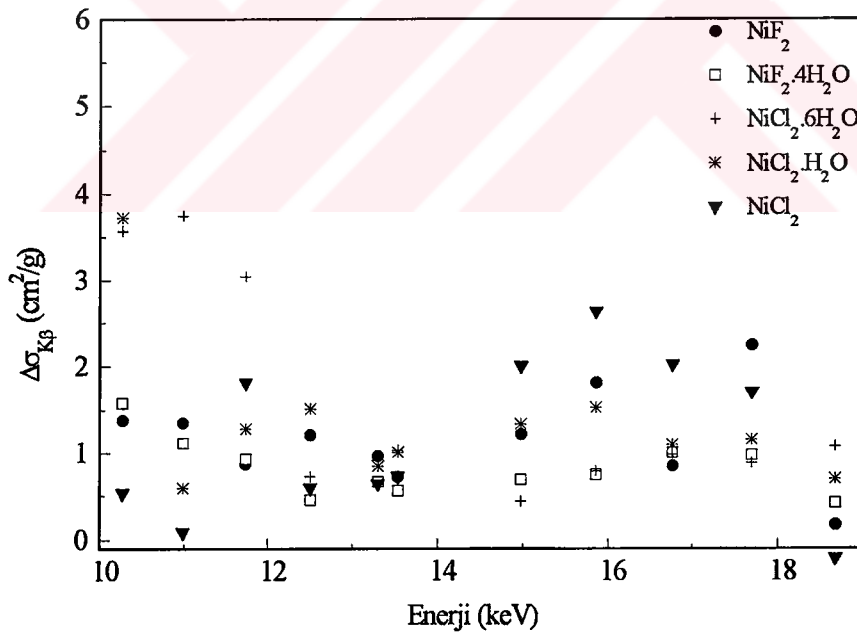
Şekil 7.9 Co elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



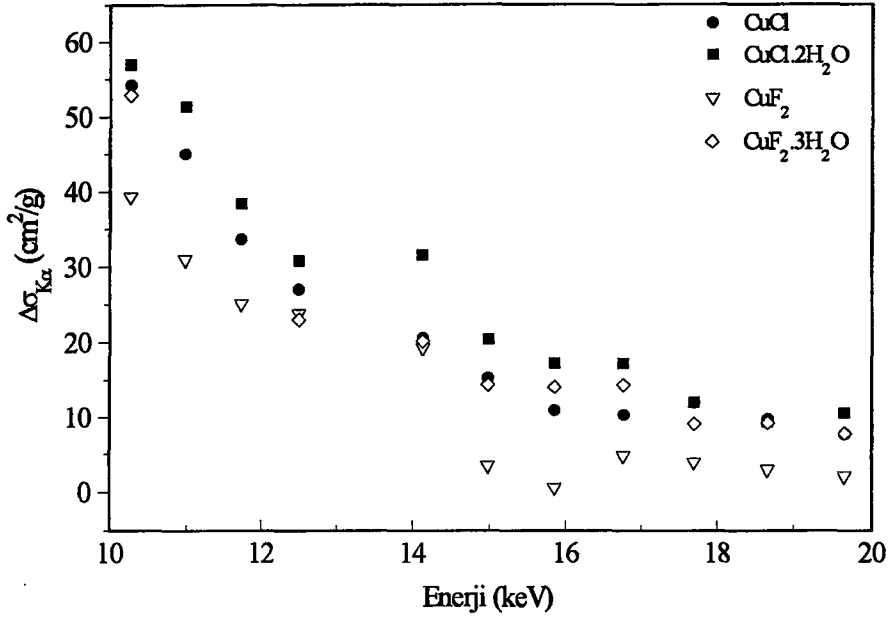
Şekil 7.10 Co elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



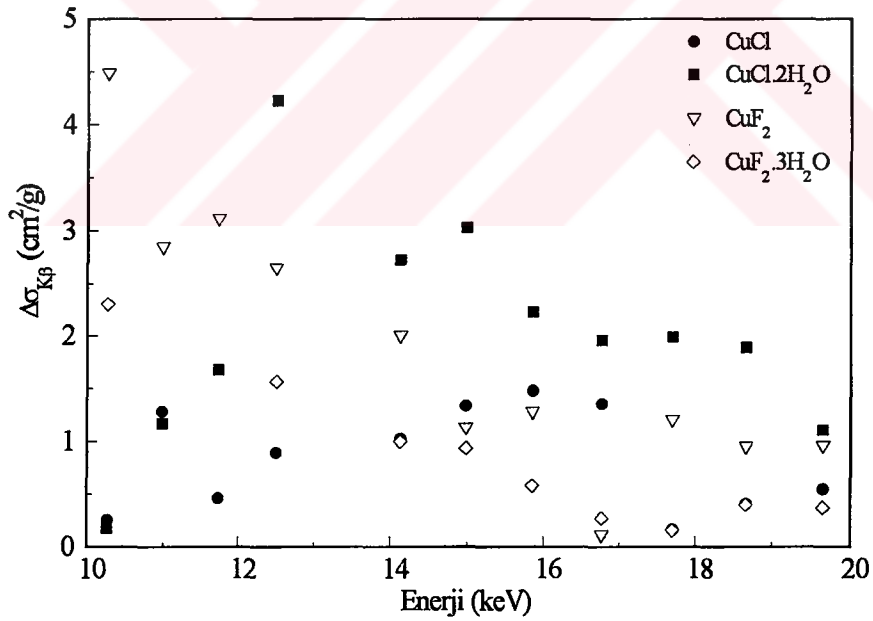
Şekil 7.11 Ni elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



Şekil 7.12 Ni elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



Şekil 7.13 Cu elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.



Şekil 7.14 Cu elementinin bileşikleri için enerjiye bağlı olarak bulunan tesir kesiti değerlerinin teorik değerlerden sapması.

## KAYNAKLAR

1. Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. and Arndt, E., 1982, J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys., 15, 4517-4522.
2. Dyson, N.A., 1990, X Ray in Atomic and Nuclear Physics, New York, Portchester Melbourne, Sydney, p.400.
3. Mazalow, L.N. and Treiger, B.A., 1983, J. Struct. Chem., 24(2), 276-305.
4. Jakson, D.F., 1982, Nuclear Instruments and Methods, 193, 387-389.
5. Misel, G., Leonhardt, G. and Szargen, R., Röntgen Spektren und Chemische Bindug, 1977, Greest and Parting, Leipzig.
6. Söğüt, Ö., 1995, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum.
7. Chang, C.N., Chen, C.T., Yen, C.C., Wu, Y.H., Su, C.W. and Chiou, S.K., 1994, J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys., 27, 5251-5256.
8. Iwatsuki, M. and Fukasawa, T., 1987, X-Ray Spectrometry, 16, 73-79.
9. Arndt, E., Brunner, G. and Hartmann, E., 1982, J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys., 15, L887-L889.
10. Kawai, J., 1993, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 75, 3-8.
11. Iihara, J., Omorr, T., Yoshihara, K. and Ishii, K., 1993, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B75, 32-34.
12. Folkmann, F., 1996, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B109/110, 39-41.
13. Taniguchi, K., Mukoyama, T. and Adachi, H., 1987, Journal de Pysique Colloque, C9, Suplement, 12, 48, 757-760.
14. Hallmeier, K.H., Szargan, R., Fritsche, K. and Meisel, A., 1987, Physica Scripta, 35, 827-830.

15. Rebohle, L., Lehnert, U. and Zshornack, D., 1996, X-Ray Spectrometry, 25, 295-300.
16. Tamaki, Y., Omorr, T. and Shiokawa, T., 1975, Radiochem. Radioanal. Letters, 20(4-5), 255-262.
17. Tamaki, Y., Omori, T., Shiokawa, T., 1979, Radiochem. Radioanal. Letters, 37, (1-2), 39-44.
18. Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Hirohiko, A., 1986, Phys. Rev., B34, 6, 3710-3715.
19. Küçükönder, A., Şahin, Y. and Büyükkasap, E., 1993, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 170, 1, 125-132.
20. Küçükönder, A., Şahin, Y. and Büyükkasap, E., 1993, IL Nuovo Cimento, 15D, 10, 1295-1300.
21. Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. and Kopya, A., 1993, J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys., 26, 101-105.
22. Raghavaiah, C.V., Venkateswara, R.N., Murty, G.S.K., Chandrasekhar Rao, M.V.S., Bhuloka Reddy, S. and Sastry, D.L., 1992, X-Ray Spectrometry, 21, 239-243.
23. Yoshihara, K., Hibino, A., Yamoto, I., Kaji, H., 1981, Radiochem. Radioanal. Letters, 48(5), 303-310.
24. Rao, N.V., Bhuloka Reddy, S., Raghavaiah, C.V., Venkataratnam, S. and Sastry, D.L., 1986, Portugal Phys., 17(3-4), 143-148.
25. Quarles, C.A. and Estep, L., 1986, Phys. Rev., A34, 3, 2488-2491.
26. Kiss, K., Palinkas, J. and Schlenk, B., 1980, Radiochem. Radioanal. Letters, 45(3), 213-220.
27. Polasik, M., 1998, Phys. Rev., A58, 3, 1840-1845.
28. Yamoto, I., Kaji, H. And Yoshihara, K., 1986, J. Chem. Phys., 84(1), 522-526.

29. Sarode, P.R., 1983, X-Ray Spectrometry, 22, 138-144.
30. Kataria, S.K., Govil, R., Saxena, A. and Bajpei, H.N., 1986, X-Ray Spectrometry, 15, 49-53.
31. Anagnostopoulos, D.F., Sharon, R., Gotta, D. and Deutsch, M., 1999, Phys. Rev., A60, 3, 2018-2033.
32. Shigemi, A., Tochio, T., Ishizuka, T., Shigeoka, N., Ito, K., Vlaicu, A.M., Ito, Yoshiaki, Mukoyama, T. and Gohshi, Y., 1999, X-Ray Spectrometry, 28, 478-483.
33. Oku, M., Wagatsuma, K. and Konishi, T., 1999, X-Ray Spectrometry, 28, 464-469.
34. Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H. and Gohshi, Y., 1999, X-Ray Spectrometry, 28, 470-477.
35. Muramatsu, Y., Takenaka, H., Oyama, T., Hayashi, T., Grush, M.M. and Perera, R.C.C., 1999, X-Ray Spectrometry, 28, 503-508.
36. Kaneyoshi, T., Kohzuki, H., Muramatsu, Y., Kowada, Y., Kawai, J. and Motoyama, M., 1999, X-Ray Spectrometry, 28, 497-502.
37. Deutsch, M., Hölzer, G., Hartwig, J., Wolf, J., Fritsch, M. and Förster, E., 1995, Phys. Rev., A51, 1, 283-296.
38. Taguchi, M., Uozumi, T. and Kotani, A., 1997, Journal of the Physical Society of Japan, 66, 1, 247-256.
39. Mukoyama, T. and Sarkadi, L., 1982, Nuclear Instruments and Methods, 197, 585- 590.
40. De Groot, F.M.F., Fontaine, A., Kao, C.C. and Krisch, M., 1994, J. Phys: Condens Matter, 6, 6875-6884.
41. Sugiura, C., Vorikawa, H. and Muramatsu, S., 1996, Journal of the Physical Society of Japan, 65, 9, 2940-2945.
42. Sugiura, C., 1995, Journal of the Physical Society of Japan, 64, 3, 848-857.



43. Sugiura, C., 1995, *Journal of the Physical Society of Japan*, 64, 10, 3840-3852.
44. Sugiura, C., Konishi, W., Shoji, J. and Kojima, S., 1990, *Journal of the Physical Society of Japan*, 59, 11, 4049-4053.
45. Sugiura, C., 1992, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2816-2821.
46. Sugiura, C., 1991, *Journal of the Physical Society of Japan*, 60, 4, 1406-1414.
47. Sugiura, C., 1995, *Journal of the Physical Society of Japan*, 64, 7, 2510-2523.
48. Sugiura, C., Kitamura, M., Muramatsu, S., Shoji, S. and Kojima, S., 1989, *Japanese Journal of Applied Phys.*, 28, 8, 1525-1526.
49. Sugiura, C., 1993, *Journal of the Physical Society of Japan*, 32, 8, 3509-3514.
50. Pierloot, K., Tsokos, E. and Roos, B.O., 1993, *Chemical Phys. Letters*, 214, 6, 583-590.
51. Kawai, J., 1994, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B87, 88-91.
52. Nigam, A.N., 1994, *Phys. Stat. Sol.*, 184, K29-K32.
53. Sanchez, H.J., Burattini, E. and Rubio, M., 1993, *Phys. Rev.*, A47, 3, 4078-4081.
54. Zaanen, J., Sawatzky, G.A. and Allen, J.W., 1985, *Phys. Rev. Letters*, 55, 4, 418-421.
55. Kawai, J., 1991, *Advances in X-Ray Analysis*, 34, 91-103.
56. Scimeca, T., Fukushima, S., Miyamura, K. and Gohshi, Y., 1991, *Advances in X-Ray Analysis*, 34, 123-130.
57. Gonzalez, A.M., Ortiz, M. and Campos, J., 1994, *Canadian J. Phys.*, 72, 57-60.
58. Wu, H., Desia, S.R. and Wang, L.S., 1996, *Phys. Rev. Letters*, 76, 2, 212-215.

59. Kanter, E.P., Dunford, R.W., Krassig, B. and Southworth, S.H., 1999, *Phys. Rev. Letters*, 83, 3, 508-511.
60. Kawai, J., Satoko, C., Fujisawa, K. and Gohshi, Y., 1986, *Phys. Rev. Letters*, 57, 8, 988-991.
61. Kawai, J. and Nihei, Y., 1989, *Phys. Rev.*, A39, 7, 3686-3689.
62. Zannen, J., Westra, C. and Sawatzky, G.A., 1986, *Phys. Rev.*, B33, 12, 8060-8073.
63. Nemethy, A., Köver, L., Cserny, I., Varga, D. and Barna, P.B., 1996, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 82, 31-40.
64. Butorin, S.M., Mancini, D.C., Guo, J.H., Wassdahl, N. and Nordgren, J., 1995, *Journal of Alloys and Compounds*, 225, 230-233.
65. Yamamoto, T., Mochizuki, M. Suzuki, T. and Uda, M., 1996, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B109/110, 23-27.
66. Kawai, J., Takami, M. and Satoko, C., 1990, *Phys. Rev. Letters*, 65, 17, 2193-2196.
67. Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M. and Şimşek, Ö., 1995, *Applied Spectroscopy Review*, 30, 3, 175-181.
68. Bhuinya, C.R. and Padhi, H.C., 1993, *Phys. Rev.*, A47, 6, 4885-4890.
69. Bhuinya, C.R. and Padhi, H.C., 1993, Institute of Physics (India), Report No.91-52.
70. Bhuinya, C.R. and Padhi, H.C., 1993, Institute of Physics (India), Report No. 91-41.
71. Büyükkasap, E., 1998, *Spectrochimica Acta*, B53, 499-503.
72. Büyükkasap, E., 1998, *Spectrochimica Acta*, B93, 701-705.
73. Jablonska, K.L., Leiro, J.A. and Nikolaew, L.I., 1988, *X-Ray Spectrometry*, 17, 223-227.

74. Shulakow, A.S., Szasz, A., Müller, H. and Kirchmayr, H., 1992, *Phys. Stat. Sol.*, 133, 555-564.
75. Ladisich, W. and Wobrauschek, P., 1993, *X-Ray Spectrometry*, 22, 151-155.
76. Ablordeppey, V.K., 1971, *Phys. Rev.*, A3, 5, 1680-1688.
77. Tjong, S.C. and Chung, C.K., 1993, *X-Ray Spectrometry*, 22, 172-177.
78. Planes, A., Manosa, L., Jara, D.R. and Ortin, J., 1992, *Phys. Rev.*, B 45, 14, 7633-7639.
79. Lorlic, M. J. and Valkovic, V., 1985, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 91(1), 205-213.
80. Kerr, A., Watson, L.M. and Szasz, A., 1995, *J. Phys.: Condens Matter*, 7, 5405-5416.
81. Griffiths, J.M. and Webster, H.W.M., 1986, *X-Ray Spectrometry*, 15, 61-72.
82. Mohler, R.E. and Cothorn, C.R., 1973, *Nuclear Instruments and Methods*, 113, 599-600.
83. Polasik, M., Raj, S., Dhal, B.B., Padhi, H.C., Saha, A.K., Kurup, M.B., Prasad, K.G. and Tandon, P.N., 1999, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32, 3711-3725.
84. Scimeca, T. and Gohshi, Y., 1991, *Solid State Communication*, 80, 11, 951-952.
85. Rao, N.V., Reddy, S.B., Satyanarayana, G. and Sastry, D.L., 1986, *Physica*, 138C, 215-218.
86. Slivinsky, V.W. and Ebert, P.J., 1972, *Phys. Rev.*, A5, 1581-1586.
87. Slivinsky, V.W. and Ebert, P.J., 1969, *Physics Letters*, 29A, 8, 463-464.
88. Erdoğan, H., 1976, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Temel Bilimler Yüksek Okulu, (Yayınlanmamış), Erzurum.*
89. Erdoğan, H. ve Büyükkasap, E., 1991, *Tr. J. of Physics*, 15, 462-468.

90. Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C. and Napoli, G., 1985, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 18, 2843-2849.
91. Dhal, B.B. and Padhi, H.C., 1994, *Phys. Rev.*, A50, 2, 1096-1100.
92. Hansen, J.S., Freund, H.U. and Fink, R.W., 1970, *Nuclear Physics*, A142, 604-608.
93. Marques, M.I., Martins, M.C. and Ferreira, J.G., 1980, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 13, 41-45.
94. Coelho, L.F.S., Gaspar, M.B., and Eichler, J., 1989, *Phys. Rev.*, A40, 7, 4093-4096.
95. Büyükkasap, E., 1997, *Applied Spectroscopy Review*, 32(1 ve 2), 151-158.
96. Li, T.K. and Watson, L., 1974, *Phys. Rev.*, A9, 4, 1574-1581.
97. Mistry, V.D. and Quarles, C.A., 1971, *Nuclear Physics*, A164, 219-224.
98. Kamal, Z., Mckee, J.S.C., Ramsay, W.D., Al-Ghazi, M.S.A.L., Birchall, J., Durocher, J.J.G. and Videla, N., 1980, *Phys. Letters*, 75A, 6, 475-477.
99. Mukoyama, T., Sarkadi, L., Berenyi, D. and Koltay, E., 1978, *Phys. Letters*, 67A, 3, 180-182.
100. Maxwell, J.A. and Campbell, J.L., 1984, *Phys. Rev.*, A29, 3, 1174-1178.
101. Hill, K.W., Doyle, B.L., Shafroth, S.M., Madison, D.H. and Deslattes, R.D., 1976, *Phys. Rev.*, A13, 4, 1334-1343.
102. Khan, Md.R. and Karimi, M., 1980, *X-Ray Spectrometry*, 9, 1, 32-35.
103. Richard, P., Hodge, W. and Moore, C.F., 1972, *Phys. Rev. Letters*, 29, 7, 393-395.
104. Martins, M.C., Marques, Parente, F. and Ferreira, J.G., 1989, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22, 3167-3174.
105. Paic, G. and Pecar, V., 1976, *Phys. Rev.*, A14, 6, 2190-2192.
106. Bhattacharya, J., Datta, J. and Talukdar, B., 1985, *Phys. Rev.*, A32, 2, 941-946.

107. Taylor, G.R. and Payne, W.B., 1960, *Phys. Rev.*, A118, 6, 1549-1551.
108. Collins, K.E., Collins, C.H. and Heitz, C., 1981, *Radiochimica Acta*, 28, 7-11.
109. Tartari, A., Casnati, E., Baraldi, C. and Napoli, G., 1987, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A255, 411-414.
110. Scofield, J.H., 1974, *Phys. Rev.*, A9, 3, 1041-1049.
111. Campbell, J.L., McGhee, P.L., Maxwell, J.A. and Ollerhead, R.W., 1986, *Phys. Rev.*, A33, 2, 986-993.
112. Chang, C.N., Chiuo, S.K. and Luo, C.R., 1993, *Solid State Communication*, 87, 11, 987-992
113. Neddermeyer, H., 1976, *Phys. Rev.*, B 13, 6, 2411-2417.
114. Jankowski, K. and Polasik, M., 1989, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22, 2369-2376.
115. Rao, N.V., Reddy, S.B., Satyanarayana, G. and Sastry, D.L., 1986, *Physica*, 142C, 375-380.
116. Kerur, B.R., Thontadarya, S.R. and Hanumaiah, B., 1994, *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 8, 159-163.
117. Şimşek, Ö., 1998, *Physica Scripta*, 58, 235-237.
118. Hartl, W. and Hammer, J.W., 1976, *Z. Physik*, A279, 135-139.
119. Albrecht, G. und Mammer J.W., 1975, *Z. Physik*, A273, 405-410.
120. Takiue, M. and Ishikawa, H., 1980, *Nuclear Instruments and Methods*, 173, 391-394.
121. Balakrishna, K.M., Nayak, N.G., Lingappa, N. and Siddappa, K., 1994, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 715-720.
122. Pious, J.K., Blakrishna, K.M., Lingappa, N. and Siddappa, K., 1992, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25, 1155-1160.

123. Durak, R. and Şahin, Y., 1998, *Phys. Rev.*, A57, 4, 2578-2582.
124. Horakeri, L.D., Hanumaiah, B. and Thontadarya, S.R., 1997, *X-Ray Spectrometry*, 26, 69-74.
125. Fink, R.W., Japson, R.C., Mark, H., Swift, C.D. 1966, *Rev. of Modern Phys.*, 38, 3, 513-540.
126. Rao, D.V., Cesareo, R. and Gigante, G.E., 1993, *X-Ray Spectrometry*, 22, 406-409.
127. Garg, M.L., Mehta, D., Kumar, S., Mangal, P.C. and Trehan, P.N., 1985, *X-Ray Spectrometry*, 14, 4, 165-169.
128. Shchagin, A.V., Pristupa, V.I. and Khizhnyak, N.A., 1994, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B84, 9-13.
129. Al-Nasi, I.A., Jobr, I.J., Al-Saleh, K.A. and Saleh, N.S., 1987, *Appl. Phys.*, A43, 71-73.
130. Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C. and Napoli, G., 1984, *J. Physics. B: At. Mol Opt. Phys.*, 17, 2413-2419.
131. Hu, Y.F., Liu, Z.F., Püttner, R., Bancroft, G.M. and Aksela, S., 1999, *J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* 32, 4091-4100.
132. Budak, G., Karabulut, A., Demir, L. and Şahin, Y., 1999, *Phys. Rev.*, A60, 3, 2015-2017.
133. Budak, G., Karabulut, A., Şimşek, Ö., Ertuğrul, M., 1999, *Nuclear Instruments and Methods*, B 149, 379-382.
134. Karabulut, A., Budak, G., Demir, L. and Şahin, Y., 1999, *Nuclear Instruments and Methods*, B 155, 369-372.
135. Durak, R., Şahin, Y., 1997, *Nuclear Instrument and Methods*, B 124, 1-4.
136. Durak, R., 1998, *Physica Scripta*, 58, 111-115.
137. Durak, R., Özdemir, Y., 2000, *Spectrochimica Acta B* (55), 177-184.

138. Özdemir, Y., Durak, R., 2000, *Physica Scripta*, 62, 41-45.
139. Söğüt, Ö., Baydaş, E. and Büyükkasap, E., 1999, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 17(3), 285-291.
140. Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Ertuğrul, M., Küçükönder, A. and Şimşek, Ö., 1997, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32, 1-2, 167-175.
141. Büyükkasap, E., 1997, *Spectrochimica Acta*, B52, 1167-1171.
142. Baydaş, E., Söğüt, Ö., Şahin, Y. and Büyükkasap, E., 1999, *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 217-221.
143. Baydaş, E., Ekinci, N., Şahin, Y. and Büyükkasap, E., 1998, *Spectrochimica Acta*, 53, 151-154.
144. Ertuğrul, M. and Büyükkasap, E., 1997, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32, 1-2, 159-165.
145. Ertuğrul, M., Büyükkasap, E. and Erdoğan, H., 1996, *IL Nuovo Cimento*, 18, 6, 671- 676.
146. Ertuğrul, M. and Büyükkasap, E., 1997, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32, 1-2
147. Bekaroğlu, Ö., 1972, *Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayın No:1806, İstanbul, s.564. 175-182.*
148. Baydaş, E., 1995, *Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum.*
149. Tunalı, N.K., Özkar, S., 1993, *Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Yayın No:185 s.572.*
150. Şahin, Y., Goca, Niftali., 1993, *Molekülün Yapısı, Atatürk Üniversitesi*
151. Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, s.62-65.*
152. Zeren, M. A., 1998, *Atomlar Moleküller, İstanbul.*

153. Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A., 1992, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 9-10.
154. Söğüt, Ö., 2000, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum.
155. Küçükönder, A., 1992, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış) Erzurum.
156. Bambynek, J.A., Crasemann R.W., Fink, H.U., Freund, H.U., Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E., Rao, P.V., 1972, Rev. Mod. Phys., 44, 716.
157. Garg, M. L., Singh, J., G. And Sharma , A. K., 1984, Indian J. Phys., 58 A, 242-251.
158. Warner, R. M., Grung, M. L., 1991, Semiconductor- Device Electronics, Rinehard and Winston.
159. Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York-London, p.38.
160. Çetin, M. ,Yıldırım, H. Ve Gülsüm, Z., 1989, Çağdaş Fiziğin Kavramları, Çeviri, s. 432
161. Şahin, Y., 1989, Çekirdek Fiziği (Çeviri), A.Ü. Fen-Fakültesi Yayını, Erzurum, s. 117.
162. Muggleton, A. H. F., 1972, Semiconductor X-Ray Spectrometers, Nuclear Instrument and Methods, 113-125.
163. Garg, R.R., Singh, S., Shai, J.S., Mehta, D., Singh, N., Trehan, P.N., Kumar, S., Garg, M.L., Mangal, P.C., 1991, X-Ray Spectrometry, 20, 91-95.
164. Scofield, J.H., 1973, Theoretical photoionization cross-section from 1 to 1500 keV, UCRL- 51326.
165. Krause, M.O., 1979, Journal of Phys. and Chem. Ref. Data 8, 2, 307-327.
166. Şimşek, Ö., Büyükkasap, E., Çolak S., Erdoğan, H., 1993, Doğa Tr. J. Phys. 17(11), 800-805.



167. Hubbell, J.H., Seltzer, S.M., 1995, Tables of x-ray mass attenuation coefficients and 48 additional substances of dosimetric interest. U.S., Department of commerce and mass energy absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z=1 to 92 Technology Administration, National Institute of Standards Phys. Laboratory., NISTIR 5692.

