

58036

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

*Ba, La ve Ce BİLEŞİKLERİNDE  $L\alpha/L\beta$  X-IŞINI ŞİDDET  
ORANLARI ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLER*

Elif BAYDAŞ

Yönetici: Doç.Dr. Yusuf ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

## ÖZET

Bu çalışmada, Ba, La ve Ce'un farklı kimyasal bileşikleri için  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler, enerji ayırmalı x-ışını spektrometresiyle incelenmiştir.

Bileşiklerden hazırlanmış numuneler Am-241 kaynağından yayımlanan 59.5 keV'lik  $\gamma$ -ışınlarıyla uyarılmış ve numunelerden yayımlanan karakteristik L x-ışınları, rezolüsyonu 5,9 keV'de 160 eV olan Si(Li) dedektörü ile sayılmıştır. Veriler üzerinde parçacık büyüklüğü ve dedektör verimi düzeltmeleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, Ba, La ve Ce bileşiklerinde  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal bileşikte mevcut farklı atomların etkilerinin varlığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen değerler teorik değerlerle karşılaştırılmıştır.

### ***SUMMARY***

Chemical effects on the  $L\alpha / L\beta$  x-ray intensity ratios were investigated for different chemical compounds of Ba, La and Ce by energy dispersive x-ray spectrometer.

Samples prepared from compounds, were excited with  $\gamma$ -ray emitted by Am-241 source at 59.5 keV and characteristic L x-rays emitted from the sample were counted by means of Si(Li) detector which has a resolution 160 eV at 5,9 keV.

On the results presented in this study, particle size and detector efficiency correction were performed.

As a result, chemical effects of different atoms existing in the molecules on the  $L\alpha / L\beta$  x-ray intensity ratio were observed in the Ba, La and Ce compounds.

The obtained values have been compared with the other theoretical values.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüşleri ile yardımlarını esirgemeyen tez hocam Sayın Doç.Dr. Yusuf ŞAHİN ve Sayın Doç.Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP'a en içten şükran ve saygılarımı arz ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Rıdvan DURAK'a, Arş.Gör. Gökhan BUDAK'a, Arş.Gör. Abdulhalik KARABULUT'a Yrd.Doç.Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a ve teknik yardımlarından dolayı Sayın Doç.Dr. Hasan EFEOĞLU'na ayrıca Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanları ile K.K.Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.



Elif BAYDAŞ

## **İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>SUMMARY</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. UYARMA</b> .....	3
2.1. Fotonlarla Uyarma .....	3
2.1.1. Radyoizotop Kaynaklarla Uyarma .....	3
2.1.2. Sürekli Fotonlarla (X-Işını Tüpleriyle) Uyarma .....	7
2.2. Parçacıklarla Uyarma .....	8
2.2.1. Elektronlarla Uyarma .....	8
2.2.2. Protonlarla Uyarma .....	9
2.2.3. Hızlandırılmış İyonlarla Uyarma .....	9
<b>3. GEÇİŞLER</b> .....	10
3.1. Boşluk Geçişleri .....	10
3.2. Elektron Geçişleri .....	12
3.2.1. Işımalı Geçişler .....	13
3.2.2. Işımasız Geçişler .....	15
3.2.2.a. Coster-Kronig Geçişler ve Floresans Verim .....	15
3.2.2.b. Auger Geçişleri .....	19
3.3. X-Işını Enerji Seviyeleri .....	21
<b>4. IŞIMALI GEÇİŞLERE ETKİLER</b> .....	25
4.1 Kimyasal Etki .....	25
4.2. Parçacık Büyüklüğü Etkileri .....	27

4.3. Şiddet Oranı Değişmesi. ....	29
4.3.1. Kristal Alan Teorisi. ....	29
4.3.2. Moleküler Orbital Teorisi. ....	30
4.3.3. İyonlaşma enerjisi. ....	30
4.3.4. Bağ Enerjisi. ....	31
4.3.5. Elektron İlgisi. ....	32
4.3.6. Elektronegatiflik. ....	32
4.3.7. Koordinasyon Sayısı. ....	33
4.3.8. Oksidasyon Sayısı. ....	33
<b>5. DENEY SİSTEMİ ve NUMUNELERİN HAZIRLANMASI. ....</b>	<b>34</b>
5.1. Yarı iletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri. ....	34
5.2. Si(Li) Dedektörünün Verimlilik Eğrisinin Tayini. ....	36
5.3. Numunelerin Hazırlanması. ....	39
5.4. Ölçülerin Alınması. ....	40
5.5. Parçacık Büyüklüğü Düzeltmesi İçin Yapılan Hesaplamalar. ....	46
5.6. Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi. ....	49
5.7. L X-Işını Floresans Tesir Kesitlerinin Teorik Olarak Hesaplanması. ....	51
<b>6. SONUÇ ve TARTIŞMA. ....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR. ....</b>	<b>58</b>

## 1. GİRİŞ

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik x-ışını şiddet oranları deneysel ve teorik olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır<sup>(1-5)</sup>. Çoğu araştırmacılar tarafından ölçülen değerler, serbest atomlar için teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiş, fakat kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır.

Karakteristik x-ışını şiddet oranları, atomik konfigürasyonlardan ve değerlik elektronları vasıtasıyla yapılan bağların durumundan yani elementin kimyasal durumundan etkilenmektedir<sup>(6,7)</sup>. Bazı araştırmacılar<sup>(8)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranını, herhangi bir kural izlemeden bulurken, bazı araştırmacılar da<sup>(7,9)</sup>  $K\beta/K\alpha$  oranının karakteristik x-ışınlarını yayımlayan atomun oksidasyon sayısına bağlı olduğunu tesbit etmişlerdir.

$K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranıyla ilgili çalışmaların çoğunda kimyasal etkiler ihmal edilmiştir. Hatta bir elementin tamamen farklı bileşikleri için ölçülen şiddet oranları serbest atom için bulunan teorik değerlerle karşılaştırılarak ve bu teorik değerler referans alınarak verilmektedir.

Mazolov ve arkadaşları<sup>(10)</sup>, kimyasal etkinin x-ışını çizgisinin pozisyonunda, x-ışını çizgisinin biçiminde ve x-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetlerinde önemli olduğunu ifade ederek bu karakteristiklerin bir atomun bilinmeyen kimyasal durumunun analizinde kullanılabileceğini izah etmişlerdir. Brunner ve arkadaşları<sup>(6)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi çalışmışlar ve deneysel sonuçlarını 3d değerlik elektronlarının 3p elektronlarıyla perdelenmesine göre açıklamışlardır. Tamaki ve arkadaşları<sup>(11)</sup>, Si(Li) dedektörüyle çeşitli Krom (Cr) bileşiklerinde  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranını incelemiş ve sonuçta  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranının Krom elementinin bileşik durumundan kuvvetli bir şekilde etkilendiğini gözlemlemiştir. Rao ve arkadaşları<sup>(12)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranlarını 3d tabakasına ait bazı saf elementler ve bu elementlerin bileşikleri için ölçerek floresans verim üzerine kimyasal çevrenin etkisini incelemişler ve sonuçta karakteristik x-ışını şiddet oranlarında saf elementlerin şiddet oranlarına göre %5 sapma gözlemlemiştir. Küçükönder ve arkadaşları<sup>(13,14)</sup>,  $K\beta/K\alpha$  karakteristik x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi, bileşiklerin simetrisine göre yorumlamışlardır. K x-ışını spektrumlarındaki kimyasal etki moleküler orbital (MO) teoriye göre açıklanarak, geçiş elementlerinin spektrumları çiflenmeyen 3d elektronların varlıklarıyla ilişkili olarak izah edilmiştir<sup>(15)</sup>. 3d elementlerinin  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranı üzerine alaşım etkileri ile ilgili çeşitli

çalışmalar yapılmıştır<sup>(16-20)</sup>. Kimyasal etki her ana grup elementi için farklı olup bu etki en fazla 3d ana grup elementlerinde gözlemlenmiştir<sup>(21-26)</sup>.

L x-ışını ile yapılan çalışmalarda bazı araştırmacılar L x-ışını şiddet oranlarının uyarma enerjisine bağımlılığını<sup>(27-29)</sup>, bazıları da atom numarasına bağımlılığını incelemişlerdir<sup>(30-41)</sup>,

Kimyasal yapının, atomlara ait L x-ışını enerji seviyelerine, şiddet ve şiddet oranlarına etki ettiği tahmin edilmektedir. Fakat literatürde, L x-ışını üzerine kimyasal etkiler yok denecek kadar azdır<sup>(42,43)</sup>. Bu çalışmada Ba, La ve Ce bileşiklerinde  $L\alpha/L\beta$  şiddet oranları incelenmiş ve kimyasal etkinin sonuçları gözlemlenmeye çalışılmıştır.

Numunelerin uyarılmasında Am-241  $\gamma$  kaynağı yayımlanan x-ışınlarının sayılmasında ise rezolüsyonu 5.9 keV'de 160 eV olan Si(Li) katihal sayacı kullanılmıştır. Çalışmalar da kullanılan numuneler için parçacık büyüklüğü düzeltmesi yapılmıştır. Numuneler çok ince hazırlandığı için soğurma düzeltmesi yapmaya gerek duyulmamıştır. Çalışmada ayrıca dedektör verimi düzeltmesi yapılmıştır.



## 2. UYARMA<sup>(44)</sup>

Atomlar karakteristik x-ışınları yayımlamak üzere şu şekilde uyarabilirler:

- a) Elektronlarla bombardıman,
- b) Protonlar,  $\alpha$  parçacıkları ve iyonlarla bombardıman,
- c) Radyoizotop\* kaynaklardan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  veya x-ışınları ile ışınlama,
- d) Analitin (ilgilenilen elementin) soğurma kıyısından daha kısa dalgaboylu spektral çizgiye sahip hedef elementlerden yayımlanan ikincil x-ışınlarıyla ışınlama. Bu ikincil hedefler, kendileri x-ışını tüpü veya radyoizotop kaynaktan yayımlanan primer fotonlarla uyarılırlar.

Bu uyarma vasıtaları esasında uymayı iki ana başlık altında, yani fotonlarla ve parçacıklarla uyarma şeklinde değerlendirmek mümkündür.

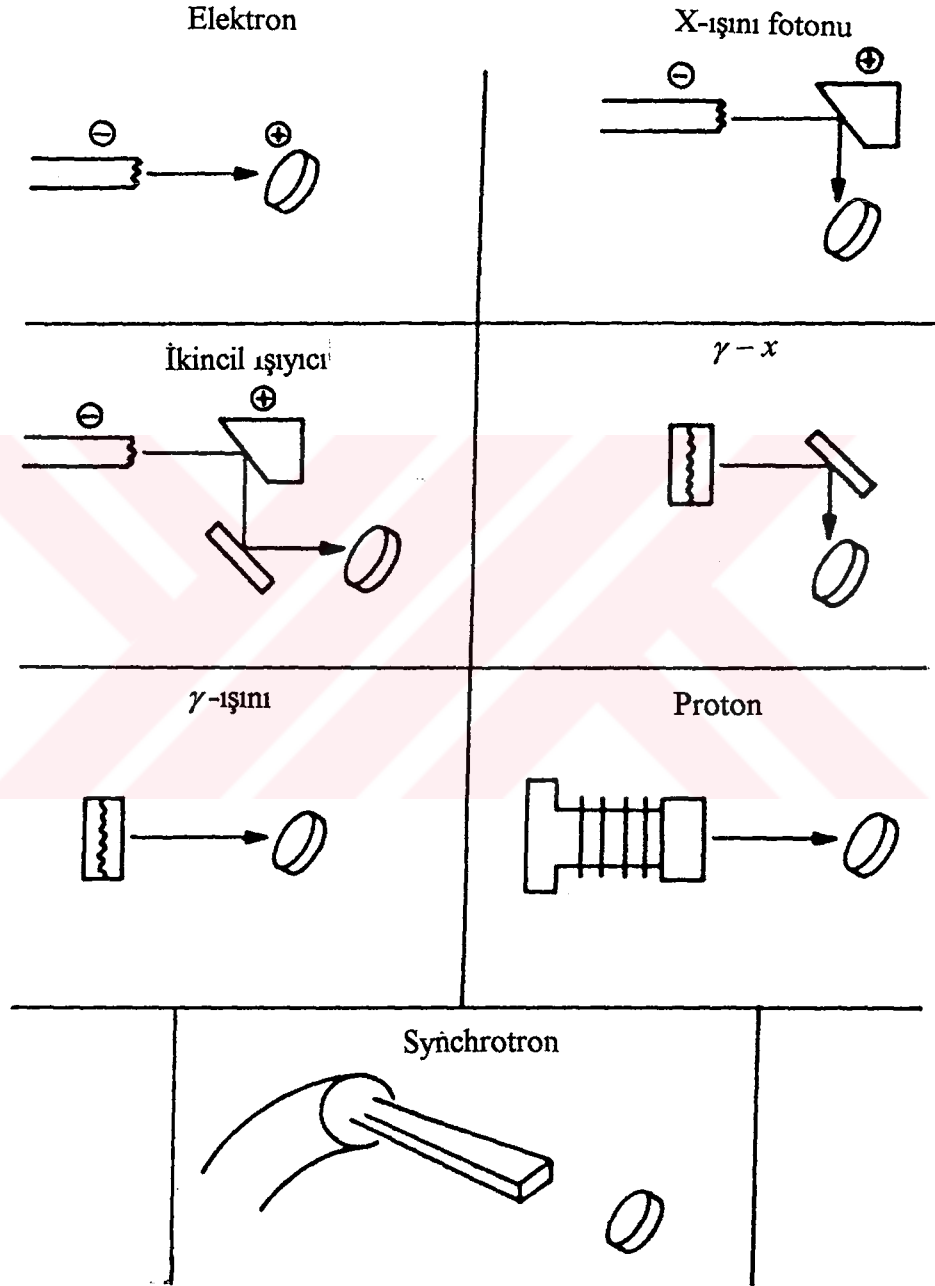
### 2.1. Fotonlarla Uyarma

#### 2.1.1. Radyoizotop Kaynaklarla Uyarma<sup>(44)</sup>

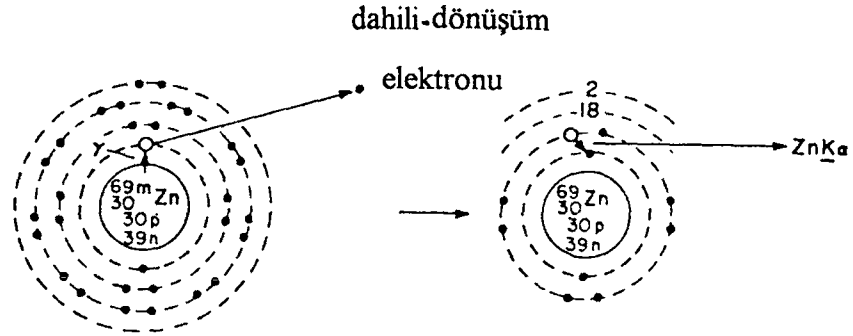
Radyoaktif izotopların bozunması dahili-dönüşüm ile sonuçlanabilir. Gama fotonu meydana geldiği atom içerisinde soğurulabilir. Bu enerji yörünge elektronunun sökülmesi ve elektrona bir kinetik enerji verilmesinde harcanır. Bu olaya dahili-dönüşüm (internal-conversion), sökülen elektrona da dahili dönüşüm elektronu denir. Gama ışınları kendi atomuyla etkileşmeden de atomu terk edebilir. Çıkan  $\gamma$ -ışını başka bir atomu uyarabilir (Şekil 2.2).

---

\*İzotop, aynı atom numarasına (Z), yani aynı sayıda protonlarla ve farklı sayıda nötronlara sahip çekirdeklere denir. Bir radyoizotop veya radyoaktif izotop radyoaktif bozunma özelliğine sahip olan, yani kararsız olan izotoptur.

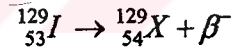


Şekil 2.1. Karakteristik x-ışınlarının üretilmesinde kullanılan kaynaklar<sup>(45)</sup>.



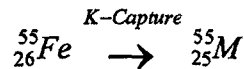
Şekil 2. 2. Dahili  $\gamma$ -dönüşümü.

Radyoaktif izotoplar dahili-dönüşüme maruz kalarak  $\beta$  yayımlaması ile bozunabilir.  $\beta$  parçacığı (elektron,  $e^-$ ) yayımlanması bir nötronun bir protona dönüşmesiyle ( $n \rightarrow p^+ + e^-$ ) meydana gelir ve bu olay sonunda  $\beta$  yayımlayan atomun atom numarası bir artar. Dahili dönüşümden sonra, meydana gelen yeni elementin karakteristik x-ışınları yayımlanır. Meselâ,

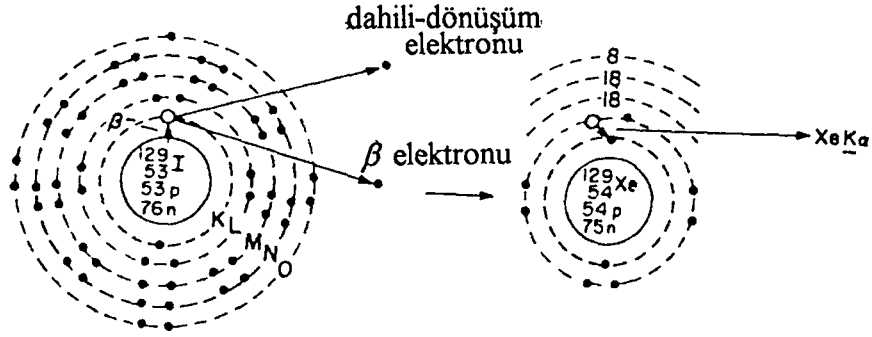


Böylece  ${}^{129}\text{I}$  kaynağı Xe (Ksenon) x-ışınları yayımlar (Şekil 2.3).

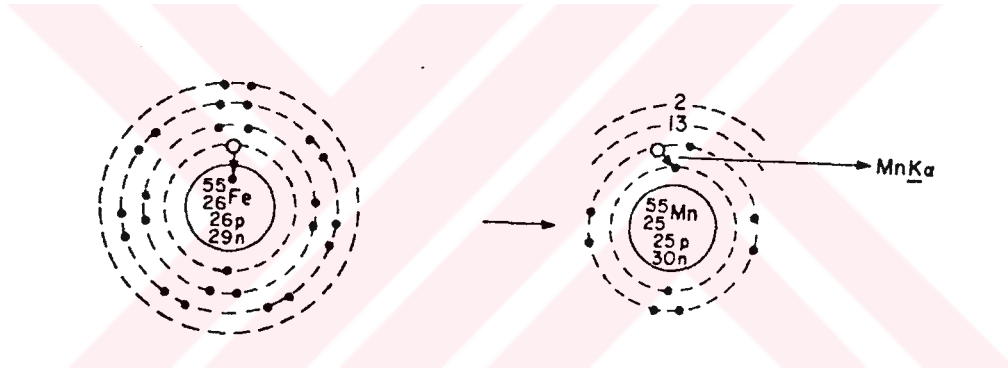
Radyoaktif izotop bir yörünge elektronu yakalılarak bozunabilir. Bu olayda bir K veya L elektronu çekirdek tarafından yakalanır ve bir proton nötralize olur ( $p^+ + e^- \rightarrow n$ ). Dolayısıyla bu olay sonucunda atomun atom numarası bir azalır. Meselâ,



Böylece  ${}^{55}\text{Fe}$  kaynağından Manganın x-ışınlarını yayımlanır (Şekil 2.4) .



Şekil 2.3. Dahili  $\beta$ -dönüşümü.



Şekil 2. 4. Yörünge elektronunu yakalama (e-capture).

Bu radyoizotop kaynaklar, belli uygulamalar için uygun şekilde, belirli izotoplardan belirli miktarlar alınarak hazırlanırlar. Radyoaktif madde belirli doğrultular hariç radyasyon yaymaması için kapsül içerisine konulur. Bazı düşük aktiviteli kaynakların zırhlanmasına, özel amaçlar için, gerek duyulmayabilir. Radyoaktif kaynakları, çalışmaya uygun olarak nokta, halka vs. şeklinde hazırlamak mümkündür. Radyoaktif kaynaklar , x-ışını spektrometrik uygulamalar için dört temel özellikleri ile karakterize edilebilirler:

- Radyoaktif bozunma ve yayımlanan radyasyonun tipi (  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yayımlama veya K veya L elektronunu yakalama),
- Yayımlanan radyasyonun enerjisi,
- Kaynak aktivitesi,

d) Kaynağın yarı-ömürü, radyoizotop atomlarının yarısının bozunması için gerekli zamandır. Bu süre içerisinde kaynağın aktivitesi başlangıç değerinin yarısına düşer. Eğer kaynak  $t_0$  anında  $n(t_0)$  aktivitesine sahipse  $t$  zaman sonra kaynağın aktivitesi

$$n(t) = n(t_0)e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (2.1)$$

olacaktır. Burada,  $n(t)$   $t$  anında bozunmamış mevcut çekirdeklerin sayısı,  $\lambda$  bozunma sabiti olup, bozunmamış her bir çekirdeğin gelecek bir saniye içerisindeki bozunma ihtimaliyetidir.

Radyoaktif kaynaklar seçilirken mümkün olduğu kadar uygun radyasyon türüne, radyasyon enerjisine ve şiddetine sahip uzun ömürlü kaynaklar tercih edilmelidir.

### **2.1.2. Sürekli Fotonlarla (X-Işını Tüpleriyle) Uyarma**

Atomun iç yörünge elektronlarını uyararak için genelde uyarıcı kaynak olarak fotonlar kullanılır. Fotonlar radyoizotop kaynaklardan veya x-ışını tüplerinden elde edilebilir<sup>(45,46)</sup>.

X-ışını tüpünden çıkan radyasyon uyarda 3 şekilde kullanılabilir<sup>(44)</sup>.

- a) Tüpten çıkan primer şua hiç bir muameleye tâbi tutulmadan doğrudan doğruya numuneyi uyarda kullanılabilir.
- b) Tüpten çıkan şua filtre edilerek sadece karakteristik çizgilerin numuneyi uyarda sağlanabilir.
- c) En güçlü (daha fazla şiddetli) analitin soğurma kıyısından daha kısa dalgaboylu bir hedef kullanılabilir.

1. tip uyarda bazı ciddi mahsurlar olabilir. Bu tür uyarda tüpün ürettiği yüksek şiddetteki süreklilik büyük bir saçılma temel saymasına (backgraunduna) sebep olur ve hassasiyeti azaltır. Yüksek temel sayma ve yayımlama şiddeti, hassasiyeti ve dedeksiyon sınırını kötüleştirmenin yanısıra puls yükseklik kaymasına ve sistemin şoke olmasına sebep olur. Ayrıca sürükli spektrum numunede bulunan ve istenmeyen bir çok elementin de uyarda olmasına sebep olur.

2. ve 3. tip uyarda elde edilen şiddet düşüktür.

X-ışını tüplerinde istenilen büyüklükte uyarıcı radyasyon şiddetini elde etmek mümkündür. X-ışını tüplerinin avantajı radyoizotop kaynaklara göre sürekli radyasyon yayımlamaması açısından çevre kirlenmesi etkilerini azaltır. Ancak x-ışını tüplerinin önemli dezavantajları ise güç kaynağına ihtiyaç duymaları ve daha büyük hacim kaplamalarıdır.

## **2.2. Parçacıklarla Uyarma**

### **2.2.1. Elektronlarla Uyarma**

Elektronlarla uyarda, çok hızlı elektronlarla madde bombardıman edilerek boşluklar meydana getirilir. Gelen elektron saçılır ve atomdan bir elektron sökülür. Saçılan elektrona saçılmış primer elektron, sökülen elektrona da sekonder elektron denir<sup>(44)</sup>.

Elektron veya primer uyarma ile ilgili ilk önemli gelişme 1913 yılında Moseley tarafından x-ışını spektrometresinin keşfiyle oldu ve ilk analitik uygulamalar 1922'de Hadding ve Coster ve Hevesy tarafından yapılmıştır<sup>(47)</sup>.

Elektronlarla uyarma metodundaki kararlılık x-ışını tüpüyle uyarma metodundaki kararlılıktan daha düşüktür. Buna karşın elektronla uyarma sisteminde, verilen bir element için saniye başına gerçek sayım aynı akım ve voltajda çalışılan x-ışını tüpünden daha büyüktür. Bu sistemde kullanılan toplam enerji x-ışını tüpleriyle uyarma sistemlerinde kullanılan toplam enerjiden daha küçüktür<sup>(48)</sup>.

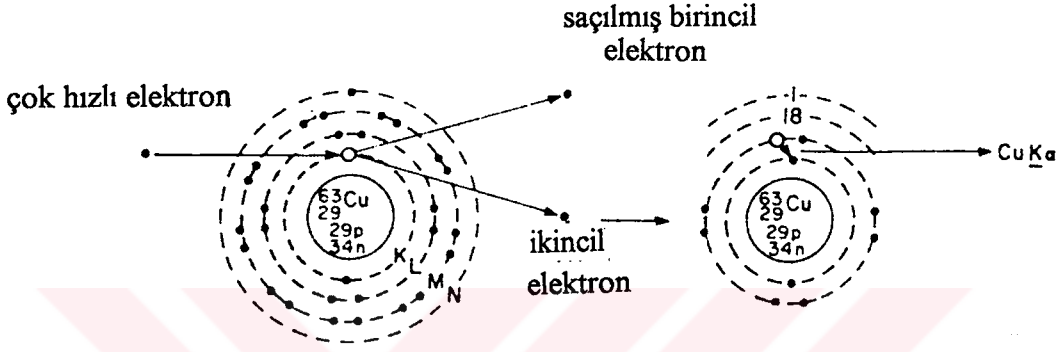
Elektronlarla uyarma sisteminin avantajları<sup>(44)</sup>:

- a) Yüksek uyarma verimi nedeniyle hafif elementler için iyi hassasiyet gösterirler,
- b) Elektronlar ancak ince yüzey tabakalarından geçebildiklerinden soğurma-şiddetlendirme etkileri küçüktür,
- c) Elektronlar ince filmlerde büyük ölçüde soğrulabildikleri için iyi hassasiyet gösterirler. Oysa x-ışınları, yüzeyden geçmeleri sonucu çok az iyonlaşmaya neden olurlar,

Elektronlarla uyarma sisteminin dezavantajları da,

- a) Elektronlar sürekli spektruma sebep olmaları nedeni ile büyük temel sayma verirler.

- b) Elektronların numune derinliklerine nüfuz etmeleri veya numuneden geçme ihtimali çok küçüktür.
- c) Düşük atom numaralı elementler dışında iyi hassasiyet göstermezler.



Şekil 2.6. Elektronlarla uyarma.

### 2.2.2. Protonlarla Uyarma

X-ışınları yüklü parçacıkların bombardımanı ile üretilebilir. Protonlarla uyarmanın, fotonlarla ve elektronlarla uyarmadan farklı olarak iki özelliği vardır. Bunlardan biri, numune tarafından uyarıcı protonlar foton ve elektronlara kıyasla kolayca yavaşlatılamazlar veya saptırılamazlar, diğeri ise, sürekli spektrum oluşturmazlar ve bunun sonucu olarakta küçük temel sayma verirler<sup>(48,49)</sup>.

### 2.2.3. Hızlandırılmış İyonlarla Uyarma

İyon bombardımanı ile x-ışınları üretilebilir. İyon hızlandırıcı sistemlerin bazı tipleri, vakum içerisinde hedefe doğru yöneltilen yaklaşık 10 keV ile 10 MeV enerjili iyon şuları üretirler. Bu sistemin üretim verimi diğeri uyarıcı sistemlerin üretim verimine göre daha küçüktür. Fakat x-ışını üretim verimi iyon enerjisinin artmasıyla artar<sup>(44)</sup>.

### 3. GEÇİŞLER

#### 3.1. Boşluk Geçişleri

Atomda herhangi bir yolla meydana getirilen boşluk ışımalı ve ışısız geçişler sonucunda doldurulur. Her iki tür bozunmada da başlangıçtaki iç tabaka boşluğu daha yüksek bir tabakaya veya alttabakaya aktarılır ve buna ilaveten daha yüksek tabaka boşlukları meydana getirilebilir. Bu şekilde alttabakalardan üst tabakalara olan kademeli boşluk geçişleri, tüm boşluklar en dış dolu tabakaya ulaşınca kadar devam eder<sup>(50)</sup>. Meselâ, atomun L tabakasındaki boşlukları gözönüne alırsak, L tabakasındaki boşluklar foton veya hızlandırılmış elektron, proton ve iyonlar tarafından doğrudan uyarma ile ortaya çıkabileceği gibi  $\gamma$ -ışınlarının dönüşümü veya K tabakasındaki boşlukların gerek ışımalı gerekse ışısız geçişler şeklinde bozunmasıyla da ortaya çıkabilir<sup>(51)</sup>.

Bozunan K tabakası boşlukları başına üretilen L tabakası boşluklarının sayısı  $\eta_{KL}$  ve bozunan L tabakası boşlukları başına üretilen karakteristik L x-ışınlarının sayısı  $\omega_L$  hakkında bilgiler, K kıyası enerjisi üzerindeki bir enerji ile fotonlar tarafından uyarılarak radyoaktif bozunma ile yayımlanan L x-ışınlarının ölçülmesinde çok önemlidir<sup>(52-54)</sup>.

K tabakasından  $L_i$  alttabakalarına boşluk transfer ihtimaliyeti  $n_{KLi}$  ( $i=1, 2, 3$ ), ışımalı K- $L_i$  geçişleri veya K- $L_iL_j$  ve K- $L_iX$  gibi Auger geçişlerinde bir K tabakası boşluğunun bozunmasıyla meydana gelen  $L_i$  alttabaka boşluklarının sayısı olarak tanımlanır. Bu tanım, aynı tabakaların alttabakaları arasındaki  $L_i-L_jX$  Coster-Kronig geçişlerini içermez. Sadece K tabakasından L alttabakasına olan boşluk geçişlerini içerir. İhmal edilen aynı tabakaların alt tabakaları arasındaki Coster-Kronig geçişleri K tabakasından L tabakasına olan boşluk transfer ihtimaliyetini değiştirmez<sup>(51)</sup>. K tabakasından L tabakasına boşluk transferi  $\eta_{KL}$  değerleri Rao ve arkadaşları<sup>(52)</sup> tarafından hesap edilmiştir.

$$\eta_{KLi} = \eta_{KLi}(R) + \eta_{KLi}(A) \quad (3.1)$$

$\eta_{KLi}(R)$  ve  $\eta_{KLi}(A)$  sırasıyla K tabakasından i. alttabakaya geçen boşlukların ışımalı ve ışısız (Auger) geçiş ihtimaliyetlerini göstermektedir.



$$\eta_{KL1} = \eta_{KL1}(R) + \eta_{KL1}(A) \quad (3.2)$$

$$\eta_{KL2} = \eta_{KL2}(R) + \eta_{KL2}(A) \quad (3.3)$$

$$\eta_{KL3} = \eta_{KL3}(R) + \eta_{KL3}(A) \quad (3.4)$$

Işımalı geçiş ihtimaliyetleri,

$$\eta_{KL1}(R) = \frac{\Gamma_R(KL_1)}{\Gamma_K} \quad (3.5)$$

$$\eta_{KL2}(R) = \frac{\Gamma_R(KL_2)}{\Gamma_K} \quad (3.6)$$

$$\eta_{KL3}(R) = \frac{\Gamma_R(KL_3)}{\Gamma_K} \quad (3.7)$$

bağıntısıyla verilmektedir.

Işımasız geçiş ihtimaliyetleri, (X= M, N, O, ...) olmak üzere,

$$\eta_{KL1}(A) = \frac{2\Gamma_A(KL_1L_1) + \Gamma_A(KL_1L_2) + \Gamma_A(KL_1L_3) + \Gamma_A(KL_1X)}{\Gamma_K} \quad (3.8)$$

$$\eta_{KL2}(A) = \frac{2\Gamma_A(KL_2L_2) + \Gamma_A(KL_1L_2) + \Gamma_A(KL_2L_3) + \Gamma_A(KL_2X)}{\Gamma_K} \quad (3.9)$$

$$\eta_{KL3}(A) = \frac{2\Gamma_A(KL_3L_3) + \Gamma_A(KL_1L_3) + \Gamma_A(KL_2L_3) + \Gamma_A(KL_3X)}{\Gamma_K} \quad (3.10)$$

ile verilir. Burada  $\Gamma_R$  ve  $\Gamma_A$  sırasıyla ışmalı ve ışımasız (Auger) geçiş ihtimaliyetlerini, parantez içindeki terimler, tabakalar arasındaki boşluk geçişini ve  $\Gamma_X$  ise toplam tabaka

geçişini göstermektedir.  $\Gamma_R(KX_i)$ , K tabakasından  $X_i$  tabakasına ışımali kısmî genişliği ve  $\Gamma_K$  ise K tabakasının toplam seviye genişliğini göstermektedir.

### 3.2. Elektron Geçişleri

Yeteri kadar enerjiye sahip bir foton atom ile etkileştiğinde çeşitli olaylar meydana gelir<sup>(55,56)</sup>. Elektromagnetik alan varlığında bir atomun iki enerji durumu arasındaki geçişlerini gözönüne alalım. Şekil 3.1'de üç geçiş durumu gösterilmiştir. Bunlar sırasıyla kendiliğinden (spontaneous) yayımlama, zorlamalı (stimulated) soğurulma ve zorlamalı yayımlamadır.

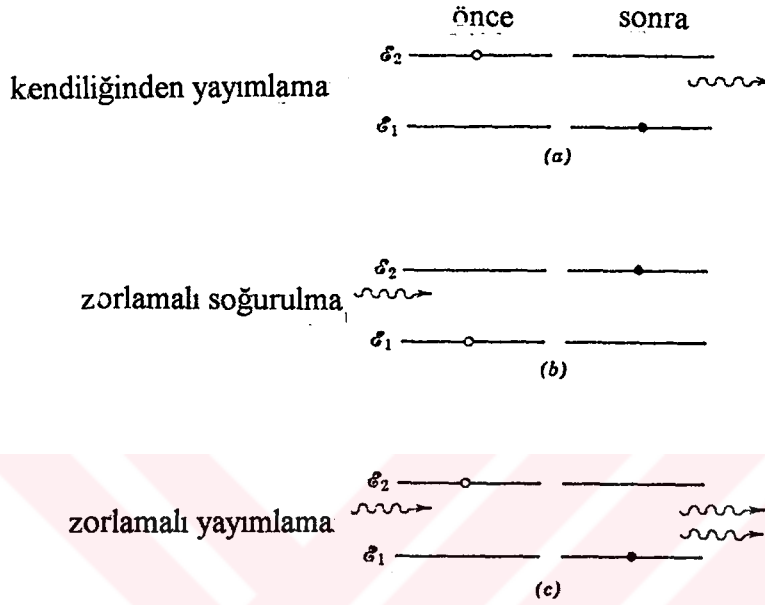
Kendiliğinden yayımlama da atom  $E_2$  enerjili üst seviyeden  $E_1$  düzeyine geçiş yapar ve  $\nu = E_2 - E_1 / h$  frekansında bir foton yayımlar (normal geçişlerde atomun uyarılmış durumda en fazla bulunma süresi  $10^{-8}$  s'dir). Fakat bazı bozunmalar çok daha yavaş olabilir (metastable olarak adlandırılan uyarılmış durumda atomun en fazla bulunma süresi  $10^{-3}$  s'dir.).

Zorlamalı soğurma olayında, uygulanan elektromagnetik alanda  $\nu$  frekansına sahip foton atom tarafından soğurularak atom düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma uyarılır.

Zorlamalı yayımlama olayında ise  $\nu$  frekansına sahip foton atomu yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma uyarır. Atom, foton yayımlayarak düşük enerjili durumuna geçer ve bu fotonun yayımlanma yönü ve fazı geçişe sebep olan fotonla aynıdır (coherent). Oysa kendiliğinden yayımlamada, yayımlanan fotonlar uyumsuzdur (incoherent), uzayda ve zamanda rastgele bir faz ilişkisine sahiptirler.

Atom tek bir geçişle temel hâle geçebileceği gibi iki veya daha fazla geçişle, yani kademeli (cascade) geçişle de temel hâle geçebilir. İlk durumda yayımlanan foton uyarmayı sağlayan fotona benzerdir. İkinci durumda ise, iki veya daha fazla foton yayımlanacak (her bir geçişe bir foton karşılık gelecek şekilde) ve yayımlanan fotonlar uyarmayı sağlayan fotonun enerjisinden daha düşük enerjiye sahip olacaklardır. Bu tür elektronik geçişler floresans kavramını izah eder. Benzer bir uygulamada floresans ışık (yüksek enerjili ultraviöle fotonlardır) atomun temel hâle geçme işleminde daha düşük enerjili (ve daha düşük frekanslı) görülebilir fotonlar yayımlanan atomun uyarılmasına

sebepler olurlar. Böyle bir durumda, temel hale geçme işlemi daha düşük olasılığa sahipse, yani atom uyarıldıktan sonra uzun süre bekliyorsa, bu olaya fosforesans denir.



Şekil 3.1. Kendiliğinden yayımlama, zorlamalı soğurulma ve zorlamalı yayımlama.

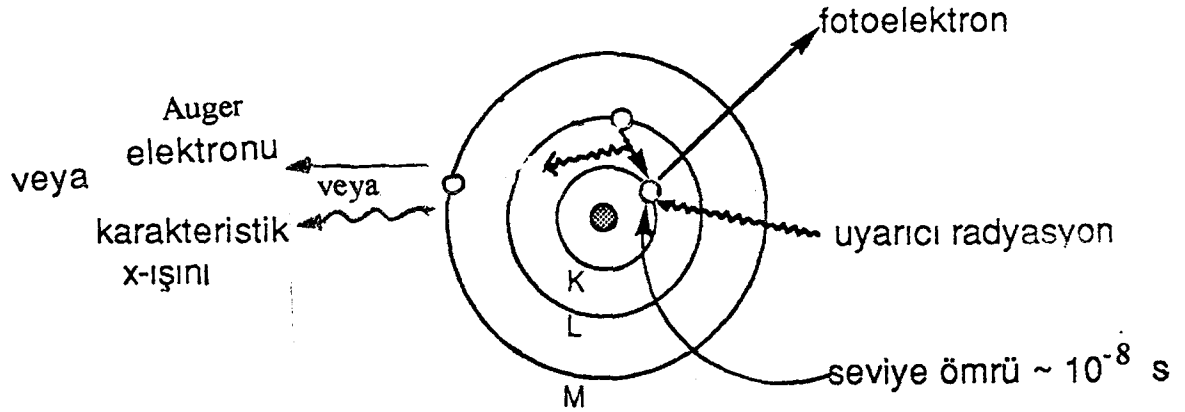
Etkileşme sonucunda foton enerjisini soğuran atomun elektronları (meselâ; bir K tabakası elektronu) atomdan sökülür. İyonize olan atomdan sökülen elektronun yerine dış tabakalardan bir elektron geçer. Bu geçişten yayımlanan fotonun enerjisi iki seviyenin arasındaki enerji farkı kadardır. Yayımlanan foton için iki ihtimal söz konusudur<sup>(47)</sup>.

a) Foton karakteristik x-ışını olarak atomu terk eder (ışımali geçişler).

b) Foton, enerjisini dış tabakalardaki elektronlardan birine aktararak atomun ikinci defa iyonlaşmasına sebep olur. Bu, "Auger olayı" olarak bilinir (ışımsız geçişler).

### 3.2.1. Işımalı Geçişler

Çekirdeğe yakın bir tabakada meydana getirilen bir boşluk daha dış tabakalardaki elektronlarla doldurulur. Bu geçiş sırasında yayımlanan enerji karakteristik x-ışını şeklindedir<sup>(57)</sup>.



Şekil 3.2 . X-ışını floresans olayı.

Uyarılmış durumda olan atom, iç tabakalardaki boşluğu dış tabakalardaki bir elektron transferiyle doldurarak orijinal durumuna yani temel hale dönebilir. Atomdan elektron sökülmesiyle meydana gelen boşluk rastgele elektronlar tarafından doldurulmaz. Tabakalar arası geçişler bir takım kurallara göre olmaktadır; bu kurallara seçim kuralları denir. Ancak seçim kurallarına uyan geçişlerle atom temel hale geçebilir. Atomdaki her bir elektronun durumu dört kuantum sayısı ile belirlenebilir. Bunlardan baş kuantum sayısı  $n$  tam sayı değerlerini alır (1, 2, 3, ...). Spektroskopik gösterimde  $n=1$  K seviyesine,  $n=2$  ise L seviyesine karşılık gelmektedir.

$l$  açısız kuantum sayısı, 0'dan  $(n-1)$ 'e kadar tüm tamsayı değerleri alabilir.

$m$  magnetik kuantum sayısı,  $-l$ 'den  $+l$ 'ye kadar birer artışla tüm değerleri alabilir.

$s$  spin kuantum sayısı,  $\mp 1/2$  değerlerini alabilir.

Ayrıca, bir elektronun toplam açısız momentumu  $j$ ,  $l$  ve  $s$ 'nin çeşitli kombinasyonlarından bulunabilir.

( $\Delta n \neq 0$ ,  $\Delta l = \mp 1$  ve  $\Delta j = \mp 1$  veya  $0, 0 \rightarrow 0$  haricinde) seçim kurallarına uyan geçişlere normal veya diyagram geçişleri ve bu geçişler sonucu meydana gelen çizgilere normal veya diyagram çizgiler denir. X-ışını spektrumların da gözlenen floresans çizgilerin çoğu normal çizgiler iken seçim kaidelerine uymayan çizgiler de gözlemlenir. Bu çizgilere yasaklanmış veya non-diyagram çizgiler denir<sup>(44)</sup>.

Bir atomun K tabakasında meydana getirilen bir boşluk L kabuğundaki elektron tarafından doldurulmuşsa yayımlanan karakteristik x-ışınına  $K\alpha$  x-ışını, şayet geçiş M veya N tabakasından olmuşsa yayımlanan karakteristik x-ışınına  $K\beta$  x-ışını adını verilir.  $K\alpha$  x-ışınları, L tabakalarındaki enerji seviyeleri arasındaki küçük farklılıklardan dolayı  $K\alpha_1$  ve  $K\alpha_2$  x-ışınları olarak iki gruba ayrılabilir.

K kabuğunda olduğu gibi L tabakasında meydana gelen elektron boşluğunun M ve N tabakalarındaki elektronlarca doldurulması esnasında  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$ , vs. x-ışını yayımlı

### 3.2.2. Işımsız Geçişler

#### 3.2.2.a. Coster-Kronig Geçişler ve Floresans Verim<sup>(46,58)</sup>

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

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (3.11)$$

Burada  $I_K$  numuneden yayımlanan karakteristik K x-ışınlarının sayısıdır.  $n_K$ , K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Ayrıca, floresans verim:

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\Gamma_R$  parantez içinde verilen tabakalar arası geçişlere göre ışımalı kısmî seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı).  $\Gamma$ , toplam seviye genişliğidir.

$X = L_j, M, N, O, j > i$  ile verilir.

Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı iki sebepten dolayı daha karışıktır.

a) K tabakası üzerindeki tabakalar birden fazla alttabakadan meydana gelmiştir. Ortalama floresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna bağlıdır.

b) Ayrıca alttabakalara sahip tabakalarda tabaka içi geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster-Kronig geçişlerde mevcuttur.

Herhangi bir yolla X tabakasının  $X_i$  alttabakasında meydana getirilmiş boşluğun daha yüksek  $X_j$  alttabakasına geçme ihtimali  $f_{ij}^x$  ile gösterilir.

Coster-Kronig geçişler ışıklı ve ışısız olarak iki kısımdan ibarettir. Buna göre  $f_{ij}^x$ 'in ışıklı kısmı  $f_{ij}^x(R)$  ışısız kısmı  $f_{ij}^x(A)$  ile gösterilir.

$f_{ij}^x(R) \ll f_{ij}^x(A)$  olup ve X tabakasının i ve j alttabakaları arasındaki Coster-Kronig geçişleri<sup>(56)</sup> için

$$f_{ij}^x = f_{ij}^x(R) + f_{ij}^x(A) \quad (3.13)$$

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

$$f_{ij}^x = \frac{\Gamma_A(L_i L_j)}{\Gamma(L_i)} ; X = M, N, O \quad j > i \quad (3.14)$$

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

Coster-Kronig geçişin olmadığı durumda baş kuantum sayısı X ( $X = L, M, \dots$ ) ile gösterilen bir tabakanın i. alttabakasının floresans verimi

$$\omega_i^x = \frac{I_i^x}{n_i^x} \quad (3.15)$$

olarak verilir. X tabakası için ortalama floresans verim,

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k N_i^x \cdot \omega_i^x \quad (3.16)$$

dir. Burada,  $N_i^x$ , X tabakasının i. alt tabakasındaki ana boşluk sayısıdır:

$$N_i^x = \frac{n_i^x}{\sum_{i=1}^k n_i^x}, \quad \sum_{i=1}^k N_i^x = 1 \quad (3.17)$$

(3.16) ve (3.17) bağıntılarındaki toplamlar, X tabakasının bütün alttabakaları üzerindedir.

X tabakası boşluklarının (bütün alttabakalarda) toplam sayısı ( $n_x$ ),

$$n_x = \sum_{i=1}^k n_i^x \quad (3.18)$$

ile verilir. Şayet bir tabakada meydana getirilen boşluk daha yüksek tabakalardan geçişlerle doldurulmadan önce Coster-Kronig geçişlerle yer değiştirilirse yukarıda yazılan denklemler kullanılmaz. Coster-Kronig geçişler için iki alternatif yaklaşım olabilir, a)  $\bar{\omega}_x$  ortalama floresans verimi, Coster-Kronig geçişler tarafından değiştirilen boşluk dağılımları ( $V_i^x$ ) ile  $\omega_i^x$  alttabaka floresans verimlerinin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir.

$$\bar{\omega}_x = \sum_i^k V_i^x \omega_i^x \quad (3.19)$$

Burada  $V_i^x$ , Coster-Kronig geçişleri olduktan sonra  $X_1$  alttabakadaki boşlukların relatif sayısını göstermekte olup

$$\begin{aligned}
V_1^x &= N_1^x \\
V_2^x &= N_2^x + f_{12}^x N_1^x \\
V_3^x &= N_3^x + f_{23}^x N_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) N_1^x \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot
\end{aligned} \tag{3.20}$$

şeklinde yazılabilir.

b)  $V_i^x$ , i. tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayımlanması ihtimaliyeti ise

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k N_i^x \cdot V_i^x \tag{3.21}$$

şeklinde yazılabilir.

Coster-Kronig geçişleri L x-ışını tesir kesitlerini önemli ölçüde etkiler. Coster-Kronig geçişlerinden dolayı L x-ışını şiddetlerinde bir artma olduğu bilinmektedir. Bu olay Coster-Kronig şiddetlendirmesi ya da boşluk transferi şiddetlendirmesi olarak adlandırılır. Teorik olarak karakteristik L x-ışını floresans tesir kesiti, Coster-Kronig şiddetlendirmesi olmadığında ( $f_{ij}^x = 0$ )<sup>(59)</sup>

$$\sigma_{Ll} = \sigma_3 \omega_3 F_{3l} \tag{3.22}$$

$$\sigma_{La} = \sigma_3 \omega_3 F_{3a} \tag{3.23}$$

$$\sigma_{L\beta} = \sigma_1 \omega_3 F_{1\beta} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\beta} + \sigma_3 \omega_3 F_{3\beta} \tag{3.24}$$

$$\sigma_{Ly} = \sigma_1 \omega_3 F_{1y} + \sigma_2 \omega_2 F_{2y} \tag{3.25}$$

olacaktır. Fakat gerçekte Coster-Kronig geçişleri vardır ve bu durumda tesir kesitlerinin

$$\sigma_{Ll} = [\sigma_1 (f_{13} + f_{12} + f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3] \omega_3 F_{3l} \tag{3.26}$$



$$\sigma_{L\alpha} = [\sigma_1(f_{13} + f_{12} + f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3] \omega_3 F_{3\alpha} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta} &= \sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_1 f_{12} + \sigma_2) \omega_2 F_{2\beta} + \\ &[\sigma_3 + \sigma_2 f_{23} + \sigma_1(f_{13} + f_{12} + f_{23})] \omega_3 F_{3\beta} \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\sigma_{L\gamma} = \sigma_1 \omega_3 F_{1\gamma} + (\sigma_2 + \sigma_1 f_{12}) \omega_2 F_{2\gamma} \quad (3.29)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemlerin aynı x-ışınlarını dikkate alacak şekilde taraf tarafa bölünmesi bize Coster-Kronig şiddetlendirmelerini verecektir. Sonuçta Coster-Kronig şiddetlendirme faktörleri

$$\kappa_{i,\alpha} = \frac{\sigma_1(f_{13} + f_{12} f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3}{\sigma_3} \quad (3.30)$$

$$\kappa_{\beta} = \frac{\sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_1 f_{12} + \sigma_2) \omega_2 F_{2\beta} + [\sigma_3 + \sigma_2 f_{23} + \sigma_1(f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta}}{\sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\beta} + \sigma_3 \omega_3 F_{3\beta}} \quad (3.31)$$

$$\kappa_{\gamma} = \frac{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_2 + \sigma_1 f_{12}) \omega_2 F_{2\gamma}}{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\gamma}} \quad (3.32)$$

olur.

### 3.2.2.b. Auger Geçişleri

İç yörüngelerinden uyarılan bir atomda meydana gelen bir boşluk üst tabakalardan elektron geçişi ile doldurulur. Bu sırada ortaya çıkan enerji x-ışını fotonu şeklinde yayımlanır. Bununla beraber uyarılan atomun fazla enerjisini bir elektron yayımlanmasıyla da serbest bırakılabilir. Bu olay değişik şekilde ışımaz geçişler, iç dönüşüm veya Auger olayı olarak bilinmektedir. X-ışını fotonu gibi Auger elektron enerjisi de yayımlayıcı elementin karakteristiğidir.

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

a) Atomun L'den K'ya geçişindeki enerjii bir L veya M elektronu yayımlaması ile serbest bıraktığı kabul edilir.

b) Veya L'den K'ya elektron geçişinde normal olarak bir  $K\alpha$  fotonu yayımlandığı kabul edilmektedir. Ancak bu foton atomu terk etmeden bir L veya M elektronu fırlatmasına sebep olacak şekilde soğurulacaktır. Bu olay iç fotoelektrik soğurma olarak düşünülebilir. Bu her iki olayda atomu iki kere iyonlaşmış durumda bırakır. Auger olayı elektronları daha gevşek bağlı ve karakteristik fotonların daha kolay soğrulduğu 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 soğrulma kıyasına yaklaşır ve dolayısıyla soğurulma şansı artar. Auger olayı floresans verimin ve satellite çizgilerinin temelini oluşturur<sup>(44)</sup>.

K tabakası için Auger olayı ihtimaliyeti  $a_K$ , ışmasız geçişlerin sayısı  $I_{KA}$ , meydana getirilen boşluk sayısı  $n_K$  olmak üzere

$$a_k = \frac{I_{KA}}{n_K} \quad (3.33)$$

ile verilir. Auger verimi, floresans verim ve Coster-Kronig verim arasında <sup>(56)</sup>

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^x = 1 \quad (3.34)$$

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

$$\begin{aligned} \omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} &= 1 \\ \omega_2 + a_2 + f_{23} &= 1 \\ \omega_3 + a_3 &= 1 \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \end{aligned} \quad (3.35)$$

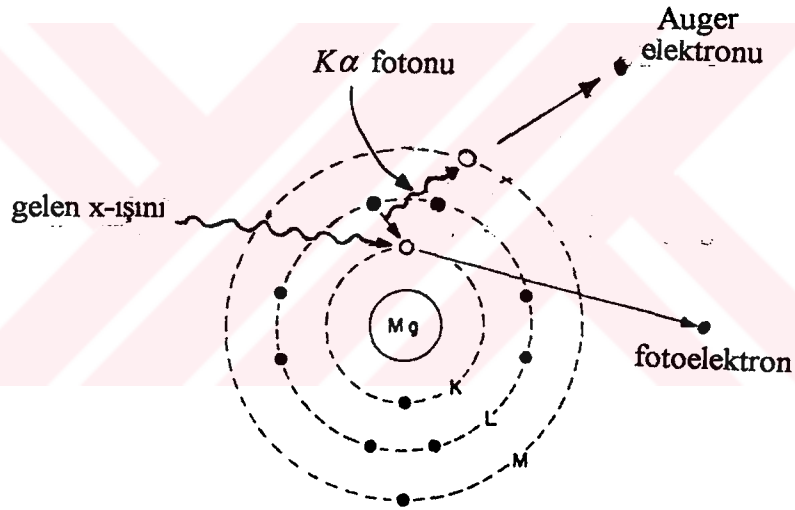
Ortalama Auger verimi ( $\bar{a}_x$ )

$$\bar{a}_x = \sum_{i=1}^k V_i^x a_i^x \quad (3.36)$$

dır. Burada  $V_i^x$  değiştirilmiş relatif boşluk sayısıdır. Aynı boşluk dağılımı için tabakanın ortaklama floresans verimi ve ortalama Auger veriminin toplamı bire eşittir; yani,

$$\bar{\omega}_x + \bar{a}_x = 1 \quad (3.37)$$

dir.



Şekil 3. 3. Auger Olayı <sup>(44)</sup>.

### 3.3. X-Işını Enerji Seviyeleri<sup>(44)</sup>

Atomun tabakalarının herhangi birinin bir alttabakasından bir elektron çıktığı zaman burada meydana gelen boşluk daha yüksek tabakalardaki bir elektron tarafından  $10^{-8}$  saniye içerisinde doldurulur.

K tabakasında meydana getirilen boşluğa L tabakasından bir elektron geçmesiyle oluşan  $K\alpha_1$  çizgisi en şiddetli çizgidir.  $K\alpha_1$  çizgisinden sonra diğer şiddetli çizgi  $K\beta_1$  çizgisidir.  $K\alpha$ ,  $K\beta$  çizgileri genelde, sırasıyla,  $\Delta n = 1, 2$  seviyesinden geçişlerden oluşur. Bununla beraber

herhangi bir elementte geçişlerden elde edilen çizgi daima aynı sembolle verilir.  $K\alpha$  sembolü bazen  $K\alpha_{1,2}$  veya  $K\alpha_1\alpha_2$  çiftiyle gösterilir.  $K\alpha$ , relatif şiddetleri ( $K\alpha_1:K\alpha_2 = 2:1$ ) için dalgaboyu, çizgilerin dalgaboylarının ağırlıklı ortalamasına eşittir:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3} \quad (3.38)$$

$K\beta$  sembolü  $K\beta_1\beta_2$  çiftiyle gösterilir. Aynı şartlarda ve aynı elementin konsantrasyonuna sahip numuneler için K, L, M şiddet oranları 100:10:1'dir. Bir seri içerisinde, relatif şiddetle her bir elektronun geçiş ihtimaliyetine bağlıdır:

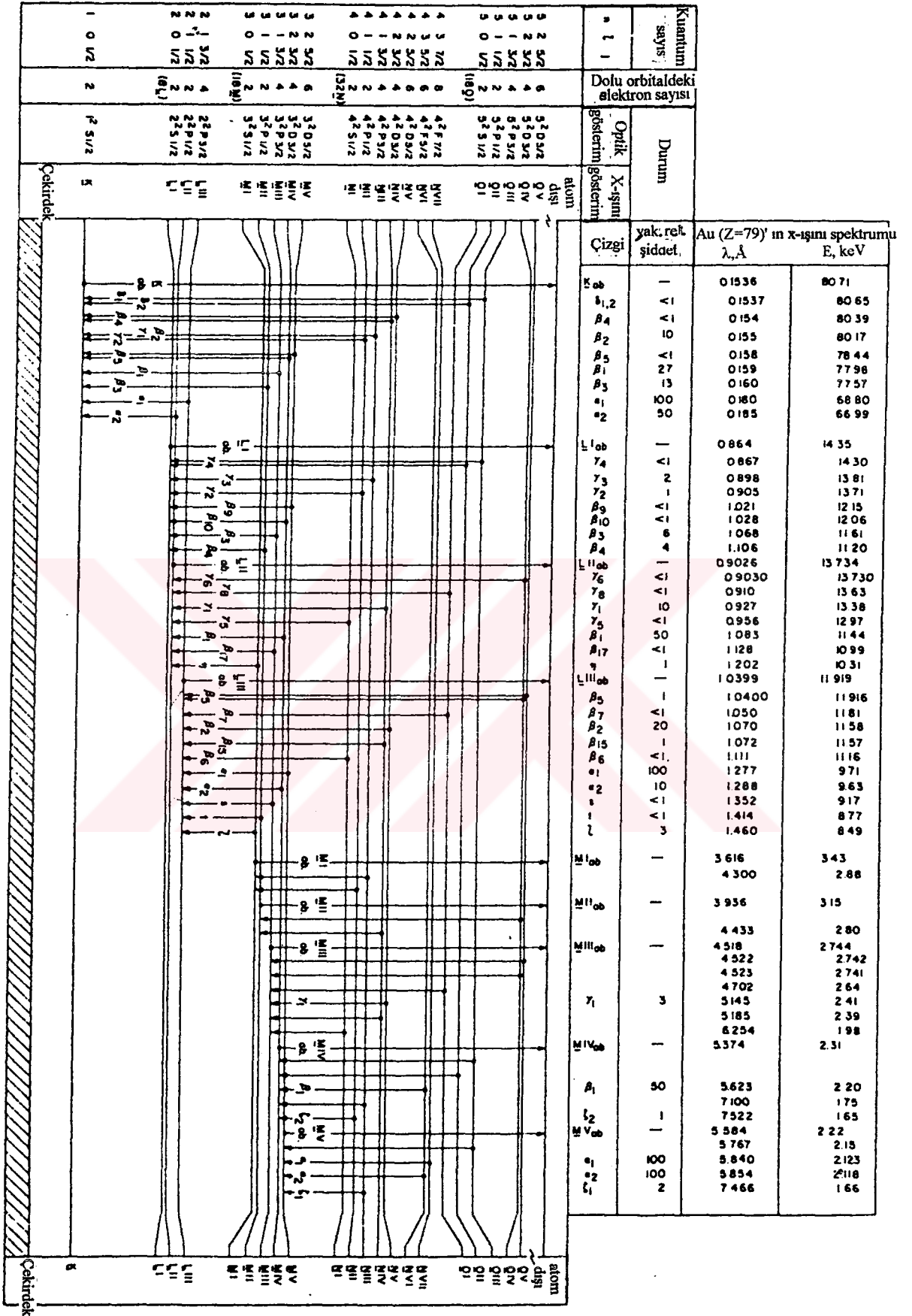
#### K, L ve M serisi için relatif şiddetler

$K\alpha_1$	100	$L\alpha_1$	100	$M\alpha_1$	100
$K\alpha_2$	50	$L\beta_1$	75	$M\alpha_2$	100
$K\alpha_{1,2}$	150	$L\beta_2$	30	$M\beta_1$	50
$K\beta_2$	15	$L\gamma$	10	$M\gamma_1$	5
$K\beta_1$	2	$L\beta_3$	5		
		$L\beta_4$	3		
		$Ll$	3		

Elektron geçiş ihtimalleri atom numarasıyla değişir. Büyük atom numaralı elementlerde üst seviyelerden geçiş ihtimalleri fazla iken, küçük atom numaralı elementlerde üst seviyelerden geçiş ihtimalleri azalır. Tablo 3.1'de Siegbahn gösterimleriyle geçişler verilmiştir<sup>(60)</sup>.

Tablo 3.1. Siegbahn Gösterimleri.

Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş	Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş	Siegbahn gösterimleri	Tabakalar arası geçiş
$K\alpha_2$	$KL_{II}$	$L\beta_4$	$L_I M_{II}$	$L\beta_6$	$L_{III} M_I$
$K\alpha_1$	$KL_{III}$	$L\beta_3$	$L_I M_{III}$	$L\beta_{15}$	$L_{III} N_{IV}$
$K\beta_3$	$KM_{II}$	$L\gamma_2$	$L_I N_{II}$	$L\beta_2$	$L_{III} N_V$
$K\beta_1$	$KM_{III}$	$L\gamma_3$	$L_I N_{III}$	$L\beta_7$	$L_{III} O_I$
$K\beta_2''$	$KN_{II}$	$L\gamma_4'$	$L_I O_{II}$	$L\beta_5$	$L_{III} O_{IV,V}$
$K\beta_2'$	$KN_{III}$	$L\gamma_4$	$L_I O_{III}$	$L\gamma_1$	$L_{II} N_{IV}$
$K\beta_3''$	$KM_{IV}$	$L\eta$	$L_{II} M_I$	$L\gamma_8$	$L_{II} O_I$
$K\beta_3'$	$KM_V$	$L\beta_1$	$L_{II} M_{IV}$	$L\gamma_6$	$L_{II} O_{IV}$
$K\beta_4$	$KN_{IV,V}$	$L\gamma_5$	$L_{II} M_I$		
$L\gamma_1$	$L_{II} N_{IV}$	$Ll$	$L_{III} M_I$		
$L\gamma_5$	$L_{II} N_I$	$L\alpha_2$	$L_{III} M_{IV}$		
$L\gamma_6$	$L_{II} O_{IV}$	$L\alpha_1$	$L_{III} M_V$		



Şekil 3. 4. X-ışını spektrumuna yol açan elektron geçişleri.

## 4. IŞIMALI GEÇİŞLERE ETKİLER

### 4.1. Kimyasal Etki

Karakteristik x-ışınları atomun iç tabaka elektronlarının geçişleri sonucu yayımlanır. Bu nedenle, genellikle büyük atom numaralı elementlerin K çizgilerinde kimyasal etkiler gözününe alınmamaktadır. Fakat küçük atom numaralı elementlerin K çizgileri, büyük atom numaralı elementlerin de L ve M çizgileri için kimyasal etkilerin dikkate alınmaması doğru olmaz. Atom numarası 18 (Argon)'den küçük olan elementlerin (3p orbitali boş)  $K\beta$  geçişleri, atom numarası 21-28 arasında bulunan elementlerin  $K\beta_5$  geçişleri ve atom numarası 40-45 arasında bulunan elementlerin  $L\beta_5$  geçişleri atomun kimyasal durumundan azda olsa etkilenir. Elementin fiziksel durumu ve kimyasal bileşenleri karakteristik x-ışını yayımlanmasını iki bakımdan önemlice etkiler<sup>(44)</sup>.

Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak analit x-ışını çizgisinin enerjisinde ve x-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir. Kimyasal etki kısmen doldurulmamış değerlik orbitalleri ve çiftlenmemiş elektronların sayısı ile ilgilidir<sup>(61)</sup>.

Elementlerin kimyasal bileşikleride yer alması durumunda yayımladıkları x-ışını spektrumlarında görülen değişimler 3 grupta toplanabilir<sup>(46)</sup>:

- a) Çizginin dalgaboyundaki değişim,
- b) Çizginin şeklindeki değişim,
- c) Çizginin şiddetindeki değişim.

Hem kısa hemde uzun dalga boyları için kaymalar, değerlik elektronlarının bağa katılması (iştirakı) ile elektriksel kuvvetler veya elektronun perdelenmesi sonucu enerji değişimlerinden kaynaklanmaktadır.

Karakteristik x-ışını çizgisinin bozulması (değişmesi) değerlik orbitali içerisinde veya yakınında yer alan elektronların enerji dağılımlarının değişimlerinden kaynaklanır.

Karakteristik x-ışının şiddetindeki değişim, geçişlere maruz kalan elektronların uyarılma ihtimaliyetlerinin ve geçiş hızlarının farklı enerji seviyeleri arasındaki değişmelerinden kaynaklanır.

Kimyasal duruma bağılı olarak şiddetlerin değişmesi  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranlarında değişmesine sebep olacaktır.  $K\beta/K\alpha$  x-ışını şiddet oranı, değerliğin artması ile artar.  $K\beta$  x-ışını şiddeti değerlik elektronlarının sayısıyla, yani elektron yoğunluğuyla ilgilidir. 3d elementlerinin, bileşiklerinde 3p elektronları kimyasal bağa katılmazlar. Bu yüzden 3p seviyesinin yoğunluğu değerlik durumunun değişmesiyle değişmez<sup>(61)</sup>.

Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand\* etkileşmesi fazlaşacak ve  $K\beta$ 'ların sayısında bir artma olacaktır. 3p yoğunluğunun değişmemesinden dolayı metalin 3p dalga fonksiyonundaki değişim çok az olacak ve geçiş ihtimaliyeti de hemen hemen aynı kalacaktır.

Relatif çizgi şiddeti, atomun kimyasal durumuna oldukça hassastır. Bu yüzden araştırılan seri içindeki bir bileşiğin hüviyetinin tayini için çizgi şiddetlerinin oranı kullanılabilir. Kimyasal etki özellikle geçiş metallerinin valans çizgileri ile ilgilidir. Geçiş elementleri için şiddet oranı kullanılarak bileşikler ayırdedilebilir<sup>(10)</sup>. Kimyasal etkiler özellikle geçiş metallerinin geometrik şartlarına çok hassastır. Rezolüsyonu yüksek sayaçlar kullanılarak bileşiklerin şiddet oranları bulunabilir ve kimyasal kaymasından koordinasyon sayıları tesbit edilebilir<sup>(59)</sup>. Karakteristik L x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler, K x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkilerden daha büyüktür<sup>(46)</sup>. Ancak, bu oranların her ikisinde de sistematik bir ilişki yoktur. Dış yörüngelerden, iç yörüngelere değerlik elektronlarının geçişlerinden en fazla  $L\gamma$  x-ışını yayılma ihtimali etkilenmektedir. Ayrıca n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından, değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler de bu geçişlerden etkilenir.

Bunun için, değerlik elektronlarının geçişleri, az da olsa  $L\alpha$  ve  $L\beta$  x-ışını yayılma ihtimaliyetini de etkiler. Bundan dolayı karakteristik L x-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur<sup>(42)</sup>.

Kompleksler ve molekülün yapıları karakteristik x-ışını çizgisinin durumunu etkiler<sup>(61)</sup>. Bir atomun kimyasal bağa katılması onun elektron yoğunluğunda bir değişime sebep olur ve değerlik elektron yoğunluğu önemli derecede değişir. Kristal veya moleküllerdeki atomların birbirine yakınlığı ve bağın tipine bağılı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla x-ışınlarının enerjileri atomda elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağılıdır. Bu nedenle genellikle kimyasal bileşiklerin bazı

---

\*Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna bağılı olan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir.



serilerinde ilgilenilen atomun K x-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim kimyasal kayma olarak bilinir. Bu durum atomun içinde bulunduğu kimyasal yapı hakkında bilgi verir.

Etkin yük ile  $K\alpha$  çizgisinin durumu arasındaki ilişki

$$\Delta E = X(Z - \delta)^2 \quad (4.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada  $\Delta E$ , çizginin enerjisindeki kayma; X,  $n_i$  ve  $n_f$  baş kuantum sayılarına bağlı olan bir sabit ve  $\delta$  ortalama perdeleme sabitidir. Bu sabit kimyasal bağların şekline bağlı olarak farklılık arzeder ve sonuçta x-ışını çizgisinin kimyasal kayması meydana gelir. Kimyasal kayma pozitif yük ile ilişkilidir:

$$\Delta_{itm} \sim kq \quad (4.2)$$

Burada k, hem teorik hem deneysel verilerle belirlenebilir. Görüldüğü gibi, kimyasal kayma incelenen bileşikteki elementin değerlik durumuna bağlıdır.

$K\alpha$  çizgi kayması,

$$\Delta E_{K\alpha} \sim kn^2 \quad (4.3)$$

ifadesiyle verildiği üzere  $kn^2$  ile orantılıdır. Burada, n değerlik elektronlarının sayısı, k ise ligand tipine bağlı olan bir sabittir.

Geçiş elementlerinden  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  arasındaki yarıma, çiftlenmeyen elektronların sayısının artmasıyla artar. Enerjideki kaymalar da çiftlenmeyen elektronların sayısı ile orantılıdır.  $K\beta$  çizgi yarılmalarının şiddeti, kuvvetli olarak kimyasal bağın tipine bağlıdır. Çizginin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir.

#### 4.2. Parçacık Büyüklüğü Etkileri

X-ışını floresans tekniğinde, taneciklerden oluşan maddelerin analizinde alışlagelmiş öğütme ve buharlaştırma (fusing) metodları kullanılmadığı zaman parçacık büyüklüğü olarak adlandırılan etkiler gözönüne alınmalıdır. Bu etkiler birim alan başına kütlelerin dikkate alınmadığı tanecikli maddelerde ortaya çıkar ve kantitatif analizlerde hataların

kaynağını oluşturur. Parçacık büyüklüğü sadece karakteristik x-ışını şiddetini etkilemekle kalmaz ayrıca hem geri saçılan x-ışınlarının hemde yayımlanan x-ışınlarının ve düşük enerjili  $\gamma$ -ışınlarının da şiddetini etkiler<sup>(46)</sup>. Yayımlanan çizgi şiddeti kompozisyon homojen olsa bile parçacık büyüklüğünden etkilenir. Homojenlik veya heterojenlik numuneyi oluşturan parçacıkların kimyasal kompozisyonları ve karışımlarıyla değişir. X-ışını floresans tekniğinde, özellikle ağır elementlerin gevşek numunelerde karakteristik x-ışını şiddetleri artan parçacık büyüklüğü ile azalırken saçılan raddasyonun şiddeti artan parçacık büyüklüğü ile artar<sup>(57)</sup>. Parçacık büyüklüğü etkileri heterojen maddeler ve gevşek tozlarda büyük hataların kaynağını oluşturur ve analit floresans şiddetinde değişimlere sebep olabilirler<sup>(46)</sup>.

Parçacık büyüklüğü etkileri aşağıdaki metodlarla azaltılabilir<sup>(44)</sup>.

- a) numuneleri ince öğüterek,
- b) Numuneleri standart parçacık büyüklüğünde sınıflandırarak,
- c) Seyreltme tekniği kullanarak,
- d) Yüksek basınç altında tabletler kullanarak,
- e) matematiksel metodla düzeltme yaparak.

Numunelerden yayımlanan karakteristik x-ışını üzerine parçacık büyüklüğü etkisini açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Teorik modeller ilk olarak Bernstein<sup>(62)</sup>, Claisse ve Samson<sup>(63)</sup>, Hunter ve Rhodes<sup>(64)</sup> tarafından geliştirilmiştir. Bunları takiben Myers ve arkadaşları<sup>(65)</sup> soğurma ve şiddetlendirme etkileri için kullanılan Lucas-Tooth metoduna parçacık büyüklüğü düzeltmesinide ekleyerek yeni bir metot ortaya attılar. Daha sonra Criss ve Berry<sup>(66,67)</sup> parçacık büyüklüğü düzeltmesi için daha genel ve daha kullanışlı bir metot geliştirdiler. Bu çalışmada, Rhodes<sup>(68,69)</sup> tarafından ortaya atılan ve uygulamada oldukça pratik olan parçacık büyüklüğü düzeltmesi kullanıldı. Rhodes ve arkadaşları parçacık büyüklüğü etkisini basitlik sağlamak amacıyla şu üç kriterden bir veya daha fazlasına sahip numuneler üzerinde çalışmışlardır. Bu kriterler:

- a) İnce numune kriteri: Numuneler ince yani  $m \cdot (\mu / \rho)' \leq 0.1$  olmalıdır. Burada m birim alan başına düşen kütledir.  $(\mu / \rho)'$  ise uyarıcı radyasyon ve analitin toplam kütle soğurma katsayısıdır;
- b) Bir tek tabaka kriteri: Numunede parçacıklar bir kattan (veya tabakadan) daha fazla derinlik dağılımına sahip olmamalıdır;

c) Küçük hacim-paketleme-yoğunluğu kriteri: Parçacıklar düşük atom numaralı olmalı; ortamlarla birlikte durumları, aynı alanda sadece ilgilenilen numunenin tek başına tek katlı dağılımındaki duruma, en fazla, özdeş olmalıdır.

Bu son iki kritere göre gelen foton numunenin birden fazla parçacığından geçmesi ve analitin yayımlanan çizgi fotonunun da parçacığın merkezinden yayımlanması gerekir. Böyle numuneler için analit çizgi şiddeti

$$I_A = S_A P_A m_A \quad (4.5)$$

ile ifade edilir. Burada,  $S_A$  analit hassasiyetidir. ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  başına sayma/s),  $m_A$  birim alan başına analitin kütlesidir<sup>(44)</sup>.  $P_A$  ise

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu_A \cdot d)}{\mu_A \cdot d} \quad (4.4)$$

bağıntısı ile verilen parçacık büyüklüğü düzeltme faktörüdür. Burada,  $\mu_A$  numunenin primer ve analit x-ışınları için toplam lineer soğurma katsayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $d$  ise numunedeki ortalama parçacık büyüklüğüdür (cm).

### 4.3. Şiddet Oranı Değişmesi

#### 4.3.1. Kristal Alan Teorisi

Bu teoride ligandlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atom arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal alan teorisinde ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomun d orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağlı enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir<sup>(70)</sup>. Atomun d orbitalleri çekirdeğe göre, uzayda çeşitli pozisyonlarda bulunur. Meselâ  $d_{z^2}$  orbitali, z eksenini boyunca;  $d_{x^2-y^2}$  orbitali, x ve y eksenleri boyunca;  $d_{xy}$  orbitali x ve y eksenlerinin oluşturduğu düzlemde ancak bu eksenler arasında,  $d_{xz}$  orbitali x ve y eksenlerinin oluşturduğu düzlemde ve  $d_{yz}$  orbitali ise y ve z eksenlerinin oluşturduğu düzlemde bulunmaktadır.

Küresel simetriye sahip bir alan içerisinde veya alan olmadığı zaman, bir atom veya iyonda bulunan d orbitalleri aynı enerjiye sahiptirler. Yani, bu durumda d orbitalleri çakışık haldedirler<sup>(71)</sup>.

#### 4.3.2. Moleküler Orbital Teorisi<sup>(70)</sup>

Kristal alan teorisinin yetersizliklerinden bir kısmı, merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Moleküler orbital (MO) teorisinde, metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşim dikkate alınarak kristal alan teorisinin yetersizlikleri giderilmektedir.

Dalga mekaniği açısından değerlik orbitali, iki atomlu bir A-B molekülünde A ve B çekirdeklerinin ikisine birden yayılan en az bir orbital olarak tarif edilir. ( Bir elementin değeriği aynı zamanda onun birleşme gücü olarak tarif edilir). Böyle bir orbitale moleküler orbital denir.

Moleküler orbitallerin atomik orbitallerin birleşmesiyle teşekkül ettiğini ve çekirdekler uzak mesafeye götürüldüklerinde tekrar atomik orbitallere bölündüklerini farzetmek gerekmektedir<sup>(70)</sup>.

Şayet bir atomik orbital (AO) fazla çekirdeklerdeki bir çok atomik orbitallerle çakışır o zaman daha fazla yayılmış orbital elde edilir. Dikkate alınan AO sayısı kadar MO mevcuttur. İnorganik maddelerin tartışılmasında moleküler orbital teori daha yaygınca kullanılmaktadır.

#### 4.3.3. İyonlaşma Enerjisi<sup>(70)</sup>

Gaz fazında bulunan temel haldeki bir atomdan bir elektron koparılması için gereken enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. Elektron koparılması için elektriksel alan kullanıldığından bu enerjiye iyonlaşma potansiyeli de denir.  $n = \infty$ , orbitalin sonsuz uzaklıkta olması anlamında olduğundan bu orbitaldeki bir elektron çekirdekten tamamiyle koparılmış demektir. Bu nedenle iyonlaşma enerjisi, elektronun bulunduğu orbitalin enerjisi ile  $n = \infty$  orbitalinin enerjisi arasındaki farka eşittir.

Elektronun bulunduğu seviyelerle ilgili baş kuantum sayısı n'nin büyük olması, elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından küçük bir kuvvetle çekilmesi anlamında olacağından, iyonlaşma enerjisinin küçük olması demektir. Etkin çekirdek yükü  $Z_{et}$ 'in

büyük olması halinde, elektron çekirdek tarafından büyük bir kuvvetle çekileceğinden iyonlaşma enerjisi büyük olur.

En dış alt tabakanın tam dolu olması halinde atom kararlılık kazanır. Bu kararlılık, yarı dolu alttabakanın sağladığı kararlılıktan daha büyüktür. Dolayısıyla alttabakası tam dolu olan atomların birinci iyonlaşma enerjileride büyük olur. Meselâ, en dış s alttabakası dolu olan berilyumun birinci iyonlaşma enerjisi kendisinden sonra gelen ve son elektronu  $2p^1$  de bulunan borunkinden büyüktür.

İyonlaşma olayında enerjisi en büyük olan elektron koparılır. Çünkü bu elektronu koparmak için gereken enerji en küçüktür. Gerçekte iyonlaşma olayı, baş kuantum sayısı en büyük olan orbitaldeki elektronun koparılmasıyla başlar. Geçiş elementlerinde önce ns elektronları, daha sonra (n-1)d elektronları koparılır. Aktinitlerde önce ns elektronları, daha sonra (n-2)f elektronları koparılır.

#### 4.3.4. Bağ Enerjisi<sup>(70)</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.

---

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

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.

#### 4.3.5. Elektron İlgisi<sup>(72)</sup>

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

Gaz fazındaki atom veya iyon 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.

#### 4.3.6. Elektronegatiflik<sup>(72)</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.

$$N = I + \varepsilon \quad (4.7)$$

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

$$\begin{aligned} I_1 + \varepsilon_1 &< I_2 + \varepsilon_2 \\ I_1 - \varepsilon_1 &< I_2 - \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

yazabiliriz. Demek ki, 1. atomdan elektronun 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 edilebiliriz:



#### 4.3.7. Koordinasyon Sayısı<sup>(71,73)</sup>

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

#### 4.3.8. Oksidasyon Sayısı<sup>(71)</sup>

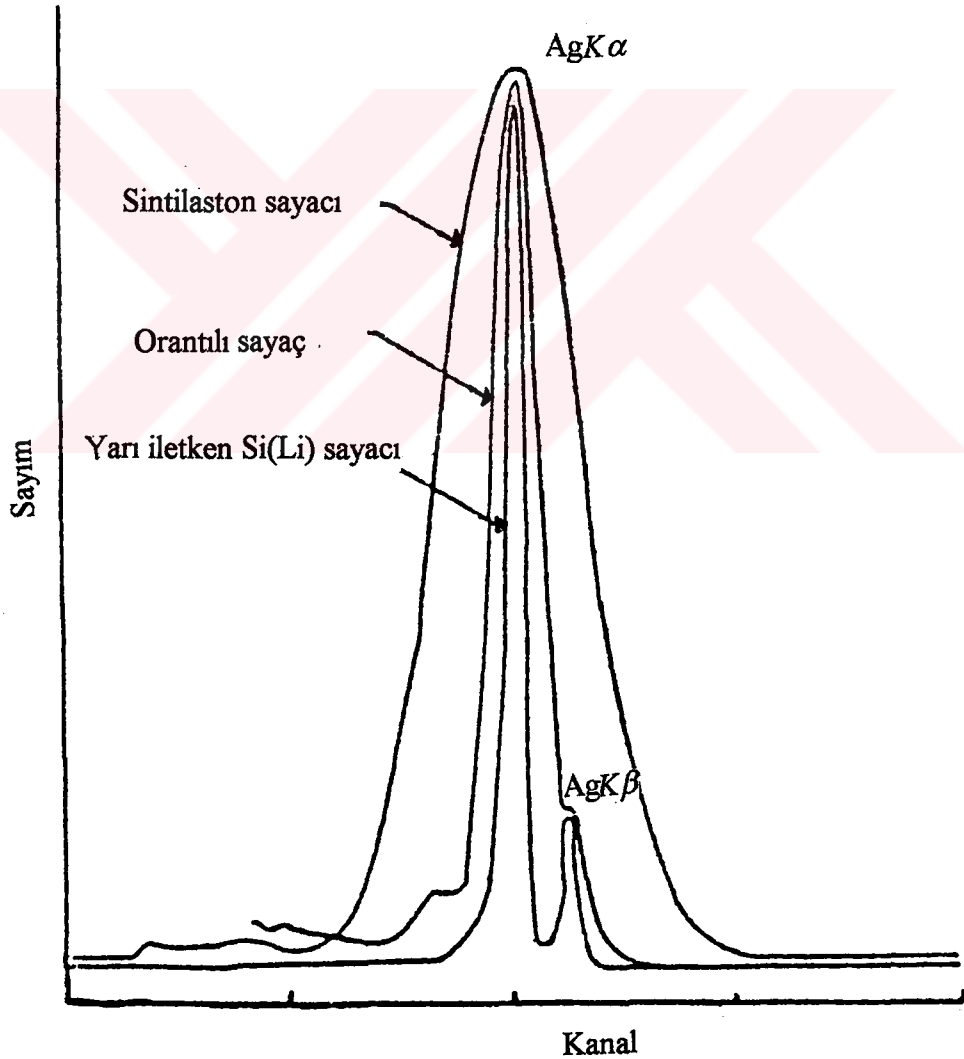
Oksidasyon sayısı, atomun pozitif veya negatif yük sayısıdır. Bir atomun bir bileşiğindeki oksidasyon sayısı, bileşik içerisindeki elektronların belirli şekilde atomlar arasında bölüştüğü zaman, o atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve işaretidir. Bileşik iyonlardan meydana geliyorsa, her iyonun elektrik yükü ve cinsi onun oksidasyon basamağı ve sayısını tanımlar.

Kompleks bileşiklerde, oksidasyon sayısı hesaplanırken bir yük kayması olduğu kabul edilir. Elektronegatifliği büyük olan element negatif yüklü ve küçük olan element ise pozitif yüklü olarak kabul edilir. Oksidasyon sayısı bu esasa göre hesaplanır.

## 5. DENEY SİSTEMİ VE NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

### 5.1. Yarı İletken Dedektörler ve Sayma Sistemi

Elementlere ait karakteristik x-ışını spektrumlarını elde etmek için, araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Dedektör seçiminde, dedektör tipi, hassas olduğu enerji bölgesi ve ayırma gücü gibi bir takım faktörler önemlidir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi ayırma gücü en yüksek dedektörler, yarı iletken dedektörlerdir.



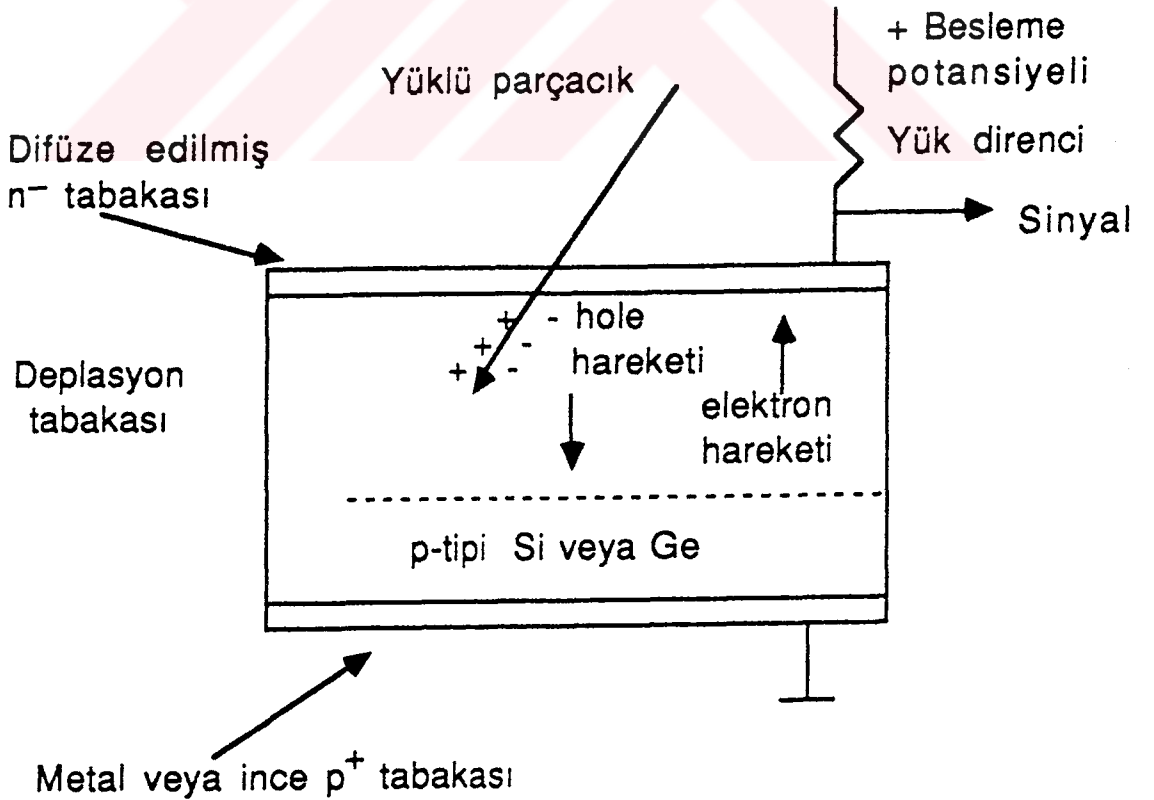
Şekil 5.1. Bazı dedektörlerin ayırma güçleri<sup>(72)</sup>.



Si(Li) yarı iletken dedektörü, bir pozitif (p-tipi) bölge ile bir negatif (n-tipi) bölge ve bunlar arasında bulunan bir intrinsik (i-tipi) bölgeden meydana gelmektedir. Dedektör p-i-n tipi bir diyottur. İntrinsik bölge, uygun şartlarda p-tipi silisyum içerisine lityum sürüklenmesiyle meydana getirilmiştir.

Dedektör yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Sayma sistemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Şekil 5.2'de görülen dedektörün, en önemli iki fiziksel özelliği kalınlığı ve alanıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektörün alanı artınca artar; ancak bu, ayırma gücünü azaltır. Soğurma verimliliği de kalınlık artınca artar.

Kullandığımız dedektörün aktif alanı  $12 \text{ mm}^2$  ve kalınlığı  $3 \text{ mm}$ 'dir. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş Si(Li) yüzeyine yaklaşık  $200 \text{ \AA}$  kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tutulmaktadır ve dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için  $25 \text{ }\mu\text{m}$  kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.



Şekil 5.2. Yarı iletken dedektörün şematik gösterim.

E enerjili bir foton, dedektörün aktif bölgesine düştüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektrona verir. Fotoelektron enerjisi bitinceye kadar, yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek dedektör içinde hareket eder. Si(Li) dedektörüne yaklaşık -500 voltluk besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alanı, fotonların oluşturduğu elektron ve boşluk yüklerini toplar. Ters beslenmeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar p-tipi bölgeye sürüklenir.

Sonuçta; dedektör içinde, gelen fotonun enerjisi ile orantılı sayıda elektron boşluk çiftleri oluşur. Elektrik alan vasıtasıyla p ve n tipi bölgelerde toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

### **5.2. Si(Li) Dedektörünün Verimlilik Eğrisinin Belirtilmesi**

X-ışını spektroskopik çalışmalarında, dedektör verimliliğinin bilinmesi ve verimlilik eğrisinin belirlenmesi gerekmektedir. Dedektör verimliliği aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir<sup>(59)</sup>.

- a) Fotopik (Sayma) Verimliliği : Dedektörde ilgili enerjide, sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimalidir.
- b) Mutlak Verimlilik : Dedektörde sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak dedektör uzaklığına bağlıdır.
- c) Bağlı Verimlilik : Herhangi bir enerjideki dedektör verimliliğinin, diğer enerjideki dedektör verimliliğine oranı olarak tanımlanır.
- d) İntristik Verimlilik : Dedektörün intristik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- e) Radyal Verimlilik : Herhangi bir enerjide, dedektör verimliliğinin dedektör yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

Enerjisi E olan bir foton için yarı iletken dedektörün sayma verimi<sup>(75)</sup>

$$\varepsilon_E = \varepsilon_R \cdot G(E) \quad (5.1)$$

ile verilir. Burada  $G(E)$ , geometri faktörüdür.  $\varepsilon_E$  ise relatif sayma verimidir ve gerçek verim ile çeşitli düzeltme faktörlerinin çarpımı olarak,

$$\varepsilon_R = \varepsilon_A \cdot f_a \cdot f_{Au} \cdot f_d \cdot f_e \cdot f_c \cdot \varepsilon_s \quad (5.2)$$

şeklinde verilir. Burada  $\varepsilon_A$  tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen dedektörün hassas hacminin intristik verimidir. Ayrıca  $f_a$  dedektör yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için düzeltme faktörü,  $f_{Au}$  altın elektrotlardaki soğurma için düzeltme faktörü,  $f_d$  altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki soğurma için düzeltme faktörü;  $f_c$ , kolimasyon etkileri için düzeltme faktörü ve  $f_e$  de hassas hacimden kaçan silisyuma ait karakteristik x-ışınları için düzeltme faktörüdür.  $\varepsilon_s$  ise toplam yük toplanmasının verimidir.

Bir dedektörün bir enerjideki verimi, dedektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelip sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır<sup>(76)</sup>.

$$\varepsilon_E = \frac{C_E}{(N_E \cdot D)} \quad (5.3)$$

Burada  $C_E$ , E enerjisinde birim zamanda kaynaktan gelip dedektörde sayılan fotonların sayısı;  $N_E$ , kaynakta bozunma başına E enerjisinde yayımlanmış fotonların kesri (yayımlanma ihtimali) ve D, standart kaynağın parçalanma hızıdır<sup>(76)</sup>.

Çalıştığımız enerji aralığında dedektör verimlilik eğrisini belirleyebilmek için,  $22 \leq Z \leq 40$  aralığındaki elementlerin  $K\alpha$  ve  $K\beta$  karakteristik x-ışınları kullanılmıştır. Deney süresince  $I_0G$  faktörünü sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir.  $I_0G\varepsilon_K$  değerinin tayininde

$$I_0G\varepsilon_K = \frac{I_K}{\sigma_K \beta_{(K)}^m} \quad (5.4)$$

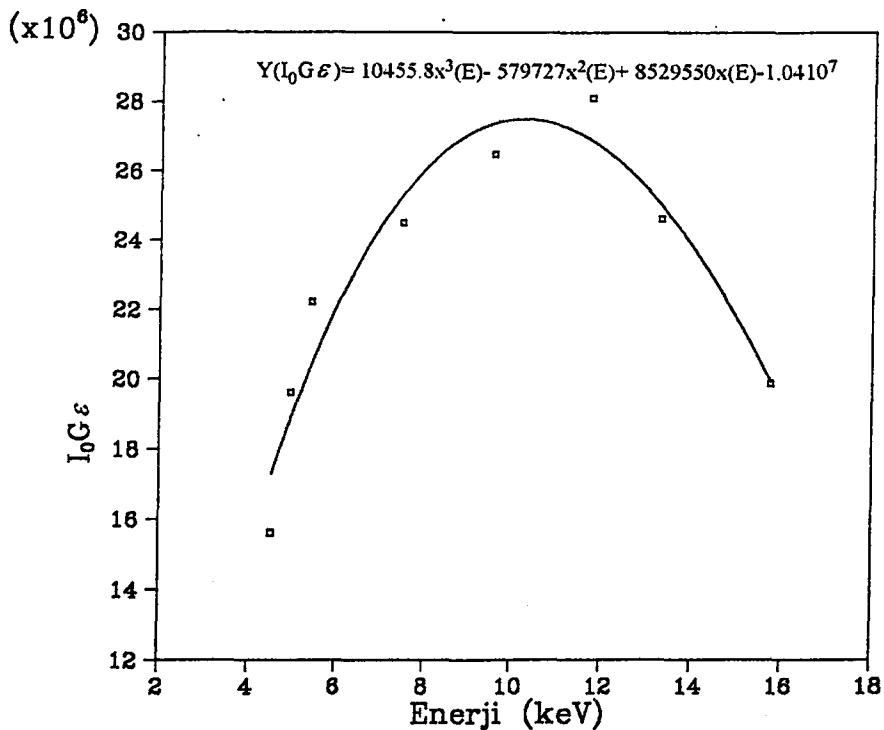
ifadesinden faydalanılmıştır<sup>(77)</sup>. Burada  $I_0$  kaynağın şiddeti,  $G$  ise geometrik faktördür.  $I_0G$  birim zamanda numune üzerine düşen uyarıcı fotonların sayısıdır.  $I_K$  herhangi bir standart elementin karakteristik x-ışını şiddeti,  $\beta_K$ , soğurma düzeltme faktörü,  $\varepsilon_{(K)}$ , dedektör verimi,  $\sigma_K$  standart elementin , uyarma enerjisindeki floresans tesir kesiti,  $m$  ( $g/cm^2$ ) ise standart elementin kalınlığıdır.

Dedektör verimi enerjiye bağlı olduğundan  $I_0G\varepsilon_K$  değeri de enerjiye bağlıdır. (5.4) ifadesinden hesaplanan  $I_0G\varepsilon_K$  değerlerinin elementlerin  $K\alpha$  ve  $K\beta$  karakteristik x-ışınlarının enerjilerine karşı grafikleri çizilerek elde edilen ve Şekil 5.3'de gösterilen eğri yardımıyla istenilen enerjide  $I_0G\varepsilon_K$  değeri hesaplandı.

(5.4) ifadesindeki  $K$  x-ışınlarının floresans tesir kesitlerinin teorik değerlerinin hesaplanmasında

$$\sigma_K = \sigma_E \cdot J_K \cdot W_K \cdot f_K \quad (5.5)$$

ifadesi kullanılmıştır. Burada  $\sigma(E)$  uyarma enerjisinde toplam fotoelektrik tesir kesiti<sup>(78)</sup>,  $J_K$  sıçrama oranı,  $W_K$   $K$  tabakası floresans verimi ve  $f_K$  ise  $K$  x-ışınlarının yayımlanma kesridir.  $J_K$ ,  $W_K$  ve  $f_K$  değerleri N. Broll<sup>(79)</sup> den alınmıştır.



Şekil 5.3 Dedektör verimine ait grafik.

### 5.3. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada amaca uygun olarak, incelenen elementlerin bileşikleri kullanılmıştır. Parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için, Spex el havanında iyice öğütülen maddeler aynı anlı olarak 325 ve 400 mesh'lik sıralamaya sahip, bir elek takımında elenmiştir. Numuneler 325 mesh'lik elekten geçen ve 400 mesh'lik elek üstünde kalan maddelerden hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan maddeler,  $10^{-5}$  mg hassasiyete sahip bir elektronik terazide tartılmışlardır.

Numuneler band tekniğine göre hazırlanmışlardır. Bunun için yapıştırıcı bant ve bu yapıştırıcıya uygun olarak asetattan  $1 \times 1.5$  cm<sup>2</sup> alanında maskeler kullanılmıştır. Numuneler, Ba'un BaO, BaO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O, BaCrO<sub>4</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>; La'un, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ce'un, CeO, CeO<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, CeH<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> bileşiklerinden hazırlanmıştır.

Tablo 5.1 Numune miktarları.

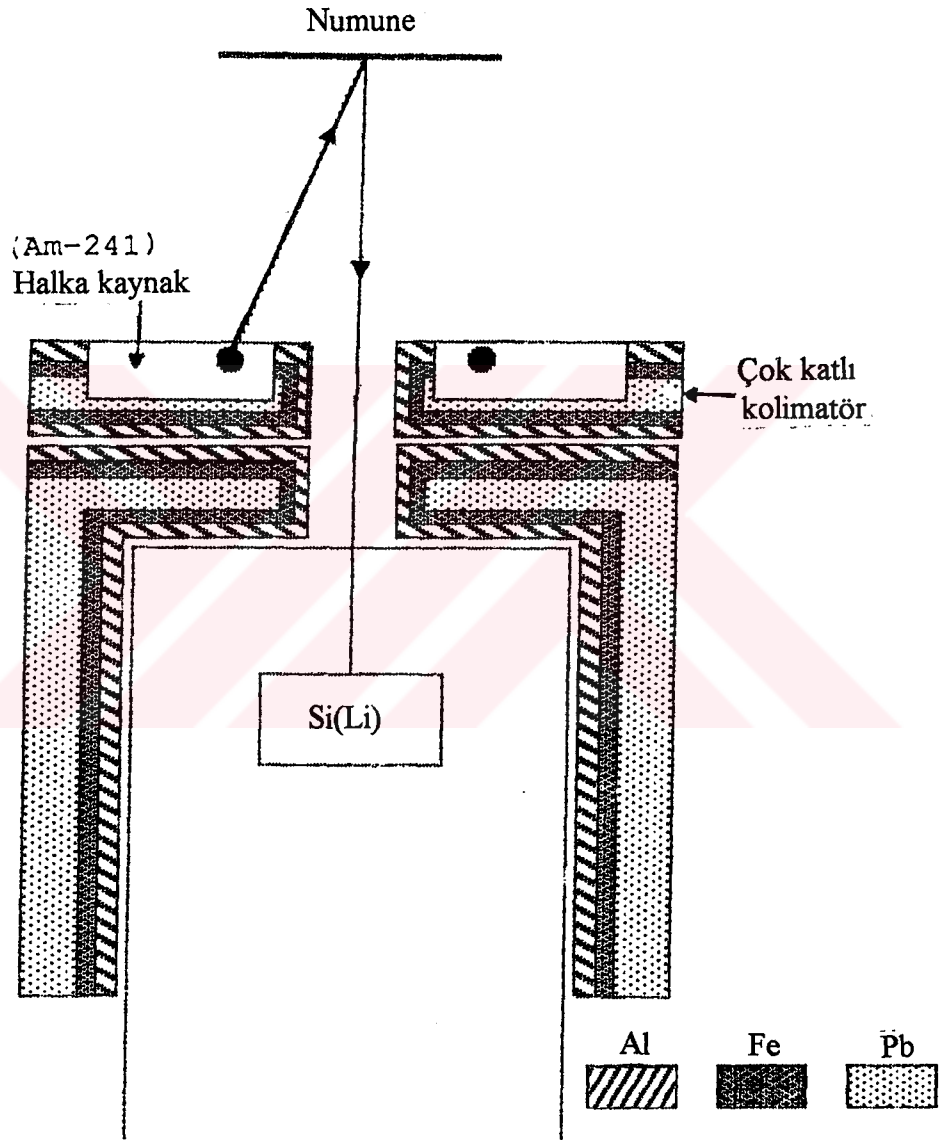
Madde	Numune miktarı (gr/cm <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>	Madde	Numune miktarı (gr/cm <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>
BaO	3.06	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26
BaO <sub>2</sub>	3.81	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.58
Ba(OH) <sub>2</sub>	1.20	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.83
BaCl <sub>2</sub>	0.95		
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.73	CeO	0.03
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O	0.78	CeO <sub>2</sub>	0.06
BaCrO <sub>4</sub>	0.52	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.81
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.36	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.73
BaCO <sub>3</sub>	0.61	CeH <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	0.26
BaSO <sub>4</sub>	0.5		

#### 5.4. Ölçülerin Alınması

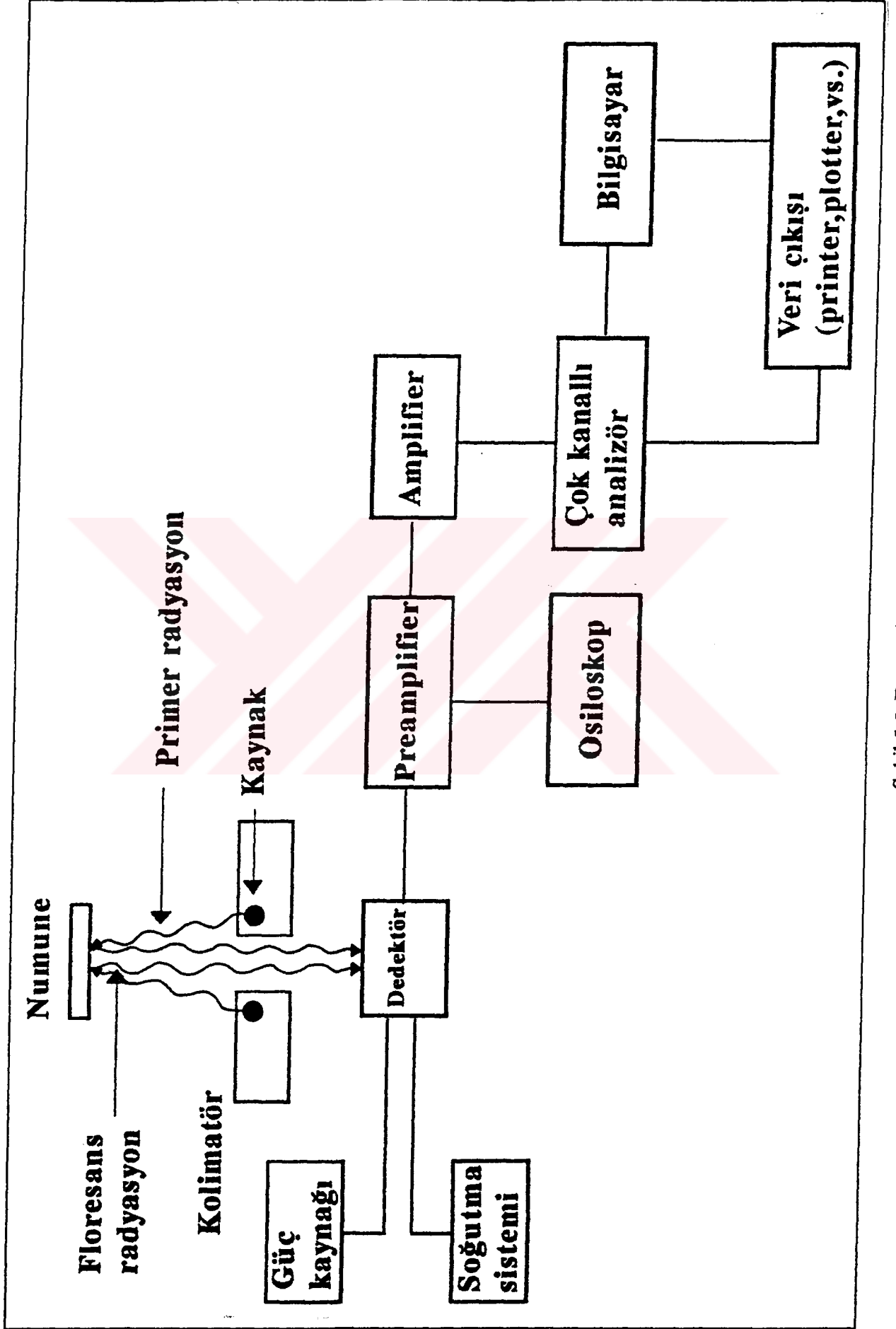
Deneye hazır hâle getirilen numunelerimiz, 100 mCi şiddetindeki Am-241 radyoizotop halka kaynağından çıkan 59,5 keV'lik  $\gamma$ -ışınlarıyla uyarılmışlardır. Numuneler farklı sürelerde gerçek sayma zamanı ile sayıldılar. Sayımlarda iyi bir istatistik sağlamak amacıyla ilgilendiğimiz pikin alanının net alanı 5000'den az olmayacak şekilde seçilmiştir. Temel sayma spektrumu elde etmek için, aynı deney geometrisinde, en uzun süreli sayılan numunenin sayım süresine eşit alacak şekilde numunesiz ölçümler alınmıştır. Sayımların yapıldığı deney geometrisi Şekil 5.4'de verilmiştir.

Radyoaktif kaynaktan yayımlanan radyasyonun kolime edilebilmesi için en uygun elementlerden biri kurşundur. Ancak radyoaktif kaynağın kurşunu uyarması sonucu, kurşundan yayımlanan karakteristik x-ışını hem numuneyi uyarabilmekte hem de spektrum içerisinde istenmeyen pikler oluşturabilmektedir. Bu durumun önlenmesi için, kurşun kolimatör içine, kurşunun K ve L x-ışınlarını tutabilecek demir kolimatör yerleştirilmiştir. Kurşunun karakteristik x-ışınlarının demir atomlarını uyarması sonucu yayımlanan demirin K x-ışınlarının da tutulabilmesi için, demir kolimatör içerisine alüminyum kolimatör konulmuştur. Böylece numuneyi sadece radyoaktif kaynaktan çıkan radyasyonların uyarması sağlanmıştır. Aynı özelliğe sahip bir başka kolimatörde dedektörün Be penceresi önüne yerleştirilerek dedektör koruma altına alınmıştır(Şekil 5.4).

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 2048 kanalına kaydedilmiştir. Şekil 5.5'de deney sistemi şeması verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan birkaçı Şekil 5.6-11'de verilmiştir.

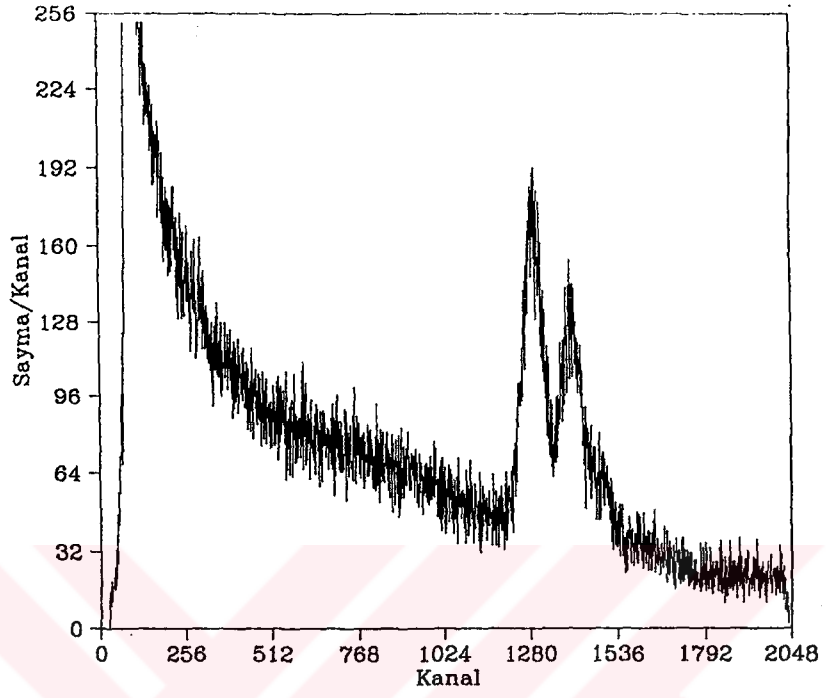


Şekil 5.4. Deney geometrisi.

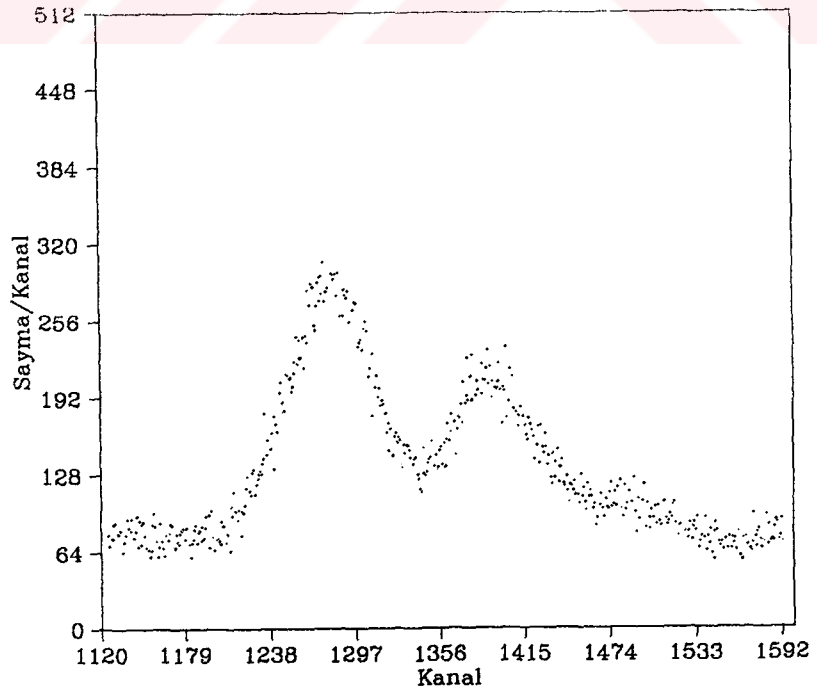


Şekil 5.5. Deneysel sistemi şeması.

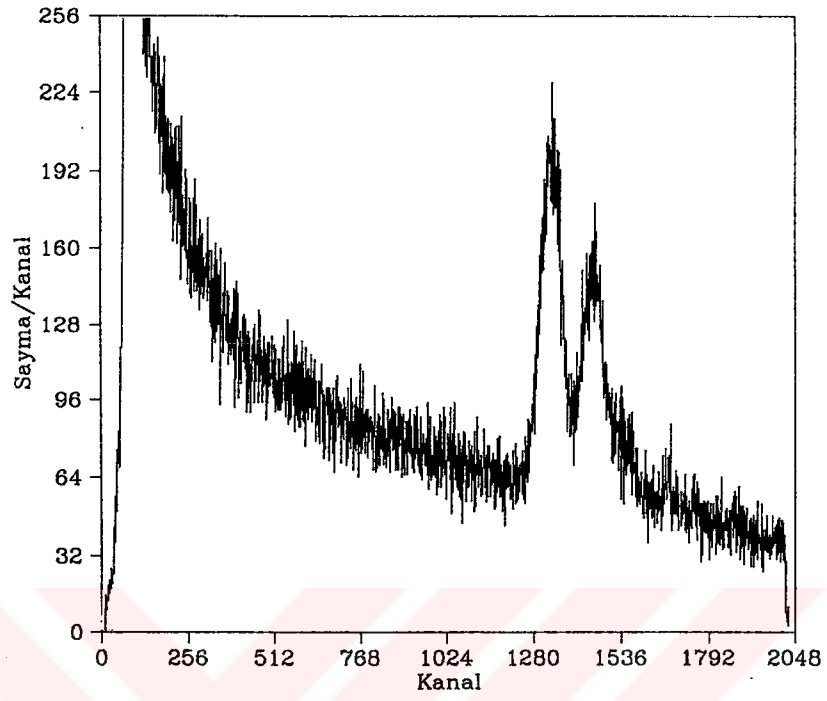




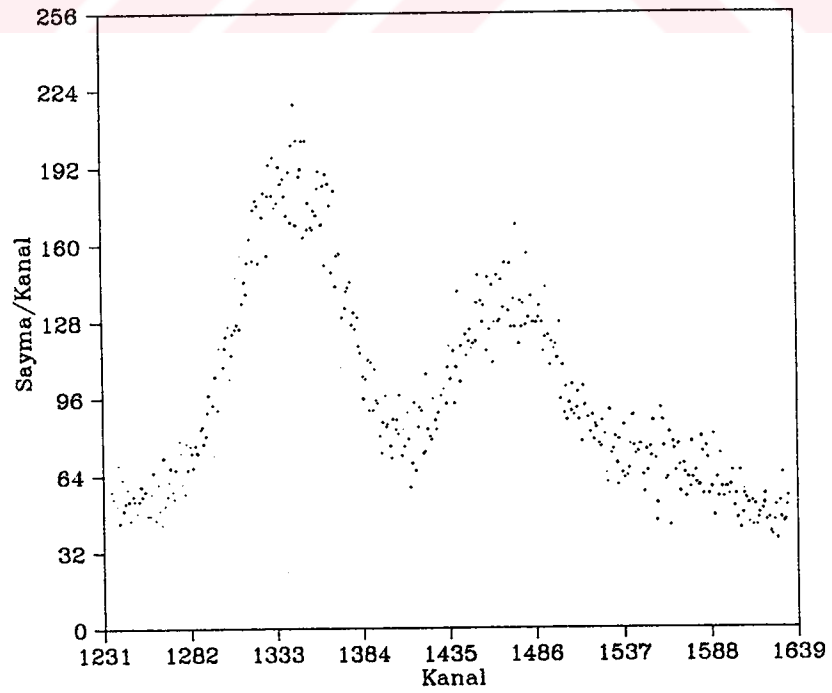
Şekil 5.6. BaO<sub>2</sub>'e ait genel spektrum.



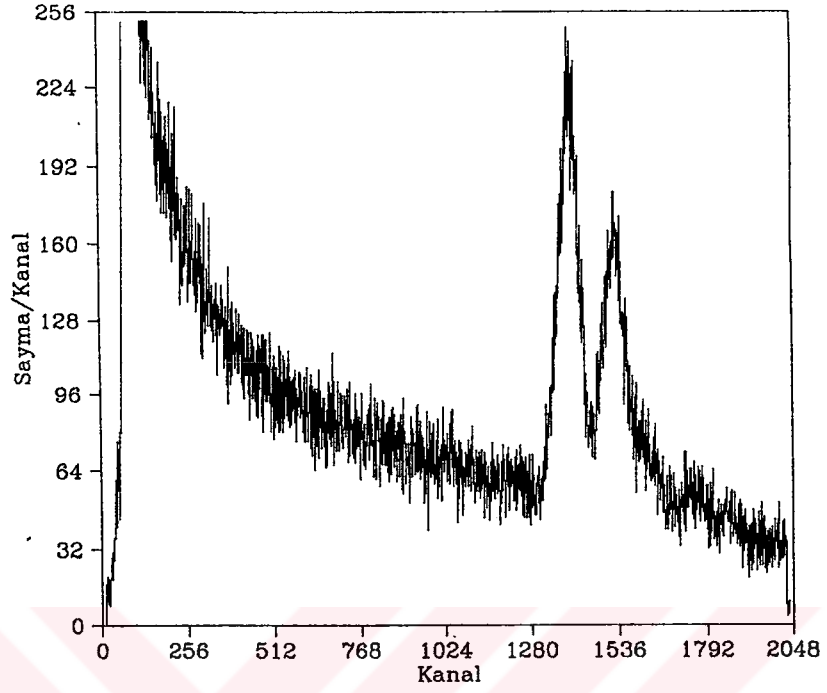
Şekil 5.7. Ba(OH)<sub>2</sub>'e ait spektrum



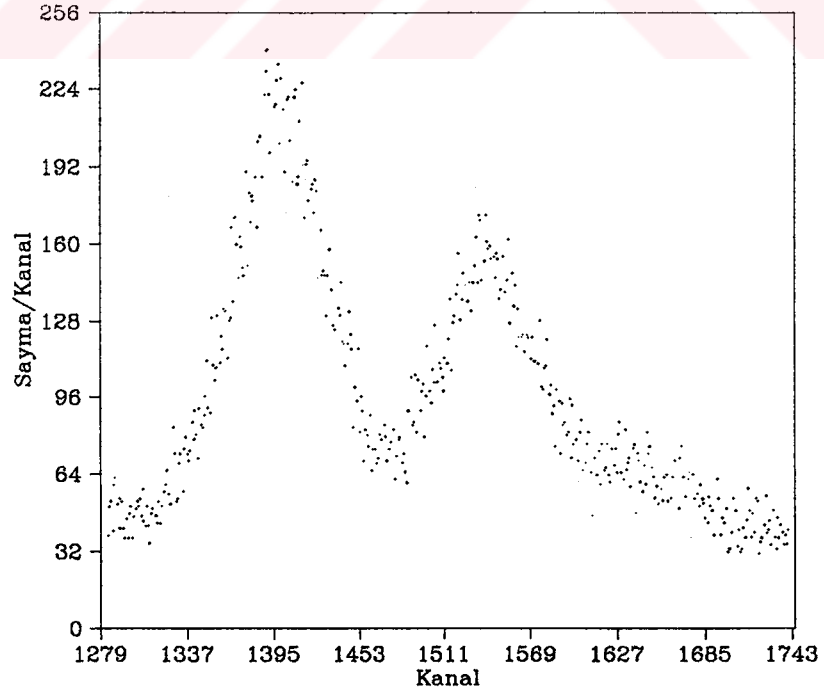
Şekil 5. 8.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ' e ait genel spektrum.



Şekil 5.9.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ' e ait spektrum.



Şekil 5.10. CeO<sub>2</sub>' e ait genel spektrum.



Şekil 5.11. CeO<sub>2</sub>' e ait spektrum.

### 5.5. Parçacık Büyüklüğü Düzeltmesi İçin Yapılan Hesaplamalar

Parçacık büyüklüğü düzeltmesi yapmak için Rhodes ve arkadaşları<sup>(68)</sup> kullanmış oldukları,

$$P_A = \frac{1 - \exp(-\mu_A d)}{\mu_A d} \quad (5.6)$$

ifadesinden faydalanılmıştır. Bu ifadede yer alan lineer soğurma katsayısı, kütle soğurma katsayısı  $\mu_m$  (cm<sup>2</sup>/g) yardımıyla,  $\mu_A = \mu_m \cdot \rho$  bağıntısından hesaplanmıştır. Burada  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) yoğunluktur.

Parçacık büyüklüğü faktörünü hesaplamak için eleklerle ait parçacık büyüklüğü<sup>(80)</sup>,

$$d_{325} = 0.0041352 \text{ cm}$$

$$d_{400} = 0.0025333 \text{ cm}$$

olarak kullanılmıştır. Numunelerin karakteristik x-ışınları için kütle soğurma katsayıları değerleri Hubbel ve arkadaşlarının<sup>(81)</sup> tablosundan, E.Storm ve arkadaşlarının<sup>(78)</sup> tablosundan da L x-ışını geçişlerinin enerji değerleri kullanılmıştır.

Numunelerin toplam kütle soğurma katsayısı

$$\mu / \rho = \sum (\mu / \rho)_i C_i \quad (5.7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada  $(\mu / \rho)_i$  i. elementin kütle soğurma katsayısı,  $C_i$  i. elementin bileşikteki yüzdesidir.

İncelenen numunelere ait hesaplanmış kütle soğurma katsayıları ve lineer soğurma katsayıları ile parçacık büyüklüğü düzeltme faktörleri sırasıyla Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Numunelere ait, hesaplanmış kütle soğurma katsayıları.

Madde	$\mu_{mp}$ (cm <sup>2</sup> /gr)	L $\alpha$ $\mu_{me}$ (cm <sup>2</sup> /g)	L $\beta$ $\mu_{me}$ (cm <sup>2</sup> /g)
BaO	7.8136	294.91	236.89
BaO <sub>2</sub>	7.0935	273.39	219.41
Ba(OH) <sub>2</sub>	7.0138	270.18	216.84
BaCl <sub>2</sub>	6.8909	391.16	313.09
BaCl <sub>2</sub> .x2H <sub>2</sub> O	5.0525	343.26	273.71
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ).xH <sub>2</sub> O	9.1814	185.84	148.65
BaCrO <sub>4</sub>	4.9679	221.43	177.08
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.6625	198.31	158.53
BaCO <sub>3</sub>	6.1128	241.67	193.74
BaSO <sub>4</sub>	5.2294	272.41	217.79
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8398	272.98	217.41
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0250	163.90	129.69
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .x6H <sub>2</sub> O	3.0718	136.19	107.43
CeO	8.6856	272.64	215.745
CeO <sub>2</sub>	7.8961	252.21	199.42
CeCl <sub>3</sub> .x7H <sub>2</sub> O	3.8260	249.18	195.56
Ce(SO <sub>4</sub> ).x4H <sub>2</sub> O	3.5092	188.69	147.83
CeH <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	2.6106	110.96	86.72

$\mu_{mp}$ : primer radyasyon için kütle soğurma katsayısını,

$\mu_{me}$ : emitter radyasyon için kütle soğurma katsayısını göstermektedir.

Tablo 5.3. Numunelere ait, hesaplanmış lineer soğurma katsayıları ve parçacık büyüklüğü düzeltmesi.

Madde	$\mu_{IP}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L\alpha$ $\mu_{Ie}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L\beta$ $\mu_{Ie}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$L\alpha$ $P_A$	$L\beta$ $P_A$
BaO	27.301	1015.7	816.34	0.2840	0.3394
BaO <sub>2</sub>	24.700	926.92	744.80	0.3075	0.3653
Ba(OH) <sub>2</sub>	24.451	916.02	736.04	0.3106	0.3686
BaCl <sub>2</sub>	20.323	1021.4	812.95	0.2848	0.3435
BaCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	17.3542	880.82	700.78	0.3235	0.3859
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )xH <sub>2</sub> O	15.4209	596.69	478.73	0.4327	0.4959
BaCrO <sub>4</sub>	18.019	846.44	676.90	0.3338	0.3952
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16.104	624.18	499.63	0.4193	0.4832
BaCO <sub>3</sub>	21.268	804.76	646.34	0.5368	0.5968
BaSO <sub>4</sub>	18.097	817.25	655.06	0.3431	0.4045
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.035	1633.6	1302.4	0.1812	0.2235
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24.188	849.28	676.11	0.3303	0.3905
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	18.199	652.31	518.85	0.4056	0.4708
CeO	57.712	1785.1	1413.5	0.1655	0.2250
CeO <sub>2</sub>	52.367	1624.8	1286.4	0.1816	0.2250
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	24.420	952.17	751.64	0.3009	0.3629
Ce(SO <sub>4</sub> )x4H <sub>2</sub> O	22.516	840.57	663.13	0.5239	0.5894
CeH <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	16.582	545.46	430.74	0.4577	0.5248

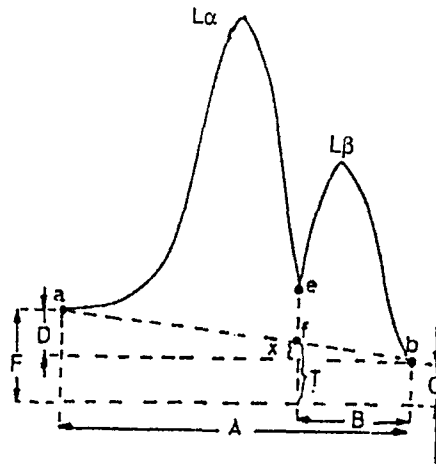
### 5.6. Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışmada Ba, La ve Ce'un çeşitli bileşikleri için karakteristik L x-ışını spektrumları alınmıştır. Spektrumdan net sayma elde edebilmek için numuneli ve numunesiz (temel sayma) spektrumlar alınmıştır. Numuneli spektrumdan numunesiz spektrumların çıkartılmasıyla net spektrumlar elde edilmiş ve bu işlem her numune için ayrı ayrı yapılmıştır.

Spektrumları değerlendirirken  $L\alpha$  ve  $L\beta$  piklerinin analizlerini sıhhatlice yapabilmek amacıyla pik eteklerinden (her iki tarafta) on kanal üzerinden ortalama alınarak temel sayımlar belirlenmiştir. Böylece tesbit edilmiş bitiş noktaları bir doğruya birleştirilerek  $L\alpha$  pikinin bittiği veya  $L\beta$  pikinin başladığı kanaldaki sayım (e) bu doğrunun seviyesine (f noktasına),

$$T = \frac{BD}{A} + C \quad (5.8)$$

bağıntısı kullanılarak düşürülmüştür<sup>(82)</sup>. Bu işlemden sonra,  $L\alpha$  ve  $L\beta$  net şiddetleri af ve fb kanalları arasındaki net alanlar olarak ölçülmüştür.  $L\alpha$  ve  $L\beta$ 'yi teşkil eden alt çizgiler ayırdedilememektedir.  $L\eta$  piki  $L\alpha$  pikinin altına düştüğünden  $L\alpha$  pik alanı yerine  $L\alpha + L\eta$  pikinin alanı bulunmuştur.  $L\eta$ 'nin bu toplamdaki hissesi teorik şiddet oranından ve ölçülen toplam alandan istifadeyle bulunmuş ve  $L\alpha + L\eta$  net pik alanından çıkarılarak  $L\alpha$  net pik alanı bulunmuştur.



Şekil 5.12.  $L\alpha$  ve  $L\beta$  piklerinin ayrılması.

Bir elementin, herhangi bir karakteristik x-ışını pikinin şiddeti,

$$I = \frac{N}{\varepsilon \cdot P_A} \quad (5.9)$$

bağıntısıyla elde edilebilir. Burada  $N$ , spektrumda sözü edilen karakteristik x-ışınına ait pikin net alanı veya sayma hızı  $\varepsilon$ , karakteristik x-ışını enerjisinde dedektör verimi ve  $P$  ise aynı enerjide numuneye ait parçacık bütüklüğü düzeltme faktörüdür. Elementin x-ışını şiddet oranlarının hesaplanmasında kullanılan bağıntı denklem (5.9)'da verilen şiddet ifadesinden hareketle,

$$\frac{I(L\alpha)}{I(L\beta)} = \frac{N(L\alpha)}{N(L\beta)} \frac{\varepsilon(L\beta)}{\varepsilon(L\alpha)} \frac{P_A(L\beta)}{P_A(L\alpha)} \quad (5.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada parantez içindeki nicelikler o parantezin hangi çizgiye ait olduğunu göstermektedir. Deneyde elde edilen verilerin (5.10) bağıntısında kullanılmasıyla elde edilen x-ışını şiddet oranları Tablo 5.4-6'da verilmiştir

Tablo 5.4. Ba'un bileşiklerine ait L x-ışını şiddet oranları.

Madde	$L\alpha / L\beta$
BaO	1.6682±0.0417
BaO <sub>2</sub>	1.7473±0.0436
Ba(OH) <sub>2</sub>	2.0084±0.0502
BaCl <sub>2</sub>	1.9593±0.0489
BaCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	1.8043±0.0451
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )xH <sub>2</sub> O	1.8822±0.0470
BaCrO <sub>4</sub>	1.9984±0.0499
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.7553±0.0438
BaCO <sub>3</sub>	1.8067±0.0451
BaSO <sub>4</sub>	1.9584±0.0489



Tablo 5.5. La'un bileşiklerine ait L x-ışını şiddet oranları.

Madde	$L\alpha / L\beta$
$\text{La}_2\text{O}_3$	$1.9894 \pm 0.0497$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$1.8374 \pm 0.0459$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1.9127 \pm 0.0478$

Tablo 5.6. Ce'un bileşiklerine ait L x-ışını şiddet oranları.

Madde	$L\alpha / L\beta$
CeO	$2.1036 \pm 0.0525$
$\text{CeO}_2$	$2.1129 \pm 0.0528$
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1.9118 \pm 0.0477$
$\text{Ce}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1.7935 \pm 0.0448$
$\text{CeH}_8\text{N}_8\text{O}_{18}$	$1.8543 \pm 0.0463$

### 5.7. L X-ışını Floresans Tesir Kesitlerinin Teorik Olarak Hesaplanması

K x-ışınları şiddet oranları enerjiye bağlı olmadığı için teorik olarak hesaplanmalarına gerek yoktur. Çünkü bu oran araştırmacılar tarafından tablolar halinde verilmiştir. Fakat L x-ışınları için şiddet oranları enerjiye bağlı olduğundan teorik olarak hesaplanmalıdır. Bazı elementlerin K tabakaları da 59,5 keV'lik fotonlarla uyarıldığından L x-ışınlarının şiddetlerinde de K tabakasından L tabakasına boşluk transferinden dolayı bir artma görülecektir<sup>(59)</sup>. Bu durum dikkate alınarak karakteristik x-ışını tesir kesitleri K.S.Mann ve arkadaşları<sup>(83)</sup> tarafından verilen,

$$\sigma_{Li} = [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1})(f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3i} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\alpha} = & [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + \\ & (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1})(f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\alpha} \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta} = & (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\beta} + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12}] \\ & \omega_2 F_{2\beta} + [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + \\ & (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1})(f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta} \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\sigma_{L\gamma} = (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\gamma} [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12}] \omega_2 F_{2\gamma} \quad (5.14)$$

$$\sigma_{L\eta} = [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12}] \omega_2 F_{2\eta} \quad (5.15)$$

bağıntılardan hesaplanmıştır. Burada  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  ve  $\sigma_3$  sırasıyla  $L_I$ ,  $L_{II}$  ve  $L_{III}$  alt tabakalarına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in<sup>(84)</sup> tablosundan  $\ln \sigma = \ln E$  doğru denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.  $f_{12}$ ,  $f_{13}$  ve  $f_{23}$  ise Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri olup Krause'nin<sup>(85)</sup> ve Puri'nin<sup>(86)</sup> tablolarından alınmıştır.  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  ve  $\omega_3$  sırasıyla  $L_I$ ,  $L_{II}$  ve  $L_{III}$  alt tabakalarına ait floresans verim olup Krause'nin<sup>(85)</sup> ve Puri'nin<sup>(86)</sup> tablolarından alınmıştır.  $F_{3I}$ ,  $F_{3\alpha}$ ,  $F_{3\beta}$ ,  $F_{2\alpha}$ ,  $F_{2\beta}$ ,  $F_{2\gamma}$ ,  $F_{2\eta}$ ,  $F_{1\beta}$  ve  $F_{1\gamma}$  değerleri ise  $L\alpha$  x-ışını için geçiş hızı ihtimaliyetleri olup

$$F_{3\alpha} = \frac{[\Gamma_3(M_4 - L_3) + \Gamma_3(M_5 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (5.16)$$

$$F_{3I} = \frac{[\Gamma_3(M_1 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (5.17)$$

$$F_{3\beta} = \frac{[\Gamma_3(N_1 - L_3) + \Gamma_3(N_4 - L_3) + \Gamma_3(N_5 - L_3) + \Gamma_3(O_1 - L_3) + \Gamma_3(O_{4,5} - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (5.18)$$

$$F_{2\beta} = \frac{[\Gamma_2(M_4 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (5.19)$$

$$F_{2\gamma} = \frac{[\Gamma_2(N_1 - L_2) + \Gamma_2(N_4 - L_2) + \Gamma_2(O_1, O_4 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (5.20)$$

$$F_{2\eta} = \frac{[\Gamma_2(M_1 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (5.21)$$

$$F_{1\beta} = \frac{[\Gamma_1(M_2, M_3 - L_1) + \Gamma_1(M_4, M_5 - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (5.22)$$

$$F_{1\gamma} = \frac{[\Gamma_1(N_2 - L_1) + \Gamma_1(N_3 - L_1) + \Gamma_1(O_2 - L_1) + \Gamma_1(O_3 - L_1) + \Gamma_1(P_2 - L_1) + \Gamma_1(P_3 - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (5.23)$$

bağıntısından hesaplanmışlardır.

Burada  $\Gamma_{3\alpha}$ , ( $M_4$  ve  $M_5$ ) tabakalarından  $L_{III}$  alttabakasına,  $\Gamma_{3\beta}$ ,  $M_1$  alttabakasından  $L_{III}$  alttabakasına,  $\Gamma_{2\gamma}$ , ( $N_1$ ,  $N_4$ ,  $O_1$ ,  $O_4$ ) alttabakalarından  $L_{II}$  alttabakasına,  $\Gamma_{2\eta}$ ,  $M_2$  alttabakasından  $L_{II}$  alttabakasına,  $\Gamma_{1\gamma}$ , ( $N_2$ ,  $N_3$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ) alttabakalarından  $L_I$  alttabakasına,  $\Gamma_{3\beta}$ , ( $N_1$ ,  $N_4$ ,  $N_5$ ,  $O_1$ ,  $O_{4,5}$ ) alttabakalarından  $L_{III}$  alttabakasına,  $\Gamma_{2\beta}$ ,  $M_4$  alttabakasından  $L_{II}$  alttabakasına,  $\Gamma_{1\beta}$ , ( $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ) alttabakalarından  $L_I$  alttabakasına olan geçiş ihtimaliyetleridir.  $\eta_{KLi}$  değerleri ise  $i$  alttabakasına  $K$  tabakasından boşluk geçiş ihtimaliyetlerini göstermektedir.  $\eta_{KLi}$ ,

$$\eta_{KLi} = \eta_{KLi}(R) + \eta_{KLi}(A) \quad (5.24)$$

ile verilmektedir. Burada  $\eta_{KLi}(R)$  ve  $\eta_{KLi}(A)$  sırasıyla  $K$  tabakasından  $i$  alttabakaya geçen boşlukların ışıklı ve ışısız (Auger) geçiş ihtimaliyetlerini göstermektedir.  $\eta_{KL}$  değerleri Rao ve arkadaşlarının <sup>(52)</sup> makalesinden alınmıştır. Toplam  $L$  x-ışını floresans

tesir kesitleri ise  $\sigma_{Ll}$ ,  $\sigma_{La}$ ,  $\sigma_{L\beta}$ ,  $\sigma_{L\eta}$  ve  $\sigma_{Ly}$  değerlerinin toplanmasıyla elde edilmiştir. Teorik şiddet oranları, hesaplanan tesir kesitlerinin  $\sigma_{La} / \sigma_{L\beta}$  şeklinde oranlanmasıyla elde edilmiştir.

Tablo 5.7. Ba, La ve Ce için teorik olarak hesaplanan  $\sigma_{Ll}$ ,  $\sigma_{La}$ ,  $\sigma_{L\beta}$ ,  $\sigma_{L\eta}$  ve  $\sigma_{Ly}$  tesir kesitleri.

Madde	$\sigma_{Ll}$	$\sigma_{La}$	$\sigma_{L\beta}$	$\sigma_{L\eta}$	$\sigma_{Ly}$
Ba	2.978	83.490	67.232	1.252	7.50
La	3.7	97	73	1.378	10.5
Ce	4.2	110	83	1.568	12

Spektrumda incelenen  $L\alpha$  pikinin içerisine giren  $L\eta$  pikini ayırmak için kullanılan bağıntı,

$$\frac{\sigma_{L\eta}}{\sigma_{La} + \sigma_{L\eta}} \cdot N_{L\alpha+L\eta} = N_{L\eta} \quad (5.25)$$

$$N_{L\alpha+L\eta} - N_{L\eta} = N_{La} \quad (5.26)$$

şeklinindedir. Bu bağıntı Ba, La ve Ce'un tüm bileşikleri için kullanılmıştır.

## 6. SONUÇ ve TARTIŞMA

L x-ışını şiddet oranları saf elementler için teorik ve deneysel olarak bazı araştırmacılar tarafından çalışılmış olmasına rağmen, bileşiklerdeki oranlar teorik olarak literatürde mevcut olmayıp deneysel olarak da ancak bir kaç araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu eksikliğe istinaden yapılan bu çalışmada elde edilen deneysel değerler ve saf elementlere ait teorik değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 5.7'de verilmiştir. Bu tabloda, ayrıca (bulabildiğimiz kadarıyla) molekülün bağlanma enerjisi ve bileşikteki merkez atom hariç ligandların soğurma etkileri de verilmiştir.

n baş kuantum sayısının büyümesiyle, dış yörüngelerle ilgili enerji seviyelerinin birbirine yaklaştığı bilinmektedir. Böylece dış yörüngeler moleküldeki diğer atomlarla (ligandlarla) olan etkileşimlere daha duyarlı olup bunlardan kaynaklanan  $L\alpha$  ve  $L\beta$  geçişleri önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Bu sebepten, bağ uzunluklarının da farklı olması durumunda seviyelerde kaymalar meydana gelmektedir. Kaymış (veya etkilenmiş) seviyelerden geçiş hızları da kaymamış durumdakine göre farklılık gösterecektir. Ancak, bu konuda (taradığımız kadarıyla) literatürde gerekli hesaplamalar mevcut değildir.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gibi aynı merkez atomlu ve benzer ligandlı sistemlerde ligandların soğurma etkileri ayrıca hesap edildi ve bunların  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranlarının ligand atomlarının sayısının artmasıyla artacağı bulundu (Tablo 5.7). Ancak,  $\text{BaCl}_2$  ve  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibi bileşiklerin bu sonuca uymaması ligandların soğurma etkilerinin sonucu belirleyici tek faktör olmadığını ortaya koymaktadır. Bunun yanısıra, ligandların ortalama atom numarası arttıkça  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranının arttığı da gözlemlenmiştir. Ancak bazı bileşikler buna uymamaktadır. Bunun sebebi çalışılan bileşiklerin simetrisinin ve yaptıkları bağların farklı olmasıdır.  $\text{BaO}$  bileşiğinde  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranında Ba'un diğer bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranına göre en fazla % 17'ye varan farklılık görülmektedir.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  bileşiğinde  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranında La'ın diğer bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranına göre en fazla % 8'e varan farklılık görülmektedir.  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiğinde  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranında Ce'un diğer bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranına göre en fazla % 15'e varan farklılık görülmektedir. Ba bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranlarında teorik sonuçlardan % 25-38 farklılık görülmüştür. La bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranlarında teorik sonuçlardan % 27-33 farklılık görülmüştür. Ce bileşiklerinin  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranlarında teorik sonuçlardan %26-37 farklılık görülmüştür. Bu çalışma sonucunda bulunan bileşiklere ait  $L\alpha/L\beta$  x-ışını şiddet oranlarının teorik değerlerden çok farklı

çıkmasının sebebi, uyarıcı radyasyonun K tabakasını uyarması sonucu K tabakasından L tabakasına boşluk geçişlerinin olması ve L tabakasından karakteristik x-ışını yayımlama ihtimalini 1-10 arasında bir çarpanla artmasıdır<sup>(83)</sup>.

Tablo 5.8'de verilen Ba, La ve Ce bileşiklerine ait veriler incelendiğinde, tam düzenli olmasa da, farklı molekülün bağlanma enerjisinde, teorik değerlerden farklı sapmalar görülmektedir. Molekülün bağlanma enerjisi, molekül içindeki ve ligandların merkez atomuna ve birbirine yakınlıklarının ve dolayısıyla birbiri üzerinde meydana getirdikleri etkinin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Demek ki, bağ enerjisi değiştikçe sapmaların farklılık göstermesi farklı bağ enerjilerine sahip moleküllerde ligandların merkez atom üzerinde oluşan etkisinin değişik olmasıyla izah edilebilir. Bu ise merkez atomun dış orbitallerinin rahatsız olduğu ve dış yörüngelerden olan geçişlerin daha çok etkilendiği anlamına gelir.

Sonuç olarak Z=56, 57 ve 58 olan atomlarda farklı ligandların merkez atomun enerji seviyelerine etkisinin farklı olduğu deneysel olarak belirlenmiş olup L x-ışınının şiddet oranları üzerine kimyasal etkileri daha iyi bir şekilde yorumlayabilmek için bu konudaki çalışmalarımıza, ilave imkanlarla, bundan sonra da devam edeceğiz .

Tablo 5.8. Ba, La ve Ce bileşiklerinin L x-ışını şiddet oranları.

Madde	$L\alpha / L\beta$ Teorik	$L\alpha / L\beta$ Mev. çalışma	Hesaplanan örgü enerjisi ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$L\alpha$ için ligantdların soğurma etkisi	$L\beta$ için ligantdların soğurma etkisi
Ba	1.242				
BaO		$1.6682 \pm 0.0417$		7.0032	5.4044
BaO <sub>2</sub>		$1.7473 \pm 0.0436$		12.532	9.6947
Ba(OH) <sub>2</sub>		$2.0084 \pm 0.0502$		12.683	9.8160
BaCl <sub>2</sub>		$1.9593 \pm 0.0489$	2033	179.15	142.64
BaCl <sub>2</sub> x <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		$1.8043 \pm 0.0451$		161.54	128.41
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> H <sub>2</sub> O		$1.8822 \pm 0.0470$		24.407	18.857
BaCrO <sub>4</sub>		$1.9984 \pm 0.0499$		47.167	36.98
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		$1.7553 \pm 0.0438$	1975	29.391	22.715
BaCO <sub>3</sub>		$1.8067 \pm 0.0451$		17.971	13.891
BaSO <sub>4</sub>		$1.9584 \pm 0.0489$	2469	83.266	64.725
La	1.328				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$1.9894 \pm 0.0497$	12452	8.7600	6.7071
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		$1.8374 \pm 0.0459$		31.438	24.059
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O		$1.9127 \pm 0.0478$		36.789	28.161
Ce	1.325				
CeO		$2.1036 \pm 0.0525$		5.4206	4.1156
CeO <sub>2</sub>		$2.1129 \pm 0.0528$	9627	9.8203	7.4556
CeCl <sub>3</sub> x <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O		$1.9118 \pm 0.0477$		137.32	106.96
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> 4H <sub>2</sub> O		$1.7935 \pm 0.0448$		85.526	66.123
CeH <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>		$1.8543 \pm 0.0463$		34.888	26.474

**KAYNAKLAR**

1. Hansen, J. S., Freund, H. U. and Fink, R. W., 1970, Nucl. Phys., A 141, 604-608.
2. Ceolho, L. F. S. and Gaspar, N. B., 1989, Phys. Rev., A 40, 4093- 4095.
3. Scofield, J. H., 1974, Phys. Rev., A 9, 3, 1041.
4. Nelson, G. C., Saunders, B. G. and Salem, S. I., 1970, Atomic Data., 1, 377-384.
5. Salem, S. I., Panossian, S. L. and Krause, R. A., 1974, At. Data Nucl. Data Tab., 14, 91-109.
6. Brunner, G., Nagel, M., Hartmann, E. and Arndt, E., 1982, J. Phys B: At. Mol. Phys., 15, 4517-4522.
7. Chang, Chu-Nan., Chiou, Shih-Kuan and Luo, Ching-Rong., 1993, Solid State Commun., 87 (11), 987-992.
8. Kiss, K., Palinkas, J., Schlenk, B., 1980, Radiochem. Radioanal. Letters, 45 (3), 231-220.
9. Küçükönder. A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., 1993, J. Radioanal. Nucl. Chem . Articles , 170 (1), 125-132.
10. Mazolov, L. N. and Treiger, B. A., 1983, J. Struct. Chem., 244 (2), 276-305.
11. Tamaki, Y., Omori, T., Shiokawa, T., 1975, Radiochem. Radioanal. Letters, 20 (4-5), 255- 262.
12. Rao, N.V., Reddy, S.B., Raghavaiah, C V., Venkataratnam, S. and Sastry, D. L., 1986, Portug. Phys., 17, 143-148.
13. Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., 1993, IL Nuova Cimento., 15, 1295-1300.



14. Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., and Kopya, A., 1993, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 26, 101-105.
15. Urch, D. S., 1979, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Academic Press, New York 3,1.
16. Bhuinya, C. R. and Padhi, H. C., Institute of Physics., Bhubaneswar (India), Report No. 91-41.
17. Bhuinya, C. R. and Padhi, H. C., 1993, *Phys. Rev.*, A 47, 4885-4889.
18. Shulakov, A. S., Szasz, A., Müller, H. and Kirchmayr, H., 1992, *Phys. Sol. Stat.*, 133, 555-564.
19. Lawniczak-Jablonska, K., Heinonen, N., Inoue, J., and Tohyama, T., 1993, *Acta Physica Polonica A*, 83, 115-124.
20. Lawniczak-Jablonska, K., Leino, J. A. and Mikolaew, L. I., 1988, *X-Ray Spectrom.*, 17, 223-227.
21. Collins, K. E., Collins, C. H. and Heitz, C., 1981, *Radiochem. Acta*, 28, 7-11.
22. Tamaki, Y., Omori, T., Shiokawa, T., 1979, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 37 (1-2), 39-44.
23. Hallmeier, K. H., Szargan, R., Fritsche, K. and Meisel, A., 1987, *Physica. Scripta*, 35, 827-830.
24. Jackson, D.F., 1982, *Nuc. Inst. and Meth.*, 193, 387-389.
25. Yoshihara, K., Hibino, A., Yamoto, I., Kaji, H., 1981, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 48 (5), 303-310.
26. Bhuinya, C. R. and Padhi, H. C., Institute of Physics (India), Report No. 91-52.

27. Mahon, H., Singh, P. S., Singh, D., Verma, H. R., and Khuruna, C. S. 1987, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 5355-5362.
28. Garg, M. L., Singh, J., Verma, H. R., Singh, N., Mangal, P.C. and Trehan, P. N., 1984, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 17, 577-584.
29. Gray, T.J., 1980, Phys. Rev., A 22, 1758-1759.
30. Shatendra, K., Singh, N., Mittal, R., Allawadhi, K. L. and Sood, B.S., 1984, Indian, J. Phys., A 58, 361-362.
31. Raghavaiah, C. V., Rao, N. V., Reddy, S. B., Satyanarayana, G., Murty, G. S. K., Rao, M. V. S. C. and Sastry, D. L., 1990, X-Ray Spectrom., 19, 23-26.
32. Rao, P.V., Wood, R. E. and Palms, J. M. and Fink, R. W., 1969, Phys. Rev., A 178, 1997-2006.
33. Bissinger, G., Nettles, P. H., Shafroth, S. M. and Waltner, A. W., 1974, Phys. Rev., A 10, 1932-1937.
34. McCrary, J. H., Singman, L. V., Ziegler, L. H., Looney, L. D., Edmonds, C. M. and Harris, C. E., 1972, Phys. Rev., A 5, 1587-1591.
35. Close, D. A., Bearnse, R. C., Malanify, J. J. and Umbarger, C. S., 1973, Phys. Rev., A 8, 1873-1879.
36. Mukatama, T. and Sarkadi, L., 1982, Nucl. Instr. and Meth., 197, 585-590.
37. Verma, H. R., Pal, D., Garg, M. L. and Trehan, P. N., 1985, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 18, 1133-1138.
38. Garg, M. L., Mehta, D., Verma, H. R., Singh, M., Mangal, P. C. and Trehan, P. N., 1986, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 19, 1615-1622.
39. Salem, S. I., Clark, D. C. and Tsutsul, R. I., 1972, Phys. Rev., A 5, 2390-2394.

40. Okada, M., 1980, Radiochem. Radioanal. Letters , 42 (3), 225-226.
41. Kumar, S., Mittal, R., Allawahdi, K. L. and Sood, B. S., 1982, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15, 3377-3383.
42. Lihara, J., Omorr, T., Yoshihara, K. and Ishii, K., 1993, Nucl. Instr. and Meth., B 75, 32-34.
43. Raghavaiah, C. V., Rao, N. V., Murty, G. S. K., Rao, M. V. S. C., Reddy, S. B. and Sastry, D. L., 1992, X-Ray Spectrom., 21, 239-243.
44. Bertin, E. P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York-London (2nd ed.).
45. Jenkins, R., 1988, X-Ray Fluorescence Spectrometry, John Willey and Sons
46. Van Grieken, R., Markowicz, A., 1993, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker.
47. Tertian, R., Claisse, F., 1982, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden Son Ltd; London.
48. Jenkins, R., 1986, An Introduction to X-Ray Spectrometry, Heyden and Son, New York.
49. Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D., 1981, Quantitative X-Ray Spectrometry, Macel Dekker, New York.
50. Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N., Hubbell, J. H. and Trehan, P. N., 1993, Nucl. Instr. and Meth., B 83, 21-30.
51. Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N. and Trehan , P. N., 1993, Nucl. Instr. and Meth., B 73, 443-446.
52. Rao, V. P., Chen, M. H. and Crasemann, B., 1972, Phys.Rev., A 5, 997-1012

53. Singh, S., Mehta, D., Garg, R. R., Kumar, S., Garg, M. L., Mangal, P. C., Hubbell, J. H. and Trehan, P. N., 1990, Nucl. Inst. and Meth., 51, 5-11.
54. Dođan, O., 1995, Y. Lisans Tezi, Erzurum , (Yayımlanmamış).
55. Eisberg, R., Resnick, R., 1974, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids Nuclei, and Particles, John Wiley and Sons, New York .
56. Warner, R.M., Grung, B. L., 1991, Semiconductor-Device Electronics, Rinehart and Winston.
57. şahin, Y., 1979, Doktora tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
58. Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R. W and Freund, H. U., Mark, H. and Swift, C. D., Price, R. E., Rao, P., 1972, Rev. Mod. Phys., 44, 716.
59. Ertuğrul, M., 1994, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
60. Bearden, J. A., 1967, Rev. Mod. Phys., 39, 78.
61. Kūçūkōnder, A., 1992, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayımlanmamıř).
62. Bernstein, F., 1962, X- Ray Anal., 5, 486.
63. Claisse, F. and Samson, C., 1962, Adv. X-Ray Anal., 5, 335.
64. Hunter. C. B. and Rhodes, J. R., X-Ray Spectrom., 1, 107.
65. Myers, R. H., Womeldorph, D. and Alley, B. J., 1967, Anal. Chem., 39, 1031.
66. Criss, J. W. and Birks, L. S., 1969, Int. Spectrosc. Colloq., 15th, Madrid.
67. Berry, P. F., 1971, U. S. At. Energy Comm. Rep. Oro-3847-2, 107.
68. Rhodes, J. R. and Hunter, C. B., 1972, X-Ray Spectrom., 1, 113.

69. Tıraşoğlu, E., 1991, Y.Lisans tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
70. Tunalı, N. K., Özkan, S., Anorganik Kimya, 1993, Gazi Üniversitesi, Yayın No: 185, Ankara.
71. Bekarođlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, Yayın No: 1806, İstanbul.
72. Goca, N., Şahin, Y., 1993, Molekülün Yapısı, 1. cilt, A. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum.
73. Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.
74. Muggleton, A. H. F., 1972, Nuc. Inst. and Meth., 101, 113-125.
75. Hansen, J. S., McGeorge, J. C., Nix, D., Schmidt-ott, W. D., Unus, I. and Fink, R.W., 1973, Nuc. Inst. and Meth., 106, 365-379.
76. Büyükkasap, E., 1992, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
77. Tıraşoğlu, E., 1994, Doktora Tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
78. Storm, E. and Isreal, H. I., 1970, Nucl. Data Tab., A 7, 565-681.
79. Broll, N., 1986, X-Ray Spectrom., 15, 271-285.
80. R.C. Weast, Ph. D., 1985-1986, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press.
81. Hubbel, J. H., Seltzer, S. M., 1995, NISTIR 5632.
82. Karabulut, A., 1992, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, (Yayınlanmamış).
83. Mann, K. S., Singh, N., Mittal, R., Sood, B. S. and Allawadhi, K. L., 1994, X-Ray Spectrom., 23, 208-217
84. Scofield, J. H., 1973, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), No: 513626.

85. Krause, M. O., 1979, J. Phy. Chem. Ref. Data , 8, 3307-327.
86. Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N. and Trehan, P. N., 1993, X-ray Spectrom., 22, 358-361.

