

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SELENİT, BROMİT, TELLÜRİT ve İYODİTLİ BİLEŞİKLERDE PİK
PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLERİN ARAŞTIRILMASI**

Hamiye GENÇ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2015**

Her Hakkı Saklıdır

Sevil DURDAĞI'nın danışmanlığında, Hamiye GENÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 21.01.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Üye : Doç. Dr. Paşa YALÇIN

Üye : Doç. Dr. Sevil DURDAĞI


İmza:

İmza:

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

20.02.2015


Doç. Dr. Ali SULUN
Enstitü Müdürü

21.01.2015

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Selenit, Bromit, Tellürit ve İyotitli Bileşiklerde Pik Parametreleri Üzerine Kimyasal Etkilerin Araştırılması

Hamiye GENÇ

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışmanı: Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

Bu çalışmada *K* tabakası emisyon çizgi şekilleri (yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), pik merkezi (PC), asimetri indeksi (AI)) üzerine kimyasal yapı etkileri Selenyum, Brom, Tellür ve İyot içeren bileşikler kullanılarak incelenmiştir. $K\alpha_{1,2}$ ve $K\beta_{1,2}$ emisyon çizgilerinin belirlenmesinde Si(Li) dedektörü, uyarda ise ^{109}Cd kaynağın 22,69 keV enerjili X-ışınları ve ^{241}Am kaynağından yayınlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları kullanılmıştır. Farklı bileşiklerin enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerinde değişimler gözlenmiştir. Ayrıca koordinasyon ve oksidasyon sayısı, 4p ve 5p'deki elektron sayısı, tetrahedral, oktohedral gibi kimyasal yapı gibi parametrelerdeki değişimle, *K* X-ışını geçişlerinde de değişimlere rastlanmıştır.

2015, 65 Sayfa

Anahtar Kelimeler: XRF, Pik parametresi, Çizgi şekli, Kimyasal etki, *K* X-ışını, Selenyum, Brom, Tellür ve İyot.

ABSTRACT

Ph. M. Thesis

Investigation of the Chemical Effects on the Peak Parameters of Compounds
Containing Selenium, Bromine, Iodine and Tellurium

Hamiye GENÇ

Erzincan University

Faculty of Arts and Sciences

Department of Physics

Supervisor: Ass. Prof. Sevil DURDAĞI

In this study, a systematic study of K series line shape was made on compounds containing Selenium, Bromine, Iodine and Tellurium to examine the influence of chemical composition. The $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta_{1,2}$ emission spectra were measured by using a Si(Li) solid state detector. The samples were excited by 22,69 keV X-rays emitted from a ^{109}Cd radioisotope source and 59,5 keV γ -rays emitted from ^{241}Am radioisotope source. Energy shifts and variations in line shapes have been observed. Besides, when the parameters such as; coordination and oxidation number, number of electrons in 4p and 5p, chemical structure are changed, K X-ray transitions are changed too.

2015, 65 Pages

Keyword: XRF, Peak parameters, Line shape, Chemical effect, K X-ray, Selenium, Bromine, Iodine and Tellurium.

TEŞEKKÜR

Sunmuş olduğum yüksek lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Sevil DURDAĞI'nın yöneticiliğinde hazırlanmış olup çalışmanın gerçekleşmesi sırasında vermiş olduğu destek ve katkılarından dolayı kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Başta Sayın Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ olmak üzere, çalışmalarım süresince görüş, öneri ve yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e, Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU'ya, Sayın Doç.Dr. Ali SÜLÜN'e, Sayın Arş.Gör. Tuba AKKUŞ'a manevi desteğinden dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca laboratuvar çalışması esnasında ölçümleri almamda yardımcı olan Sercan ÇAKIR arkadaşşıma çok teşekkür ederim.

Bu tez Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Proje No: 11.02.03 ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tüm çalışma süresince beni destekleyen ve yanımda olan çok değerli aileme, anneciğime de teşekkür ederim.

Hamiye GENÇ

Ocak 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
SİMGELER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Kimyasal Etki.....	12
2.2. Koordinasyon Sayısı.....	13
2.3. Oksidasyon Sayısı.....	13
2.4. Kristal Yapılar.....	14
2.4.1. Kristal Eksenleri ve Kristal Düzlemleri.....	14
2.4.2. Birim Hücre ve Kristal Sistemleri.....	16
2.4.3. Birim Hücredeki Tanecik Sayısı.....	16
2.4.4. Kristal Yapısının Aydınlatılması İçin X-ışınları Yöntemi ve Diğer Yöntemler.....	18
2.5. X-Işını Flüoresans Yöntemi.....	21
2.5.1. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDXRF).....	21
2.5.2. Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi (WDXRF).....	22
2.5.3. WDXRF ve EDXRF Sisteminin Karşılaştırılması.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Enerji Ayrımlı X-Işını (EDXRF) Spektrometresi.....	24
3.1.1. Yüksek Voltaj Kaynağı.....	24
3.1.2. Ön Yükseltici.....	24

3.1.3. Yükseltici (Amplifier).....	25
3.1.4. Analog Sayısal Dönüştürücü.....	25
3.1.5. Çok Kanallı Analizör.....	25
3.2. Si(Li) Dedektör.....	26
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	27
3.4. Deney Geometrisi.....	28
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	32
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR**Simgeler**

a, b, c	Kristal yapı ana vektörleri
α, β, γ	Kafes parametreleri
C	Işık hızı (m/s)
C	Hacim merkezli birim hücre
D	Düzlemler arası uzaklık
F	Yüzey merkezli birim hücre
I	Yan merkezli birim hücre
K	Rydberg sabiti
a, b, c	Kristali kesen noktaların uzunlukları
N	Baş kuantum sayısı
P	Basit birim hücre
F	Frekans (Hz)
x, y, z	Kristal düzlemleri
Z	Atom numarası
ΔE	Enerji kayması
Σ	Elektronların birbirini perdeleme sabiti
λ	Dalga boyu (m)
δ	Kimyasal kayma parametresi
θ	Kırılma açısı

Kısaltmalar

ADC	Analog sayısal dönüştürücü
AI	Asimetri indeksi
AOS	Atomik orbital spektrometresi
AS	Auger spektrometresi
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
EDXRF	Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (energy dispersive X-ray spectrometer)
EPA	Elektron probe analizi
EPMA	Electron probe mikro analizör
ESCA	Kimyasal analiz için elektronik spektroskopisi
FET	Alan etkili transistör
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik (Full Width at Half Maximum)
IR	İnfrared ışın
MCPHA	Çok kanallı puls yükseklik analizörü
MO	Moleküler orbital spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
NS	Nötron saçılma
PC	Pik merkezi
PFM	Pik fitting modüle
PHA	Puls yükseklik analizörü
PPM	Toplam madde miktarının milyonda biri
Si(Li)	Lityum sürüklenmiş yarıiletken dedektör
TG	Termogravimetrik analiz
Ultra EDGe	Germanyum yarıiletkenine sahip ultra çözünürlüklü dedektör
UV	Ultraviyole ışın
WDXRF	Dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (wave dispersive X-ray spectrometer)
XAFS	X-ışını ince yapı absorpsiyon spektrometresi
XES	X-ışını emisyon spektrometresi
XPS	Fotoelektron spektrometresi
XRF	X-ışını floresans (X-ray fluorescence)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristal sistemler ve bravais kafesi	17
Şekil 3.1. Yarı iletken dedektörün şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.2. ¹⁰⁹ Cd nokta kaynakla uyarmada kullanılan EDXRF sistemine ait deney geometrisi.....	30
Şekil 3.3. ²⁴¹ Am nokta kaynakla uyarmada kullanılan EDXRF sistemine ait deney geometrisi.....	30
Şekil 3.4. ¹⁰⁹ Cd ve ²⁴¹ Am radyoizotop kaynaklarına ait ışınma şeması.....	31
Şekil 4.1. Pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerinin bulunma yöntemleri.....	33
Şekil 4.2. CrBr ₃ .6H ₂ O bileşiğinin K X-ışını spektrumu.....	34
Şekil 4.3. ZnSe bileşiğinin K X-ışını spektrumu.....	34
Şekil 4.4. GdI ₃ bileşiğinin K X-ışını spektrumu.....	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Selenyum içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	36
Çizelge 4.2. Brom içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	37
Çizelge 4.3. Tellür içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	38
Çizelge 4.4. Tellür içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	39
Çizelge 4.5. İyot içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	40
Çizelge 4.6. İyot içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.....	41

1.GİRİŞ

Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde kayma meydana gelir. Atomun en iç kabukları bile bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır ve bu elementler için K ve L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir. Daha yüksek atom numaralı elementlerde ise L X-ışınları üzerine kimyasal etkilerin, K X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha fazla olduğu gözlenmiştir (Brunner *et al.*, 1982). $K\alpha_{1,2}$ ve $K\beta_{1,2}$ X-ışınlarının atomun kimyasal yapısından farklı derecelerde etkilendiği de bulunmuştur (Arndt *et al.*, 1982). Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d gurubu elementlerinde çalışılmış ve bu etki gözlenmiştir (Brunner *et al.*, 1982; Mukoyama *et al.*, 1986; Arndt *et al.*, 1982; Küçükönder *et al.*, 1993; Chang *et al.*, 1994; Raj *et al.*, 1998; Raj *et al.*, 2000; Mukoyama *et al.*, 2000; Söğüt *et al.*, 2002).

Kendiliğinden meydana gelen çoklu elektron geçişler (multielektronik geçişler) atom içerisindeki yapıyı ve X-ışını emisyon spektrumunun şiddetinin belirlenmesinde önemli rol oynar. İki elektron geçişinin katkısıyla asimmetrik çizgi şekline sahip 3d geçiş metallere bu durum kısmen doğrudur. Asimmetrik şeklin oluşmasına neden olan mekanizmalar, iletim bantlarının ortaklaşa uyarılması ve final seviyelerinin etkileşmesidir. Bu olayların meydana gelme ihtimalleri de eşittir. Uzun yıllardan beri süre gelen çalışmalara rağmen, fizikte çizgi şekillerindeki farklılıkların neden ortaya çıktığı net olarak açıklanamamıştır (Porikli *et al.*, 2009). Son zamanlarda çizgi şekillerini açıklamak amacıyla önceden yapılmış çalışmalarla Dirac-Fock hesaplamaları birleştirilerek, bakırın $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ emisyon çizgileri 3d spectator

(izleyici) geçişlerinin katkılarıyla açıklanabilmiştir. Spectator geçişlerin neden olduğu çizgiler ana piklerden çıkarılmak suretiyle yapılan işlemler neticesinde ulaşılan teorik sonuçlar deneylerle de desteklenmiştir (Fritsch *et al.*, 1998). Hölzer *et al.*, (1997) yaptığı çalışmasında Cr, Mn, Co, Fe, Ni ve Cu gibi altı elementin spektrumlarını alarak, çizgi şekillerini Lorentz fonksiyonuna fit etmiş ve çizginin tepe noktasının pozisyonu, çizgi genişliği ve asimetri indeksi gibi bazı pik karakteristiklerini belirlemeye çalışmıştır. Sonunda $K\alpha_2/K\alpha_1$ ve $K\beta_{1,3}/K\alpha_{1,2}$ şiddet oranı değerlerini bulmuş ve daha önceki ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırmıştır (Hölzer *et al.*, 1997).

X-ışını tekniğini kullanarak elemental analiz yapabilmek için, şiddet oranı değerlerinin doğru bir biçimde bilinmesi gerekir. 1969'dan beri $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerlerinin bulunması üzerine sistematik çalışmalar yürütülmektedir. Mevcut deneysel verilerin derlenip toparlanması ve bir fonksiyona fit etme işlemi (Khan and Karimi, 1980) tarafından yapılmış ve bazı elementler için şiddet oranı için mümkün olabilecek bazı değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmayı takip eden süreçte, bir çok fizikçi bu konuyla yeniden ilgilenmeye başlamıştır. Bu konuda yapılan ve en çok kullanılan teorik çalışma Scofield'e ait olup (Scofield, 1974) K ve L tabakasına ait emisyon oranlarının hesaplanmasında rölativistik Hartre-Fock yaklaşımını kullanmış, karşılıklı değişim ve üst üste gelme düzeltmelerini de yaptıktan sonra, teori ile deneysel sonuçlar arasında %10 kadar daha uyumlu sonuçların elde edilebileceğini ve aradaki farkın bu yaklaşım sayesinde azaltılabileceğini göstermiştir.

Gowda and Sanjeevaiah, (1974) Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au ve Pb için 279,1 ve 411,8 keV γ -ışınlarını kullanarak K tabakası fotoelektrik tesir kesiti değerlerini hesaplamıştır. Sn, Ta, Au, Pb ve Th elementlerinin K tabakası fotoiyonizasyon tesir kesitleri (Ranganathaiah *et al.*, 1979) tarafından rastlaşma metodu ve 514; 661,6; 785,8 ve 111,5 keV enerjili γ fotonları kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçların diğer araştırmacıların teorik değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Konishi *et al.*, (1999) nikel içeren 32 çeşit materyalin $K\alpha$ flüoresans spektrumlarını inceleyerek kimyasal kayma, asimetri ve spin-yörünge yarıma enerjisi hakkında

bilgi elde etmiştir. Hajivaliei *et al.*, (2000) $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$ ve Ll , $L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışını üretim tesir kesitlerini ve şiddet oranlarını $60 \leq Z \leq 70$ atom numarasındaki elementler için 20-25 MeV enerjili protonları kullanarak hesaplamıştır. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin K tabakası üretim tesir kesitlerinin ölçümü ve analizi Zhou *et al.*, (2001) tarafından elektron etkisi kullanılarak yapılmıştır. K tabakası üretim tesir kesiti, flüoresans verim ve Auger geçişi genişlikleri ile ışımalı geçiş genişliği arasındaki oran Gudennavar *et al.*, (2003) tarafından bazı yüksek atom numaralı elementler için 2π geometri konfigürasyon kullanarak ölçülmüştür (İsmail and Malhi, 2000).

Atom numaraları $72 \leq Z \leq 92$ arasında olan elementler için L alt tabakası şiddet oranları ve flüoresans tesir kesitleri Si(Li) detektör kullanılarak deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır (Gürol ve Karabulut, 2003). Re, W ve Ta elementlerinin L X-ışını tesir kesitleri ve L alt kabuğu flüoresans verimleri incelenmiştir (Ertuğrul *et al.*, 2001). Lazzarini *et al.*, Paci-Mazzilli and Urch; and Collins *et al.*, yapmış oldukları çalışmalarda elektron yakalama metodu ve fotoiyonizasyon metoduyla X-ışını saçılma çizgileri üzerine ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranına, kimyasal etkinin varlığını göstermişlerdir (Lazzarini *et al.*, 1978; Paci-Mazzilli ve Urch, 1981 ; Collins *et al.*, 1981). (Quarles et al., 1986) sülfür bileşiklerinde K X-ışını flüoresans verimi üzerine kimyasal etki çalışılmış ve sonuçlar moleküler çevredeki değişime göre yorumlanmıştır.

Chu-Nan Chang *et al.*, (1994) bazı vanadyum bileşikleri için $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını araştırmıştır. VO, V₂O₃, V₆O₁₃, V₂O₅, VN ve VC vanadyum bileşikleri için Si(Li) dedektör ve XRS yöntemi ile vanadyumun $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ölçülmüştür. Saydam, (2009) yapmış olduğu çalışmada Co, Ni, Cu, Zn element ve komplekslerinde K tabakasına ait flüoresans tesir kesitleri ve verimleri, K X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler, boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve $K\beta$ enerji değişimlerini araştırmıştır. Numuneler ²⁴¹Am radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59,543 keV enerjisinde uyarılmış, numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarını belirlemede, rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe

detektörü kullanmışlardır. Saf ve komplekslerdeki şiddet oranlarındaki değişimin kaynağı olarak kimyasal yapıdaki değişimi göstermişler ve ayrıca K tabakası flüoresans verimleri ve tesir kesitlerinin de kimyasal yapıdan etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Gümüş, (2011) yapmış olduğu çalışmada Cr, Fe, Cu ve Zn geçiş elementlerin oluşturduğu bazı bileşiklerin K tabakası flüoresans parametreleri olan $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı, σ_i ($i= \alpha, \beta$) flüoresans tesir kesitleri ve ω_K flüoresans verimleri üzerine kimyasal etkiyi araştırmıştır. Bu çalışmada numuneler ^{241}Am radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılmış ve numunelerden yayımlanan karakteristik K X-ışınları, rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayılmış, şiddet oranlarının, K tabakası flüoresans verimleri ve tesir kesitlerinin kimyasal yapıdan etkilendiği tespit edilmiştir.

Fe, Pt ve U bileşiklerinde L X-ışını şiddet oranı değerleri üzerine kimyasal etki incelenmiş, sonuçlar oksidasyon sayısı, kimyasal etki ve katı hal etkisine göre yorumlanmıştır (Sawhney *et al.*, 2000). Aylıkçı *et al.*, (2006) yapmış olduğu çalışmada Hf bileşiklerinde K ve L tabakasına ait flüoresans tesir kesitleri ve verimleri, K X-ışını ve L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkileri araştırmıştır. Numuneler ^{57}Co radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 123,6 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılmıştır. Numunelerden yayımlanan karakteristik K ve L X-ışınları rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayılmıştır. Şiddet oranlarında kimyasal yapıdan en fazla $L\gamma/L\alpha$ şiddet oranı değerinin etkilendiği gözlenmiştir. Ayrıca K ve L tabakası flüoresans verimleri ve tesir kesitlerinin kimyasal yapıdan etkilendiği tespit edilmiştir. Baydaş *et al.*, (1998) L tabakası şiddet oranı değerleri üzerine kimyasal etki çalışmış ve sonucunda elementlerin kimyasal bağ ve moleküllerin kristal yapılarına göre değiştiğini gözlemiştir. Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde $Li/L\alpha$ ($i= \alpha, \beta$) X-ışını şiddet oranlarında kimyasal etki araştırılmış, elde edilen veriler kristal alan teorisi, valans elektronu konfigürasyonu ve kimyasal bağlar bakımından incelenmiştir (Tıraşoglu *et al.*, 2003). Porikli, (2011) kimyasal yapı değişimiyle La, Ce ve Pr elementleri ve 26 farklı bileşikleri için çizgi spektrumlarını ve şiddet oranlarını araştırmıştır. Pik pozisyonlarını ve çizgi genişliklerinde değişen yapıyla birlikte kaymalar gözlememişlerdir. Buldukları

sonuçlar Scofield'in teorik Ertuğrul'un (Porikli, 2009) deneysel değerleriyle uyumlu çıkmıştır.

Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn ve Ge elementleri için teorik ve deneysel X-ışını şiddet oranları arasındaki uyumsuzluğun mümkün olabilecek nedenlerini Perujo *et al.*, (1987) yaptığı çalışmayla izah etmeye çalışmıştır. Yapmış olduğu deneysel çalışmada proton üreten X-ışını spektrometresini kullanarak ilk defa şiddet oranını bu metotla ölçüp, bulduğu deneysel verilerinin teorik değerlerden daha küçük olduğunu söylemiştir. Jankowski and Polasik'in (1989) yapmış oldukları çalışma Perujo'nun yapmış olduğu çalışmayı destekleyici niteliktedir. Teorik hesaplamalarda ise Scofield'in dikkate almadığı Breit, öz enerji (self-energy) ve vakum polarizasyonu düzeltmeleri de hesaplamalara katılmıştır. Bu hesaplamaların ardından deneysel verilerle teorik değerlerin daha uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Raj *et al.*, (1998) ²⁴¹Am nokta kaynağından yayımlanan 59,54 keV'lik γ -ışınlarıyla uyarılan TiC, VC, CrB, CrB₂ ve FeB bileşikleri ve saf metaller Ti, V, Cr ve Fe için, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı değeri üzerine kimyasal etkilerin varlığını göstermiştir. Ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı değerleriyle multikonfigürasyon Dirac-Fock hesaplamalarından elde edilen sonuçların karşılaştırılmaları sırasında Ti'un TiC ve Cr'un CrB ve CrB₂ içindeki 3d elektron popülasyonunda değişimler gözlenirken, V'un VC ve Fe'in FeB içindeyken popülasyonlarda herhangi bir değişime rastlanmamıştır. TiC için Ti'un 3d seviyesinden 0,65±0,16 elektronun transfer olduğu, CrB ve CrB₂ için Cr'un 3d elektron popülasyonunda sırasıyla 0,60±0,30 ve 0,75±0,30'luk bir elektron artışının olduğu gösterilmiştir. Nishibu, Takashima ve Yonezava, (2005) da florun farklı bileşikleri için kimyasal analizler yapmışlardır. Ti, Cr, Ni ve bunların kendi aralarında oluşturduğu alaşımların $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları hesaplanmıştır. Saf elementlere göre ortaya çıkan azalma ve artmalar Cr'den Ni ve Ti'den Ni'e geçen 3d elektronları ile açıklanmıştır (Bhuinya *et al.*, 1992). Kupriyanova *et al.*, (2003) arseniğin X-ışını yayma spektrumunda çizgi şiddetlerine kimyasal bağ etkisini, arseniğin çeşitli kimyasal bileşikleri kullanarak incelemiştir. Kataria *et al.*, (1986) mangan bileşiklerinde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı üzerine kimyasal etki

çalışmış ve sonuçlar manganın valans bandının bileşiklerinde aldığı değerlere göre yorumlamışlardır.

Raj *et al.*, (1999) yapmış olduğu çalışmada, bazı elementlerde yük transferinin nasıl olacağı konusu üzerinde durmuştur. Burada V_3Si , Cr_3Si ve $FeSi$ ile V, Cr ve Fe saf metallerinde, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı değerlerine yük transferinin ne gibi bir etki getireceği üzerinde durulmuştur. V için ölçülen oran değerleriyle multikonfigürasyon Dirac-Fock teorik hesaplamalarından elde edilen sonuçların karşılaştırılmalarından, V_3Si için elde edilen sonuçlar V'un 3d ve 4s seviyeleri arasındaki elektronların yeniden düzenlenmeleriyle açıklanabilmektedir. Burada Cr_3Si için elde edilen sonuçlardaki Cr'un 3d elektronlarının $1,02 \pm 0,32$ civarındaki artışı, ya Si'dan Cr'a elektron transferiyle ya da Cr'un 4s seviyesinden 3d seviyesine elektron transferiyle açıklanabilmektedir. Ayrıca bu çalışmada $FeSi$ için elde edilen deneysel verilerden, Fe'in valans elektronik yapısında bir değişimin olmadığı da gözlenmiştir.

Mukoyama *et al.*, (1997) 4d elementleri için kimyasal yapının K X-ışını şiddet oranlarına etkisini araştırmışlardır. Mo ve Tc bileşikleri için $K\beta_2/K\alpha$ şiddet oranlarına kimyasal etkiler, ayırık varyasyon $X\alpha$ moleküler orbital metodu ile hesaplanmıştır. Sonuçta kalitatif olarak yapılan hesaplamalar ve deneysel değerler (Tc izotopları için) karşılaştırılmıştır. Porikli *et al.*, (2011) 4d geçiş metallerinde $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta_1/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı değerleri üzerinde kimyasal etkinin varlığını araştırmıştır. Uyarmada 22,69 keV enerjili ^{109}Cd radyoizotop kaynak ve ölçümlerde Si(Li) detektör kullanılmıştır. Saf elementler için deneysel sonuçlar ve diğer deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

$K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının 3d metallerinin valans elektron yapılarına kuvvetlice bağlı olduğu Polasik, (1998) tarafından bulunmuştur. Valans elektronlarının yoğunluğunda oluşabilecek bir değişime; bağ çeşidine bağlı olarak, molekül veya kristalde bulunan komşu atomlardaki elektron yoğunluğunun artıp veya azalması sonucu oluşan kimyasal bağdaki değişim sebep olabilir. Bağ çeşidinin yanı sıra molekül yapının özel karakteristikleri olan komplekslik ve kristallikte

valans elektron yoğunluğunu etkiler. Böylece tüm bu etkenler K X-ışını flüoresans şiddet oranını etkiler. Bu nedenle 3d alaşımını oluşturan metallerin konsantrasyonlarındaki küçük değişikliklerin valans elektron yapılarında değişikliğe yol açacağı açıktır. Dolayısıyla farklı konsantrasyonlarda 3d geçiş metali içeren alaşımlar XRF spektrometreleri ile incelendiğinde metallerin valans elektron yapılarında meydana gelen bir değişimin X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe neden olacağı açıktır. Buna göre XRF tekniği kullanılarak çok kolay belirlenebilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları hesaplanarak 3d geçiş metallerin valans elektron yapıları hakkında bilgi edinilebilir (Han, 2009). Polasik, (1998) 3d geçiş metalllerinde $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının valans elektron konfigürasyonuna bağımlılığını güvenilir olarak açıklamak için geçiş etkileşmelerini ve kuantum elektrodinamik düzeltmelerini içeren çok geniş MCDF hesaplamaları yapmıştır. Polasik, (1998) incelediği tüm atomlarda $3d^{m-2}4s^2$ konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını; $3d^{m-1}4s^1$ için olan orandan daha büyük, $3d^m$ tipi için ise daha da küçük olarak elde etmiştir. Her bir elektron konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının atom numarası ile açıkça arttığı ve $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının valans elektron konfigürasyonundaki değişime çok duyarlı olduğu bulunmuştur.

Han ve Demir, (2010) ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınları ile numunelerini uyararak $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x= 0,7; 0,6; 0,5; 0,4$ ve $0,3$) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Ni'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını belirlediler. Bu metallerin valans elektron konfigürasyonlarını belirlenen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak, alaşımlardaki 3d geçiş metallerin valans elektron konfigürasyonlarının saf metallere göre önemli ölçüde farklılıklar gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu farklılıkların alaşımlardaki yük transfer fenomeni ve/veya elektronların yeniden düzenlenmesinden dolayı ortaya çıktığını ileri sürmüşler ve alaşımlardaki metallerin valans elektron konfigürasyonlarındaki değişikliğin bir elementten diğerine 3d elektronlarının geçişi ile ve/veya özgün metal atomlarının 3d ve (4s, 4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Doğan, (2012) yapmış olduğu çalışmada, $\text{Zn}_x\text{Cr}_{1-x}$ alaşımlarında bulunan Zn ve Cr elementlerinin K tabakası

flüoresans tesir kesiti ve flüoresans verimi, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı, K seviyesi çizgi genişlikleri ED-XRF tekniği kullanılarak araştırmıştır. Zn_xCr_{1-x} alaşımlarındaki kompozisyon konsantrasyonlarının banyo çözeltisi içerisindeki pH değerlerine, banyo sıcaklığına ve jelatin miktarlarına olan bağlılığı gösterilmiş, numuneler ^{241}Am radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59.5 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılıp, numunelerden yayımlanan karakteristik K X-ışınları, rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayılmıştır.

Han ve Demir, (2010) 3d geçiş metallerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları üzerine tavlama ısısının etkisini çeşitli alaşım bileşikleri için X-ışını flüoresans çalışmaları ile belirlediler. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve tavlınmamış Fe_xNi_{1-x} , Ti_xNi_{1-x} ve Co_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Fe, Ni, Ti, Co ve Cu'nun $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınlarının uyarımı ile belirlemişlerdir. Tavllanmış ve tavlınmamış numuneler için belirlenen farklı alaşımlardaki 3d geçiş metallerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarında tavlama işlemi sonrası sapmalar gözlemlenmiştir. Tavlama işleminin 3d geçiş metal alaşımlarındaki $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını önemli ölçüde değiştirdiğini belirtmişlerdir. Tavlama olayı tarafından meydana gelen bu değişikliklerin alaşımın fiziksel özelliğini güçlü bir şekilde etkilediğini ve 3d geçiş metal alaşımlarının elektrik, manyetik ve diğer özelliklerinin ısıl işlem uygulaması ile kontrol edilebileceğini belirtmişlerdir.

Porikli, (2009) doktora tez çalışmasında, K tabakası X-ışını şiddet oranı ve emisyon çizgi şekilleri (yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), pik merkezi, asimetri indeksi, vb.) üzerine dış manyetik alan ve kimyasal yapı etkileri, diyamanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik elementler kullanılarak incelenmiştir. 3d ve 4d geçiş elementleri (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd and Sn) ve bileşiklerinde $K\alpha$ ve $K\beta_{1,2}$ emisyon çizgilerinin belirlenmesinde Si(Li) dedektörü, uyarımda ise ^{109}Cd kaynağın 22,69 keV enerjili X-ışınları ve ^{241}Am kaynağından yayımlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları kullanmıştır. Manyetik

alanın artan değerleri ile birlikte enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerindeki değişimlerin yanı sıra şiddet oranı değerlerinde de sistematik azalmalar gözlenmiştir.

Alım, (2012) çalışmasında, Fe-Ni geçiş metal alaşımlarının valans elektron yapıları üzerine dış manyetik alanın etkisi, çeşitli alaşım bileşimlerinin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla araştırmıştır. İlk olarak, Fe, Ni ve Fe_xNi_{1-x} ($x= 0,20; 0,40; 0,52; 0,55; 0,61; 0,64$) alaşımlarının $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon spektrumları bir Si(Li) katı hal dedektörü kullanılarak belirlenmiştir. Fe_xNi_{1-x} alaşımlarında Fe ve Ni'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları, manyetik alan olmadan ve 0,5 T ve 1 T'lık dış manyetik alanda 200 mCi ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan 59,5 keV'lik γ -ışınları uyarımı ile belirlemişlerdir. Daha sonra, belirlenen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları, Fe_xNi_{1-x} alaşımlarındaki Fe ve Ni valans elektron konfigürasyonlarını elde etmek için multikonfigürasyon Dirac-Fock hesaplama sonuçları ile karşılaştırmıştır. Böylece, bu metallerin valans elektron konfigürasyonları manyetik alan olmadan ve 0,5 T ve 1 T'lık dış manyetik alanda belirlenmiş, dış manyetik alanda elde edilen deneysel veriler, dış manyetik alan olmadan elde edilen deneysel verilerden çeşitli alaşım bileşimlerindeki Fe ve Ni için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarında sapmaları göstermiştir. Dış manyetik alanda alaşımlardaki Fe ve Ni'nin valans elektron yapıları, manyetik alanın olmadığı durumdaki valans elektron yapılarına göre önemli ölçüde farklılıklar göstermiştir. Böylece bu ölçümlerin sonuçları, Fe_xNi_{1-x} alaşımlarındaki Fe ve Ni'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ve valans elektron konfigürasyonlarının dış manyetik alana bağlı olduğunu göstermiştir.

Uda *et al.*, (1999) sülfürün $K\beta$ yapısını PIXE uyarıcı kullanarak tahmin etmeye çalışmışlardır. Sülfür havayı kirletici en önemli elementlerden biri olup XRF spektrumları gözlemlmek için Na_2SO_4 , $NaSO_3$, ZnS bileşiklerini kullanılmıştır. Moleküler orbital metoduyla teorik hesaplamalar yapılmıştır. Kavčić *et al.*, (2005) çözünürlüğü yüksek HR-PIXE spektrometresini kullanarak sülfür ve titanyum elementlerinin $K\alpha$ pik genişliğindeki kaymaları incelemiştir. Sülfür ve bileşiklerinin incelenmesindeki neden, atmosferde büyük oranda soğurulup havayı en çok kirleten (kömür yanması, demirin eritilmesi vs.) elementlerden biri olmasıdır. Titanyum

elementinin incelenmesindeki neden ise fiziksel özelliklerinin doğru bir biçimde bilinmesi ile çelik sanayinde gerekli gelişmelerin sağlanabilecek olmasıdır. Kavčič'in çalışmasında farklı kükürt ve titanyum bileşikleri 2 MeV'lik protonlarla bombardıman edildikten sonra $K\alpha$ X-ışını spektrumları analiz edilmiştir. Bu ölçümlerden yararlanarak $K\alpha_{1,2}$ diyagram çizgilerinde enerji kaymaları gözlenmiştir. Çalışmadaki amacı bilinmeyen numune içerisinde düşük atom numaralı elementlerin kimyasal seviye analizlerinin yapılabileceğini göstermektir. Kavcic *et al.*, (2007) sülfürün $K\beta$ X-ışını emisyon spektrumları üzerinde kimyasal etkileri araştırmıştır. Bu çalışma diğer sülfür bileşikleri için yapılan çalışmalara göre daha ayrıntılı olup yüksek rezolüsyonlu X-ışını spektrometresi kullanılmış ve kimyasal kaymaların varlığı bu çalışmayla da desteklenmiştir.

Deluigi *et al.*, (2006) farklı oksidasyon sayısına sahip olan sülfür ve bileşiklerinde (S^0 , S^{-2} , SO_2^{2-} , $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-} , ve $S_2O_3^{2-}$) kimyasal etkiyi teorik ve deneysel işlemlerle araştırarak, sülfürün $K\beta$ emisyon spektrumundaki yapısal değişimi Moleküler Orbital Teoriyi (MO) kullanarak izah etmeye çalışmıştır. $K\beta_{1,3}$ ana piki ve $K\beta'$, $K\beta''$ ve $K\beta_x$ satalitlerini incelemek suretiyle, kükürt-oksijen arasındaki bağın kovalent karakterini araştırmıştır. Ayrıca spektrumların enerji ve rölatif şiddet değişimlerini de belirlemeye çalışmıştır.

Vanadyum çelik üretiminde, titanyum alaşımlarında, farklı reaksiyonlarda katalizör olarak (vanadyum pentoksit) kullanılmakta olduklarından, kimya ve biyokimya açısından kimyasal yapısının bilinmesi önemlidir. Vanadyum farklı oksidasyon seviyelerinde (0, +2, +3, +4, +5) bulunmakla beraber, farklı formlardaki solüsyonlarda da iyon halinde bulunmakta ve kimyasal yapısı çok kompleksdir. Vanadyumun K X-ışınları yüksek verimli dedektörler kullanılarak dedekte edilebilir. Ayrıca yüksek oksidasyon sayılarında, vanadyum bileşiklerinde büyük enerji kaymaları gözlenmektedir. Vanadyumun X-ışını enerjisi krom ve mangandan daha düşük olup buda daha az pik kuyruklanması ve daha az hatayla belirlenmiş pik merkezi demektir. Kimyasal kayma araştırmalarının tam ve doğru bir biçimde belirlenebilmesi için, çalışmada sağladığı verimlilik düşünülerek vanadyum

elementinde $K-L_{2,3}$ ve $K-M_{2,3}$ X-ışını enerji kaymalarını Kallithrakas *et al.*, (1998) EDXRF sistemini kullanarak belirlemeye çalışmıştır.

Murti *et al.*, (2007) foton tarafından uyarılan fosforun, $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ uydu çizgileri için enerji kaymalarını ve bağıl şiddet değerlerini araştırmıştır. Fosfor ve üç bileşiği ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2HPO_4 ve BaHPO_4) için ölçümlerde WDXRF spektrometresini kullanmıştır. Deneysel değerler Dirac-Fock metoduyla bulunan teorik değerlerle kıyaslanmıştır. Sarode, (1992) krom bileşiklerinin X-ışını emisyon spektrumlarında kimyasal etkinin varlığını araştırmıştır. Krom metali ve onun divalent, trivalent, tetravalent, hexavalent bileşikleri için ve cam metaller için XRF yöntemini kullanarak, $K\alpha_1-K\alpha_2$ emisyon çizgilerinin asimetri indeksini, kimyasal kaymalarını, FWHM değerlerini araştırmıştır. Çiftlenmemiş 3d elektronlarının sayısına bağlı olarak asimetri indeksi değerleri bulunmuştur. Kimyasal kaymalar, asimetri indeksi ve FWHM değerleri kromun oksidasyon sayısına bağlı olarak değişimler gözlenmiştir.

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışmada Selenyum, Brom, Tellür ve İyot içeren çeşitli bileşiklerde pik parametrelerinden bir kaçını olan, asimetri indeksi ve FWHM değerlerinin yanı sıra kimyasal etki (kayma) incelenmiştir. Çalışmada ölçümler Si(Li) dedektör ve farklı uyarma enerjilerine sahip ^{109}Cd ile ^{241}Am radyoaktif kaynakları kullanılarak EDXRF (Enerji Ayrımlı X-Işını Spektrometresi) sisteminde alınmıştır. Koordinasyon sayısı, oksidasyon sayısı ve kristal yapısından (tetrahedral, oktohedral) hangisinin ya da hangilerinin K tabakası X-ışını şiddet oranı değerlerinin değişiminde etkin rol sahibi olduğu araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kimyasal Etki

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, X-ışını çizgisinin mutlak ve rölatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup element içinde farklıdır. Genellikle kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna bağlı olarak ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler.

K X-ışını yayımlama spektrumunda kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin oktohedral ya da tetrahedral yapıda olmasına göre değişmektedir. Bir atomun kimyasal bağa katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronlarının yoğunluğu önemli ölçüde değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu nedenle, kimyasal bileşiklerde, ilgilenilen atomun X-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim, kimyasal kayma olarak nitelendirilir. Kimyasal kayma, incelenen bileşiklerin bir serisi içinde elektron yoğunluğunun değişiminin incelenmesine imkân sağlar ve atomun belirli kimyasal durumları hakkında bilgi verir. Geçiş metallerinin $K\alpha$ X-ışını spektrumundan $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ şekillerindeki yarımlar çiftlenmeyen elektron sayısının artmasıyla artar. Enerjideki kaymalarda çiftlenmeyen elektron sayısı ile orantılıdır. Pozitif yükün artması, merkez atomu ile ligand arasındaki etkileşimin fazla olması anlamına gelir ki bu durumda atomdan yayımlanan $K\beta$ X-ışını çizgilerinden $K\beta_{2,5}$ ile $K\beta'$ 'nin artması beklenir. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal

durumunun analizinde kullanılabilir. İncelenen maddenin, ABC şeklindeki bir bileşik mi yoksa $A+B+C$ gibi bir alaşım mı olduğu bu kaymalardan anlaşılabilir.

Kimyasal kayma (shift) sinyallerin konumunu gösterir; referans bir sinyale karşı rölatif olarak sinyalin konumuna “*kimyasal kayma*” denilmektedir. Kimyasal kayma parametresi δ ile gösterilir.

2.2. Koordinasyon Sayısı

Bir atomun bulunduğu kafes içindeki en yakın komşu atomların sayısıdır yani merkez atomuna bağlı donör atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir.

2.3. Oksidasyon Sayısı

Oksidasyon ya da yükseltgenme elektronların bir atom ya da molekülden ayrılmasını sağlayan kimyasal tepkimedir. Bir elementin, kimyasal reaksiyonda elektron alması olayına indirgenme denir. İndirgenme olayına redüksiyon, yükseltgenme olayına da oksidasyon denir. Reaksiyonda elektron vererek yükseltgenen element karşısındakini indirgediği için indirgen, elektron alarak indirgenen element karşısındakini yükselttiği için yükseltgen olarak tanımlanır. Eğer elektron alan yani indirgenen element serbest (nötr) halde ise, eksi değerlikli olur. Serbest halde değil de (+) değerlikli iyon halinde ise, aldığı elektron sayısı kadar değerliği azalır. Buna karşılık elektron veren element, nötr halde ise + değerlikli olur, iyon halinde ise verdiği elektron sayısı kadar değerliği artar.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri oksidasyon sayılarının çok çeşitli olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar

çizelgesinde geçiş metallerrinin her bir sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerrinin çok daha fazla sayıda değişik oksidasyon sayısına sahip olabileceği görülmektedir. 3d grubu için mangana kadar (manganda dahil) olan elementlerin değerkliklerinde artış, daha sonrasında ise azalmalar görülmektedir. Bir element düşük oksidasyon seviyesinde ise basit iyonik yapıdadır. Yüksek oksidasyon seviyesinde bulunan elementler ise, oksijen ve flor gibi elektronegatif elementlerle kromat, vanadat veya permanganat gibi çok atomlu iyonlar oluşturmak üzere kovalent bağlar yaparlar.

2.4. Kristal Yapılar

2.4.1. Kristal Eksenleri ve Kristal Düzlemleri

Malzemelerin içyapısı atomların diziliş biçimine bağlıdır. Çevremizde iki tür katı vardır, kristal ve amorf katı diye. Birinci tür katılar tuz, şeker örneğinde olduğu gibi serttir, sıkıştırılmaz ve belirgin geometrik şekle sahiptir. Bu türdeki katılar kristal katılardır. İkinci tür katılar ise sert ve sıkıştırılmaz olmasına rağmen belirgin geometrik şekilleri yoktur. Örneğin cam, lastik ve plastikler bu türdendir. Bu türdeki maddelere şekilsiz anlamına gelen amorf katılar denir. Metallerin tümü, seramiklerin önemli bir kısmı ve bazı polimerler kısmen kristal yapıdır.

Kristal sözcüğü ile katı sözcüğü eşanlamlı kullanılır, çünkü katılık kristallere özgüdür. Kristallerin boyutları buz dağları gibi çok büyük olabildiği gibi mikroskopla görülebilecek kadar çok küçük de olabilir. Özellikle minerallerin boyutları çok büyüktür. Metallerde olduğu gibi bazı katılar aynı türden fakat farklı boyutlarda çok küçük kristallerden oluşmuştur. Zımparalandıktan sonra parlatılıp, üzerindeki oksit tabakası elektroliz ile uzaklaştırılan metal yüzeylerinde bu küçük kristaller kolaylıkla görülebilir.

Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. Kristallenme süresi uzadıkça kristal daha büyük olur. Doğada jeolojik olaylar sonucu uzun yıllar boyunca oluşan mineraller bu yüzden çok büyüktür. Tersine, laboratuarlarda hızla elde edilen kristaller çok küçüktür. Kristalin şekli oluştuğu ortama göre farklı görünebilir; fakat iki temel kural geçerli olduğu sürece görüntüleri farklı da olsa kristaller aynıdır: (i) Bir kristalde yüzeyler değişmeden kalır. (ii) Bir kristalde aynı yüzeyler arasındaki açı daima sabittir.

Örneğin, aşırı doymuş sodyum klorür çözeltisinden yavaş yavaş çöktürülen sodyum klorür kristali küp şeklinde, aynı çözeltide kabın tabanında oluşan sodyum klorür kristali yalnızca üstten beslendiği için yarım küp şeklinde, üre içeren bir çözeltiden kristallendirilen sodyum klorür ise düzgün sekizyüzlü şeklindedir. Ne var ki, görünüşleri ne olursa olsun sodyum ve klor atomlarından geçen yüzeyler ve bu yüzeyler arasındaki açılar ve iyonlar arasındaki eşdeğer uzaklıklar hep aynıdır.

Kristal eksenleri, genellikle birbirinden farklı uzunluklarda olan kristal birim vektörleri ve bu vektörler arasındaki açılar üç boyutlu uzayda gösterilir. Kristal düzlemleri x, y, z eksenlerinden birini, ikisini veya üçünü birden kesebilir. Bir ekseni kesen kristal yüzeyi diğer iki eksenin oluşturduğu düzleme paralel, iki ekseni birden kesen kristal yüzeyi üçüncü eksene paraleldir. Bir, iki ve üç ekseni birden kesen yüzeyler görülür. Kesilen bir eksen x yerine y veya z; iki eksen ise x, y yerine x, z veya y, z olabilir.

Kristal yüzeylerini isimlendirmek için Weiss veya Miller indisleri kullanılır. Eksenlerin üzerindeki a, b, c birim vektörleri, bir kristal içinde artarda gelen ve aynı özellikleri taşıyan noktalar arasındaki eşit uzunlukları gösterir. Kristal içinde bulunan herhangi bir taneciğin x, y ve z konuları bu birim vektörlerin lineer kombinasyonu şeklinde verilebilir. Yani o taneciği gösteren vektör a, b ve c birim vektörlerine bağımlı olarak yazılabilir. Diğer taraftan bir kristal düzlemi de a, b ve c birim vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak yazılabilir.

Bu karmaşık kurallar yerine daha pratik kurallar da kullanılır. x , y ve z eksenleri üzerindeki birim vektörlerin boyları değişmeksizin a , b ve c olarak alındığına göre, bir kristal yüzeyinin eksenleri kestiği noktalar bu birim uzunlukların tam katları olarak ma , nb ve pc şeklinde verilebilir. Buradaki m , n ve p parametreleri tam sayı olmak zorundadır. Bir kristal yüzeyinin bu tür adlandırılması ilk kez Hauy tarafından 1748 yılında yapılmıştır (Petrucci et al., 2012). Daha sonraları Weiss aynı yüzeyi birim vektörleri yazmayarak m , n , p şeklinde göstermiştir. Miller m , n , p sayılarının terslerini alıp çıkan bayağı kesirlerin paydalarını eşitleyip, payda oluşan sayıları araya virgöl koymadan yan yana yazarak kristal yüzeyini isimlendirmiştir.

2.4.2. Birim Hücre ve Kristal Sistemleri

Bir kristalin tüm özelliklerini gösteren yapı taşına birim hücre denir. Birim hücrelerin a , b , c birim uzunluklarının birbirine göre durumu ve aralarındaki açılarının değerleri göz önüne alınarak simetrisine göre yedi ayrı türde basit kristal sistemi tanımlanmıştır. Bu sistemler uzaydaki konumlarına göre basit, iç merkezli, yüzey merkezli ve taban merkezli gibi on dört ayrı uzay grubuna ayrılırlar. Hekzagonal ve romboedrik sistemler simetrik sistemler olduğundan birleştirilerek yalnızca hekzagonal sistem olarak verilmektedir.

2.4.3. Birim Hücredeki Tanecik Sayısı

Her birim hücrenin köşelerinde birer tanecik vardır. Bu taneciklerin tümü o birim hücreye ait değildir. Bu tanecik kaç birim hücrenin köşesi tarafından ortaklaşa kullanılıyorsa, ancak o birim hücreler sayısında bir kadarı bir birim hücreye aittir. Örneğin kübik sistemin köşesindeki tanecik 8 birim hücre tarafından ortak kullanıldığı için, bir birim hücreye ancak bu taneciğin $1/8$ 'i aittir; kenar ortasında bulunan bir tanecik 4 birim hücre tarafından kullanıldığından bir birim hücreye $1/4$ 'ü kadar pay düşer. Bazı birim hücrelerin iç merkezlerinde görülen tanecikler tümüyle o birim hücreye aittir. Yüzey ortalarında bulunan tanecikler iki

yüzey tarafından ortaklaşa kullanıldığından, bu taneciğin ancak 1/2'si birim hücreye aittir.

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)				
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 				
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli			
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 			
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli	
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	
	4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
		Basit	Hacim merkezli		
5. Tetragonal	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 			
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)		

Şekil 2.1. Kristal sistemi ve Bravais kafesi.

Köşe, yüzey ve kenar ortalarında bir birim hücreye düşen tanecik payları, sırayla birim hücrenin aynı özelliği taşıyan köşe, yüzey ve kenar sayısıyla çarpılır. Bulunan sayılar ve eğer varsa merkezde veya hücre içinde bulunan ve yalnız o hücreye ait olan tanecik sayısı ile toplanarak birim hücredeki tanecik sayısı hesaplanır. Kübik

sistem için çok basit olan bu hesaplamalar diğer sistemlere uygularken oldukça dikkatli olmak gerekir. Basit, yüzey merkezli ve iç merkezli kübik sistemlere ait örgü türleri, istiflenme şekilleri ve birim hücrelerin şematik görüntüleri verilir.

2.4.4. Kristal Yapısının Aydınlatılması İçin X-Işınlari Yöntemi ve Diğer Yöntemler

Kristal yapısının aydınlatılması için X-ışınları kırınımı yöntemi, spektroskopik yöntemler, ısı yöntemler ve mikroskobik yöntemler kullanılır.

Yüksek enerjili katot ışınları bir antikatoda çarparak X-ışınlarını oluşturur. Düzlemleri arasında d uzaklığı bilinen bir kristal ile bilinmeyen bir X-ışınının λ dalga boyu veya λ dalga boyu bilinen belli bir X-ışını ile kristalde atom düzlemleri arasındaki bilinmeyen d uzaklığı belirlenebilir.

Kristal düzlemleri arasındaki uzaklığın bulunması için kristal yüzeyine belli bir açı ile X-ışınları gönderilir ve kristal yüzeyinden parıldayarak girişim yapan ışınların karşısına konulan bir fotoğraf plağı üzerindeki izleri incelenir. Kristal yüzeyine düşen X-ışınları kristal yüzeyindeki atom ve iyonlara çarptığında parıldar. Eğer parıldayan ışınlar aynı fazda iseler üst üste gelerek birbirlerini kuvvetlendirirler, ters fazda ise zayıflatırlar. Buna göre kuvvetli ışınlar ekran üzerinde izler bırakır ve bu izlerin yerleri incelenerek kristal yapısı aydınlatılır. Art arda gelen düzlemlerdeki atom veya iyonlardan yansıyan ışınlar θ açısı değiştirilerek aynı faza getirilir. Kullanılan X-ışınının λ dalga boyu bilindiğinden θ parıldama açısı ölçülerek düzlemler arası d uzunluğu belirlenebilir. Kristal içindeki atomlardan parıldayan ışınların aynı fazda olabilmeleri için aradaki yol farkının X-ışınlarının dalga boyunun tam katları olması gerekir.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

Bragg denklemine göre, dalga boyunun katlarını belirleyen $n=1$ iken birinci, $n=2$ iken ikinci vb. parıldamalardan söz edilir.

X-ışınları kırınımı, yalnızca bir maddenin yapısının aydınlatılmasında değil, anorganik ve organik maddelerin yapı analizinde de kullanılır. Bunun için birbirinden farklı olan tek kristal yöntemi ve toz yöntemi uygulanır. Tek kristal yöntemi uygulanırken iki ayrı yol izlenmektedir. Birincisi, kristali yani d ve θ açısını sabit tutup X-ışınları dalga boyu λ 'yı değiştirilmesi; ikincisi ise X-ışınları dalga boyu λ 'yı sabit tutup d ve θ değiştirilmesi. Böylece iki ayrı yöntemle aynı sonuçları veren fakat görünüşleri farklı X-ışınlarının kırınım izleri elde edilir. Laue kırınım yöntemi adındaki birinci yol ile dönen kristal yöntemi adını alan ikinci yol sırayla a ve b ile simgelenir. Her iki yöntem ile de kristal içindeki atomların elektron yoğunluğu haritalarına geçilir ve bu haritalardan da atomların çapı ve aralarındaki uzaklıklar hesaplanır.

Toz yöntemi, çok küçük tozlara uygulanır ve ilk kullanılanların adına izafeten Debye-Scherrer yöntemi olarak da adlandırılır. Toz örnek çok ince bir cam kılcal tüp içine konularak üzerine tek dalga boylu X-ışınları demeti gönderilir. Toz içindeki her bir kristal gelen ışın demetine karşı gelişigüzel yönlenmiş yüzeyler içermektedir. Toz içinde bu gelişigüzel yönlenmiş kristallerden çok sayıda vardır. Bu kristallerden bazılarının uygun düzlemleri üzerine düşen X-ışınları demeti Bragg denklemine uyan θ parıldama açısı ile gelmiş olabilir. Diğer tozların benzeri düzlemleri üzerine de X-ışınlarının Bragg denklemine uyarak gelmesi olasıdır. Böylece tüm yüzeylerden parıldama olacaktır. Öyleyse tozun kütlesi, olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek bir kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği tüm parıldamaları verebilir.

Işıma türlerinin madde ile etkileşmesinin incelendiği yöntemlere spektroskopik yöntemler denilir. UV ve görünür bölge, IR ve NMR ışımalarının madde tarafından hangi dalga boyunda ve hangi şiddetle soğurulduğunu gösteren spektrumların

incelenmesi, sırasıyla UV ve görünür bölge spektroskopisi, IR spektroskopisi ve NMR spektroskopisi yöntemleri olarak bilinir ve ESCA (kimyasal analiz için elektronik spektroskopisi), AS (Auger spektroskopisi) ve NS (nötron saçılması) gibi diğer yöntemlerle beraber katıların ve özellikle katı yüzeylerin incelenmesinde çok kullanılır. Isıl yöntemler, DTA (diferansiyel termik analiz), TG (termogravimetrik analiz) ve DTG (diferansiyel termogravimetrik analiz) de katıların incelenmesinde önemli yer tutar.

Katıların incelenmesi için önemli ve çok kullanılan bir yol, mikroskopik yöntemleri kullanmaktır. Optik mikroskoplar, en fazla 2500 kez büyütülebilirler ve katı yüzeyinin homojen olmayan görüntüsü rahatça izlenebilir. Bununla birlikte optik mikroskopların bir çözme gücü vardır. Bu güç, görünür bölge ışığının yaklaşık 400 nm olan en düşük dalga boyunun yarısına eşit olarak tanımlanmıştır. Atomik boyutlar, optik mikroskopların çözme gücünden birkaç yüz kez daha küçük kaldığından moleküllerin ayrıntılı yapıları bu mikroskopa incelenemez. Bazı mikroskoplarda gelen ve yansıyan ışınları insan gözü göremez. Bu tür mikroskoplarla incelemede, X-ışınları kırınımı yönteminde olduğu gibi incelenen maddeden yansıyan ışınların bir fotoğraf filmi üzerinde bıraktığı izler incelenerek katının yapısı aydınlatılır. Bununla beraber, günümüzde çeşitli mercekler yapılmasına karşın en iyi optik mikroskopun çözme gücü 2nm'yi geçmemektedir.

Günümüzde en güçlü mikroskop elektron mikroskopudur. Bu bir ışık mikroskopuna benzer. Işık lambası yerine elektron kaynağı, toplayıcı mercek yerine flüoresan ekran yerleştirilir ve elektronların moleküllerle etkileşimini görebilmek için güçlü bir vakum içine konur tüm sistem. Elektron mikroskopu, fizikte ve kimyada, katıların kristal yapılarının ve biyokimyasal moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, metalürjide kristal hatalarının bulunmasında ve biyolojide hücre yapısının incelenmesinde çok kullanılmaktadır.

2.5. X-Işını Flüoresans Yöntemi

X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik X-ışınları analiz edilerek numunenin kimyasal analizi yapılabilir. Bazı uygulamalarda numune, X-ışınları yerine protonlar veya yüksek enerjili elektronlar ile de bombardımana tabi tutulabilir. Numuneden elde edilen X-ışınlarının analizi EDS veya WDS tekniğindeki gibi yapılabilir. Atom numarası dörtten büyük olan elementler belirlenebilir. Çoğu durumda özel bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmaz ve ppm seviyesinde analiz yapılabilir. Analiz edilecek numune toz, kütleli veya sıvı olabilir.

X-ışını flüoresans (XRF) ve elektron probe analizlerinde (EPA) kullanılan spektrometreler iki tiptir. Bunlardan biri, numuneden yayınlanan X-ışını spektrumunu dalga boyu bileşenlerine göre ayıran kristallerin kullanıldığı dalga boyu ayırmalı spektrometre (WDS), diğeri ise aynı amaç için, farklı enerjili X-ışınlarına karşılık farklı büyüklükte puls üreten elektroniğin kullanıldığı enerji ayırmalı spektrometrelerdir (EDS). Elbette ki enerji ve dalga boyu, esasen birbirinden alakasız nicelikler olmayıp, bunlar birbiri ile ters orantılıdır.

2.5.1. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDXRF)

Enerji dağılım spektrometreleri 1960'lerden sonra yüksek ayırım gücüne sahip katı hal dedektörlerinin geliştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu tür dedektörlerin ve dedektör elektroniğinin sayesinde değişik enerjilere sahip X-ışınlarının spektral çizgileri ayırt edilebilir. Bu spektrometrelerde X-ışını kaynağı olarak genelde bir X-ışını tüpü kullanılır ancak masaüstü ve elde taşınabilen modellerinde ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{204}Cm , ^{241}Am , ^{57}Co gibi radyoaktif izotoplar da kullanılabilir. Kullanılan dedektörler çoğunlukla sıvı azot veya Peltier soğutmalı Si(Li) katı hal dedektörleridir. Elde taşınabilen cihazlarda PIN diot dedektörleri yaygındır. X-ışını kaynağından çıkan primer radyasyon örneğe gönderilir ve örnekten yayınlanan ikincil X-ışınları

karakteristik çizgileri içerir. Bu spektrometrede difraksiyon yoktur. Dedektör tarafından algılanan ikincil radyasyon enerjilerine göre, çok kanallı analizör ile ayrılır. EDXRF spektrometresi ile Na-Pu aralığındaki tüm elementlerin nitel ve nicel analizini yapmak mümkündür. Ayırım gücü kullanılan dedektöre bağlıdır ve 150-600 eV aralığında değişir. Dezavantajına rağmen EDXRF spektrometreleri WDXRF spektrometrelerinden daha ucuzdur ve daha hızlı analize olanak tanır.

2.5.2. Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi (WDXRF)

Dalga boyu dağılım spektrometreleri, enerji dağılım spektrometrelerinden daha önce geliştirilmiştir. Bu cihazlarda X-ışınlarının şiddeti dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür. X-ışınları kaynağından çıkan primer radyasyon örnek üzerine gönderilir. Spektrometre çemberinin ortasına yerleştirilen bir analizör kristal ile örnekten yayınan ikincil radyasyonun difraksiyonu sağlanır. Difraksiyona uğrayan ışınların dalga boyları λ Bragg koşulunu sağlar. Difraksiyon koşulunun sağlanabilmesi için kristal ve sayaç (dedektör) hareket eder; numune, kristal ve dedektör odaklama çemberi üzerinde bulunur. Deney sırasında numune haznesi vakum altında bulundurulur, böylece hafif elementlere ait karakteristik ışınlarının hava tarafından soğurulması engellenir. Sıvı haldeki örnekler için vakum yerine Helyum gazı kullanılır.

WDXRF cihazlarının spektral ayırım gücü difraksiyon optiğine dayandığı için yüksek ayırım güçlü katı hal dedektörlerine gerek duyulmaz. Flüoresan ışınım genellikle sintilasyon veya gaz geçiş/akış sayacı kullanılarak ölçülür. Sayaç P90 gazı (%90 Argon, %10 Metan) ile doludur. X-ışınları gazı iyonize eder ve iyonizasyon sonucu çıkan elektronlar anoda ve artı iyonlarda sayacın kasesine (katot) doğru hareket eder. Sayaca uygulanan voltaj 500-700 volta çıkarılarak ilk oluşan elektron ve iyonlar hızlandırılır, gazın atomları ile çarpışmalar sonucu ikincil elektron ve iyonlar oluşur. Böylece sinyal güçlendirilir (amplifikasyon) ve orijinal X-ışınlarının enerjisi ile doğru orantılı yüksek sinyal elde edilir.

WDXRF spektrometrelerinin yaygın bir kullanım alanı vardır. Periyodik tabloda Na ve Pu aralığındaki tüm elementlerin nitel ve nicel analizi için kullanılır ve elemental konsantrasyonlar birkaç ppm'den % 100'e kadar ölçülebilir. Bazı cihazlar daha hafif elementlerin nitel ve yarı nicel analizine olanak tanır. WDXRF spektrometresinde ayırım gücü dedektöre değil analizör kristale ve optik tasarıma bağlıdır ve 5-20 eV aralığında değişir.

2.5.3. WDXRF ve EDXRF Sisteminin Karşılaştırılması

Her iki sistemde de kullanılan dedektörlerin çalışma prensibi elektromanyetik radyasyonun parçacık özelliği ile açıklanabilmektedir. Bu, çarpan fotonun dalga boyu cinsinden değil de enerji cinsinden ifade edilmesinin sebebidir. Dalga boyu ayırmalı (WD) sistemle enerji ayırmalı (ED)XRF sistemi arasındaki farklar şunlardır:

- 1.** WD sisteminin parlaklığı çok düşük olup, kayıpların önemli bir kısmından kristal sorumludur. Bu sorunun üstesinden, büyük şiddette kaynaklar kullanılarak, önemli ölçüde gelinebilir.
- 2.** WD sisteminde ED sisteminde olmayan bir kristal mevcuttur. Bu kristal sadece bir dedekte edici alet olmayıp, bir dispersive alettir de.
- 3.** Bragg kanunu geometrik özelliklerle ilgili olup, primer ve sekonder şuaların kolimasyon şartları, WDXRF için EDXRF için olandan daha azdır.
- 4.** EDXRF'in cazip tarafı tam spektrumun aynı zamanda toplanabiliyor olmasıdır. WDXRF cihazının aksiyonu oldukça sınırlıdır. EDXRF sisteminin maksimum sayma hızı, tüm spektrum için 30 (count per second) olup bu toplanan sayımların toplam sayısını önemli ölçüde sınırlar, ki bu da sonuçta hassasiyeti sınırlar. Simultane WD cihazları özel kristal spektrometrelerin bir serisinden oluşur; ki bunlar aynı anda işletilirler fakat bunlarda kanal sayısını sınırlar (her bir spektrometre bir kanal gibi).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Enerji Ayırmalı X-ışını Spektrometresi (EDXRF)

Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresinin (EDXRF) esas bileşenleri, X-ışını uyarıcı kaynak, Si(Li) katıhal sayacı, önyükseltici (preamplifier), yükseltici (amplifier), analog sayısal dönüştürücü (ADC), çok kanallı puls yükseklik analizörü (MCPHA), sistemin tüm birimlerini yöneten spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan "Genie 2000" programının yüklü olduğu bir bilgisayar ve bilgisayar ile sistemin diğer birimleri arasında interface görevi yapan bir dangıldan (software key) oluşmaktadır.

3.1.1. Yüksek Voltaj Kaynağı (High Voltage Supplier)

Dedektörde oluşan yükleri toplamak için dedektöre yüksek gerilim uygulanmaktadır. Uygulanan dc gerilimi -500 V ile -1500 V aralığında değişmekte ve en iyi çalışma gerilimi deneyci tarafından önceden belirlenmektedir. "Genie 2000" programında dedektör üzerine uygulanabilecek maksimum gerilim -500 V'a ayarlanmış olup deney süresince uygulanan bu gerilim sabit tutulmaktadır.

3.1.2. Ön Yükseltici (Preamplifier)

Ön yükseltici dedektörden gelen yükü gerilim (voltaj) pulsuna çevirir. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri, eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuşsa dedektörde toplanan yük miktarı fotonun enerjisi ile orantılı olmalıdır. Sinyale eklenen elektronik gürültüyü azaltmak için Si(Li) dedektörü vakuma alınmış bir kreostat içerisine yerleştirilmiştir. Ayrıca bir alan-

etkili transistor (FET) olan ön yükselticinin girişi sıvı azotun kaynama sıcaklığında (77°K) muhafaza edilmektedir (Debertin and Helmer, 1988).

3.1.3. Yükseltici (Amplifier)

Ön yükselticiden gelen sinyal küçük ve sinyal-gürültü (signal to noise) oranı da düşüktür. Bu yüzden yükseltici iki ana görevi yerine getirmelidir. İlk olarak puls yükseklik analizinin yapılabilmesi için puls yükseklik aralığını 0 ile 10 V aralığında yükseltmek, ikinci olarak ta enerji rezolüsyonunu artırabilmek için, sinyal-gürültü oranının küçük olduğu yüksek ve alçak frekans bölgesini filtrelemektir (Jenkins *et al.*, 1995).

3.1.4. Analog Sayısal Dönüştürücü

Amacı yükselticiden gelen analog pulsunu, X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyütüldükten sonra ADC'ye (analog digital converter) gönderilir. ADC'e analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre gönderilirler ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu sayacın ayırma gücü ile ilgili olarak aynı enerjili karakteristik X-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu türden pikler bir araya geldiklerinde, enerjiye karşı şiddetin çizildiği desenler; yani spektrumlar oluşur.

3.1.5. Çok Kanallı Analizör

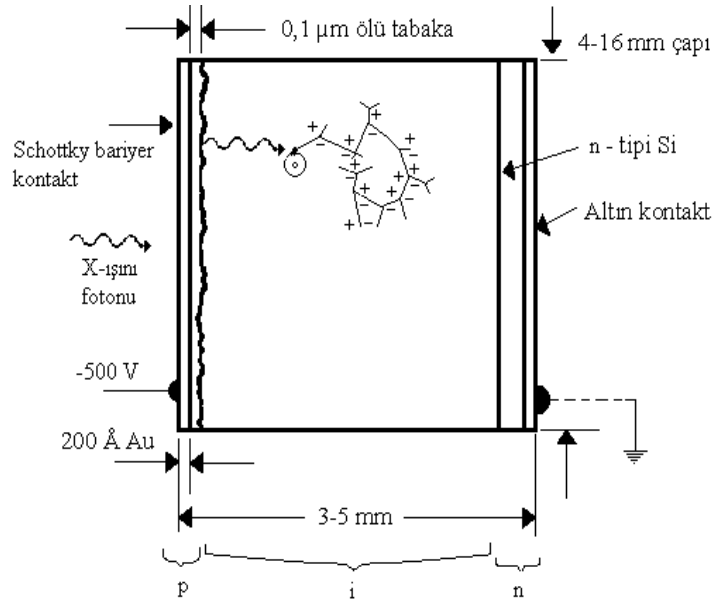
Çok kanallı puls yükseklik analizörünün amacı her bir çıkış pulsunun yüksekliğini ölçmek ve bu değeri bir tam sayı olarak ifade etmektir. Bu işlem analogtan dijital

dönüştürme işlemidir. Her bir yüksekliğe karşılık gelen puls sayısı, spektrumun puls yüksekliğini belirleyebilmek için analizörün hafızasında toplanır. Gerçekte her kanal, depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak ayar (kalibrasyon) işlemleriyle belirlenmiş olan bir enerji aralığına düşen pulsarı sayar. Kalibrasyon işlemi ölçümlere başlamadan önce standart kaynakların ve uygun enerjideki elementlerin karakteristikleri kullanılarak yapılmalıdır.

3.2. Si(Li) Dedektör

İncelemek istediğimiz elementlerin karakteristik X-ışını spektrumlarını elde etmek için araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli yarı iletken dedektörler kullanılmaktadır. Çalışmanın amacına göre dedektör seçiminde, dedektörün hassas olduğu enerji aralığı ve ayırma gücü gibi bir takım özellikler çalışma açısından oldukça önemlidir. Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Çalışmalarımızda karakteristik X-ışınlarının enerjileri hem birbirine yakın değerlere hem de düşük enerji bölgesine düşen değerlere sahip olduğu için, yarı iletken dedektörlerden biri olan Si(Li) dedektörü kullanılacaktır. Karakteristik X-ışını şiddet ölçümlerinde kullanılan en önemli dedektörlerden biri lityum sürüklenmiş katihal dedektörü olup, pozitif ve negatif (p tipi ve n tipi) bölgeleri arasında intristik (i-tipi) bölgeye sahip bir kristalden ibarettir (Şekil 3.1).

Ayrıca böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyottur. İntiristik bölge, uygun şartlarda p-tipi germanyum (veya silisyum) içerisine lityum sürüklenmesiyle meydana gelmiştir. Dedektörün p-tipi tabakası aktif değildir ve sayma sistemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektörün alanı ile doğru orantılı, ancak ayırma gücü ile ters orantılıdır. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş germanyum yüzeyine yaklaşık olarak 200 Å kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot (-196°C) sıcaklığında tutulmaktadır ve dış yüzeyden gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 0,008 mm kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.



Şekil 3.1. Yarı iletken dedektörün şematik gösterimi.

E enerjili bir foton dedektörün aktif alanına düştüğünde germanyum atomlarıyla etkileşir. Bu etkileşme neticesinde oluşan fotoelektronlar dedektör içerisinde hareket ederken, yolları boyunca elektron-hole (boşluk) çiftleri meydana getirirler. Bu olay, fotoelektronun enerjisi artık elektron-hole çiftleri meydana getirmeye yetmeyecek duruma gelinceye kadar devam eder. Si(Li) dedektörüne yaklaşık -500 voltluk ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alanı, fotonların oluşturduğu elektron-hole yüklerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar p-tipi bölgeye sürüklenir ve dedektör içine gelen fotonun enerjisi ile orantılı olarak elektron-hole çiftleri oluşur. n ve p tipi bölgelerde, elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla, potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

3.3. Numunelerin Hazırlanması

Selenyum, Brom, Tellür ve İyot içeren bileşiklerden çapı 13 mm olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanması sırasında gelebilecek her türlü

zararı ve hatayı en aza indirgeyecek araç-gereçler (maske, eldiven, numune hazırlama kiti vb.) kullanılmıştır. Toz haldeki numuneler önce bir akik havan kullanılarak öğütülmüş sonra Retsch marka (200mm DIA X 50 mm) 100-400 mesh'lik ince eleklerden elenerek parçacık büyüklüğü etkisi bertaraf edilmiştir. Ardından da Spex (Cat. B25) presleme makinesiyle preslenerek tüm numuneler çapı 13 mm olacak şekilde aynı formda hazırlanmıştır. Numuneler hazırlanırken Aldrich marka Macro/Micro KBR DIE-13mm numune hazırlama kitinden yararlanılmıştır. Hazırlanan numuneler hassasiyeti yüz binde bir olan Denver TB 215D marka (hassasiyet aralığı maksimum kapasite 60 gr iken 0.01 mg, 220 gr iken de 0.1 mg) olan hassas terazi ile tartılmıştır (Porikli, 2009).

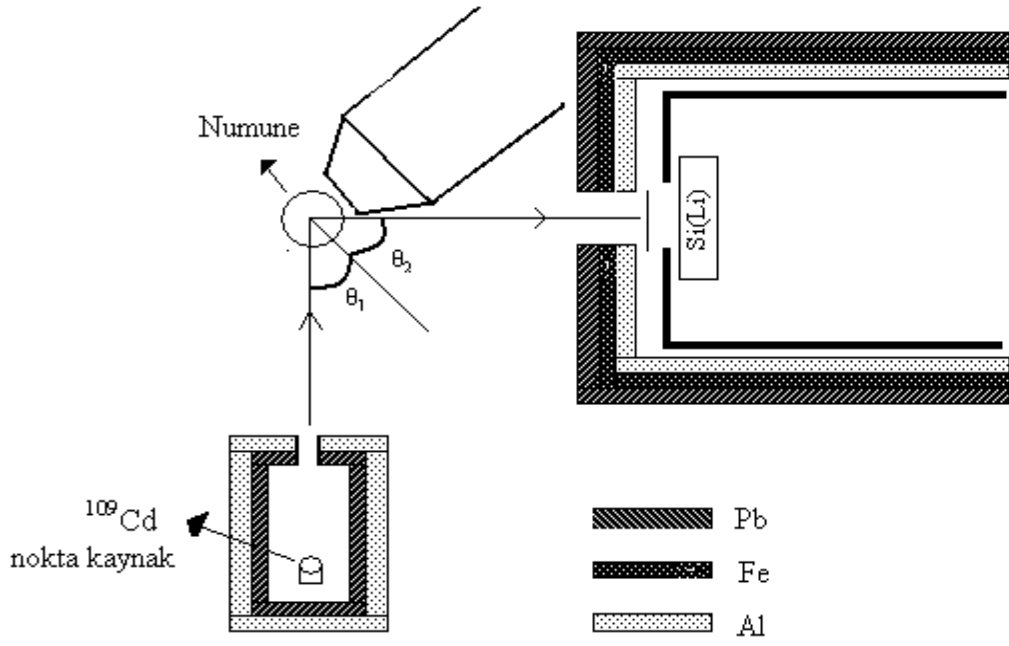
3.4. Deney Geometrisi

Karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini, hem sayma hem de uyarma bakımından etkileyen önemli faktörlerden biri de deney geometrisidir. EDXRF sisteminde kimyasal etkiyi belirleyebilmek için Şekil 3.2'de ve Şekil 3.3'te gösterilen deney geometrisi kullanılmıştır. Bu geometride Selenyum, Brom bileşiklerinin *K* X-ışınlarının uyarılabilmesi için şiddeti 10 mCi olan ^{109}Cd , Tellür ve İyot bileşiklerinin *K* X-ışınlarının uyarılabilmesi için de şiddeti 100 mCi olan ^{241}Am nokta kaynağı kullanılmıştır. Kaynaktan yayımlanan γ -ışınlarının numune üzerine mümkün olduğunca paralel bir demet halinde gelmesi için, ^{109}Cd radyoizotop kaynakla uyarım için kullanılan kapsül derin ve dar Al ve Pb'dan yapılmıştır. ^{241}Am nokta kaynakla uyarımda ise derin ve dar Pb kapsül kullanılmıştır. Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının küçük bir katı içerisinde dedektörü görmesi ve ^{109}Cd ve ^{241}Am nokta kaynaklarından yayımlanan γ ve X-ışınlarının ise dedektörü doğrudan görmesini engellemek için Pb, Fe ve Al içeren dedektör kolimatörü kullanılmıştır. Deney geometrisinde kaynak numune arası uzaklık 22,72 cm ve dedektör-numune arası uzaklık 11,17 cm olacak şekilde ayarlanmıştır (Porikli ve Kurucu, 2008).

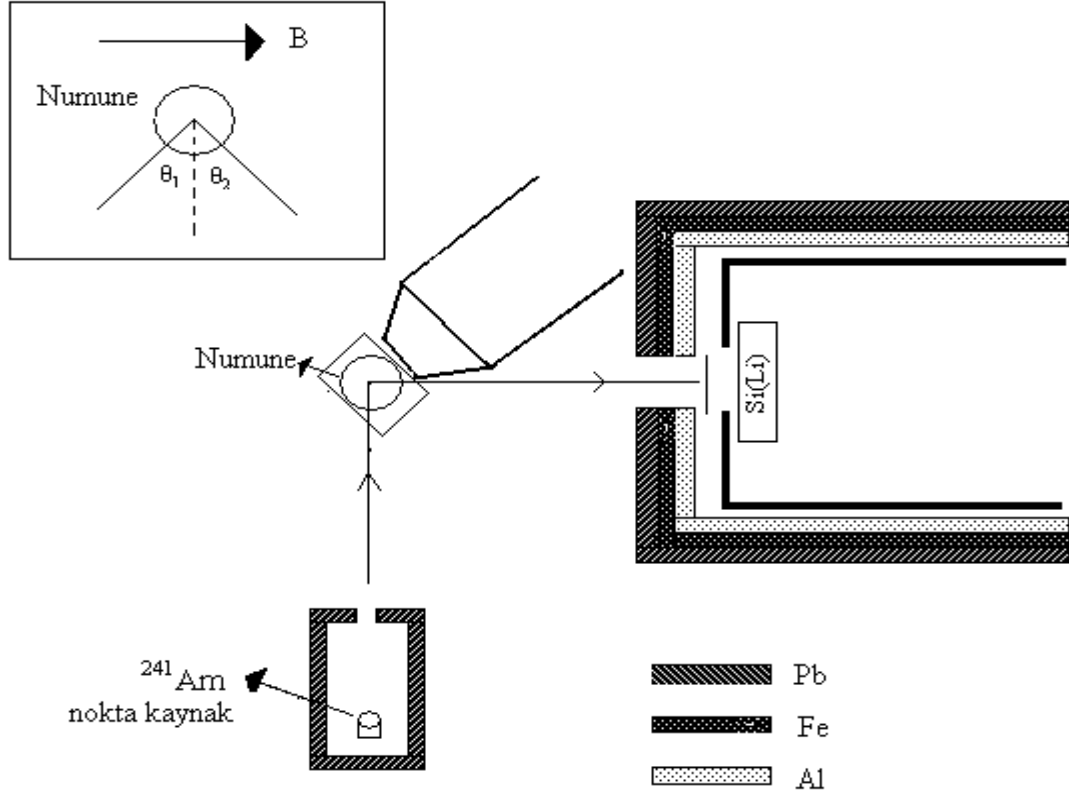
Numune yüzeyi ile dedektör ve numune yüzeyi ile kaynak arasındaki mesafe sabit tutulmuştur. Maksimum sayım elde edebilmek için kaynak-numune ile numune-dedektör arasındaki açı 45° olarak belirlenmiştir.

Ölçümler sırasında pik genişlemesini enerji kaymalarını ve lineer olmayan davranışları önleyebilmek ve istatistikten gelen hataları en aza indirgeyebilmek için X-ışını sayımlarının 1000 sayma/sn'den az olmamasına ve temel sayma/toplam sayma oranının düşük olmasına dikkat edilmiştir.

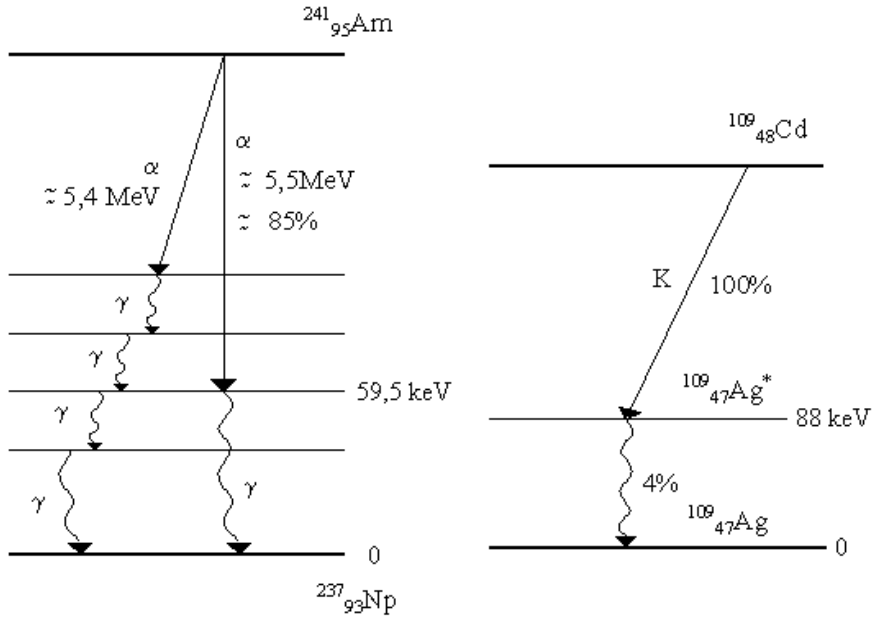
Alınan ölçümler Mathlab 6.5 programında yazılan ve "Genie 2000" programının formatına göre elde edilmiş ham verileri bir "text dosyası" formatına çeviren bir program vasıtasıyla text dosyasına dönüştürülerek, Microcal Origin 7.5 programında çizdirilmiştir. Bu program ve onun bünyesinde yer alan "PFM" (Peak Fitting Module) kullanılarak tepelerin enerjileri, yarı maksimumdaki tam genişlikleri ve net alanları tepelerin altındaki temel sayma çıkarılmak suretiyle tespit edilmiştir. Net alan için elde edilen sonuçlar "Genie2000" programından bulduğumuz sonuçlarla karşılaştırılmış ve net alanlarının birbirinden farkının %2,0 olduğu görülmüştür.



Şekil 3.2. ^{109}Cd nokta kaynakla uyarda kullanılan EDXRF sistemine ait deney geometrisi



Şekil 3.3. ^{241}Am nokta kaynakla uyarda kullanılan EDXRF sistemine ait deney geometrisi.

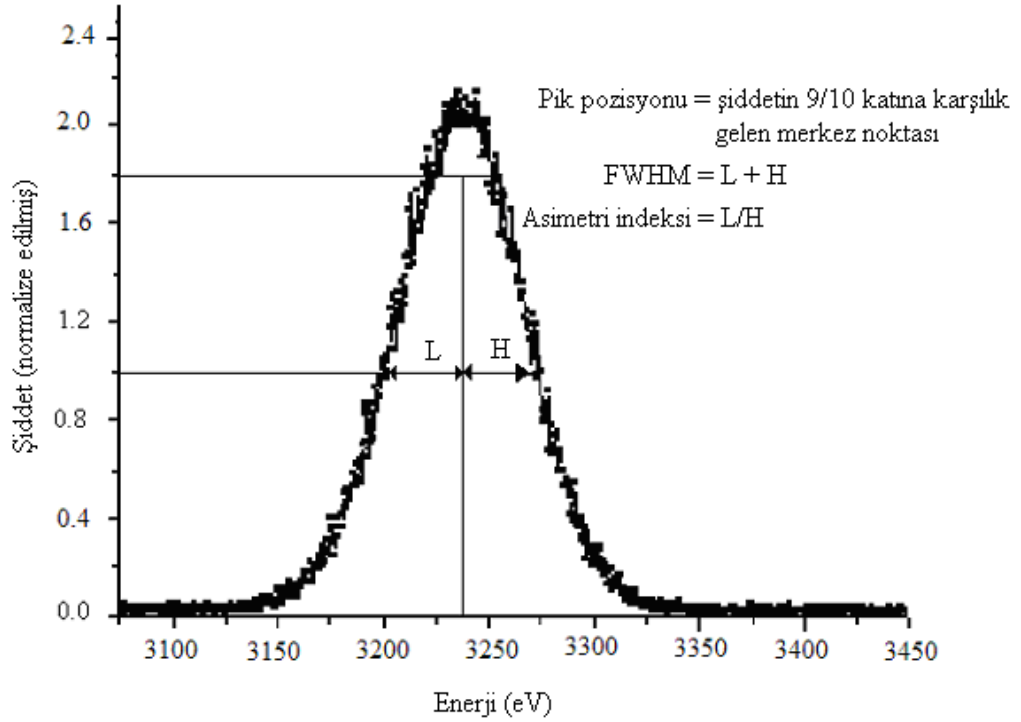


Şekil 3.4. ^{109}Cd ve ^{241}Am radyoizotop kaynaklarına ait ışınma şeması.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Uzun bir süre X-ışını flüoresans analizlerinde atomların kimyasal bağ yapmadığı serbest atomlarla ilgilenilmiştir. Bu hesaplamalarda atomun enerji seviyeleri ve karakteristik radyasyonun enerji değerleri çekirdeğin Ze yükünden hesaplanmıştır. Ancak atom numarası ve karakteristik çizgi enerjisi arasındaki ilişki, bir kristalde ya da molekülde atomun kimyasal bağ yapması ile bozulabilir. Karakteristik çizgi enerjisi ve şiddet oranı değerleri, elektronik konfigürasyonu belirgin bir biçimde komşu atomlardan etkilenen, valans tabakasındaki geçişlere bağlıdır. Valans tabakasındaki elektron konfigürasyonundaki değişimler, sırasıyla tüm iç enerji seviyelerini etkiler. Bundan dolayı da kimyasal etki özellikle L ve M seviyeleri valans tabakası olan küçük atom numaralı elementlerde daha baskın bir etkidir. Ancak bu türden bir etki sadece hafif elementlerde gözlenir demek yanlış olur. Son tabakası kısmen dolu olan tüm geçiş metalllerinde bu türden bir etkiye rastlamak mümkündür. Ama genellikle K tabakasında gözlenen kimyasal etki diğer tabakalardaki kaymalarla kıyaslandığında daha fazladır (Dziunikowski 1989).

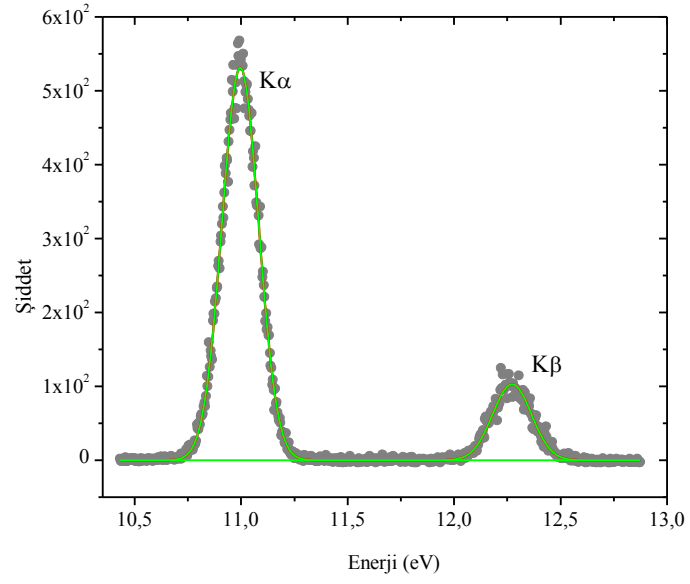
Kimyasal yapının (bağ uzunluğu, bağ açısı, bağın çeşidi, oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı, moleküler yapısı ve kristal yapısı) değişmesiyle enerji kaymaları, FWHM ve asimetri indeksi değerlerinde değişmeler söz konusudur. Bir X-ışını emisyon çizgisinde pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerini nasıl belirleyebileceğimiz Şekil 4.1'te verilmiştir. FWHM ve asimetri indeksini belirlerken önce Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilmiş, ardından background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Gaussian fonksiyonuna fit edilmiştir. Ölçümlerdeki hatayı en aza indirmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alınmış ve her bir pike Orgin 8.0 programında üç kere fit etme işlemi uygulanmıştır. Orgin 8.0 programından başka bir de pikler Geniee 2000 programında incelenerek, istatistiksel hata olabildiğince aza indirgenmeye çalışılmıştır.



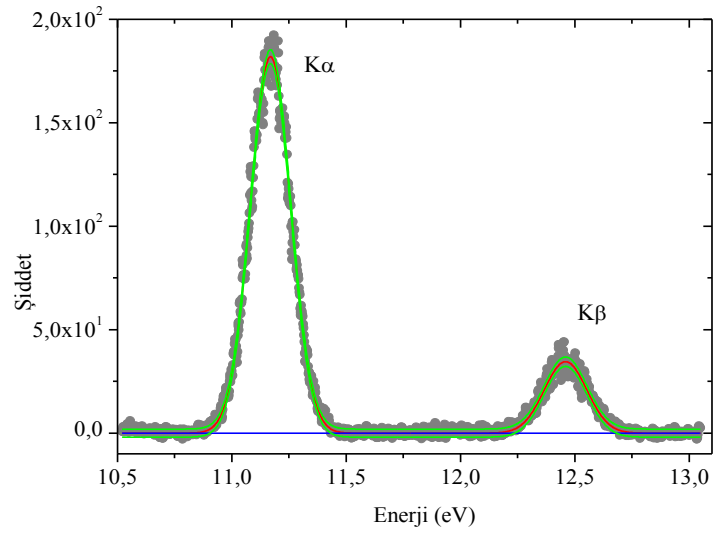
Şekil 4.1. Pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerinin bulunma yöntemleri

Pik merkezinin pozisyonu smoothe ettiğimiz çizginin maksimum şiddetinin 9/10 katına karşılık gelen noktadan bulunmuştur. FWHM, asimetri indeksi ve pik merkezindeki kayma gibi bazı parametrelerin belirlenmesinde standart sapmayı azaltmak için spektrumların smoothe edilmesi önemlidir. Uyardığımız atomun çevresindeki (etrafındaki) atomlar değiştiğinde X-ışını emisyon çizgisinin pik merkezinde kaymalar gözlenir. Bu kaymalara da kimyasal kayma denmektedir. Kimyasal kayma değerleri saf elementler ile bileşiklerinin pik şiddetlerinin 9/10 katına karşılık gelen noktaları arasındaki farktan bulunmuştur.

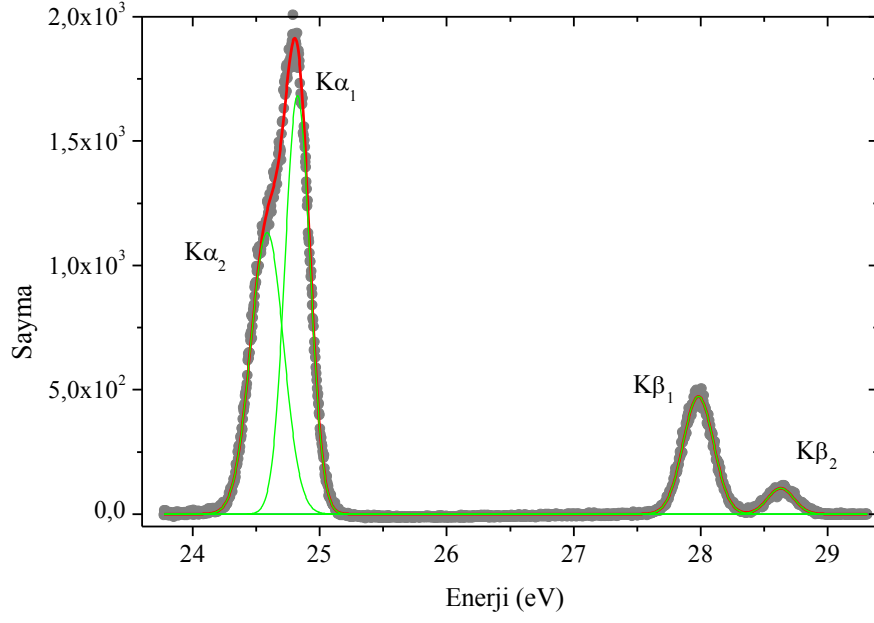
Kimyasal yapı değerlerindeki değişime bağlı olarak; Selenyum, Brom, Tellür ve İyot içeren bileşiklere ait piklerin pik merkezlerindeki kaymalar, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerlerindeki değişimler incelenmiş ve tüm değişimler Çizelge 4.1-4.4'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.2-4.6'da da bazı bileşiklerin karakteristik X-ışını spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.2. CrBr₃.6H₂O bileşiğinin K X-ışını spektrumu.



Şekil 4.3. ZnSe bileşiğinin K X-ışını spektrumu.



Şekil 4.4. GdI₃ bileşiğinin K X-ışını spektrumu.

Çizelge 4.1. Selenyum içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
CrSe	0,989	0,976	3,206	2,998	11,216	12,594
FeSe	0,993	1,122	3,438	3,264	11,217	12,507
NiSe	0,952	1,131	3,209	3,074	11,247	12,890
CuSe	1,039	0,975	3,196	3,221	11,241	12,703
ZnSe	1,011	0,996	3,258	3,094	11,209	12,588
SnSe	0,968	1,197	3,209	3,147	11,218	12,601

Çizelge 4.2. Brom içeren bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
CrBr ₃ ·6H ₂ O	0,989	0,976	3,104	3,039	10,539	12,733
FeBr ₂	1,011	1,028	3,195	2,988	11,901	13,279
NiBr ₂	0,979	1,018	3,150	2,806	11,899	13,279
CuBr	1,093	0,995	3,323	2,963	11,895	13,279
SnBr ₂	1,076	1,111	3,196	2,966	11,917	13,301
ZnBr ₂	0,948	1,127	3,225	2,967	11,903	13,285
YBr ₃	1,213	1,186	3,405	3,108	11,834	12,844
ZrBr ₄	1,006	1,009	3,262	2,968	11,911	13,294
RuBr ₃	0,963	1,208	3,208	3,015	11,904	13,285
PdBr ₂	1,008	1,104	3,191	3,039	11,901	13,282
PrBr ₃	1,212	1,186	3,121	3,020	11,903	13,287
NdBr ₃	1,304	1,121	3,189	2,920	11,905	13,289
SmBr ₃	1,313	1,228	3,228	2,999	11,746	13,346
ErBr ₃	1,026	1,009	3,189	3,173	11,902	13,282
GdBr ₃ ·XH ₂ O	0,991	1,014	3,331	3,148	11,663	13,338
TmBr ₃	1,316	1,245	3,268	3,014	11,904	13,286

Çizelge 4.3. Tellür içeren bileşiklerin $K\alpha_1$ ve $K\beta_1$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
Cr ₂ Te ₃	0,979	0,953	3,308	3,299	27,164	31,933
MnTe	1,094	1,188	3,195	3,153	27,615	30,936
NiTe	0,992	1,116	3,356	3,242	27,073	31,928
CuTe	1,059	0,995	3,445	3,247	27,176	30,942
ZnTe	1,009	0,991	3,276	3,260	27,267	30,903
ZrTe ₂	0,968	1,137	3,405	3,622	27,648	32,329

Çizelge 4.4. Tellür içeren bileşiklerin $K\alpha_2$ ve $K\beta_2$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha_2$	$K\beta_2$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$
Cr ₂ Te ₃	0,943	0,960	3,299	3,299	27,434	31,614
MnTe	0,981	1,014	3,266	3,026	27,632	31,993
NiTe	0,977	1,009	3,127	3,438	27,483	31,022
CuTe	0,958	0,995	3,293	3,398	27,511	31,655
ZnTe	1,087	1,119	3,282	3,226	27,499	31,844
ZrTe ₂	0,938	1,349	3,480	3,885	27,734	32,206

Çizelge 4.5. İyot içeren bileşiklerin $K\alpha_1$ ve $K\beta_1$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
CuI	0,991	1,086	0,292	0,316	28,273	32,224
ZrI ₄	0,943	1,229	0,294	0,319	29,488	32,194
SnI ₂	0,992	1,106	0,308	0,316	29,299	32,616
NbI ₅	1,938	0,955	0,296	0,322	28,818	32,194
PdI ₂	1,011	0,996	0,303	0,321	30,016	33,741
CeI ₃	0,974	1,007	0,300	0,319	30,004	32,955
PrI ₃	0,988	0,996	0,281	0,316	30,121	32,888
GdI ₃	0,996	0,924	0,299	0,322	29,943	32,256
DyI ₃	1,004	0,961	0,315	0,324	30,028	32,993
TmI ₃	1,118	0,958	0,295	0,322	28,661	32,116

Çizelge 4.6. İyot içeren bileşiklerin $K\alpha_2$ ve $K\beta_2$ piklerinin bulunan asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik ve pik merkezlerinin oran değerleri.

Element	AI		FWHM (eV)		PC (eV)	
	$K\alpha_2$	$K\beta_2$	$K\alpha_2$	$K\beta_2$	$K\alpha_2$	$K\beta_2$
CuI	0,989	0,896	2,945	3,096	28,565	32,984
ZrI ₄	0,944	0,884	2,941	3,064	29,948	33,334
SnI ₂	0,928	1,084	2,813	3,070	30,018	33,141
NbI ₅	1,115	0,988	2,941	3,110	29,778	33,156
PdI ₂	1,148	0,963	2,941	3,104	30,483	33,481
CeI ₃	0,944	1,185	2,920	3,030	30,783	32,879
PrI ₃	1,100	1,206	3,001	3,000	30,941	33,115
GdI ₃	1,008	1,155	2,951	3,082	30,006	33,941
DyI ₃	1,123	1,213	2,842	3,144	30,743	33,883
TmI ₃	1,185	1,314	2,8467	3,03	29,866	32,877

Karakteristik X-ışınları atomun iç tabaka elektronlarının geçişleri sonucu yayımlanır. Bu nedenle genellikle büyük atom numaralı elementlerin K çizgilerinde kimyasal etkiler daha azdır. Fakat küçük atom numaralı elementlerin K çizgileri, büyük atom numaralı elementlerinde L ve M çizgileri için kimyasal etkilerin dikkate alınmaması doğru olmaz. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak analitin X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını şiddetinin rölatif mutlak şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirebilir. Kimyasal etki kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve çiftlenmemiş elektronların sayısı ile de ilgilidir.

Çizelge 4.1'de selenyum içeren bileşiklerde bulduğumuz enerji kayması, asimetri indeksi ve FWHM değerlerini görmekteyiz. Çizelge 4.1'e bakarak $K\alpha$ piklerinin $K\beta$ piklerinden daha simetrik olduğunu söyleyebiliriz. NiSe bileşiğinin diğerleriyle kıyaslandığında asimetric bir yapıya sahip olduğunu ve bu bileşikte kayma değerlerinin daha büyük olduğunu görebiliriz. Selenitli bileşikle içinde FeSe en büyük çizgi genişliğine (FWHM) sahiptir. CrSe ve ZnSe gibi kübik yapıda olan bileşikler için ise, açık bir biçimde simetriktir diyebiliriz. Ortorombik yapıda olan SnSe bileşikleri diğer bileşiklerle kıyaslandığında daha asimetric bir yapıdadır.

FWHM ve pik merkezlerinin belirlenmesinde $<0,05$ eV'luk, asimetri indeksinin belirlenmesinde de $\leq 0,1$ 'lik bir hata söz konusudur. Bu hata pik parametrelerini belirlerken kullandığımız farklı parametrelerden gelen katkılar neticesinde oluşmaktadır. Bunlardan bir kaç; şiddet ölçümleri ve kalınlık ölçümlerindeki hatalardan kaynaklanmaktadır. Numune kalınlıklarını ölçerken yapılacak hatayı en aza indirmek için numune kütlesi 10^{-5} hassaslığa sahip elektronik bir terazi ile 5 kez, numune yarıçapları ise bir milimetrenin yirmide biri hassalıkla ölçüm yapılmasına imkan sağlayan bir kumpas yardımıyla 5 kez ölçüldü. Bütün bunların sonucunda numune kalınlığından gelebilecek hatanın %1'den küçük olduğu bulundu. Açık ölçümlerinde yapılan hata ise $0,01^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını tepelerinin alanlarının belirlenmesinden kaynaklanan hata ise %0.5-3.0 aralığında olup diğer istatistiksel dalgalanmalardan gelebilecek hata aralığı ise %1.0-2.0'dir.

Pik parametreleri atomun kimyasal durumuna hassas bir biçimde bağlıdır. Bu yüzden araştırılan seri içindeki bir bileşiğin hüviyetinin tayini için pik parametreleri kullanılabilir. Kimyasal etki özellikle geçiş metallerinin valans çizgileri ile ilgilidir. Geçiş elementleri için şiddet oranı kullanılarak bileşikler ayırt edilebilir. Kimyasal etkiler özellikle geçiş metallerinin geometrik şartlarına bağlıdır. Rezolüsyonu yüksek sayaçlar kullanılarak bileşiklerde bu parametreler bulunabilir ve kimyasal kaymasından koordinasyon sayıları tespit edilebilir.

Yüksek koordinasyon sayısına sahip bromit bileşiklerinin X-ışını emisyon çizgileri asimetric bir yapıdadır. Asimetri indeksiyle bromit içeren bileşiklerin koordinasyon sayısı arasında bir ilişki olduğunu Çizelge 4.2'ye dayanarak söyleyebiliriz. CuBr dört koordinasyon sayısına sahip olup simetric, sırasıyla sekiz ve dokuz koordinasyon sayısına sahip SmBr₃ ve PrBr₃ ise asimetric yapıdadır. Artan oksidasyon sayısı ile birlikte asimetri değerleri azalmaktadır. Atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, emisyon çizgileri de bir o kadar asimetrictir gibi genel bir sonuca aldığımız ölçüm sonuçlarına dayanarak varabiliriz. Oksidasyon sayısı +2 olan bileşikler (FeBr₂, SnBr₂) simetric bir hal alırken oksidasyon sayısı +3 olan bileşiklerin (RuBr₃, NdBr₃, TmBr₃) pikleri asimetric bir yapıya kavuşur. Elektronegatiflik, ligantların yapısı ve merkez atom çevresine yerleşmiş ligantların dağılımı aynı oksidasyon sayısında farklı kaymalara neden olabilecek etkenlerden bir kaçını sıralayabiliriz.

Artan oksidasyon sayısı ile asimetri indeksi değerlerinde gözlenen azalma, çiftlenmemiş elektronların sayısı ile de ilişkilendirilebilir. Atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, çizgilerde bir o kadar asimetrictir. Buna benzer bir sonuca Tsutsumi *et al.* (1968) tarafından da varılmıştır. 2p_{3/2} veya 2p_{1/2} tabakasındaki boşluk ile geçiş metali atomlarının 3d tabakasındaki etkileşmelerin, K α çizgilerinde gözlenen asimetricliğin nedeni olarak ifade edilmiştir. Geçiş metalleri için buldukları bu sonucu doğrulamak adına da bir dizi teorik işlem yapmışlardır. Ancak asimetric şeklin oluşmasındaki tek neden bu olmadığından, teoriyi tam ve doğru bir şekilde geliştirmede başarısız olmuşlardır. Asimetric yapının oluşmasında Parratt *et al.*

(1936) iç seviyede meydana gelen gevşeme etkisini (relaxation effect) gösterirken, Doniach ve Sunjic (1970) Fermi denizindeki elektronlarla 2p'deki hollerin etkileşmelerini göstermiştir.

Ayrıca octahedral yapıda olan bileşikler FeBr_2 ve $\text{GdBr}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 'nun tetrahedral yapıdaki CuBr , ZnBr_2 ve ZrBr_4 bileşikleri ile kıyaslandığında simetrik bir yapıya kavuştuğunu da söyleyebiliriz. Bromitli bileşiklerin $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon çizgilerinin FWHM değerleri 2,806 ve 3,405 eV'tur. Tüm bileşikler içinde YBr_3 en büyük FWHM değerine sahiptir. $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinde enerji kaymaları da artan oksidasyon sayısı ile birlikte azalmakta olup, tetrahedral yapıda kimyasal kayma değerlerinin arttığı da gözlenmiştir.

Saf halleriyle kıyaslandığında tüm elementlerin kimyasal yapısı değiştiğinde çizgi maksimum şiddetinin 9/10 katına karşılık gelen pik merkez noktasının değiştiğini de açıkça sonuçlarımızdan görmekteyiz. Elektronların sayısı bu değişimde (kimyasal kaymada) etkendir. Öyle ki; ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azaldığı gibi aynı zamanda bağ uzunluğunun azalması da ligand etkileşmesini artıracaktır. Bu da $K\beta$ X-ışını şiddetini artıracaktır. 3p orbitalindeki elektron yoğunluğunun değişmesi 3p dalga fonksiyonunda çok az bir değişime neden olduğundan, bu orbitalle ilgili geçiş ihtimali hemen hemen aynı kalır. Hem kısa hem uzun dalga boylu çizgiler için kaymalar, değerlik elektronlarının bağa katılması, elektriksel kuvvetlerin etkisi veya elektronun perdelenmesi sonucu meydana gelen enerji değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Atomun değerlik orbitali içerisinde veya yakınında yer alan elektronların enerji dağılımlarının değişimleri karakteristik X-ışını çizgisinin bozulmasına neden olur. Karakteristik X-ışını şiddetindeki değişim ise, geçişlere maruz kalan elektronların uyarılma ihtimallerinin ve geçiş hızlarının moleküler orbitaller için farklı değerler almasından kaynaklanmaktadır.

Artan oksidasyon sayısı ile birlikte kimyasal kayma değerleri artmakta ve ayrıca aynı oksidasyon sayısına sahip tellür bileşiklerinde farklı miktarlarda kaymalar

gözlenmektedir (Çizelge 4.3). Bunun nedenlerinden bir kaçı: Elektronegatiflik, ligantların hangi atomlardan oluştuğu ve merkez atomu etrafındaki ligantların dağılımıdır. Bu çalışmada Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.5'den, tellürit ve iyodit içeren bileşiklerin asimetrik bir yapıda olduğunu görmekteyiz. CeI_3 , PrI_3 , GdI_3 , DyI_3 ve TmI_3 elementlerinde oksidasyon sayısı üç olup çizginin asimetri indeksi küçüktür. Sırasıyla dört ve beş ola ZrI_4 ve NbI_5 elementlerinde ise daha asimetrik bir yapı mevcuttur. Daha önceden de belirttiğimiz gibi artan oksidasyon sayısı ile asimetri indeksindeki azalmanın nedeni, çiftlenmemiş elektronlarıdır. $K\alpha_1$ ve $K\beta_1$ için FWHM değerlerinin tellürit içeren bileşiklerde daha küçük olduğu karşımıza çıkmakta ve asimetri indeksinin de diğer elementlere nazaran daha küçük olduğunu görmekteyiz. Tsutsumi *et al.* anormal çizgi genişliğine ve asimetrikliğe tamamen dolu olmayan 3d tabakası ile X-ışını emisyonu sırasında açık kalan 2p tabakası arasındaki karşılıklı değişim etkilerinin sebep olduğunu söylemiştir. Oksidasyon sayısının artmasıyla emisyon çizgileri giderek daralmakta ve FWHM değerleri de bağlantılı olarak giderek azalmaktadır. Netice itibariyle tellürit ve iyodit içeren bileşikler için, artan oksidasyon sayısı ile kimyasal kaymanın da arttığını söyleyebiliriz.

$K\beta_{1,3}$ ve $K\beta_2$ çizgileri valans elektronlarının geçişleri sonucu oluşur ve bu çizgiler kimyasal yapı değişimiyle değişir. Çizelge 4.3- 4.6'da verilen $K\beta$ çizgilerindeki enerji kaymaları $K\alpha$ çizgilerindeki kaymalardan daha büyüktür. Bu farklığın nedeni olarak ta yük transfer mekanizması önerilmiştir. Ayrıca bu çizelgeler incelendiğinde Cr_2Te_3 ve $ZrTe_2$ bileşiklerinin diğerleriyle kıyaslandığında asimetrik bir yapıya sahip olduğunu ve bu bileşiklerde kayma değerlerinin daha büyük olduğunu görebiliriz. Asimetri indeksinin büyük olduğu bileşiklerde düşük enerji bölgesinde pik genişlemektedir.

CuI gibi kristal yapısının hexagonal olduğu iyoditli bileşiklerde, $K\alpha$ emisyon çizgileri simetrik bir yapıdadır. Cr_2Te_3 ve Pr_2Br_3 hariç bulduğumuz tüm sonuçlara dayanarak $K\beta$ piklerinin $K\alpha$ piklerinden daha asimetrik bir yapıda olduğunu da söyleyebiliriz. SnI_2 gibi kübik yapıda olan bileşik için ise, açık bir biçimde

simetriktir diyebiliriz. Oktahedral yapıdaki bileşiklerde çizgiler keskin dar ve FWHM değerleri ise küçülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada pik şekillerinde (asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik, enerji kayması) önemli değişimlere rastlanmıştır. Bu değişimlere neyin veya nelerin neden olabileceği sorusuna cevap aranmıştır. Bu değişimlere neyin veya nelerin neden olduğunu belirleyebilmek için, farklı kompozisyonlarda birçok bileşik incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda elde edilen bulgulardan pik şekillerindeki bozulmalar; oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı, kristal ve moleküler yapılarındaki değişimlere bağlı olarak yorumlanmıştır. Dış manyetik alanın karakteristik K X-ışınları üzerine benzer bir etkisinin olup olmadığını ortaya koyabilmek için çalışmalarımızın devam ettirilmesi planlanmaktadır. Ayrıca rezolüsyonu farklı spektrometreler kullanarak benzer etkilerin varlığının tespit edilip edilemeyeceği de araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

Alım, M., 2012. Dış manyetik alanda geçiş metal alaşımlarının K tabakası X-ışını şiddet oranları ve valans elektron yapılarının belirlenmesi yüksek lisans tezi, *Erzurum, Atatürk Üniversitesi.*

An, Z., Luo, Z., Tang, C. Zhou, C., ve 2001. Measurement and analysis of K-shell X-ray production cross sections of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn elements by electron impact, *Rad. Phys. Chem.*, 61, 585-587.

Atkins, P., Jones, L., Genel Kimya, Palme Yayınları, 5. Baskı

Avasthi, D.K., Chamoli, S.K., Garg, M.L., Govil, I.M., Hajivaliei, M., Kumar, A., Mandal, A., Mehta, D., Nandi, T.K., Puri, S., Singh, K.P., Singh, N. ve 2000. K and L X-ray Production Cross Sections and Intensity Ratios of Rare-earth Elements for Proton Impact in the Energy Range 20–25 MeV, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 160, 203-215.

Aylıkçı, V., 2006. Hf Elementi Bileşiklerinin X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Yüksek Lisans Tezi, *KATÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.*

Badiger, N.M., Gudennavar, Hanumaiah, B., S.B., Thontadarya, S.R. ve 2003. K Shell Fluorescence Parameters of Medium-Z Elements, *Rad. Phys. Chem.*, 68, 721-726.

Badiger, N.M., Gudennavar, S.B., Hanumaiah, B., Thontadarya, S.R. ve 2003. A Method for Measuring K-shell Fluorescence Parameters in a 2π Geometrical Configuration, *Rad. Phys. Chem.*, 68, 745-750.

Bajpei, H. N., Govil, R., Kataria, S. K., Saxena, A. ve 1986. Chemical Effects in X-ray Fluorescence Analysis, *X-Ray Spect.*, 15, 49-53.

Baydaş, E., 2000. Atom numarası $22 \leq Z \leq 29$ olan elementlerin halojenli bileşiklerinde uyarma enerjisine bağlı olarak K tabakası flüoresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkiler, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.*

Bearden J.A., Burr A.F. 1967. Reevaluation of X-ray atomic energy levels. *Reviews of modern physics.*

Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on the $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of Ti, Cr and Ni, *Journal of Physics B*, 25, 5283-5287.

Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on $K\beta$ -to- $K\alpha$ Intensity Ratios in Ti_xNi_{1-x} and Cr_xNi_{1-x} Alloys Studied by γ -ray Fluorescence and Fast Proton Ionization, *Physical Review A*, 47, 4885-4890.

Büyükkasap, E., Ertuğrul, M., Söğüt, Ö., Şimşek, Ö., 2000. Measurement of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements in the range $22 \leq Z \leq 69$ at 59.54 keV, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 34, 909-914.

Cao W., Dousse J.-Cl., Kavčič M., Szlachetko J., 2007. Chemical effects in the $K\beta$ X-ray emission spectra of sulfur, *Nuclear instruments and methods in physics research*.

Chang, C.N., Chen, C.T., Chiou S.K., Su C.W., Wu, Y.H., Yen, C.C., 1994. The Vanadium $K\beta/K\alpha$ intensity ratios of some vanadium compounds. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 5251-5256.

Cusatis, C., Deluigi, M. T., G., Riveros Stutz, J. A., Tirao, G., 2006. Dependence with the oxidation state of X-ray transition energies, intensities and natural line widths of Cr $K\beta$ spectra, *Chemical Physics*, 477-484.

Deluigi, M.T., Riveros, J.A., 2006. Chemical effects on the satellite lines of sulfur $K\beta$ emission spectra, *Chemical Physics*, 325, 472-476.

Demir, L., Han, I., Şahin, M., 2007. Measurement of K X-ray fluorescence crosssections, fluorescence yields and intensity ratios for some elements in the atomic range $22 \leq Z \leq 68$. *Applied Radiation and Isotopes*, 65, (6), 669–675.

Demir, L., Han, I., Şahin, M., 2008. Angular variations of K and L X-ray fluorescence cross sections for some lanthanides. *Canadian Journal of Physics*, 86, (2), 361–367.

Demir, D., Han, I., Porikli S., 2008. Measurement of $L\alpha$, $L\beta$ and Total L X-Ray Fluorescence Cross-Sections for Some Elements With $40 \leq Z \leq 53$, *Submitted to the Journal (waiting revision)*.

Demir, L., Han, I., 2010(a). Charge transfer and delocalization studies from $K\beta$ -to- $K\alpha$ intensity ratios in Co_xCu_{1-x} alloys. *Annals of Nuclear Energy*, 37, 822-826.

Demir, L., Han, I., 2010(b). Relative K X-ray intensity studies on valence-electron structure of Ti and Co in Ti_xCo_{1-x} alloys. *Physical Review A*, 82, 042514.

Demir, L., Han, I., 2010(c). Effect of annealing treatment on $K\beta$ -to- $K\alpha$ intensity ratios of 3d transition-metal alloys. *Physical Review A*, 81, 062514.

Demir, L., Han, I., 2010(d). Valence-electron configuration of Ti and Ni in Ti_xNi_{1-x} alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratio studies. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 1035-1039.

Deutsch, M., Förster, E., Fritsch, M., Hartwig, J., Hölzer, G., 1997. $K\alpha_1$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission lines of the 3d transition metals, *Phys. Rev. A*, 56, 4554-4568.

Deutsch, M., Fritsch, Förster E., M., Gang O., Hamalainen K., Kao, C-C., 1998. Evlolution of the Cu $K\alpha$ (3,4) satallites from threshold to saturation, *Phys. Rev. A*, 57, 1686-1696.

Doğan, M., (2012). Zn ve Cr elementlerinin oluşturduğu alaşımların X-ışını floresans parametreleri üzerine alaşım etkisi, *Yüksek lisans tezi, KATÜ Trabzon*.

Ertuğrul, M., 2001. Measurements of L_{3l} , L_{3a} , $L_{3\beta}$, $L_{2\beta}$, $L_{2\gamma}$, $L_{1\beta}$, $L_{1\gamma}$, L_{β} , L_{γ} , L_{1x} , L_{2x} and L_{3x} X-ray production cross-sections and L subshell fluorescence yields for Re, W and Ta at 59.5 keV, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34, 2081-2088.

Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1974. K-shell Photoelectric Cross Sections for Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au and Pb for 279.1 and 411.8 keV Gamma Rays, *Phys. Rev. A*, 10, 1188-1191.

Gümüş, E., 2011. Yüksek lisans tezi Cr, Fe, Cu ve Zn geçiş elementlerin oluşturduğu bazı bileşiklerin K kabuğu floresans parametreleri üzerine kimyasal etkinin araştırılması, *Pamukkale üniversitesi*.

Gürol, A. and Karabulut, A., 2003. L Subshell Fluorescence Cross-Sections and Relative Intensity Ratios of Some Elements in the Atomic Range $72 \leq Z \leq 92$, *Spectrochim Acta B*, 58, 1473-1480.

Han, I., 2009. Geçiş metallerinin valans elektron yapılarının X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla belirlenmesi, X-ışını şiddet oranlarının tavlama sıcaklığına bağlı davranışlarının incelenmesi, alaşımlar için etkin atom numaraları ve elektron yoğunluklarının tayini. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum*.

İsmail, M. A. ve Malhi, B. N., 2000. L-shell X-ray Relative Intensities of Some Heavy Elements Excited by 20.48 keV X-rays, *X-Ray Spectrom.*, 29, 317-319.

Jankowski, K., Polasik, M., 1989. On the calculation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 22, 2369-2376.

Kallithrakas, N., Moshohoritou, R., 1998. Vanadium speciation by EDXRF, *X-Ray Spectr.*, 27, 173-176.

Karydas A.G., Kavčič M., Zarkadas Ch., 2005. Chemical state analysis employing sub natural linewidth resolution PIXE measurements of $K\alpha$ diagram lines, *X-Ray Spectr.*, 34, 310-314.

Kupriyanova, T. A., Filippov, M. N. ve Lyamina, O. I., 2003. Chemical Bond Effect on Line Intensities in Arsenic X-ray Emission Spectrum, *J. Struct. Chem.*, *44*, 410-419

Kurucu, Y., Porikli, S., Şahin, Y., Yalçın, P., 2008. Measurement of relative L X-ray intensity ratio following radioactive decay and photoionization, *Physics Letters B*, *663*, 186-190.

Khan, M. R., Karimi, M., 1980. $K\beta/K\alpha$ ratios in energy-dispersi ve X-ray emission analysis, *X-ray Spectr.*, *9*, 32.

Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H. ve Gohshi, Y., 1999. Chemical Shift and Lineshape of High-resolution Ni $K\alpha$ X-ray Fluorescence Spectrum, *X-ray Spectrom.*, *28*, 470-477.

Kurucu, Y., Porikli, S., 2011 Comparisons of an external magnetic field effect and chemical effect on X-ray $K\beta/K\alpha$ intensity ratio and lineshape of some Chromium compounds, *Submitted to the Journal (waiting revision)*.

Lazzarini, E., Lazzarini- Fantola, A. L. and Mandelli Bettoni, M., 1978. *Radiochim. Acta* *25*, 81-4.

Iihara, J., Izawa, C., Omori, T., Yoshihara K., 1990. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, *299*, 394.

Lindgren, I., 2004. Chemical shifts in X-ray and photo-electron spectroscopy: a historical review. *Journal of electron spectroscopy*.

Mukoyoma, T., 1997. Theoretical estimation of the chemical effect on K X-ray intensity ratio for 4d elements X-ray spectrometry

Mukoyoma, T., 2004. Theory of X-ray absorptiyon and emission spectra, *spectrochimica acta*.

Mukoyoma, T., Taniguchi, K., Adachi, H., 2000. Variation of K X-ray intensity ratio of 3d elements *X-ray spectr.* *29*, 426-429.

Murti, M.V.R., Suresh, P., Raju. S.S., Nagaraju, Koteswara Rao. V., Seetharami Reddy, B. 2007. Energies and relative intensities of $K_{\alpha 3}$ and $K_{\alpha 3}$ X-ray satellites of phosphorous by photon excitation. *Nuclear instrument and methods in physics*.

Nishibu, S., Yonezava, S., Takashima, M., 2005. Chemical state analysis of flourine in various compounds using X-ray flourescence spectra, *Journal of Flourine Chemistry*.

Paci - Mazilli, B. and Urch, D. S., 1981. Inner Shell and X- Ray Physics of Atoms and Solids (*New York: Plenum*) pp 741- 3

Pawlowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C. ve Basa, D.K., 2002. Valence Electronic Structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-Ray Intensity Ratio Studies, *Nucl. Instr. Meth. B*, 195, 367-373.

Perino, E., Deluigi, M.T., Olsina, R., Riveros, J.A., 2002. Determination of oxidation states of aluminum, silicon and sulfur. *X-Ray Spect.*, 31, 115-119.

Petrucci, Harwood, Herring, (2012). Genel kimya 2., 8. Baskı, *Palme Yayınları*.

Prakhya, R.S., Parthasaradhi, K., Laskhminarayana, V., Narasimham, K.L., Ramanaiah K.V. ve Reddy, S.B., Measurement of K-shell Photoelectric Cross Sections by the Indirect Method, *Phys. Rev. A*, 1986, 2440-2443.

Polasik, M., 1998. Influence of changes in the valence electronic configuration on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of 3d transition metals. *Physical Review A*, 58,(3), 1840–1845.

Polasik, M., Koziol, K., Slabkowska, K., Czarnota, M., Pajek, M., 2009. Influence of changes in the valence electronic configuration on the structure of L X-ray spectra of molybdenum. *Journal of Physics: Conference Series*, 163, 012050.

Porikli, S., Demir, D., Kurucu, Y., 2008. Chemical effects on X-ray emission spectrum of some Mn and Fe compounds, *Balkan Physic Letters*, 24th International Physics Congress, 431-436.

Porikli, S., Demir, D., Kurucu, Y., 2008. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratio and line shape with the effects of external magnetic field and chemical combination, *Eur. Phys. J. D* 47, 315–323.

Porikli, S., Kurucu, Y., 2008. Effect of an external Magnetic Field on the $K\alpha$ and $K\beta$ X-ray emission lines of the 3d transition metals, *Instrumentation Science and Technology*, 36, 4, 1–14.

Porikli, S., Kurucu, Y., 2008. Effects of the external magnetic field and chemical combination on $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of some nickel and cobalt compounds, *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 1381-1386.

Quarles, C. A. ve Estep, L., 1986. Chemical Effects in the K X-ray Yield of Sulfur, *Phys. Rev. A*, 34, 2488-2491.

Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Basa, D.K., 2000. Charge transfer studies in V_3Si , $CrSi$ and $FeSi$. *Solid State Commun.* 116, 563.

Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., 1998. Influence of chemical effect on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC , VC , CrB , CrB_2 and FeB , *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*.

Ranganathaiah, C., Gowda., R. ve Sanjeevaiah, B., 1981. Atomic K-shell Photoionization Cross Sections for ^{46}Sc and ^{60}Co γ rays, *Phys. Rev. A*, 23, 1841-1847.

Sarode, P.R., 1992. Effects of chemical combination on X-ray $K\alpha$ emission spectra of chromium, *X-Ray Spect.*, 22, 138-144.

Saydam, M., 2009. Co, Ni, Cu, Zn komplekslerinin K X-ışını floresans parametreleri üzerine kimyasal etkiler, *yükseklisans tez çalışması, KATÜ Trabzon*.

Sawhney, K. J. S., Lodha, G. S., Kataria, S. K. ve Kulshreshtha, S. K., 2000. Chemical Effects in X-ray Fluorescence by Study of Fe, Pt and U Compounds, *X-Ray Spectrom.*, 29, 173-177.

Scofield, J.H., 1974. Relativistic Hartree–Slater values for K and L shell X-ray emission rates, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 14, 121-137.

Scofield, J., 1974. Exchange corrections of K X-ray emission rates, *Phys. Rev. A*, 9, 1041–1049.

Sawhney, K.J., Lodha, G.S., Kataria, S.K., Kulshreshtha, S.K., 2000. Chemical effect in X-ray fluorescence by study of Fe, Pt and U compounds, *X-Ray Spectrom.* 29, 173-177.

Şahin, Y., Demir, D., Ocak 2013. X-ışını Spektroskopisi, *Çimke Yayınları, Erzurum*.

Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği, *Pegem A Yayıncılık, Erzurum*, 248.

Taşpolat, A., 2015. Yüksek lisans tezi, lantanit grubu bileşiklerde kimyasal etki değerlerindeki değişimlerin dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi kullanılarak incelenmesi, *Erzincan Üniversitesi*.

Tirasoglu, E., Çevik, U., Ertugral, B., Apaydın, G., Ertugrul, M., Kobya, A.I., 2003. Chemical effects on L_{α} , L_{β} , L_{γ} , L_I and L_{II} X-ray fluorescence cross-section and L_i/L_{α} X-ray Intensity Ratios of Hg, Pb and Bi compounds at 59.54 keV, *Eur. Phys. J. D* 26 (2003) 231–236.

Tochio, T., Vlaicu, A.M., Ishizuka, T., Osawa, D., Ito, Y., Mukoyama T., 1996. *ICR Annual Report*.

Uda, M., Yamamoto, T., Tatebayashi, T. 1999. Theoretical prediction of S $K\beta$ fine structures in PIXE- induced XRF spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics B* 150-55.

Wielopolski L., 1999. Design consideration for an edxrf system for in vivo elemental analysis. *JCPDS-International centre for diffraction*.

Venugopala Rao, P., Chen, M.H. ve Crasemann, B., 1972. Atomic vacancy distributions produced by inner shell ionization

<https://www.webelements.com>

<http://chemwiki.ucdavis.edu>

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Mezun olduğu yıldan bu yana çeşitli dershanelerde Fizik ve Matematik öğretmenliği mesleğini icra etmiş olup, şuan özel bir lisede fizik öğretmenliği yapmakta aynı zamanda Atatürk Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulunda Tıbbi Görüntüleme Programı 2. Sınıfta okumaktadır. 2011 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. Halen eğitimine devam etmektedir.