

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LANTANİT GRUBU BİLEŞİKLERDE KİMYASAL ETKİNİN
DALGA BOYU AYIRIMLI X-IŞINI SPEKTROMETRESİ
KULLANILARAK İNCELENMESİ**

Aslıhan TAŞPOLAT

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2015**

Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Sevil DURDAĞI danışmanlığında, Aslıhan TAŞPOLAT tarafından hazırlanan bu çalışma 08.01.2015 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

İmza: 

Üye : Prof. Dr. Recep POLAT

İmza: 

Üye : Doç. Dr. Paşa YALÇIN

İmza: 

Üye : Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

İmza: 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

08/01/2015


Doç. Dr. Ali SÜLÜN
Enstitü Müdürü

08.01.2015

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Lantanit Grubu Bileşiklerde Kimyasal Etkinin Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi

Aslıhan TAŞPOLAT

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışmanı: Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

Bu çalışmada Lantanit grubu bileşiklerin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$, $L_{\beta 6}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ve $L_{\gamma 3}$ çizgileri üzerindeki kimyasal etki değerlerindeki değişimler, Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) Rigaku marka ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanılarak incelemiştir. Araştırmamızda 0,336 nm'den daha kısa dalga boyları için gaz orantılı sayaç (PC) ve 0,154 nm'den daha uzun dalga boyları için sintilasyon sayacı (SC) kullanılmıştır. WDXRF sisteminde X-ışınları LiF kristaliyle, hem PC hem de SC ile eş zamanlı olarak sayılabilmektedir. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, yarı maksimumdaki tam genişliğinde (FWHM), asimetri indeksi (AI) değerlerinde bazı değişiklikler meydana getirebilir. Bu etkiler her ana grup element için farklılık göstermekle birlikte, bu farklılıklara ne veya nelerin neden olabileceği araştırılmıştır. Ayrıca kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve değerlik elektronlarının sayısına bağlı olarak da araştırılmıştır. Alınan ölçüm sonuçları Origin 8.0 programıyla değerlendirilmiş, ölçümler sırasında ortaya çıkabilecek hataların önüne geçebilmek için en iyi deney geometrisi şartları belirlenmiştir.

08/01/2015, 83 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal etki, Dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF), Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Enerji kayması, Asimetri indeksi (AI).

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

Determination of the Chemical Effect in the Lanthanide Group of Elements
Using Wave Dispersive X-Ray Spectrometry

Aslıhan TAŞPOLAT

Erzincan University

Faculty of Arts and Sciences

Department of Physics

Supervisor: Associate Professor Sevil DURDAĞI

In this study, chemical effect changes on the lines of $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$, $L_{\beta 6}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ve $L_{\gamma 3}$ were examined by using a Rigaku single-crystal (LiF) ZSX 100e wavelength dispersive X-Ray spectrometer (WDXRF). In our research, proportional counter (PC) was used for wavelengths less than 0,336 nm and scintillation counter (SC) was used for wavelengths more than 0,154 nm. X-rays could be counted simultaneously both PC and SC in LiF crystal of our device. Depending on the chemical state of the mater, chemical effect may bring about some modifications in values of energy of X-Ray line, full width at half maximum (FWHM), asymetry index (AI). These effects are different for each main group elements have been investigated to what or what could be cause these differences. Also chemical effects researched depend on status of the chamical bonds and number of valence electrons. Results of the measurements evaluated by orijin 8.0 program and in order to prevent from faults may occur during the measurements, best experimental geometry conditions determined.

08/01/2015, 83 Pages

Keyword: Chemical effect, Wave length dispersive X-Ray spectrometry (WDXRF), Full width at half maximum (FWHM), Energy shift, Asymetry index (AI).

TEŞEKKÜR

Sunmuş olduğum yüksek lisans tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Sevil DURDAĞI'nın yöneticiliğinde hazırlanmıştır. Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında vermiş olduğu destek ve katkılardan dolayı kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Sevil DURDAĞI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmanın yapılabilmesi için, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-ışınları flüoresans laboratuvarının tüm imkanlarını kullanmamıza olanak sağlayan, öneri ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU hocama sonsuz teşekkürlerimi sunmayı da bir borç bilirim.

Tüm çalışmalarım süresince yanımda olan, beni destekleyen ve maddi-manevi yardımını esirgemeyen değerli aileme ve sevgili eşim İbrahim TAŞPOLAT'a minnettarlığımı sunmayı bir borç bilirim.

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

Aslıhan TAŞPOLAT

Ocak 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	15
2.1. X-ışınlarının keşfi.....	15
2.2. Etkileşme Şekillerine Göre X-Işınları.....	19
2.2.1. Sürekli (frenleme) X-ışınları.....	19
2.2.2. Karakteristik X-ışınları.....	20
2.3. X-Işını Spektrumlarının İncelenmesi.....	22
2.3.a. Koharent Saçılma Pikleri.....	22
2.3.b. İnkoharent (Compton) Pikleri.....	22
2.3.c. Karakteristik X-Işını Pikleri.....	23
2.3.d. Auger Pikleri.....	23
2.3.e. Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri.....	24
2.3.f. Kaçak (Escape) Pikler.....	24
2.3.g. Satellite (Uydu) Pikleri.....	24
2.4. X-Işınlarının Kırınımı.....	25
2.5. Kimyasal Etki.....	27
2.6. Koordinasyon Bileşikleri İle İlgili Bazı Kavramlar.....	29
2.6.1. Merkez Atomu ve Merkez İyonu.....	29
2.6.2. Ligand.....	29
2.6.3. Birincil Koordinasyon Küresi.....	29
2.6.4. Koordinasyon Sayısı.....	30
2.6.5. Tek ve Çok Dişli Ligandlar.....	30

2.7. Kristal Yapılar.....	30
2.7.1. Koordinasyon Sayısı ve Kristal Sistemleri.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını (WDXRF) Spektrometresi.....	33
3.2. Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Spektrometresinin Bileşenleri.....	34
3.2.1. Ana Ünite.....	34
3.2.2. Spektroskopik oda.....	34
3.2.3. Birincil (primer) X-ışını filtresi.....	34
3.2.4. Diyafram.....	34
3.2.5. Yarıklı (Kolimatör-slit).....	34
3.2.6. Azaltıcı.....	35
3.2.7. Kristaller.....	35
3.2.8. X-ışını tüpü.....	36
3.2.9. X-ışın tüpü filtresi.....	36
3.2.10. X-ışını monokromatörü.....	38
3.2.11. Sayaçlar.....	38
3.2.11.a. Gaz akışlı orantılı sayaç.....	39
3.2.11.b. Sintilasyon (ışıldamalı) sayaçları.....	40
3.2.12. X-ışını sayma sistemi.....	40
3.2.13. Veri işleme ünitesi.....	41
3.3. Lantanitler ve Bileşikleri.....	43
3.4. Numunelerin Hazırlanması.....	43
4. BULGULAR.....	45
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

Z	Atom numarası
P	Basit birim hücre
n	Baş kuantum sayısı
d	Düzlemler arası uzaklık
Σ	Elektronların birbirini perdeleme sabiti
ΔE	Enerji kayması
η	Frekans (Hz)
C	Hacim merkezli birim hücre
a, β, γ	Kafes parametreleri
Θ	Kırılma açısı
a, b, c	Kristal yapı ana vektörleri
K	Rydberg sabiti
kcps	Saniyedeki kilo sayım
I	Yan merkezli birim hücre
F	Yüzey merkezli birim hücre

Kısaltmalar

AI	Asimetri indeksi
Aos	Atomik orbital
EDXRF	Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (Energy Dispersive X-Ray spectrometer)
EPMA	Electron probe mikro analizör
FWHM	Yarı maximumdaki tam genişlik (Full Width at Half Maximum)
MO	Moleküler orbital
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PHA	Puls yükseklik analizörü
PC	Gaz orantılı sayaç
SC	Işıldamalı (sintilasyon) sayaç
SQX	Yazılım paket programı
XAFS	X-ışını ince yapı absorpsiyon spektrometresi
XES	X-ışını emisyon spektrometresi
XPS	Fotoelektron spektrometresi
XRF	X-ışını flöresans (X-Ray Fluorescence)
WDXRF	Dalgaboyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (Wave Dispersive X-Ray spectrometer)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-ışınlarının da bulunduğu elektromanyetik spektrum.....	16
Şekil 2.2. X-ışını fotonunun salınımı.....	17
Şekil 2.3. Tipik bir X-ışını spektrumu.....	18
Şekil 2.4. Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremstrahlung ışınlarının üretilmesi.....	20
Şekil 2.5. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi.....	21
Şekil 2.6. İdeal bir X-ışını spektrumu.....	22
Şekil 2.7. X-ışınları kırınım difraktometresinin şematik şekli.....	25
Şekil 2.8. X-ışınlarının kristalle etkileşimi.....	26
Şekil 2.9. Kristalde birim hücreler.....	31
Şekil 3.1. Bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü.....	33
Şekil 3.2. X-ışını tüpünün yapısı.....	37
Şekil 3.3. X-ışını monokromatörünün yapısı.....	38
Şekil 3.4. Gaz akışlı orantılı sayaç.....	39
Şekil 3.5. Sintilasyon (ışıldamalı) sayacı.....	40
Şekil 3.6. Rigaku marka Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF).....	41
Şekil 4.1. Pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi.....	46
Şekil 4.2. Tulyum elementinin WDXRF spektrometresi ile alınan karakterisitik L X-ışını spektrumu.....	47
Şekil 4.3. CeF3 ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\alpha 1}$ ve $L_{\alpha 2}$ pikleri.....	48
Şekil 4.4. CeF3 ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\beta 1}$ ve $L_{\beta 4}$ pikleri.....	48
Şekil 4.5. CeF3 ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\beta 3}$ ve $L_{\beta 6}$ pikleri.....	49
Şekil 4.6. CeF3 ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\beta 2}$ piki.....	49
Şekil 4.7. CeF3 ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ve $L_{\gamma 3}$ piki.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ile kenar ve açılar arasındaki ilişkiler.....	32
Çizelge 3.1. Kolimatör çeşitleri.....	35
Çizelge 3.2. Kristal çeşitleri ve özellikleri.....	35
Çizelge 3.3. X-ışın tüpü filtre çeşitleri ve özellikleri.....	37
Çizelge 3.4. Sintilasyon (ışıldamalı) ve gaz akışlı orantılı sayaçların dalga boyu ölçüm aralığı.....	39
Çizelge 3.5. X-ışını sayma sistemi aşağıdaki bileşenlerden oluşur.....	40
Çizelge 4.1. Lantan elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	51
Çizelge 4.2. Ceryum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	53
Çizelge 4.3. Praseodim elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	55
Çizelge 4.4. Neodimyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	56
Çizelge 4.5. Samaryum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	58
Çizelge 4.6. Gadolinyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	60
Çizelge 4.7. Terbiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	62
Çizelge 4.8. Disprozyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	63
Çizelge 4.9. Holmiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	65
Çizelge 4.10. Erbiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	67
Çizelge 4.11. Tulyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.....	69

1. GİRİŞ

Element ya da molekül içerisindeki bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal yapısına bağlı olarak incelenmelidir. Değerlik elektronlarının iç tabaka enerji seviyeleri üzerindeki etkileri sebebiyle, karakteristik X-ışını spektrumları atomun kimyasal yapısından büyük oranda etkilenmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda kimyasal etkiye nelerin sebep olduğu araştırılmış olup, her araştırmacı farklı görüşler ileri sürdüğü için net bir sonuca varılamamıştır. Genellikle kimyasal yapıya bağlı olarak karakteristik X-ışını enerjilerinde, satalit (uydu) çizgilerinde ve rölatif X-ışını şiddeti ile emisyon çizgi genişliğinde kaymalar meydana gelir. Yüksek çözünürlüğe sahip X-ışını spektrometreleri kullanılarak tüm bu etkiler araştırılabilir. Fakat bu kaymalara sebep olan etkenler nelerdir?

Bir atom kimyasal bağa katıldığında, değerlik atomik orbitalleri (AOs) bileşiklerin moleküler orbitallerinin (MOs) oluşumuna katılır. Molekül orbitallerinin yapısı bağdaki bileşen atomlarının yapısına bağlı olarak tayin edilir. Kimyasal bağdaki değişim değerlik elektronlarının yoğunluğunda bir değişime neden olabilir. Bağ çeşidine bağlı olarak, molekül veya kristalde bulunan komşu atomlardaki elektron yoğunluğu artar ya da azalır. Kimyasal açıdan bağ çeşidinin (iyonik, metalik, kovalent, ...) yanı sıra, molekül yapısının özel karakteristikleri olan komplekslik ve kristallikte (atomun elektronegatifliği, koordinasyon sayısı, vb...) K ve L X-ışını flüoresans şiddet oranını etkiler. Ayrıca ligantlar ve merkez atomlar arasındaki bağ uzunluğunun yanı sıra molekülün bağ enerjileri de farklı olabilir. Farklı bağ uzunlukları, ligantlar ve merkez atomlar arasında farklı etkileşmelere neden olur ki bütün bunlarda K ve L X-ışını geçişlerini etkiler. Atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı, atomun simetri durumunu etkiler ve karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Çözünürlüğü iyi olan sayaçlar kullanılarak, element ve bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları, kimyasal kaymaları ve koordinasyon sayıları tespit edilebilir (Porikli *et al*, 2009).

Bir moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır (Brunner *et al*, 1982). Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans (değerlik) elektronunun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir 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 gözlenmektedir. n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. L_{α} , L_{β} ve L_{γ} X-ışınları atomun kimyasal yapısından farklı derecelerde etkilenir. L X-ışını üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d grubu elementlerinde çalışılmış ve gözlenmiştir. Atom numarası ile karakteristik çizgi enerjisi arasındaki ilişki, bir kristalde ya da molekülde atomun kimyasal bağ yapması ile bozulabilir. Karakteristik çizgi enerjisi ve şiddet oranı değerleri, belirgin bir biçimde komşu atomlardan etkilenir ve bundan dolayı atomun elektronik yapısının değerlik tabakasındaki geçişlere bağlı hale gelir. Değerlik tabakasındaki elektron yapısının değişimleri, sırasıyla tüm iç enerji seviyelerini etkiler. Bundan dolayı da kimyasal etki hafif elementlerde K ve L seviyelerinde, ağır elementlerde ise özellikle L ve M seviyelerinde daha baskın şekilde ortaya çıkar (Arndt *et al*, 1982; Brunner *et al*, 1982; Chang *et al*, 1994; Küçükönder *et al*, 1993; Mukoyama *et al*, 1986; Mukoyama *et al*, 2000; Raj *et al*, 1998; Raj *et al*, 2000; Söğüt *et al*, 2002).

Konishi *et al.* (1999), nikel içeren 32 çeşit materyalin [NiF_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_2O_3 , NiTiO_3 , NiO , NiFe_2O_4 , NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , LiNiO_2 , NiS , NiTe , Ni_3P , metal, LaNi_5 , Ni_2P , NiCr , Ni_2Si , NiB , NiSi_2 , acetylacetonate, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve bazı nikel kompleksleri] ikili kristal X-ışını flüoresans spektrometresi kullanarak K - L (K_α) X-ışını flüoresans spektrumlarını incelemiştir. Enerji kaymaları, asimetri indeksi ve spin-orbital enerji şiddetlerini aldığı spektrumlardan belirlemeye çalışmıştır. Asimetrik yapıya sahip olduğu söylenen K_α 'lar Lorentz fonksiyonuna fit edildikten sonra, bilinmeyen materyal içerisindeki nikelin kimyasal seviyesi, enerji kayması, asimetri indeksi vb. araştırılmıştır. Yine nikelin bazı bileşiklerinde (NiF_2 , K_2NiF_6 , NiCl_2 , NiBr_2 , metal kompleksleri, oksitli bileşikleri ve saf metal durumu) iki farklı spektrometre kullanarak K_α spektrumlarını inceleyen Kawai *et al.* (2005), kimyasal yapıya bağlı olarak pik enerjisi ile çizgi genişliğinde bir kayma olduğunu gözlemlemiştir. DV- X_α (discrete variational- X_α) moleküler orbital teorisinin öngördüğü hesaplamalar hem temel seviye için hem de $1s^{-1}$ boşluk (hole) seviyesi için yapılarak, kimyasal etkiye yük-transfer mekanizmasının neden olduğunu ispatlamaya çalışmıştır. Ayrıca Kawai *et al.* (1986) klorun bazı bileşiklerinde $K_{\alpha 1,2}$ X-ışını emisyon çizgilerini incelemek suretiyle, satalit çizgilerin oluşumuna neyin veya nelerin sebep olabileceğini de araştırmıştır.

Kawai ve Gohshi *et al* (1986) tarafından gözlemlenen ana satalit çizgilerinin kaynağı, parazit ya da gizli satalitler denen, bitişik olmayan kabuklardaki çoklu iyonizasyonlardır. X-ışını satalit çizgilerinin genellikle ana diyagram çizgilerinin yüksek enerji bölgesinde ortaya çıktığını ve çoklu iyonize olan atomlarda en iç tabakalardan ya da alt tabakalardaki radyasyon geçişlerinden kaynaklandığını söylemişlerdir. Yüksek çözünürlüklü X-ışını veya foto elektron spektrometresi kullanarak yaptıkları ölçümlerde, satalit çizgilerin bazılarının kendi ana çizgisinin üzerinde olduğunu bulmuşlardır. Alüminyumun K_α X-ışını flüoresans spektrumunda, $K_{\alpha 1,2}$ ana çizgisinin yüksek enerji bölgesinde $K_{\alpha' \alpha 3,4}$ satalitleri gözlenir. Satalitlerin şiddeti yaklaşık ana çizginin %10'u kadardır ve $K_{\alpha' \alpha 3,4}$ şiddeti kimyasal yapısına bağlı olarak $K_{\alpha 4}$ 'teki değişimle ilgilidir. $K_{\alpha' \alpha 3,4}$ satalitleri ikili boşluk (hole) seviyeleri

arasındaki bir elektron sıçramasıyla $KL-L^2$ geçişleri ile oluşur. Genellikle $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ ana çizgilerinin çoklu boşluk satalitleri olmaksızın $K \rightarrow L$ diyagram çizgilerinin olmadığına inanılır. Kawai *et al.* (1991) yüksek çözünürlüğe sahip çift kristalli spektrometre ile $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ 'yi ölçerek, $KM \rightarrow LM$ geçişlerinin kirliliğe neden olduğunu söylemiştir. Komşu atomlar arasındaki elektronegatiflik ne kadar az olursa, klorun bileşiklerinin de o kadar iyonik olduğunu ve tersinin de doğru olduğunu, CsCl ve RbCl hariç satalit şiddetinin kovalent bağlar için zayıf, iyonik bağlar içinde kuvvetli olduğunu göstermiştir. Kawai *et al.*, satalitlerin şiddetini hesaplamaya çalışmış olup, kovalentliği de bu parametrelerden yararlanarak yorumlamayı amaçlamıştır. Ayrıca bu parametrenin neden bir bileşikten diğerine gelince farklılık gösterdiğini de tartışmıştır. Bunun içinde 1s seviyesi için klorlu bileşiklerde moleküler orbital (MO) teoriye dayalı hesaplamalar yapmıştır.

P.A. Raboud *et al.* (2002), 62Sm , 67Ho , 70Yb , 74W , 78Pt , 80Hg , ve 83Bi elementlerinin yasak dipol $L_1-M_{4,5}$ X-ışını emisyon çizgi ölçümlerini yüksek çözünürlüklü yansıma ve geçiş tipi eğri-kristal spektrometreye (transmission type and reflection type bent-cristal spectrometer) sahip foto hızlandırıcı ile almışlardır. Raboud *et al.*; bulunan sonuçların atomik yapı hesaplamalarında kullanılacak olması sebebiyle, atomik seviye genişliklerinin tam ve güvenilir olarak ölçülmesinin deneysel-teorik fizik açısından önemini vurgulamışlardır.

T. Papp ve L. Campbell *et al.* (1998) hafif elementlerin L_1 alt seviye geçişleri için ($2s_{1/2}$ atomik seviye) X-ışını fotoelektron spektrometresini (XPS) ve $40 \leq Z \leq 51$ bölgesindeki elementler için de X-ışını emisyon spektrometresini (XES) kullanarak ölçümler aldılar. Daha sonraları yine XES kullanarak Th ve U elementleri ve atom numarası $62 \leq Z \leq 79$ aralığında bulunan elementlerin L_1 Coster-Kronig geçişleri ve rölatif flüoresans verimlerini incelediler. Aynı bölgelerdeki elementlerin L_1 genişliklerini, L_1-M_4 ve L_1-M_5 yasak dipol geçişlerini ve bununla birlikte M_4-M_5 genişliklerini de ölçtüler.

M.V.R. Murti *et al.* (2008); farklı tabakaların eş zamanlı olarak uyarılması ile atom X-ışını satalitlerinin üretildiğini saptadılar. Eğer K tabakasındaki bir boşlukla birlikte L tabakasinda da bir boşluk mevcutsa; izleyiciler gibi davranan L tabakası boşlukları, K tabakasından daha yüksek seviyelere geçerek K X-ışını satalitlerinin oluşmasına sebep olurlar. Aslında bu geçişler özellikle L ve M tabakalarında gerçekleşir ve K_α ve K_β satalitlerine sebep olurlar. Bu satalitler KL^n şeklinde gösterilirler. Burada n , L tabakasındaki boşlukların sayıları için kullanılır ve L tabakasinda boşlukların yokluğunda ise KL^0 diyagram çizgileri yayınlanır. $K_\alpha L^n$ pikleri L - S çiftlenmesi sebebiyle karmaşıktır. M.V.R. Murti *et al.* (2008) $K_\alpha L^1$ pikleri 5 çizgiye sahip olduğunu ve bunların da α' , α'' , α_3 , α_4 ve α'_3 olarak gösterimlerinin yapılabileceğini bulmuşlardır. Bunların dışında kalan çizgilerin ise genellikle çözülemeyeceğini buldular. Bu yüzden literatürde genellikle α' ve α_4 çizgileri şeklinde basitçe ifade edilmekle birlikte, bunların arasında K_{α_3} ve K_{α_4} çoklu satalit çizgilerinin daha şiddetli olduğu bulunmuştur.

Y. Ramakrishna *et al.* (2001), atomik iç tabaka iyonizasyonunu çalışmak için, iyon-atom etkileşimini iyi anlamak gerektiğini vurgulamışlardır. Atomik iç tabakalardaki boşluklar fotonlarla, X-ışınlarıyla veya yüklü parçacıklarla uyarılarak oluşturulabilirler. Ağır iyonlarla bombardıman edilerek yapılan atomik iç tabaka iyonizasyon çalışmaları çoklu boşlukların oluşturulabilmesi sebebiyle, son zamanlarda uyarma için giderek daha çok kullanılan bir metot haline gelmiştir. Li ve Watson *et al.* (1974) ve Ramachandra Rao *et al.* (2001) foton uyarımı ile elde ettikleri K X-ışını şiddet oranı değerlerini; aynı elementleri kullanarak fakat bu kez ağır iyonlarla uyarmak suretiyle elde ettikleri değerlerle karşılaştırdıklarında ciddi farklılıklar gözlemlədiler.

H. Hayashi ve K. Okada *et al.* (2007); CeF_3 ve CeO_2 bileşiklerinin $Ce L_\beta$ emisyon spektrumunu, enerji çözünürlüğü yaklaşık 3 eV olan dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi kullanarak ölçtüler. X-ışını emisyonundaki kimyasal etkilerin, kimyasal yapı analizi ya da materyallerin karakteristiklerini bulmada kullanılabileceğini vurgulamışlardır. Son zamanlarda, X-ışını ince yapı absorpsiyon

spektrometresinin (XAFS/X-ray absorbtion fine structure spectrometer) kimyasal etkileri ayırabildiği bulunmuştur. Bu teknik kullanılarak belirli ligand komşuluğundaki metal atomlarının, belirli bir oksidasyon seviyesinde emisyonla yatkın olan atomları ya da ligandları XAFS ile belirlenebilir. XAFS metodu henüz yeni tanınan bir metot olup, Hayashi *et al.*; bu spektrometreyi kullanarak Ce $L_{\beta 1}$ çizgilerindeki keskin farklılıklar gözlemlenmiştir. CeO₂ için çoklu satallit piklerinin gözlenmesi beklenirken, oldukça geniş tek bir pike sahip olduğu bulunmuştur. Kimyasal kayma analizlerinin ağır iyon şularının kullanıldığı parçacık uyarımlı X-ışını emisyon spektrometresine sahip dalga boyu ayırımı sistemle yapılabileceğini Kawatsura *et al.* (2001) göstermiştir. Geçiş metalleri ve bileşiklerinin düşük enerjili L X-ışını spektrumları ile hafif elementler ve bileşiklerinin K X-ışını spektrumlarının kimyasal ortamdan etkilendiğini yaptıkları çalışmalarla gösterdiler. 2 MeV enerjili protonlarla uyarmak suretiyle, saf Cu, Cu₂O ve CuO bileşiklerinde $L_{\alpha 1,2}$ ve $L_{\beta 1}$ X-ışını spektrumları incelediler. Cu'nun L X-ışını spektrumları iki ana pikten ve satallitlerden oluştuğunu, ana piklerin sırasıyla $L_{\alpha 1,2}$ ve $L_{\beta 1}$ olup, konuma duyarlı bir detektöre sahip, yüksek dedüksiyon verimli hassas bir spektrometre kullanılarak ölçümler almışlardır. $L_{\beta 1}/L_{\alpha 2}$ şiddet oranı Cu için en düşük CuO için en büyük değerlerde bulmuşlardır. Ayrıca CuO bileşiğinde $L_{\alpha 1,2}$ X-ışını spektrumlarının yüksek enerji bölgesine doğru kaydığını, kaymanın nedeni olarak da Cu ve O atomları arasındaki bağ yapısı gösterilmişlerdir.

Daha sonraları azda olsa 3d bileşiklerinde elektronik yapıyı açıklamak ve L X-ışını spektrumları üzerine kimyasal etkinin incelenmesi adına çalışılmalar yürütülmüştür. Grush *et al.* (1996), Ramakrishna *et al.* (2001) ve Kucas *et al.* (2005) L 'nin 3 tane alt tabakası mevcut olup, birincil iyonizasyon işleminin ardından üretilen boşlukların dolması için alt tabakalar arasında Coster-Kronig geçişler gözlenir. Genelde çoklu iyonizasyon satallitleri olan güçlü soğurucu elementlerdeki soğurma kıyılarının, ana emisyon bandının bir parçası olarak değerlendirilmesi yanlıştır. Bu husus L X-ışını emisyon spektrumları çalışılırken dikkatle değerlendirilmelidir. Sawhney *et al.* (2000) fotonlarla uyarma yoluyla EDXRF sistemini kullanarak hem K_{β}/K_{α} hem de $L_{\beta 2}/L_{\alpha}$, $L_{\beta 1}/L_{\alpha}$, L_{γ}/L_{α} ve $L_{\beta 6}/L_{\alpha}$ şiddet oranı değerleri üzerine de kimyasal etkinin olup

olmadığını, demir, kurşun ve uranyum elementleri ve bileşiklerini kullanarak bulmaya çalışmıştır.

3d geçiş elementlerinde K X-ışını emisyon spektrumlarının uzun yıllardan beri incelenmesindeki önemli etkenlerden biri asimetrik şekilleri veya satalit çizgilerinin varlığıdır. Bu etkenlerden hareketle, bazı işlemler ve etkileşmelerin diyagram çizgi seviyeleri arasındaki tekli elektron geçişinde önemli rol oynadığını söyleyebiliriz. Satalit çizgilerinin oluşumuna multielektron uyarmalarının ya da çoklu yarılmaların neden olduğu söylenebilir, halen daha çoğu satalit çizgisine neyin veya nelerin neden olduğu tam anlamıyla açıklanamamıştır. Bu yüzden son zamanlarda bu konunun izahını yapabilmek için çalışmalar devam etmekte olup, Tochio *et al.* (1996), krom metali ve Cr_2O_3 , $CoCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, K_2CrO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ bileşiklerinde yüksek çözünürlüklü iki kristalli spektrometre kullanarak K_{β} ve $K_{\beta'}$ satalit çizgilerine neyin neden olduğunu açıklamaya çalışmıştır. Yine krom ve bileşiklerinde kimyasal etki Sarode *et al.* (1992) tarafından da araştırılmıştır. Geçiş metali bileşiklerinde kimyasal etki X-ışını emisyon spektrumunda sıkça tartışılır. Bununla birlikte Harada *et al.* (2002); 35 keV civarındaki yüksek enerji bölgesinde WDXRF spektrometresiyle yaptığı ölçümlerde, yüksek kararlılık sağlanmasında birçok teknik zorluk olduğunu belirtmişlerdir. Harada *et al.* (2002), çalışmasında lantanit bileşiklerinden yayılan K_{β} X-ışınlarının şiddet oranlarını, enerji ayrımlı X-ışını spektrometresini kullanarak araştırmışlardır.

Kendiliğinden meydana gelen çoklu elektron geçişleri (multielektronik geçişler) atom içerisindeki yapıyı ve X-ışını emisyon spektrumunun şiddetinin belirlenmesini sağlar. İki elektron geçişinin katkısıyla asimetrik çizgi şekline sahip 3d geçiş metallere bu durum kısmen doğrudur. Asimetrik 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. 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. Fritsch *et al.* (1998) izcileyici geçişlerin neden olduğu çizgiler ana piklerden çıkarılmak suretiyle yapılan işlemler neticesinde ulaşılan teorik sonuçlar deneylerle de desteklenmiştir. 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.

Z. Liu *et al* (2003); birçok Pd bileşiğindeki L X-ışını spektrumundaki kimyasal kaymanın belirlenmesiyle genellikle atomun oksidasyon sayısının tespit edilebileceğini bulmuşlardır. Cr gibi hafif elementlerle kıyaslandığında Pd $L_{\alpha 1}$ çizgilerindeki kayma oldukça küçük olduğunu, hatta yaklaşık 0,1 eV seviyesinde olduğunu bulmuşlardır.

Perino *et al.* (2002) farklı değerlik seviyesindeki alüminyum, silikon ve sülfür elementlerinden alınan spektrumları incelemiş ve kimyasal kaymanın nedeni olarak oksidasyon sayısı ve bağ yapısındaki değişimleri göstermiştir. Dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanılarak K_{α} piklerinde azda olsa enerji kaymasına ve şiddet oranı değerlerinde değişime rastlanmıştır. Ayrıca K_{β} piklerinde değerlik seviyesine ve ligant atomlarındaki değişime bağlı olarak farklılıklar gözlemlenmiştir. Pik enerjisi ve $K_{\beta'}$ pik şiddeti kullanılarak farklı oksidasyon seviyeleri de tespit edilmeye çalışılmıştır.

Kavčič *et al.* (2005) çözünürlüğü yüksek HR-PIXE spektrometresini kullanarak sülfür ve titanyum elementlerin kimyasal yapılarından doğabilecek K_{α} 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_{α} 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 göstermektedir.

V. Rao *et al.* (1986); $55 \leq Z \leq 80$ atom numarası aralığındaki elementleri farklı uyarma mekanizmaları kullanarak yüksek kararlılıklı Si(Li) detektörüyle, L X-ışını spektrumlarından istifadeyle, L_{α}/L_{ℓ} şiddet oranlarını buldular. C. V. Raghavaiah *et al.* (1987); aynı atom numarası aralığındaki 19 elementin L_{α}/L_{ℓ} şiddet oranlarını farklı uyarma şekilleri kullanarak Si(Li) detektörü kullanarak araştırdılar. Sonuçlarını Rao ve Scofield'ın C. V. Raghavaiah *et al* sonuçları ile karşılaştırarak büyük bir çelişki olduğunu ortaya koydu.

Rao *et al.* (1993), L tabakası X-ışını şiddet oranlarını Au ve Pb elementleri için 36,82; 43,95; 48,60; 50,20 ve 53,50 keV enerjilerinde HP Ge(Li) dedektörünü kullanarak belirlemeye çalışmıştır. Uyarmada ikincil uyarma sistemine sahip X-ışını tüpleri kullanılmıştır. İkincil uyarma yüksek enerjili monokromatik bir şua elde edebilmek için kullanılmıştır. Sonuçlar teorik X-ışını emisyon oranı kullanılarak bulunan alt tabaka iyonizasyon tesir kesiti, flöresans verim ve Coster-Kronig geçiş ihtimal değerleri ile karşılaştırmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar arasında oldukça iyi bir uyum sağlanmıştır. Bunun dışında Rao *et al* (1995); L_{α} , L_{β} , L_{ℓ} ve L_{γ} X-ışını flüoresans tesir kesitlerini 35,86 ve 39,90 keV uyarma enerjilerinde Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Pt, Au ve Pb elementleri kullanarak ölçümler almıştır. Radyoizotopların yerine yine uyarma kaynağı olarak ikincil uyarıcı sistemli X-ışını tüpü kullanmıştır. Dedeksiyon sisteminin verimini artırmak için uyarıcı, detektör ve numune ölçüm boyunca 10^{-2} mbar olacak şekilde vakuma alınabilen bir sistem içerisine yerleştirilmiştir. Saçılmaları ve temel sayım etkisini azaltarak, monokromatiklik sağlanmıştır. Temel iç kabuk iyonizasyonunun gelişmesi için güvenilir teorik modeller, Auger elektronları, X-ışınlarının emisyon sebebi olan atom fiziği ve temel

nükleer fizik çalışmaları tarafından kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teorik modeller; kesirli emisyon oranları, Coster-Kroning geçiş ihtimaliyetleri, flüoresans geçiş alanları, teorik foto iyonizasyon tesir kesitleri kullanılarak değerlendirilirler. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda da Rao *et al* (1995) deneysel sonuçlarının Chen *et al.* (1981) teorik sonuçlarıyla büyük bir uyum içinde olduğunu gözlemiştir. Dhal ve Padhi *et al.* (1994) ise mangan, nikel ve bakır için yaptıkları çalışmada şiddet oranı değerleri arasında, büyük bir değişim olmadığını gözlemişlerdir. Saf elementler için teorik hesaplamalar Scofield *et al.* (1974a, 1974b) ve Jankowski ile Polasik *et al.* (1989) tarafından çalışılmıştır.

Iihara *et al.* (1990) bazı niyobyum ve molibden bileşiklerinde L X-ışını şiddet oranı değerlerini ölçmüştür. Ölçülen $L_{\gamma 1}/L_{\beta 1}$ oranlarının 4d elektronlarının etkin sayısına karşılık değişimleri grafiksel olarak incelenince, deneysel sonuçların doğrusal bir değişim gösterdiği bulunmuştur. Bununla birlikte 4d \rightarrow 2p geçişleri izinli dipol geçişler olup, doğrudan X-ışını emisyonuna katılan değerlik kabuğu elektronlarıdır. Bu durum X-ışını emisyonu (4d elektronlarının) sayısı ile orantılı olup, 4d elektronlarının sayısının artmasıyla artış göstermesi de gayet doğaldır. Ayrıca Sawhney *et al.* (2000), Fe, Pt ve U bileşiklerinde L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi incelemiş ve sonucunda oksidasyon sayısı, kimyasal etki ve katılmal etkisine göre yorumlamıştır. Baydaş *et al.* (1998), L_{α}/L şiddet oranlarına kimyasal etki çalışmış ve sonucunda elementlerin kimyasal bağ ve moleküllerin kristal yapılarına göre değiştiğini gözlemiştir. Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde L_i/L_{α} X-ışını şiddet oranlarında kimyasal etki araştırılmış, elde edilen veriler kristal alan teorisi, valans elektronu konfigürasyonu ve kimyasal bağlar bakımından incelenmiştir (Tirasoglu *et al.* 2003). Bazı ağır atom numaralı elementlerde L kabuğu X-ışını şiddet oranları incelenmiş ve teorik değerlerle karşılaştırılmıştır (İsmail ve Malhi *et al.*, 2000). Atom numaraları $72 \leq Z \leq 92$ arasında olan elementler için L alt kabuğu şiddet oranları ve flüoresans tesir kesitleri Si(Li) detektör kullanılarak deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır (Gürol ve Karabulut *et al.*, 2003). Re, W ve Ta elementlerinin L X-ışını tesir kesitleri ve L alt kabuğu flüoresans verimleri incelenmiştir (Ertuğrul *et al.*, 2001).

Guy Re'mond *et al.* (2002); Dalgaboyu ayrımlı spektrometre ile ölçülen X-ışını yayılım çizgilerinin pik yüksekliği; elektron probe mikro analizör (EPMA) kullanarak niceliksel mikro analiz için en yararlı tahmin aralığını verir. Varsayılan bu yaklaşımdaki X-ışını çizgileri incelenen yayılımın karakteristik bir Bragg açısından meydana gelen pik maksimum civarında simetrik olduğunu gösterir. Ölçüm süresince indüklenen alete ait bükülmeler ve yüksek-düşük enerji satalitlerinin varlığı sebebiyle; simetrik pik çekirdek seviyelerini kapsayan radyoaktif geçişler atomik çizgilerde asla meydana gelmez. X-ışını şiddet ölçümü için pik genişliğinin tahmini EPMA ile ölçülen analitik problemlerin birçoğunda aynen kalırken, bundan böyle bu basitleştirilmiş yaklaşım nadir dünya elementlerinin *L* yayılım spektrumu gibi birçok pik çakışmasının meydana gelmesinde faydalıdır ya da yumuşak X-ışını yayılımları analitik prosedürde kullanılır. 1 keV den daha düşük enerjilerde X-ışını yayılımı gibi yumuşak X-ışını yayılımı tanımlanır. Örneğin; karbon, oksijen, nitrojen vs. gibi düşük atom numaralı elementlerin karakteristik *K* yayılım serileri ve seçilen orta atomik numaralı elementler için *L* yayılım serileri yumuşak X-ışını değerlik elektronlarını içeren radyoaktif geçişlerin sonucunda yayılır. Yani, bu biçim ve yumuşak yayılım bantlarının maksimum pozisyonu matriks içindeki elementlerin elektronik yapılarına bağlıdır ve karmaşıktır. Yumuşak X-ışını bölgesindeki pik genişliği orantılı pik alanı sebebiyle oluşur ve birçok yaklaşım yumuşak X-ışını yayılım bandının şiddetini belirlemek için önerilmiştir. Örneğin; ön belirlemede kullanılan Bastin ve Heijligers *et al* (1986); tanımlanan pik-alan faktörü gibi ya da analiz edilen yayılım bantlarını içeren dalga boyu alanı monokromatörü karşıdan karşıya adımlayarak analiz edilen her kanalda sayım sayılarını toplayarak pik alanını hesaplar. Fialin *et al* (1993); bu değerler ve prosedürlerin limitleri pik çakışmaları, çözünme ve monokromatörün belirleme verimliliği ve absorpsiyonunun etkisinde pik formunun bağımlılığı için hesaplanarak tartışılmıştır. Bununla birlikte yeni ölçülen spektrumda hala belirsiz toplam alan ya da bazı spektroskopik özellikler analiz edilen yayılımın şiddetini belirlemede kullanılmalıdır. Guy Re'mond *et al* (2002), özellikle yumuşak X-ışını yayılım alanı içindeki X-ışını çizgisinin kompleks ucuna götüren farklı özellikleri yeniden incelemek bu çalışmasının amacıdır.

Torres 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_β 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.

Hafif elementlerin X-ışını spektrumunda yalnızca K ve L serilerinin çizgileri gözlenir. Çünkü bunların atomlarındaki az sayıda elektron ancak K ve L tabakalarında bulunabilir; M ve N tabakaları boştur. Literatüre baktığımızda K tabakası X-ışını geçişlerinin araştırıldığı çok sayıda çalışmaya rastlamamıza rağmen L tabakası geçişlerinin pekte fazla çalışılmadığını gördük. Bunun en başlıca nedeni olarak ta L X-ışını spektrumlarının daha karmaşık bir yapıya sahip olmasını gösterebiliriz. Öyle ki, L_β çizgileri $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2,5}$, $L_{\beta 3}$ ve $L_{\beta 4}$ gibi etkin şiddete sahip birkaç bileşenden oluşmaktadır. Benzer şekilde L_γ çizgileri de $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2,3}$ ve $L_{\gamma 4}$ gibi birkaç bileşenden oluşmaktadır.

Olsen *et al.* (1973) Sn elementinde L X-ışını spektrumlarını α parçacıklarıyla ve oksijen iyon bombardımanı ile çalışmış ve L tabakasındaki boşluklara ilaveten M tabakasında da eş zamanlı boşlukların var olduğunu gözlemiştir. Bissinger *et al.* (1974) ise Au elementini 12-15 MeV enerjili oksijen ile bombardıman ettiğinde, L X-ışını enerjilerinde kaymaların olduğunu bulmuştur. Brukhalter *et al.* (1973) Ge'u α parçacıklarıyla bombardıman ettiğinde L_α ve L_β çizgilerinin satalit çizgilerini gözlemledi ve bunun nedeni olarakta 3d tabakasında boşlukların varlığını gösterdi. Ağır iyonlarla hedef bombardıman edildiğinde benzer enerji ve şiddet kaymalarının varlığı Sarkadi ve Mukoyama *et al.* (1984), Venugopala Rao *et al.* (1980), ve Schonfelds *et al.* (1981) tarafından da gösterilmiştir. Uchai *et al.* (1985) bazı atom numarası büyük elementleri ağır Ag iyonlarıyla bombardıman ettiğinde L X-ışını enerjilerinde kaymaların olduğunu bulmuştur. Ramakishna *et al.* (2002) ise tantalyum elementini ağır karbon ve nitrojen ile uyararak L X-ışını enerji ve şiddet

oranı değerlerinde bir kaymanın var olduğunu ortaya koymuştur. Ölçülen enerji kayması ve şiddet oranı değerlerini kullanarak ve Larkins'in perdeleme yöntemini uygulayarak M , N , ve O tabakasında kendiliğinden var olan boşlukların sayısı bulmayı amaçlamışlardır. Karbon ile uyardığında piklerin yüksek enerji bölgesine kaydığını gözlemişlerdir.

Atom numarası 49-67 aralığında olan katı numuneler hızlı ağır iyonlarla (6-15 MeV/amu) bombardıman etmek suretiyle L X-ışını spektrumları yüksek çözünürlüklü LiF kristalli bir spektrometre kullanarak Horvat *et al.* (2007) tarafından çalışılmıştır. Horvat *et al.* (2007) bu çalışmasında çoklu boşluk iyonizasyonu ile ilgilenmiştir. Alınan spektrumlar üzerinde temel sayım (background) düzeltmesi yapıldıktan sonra, Voigt fonksiyonuna fit edilmiştir. $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 6}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 15}$, L_{η} , $L_{\beta 3}$ ve $L_{\beta 4}$) X-ışını spektrumları ve satalit çizgilerini de atom numarasıyla değişimlerini de incelemişlerdir. Z. Liu *et al.* (2003) bazı Pd bileşiklerinin L_{α} ($L_{3-4,5}$) spektrumlarını çift kristalli X-ışını flüoresans spektrometresini kullanarak incelemiştir. Saf Pd metalini referans aldıklarında, Pd'un $L_{\alpha 1}$ çizgilerinde 0,1 eV civarında bir kimyasal kaymanın olduğunu bulmuşlardır. Beklenenden daha az bir enerji kayması ile karşılaşılmış ve bu durum yük transfer mekanizması ile açıklanmıştır.

Cd, Sb, Te, Ba, La, Eu, Tb ve Yb gibi bazı seçilen elementlerde $L_{\alpha 1,2}$, $L_{\beta 1,3,4}$, $L_{\beta 2,15}$, $L_{\beta 1(5)}$ ve $L_{\beta 2,3(4,4t)}$ X-ışını tesir kesitleri enerji aralığı 0,19 ile 1,75 MeV olan ^{16}O iyonlarıyla uyarılmak suretiyle Bogdanovic *et al.* (1999) tarafından ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar yarı klasik bir atomik teoriden bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca aynı elementler hafif iyonlarla ve protonlarla da uyarılmış, ardından enerji ve şiddet oranı değerlerinde gözlenen kaymalar mukayese edilerek incelenmiştir. L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} X-ışını flüoresans tesir kesitleri 16,03, 17,78, 22,58, 25,77, 32,89, 38,18, 43,94, 50,21, 59,5 ve 122 keV enerjilerinde Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th ve U elementlerinde Doğan *et al.* (1997) tarafından araştırılmıştır. L X-ışını flüoresans tesir kesitleri ölçülerek, daha önceden elde edilen sonuçlarla karşılaştırdıklarında iyi bir uyum yakalamışlardır.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada lantanit grubu bileşiklerin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$, $L_{\beta 6}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ve $L_{\gamma 3}$ çizgileri üzerindeki kimyasal etki (kayma) değerlerindeki değişimleri incelenmiştir. Çalışmadaki ölçümler Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) Rigaku marka ZSX 100e dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (WDXRF) ile alınmıştır. Asimetri indeksi, kimyasal etki (enerji kayması) ve bileşiğin yarı maksimumdaki tam genişliğinin elementin yarı maksimumdaki tam genişliğine ($FWHM_{\text{bileşik}}/FWHM_{\text{saf}}$) oranı değerleri hesaplanmıştır. Değerlik elektronları, elektron dizilimi, oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı ve kristal yapıdaki değişikliklere bağlı olarak, L tabakasına ait pik parametrelerindeki değişimler araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

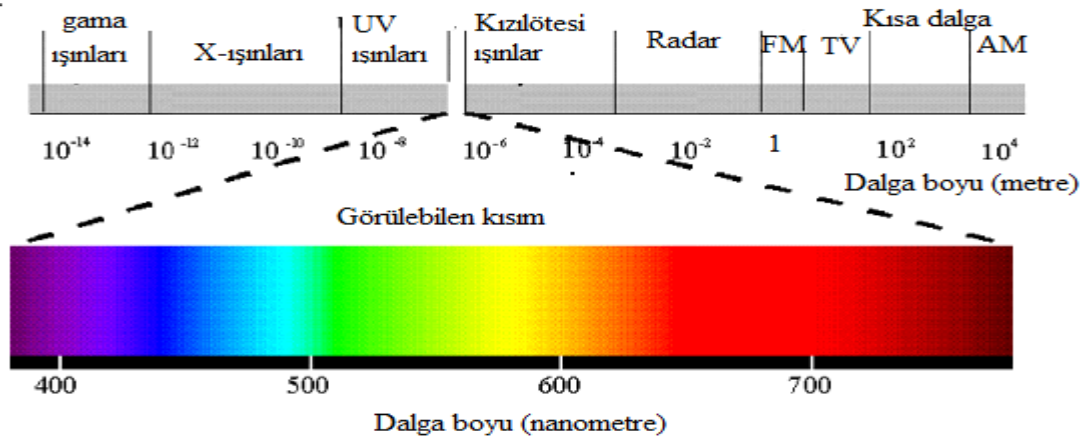
2.1. X-Işınlarnının Keşfi

Bilim adamları atomun büyüklüğünü bulmak için çaba harcamışlardır. Bunun için çok çeşitli yöntemler denemişlerdir. Ancak günümüzde atomun büyüklüğünü bulmak için X-ışını spektroskopisi, mikrodalga spektroskopisi, kızıl ötesi ışın spektroskopisi, elektron ve nötron kırınımı, nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca optik ya da NMR gibi yöntemlerle, atomun saldığı ya da soğurduğu ışınım enerjileri gözlenerek ve incelenerek atomun yapısı hakkında birçok bilgi edinilir. İlk spektral çalışmalar 19. yüzyılın sonlarına doğru (1885) hidrojen atomu ile ilgili olarak Balmer tarafından yapılmıştır. Sonraki çalışmalar J.R Rydberg, Bohr, Lyman gibi fizikçiler tarafından yapılmıştır. 1895 yılında Wilhelm Roentgen ateşleme tüpleriyle deney yaparken bilinmeyen bir ışın keşfetmişti ve o güne kadar hiç rastlanmayan bir ışın türü olduğu için bu ışınlara X adını vermiştir. Roentgen bu ışınların özelliklerini incelemiş ve fotoğraf levhasını etkilediklerini, opak cisimlerin içinde geçebildiklerini keşfetmiştir.

X-ışınları, uygun enerjili elektronların atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşmeleri sonucunda meydana gelirler. Üretilen X-ışınlarının şiddeti ve özelliği, uygulanan elektriksel potansiyele (kV, mA) ve uygulama süresine bağlı olup, X-ışınlarının özellikleri şöyledir:

1. Dalga boyları 0,1 – 100 Å arasında ve enerjileri ortalama 100 keV olan elektromanyetik dalgalardır.
2. Katot ışınlarının çarptıkları yerlerde oluşurlar.
3. Bir doğru boyunca ve ışık hızıyla yayılırlar.
4. Katot ışınları ve kanal ışınlarından farklıdırlar. Daha giricidirler yani pek çok cismin içinden geçebilirler. Hafif atomlardan (H, C, O vb.) oluşmuş maddelerden daha kolay geçebilirler. Ağır atomlardan (S, P, Ca vb.) oluşmuş maddelerden ise daha zor geçer veya tümüyle tutulurlar.

5. Sert ve yumuşak türleri vardır. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınlarına *sert X-ışınları* denir. Dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınlarına *yumuşak X-ışınları* denir.
6. Elektrik ve manyetik alanda sapmazlar. Yani elektrik yüklü değillerdir.
7. İçinden geçtikleri gazları iyonlaştırır ve iletken hale getirirler.
8. Çarpıtları pek çok cismi flüoresan haline dönüştürürler.
9. Bazı kimyasal tepkimelere sebep olurlar. Örneğin fotoğraf levhasını etkilerler.
10. Kırınım, girişim, kutuplanma gibi özellikler gösterirler.
11. Maddeye nüfuz etme (penetrasyon) özelliği fazla olduğundan madde içinden kolaylıkla geçerler. Bu esnada yollarından saparlar ve saçılırlar. Madde üzerinde ikincil radyasyon meydana getirirler.
12. Sürekli spektrum oluştururlar.
13. Karakteristik çizgi ve bant spektrumu oluştururlar.
14. Karakteristik soğurma spektrumunu meydana getirirler.
15. Gözle görülemezler ve duyularımızla hissedilemezler.

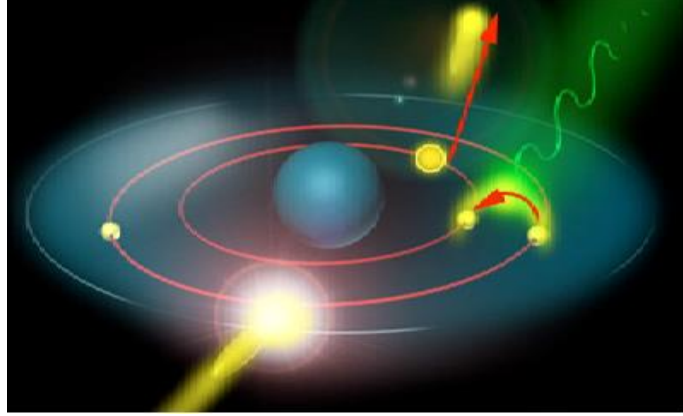


Şekil 2.1. X-ışınlarının da bulunduğu elektromanyetik spektrum.

Yukarıda sıralanan özelliklerden anlaşılacağı gibi X-ışınları da tıpkı görünür ışık gibi elektromanyetik dalgalardan oluşmaktadır. Yalnız bu ışınlar çok daha yüksek enerjili olduğundan atomlardaki elektronların yüksek enerjili geçişlerinden meydana

geldikleri aşikârdır. X-ışınlarının da içerisinde bulunduğu elektromanyetik spektrum şekil 2.1'de görülmektedir.

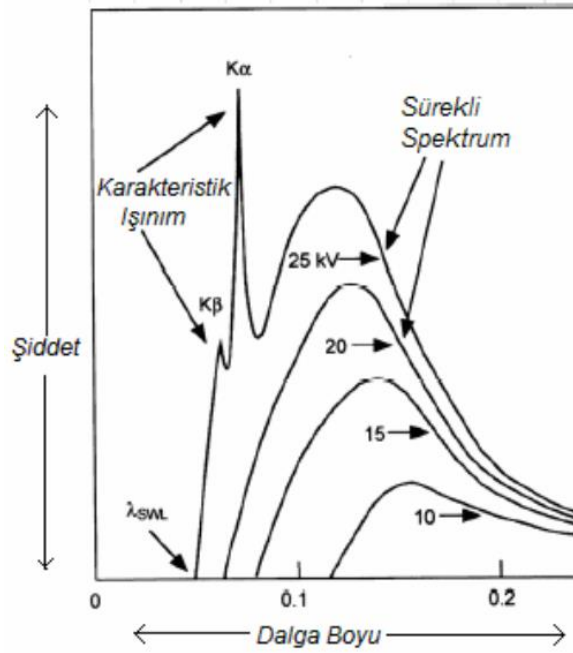
Uygulamada kullanılan X-ışınları, metalden yapılmış bir levhanın (antikatot) katot ışınlarıyla (hızlandırılmış elektronlarla) bombardıman edilmesi sonucu metal levhadan yayılırlar. Katot ve anti katot havası boşaltılmış (vakumlanmış) bir cam tüpün içindedir. Önceleri soğuk katotlu Crookes tüpleri kullanılmış olup günümüzde elektrikle ısıtılan tungsten fitilli (sıcak katotlu) Coolidge tüpleri kullanılmaktadır. Atomları bombardıman etmekte kullanılan yüksek enerjili elektronlar atoma çarpınca en düşük katmanlardaki elektronlardan birini atomun dışına fırlatabilirler. Fırlatılan elektrondan boşalan yere daha üst katmanlardaki elektronlardan birisi iner ve bu arada elektromanyetik ışımlar yayılır. İç katmanlar arasındaki enerji farkı çok büyük olduğu için yayılan bu ışımaya da oldukça yüksek enerjilidir; yani X-ışınıdır.



Şekil 2.2. X-ışını fotonunun salınımı.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi dışarıdan gelen yüksek hızlı bir elektron, yüksek enerjisi sebebiyle atomun "iç yörüngelerindeki" bir elektronu koparıp bu yörüngeden uzaklaştırabilir. Daha yüksek orbitallerde bulunan bir elektron aniden alt seviyeye inerek bu boşluğu doldurur, ekstra enerjisini bir X-ışını fotonu olarak salar.

X-ışını spektrumları belirli çizgilerden oluşur; yani serileri vardır. X-ışını spektrumlarında uyarıcı enerji yavaş yavaş arttırılırken, uyarıcı enerji belirli bir değeri *seri sınır değeri* alıncaya kadar o seriye ait hiçbir çizgi görülmezken sınır değere ulaşıldıktan sonra o seriye ait tüm çizgiler aniden ortaya çıkar. X-ışını spektrumları aynı periyottaki elementler için benzerlik göstermesine rağmen atom numarası büyüdükçe az bir değişiklik gözlenir. Oluşturulan X-ışını spektrumları sürekli bir spektrum üzerine binmiş bir çizgi spektrumu halinde ortaya çıkar. Bu spektrumu oluşturan çeşitli dalga boylarının taşıdıkları enerjiler siyah cismin ışınma spektrumu ile benzerlik gösterirler. Şekil 2.3'te tipik bir X-ışını spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.3. Tipik bir X-ışını spektrumu.

Siyah cisim spektrumunu andıran Şekil 2.3'de ki bu spektruma genel ışınma spektrumu ya da bağımsız spektrum denir. Ayrıca genel ışınma spektrumu üzerinde görülen çıkıntılar bir çizgi spektrumunun varlığının işaretidir. Bu çıkıntılarının sayıları ve yerleri antikatotun cinsine bağlıdır. Her madde için belirli ve kesindir. Yani bunlar antikatotu oluşturan atomların cinsinin *parmak izi* gibidir. Bu çizgi spektrumu

antikatotu oluşturan maddeye bağlı olarak değiştiği için *özgün X-ışını spektrumu* ya da *karakteristik X-ışını spektrumu* adını alır. Bu spektrum K, L, M, N vb. simgelerle adlandırılan serilerden oluşur. Her bir seriyi oluşturan çizgiyi belirtmek için α (birinci çizgi için), β (ikinci çizgi için), γ (üçüncü çizgi için) vb. simgeler kullanılmıştır. Örneğin; K serileri için $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$ simgeleri kullanılmaktadır.

Aynı serinin aynı çizgisi çeşitli elementlerin özgün X-ışını spektrumlarında farklı frekansta kendini göstermektedir. Ancak bu farklılık rastgele değildir. Farklı elementler için aynı serinin aynı frekansı ile elementlerin atom numaraları arasında bir düzenlilik olduğunu 1913 yılında H. G. J. Moseley fark etmiştir. Moseley bu düzenliliği;

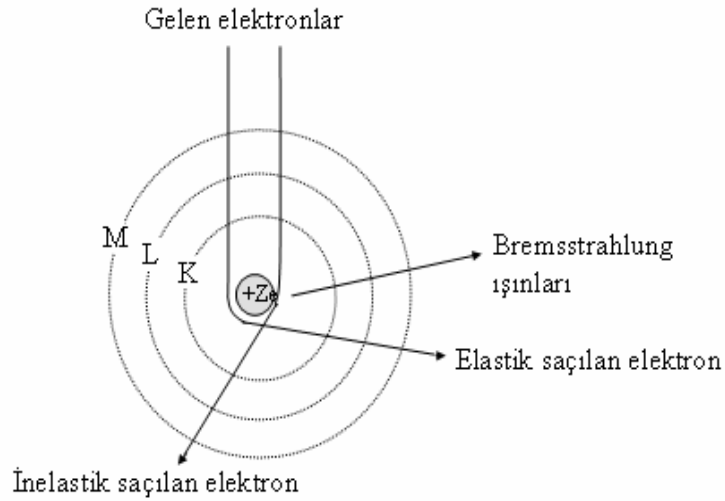
$$\nu = K(Z - \sigma)^2 \quad (2.1)$$

bağıntısı ile ortaya koymuştur. Çok elektronlu atomlarda, ν frekans (Hz), σ elektronların birbirini perdeleme sabiti, K Rydberg sabiti, Z atom numarasıdır. Moseley, o devirde bilinen elementlerle bu deneyi yapmış ve bir doğru grafiği olduğunu göstermiştir. Moseley yasasının ilk başarısı elementlerin periyodik tablodaki meydana geliş sırası ve bilinmeyen elementlerin keşfi olmuştur. Bu bağıntı atomların yapısındaki temel düzenliliği özetleyen bir genelleştirmedir. Bu keşif 1920'lerin başlarında tamamlandı ve X-ışını flüoresans spektroskopisinde (XRF) oldukça benzersiz özelliklere sahip olduğu için yeri doldurulamaz bir öneme sahip oldu. K -serisi geçişleri için $\sigma_K=1$, L -serisi geçişleri için de $\sigma_L=7,4$ olarak deneylerle gözlenmiştir.

2.2. Etkileşme Şekillerine Göre X-Işınları

2.2.1. Sürekli (frenleme) X-ışınları: Yüksek enerjili elektronların bir hedefe gönderilerek bu hedef madde içinde adım adım yavaşlatılmasıyla oluşan X-ışınlarına, *sürekli X-ışınları* veya *Bremsstrahlung (frenleme)* radyasyonu adı verilmektedir.

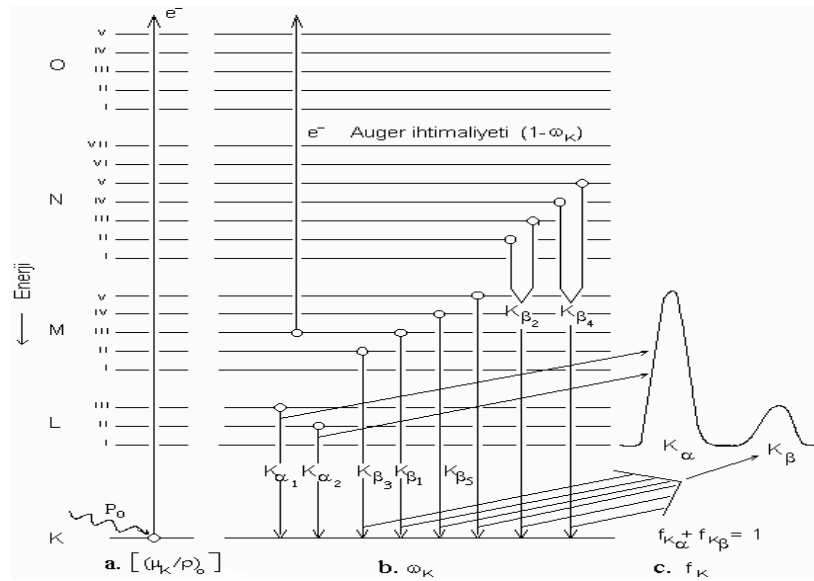
Sürekli X-ışını spektrumu veren olaylara örnek olarak iç dönüşüm elektronları, β ışınları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronlarını verebiliriz. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi yüksek hızlı bir elektron çekirdeğin yakınından geçmektedir. Çekirdeğin çekim kuvveti sebebiyle elektron yolundan saptırılır. Bu bir ivmelenmeye sebep olur. İvmelenen bir yük de elektromagnetik ışıma yapar, yani foton salar. Oluşan bu ışıma *frenleme ışıması* anlamındaki *Bremsstrahlung* ya da *beyaz ışıma* denir. Sürekli bir X-ışını spektrumuna sebep olur.



Şekil 2.4. Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremstrahlung ışınlarının üretilmesi.

2.2.2. Karakteristik X-ışınları: Bir atomdan uyarılma sonucu bir elektron sökülürse veya daha üst enerji seviyelerine çıkarılırsa atom uyarılmış olur. Uyarılan atomdan sökülen elektronun yerine 10^{-8} s içerisinde dış kabuklardan bir elektron gelir ve bu geçiş esnasında bir foton yayımlanır. Yayımlanan bu foton ya karakteristik X-ışını olarak atomu terk eder ya da atom kararlı hale dönmek için karakteristik X-ışını yayımlamak yerine atomdan elektron uzaklaştırmak için uyarma enerjisiyle direkt olarak dış elektronlardan birini atomdan uzaklaştırır.

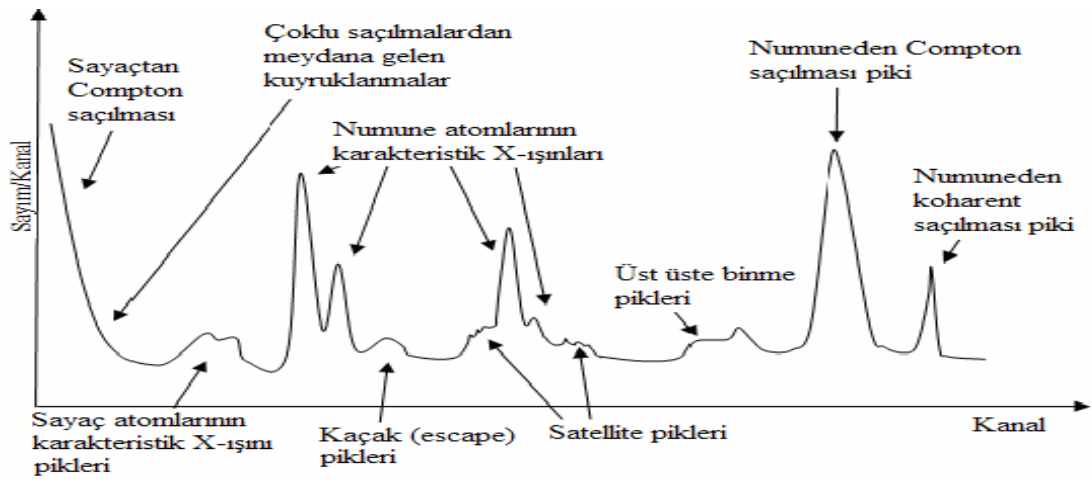
Yani hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, hedef atom üzerine gönderilen elektronların aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkmaları sonucu, kararsız hale gelen bu enerji seviyeleri tekrar bozduğunda dışarıya foton yayımlanır. Enerjileri, seviyeler arasındaki farka eşit olan bu fotonlara *karakteristik X-ışınları* adı verilir. Karakteristik X-ışınları K , L , M ve N gibi harflerle belirtilir. Ayrıca, yüksek kabuklardan elektron geçişlerinden türetilmiş X-ışınları da α , β ve γ gibi simgelerle gösterilirler. Böylece L kabuğundan K kabuğuna bir elektron geçişinden bir K_α X-ışını ve M kabuğundan K kabuğuna bir elektron geçişinden bir K_β X-ışını yayımlanır. Eğer kabuklarda çoklu yüksek orbitaller ve düşük bağlanma enerjili elektronlar var ise, bu orbitallerden bazı düşük enerjili kabuklara elektronların geçişlerinden α_1 , α_2 ve β_1 , β_2 şeklinde gösterilen geçişler oluşur (Şekil 2.5). Bütün bu geçişler için elektrik dipol seçim kurallarına ($\Delta n \neq 0$; $\Delta l = +, -1$ ve $\Delta j = 0, +, -1$) göre belirlenir.



Şekil 2.5. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi.

2.3. X-ışını Spektrumlarının İncelenmesi

X-ışını spektrometresiyle elde edilen bir spektrumda, incelenen numunenin karakteristik X-ışını pikleri dışında başka piklerde gelebilir (Şekil 2.6). Bu pikler ve oluşumları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.



Şekil 2.6. İdeal bir X-ışını spektrumu.

2.3.a. Koharent Saçılma Pikleri: Uygun bir geometride uyarıcı kaynaktan çıkan birincil fotonlarının doğrudan sayacı görmeleri önlenemesine rağmen spektrumda uyarıcı kaynak ışınlarının enerjilerine karşılık gelen enerjide spektrum pikleri meydana gelmektedir. Bu pikler kaynak ışınlarının numuneden koharent bir şekilde yani enerjilerini kaybetmeden aynı fazlı olarak saçılmasının neticesinde meydana gelmektedir

2.3.b. İnkoharent (Compton) Pikleri: Uyarıcı kaynaktan çıkan ve numuneden Compton saçılmasına uğrayarak bir miktar enerjisini kaybeden fotonlara ait bu pik koharent pikinin düşük enerji bölgesinde meydana gelir. Numunenin iç kısmında meydana gelen karakteristik X-ışınlarının bir veya birkaç kez Compton saçılmasına

uğramaları mümkündür. Ayrıca sayaca ulaşan fotonlar da sayaç kristalinde Compton saçılmasına uğrayabilirler. Numune ve sayaçtaki saçılmalardan ve sayaçtaki tuzaklanmalardan dolayı gerek Compton pikinin gerekse diğer piklerin düşük enerjili yamaçları, yüksek enerjili yamaçlarına kıyasla daha az diktir. Sayaçta meydana gelen Compton saçılmasından dolayı spektrumun en düşük enerjili kısmında yüksek temel saymalı bir bölge meydana gelir. Sayaç içi Compton piklerinden, üst üste binmelerden ve tamamlanmamış yük toplanmalarından dolayı spektrumda bir baştan diğer başa temel sayma meydana gelir.

2.3.c. Karakteristik X-Işını Pikleri: Uyarılma sonucu numuneden yayınlanan karakteristik X-ışını pikleri, kolimatör ve kaynak maddesinin karakteristik X-ışını pikleri enerjilerine bağlı olarak koharent saçılma tepesinin düşük enerjili tarafında meydana gelir. Detektöre gelen X-ışınları, ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Buradan yayınlanan sayaç atomlarının karakteristik çizgileri, numuneden gelenler gibi sayılırlar ve detektör maddelerinin karakteristik çizgileri olarak kaydedilirler.

2.3.d. Auger Pikleri: Uyarılmış bir atomun yayınladığı karakteristik X-ışını yine aynı atomun daha dıştaki kabuklarından elektronlar sökebilir. Sökülen bu elektronlara Auger elektronları denir ve bunların oluşturacağı pik, soğurulan X-ışını pikinin düşük enerji bölgesinde yer alır. Auger olayının meydana gelme ihtimali, elektronları daha az bağlanma enerjisiyle bağlı bulunan düşük atom numaralı elementlerde daha yüksektir (Bertin *et al*, 1975).

Ayrıca herhangi bir olay sonucu atomda meydana gelen boşluk üst tabakadaki başka bir elektron tarafından ışımalı veya ışımaz olarak doldurulabilir. Bunlardan Auger, Coster-Kronig ve Oto iyonizasyon geçişleri ışımaz olaylardır. Işımasız geçişlerin her biri ayrı ayrı isimlendirilmiş olsa da, aslında hepsi Auger olayıdır (Ferreira *et al*, 1987). Auger olayı daha ziyade düşük atom numaralı elementlerde yaygındır. Çünkü bu atomların değerlik elektronları daha gevşek bağlıdır ve karakteristik X-ışınlarını daha kolay soğururlar. Aynı nedenlerden dolayı, *L* serisinde çok rastlanır (Ferreira *et al*, 1987).

2.3.e. Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri: İki atom aynı anda veya elektronik sistemin pik ayırma zamanından daha kısa bir zaman aralığı ile sayaca gelirse sistem bu iki foton için tek puls verir. Bu pulsun büyüklüğü onu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına, iki puls arasındaki zaman ne kadar küçükse o kadar yaklaşır. İkinci veya daha yüksek mertebelerden de üst üste binme pulslarının meydana gelmesi mümkündür. Tamamlanmamış yük toplanması ve üst üste binme etkileri, keskin piklerin genişlemesine ve kaymasına sebep olur. Ayrıca, X ışınları spektrumunda, bu piklerden başka kolimatör maddesinden yayımlanan karakteristik X-ışınları pikleri de meydana gelir (Küçükönder *et al.* 1988).

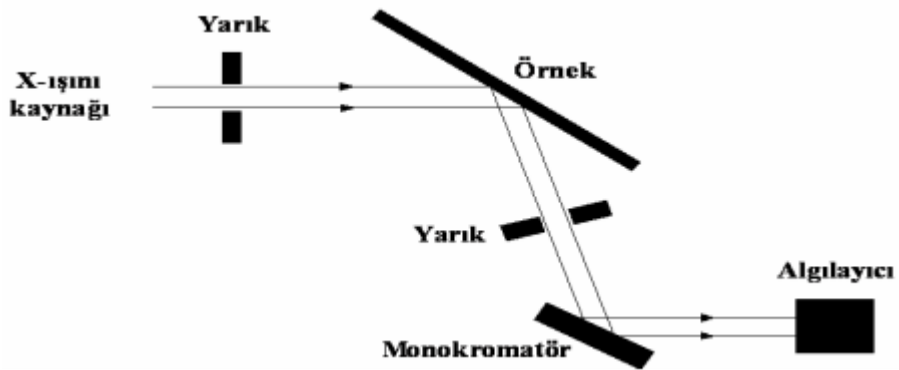
2.3.f. Kaçak (Escape) Pikler: Sayaca gelen herhangi bir foton, atomun iç kabuklarından bir elektron sökünce bu fotoelektron elektron-delik çifti meydana getirerek ilerlerken bu atomun kendi karakteristik X-ışını da yayınlanır. Eğer bu olay sayaç yüzeylerine yakın bir yerlerde olursa bu karakteristik ışın başka etkileşmelere girmeden sayaçtan kaçabilir. Dolayısıyla sayaç gelen fotonu geliş enerjisinden daha düşük enerjili olarak sayar. Böylece oluşan kaçak pikler asıl piklerin düşük enerjili tarafında yer alırlar. Kaçak pik alanının asıl pik alanına oranı, asıl piklerin düşük enerjili bölgelerinden sayaç maddesinin soğurma kıyılarına yaklaştıkça artar.

2.3.g. Satellite (Uydu) Pikleri: Auger olayının bir başka neticesi de geride kalan iki kere iyonlaşmış, yani iç kabuklarında iki boşluk oluşmuş bir atomdur. Atomda önce K kabuğunda bir boşluk oluştuğunu, bunun L 'den gelen elektronla doldurulduğunu ve bu esnada K_{α} fotonunun yayımlandığı, bu fotonun L kabuğundan bir başka elektron koparmasıyla Auger olayının gerçekleştiğini düşünelim. Böylece L kabuğunda iki elektron boşluğu oluşur. İki kere iyonlaşmış atom sadece Auger olayında gerçekleşmez. Birincil ya da ikincil fotonlarla veya elektronlarla da atom aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir X-ışını halinin yarı ömrü $\approx 10^{-16}$ s gibi çok kısa ve uyarıcı şüadaki elektron yoğunluğunun hedef atomdakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırmada, aynı atom için ard arda iki kez çarpışma ve iki kez iyonlaşmış halde bulunma hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlaşmış atomlardan yayımlanan çizgilerin dalga boyları, bir kere iyonlaşmış atomlardan

yayımlanan çizgilerin dalga boylarından biraz farklıdır. Bu tür çizgiler satellite (non-diyagram) çizgileri olarak adlandırılmaktadırlar.

2.4. X-Işınlarının Kırınımı

X-ışını kırınım yöntemi kristal yapı analizinde kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntem X-ışınlarının madde ile etkileşmesi prensibi üzerine kurulmuştur. Kırınımına uğramış bir ışın, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tanımlanabilir. Kırınım, esas itibariyle çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar, bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduğundan, bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağlantıları vardır. Kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıklar (d) ile gelen X-ışınının dalga boyu (λ) ve kırılma açıları (θ) arasındaki ilişki, ilk olarak Bragg tarafından ortaya konmuş oldu. Şekil 2.7'de X-ışınlarının oluşturduğu kırınımın nasıl gerçekleştiğini gösteren düzenek verilmiştir. Bu şekil X-ışını kırınım difraktometresinin şematik gösterimidir.

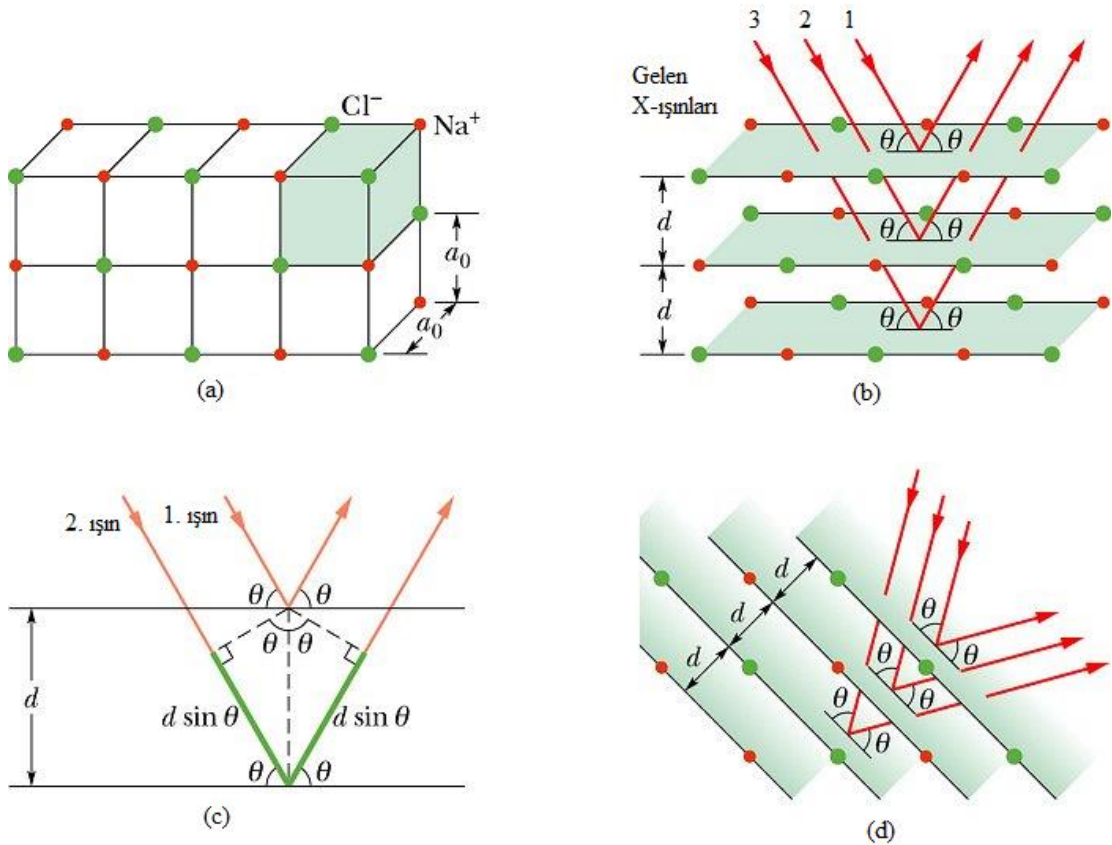


Şekil 2.7. X-ışınları kırınım difraktometresinin şematik şekli.

Kırınımına uğramış demetler belirli yönlerde oldukça yoğundur. Bu demetler, kristaldeki atom tabakaları tarafından yansıtılan dalgaların oluşturduğu yapıcı

girişime karşılık gelir. Kırınan demetler, bir fotoğraf filmi ile tespit edilebilir ve Laue deseni olarak bilinen sıralı benekler oluşturur. Desendeki çeşitli noktaların konumları ve şiddetleri incelenerek kristal yapı belirlenir. Bu doğrultular kristalin tabakalarından yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelir.

Kırınım olayı, Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip olan düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle iki farklı ışın demeti hafifçe farklı uzunlukta yol kat ederler. İki demeti dik çizgilerle birbirine bağlayarak bu yol farkı gösterilebilir. Yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda yapıcı bir girişim meydana gelir. Buna Bragg Kırınım Yasası denir.



Şekil 2.8. X-ışınlarının kristalle etkileşimi.

Yol farkı, gelen ışının dalga boyunun tam katları şeklinde ise, yani dalgalar aynı fazlı ise kırınımına uğrayan ışınlar girişim yaparak birbirlerini kuvvetlendirir ve maksimum şiddet elde edilir. Bu durumda,

$$n=1, 2, 3\dots \text{ olmak üzere} \quad n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.2)$$

eşitliği bulunur. Dalga boyunun diğer tüm değerlerinde, yıkıcı girişim meydana gelir (Skoog et al, 1998). Bu eşitlik "**Bragg denklemi**" olarak bilinir. Bu denklemin türetilmesindeki en önemli faktör, örgü düzlemleri arasındaki d uzunluğunun bir kristal için sabit olmasıdır. Sıvılar ve amorf katılarda belli bir d değeri olmadığı için bunların kırınım şekilleri net olarak gözlenemez. Bragg kanunundan şöyle faydalanılır: (λ) dalga boyu bilinen X-ışını kullanılarak (θ) açısını ölçüp kristal içindeki düzlemler arası uzaklık (d) tayin edebilir.

2.5. Kimyasal Etki

Elementlerin kimyasal bileşiklerde yer alması durumunda, yayımladıkları X-ışını spektrumlarında görülen değişimler üç grupta toplanabilir:

- Yayımlanan X-ışını çizgisinin dalga boyundaki (enerjisindeki) değişim
- Yayımlanan X-ışını çizgisinin şeklindeki değişim
- Yayımlanan X-ışını çizgisinin şiddetindeki değişim

Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azaldığı gibi aynı zamanda bağ uzunluğunun azalması da ligand etkileşmesini artıracaktır. Bu da K_{β} 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 kimyasal 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.

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 (değerlik) elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler.

Bir moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır (Brunner et al, 1982). Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronunun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir 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 gözlenmektedir. n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. L X-ışını üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur. (Arndt et al, 1982; Brunner et al, 1982; Chang et al,

1994; Küçükönder *et al*, 1993; Mukoyama *et al*, 1986; Mukoyama *et al*, 2000; Raj *et al*, 1998; Raj *et al*, 2000; Söğüt *et al*, 2002).

2.6. Koordinasyon Bileşikleri İle İlgili Bazı Kavramlar

Konu içerisindeki anlam bütünlüğünü sağlamak için çok kullanılan bazı kavramları açıklamak yararlı olacaktır.

2.6.1. Merkez Atomu ve Merkez İyonu: Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlardır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü iyon yer almaz. Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden, merkez atomları veya iyonları Lewis asitidir.

2.6.2. Ligand: Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligand denir. Ligandlara örnek olarak NH_3 , H_2O ve CO gibi nötr moleküller, Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atoma bağlanan atoma donör atom denir. Donör sözcüğü verici anlamında olup, bu sözcüğün kullanılmasındaki neden ligandların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir.

2.6.3. Birincil Koordinasyon Küresi: Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Bileşiklerin formülleri yazılırken birincil koordinasyon küresini oluşturan atom ve moleküller köşeli parantez içine alınır. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ örneklerinde olduğu gibi birincil koordinasyon küresi nötr, artı ve eksi yüklü olabilir. Birincil koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerin oluşturduğu ikincil, üçüncül koordinasyon kürelerinin olabileceği düşünülmektedir.

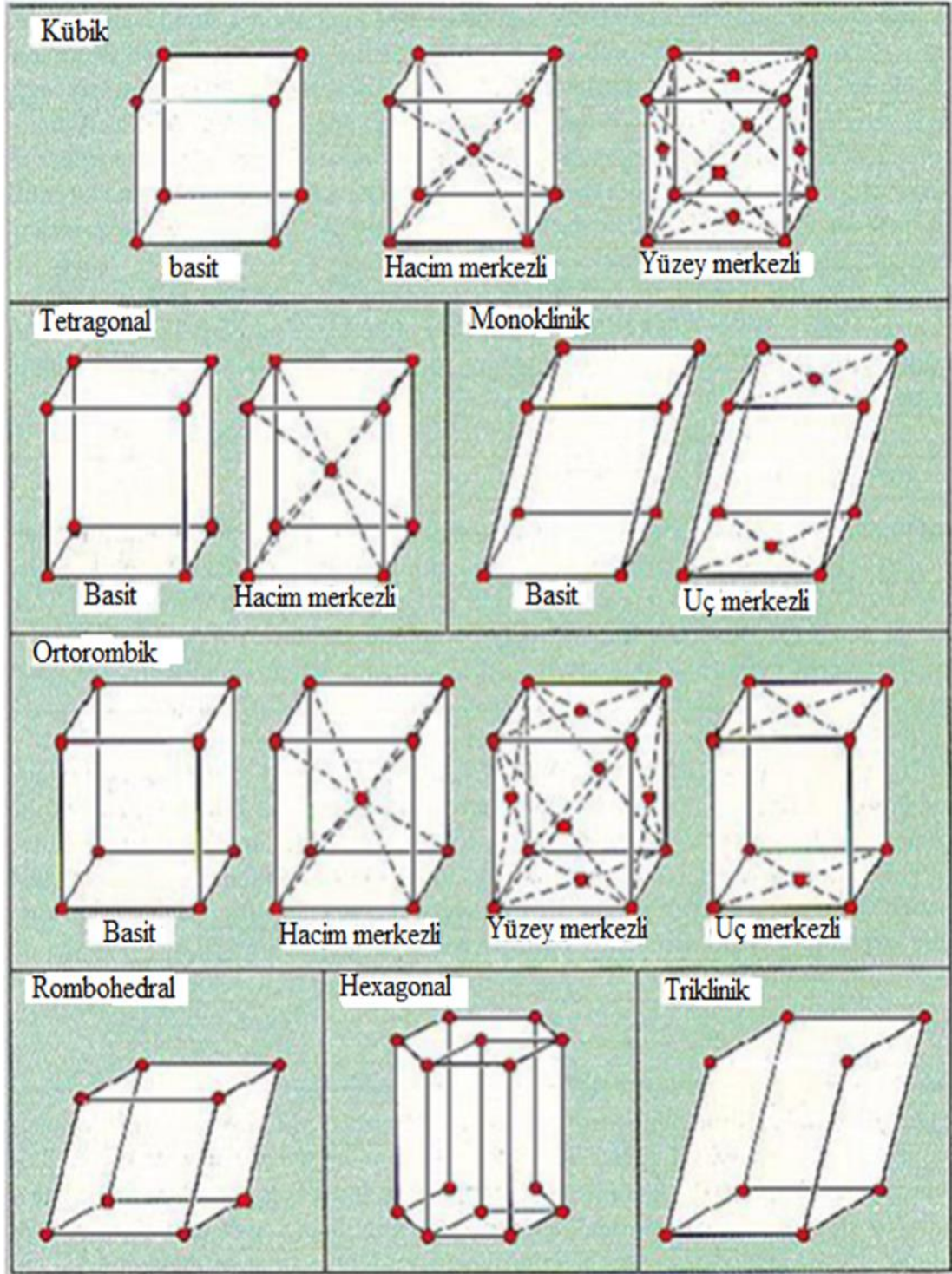
2.6.4. Koordinasyon Sayısı: Merkez atomuna bağlı donör atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Yukarıda verilen örnekte nikel ve bakırın koordinasyon sayısı dört, demirinki ise altıdır. Değerlik ile koordinasyon sayısı farklı anlam taşımaktadır.

2.6.5. Tek ve Çok Dişli Ligandlar: Ligandlarda bir veya daha fazla donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara, iki veya daha çok sayıda uçları olan merkez atomuna bağlanabileceklerinden, çok dişli ligandlar (şelat) denir.

2.7. Kristal Yapılar

Bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu yapı bir *kristal* olarak adlandırılır. Lattice (kafes-örgü), her noktanın diğer noktalarla özdeş bir ortamda, sınırsız olarak sıralanmasıdır. Kristal kafes, noktaların üç boyutlu düzenini gösterir; kafesin tüm noktaları tamamen eşittir ve benzer çevreye sahiptir. Birim hücre, kristal yapının en küçük birleşenidir. a , b , c olarak isimlendirilen üç ana vektör tarafından tanımlanabilir. Ana vektörlerin a , b , c uzunluğu ve aralarındaki α , β ve γ açıları kafes parametreleri (kafes sabitleri) dir. Birim hücrede yer alan tüm atomların pozisyonlarının ve kafes parametrelerinin özellikleri bir kristal yapıyı tüm önemli yönleriyle karakterize etmek için yeterlidir.

4 temel Bravais hücresi mevcuttur. Bunlar birim hücredeki genel atom dağılımlarını gösterir. Bir birim hücre Basit (P), Hacim Merkezli (C), Yüzey Merkezli (F) veya Yan Merkezli (I) olabilir.



Şekil 2.9. Kristalde birim hücreler.

2.7.1. Koordinasyon Sayısı ve Kristal Sistemleri

Koordinasyon Sayısı, bir atomun bulunduğu kafes içindeki en yakın komşu atomların sayısıdır (Müller, 1993). Bir kristalografik uzay grubu (space grup), üç boyutlu periyodik objeleri (kristalleri) içine alan geometrik simetri operasyonlarının dizinidir. Yedi tane kristal sistemi bulunmaktadır. Kristal sistemler ve kenar, açı arasındaki ilişkiler Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ile kenar ve açılar arasındaki ilişkiler.

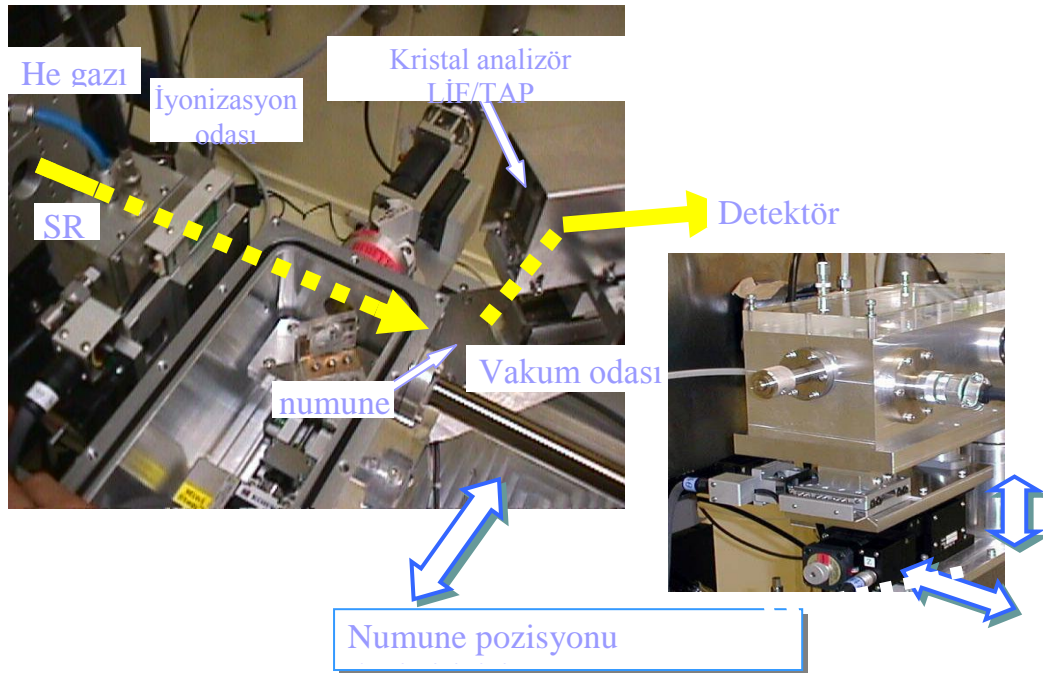
Kristal Birim Hücre	Kenar ve açılarının ilişkileri	Bravais Hücreleri
Kübik	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	F,I,P
Rombohedral	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma<120^\circ$	P
Tetragonal	$a=bc; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	I,P
Hegzagonal	$a=bc; \alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$	P
Ortorombik	$a\neq b\neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	C,F,I,P
Monoklinik	$a\neq b\neq c; \alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	C,P
Triklinik	$a\neq b\neq c; \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$	P

Bravais hücrelerini de hesaba katarsak toplam 14 tane Bravais Lattice (kafes) elde edilir (Giacovazzo ve Monaco *et al.* 1992). Bu 14 kristal birim hücre şekil 2.9'da görülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını (WDXRF) Spektrometresi

Araştırmamızda Rigaku marka Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanıldı. Bu sistem klasik Bragg geometrisine sahiptir. Yüksek hassasiyette tekli kristal geometrisine ve yüksek mekanik kararlılığa da sahiptir. Aldığımız spektrumların değerlendirilmesinde yine Rigaku'nun geliştirdiği semi-kualitatif analiz yapmamıza imkan veren, SQX yazılım (software) paket programı kullanıldı. Bu program otomatik matris düzeltmesi yapmanın yanı sıra ikincil uyarımlara yol açan foto elektronlar, atmosfer değişimleri, safsızlık ve farklı parçacık büyüklüğü için düzeltme yapmamıza imkân vermektedir.



Şekil 3.1. Bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü.

Tekli kristal spektrometresinde yarık genişliğinin (slit width) doğru belirlenmemesi aletsel (enstrümental) hata getireceğinden, genişlik doğru belirlenmelidir ve olabildiğince istatistiksel hatayı en aza indirebilmek için yarık genişliği küçük seçilmelidir. Tüm bu hususlara dikkat ederek uygun ölçüm şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca bileşiklerde daha az pertürbasyona sebep olması ve radyasyon nedeni ile numunede oluşabilecek hasarları en aza indirgeyebilmek için Rh anotlu X-ışını tüpü ile numuneler 50 kV ve 50 mA değerlerinde uyarıldı. Şekil 3.1'de bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü verilmiştir.

3.2. Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Spektrometresinin Bileşenleri

3.2.1. Ana Ünite: Numune değiştirici, numune odası ve analiz odasından oluşur.

3.2.2. Spektroskopik oda: Spektroskopik odaya yerleştirilmiş optik sistem, flüoresans X-ışınlarını saymak ve analiz etmek için kullanılır. Optik sistem, birincil filtre, diyafram, yarık (slit), soğurucu (attenuator), kristal ve sayaçtan oluşur.

3.2.3. Birincil (primer) X-ışını filtresi: Bu filtre X-ışın tüpü ve numune arasına yerleştirilir. Tüpten gelen sürekli veya karakteristik X-ışınlarını ve temel saymayı azaltmak için kullanılır.

3.2.4. Diyafram: Bu mekanizma, sadece numuneden sayaca gelen karakteristik X-ışınlarını saymak; numune tutucu ve diğer kısımlardan gelen X-ışınlarına engel olmak için yerleştirilmiştir. Farklı X-ışını tüpleri (kenar pencereli ve uçtan pencereli) için farklı çaplarda hazırlanmaktadır.

3.2.5. Yarık (Kolimatör-slit): Numuneden gelen flüoresans X-ışınlarını paralel şua haline getirmek için kullanılır. Yarık tipi değiştirilerek spektral çizgiler için açısal rezolüsyon değiştirilebilir. Spektral çizgiler üst-üste bindiğinde yüksek rezolüsyonlu (ince ayrıklı) bir yarık kullanılarak girişim azaltılabilir. Çizelge 3.1'de kolimatörlerin

özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kolimatör çeşitleri.

Yarık (Kolimatör)	Özellik
Standart	Standart kolimatör.
İnce	X-ışını şiddeti düşük fakat yüksek rezolüsyon elde edilir.
Ultra	Rezolüsyonu düşük fakat yüksek X-ışını şiddeti elde edilir.

3.2.6. Azaltıcı: Azaltıcılar, uyarma şartlarını değiştirmeksizin, yaklaşık 1/10'a kadar sayaçta sayılan X-ışınlarını azaltmak için kullanılan bir mekanizmadır. X-ışınları çok yüksek sayımlı oldukları zaman, bu durumda çizgiler gerçek X-ışınları ile orantılı olamazlar. Buna sayma kayıpları adı verilir. Sayma kayıplarına sebep olmayan üst sayma limiti sintilasyon sayacı (SC) için 1000 kcps ve orantılı sayaç için 2000 kcps'dir. Şiddet bunlardan fazla olursa, şiddet ve sayım arasındaki lineerlik azaltıcı kullanılarak sağlanabilir.

3.2.7. Kristaller: X-ışını spektroskopide kullanılan kristaller analiz kristali (analizleyici kristal) olarak isimlendirilir. WDXRF spektrometrelerinde kristal, sayaç ve numune arasına yerleştirilir.

Çizelge 3.2. Kristal çeşitleri ve özellikleri.

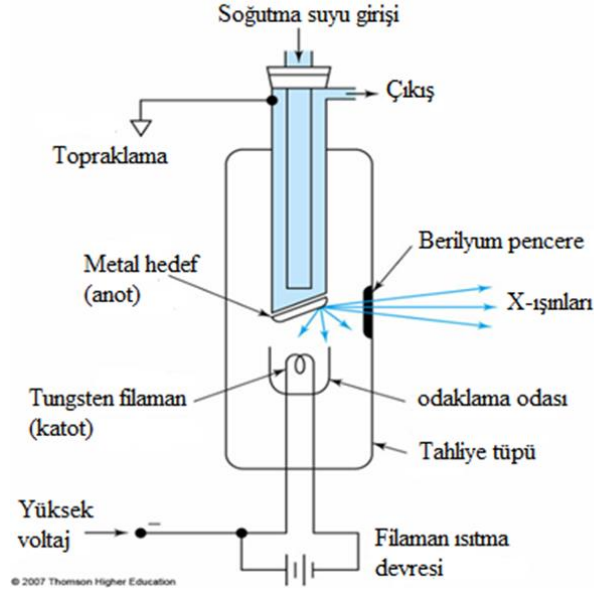
Kristal	Yansıtıcı yüzey	Detektör	Açıklaması	Element aralığı
LiF1	(200)	SC	0,450 nm den küçük dalga boyları	Ti-U
		PC	0,387 nm den küçük dalga boyları	Cr-U
LiF2	(220)	SC	0,244 nm den küçük dalga boyları	K-U
		PC	0,273 nm den küçük dalga boyları	V-U
Ge	(111)	PC	0,628 nm den küçük dalga boyları	Ca-P
PET	(002)	PC	0,842 nm den küçük dalga boyları	Ti-Al
TAP	(001)	PC	2,470 nm den küçük dalga boyları	Mg-O

Kristal ve sayaç flüoresans X-ışınlarını ölçmek için Bragg formülüne göre hareket ettirilir. Ağır elementlerden yapılmış tabakalar bir yansıtıcı tabaka ve hafif elementler bir ayırıcı gibi davranır. Bunlara suni çok tabakalılar (multy layers) adı verilir. Bunlar bir analiz kristali gibi davranırlar. Bu kristaller tek (single) kristalle Bragg kırınımının sağlanamadığı çok uzun dalga boyu aralığında analiz bileşeni olarak kullanılır. Bu tür suni çok tabakalılar başlıca oksijenden daha hafif elementlerin analizi için kullanılır. Bir analizleyici kristalin özelliklerinden bir kaç; spektral rezolüsyon, yansıtıcılık, kararlılık, termal genişleme katsayısı ve spektral aralığıdır.

3.2.8. X-ışını tüpü: Havası boşaltılmış bir tüpte hedef adı verilen bir elementin elektronlarla bombardımanı neticesinde X-ışını tüpleri oluşturulabilir. Elektron kaynağı olarak genellikle ısıtılan bir tungsten flaman kullanılır. Yayılan elektronlar flaman ile hedef arasına elektrik gerilimi uygulanmasıyla hedefe doğru hızlandırılır. X-ışını tüpleri, sabit hedefli veya değiştirilebilir hedefli olmak üzere iki şekilde üretilirler. Hedef elementinin değiştirilmesiyle farklı dalga boyunda X-ışınları elde edilebilir. Ayrıca hedef maddenin su ile sürekli soğutulması gerekir. Çünkü hedefe gönderilen elektronların kinetik enerjilerinin %99'u ısıya dönüşür ve sadece %1'i X-ışınlarına dönüşür. Böylece hedef maddesine özgü dalga boyunda (veya frekansta) X-ışınları elde edilir. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşmaktadır. Şekil 3.2'de bir X-ışını tüpünün yapısı görülmektedir.

3.2.9. X-ışın tüpü filtresi: Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlarlar. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden yani *berilyum*

pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır.



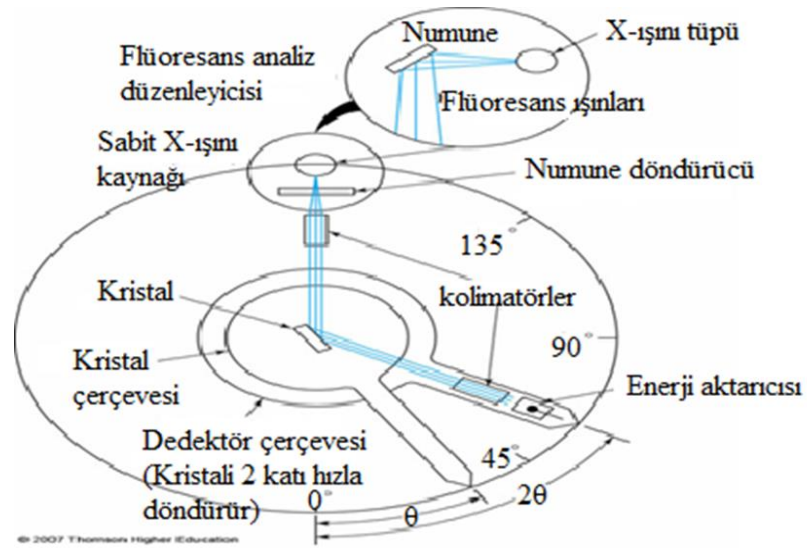
Şekil 3.2. X-ışını tüpünün yapısı.

Üretilen X-ışınlarının niteliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri, demet önüne konulan filtrelerdir. X-ışınları uzun ve kısa dalga boylarına sahip heterojen ışınlar olduklarından, atom numaraları belirli filtreler kullanıldığında, düşük enerjili X-ışınları soğurular ve filtreden sadece yüksek enerjili olanlar geçebilir. Demetteki şiddet kaybının büyüklüğü filtre malzemesinin atomuna ve filtre kalınlığına bağlıdır.

Çizelge 3.3. X-ışın tüpü filtre çeşitleri ve özellikleri.

Filtre çeşitleri	Filtrelerin özellikleri
Zr	Rh hedef kullanıldığında, Rh'un çizgilerini soğurur. Rh, Ru, Pd, Ag, Cd gibi elementlerin K çizgilerini kullanan analizler için etkindir.
Cu	Pb, As gibi eser analizlerinde düşük temel sayma sağlar.
Ti	Cr hedef kullanıldığında, Cr'un K çizgilerini soğurur. Cr, Mn gibi elementlerin K çizgilerinde etkindir.
Al	Rh hedef kullanıldığında, Rh'un L çizgilerini soğurur. İnce numunelerde Cd- L_{α} 'nın analizleri için etkindir.

3.2.10. X-ışını monokromatörü: Kullandığımız sistemde (Rigaku ZSX 100e WDXRF) X-ışını tüpünden gelen bir ışının, kristalden Bragg yasası uyarınca kırılarak yansımaları Şekil 3.3'te görülmektedir. Kristal monokromatör, bir dalga boyu dağıtıcı spektrometrenin kalbidir. Monokromatör; polikromatik ışıktan monokromatik ışın elde eden düzeneğe denir. Prizmalar veya optik ağılar bu amaçla kullanılır. Polikromatik ışın; birden fazla dalga boyuna sahip ışın, monokromatik ışın ise tek dalga boyuna sahip ışın anlamına gelir.



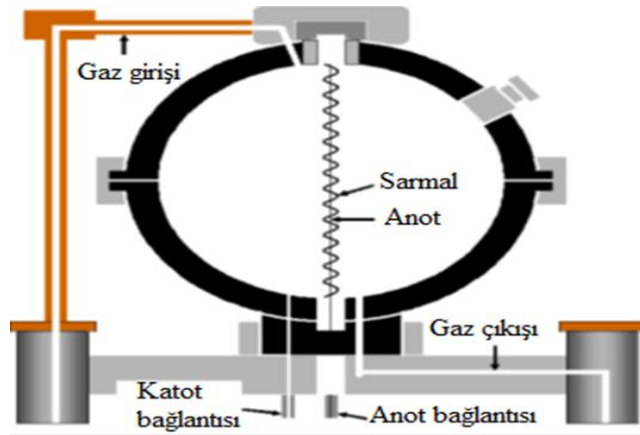
Şekil 3.3. X-ışını monokromatörünün yapısı.

3.2.11. Sayaçlar: Bir sayaç, foton enerjisini elektriksel pulsa dönüştüren sistemdir. Sayma sistemi olarak gazlı sayaçlar, sintilasyon sayaçları ve yarıiletken sayaçlar kullanılır. WDXRF sisteminde gaz akışlı orantılı sayaç (PC) ve sintilasyon sayacı (SC) kullanılmaktadır. Kristal ve sayaç, dalga boyu aralığına göre seçilir. Mesela LiF kristalinde X-ışınları, hem PC hem de SC ile eş zamanlı olarak sayılabilir. Bu metot *tandem* olarak isimlendirilir. Örneğin Zr'un K_{α} ve $K_{\beta 1}$ piklerinin ölçümünde SC, L_{α} , L_{β} , L_{γ} , L_I ve L_N piklerinin ölçümünde PC kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Sintilasyon (ışıldamalı) ve gaz akışlı orantılı sayaçların dalga boyu ölçüm aralığı.

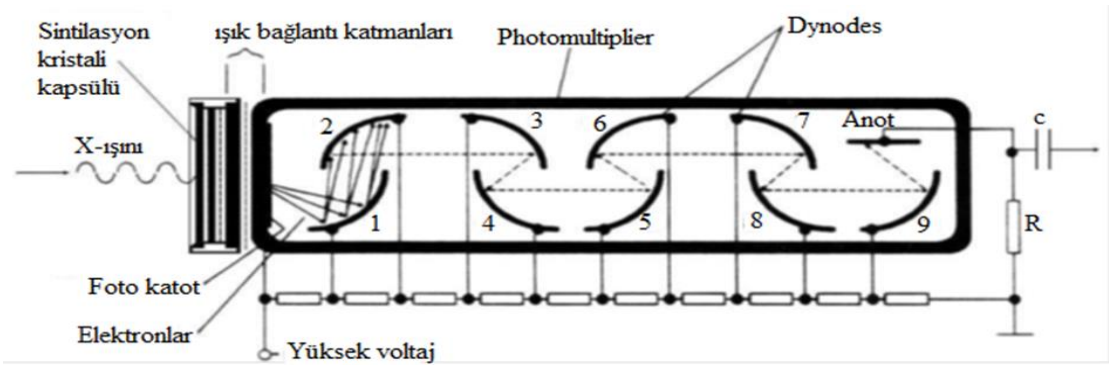
Sayaç	Aralık
PC (gaz akışlı orantılı sayaç)	0,336 nm'den daha kısa dalga boyları için.
SC (sintilasyon-ışıldamalı-sayacı)	0,154 nm'den daha uzun dalga boyları için.

3.2.11.a. Gaz akışlı orantılı sayaç: Gaz akışlı orantılı sayaçlar ortasında ince bir tel (iletken tel) takılmış silindirik olarak preslenmiş bir metal tüptür. Bu tüp kararlı bir gazla doludur (mesela Ar + %10 CH₄). Tüp pozitif yüksek voltaj uygulanır. Tüp X-ışını şuasını geçirebilen bir materyalle kapatılmış bir pencereye sahiptir. Buradan gelen X-ışınları iyonlaşarak gaz atomları ve molekülleri tarafından soğurulur. Oluşan pozitif iyonlar katoda doğru hareket ederler (metalik tüp yüzeyine) ve serbest elektronlar anoda (tele) doğru hareket ederler. Oluşan elektron iyon çiftinin sayısı X-ışını şuasının enerjisi ile orantılıdır. Sayma tüpündeki yüksek voltaj, durmadan iyonlaşan gaz parçacıklarını telin civarındaki elektrik alanından yeterince uzakta tutabilecek seviyede yüksek elektron akışını sağlayacak şekilde ayarlanır.



Şekil 3.4. Gaz akışlı orantılı sayaç.

3.2.11.b. Sintilasyon (ışıldamalı) sayaçları: XRF'de kullanılan sintilasyon sayaçları NaI kristali içine homojen olarak dağıtılmış Tl (talyum) elementinden yapılır. Kristalin yoğunluğu tüm yüksek enerjili XRF şualarını iyi derecede soğurabilir. İçeriye giren X-ışını şualarının kristal atomlarına aktarılmasından sonra bir ışın yayımlanır ve böylece bir flaş oluşturur. Oluşan ışın çok kolay harekete geçebilecek elektronların bulunduğu foto katoda çarptırılır. Bu elektronlar foton çoğaltıcıda hızlandırılır. Oluşturulan voltaj sinyalinin yüksekliği, gaz akışlı orantılı sayaçlarda olduğu gibi ölçülen X-ışını şuasının enerjisiyle orantılıdır.



Şekil 3.5. Sintilasyon (ışıldamalı) sayacı.

3.2.12. X-ışını sayma sistemi: Bu sistem sayaç yüksek voltaj kaynağı, puls yükseklik analizörü ve sayma ünitesi bileşenlerinden oluşur.

Çizelge 3.5. X-ışını sayma sistemi aşağıdaki bileşenlerden oluşur.

Bileşen	Özellik
Sayaç Yüksek Voltaj Kaynağı	Sayaça uygulanan yüksek voltajı sağlar.
Puls Yükseklik Analizörü (PHA)	Sayaçtan gelen sinyalleri seçer ve yükseltir.
Sayma Ünitesi	PHA tarafından ayrılan X-ışını sinyallerini sayar.

3.2.13. Veri işleme ünitesi: Veri işleme ünitesi bilgisayar, yazıcı vb. bileşenlerden oluşur. Sistemi kontrol eder ve analiz sonuçlarını verir. Sistemde özel bir yazılım programı kullanılır.



Şekil 3.6. Rigaku marka Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF).

3.3. Lantanitler ve Bileşikleri

Atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lutesyum arasında yer alan ve 15 elementten oluşan lantanitler, nadir toprak elementleri olarak adlandırılmaktadır. Toprak terimi 1794 yılında Johann Gadolin tarafından önerilmiştir. Nadir, çünkü lantanitler ilk keşfedildiklerinde yer kabuğunun sadece küçük bir kısmında olduğu düşünülüyordu. Toprak denmesinin sebebi ise oksitleri toprak görünümünde olmasından dolayıdır. En önemli ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitaline elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Özellikle +3 değerlikli hallerinde, birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterirler. Kuvvetli

elektropozitif olmaları nedeniyle, üretilmeleri zordur. Çoğunun iyon hallerinin karakteristik renkleri vardır.

Lantanit elementlerinin en önemli özelliği lantanit büzülmesidir. Artan atom numarasıyla atomik ve iyonik ölçüde düzenli bir azalma görülür. La^{+3} iyonu Yb^{+3} iyonundan yaklaşık 0,13 Å daha geniş bir yarıçapa sahiptir. Lantanit büzülmesinin büyük bir sebebi, elektronlar 4f alt tabakasına yerleşirler ve artan çekirdek yükünü perdelerler, bununla beraber bu etki en dıştaki 6s tabakası elektronlarında pek görülmez ve atom yarıçapı azalır. Daha az büzülme gözlenen *d*-bloku geçiş serisiyle karşılaştırıldığında, 4f elektronları dış kabuktaki elektronlarını *nd* elektronlarınınkinden daha zayıf perdelerler. Çünkü 14 tane lantanit vardır ve kümülatif etki daha büyüktür.

Metaller gümüş-beyaz renkli ve çok reaktiftir. Hepsi su ile soğukta yavaş, sıcakta hızlı hidrojen salarak direkt reaksiyona girerler. Yüksek potansiyelleri elektropozitif karakterlerini gösterir. Metaller ayrıca C, N₂, Si, P, S, halojenler ve diğer metal olmayanlarla yüksek sıcaklıkta kolaylıkla reaksiyona girerler. Üç iyonlaşma entalpilerinin toplamı nispeten düşüktür, bu nedenle elementler hayli elektropozitiftir. Katılarda oksitleri ve $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+3}$ iyonlarındaki gibi ve komplekslerde kolaylıkla +3 formuna dönüşürler. Bununla birlikte sulu çözelti ve katılarda seryum Ce^{+4} ve Sm, Eu ve Yb M^{+2} iyonları verebilir. Lantanitlerin manyetik ve spektroskopik özellikleri *d*-bloku elementlerinden önemli farklılıklar gösterir. Spektroskopik davranışında en önemli bir özelliği belirli lantanit iyonlarının (Tb, Ho ve Eu) flüoresans ve fosforesans özellikleridir. Lantanitlerin kristal oksit ve hidroksit fazları atık-su işleme ve sudaki eser elementlerin uzaklaştırılması için kullanışlı olmasından dolayı gittikçe göz önünde bulundurulmaktadır. Lantanitler kimyasal olarak birbirlerine çok benzerler, benzer kristal-kimyasal ve çözelti-kimyasal özellikler gösterirler. Lantanit ürünlerinin yaklaşık dörtte biri metal alaşımları olarak kullanılır. Saf metaller biraz kendi özelliklerine sahiptirler ama alaşımlar (karışık metaller olarak bilinirler) metalurjik uygulamalar için yeterli derecede kuvvetli indirgeme gücüne sahiptir. Alaşım, sulu çözeltideki oksidasyonlar

(nitrat, sülfat, karbonat, arsenat, selenat) için mükemmel bir toplayıcıdır. Oksidasyonlarla yüksek koordinasyonlu, toksisitelerini azaltan iki dişli yüzey kompleksleri oluştururlar (Ragavan *et al.* 2006).

Lantanitlerin Başlıca Kullanım Alanları:

- Yaklaşık %30'u cam-seramik sanayinde, cam parlatıcı bileşik, dekolorize ajan, UV absorplayıcısı ve antika karartıcı ajan, cam ve seramik renklendirici ajan olarak ve optik lenslerde ve camlarda kullanılır.
- % 35'i ham petrolün rafinarizasyonunda katalizör olarak kullanılır.
- %30 kadarı metalurjide, çeliği desülfürize etmekte, süper alaşımlar ve magnezyum, alüminyum, titanyum alaşımlarının özelliklerini geliştirmek için alaşım ajanı olarak kullanılırlar.
- Hızlı bir şekilde gelişen uygulaması da pillerde kullanılmasıdır. Karışım metali (mischmetal), diz üstü bilgisayarları ve mobil telefonları gibi gücü taşınabilir elektronik donanımlarda kullanılan pilleriyle yer değiştiren nikel metal hidrür pillerinin bir parçasıdır.
- Bir diğer gelişen uygulaması ise sürekli mıknatıs üretimidir. ($Nd_2Fe_{14}B$) neodiyum-demir-bor mıknatısı kompakt disk çaralarında, bilgisayar disk sürücülerinde, kamera motorlarında, medikal manyetik görüntüleme ve endüstriyel motorlarda kullanılır (Büchner, 2005).
- Gelecekte önemli bir yeri olacak uygulamalar: yüksek saflıktaki lantanit oksitleri ve metalleri sürekli mıknatıs üretiminde, otokatalizörleri ve süper iletkenlerde, ısı depolama ve dağıtımında, polimerizasyonda kullanılmasıdır.
- Yeni bir uygulama ise boya ve plastik pigmentleri olarak kullanılan ağır metal pigmentlerin (krom, kadmiyum, cıva) yerine geçmesidir.

3.4. Numunelerin Hazırlanması

Lantanit grubu elementlerinin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) bileşiklerinin (klorit, florit, oksit, karbonat, sülfat, okzalat vb.) ve saf hallerinin çapı

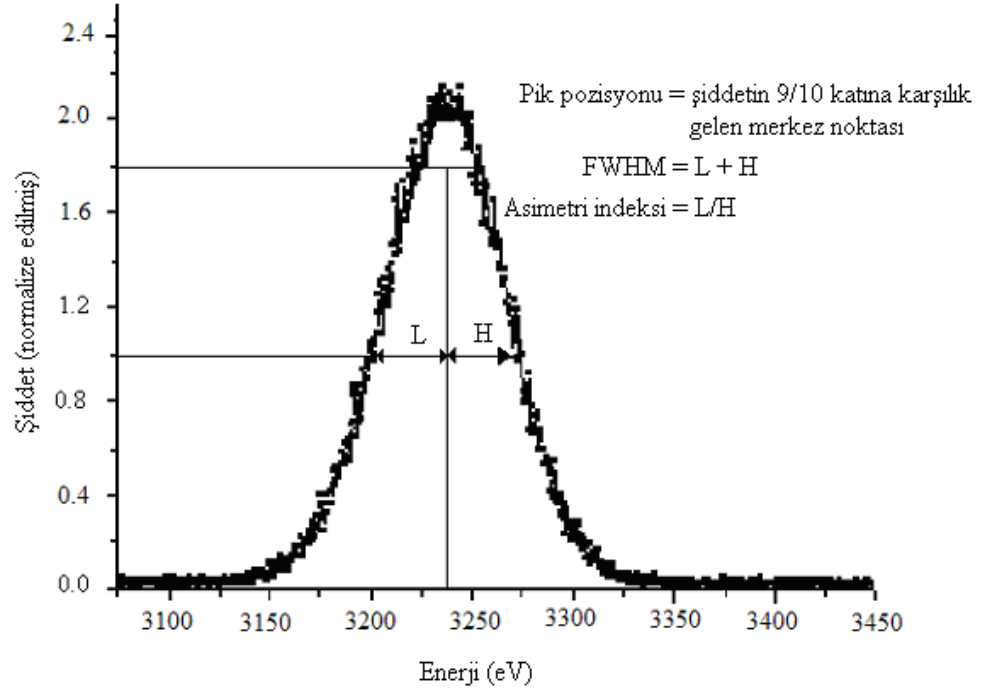
13 mm olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlaması sırasında gelebilecek her türlü zararı ve hatayı en aza indirgeyecek araç-gereçler (maske, eldiven, numune hazırlama kiti vb.) kullanılmıştır. Toz haldeki numuneler önce bir akik havan kullanılarak öğütülmüş sonra Retsch marka (200 mm 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. 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.

4. BULGULAR

Karakteristik çizgi enerjisi ve şiddet oranı değerleri, elektronik konfigirasyonu belirgin bir biçimde komşu atomlardan etkilenen, valans tabakasındaki geçişlere bağlıdır. Valans tabakasındaki elektron konfigirasyonundaki 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.

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 değişimler söz konusudur. Bir X-ışını emisyon çizgisinde pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerini nasıl belirleyebileceğimiz Şekil 4.1'de 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.

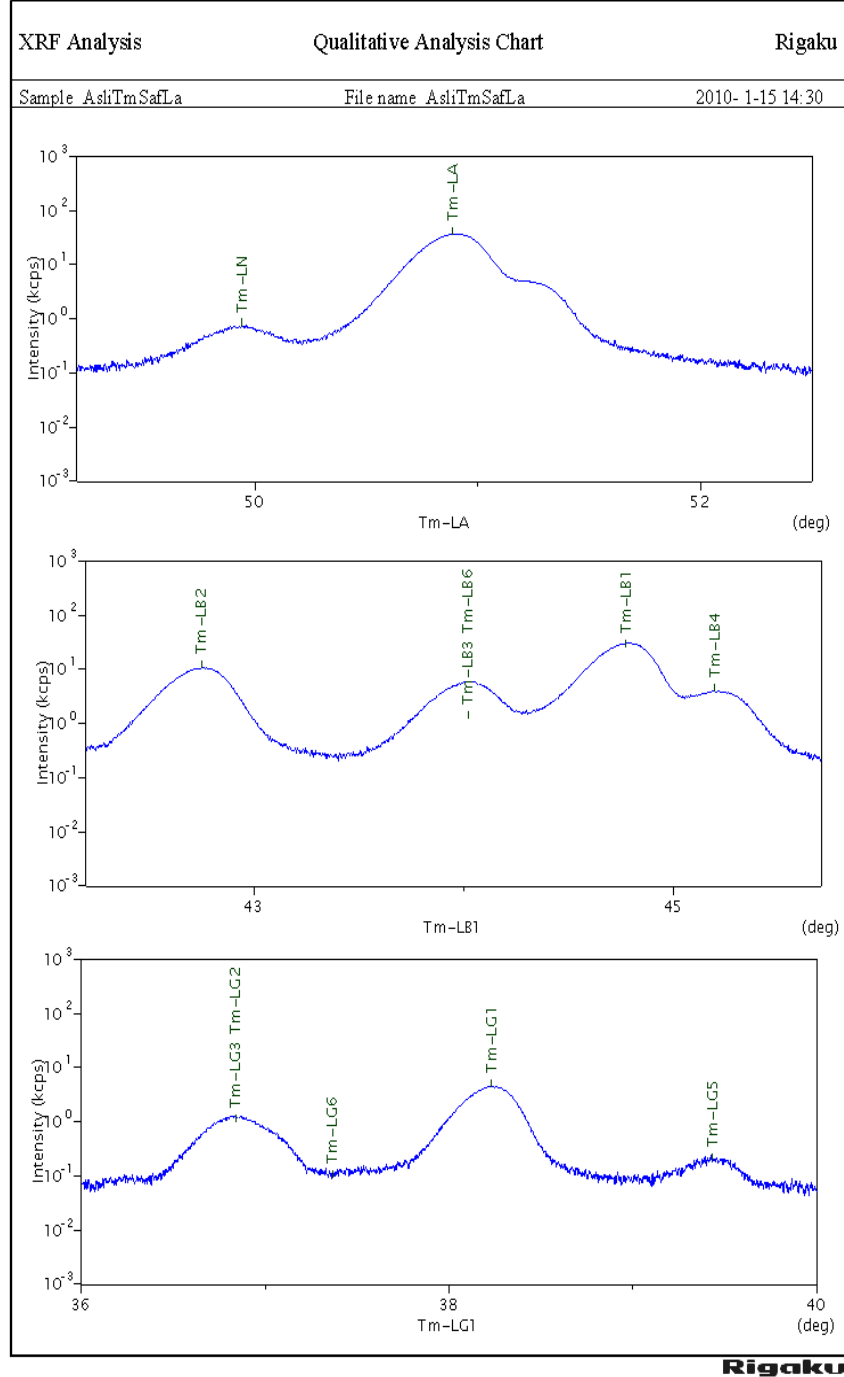
Kimyasal yapı değerlerindeki değişime bağlı olarak; lantan, seryum, praseodim, neodimyum, samaryum, gadolinyum, terbiyum, disprozyum, holmiyum, erbiyum ve tulyum (lantanitler) piklerinin asimetri indeksi değerlerindeki değişimler, pik merkezlerindeki kaymalar (enerji kayması) ve yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerlerindeki değişimler incelenmiş ve tüm değişimler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.11 arasındaki çizelgelerde verilmiştir.



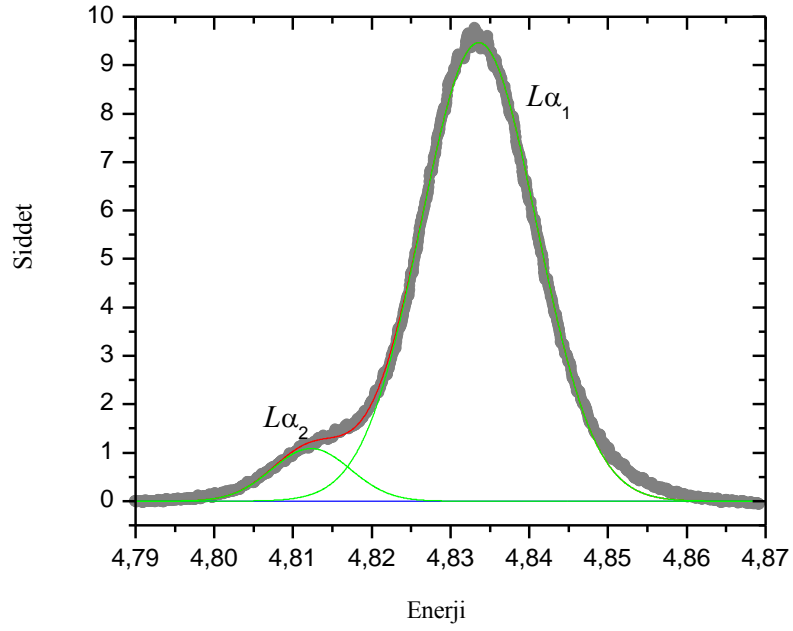
Şekil 4.1. Pik merkezi, FWHM ve Asimetri indeksi.

Şekil 4.2'de tulyum elementinin WDXRF spektrometresiyle alınan karakteristik L X-ışını spektrumları görülmektedir. Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de de CeF_3 'ün origin 8.0 programı ile fit edilen L X-ışını spektrumları verilmiştir.

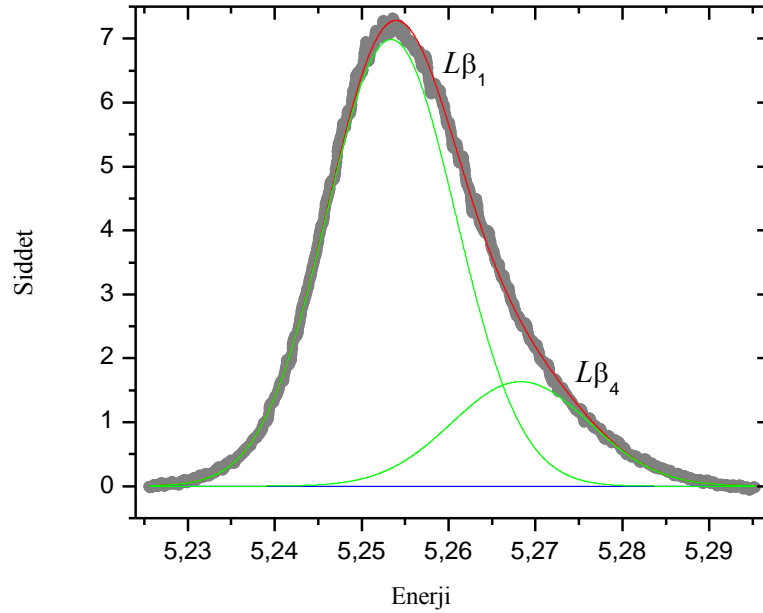
2010- 2- 5 16:48



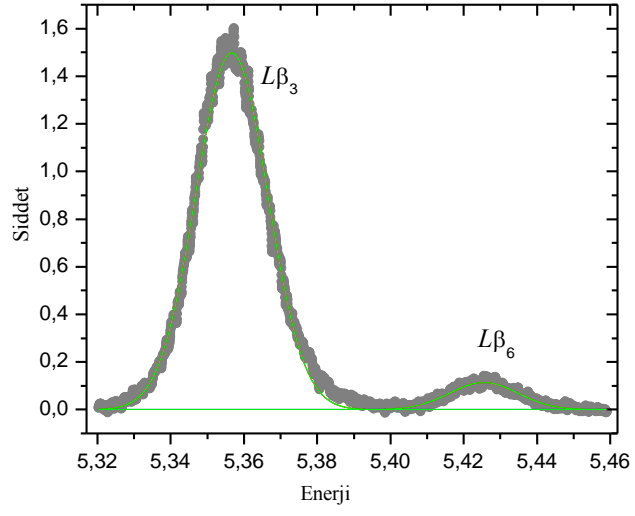
Şekil 4.2. Tulyum elementinin WDXRF spektrometresi ile alınan karakterisitik L X-ışını spektrumu.



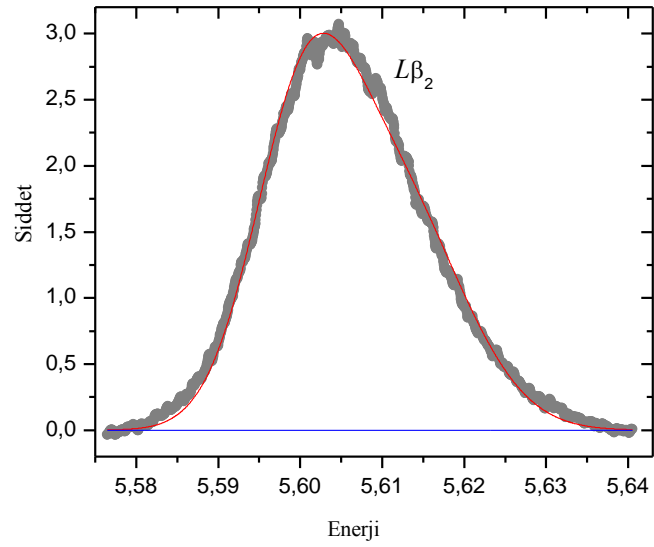
Şekil 4.3. CeF₃'ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\alpha 1}$ ve $L_{\alpha 2}$ pikleri.



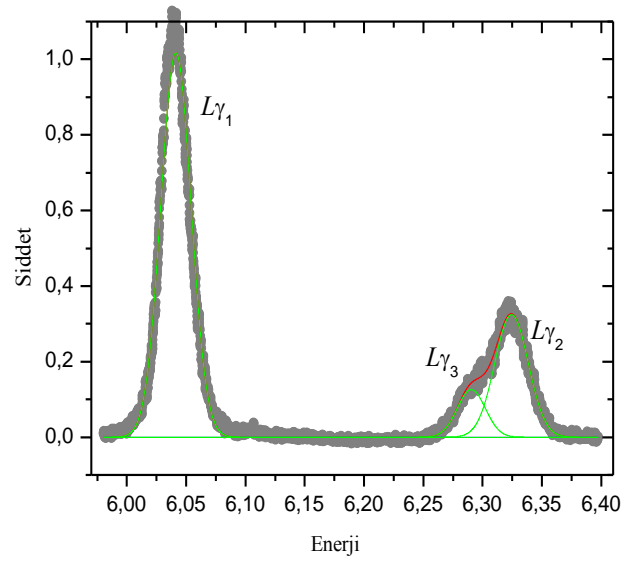
Şekil 4.4. CeF₃'ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L_{\beta 1}$ ve $L_{\beta 4}$ pikleri.



Şekil 4.5. CeF₃'ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan L_{β_3} ve L_{β_6} pikleri.



Şekil 4.6. CeF₃'ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan L_{β_2} piki.



Şekil 4.7. CeF₃'ün origin 8.0 programında fit edilmiş olan $L\gamma_1$, $L\gamma_2$ ve $L\gamma_3$ piki.

Çizelge 4.1. Lantan elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	$\Delta E(\text{eV})$	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
La	$L\alpha_1$	0	1,027	1
	$L\alpha_2$	0	1,061	1
	$L\beta_1$	0	1,027	1
	$L\beta_2$	0	1,000	1
	$L\beta_3$	0	0,977	1
	$L\beta_4$	0	0,944	1
	$L\beta_6$	0	0,965	1
	$L\gamma_1$	0	1,000	1
	$L\gamma_2$	0	1,017	1
	$L\gamma_3$	0	1,007	1
	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$L\alpha_1$	0	1,000
$L\alpha_2$		+0,01	1,021	0,941
$L\beta_1$		0	1,054	1,024
$L\beta_2$		-0,92	1,031	0,957
$L\beta_3$		-0,01	0,966	0,994
$L\beta_4$		+0,05	0,976	1,161
$L\beta_6$		-0,05	0,985	1,086
$L\gamma_1$		-0,10	0,980	0,901
$L\gamma_2$		-0,05	1,041	1,225
$L\gamma_3$		-0,39	1,027	1,020
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$L\alpha_1$	-0,01	0,973
	$L\alpha_2$	+0,06	0,955	1,458
	$L\beta_1$	+0,07	1,000	1,116
	$L\beta_2$	-0,42	1,010	1,406
	$L\beta_3$	-0,04	1,000	1,092
	$L\beta_4$	+0,30	1,000	1,032
	$L\beta_6$	-0,03	0,974	1,010
	$L\gamma_1$	-0,01	1,000	1,004
	$L\gamma_2$	-0,05	1,014	1,148
	$L\gamma_3$	-0,23	1,042	0,812
	LaCl_3	$L\alpha_1$	+0,01	1,014
$L\alpha_2$		+0,06	0,988	1
$L\beta_1$		-0,06	1,014	1,646
$L\beta_2$		-0,11	1,000	1,004
$L\beta_3$		+0,07	1,011	1,032
$L\beta_4$		-0,19	0,981	1,480
$L\beta_6$		+0,05	1,000	1,043
$L\gamma_1$		+0,01	1,000	0,937
$L\gamma_2$		+0,10	0,975	0,992
$L\gamma_3$		+0,17	1,000	1,111

La ₂ O ₃	<i>Lα₁</i>	+0,01	1,000	1,020
	<i>Lα₂</i>	-0,01	1,000	0,931
	<i>Lβ₁</i>	+0,04	0,976	1,102
	<i>Lβ₂</i>	-0,42	0,990	1,442
	<i>Lβ₃</i>	+0,06	0,989	1,032
	<i>Lβ₄</i>	+0,25	0,977	1,197
	<i>Lβ₆</i>	-0,08	1,011	1,217
	<i>Lγ₁</i>	+0,01	1,009	1,059
	<i>Lγ₂</i>	-0,06	1,016	1,049
	<i>Lγ₃</i>	-0,08	1,039	0,883
La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	<i>Lα₁</i>	+0,01	1,013	0,997
	<i>Lα₂</i>	+0,06	1,020	1,015
	<i>Lβ₁</i>	-0,02	1,014	1,014
	<i>Lβ₂</i>	-0,43	1,010	1,431
	<i>Lβ₃</i>	-0,08	0,990	1,107
	<i>Lβ₄</i>	-0,05	1,000	1,165
	<i>Lβ₆</i>	-0,02	0,986	0,911
	<i>Lγ₁</i>	-0,04	0,991	1,027
	<i>Lγ₂</i>	-0,09	1,000	1,045
	<i>Lγ₃</i>	-0,13	0,992	0,826
LaF ₃	<i>Lα₁</i>	+0,03	1,038	1,046
	<i>Lα₂</i>	-0,10	0,863	0,951
	<i>Lβ₁</i>	0	1,013	1,068
	<i>Lβ₂</i>	-0,55	1,015	0,967
	<i>Lβ₃</i>	-0,03	1,012	0,965
	<i>Lβ₄</i>	+0,08	1,011	1,355
	<i>Lβ₆</i>	0	1,013	1,046
	<i>Lγ₁</i>	-0,06	1,000	1,090
	<i>Lγ₂</i>	-0,18	1,000	1,357
	<i>Lγ₃</i>	-0,67	0,990	0,708
La ₂ (PO ₄) ₃ ·H ₂ O	<i>Lα₁</i>	0	1,000	1,007
	<i>Lα₂</i>	-0,02	0,978	0,877
	<i>Lβ₁</i>	-0,03	1,028	0,999
	<i>Lβ₂</i>	-0,42	0,980	1,453
	<i>Lβ₃</i>	+0,01	1,025	0,957
	<i>Lβ₄</i>	-0,12	0,978	1,269
	<i>Lβ₆</i>	-0,11	1,013	1,049
	<i>Lγ₁</i>	-0,10	1,000	0,955
	<i>Lγ₂</i>	-0,04	0,984	1,008
	<i>Lγ₃</i>	0	1,022	0,923

Çizelge 4.2. Seryum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	$\Delta E(\text{eV})$	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Ce	$L\alpha_1$	0	1,000	1
	$L\alpha_2$	0	1,000	1
	$L\beta_1$	0	1,012	1
	$L\beta_2$	0	1,011	1
	$L\beta_3$	0	1,019	1
	$L\beta_4$	0	0,982	1
	$L\beta_6$	0	1,024	1
	$L\gamma_1$	0	1,032	1
	$L\gamma_2$	0	0,988	1
	$L\gamma_3$	0	0,981	1
CeF ₃	$L\alpha_1$	+0,05	1,023	1,138
	$L\alpha_2$	-0,21	1,000	1,039
	$L\beta_1$	-0,07	1,000	0,988
	$L\beta_2$	+0,10	1,000	1,069
	$L\beta_3$	+0,10	1,017	1,159
	$L\beta_4$	-0,13	1,024	1,543
	$L\beta_6$	+0,01	0,979	1,142
	$L\gamma_1$	0	1,033	0,954
	$L\gamma_2$	+0,75	0,970	0,645
	$L\gamma_3$	-9,59	1,027	0,959
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	$L\alpha_1$	+0,02	0,989	1,080
	$L\alpha_2$	-0,15	0,963	0,795
	$L\beta_1$	-0,01	1,000	1,027
	$L\beta_2$	+0,17	1,000	1,169
	$L\beta_3$	+0,15	1,014	1,419
	$L\beta_4$	+0,05	1,014	1,362
	$L\beta_6$	+0,13	0,993	1,663
	$L\gamma_1$	+0,49	1,007	1,526
	$L\gamma_2$	+0,64	0,986	0,583
	$L\gamma_3$	-9,38	0,750	0,662
CeH ₄	$L\alpha_1$	0	1,000	1,103
	$L\alpha_2$	-0,13	1,047	0,680
	$L\beta_1$	-0,18	0,987	0,887
	$L\beta_2$	-0,34	1,014	0,803
	$L\beta_3$	+0,06	1,000	1,137
	$L\beta_4$	-0,47	1,012	1,466
	$L\beta_6$	-0,01	1,041	1,243
	$L\gamma_1$	+0,18	1,049	1,088
	$L\gamma_2$	+0,91	0,991	0,460
	$L\gamma_3$	-8,79	1,013	1,003

Ce ₂ O ₄	<i>Lα₁</i>	-0,02	1,013	1,032
	<i>Lα₂</i>	-0,09	0,982	0,846
	<i>Lβ₁</i>	-0,30	1,016	0,761
	<i>Lβ₂</i>	+0,09	0,990	1,117
	<i>Lβ₃</i>	+0,05	0,990	0,931
	<i>Lβ₄</i>	-0,74	1	1,615
	<i>Lβ₆</i>	+0,07	1,013	0,941
	<i>Lγ₁</i>	-0,03	0,970	1,021
	<i>Lγ₂</i>	+0,91	0,986	0,559
	<i>Lγ₃</i>	-9,14	1,017	1,092
	Ce(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	<i>Lα₁</i>	0	0,977
<i>Lα₂</i>		-0,23	1,068	0,927
<i>Lβ₁</i>		-0,06	1,000	0,994
<i>Lβ₂</i>		+0,12	1,000	1,074
<i>Lβ₃</i>		0	0,982	1,059
<i>Lβ₄</i>		-0,12	1,028	1,339
<i>Lβ₆</i>		+0,14	1,026	0,935
<i>Lγ₁</i>		+0,14	0,990	1,010
<i>Lγ₂</i>		+0,88	1,000	0,537
<i>Lγ₃</i>		-9,15	1,006	1,076
Ce ₂ (CO ₃) ₃ · 5H ₂ O		<i>Lα₁</i>	+0,01	0,976
	<i>Lα₂</i>	-0,15	0,964	0,838
	<i>Lβ₁</i>	-0,09	1,000	0,952
	<i>Lβ₂</i>	-0,10	1,012	0,943
	<i>Lβ₃</i>	+0,01	1,000	0,912
	<i>Lβ₄</i>	-0,22	1,000	1,398
	<i>Lβ₆</i>	+0,09	1,014	0,870
	<i>Lγ₁</i>	+0,08	1,010	0,985
	<i>Lγ₂</i>	+0,78	1,020	0,595
	<i>Lγ₃</i>	-9,39	1,071	0,909

Çizelge 4.3. Praseodim elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Pr	$L\alpha_1$	0	1,000	1
	$L\alpha_2$	0	1,052	1
	$L\beta_1$	0	0,989	1
	$L\beta_2$	0	1,033	1
	$L\beta_3$	0	1,017	1
	$L\beta_4$	0	0,991	1
	$L\beta_6$	0	1,009	1
	$L\gamma_1$	0	1,008	1
	$L\gamma_2$	0	1,017	1
	$L\gamma_3$	0	1,000	1
PrF ₃	$L\alpha_1$	+0,02	0,990	1,089
	$L\alpha_2$	-0,11	0,982	0,933
	$L\beta_1$	+0,83	0,982	1,273
	$L\beta_2$	-0,03	1,009	0,931
	$L\beta_3$	+0,02	0,983	1,009
	$L\beta_4$	-0,90	1,000	0,755
	$L\beta_6$	+0,05	0,973	1
	$L\gamma_1$	+0,13	0,993	1,004
	$L\gamma_2$	+0,17	0,984	1,034
	$L\gamma_3$	+0,09	1,008	1,230
PrPO ₄	$L\alpha_1$	+0,01	1,023	0,984
	$L\alpha_2$	+0,03	1,030	1,144
	$L\beta_1$	+0,81	0,991	1,314
	$L\beta_2$	-0,02	1,000	0,967
	$L\beta_3$	+0,01	0,991	0,966
	$L\beta_4$	-0,89	1,000	0,768
	$L\beta_6$	+0,01	1,000	0,995
	$L\gamma_1$	+0,06	0,985	1,034
	$L\gamma_2$	+0,09	1,010	1,101
	$L\gamma_3$	-0,06	1,042	1,341
Pr ₂ (SO ₄) ₃	$L\alpha_1$	+0,01	0,969	1,019
	$L\alpha_2$	0	1,020	1,144
	$L\beta_1$	+0,81	1,000	1,262
	$L\beta_2$	+0,05	1,027	0,935
	$L\beta_3$	+0,02	1,000	0,996
	$L\beta_4$	-0,93	0,976	0,745
	$L\beta_6$	0	1,000	0,972
	$L\gamma_1$	+0,03	0,985	1,004
	$L\gamma_2$	+0,06	1,000	1,092
	$L\gamma_3$	-0,11	1,043	1,304

Çizelge 4.4. Neodimyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	$\Delta E(\text{eV})$	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Nd	$L\alpha_1$	0	1,020	1
	$L\alpha_2$	0	1,000	1
	$L\beta_1$	0	1,000	1
	$L\beta_2$	0	1,007	1
	$L\beta_3$	0	1,000	1
	$L\beta_4$	-	-	-
	$L\beta_6$	0	0,990	1
	$L\gamma_1$	0	1,007	1
	$L\gamma_2$	0	0,985	1
	$L\gamma_3$	0	1,049	1
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	$L\alpha_1$	+0,01	0,990	0,950
	$L\alpha_2$	+0,13	1,017	0,913
	$L\beta_1$	0	1,117	0,917
	$L\beta_2$	-0,68	0,989	0,604
	$L\beta_3$	+0,07	0,990	0,854
	$L\beta_4$	-	-	-
	$L\beta_6$	+0,17	0,979	0,906
	$L\gamma_1$	+0,02	1,007	0,974
	$L\gamma_2$	0	0,989	0,974
	$L\gamma_3$	+0,08	1,028	0,852
NdCl_3	$L\alpha_1$	0	1,000	0,958
	$L\alpha_2$	+0,11	1,000	0,890
	$L\beta_1$	-0,03	1,037	0,938
	$L\beta_2$	-0,78	1,013	0,546
	$L\beta_3$	-0,05	1,009	0,962
	$L\beta_4$	-	-	-
	$L\beta_6$	+0,03	0,988	0,818
	$L\gamma_1$	-0,04	1,000	0,921
	$L\gamma_2$	+0,08	0,995	0,930
	$L\gamma_3$	+0,29	1,029	1,024
Nd_2O_3	$L\alpha_1$	+0,01	1,031	0,973
	$L\alpha_2$	+0,10	1,019	0,818
	$L\beta_1$	+0,01	1,009	0,938
	$L\beta_2$	+0,12	0,988	0,584
	$L\beta_3$	-0,31	0,985	0,548
	$L\beta_4$	-	-	-
	$L\beta_6$	+0,17	1,023	0,867
	$L\gamma_1$	-0,01	1,007	0,990
	$L\gamma_2$	-0,13	1,023	0,927
	$L\gamma_3$	-0,08	1,016	0,766

Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .XH ₂ O	<i>Lα</i> ₁	+0,01	0,990	0,975
	<i>Lα</i> ₂	+0,08	1,050	0,898
	<i>Lβ</i> ₁	+0,01	1,008	1,029
	<i>Lβ</i> ₂	-0,37	1,010	0,730
	<i>Lβ</i> ₃	+0,03	0,992	1,025
	<i>Lβ</i> ₄	-	-	-
	<i>Lβ</i> ₆	+0,11	1,022	0,902
	<i>Lγ</i> ₁	+0,09	1,000	1,040
	<i>Lγ</i> ₂	+0,30	1,000	0,997
	<i>Lγ</i> ₃	+0,87	1,040	1,459
Nd ₂ (SO ₄) ₃ .XH ₂ O	<i>Lα</i> ₁	+0,02	0,981	1,030
	<i>Lα</i> ₂	-0,01	1,014	1,064
	<i>Lβ</i> ₁	0	1,024	1,038
	<i>Lβ</i> ₂	-0,23	1,000	0,819
	<i>Lβ</i> ₃	-0,07	1,016	1,050
	<i>Lβ</i> ₄	-	-	-
	<i>Lβ</i> ₆	+0,23	1,000	0,941
	<i>Lγ</i> ₁	+0,10	1,000	0,993
	<i>Lγ</i> ₂	-0,13	1,005	1,161
	<i>Lγ</i> ₃	-0,40	1,006	0,982

Çizelge 4.5. Samaryum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$FWHM_{\text{bileşik}}/FWHM_{\text{saf}}$
Sm	$L\alpha_1$	0	1,028	1
	$L\alpha_2$	0	1,000	1
	$L\beta_1$	0	1,000	1
	$L\beta_2$	0	1,006	1
	$L\beta_3$	0	1,032	1
	$L\beta_4$	0	1,000	1
	$L\beta_6$	0	1,014	1
	$L\gamma_1$	0	1,006	1
	$L\gamma_2$	0	0,987	1
	$L\gamma_3$	0	1,008	1
$Sm_2(CO_3)_3$	$L\alpha_1$	-0,01	0,982	1,009
	$L\alpha_2$	-0,01	0,976	1,019
	$L\beta_1$	-0,10	0,992	0,949
	$L\beta_2$	+0,02	0,994	1,009
	$L\beta_3$	+0,09	1,014	1,160
	$L\beta_4$	-0,62	1,007	1,588
	$L\beta_6$	+1,06	0,963	0,972
	$L\gamma_1$	-0,14	1,006	1,123
	$L\gamma_2$	-0,13	0,986	0,982
	$L\gamma_3$	-0,22	1,041	0,875
$SmCl_3$	$L\alpha_1$	-0,03	0,982	1
	$L\alpha_2$	-0,02	0,988	1,041
	$L\beta_1$	+0,12	1,000	1,087
	$L\beta_2$	-0,02	0,994	0,977
	$L\beta_3$	+0,08	1,000	1,113
	$L\beta_4$	+0,62	1,042	1,005
	$L\beta_6$	+0,85	0,989	0,884
	$L\gamma_1$	-0,09	1,011	1,144
	$L\gamma_2$	-0,55	0,978	1,222
	$L\gamma_3$	-1,28	1,039	0,607
$SmCl_3 \cdot 6H_2O$	$L\alpha_1$	0	1,000	1,018
	$L\alpha_2$	-0,03	1,000	1,028
	$L\beta_1$	+0,06	1,000	1,036
	$L\beta_2$	+0,02	1,006	1,014
	$L\beta_3$	+0,10	0,973	1,125
	$L\beta_4$	+0,21	1,018	1,191
	$L\beta_6$	+1,02	1,037	0,910
	$L\gamma_1$	-0,41	1,006	0,991
	$L\gamma_2$	+0,10	1,010	0,879
	$L\gamma_3$	+0,31	1,004	0,877

SmF ₃	<i>Lα</i> ₁	+0,01	0,982	1,016
	<i>Lα</i> ₂	-0,56	1,000	1,649
	<i>Lβ</i> ₁	+0,06	0,985	1,032
	<i>Lβ</i> ₂	+0,07	0,989	1,014
	<i>Lβ</i> ₃	+0,32	0,994	1,238
	<i>Lβ</i> ₄	+0,15	0,983	1,211
	<i>Lβ</i> ₆	+1,22	0,915	0,893
	<i>Lγ</i> ₁	-0,05	1,000	1,055
	<i>Lγ</i> ₂	-0,22	0,977	0,960
	<i>Lγ</i> ₃	-0,29	1,011	0,695
Sm ₂ O ₃	<i>Lα</i> ₁	-0,02	0,991	1,005
	<i>Lα</i> ₂	-0,01	0,988	1,016
	<i>Lβ</i> ₁	+0,10	1,015	1,079
	<i>Lβ</i> ₂	+0,02	0,989	1,009
	<i>Lβ</i> ₃	+0,09	1,000	1,090
	<i>Lβ</i> ₄	+0,40	0,984	1,253
	<i>Lβ</i> ₆	+0,79	0,995	0,898
	<i>Lγ</i> ₁	-0,09	0,989	1,098
	<i>Lγ</i> ₂	-0,47	0,996	1,121
	<i>Lγ</i> ₃	-1,08	1,053	0,750
Sm ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	<i>Lα</i> ₁	-0,03	0,991	0,991
	<i>Lα</i> ₂	+0,02	1,012	1,069
	<i>Lβ</i> ₁	+0,08	1,015	1,063
	<i>Lβ</i> ₂	0	1,000	1,026
	<i>Lβ</i> ₃	+0,04	1,007	1,066
	<i>Lβ</i> ₄	+0,34	1,017	1,201
	<i>Lβ</i> ₆	+0,47	1,030	0,969
	<i>Lγ</i> ₁	-0,11	0,989	1,141
	<i>Lγ</i> ₂	-0,32	0,984	1,083
	<i>Lγ</i> ₃	-0,60	1,005	0,877

Çizelge 4.6. Gadolinyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Gd	$L\alpha_1$	0	0,996	1
	$L\alpha_2$	0	0,945	1
	$L\beta_1$	0	0,994	1
	$L\beta_2$	0	0,994	1
	$L\beta_3$	0	1,008	1
	$L\beta_4$	0	1,041	1
	$L\beta_6$	0	0,995	1
	$L\gamma_1$	0	1,011	1
	$L\gamma_2$	0	0,987	1
	$L\gamma_3$	0	1,043	1
$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	$L\alpha_1$	+0,58	1,000	2,866
	$L\alpha_2$	+0,58	1,012	2,742
	$L\beta_1$	+0,11	1,005	1,239
	$L\beta_2$	+0,11	1,011	1,051
	$L\beta_3$	+0,11	1,007	1,152
	$L\beta_4$	+0,11	1,025	2,105
	$L\beta_6$	+0,11	1,011	1
	$L\gamma_1$	+0,10	0,989	0,995
	$L\gamma_2$	-0,34	0,980	1,246
	$L\gamma_3$	-0,96	0,987	1,056
GdF_3	$L\alpha_1$	+0,58	1,000	2,802
	$L\alpha_2$	+0,58	1,011	2,919
	$L\beta_1$	0	0,971	0,952
	$L\beta_2$	-0,21	1,006	0,894
	$L\beta_3$	+0,23	1,007	1,113
	$L\beta_4$	+0,16	1,000	0,882
	$L\beta_6$	+0,70	0,979	0,772
	$L\gamma_1$	-0,02	1,006	0,989
	$L\gamma_2$	+0,32	1,017	1,030
	$L\gamma_3$	+0,52	1,022	1,265
Gd_2O_3	$L\alpha_1$	+0,58	0,992	2,834
	$L\alpha_2$	+0,58	1,062	2,661
	$L\beta_1$	+0,01	1,000	0,986
	$L\beta_2$	+0,11	0,996	1,294
	$L\beta_3$	+0,02	0,985	1,008
	$L\beta_4$	+0,12	1,052	0,804
	$L\beta_6$	+0,13	0,993	0,806
	$L\gamma_1$	+0,06	0,985	1,049
	$L\gamma_2$	-0,32	0,996	1,199
	$L\gamma_3$	-0,82	0,987	1,061

Gd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	<i>Lα</i> ₁	+0,58	1,008	2,791
	<i>Lα</i> ₂	+0,58	1,057	2,371
	<i>Lβ</i> ₁	+0,01	0,994	0,961
	<i>Lβ</i> ₂	+0,11	1,018	1,323
	<i>Lβ</i> ₃	+0,04	1,000	1,016
	<i>Lβ</i> ₄	+0,18	1,081	0,850
	<i>Lβ</i> ₆	+0,08	0,994	0,947
	<i>Lγ</i> ₁	0	1,000	1,103
	<i>Lγ</i> ₂	-0,20	1,012	1,076
	<i>Lγ</i> ₃	-0,56	1,027	0,884

Çizelge 4.7. Terbiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	$\Delta E(\text{eV})$	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Tb	$L\alpha_1$	0	0,993	1
	$L\alpha_2$	0	1,034	1
	$L\beta_1$	0	1,000	1
	$L\beta_2$	0	-	1
	$L\beta_3$	0	1,007	1
	$L\beta_4$	0	0,989	1
	$L\beta_6$	0	1,011	1
	$L\gamma_1$	0	0,981	1
	$L\gamma_2$	0	0,985	1
	$L\gamma_3$	0	1,029	1
TbCl ₃	$L\alpha_1$	-0,01	0,993	1,007
	$L\alpha_2$	-0,03	1,063	1,073
	$L\beta_1$	+0,03	1,005	1,029
	$L\beta_2$	-	-	-
	$L\beta_3$	+0,16	1,014	1,084
	$L\beta_4$	-0,08	0,989	1,011
	$L\beta_6$	+0,07	1,005	1,158
	$L\gamma_1$	+0,02	0,981	0,996
	$L\gamma_2$	+0,04	0,978	0,963
	$L\gamma_3$	+0,24	1,031	1,132
Tb ₂ O ₃	$L\alpha_1$	-0,01	1,007	1
	$L\alpha_2$	-0,01	1,019	1,151
	$L\beta_1$	+0,05	0,990	1,047
	$L\beta_2$	-	-	-
	$L\beta_3$	+0,09	1,007	1,047
	$L\beta_4$	-0,09	1,000	1,006
	$L\beta_6$	+0,05	1,005	1,070
	$L\gamma_1$	+0,08	1,000	0,984
	$L\gamma_2$	+0,10	1,000	0,932
	$L\gamma_3$	+0,36	0,975	1,138

Çizelge 4.8. Disprozyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Dy	$L\alpha_1$	0	1,007	1
	$L\alpha_2$	0	1,000	1
	$L\beta_1$	0	1,005	1
	$L\beta_2$	0	-	1
	$L\beta_3$	0	0,994	1
	$L\beta_4$	0	0,981	1
	$L\beta_6$	0	-	1
	$L\gamma_1$	0	0,977	1
	$L\gamma_2$	0	1,007	1
	$L\gamma_3$	0	0,995	1
DyF ₃	$L\alpha_1$	+0,04	1,007	0,986
	$L\alpha_2$	+0,06	1,008	1,122
	$L\beta_1$	+0,03	0,985	0,988
	$L\beta_2$	-	-	-
	$L\beta_3$	+0,08	0,995	1,068
	$L\beta_4$	0	1,009	1,124
	$L\beta_6$	-	-	-
	$L\gamma_1$	+0,04	1,012	1
	$L\gamma_2$	+0,02	0,982	1,007
	$L\gamma_3$	+0,02	1,016	1,054
Dy(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	$L\alpha_1$	-0,01	1,000	0,986
	$L\alpha_2$	+0,04	1,017	1,052
	$L\beta_1$	-0,01	1,010	0,976
	$L\beta_2$	-	-	-
	$L\beta_3$	+0,08	0,989	1,017
	$L\beta_4$	+0,05	1,000	0,971
	$L\beta_6$	-	-	-
	$L\gamma_1$	+0,08	1,008	0,996
	$L\gamma_2$	+0,32	0,996	0,925
	$L\gamma_3$	+0,62	1,033	1,319
Dy ₂ O ₃	$L\alpha_1$	+0,11	0,994	1,053
	$L\alpha_2$	-0,05	1,000	0,956
	$L\beta_1$	+0,03	0,991	1,027
	$L\beta_2$	-	-	-
	$L\beta_3$	+0,08	1,006	1,009
	$L\beta_4$	-0,10	0,975	1,158
	$L\beta_6$	-	-	-
	$L\gamma_1$	+0,14	0,989	1,012
	$L\gamma_2$	+0,04	0,971	0,982
	$L\gamma_3$	+0,20	1,031	1,216

Dy ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O	<i>Lα₁</i>	-0,02	1,000	0,986
	<i>Lα₂</i>	+0,02	1,033	1,044
	<i>Lβ₁</i>	0	0,990	1,005
	<i>Lβ₂</i>	-	-	-
	<i>Lβ₃</i>	+0,08	1,005	1,062
	<i>Lβ₄</i>	-0,06	0,991	1,072
	<i>Lβ₆</i>	-	-	-
	<i>Lγ₁</i>	-0,08	1,013	0,930
	<i>Lγ₂</i>	+0,24	1,000	1,111
	<i>Lγ₃</i>	+0,14	1,014	1,195

Çizelge 4.9. Holmiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Ho	$L\alpha_1$	0	0,994	1
	$L\alpha_2$	0	1,049	1
	$L\beta_1$	0	0,995	1
	$L\beta_2$	0	0,995	1
	$L\beta_3$	0	1,022	1
	$L\beta_4$	0	1,039	1
	$L\beta_6$	0	1,011	1
	$L\gamma_1$	0	1,004	1
	$L\gamma_2$	0	1,000	1
	$L\gamma_3$	0	1,005	1
$\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$	$L\alpha_1$	-0,01	0,994	0,987
	$L\alpha_2$	-0,02	1,000	1,058
	$L\beta_1$	+0,02	1,065	1,019
	$L\beta_2$	+0,12	1,018	1,067
	$L\beta_3$	+2,14	1,017	1,270
	$L\beta_4$	0	1,096	0,930
	$L\beta_6$	-2,30	0,984	0,659
	$L\gamma_1$	-1,18	1,000	1,018
	$L\gamma_2$	-0,26	1,019	1,025
	$L\gamma_3$	-0,38	1,028	0,925
HoCl ₃	$L\alpha_1$	-0,02	0,987	0,990
	$L\alpha_2$	0	1,030	1,127
	$L\beta_1$	+0,04	1,014	1,044
	$L\beta_2$	+0,10	0,991	1,086
	$L\beta_3$	0	1,030	0,978
	$L\beta_4$	-0,06	1,058	0,961
	$L\beta_6$	+0,06	1,018	0,951
	$L\gamma_1$	-1,66	1,005	0,951
	$L\gamma_2$	-0,02	1,003	0,975
	$L\gamma_3$	+0,18	0,991	1,065
Ho_2O_3	$L\alpha_1$	-0,02	0,993	0,974
	$L\alpha_2$	+0,04	1,011	1,029
	$L\beta_1$	+0,02	1,005	1,024
	$L\beta_2$	+0,14	1,000	1,105
	$L\beta_3$	+0,16	1,007	1,037
	$L\beta_4$	-0,04	1,031	1,016
	$L\beta_6$	+0,30	0,994	0,940
	$L\gamma_1$	-1,28	1,005	0,991
	$L\gamma_2$	+0,90	1,008	0,780
	$L\gamma_3$	+1,46	1,012	1,297

$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$	$L\alpha_1$	0	0,993	0,987
	$L\alpha_2$	0	1,010	1,156
	$L\beta_1$	+0,06	1,018	1,092
	$L\beta_2$	-0,12	0,990	0,924
	$L\beta_3$	-0,04	0,985	0,942
	$L\beta_4$	-0,18	1,022	1,031
	$L\beta_6$	-0,04	1,022	1,011
	$L\gamma_1$	-0,84	1,000	1,204
	$L\gamma_2$	-0,04	1,003	0,991
	$L\gamma_3$	+0,02	1,010	1,025

Çizelge 4.10. Erbiyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Er	$L\alpha_1$	0	0,994	1
	$L\alpha_2$	0	0,990	1
	$L\beta_1$	0	1,009	1
	$L\beta_2$	0	1,009	1
	$L\beta_3$	0	1,000	1
	$L\beta_4$	0	1,053	1
	$L\beta_6$	0	1,047	1
	$L\gamma_1$	0	1,008	1
	$L\gamma_2$	0	1,000	1
	$L\gamma_3$	0	1,000	1
ErCl ₃	$L\alpha_1$	0	0,978	1,006
	$L\alpha_2$	-0,03	1,000	1,049
	$L\beta_1$	+0,04	1,053	1,027
	$L\beta_2$	+0,04	1,000	1,018
	$L\beta_3$	-0,04	0,994	1,012
	$L\beta_4$	-0,08	0,969	1,053
	$L\beta_6$	-0,06	1,018	1,046
	$L\gamma_1$	+0,10	1,008	1,028
	$L\gamma_2$	0	1,017	1,038
	$L\gamma_3$	-0,02	1,004	1,084
Er(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	$L\alpha_1$	-0,03	1,000	0,986
	$L\alpha_2$	-0,06	1,041	0,946
	$L\beta_1$	-0,02	1,032	0,973
	$L\beta_2$	+0,02	1,005	1,009
	$L\beta_3$	-0,02	1,011	1,087
	$L\beta_4$	0	1,053	1,033
	$L\beta_6$	+0,16	1,023	1,218
	$L\gamma_1$	-0,84	1,000	0,809
	$L\gamma_2$	-0,02	0,993	0,873
	$L\gamma_3$	-0,06	1,005	0,850
Er ₂ O ₃	$L\alpha_1$	0	1,000	1,029
	$L\alpha_2$	-0,05	1,042	0,961
	$L\beta_1$	+0,02	1,009	1,022
	$L\beta_2$	-0,28	0,995	0,941
	$L\beta_3$	-0,18	0,982	0,948
	$L\beta_4$	+0,04	1,015	0,881
	$L\beta_6$	-0,28	1,008	1,164
	$L\gamma_1$	-0,74	0,990	0,813
	$L\gamma_2$	-0,02	0,992	1,009
	$L\gamma_3$	-0,16	1,018	1,018

$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$L\alpha_1$	-0,03	1,011	1,014
	$L\alpha_2$	-0,04	1,045	0,892
	$L\beta_1$	-0,02	1,009	1
	$L\beta_2$	-0,12	1,014	0,950
	$L\beta_3$	-0,48	1,000	0,913
	$L\beta_4$	-0,02	1,027	1
	$L\beta_6$	-0,84	0,994	1,573
	$L\gamma_1$	-0,04	0,992	0,988
	$L\gamma_2$	-0,22	1,003	1,104
	$L\gamma_3$	-0,50	1,006	0,815
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$	$L\alpha_1$	-0,01	1,000	1,014
	$L\alpha_2$	-0,06	1,019	1,064
	$L\beta_1$	-0,02	1,014	0,991
	$L\beta_2$	-0,20	0,990	0,932
	$L\beta_3$	-0,30	1,000	0,948
	$L\beta_4$	+0,02	1,000	0,921
	$L\beta_6$	-0,54	0,994	1,455
	$L\gamma_1$	+0,20	1,011	1,052
	$L\gamma_2$	0	0,992	1,023
	$L\gamma_3$	-0,06	1,005	0,978

Çizelge 4.11. Tulyum elementinin kimyasal kayma (enerji kayması ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Tm	$L\alpha_1$	0	1,053	1
	$L\alpha_2$	0	1,057	1
	$L\beta_1$	0	0,992	1
	$L\beta_2$	0	0,996	1
	$L\beta_3$	0	0,995	1
	$L\beta_4$	0	1,006	1
	$L\beta_6$	0	1,008	1
	$L\gamma_1$	0	1,004	1
	$L\gamma_2$	0	0,997	1
	$L\gamma_3$	0	1,016	1
TmCl ₃	$L\alpha_1$	-0,01	0,995	1,028
	$L\alpha_2$	-0,08	0,992	1,171
	$L\beta_1$	-0,02	1,018	0,967
	$L\beta_2$	+0,02	0,989	1,029
	$L\beta_3$	+0,02	1,005	1,070
	$L\beta_4$	-0,03	0,990	1,133
	$L\beta_6$	+0,06	0,985	1,012
	$L\gamma_1$	-0,20	1,009	0,962
	$L\gamma_2$	-0,16	1,008	1,119
	$L\gamma_3$	-0,42	1,009	1,148
Tm(NO ₃) ₃	$L\alpha_1$	+0,02	0,984	0,992
	$L\alpha_2$	+0,03	1,026	1,091
	$L\beta_1$	-0,01	1,029	1,008
	$L\beta_2$	0	1,016	0,959
	$L\beta_3$	+0,12	0,991	1,151
	$L\beta_4$	-0,13	0,989	1,139
	$L\beta_6$	+0,14	0,974	1,142
	$L\gamma_1$	-0,48	1,005	0,865
	$L\gamma_2$	+1,91	1,003	0,845
	$L\gamma_3$	+3,04	1,011	1,903
Tm ₂ O ₃	$L\alpha_1$	-0,07	0,994	0,938
	$L\alpha_2$	+0,14	1,076	1,052
	$L\beta_1$	+0,01	0,988	1
	$L\beta_2$	+0,10	1,004	0,967
	$L\beta_3$	-0,04	1,005	1,032
	$L\beta_4$	-0,01	1,018	1,012
	$L\beta_6$	-0,02	1,023	0,996
	$L\gamma_1$	+0,72	1,007	1,156
	$L\gamma_2$	+0,10	1,000	1,003
	$L\gamma_3$	+0,11	1,039	0,944

$\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$L\alpha_1$	-0,05	0,969	0,928
	$L\alpha_2$	+0,06	1,083	1,143
	$L\beta_1$	+0,01	0,996	1,004
	$L\beta_2$	-0,04	0,992	0,990
	$L\beta_3$	+0,14	1,021	1,054
	$L\beta_4$	-0,09	1,011	1,091
	$L\beta_6$	+0,10	1,016	0,958
	$L\gamma_1$	+0,46	1,012	1,076
	$L\gamma_2$	-0,02	1,000	1,023
	$L\gamma_3$	-0,24	1,006	1,005

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Pik parametrelerinin belirlenmesi sırasında ölçüm adımına, zamana ve toplam sayıma dikkat edilmelidir. Lantanit grubu elementler (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) ve bileşiklerine (chloride, floride, oxide, vb.) ait piklerinin çizgi şekillerinin (pik merkezi, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve asimetri indeksi) araştırıldığı bu çalışmamızda, adım aralığı 0,001 derece alınırken, ölçüm aralığı her adım için 0,2 sn olarak belirlenmiştir. Spektrumların alınması 40 dakika ile 2 saat arasında değişen sürelerde tamamlanarak, uzun ölçüm zamanından kaçınılmıştır. WDXRF sisteminde alınan ölçümler dalga boyuna karşılık şiddetin değişimini vermektedir. Sistemin kendi yazılım programı kullanılarak dalga boyu biriminden (nanometre) enerji birimine (eV) çevrim yapılmıştır. Her bir pike Origin 8.0 programında PFM (peak fitting module) programı kullanılarak üç kere fit etme işlemi uygulanmıştır. Çizgi şekillerinin belirlenmesinde öncelikle Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilmiş, ardından da background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Gaussian fonksiyonuna fit edilmiştir. Ölçümlerden gelebilecek hataları mümkün olduğu kadar aza indirgeyebilmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alınmış ve sistemin tatmin edici bir kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur. Ölçümler ve hesaplamalar esnasında gelebilecek hatanın üç muhtemel kaynağı olup bunlardan birincisi deney geometrisi, ikincisi numune homojenitesi üçüncüsü ise fit etme işlemleridir. Hataları en aza indirmek için aynı element için çoklu numuneler hazırlanmış, ölçüm süreleri kısa tutularak aynı element için çoklu ölçümler alınmış ve fit etmeden gelebilecek hataları da azaltmak adına her element ve bileşikleri için çoklu fit etme işlemleri uygulanmıştır. FWHM, asimetri indeksi ve pik merkezlerinin belirlenmesinde en fazla <0,03 eV'luk bir hata söz konusudur.

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 değıştikçe X-ışını emisyon çizgisinin pik merkezinde kaymalar gözlenir. Bu kaymalara da kimyasal kayma denmektedir. Kimyasal kayma değeri saf elementler ile bileşiklerinin pik şiddetlerinin 9/10 katına karşılık gelen noktaları arasındaki farktan bulunmuştur.

Eğer bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu kristal yapı olarak adlandırılır. Atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir kafes yapısı elde edilir. Bu yapı kristal kafesi olarak adlandırılır. Nokta kafeslerin tekrarlanabilir olması onları tanımlayabilecek olan birim hücre olarak adlandırılan basit geometrilere sahip olmalarına olanak sağlar. Auguste Bravais'in ortaya koyduğu bu modelin 'triklinik, monoklinik, ortorombik, rombohedral, hegzagonal, kübik ve tetragonal' olmak üzere 7 tipi vardır. Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere ortorombik yapıdaki $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tüm L geçişleri baz alındığında simetrik yapıda olup, kübik yapıdaki $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ise asimettir. Hexagonal yapıdaki $\text{LaCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 ise 7 koordinasyon sayısına sahip olup, koordinasyon sayısı arttıkça bileşiklerin X-ışını emisyon çizgileri asimettik bir yapıya sahip olmaktadır.

Seryum değışken elektronik yapısı sebebiyle ilgi uyandıran bir elementtir. 4f seviyesinde dış tabaka veya valans tabakasındaki elektronların enerjileri birbirine çok yakın olduğundan çok az bir enerji ile (basınç veya sıcaklık değışimi) elektronik konfigürasyon değıştirilebilir. Seryum üç farklı (+2, +3 ve +4) oksidasyon seviyesine sahiptir. Çizelge 4.2'den de görüleceği üzere L_α ve L_β pikleri artan oksidasyon sayısı ile birlikte daha simetrik bir yapı kazanmaktadır. Öyle ki +4 valans seviyesinde bulunan CeH_4 , Ce_2O_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri simetrik bir yapıda iken +3 oksidasyon seviyesine sahip $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CeF_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri daha asimettik bir yapıdadır. Ayrıca +4 valans seviyesinde bulunan PrPO_4 , +3 seviyesinde bulunan PrF_3 ve $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ bileşiklerine göre daha simettiktir. Artan oksidasyon sayısı ile asimetri indeksi değeri azalma, çiftlenmemiş elektronların sayısı ile ilişkilendirilebilir. Atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, çizgilerde bir o kadar asimettiktir. Buna benzer bir sonuca K tabakası geçişleri

için 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 asimetrikliğin nedeni olarak ifade edilmiştir. Geçiş metalleri için buldukları bu sonucu doğrulamak adına da bir dizi teorik işlem yapmışlardır. Ancak asimetrik şeklin oluşmasındaki tek neden bu olmadığından, teoriyi tam ve doğru bir şekilde geliştirmede başarısız olmuşlardır. Asimetrik yapının oluşmasında Parratt *et al.* (1936) iç seviyede meydana gelen gevşeme etkisini (relaxation effect) gösterirken, Doniach ve Sunjic *et al.* (1970) Fermi denizindeki elektronlarla 2p'deki hollerin etkileşmelerini göstermiştir.

Yine Çizelge 4.4'den ortorombik yapıdaki $Nd_2(CO_3)_3 \cdot XH_2O$ ve $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot XH_2O$ bileşiklerinin hegzagonal yapıdaki $NdCl_3$ ve Nd_2O_3 ile kıyaslandığında daha simetrik olduğunu söyleyebiliriz. İncelenen tüm Samaryum bileşikleri +3 oksidasyon seviyesinde olup, koordinasyon sayısı 9 kristal yapısı ortorombik olan SmF_3 'ün kübik (Sm_2O_3) ve hegzagonal yapıda olan diğer ($SmCl_3$) bileşiğine göre simetrik bir yapı göstermektedir. Yüksek koordinasyon sayısına sahip Gadolinyum bileşiklerinin (GdF_3 ve $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) X-ışını emisyon çizgileri asimetrik bir yapıdadır.

Genel anlamda 3d elementlerinin K tabakası emisyon çizgilerinin asimetrik bir yapıya sahip olduğunu biliyoruz. Bu çalışmada da bu düşüncüyü doğrular nitelikte lantanit grubu bileşiklerin L tabakası emisyon çizgilerinin asimetrik bir yapıda olduğunu görmekteyiz. Disprozyum bileşiklerinin L_{α} , L_{β} ve L_{γ} emisyon çizgilerinin FWHM oran değerleri 0,925 ve 1,319 aralığındadır. Tüm bileşikler içinde $Dy(NO_3)_3$ 'ün $L_{\gamma 3}$ piki en büyük FWHM oran değerine sahiptir. FWHM değerleri kıyaslandığında aralarında Lantan için 0,708 ile 1,646; Seryum için 0,460 ile 1,663; Praseodim için 0,745 ile 1,341; Neodimyum için 0,546 ile 1,459; Samaryum 0,607 ile 1,649; Gadolinyum için 0,772 ile 2,919; Terbiyum için 0,932 ile 1,158; Disprozyum için 0,925 ile 1,319; Holmiyum için 0,659 ile 1,297; Erbiyum için 0,809 ile 1,573; Tulyum için 0,845 ile 1,903 aralığında bir değişime rastlanmıştır. Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 ve Tm_2O_3 gibi kristal yapısının kübik olduğu bileşiklerde, L tabakası emisyon çizgileri simetrik bir yapıdadır. Bulduğumuz sonuçlara dayanarak genel

itibariyle $L_{\beta 6}$ piklerinin $L_{\beta 1}$ piklerinden daha asimetric bir yapıda olduğunu da söyleyebiliriz. $TmCl_3$, $ErCl_3$, $HoCl_3$, $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ gibi monoklinik yapıda olan bileşikler için ise, açık bir biçimde simetriktir diyebiliriz.

Atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, emisyon çizgileri de bir o kadar asimetrictir gibi genel bir sonuca aldığımız ölçüm sonuçlarına dayanarak varabiliriz. Bu düşüncüyü doğrular nitelikte $4f^{12} 6s^2$ konfigürasyonuna sahip Erbiyum, Çizelge 4.10'dan da görüleceği üzere bileşiklerin kimyasal yapısından etkilenmemektedir.

L X-ışını yayımlama spektrumunda kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin moleküler yapısına bağlı olarak 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. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir.

Saf halleriyle kıyaslandığında tüm elementlerin kimyasal yapısı değiştiğinde çizgi maksimum şiddetinin 9/10 katına karşılık gelen pik merkez noktasının değiştiğini de açıkça sonuçlarımızdan görmekteyiz. 3d elektronlarının sayısı, kristal yapısı gibi parametreler de bu değişimde (kimyasal kaymada) etkindir. Artan oksidasyon sayısı ile birlikte kimyasal kayma değerleri artmakta ve ayrıca aynı oksidasyon sayısına sahip Seryum bileşiklerinde farklı miktarlarda kaymalar gözlenmektedir. Bunun nedenlerinden bir kaç: Elektronegatiflik, ligantların hangi atomlardan oluştuğu ve merkez atomu etrafındaki ligantların dağılımıdır. Oksidasyon sayısının artmasıyla

emiyon çizgileri giderek daralmakta ve FWHM değerleri de bağlantılı olarak giderek azalmaktadır.

$L_{\beta 3}$ ve $L\gamma_{1,2,3}$ çizgileri valans elektronlarının geçişleri sonucu oluşur ve bu çizgiler kimyasal yapı değişimiyle değişir. Çizelgelerde verilen $L_{\beta 6}$ çizgilerindeki enerji kaymaları diğer L_{β} çizgilerindeki kaymalardan daha büyüktür. Ayrıca bu çizelgeler incelendiğinde Seryum bileşiklerinin diğerleriyle kıyaslandığında asimetric bir yapıya sahip olduğunu ve bu bileşiklerde kayma değerlerinin daha büyük olduğunu görebiliriz. Asimetri indeksinin büyük olduğu bileşiklerde düşük enerji bölgesinde pik genişlemektedir. $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 ve Tm_2O_3 bileşiklerinde kübik yapıda olup, enerji değerlerinde kaymalar ortorombik yapıdaki $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ve SmF_3 bileşiklerine kıyasla artmaktadır. Ancak aynı oksidasyon sayısına ve aynı moleküler yapıya sahip olan bileşiklerde bile farklı miktarlarda enerji kaymaları tespit edilmiştir. Elektronegatiflik, ligantların yapısı ve merkez atom çevresine yerleşmiş ligantların dağılımını aynı oksidasyon sayısında farklı kaymalara neden olabilecek etkenlerden bir kaçı olarak sıralayabiliriz.

Pratikte getirebileceği faydalar düşünülerek asimetri indeksinin atom numarasına bağlı olarak değişimleri incelenmiş ancak teori geliştirmede başarısız olunmuştur. Ancak atom numarası $57 \leq Z \leq 69$ aralığında olan lantanit grubu elementleri için bulunan sonuçlar arasında önemli diyebileceğimiz farklılıklar gözlenmiştir. Farklı atom numarasına sahip element ve bileşiklerinde farklı sonuçlara ulaşmanın nedeni olarak ta, kısmen veya tamamen dolu 5d, 6s ve 4f tabakasında bulunan elektronların eşit olmayan yer alışları gösterilmiştir. Finster *et al.* (1971) ve Pessa *et al.* (1973) bu farklılıkları giderebilmek için atomdaki çiftlenmemiş 3d elektronlarının sayısına bağlı olarak bir düzeltme faktörü belirlemeye çalışmışlardır. Doğru sonuca ulaşamayınca, atom numarasına bağlı yeni bir düzeltme faktörü önermişlerdir.

Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik elektronları ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir. Kimyasal etkiler, özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarında çok hassastır. Ayrıca atomun elektronegatiflik¹ etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek, karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Rezolüsyonu iyi olan sayaçlar kullanılarak, bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları ve kimyasal kaymalarının tespitinin ardından, koordinasyon sayıları bulunabilir veya moleküler yapıları tahmin edilebilir.

Sonuç olarak, lantanit grubu bileşiklerde iyi rezolüsyona sahip WDXRF spektrometresi kullanılarak alınana ölçümler sonucunda değerlendirmelerimiz neticesinde, pik şekillerinde (asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik, enerji kayması) önemli değişimlere rastlanmıştır. Bu değişimlere neyin veya nelerin neden olabileceği sorusuna cevap aranmıştır. Farklı kompozisyonlarda birçok lantanit grubuna ait elementlerin oluşturdukları bileşikler incelenmiştir. Sonuçlar oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı, kristal ve moleküler yapılarındaki değişimlere bağlı olarak yorumlanmıştır. Ayrıca bu çalışmamız literatürde *L* tabakası geçişleri üzerinde kimyasal etkinin olup olmadığının belirlenmesi adına yapılmış en ayrıntılı çalışmalardan biri olmuştur. Karakteristik *L* X-ışını spektrumlarından istifade ederek, rölatif şiddet değerlerinde ve satalit çizgilerde de benzer bir etkinin olup olmadığını ortaya koyabilmek için çalışmalarımızın devam ettirilmesi planlanmaktadır. Ayrıca farklı bir spektrometre (MicroXRF) ile benzer çalışmaların da yapılması planlanmaktadır.

¹ Elektronegatiflik: Ortaklaşa kullanılan elektronları çekme eğilimidir. Elektronegatifliği yüksek olan elementler ortaklaşa kullanılan elektronları daha büyük bir kuvvetle çekerler. Bu orbitaller elektronları kolaylıkla alabildiğine göre, enerjileri karşı atomun orbitallerinkinden daha düşüktür.

KAYNAKLAR

Arndt, E., Brunner, G. ve Hartman, E., 1982. K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionization and Electron Capture, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15, 887-889.

Bastin and Heijligers, 1986. Bastin, G.F., Heijligers, H.J.M., Recent developments in EPMA of very light elements, J.D. Brown, R.H. Packwood (Eds.), 11th Int. Congr. X-ray Optics and Microanalysis, ICXOM, London, Canada (1986), pp. 257–261

Baydaş , E., Ekinci, N., Büyükkasap, E. ve Şahin, Y., 1998. Chemical Effects on L_{α}/L_{β} X-ray Intensity Ratios of Ba, La and Ce, *Spectrochim Acta B*, 53, 151-154.

Bertin, E. P., 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, *Plenum Press*, New York-London (2nd ed.).

Bissinger, G. A., Shafroth, S. M., Bull., 1974. *Am. Phy. Rev. Lett.*, 27, 363.

Bogdanovic, I., Tadic, T., Jaksic, M., Halabuka, Z., Trautmann, D., 1999. L shell ionization of Cd, Sb, Te, Ba, La, Eu, Tb and Yb by ^{16}O ions in the energy range from 0,19 to 0,75 MeV u^{-1} , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 (1999) 18–26.

Brukhalter, P. G., Knudson A. R., Nagel, D. J., 1973. Ion-excited Germanium L-series X-ray spectra, *Phys. Rev. A* 7, 1936-1943.

Brunner, G., Nagel, M., Hartmann, E., Arndt, E., 1982. Chemical sensitivity of the K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratio for 3d elements, *J. Phys. B* 15, 4517-4522.

Büchner, O., 2005. Doktora Tezi, Münzmetalle mit und in komplexen Anionen: Synthese, Struktur und Eigenschaften. *Casrl von Ossietzky Universitaet Oldenburg*, Aralık, Oldenburg.

Chang, C. N., Chen, C. T., Yen, C. C., Wu, Y. H., Su, C. W. ve Chiou, S. K., 1994. The Vanadium K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 5251-5256

Chen, M.H., Crasemann, B., Mark, H., 1981. Widths and fluorescence yields of atomic L shell vacancy states. *Phys. Rev. A* 24, 177–182.

Deluigi, M. T., Riveros, J. A., 2006. Chemical effects on the satellite lines of sulfur K_{β} emission spectra, *Chemical Physics*, 325, 472-476.

Dhal, B.B., Padhi, H.C., 1994. Relative K X-ray intensities in some selected

elements between Mn and Sb following ionization by 59.54 keV γ -rays, *Phys. Rev.A*, 50, 1096-1100.

Doğan, O., Ertuğrul, M., Şimşek, Ö., Turgut, Ü., 1997. Relative L X-Ray Fluorescence Cross-Sections in Heavy Elements In the Energy Region of 16-122 keV. *Tr. J. of Physics* 23 (1999), 995 – 1004 (Tübitak).

Doniach, S., Sunjic, M., 1970. Many electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals, *J. Phys. C*, 3, 285-288.

Elements Of X-Ray Crystallography Leonid V. Azaroff (1968)

Ertuğrul, M., 2001. Measurements of $L_{3\beta}$, $L_{3\alpha}$, $L_{3\beta}$, $L_{2\beta}$, $L_{2\gamma}$, $L_{1\beta}$, $L_{1\gamma}$, 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.

Ferreira, J.G., 1987. X-ray Spectroscopy In Atomic And Solid State Physics. *Plenum Press*. New York. 423s.

Fialin, M., Re'mond, G., Campbell, J. L., Packwood, R. H., 1993. Spectral decomposition of wavelength dispersive X-ray spectra: Implications for quantitative analysis in the electron probe micro-analyzer, *Scanning Microsc.*, Suppl. 7, 89-132.

Finster, J., Leonhardt, G., Meisel, A., 1971. On the shape and width of the main lines of X-ray K emission of the 3d and 4d elements, *J. Phys. (Paris), Coloq.*, 32, C4-218.

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

Giacovazzo, C., Monacco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., 1992. *Fundamental of Crystallography*, Oxford, U.S.A

Grush, M.M., Chen, J., Stemmler T.L., George, S.J., Ralston, C.Y., Stibrany R.T., Gelasco A., Christou, G., Gorun, S.M., Penner-Hahn, J.E., Cramer S.P., 1996. Manganese L -edge X-ray absorption spectroscopy of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum* and mixed valence manganese complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 65-69.

Guy Re'mond, Robert Myklebust, Michel Fialin, Clive Nockolds, Matthew Phillips, Claude Roques-Carmes, 2002. Decomposition of Wavelength Dispersive X-Ray Spectra, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107, 509–529 (2002).

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.

Harada, M., Sakurai, K., 2002. Intensity ratios of K_{β} X-ray emissions from lanthanide compounds, *Instrumentation and technique* 14A/2002G280.

Hayashi, H., Okada, K., 2007. Chemical effects on valence \rightarrow L emissions of lanthanide compounds, *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 753–755.

Horvat, V., Watson, R. L., Peng, Y., Blackadar, J. M. 2007. Single and multiple L-shell ionisation by fast heavy ions. *Progress in research*.

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

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_{β}/K_{α} intensity ratios, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 22, 2369-2376.

Kavčič M., Karydas A.G., Zarkadas Ch., 2005. Chemical state analysis employing subnatural linewidth resolution PIXE measurements of K_{α} diagram lines, *X-Ray Spect.*, 34, 310-314.

Kawai, J., Satoko, C., Fujisawa, K., Gohshi, Y., 1986. Many electron effects in the shape of the Cl $K_{\alpha 1,2}$ X-ray emission lines, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 988-991.

Kawai, J., 1991. Chemical state analysis by soft X-ray emission spectra with molecular orbital calculation, *Advances in X-Ray Analysis*, 34.

Kawai, J., Ohta, M., Konishi, H., 2005. Chemical effect in high resolution nickel K_{α} X-ray fluorescence spectra, *Analytical Science*, 21, 865-868.

Kawatsura, K., Takahiro, K., Takeshima, N., Morikawa, T., Ozaki, K., Muramatsu, Y., Perera, R.C.C., 2001. Excitation-energy dependence of $L_{2,3}$ X-ray spectra of Cu metal and its oxides, *Radiation Physics and Chemistry* 77 (2008) 1337–1339.

Kramers H.A. (1923) On the Theory of X-Ray Spectrum, *Phil. Mag.*

Kucas, S., Kyniene A., Karazija R., Finkelstein, L.D., Kurmaev E.Z., 2005. Excitation energy dependence of 3d-metal $L_{2,3}$ X-ray emission spectra of $M[N(CN)_2]_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) near 2p threshold, *J. of Phys: Condensed Matter*, 17, 7307-7318.

Küçükönder, A., 1988. Radyoizotop X-Işını Flüoresans Metodu ile Küre Bakibaba Cevherinde Fe ve Cu Miktarının Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi*, 66 Erzurum, 56 s.

Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. Dependence of the K_{β}/K_{α} Intensity Ratio on the Oxidation State, *J. of Radio. and Nucl. Chem.*, 170, 125-132.
 Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. The Effect of the Chemical Environment on The K_{β}/K_{α} Intensity Ratio, *IL Nuovo Cimento*, 15D, 1295-1300.

Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. ve Kopya, A., 1993. Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray intensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26, 101-105.

Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H., Gohshi, Y., 1999. Chemical shift and lineshape of high resolution Ni K_{α} X-ray fluorescence spectra, *X-Ray Spect.*, 28, 470-477.

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

Liu, Z., Koretaka Y., Kawai, J., 2003. High resolution L_{α} X-ray fluorescence spectra of palladium compounds, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 93–99.

Li, T. K., Watson, R. L., 1974. K_{β}/K_{α} intensity ratios for X-ray production by fast deuterons, α particles, and carbon ions, *A9* (4), 1574-1581.

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001.

Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, *X-Ray Spectrom.*, 29, 426-429.

Murti, M.V.R., Suresh, P., Raju, S.S., Nagaraju, G.J., Koteswara Rao, V., Seetharami Reddy, B., 2008. Energies and relative intensities of $K_{\alpha 3}$ and $K_{\alpha 4}$ X-ray satellites of phosphorous by photon excitation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 4869–4871.

Müller, U., 1993. Inorganic Structural Chemistry (A Textbook Series).

Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios, *Physical Review B*, 34, 3710-3716.

Olsen, D. K., Moore, C. F., Richard, P., 1973. *Phys. Rev. A* 7, 1244.

Papp, T., Campbell, J. L., and Raman S., 1998. Fluorescence and Coster-Kronig yields of the L_I shell in gadolinium, *Phys. Rev. A* 58, 3537 (1998) – Published 1 November 1998.

Parratt, L., 1936. On X-ray satellites, relative intensities and line widths, *Phys. Rev.*, 50, 598-602.

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.

Pessa, V., Suoninen, E., Valkonen T., 1973. Shape of the kaon a lines of the iron transition metals, *Phys. Fenn.*, 8, 71-79.

Porikli, S., 2009. Dış Manyetik Alanda 3d ve 4d Grubu Geçiş Elementlerinin K Tabakası X-ışını Şiddet Oranı ve Emisyon Çizgileri Üzerine Kimyasal Etkilerin Araştırılması, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

Ragavan, A. J., 2006. *Journal of Nuclear Materials*.

Raghavaiah, C. V., 1987. L_{α}/L_{β} X-ray intensity ratios for elements in the region $55 \leq Z \leq 80$, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987) 5647-5651. Printed in the UK.

Ramakrishna, Y., Rao, K. R., Raju, G. J. N., Rao, K. B., Rao, V. S., Venkateswarlu P., Reddy, S.B., 2001. L X-ray energy shifts and intensity ratios in tantalum with C and N ions-multiple vacancies in M, N and O shells, *Indian Academy of Sciences*, 59 (4), 685-691.

Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB, *Nucl. Instrum. Methods B*, 145, 485-491.

Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 2000. Influence of Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS and CoS, *Nucl. Instrum. Methods B*, 160, 443-448.

Rao, P. V., Chen, M. H. ve Crasemann, B., 1972. Atomic Vacancy Distributions Produced by Inner-Shell Ionization, *Physical Review A*, 5, 997-1012.

Raboud, P.-A, Berset, M, Dousse, J.-Cl, Maillard, Y.-P, 2002. L_{β} atomic-level width of elements $62 \leq Z \leq 83$, *Phys. Rev. A* 65 022512.

Rao, D. V., Cesaro, R., Gigante, G. E., 1993. L X-ray fluorescence cross sections and yields for medium Z elements in the energy region $5,47 \leq E \leq 9,36$ keV., *Appl. Phys. A* 62, 381-385.

Rao, P. V., Albridge, R. G., Ramayya, A. V., Adrews, M. C., Mehta, R., McDaniel, F. D., Miller, P. D., 1980. Proc. Sixth Conference on the Application of Small Accelerators (Denton, Texas).

Rao, K.R., Krishna, Y.R., Venkateswarlu, P., Rao, K.B., Rao, V.S., Raju, G.J.N., Reddy, S.B., 2001. Measurement of K X-ray intensity ratios in Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn employing carbon and nitrogen projectiles – VTT method, *Eur. Phys. J. D* 15, 283–286.

Rao, D. V., Cesario, R. and Gigante, G. E., 1995. L X-ray fluorescence cross sections in the atomic region $64 \leq Z \leq 82$ excited by keV photons, *Physica Scripta*

51, 252.

Rao, N.V., Reddy, S.B., Satyanarayana, G., Sastry, D.L., 1986. *Physica C* 138, 215 (1986); 142, 375 (1986); *Portgal. Phys.* 17, 35.

Sarkadi, L., Mukoyama, T., 1984. Higher order processes in *L*-shell ionization. *Nucl. Instr. Methods* 232, 296-302.

Sarode, P.R., 1992. Effects of chemical combination on X-ray K_{α} emission spectra of chromium, *X-Ray Spect.*, 22, 138-144.

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.

Schonfelds, W. A., 1981. *GSI Report* (Darmstadt), 81, 7.

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

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

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998. *Principle of Instrumental Analysis*, 5 th Edition.

Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, *Radiation Physics and Chemistry*, 64, 343-348.

Tirasoglu, E., Çevik, U., Ertugral, B., Apaydın, G., Ertugrul, M., Kobya, A.I., 2003. Chemical effects on L_{α} , L_{β} , L_{γ} , L_{ι} and L_{η} 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.

Tsutsumi, K., Nakamori, H., 1968. X-ray *K* emission spectra of Chromium in various chromium compounds, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 25, 1418-1423.

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

Uchai, W., Lapicki, G., Milner, W. J., Raman, S., Rao, P. V., Vane, C. R., 1985. *L* X-ray emission from high-Z elements after ionisation by 1 MeV u^{-1} Ag ions. *J. Phys. B* 18, L398-L393.

<https://www.webelements.com>

http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kars'ta doğdu. İlköğretimini Malatya'da ve orta öğitimini Erzincan'da tamamladıktan sonra 2000 yılında Erzincan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinden mezun oldu. 2006 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fizik Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. Mezun olduğu yıldan bu yana çeşitli dersanelerde Fizik öğretmenliği mesleğini icra etmektedir. 2009 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisans programına başlamıştır.