



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

**MALONİK ve FENİLMALONİK LİGAND METAL KOMPLEKSLERİNİN**  
**FLORESANS PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

**EVREN GÖRKEM ÖZDEMİR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AĞUSTOS 2015**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALONİK ve FENİLMALONİK LİGAND METAL KOMPLEKSLERİNİN  
FLORESANS PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Evren Görkem ÖZDEMİR

AĞUSTOS 2015

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

(Unvan – İsim)

...../...../.....

\_\_\_\_\_  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

(Unvan – İsim)

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

(Unvan – İsim)

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

.....

\_\_\_\_\_

.....

\_\_\_\_\_

.....

\_\_\_\_\_

## ÖZET

### MALONİK ve FENİLMALONİK LİGAND METAL KOMPLEKSLERİNİN FLORESANS PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZDEMİR, Evren Görkem

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Recep KAÇAL

AĞUSTOS 2015, 66 sayfa

Bu tez çalışmasında, Malonik Asit $[(CH_2(COOH)_2)]$  ve Fenilmalonik Asit  $[C_6H_5NCH(COOH)_2]$  ligandlarının başlangıç maddeleri buharlaştırma ve nötralize etme metoduyla elde edilmiştir. Bu başlangıç maddeleri  $ErCl_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $Cl_3Dy$ ,  $Cl_3Gd$  metal kompleksleriyle koordine edilerek elde edilen yeni asit-metal komplekslerinin K X-ışını şiddet oranları, üretim tesir kesitleri ve floresans verimleri EDXRF metodu kullanılarak ölçülmüştür.

Elde edilen asit-metal komplekslerin değişen kimyasal yapısına bağlı olarak, analitten yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetlerindeki değişikliklere bağlı olarak elementlerin şiddet oranları, tesir kesitleri ve floresans verim parametrelerinin değiştiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** X-Işını Şiddet Oranları, EDXRF Spektrometre, Malonik Asit, Fenilmalonik Asit, Ligand Metal Kompleksler.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF FLUORESCENCE PARAMETERS OF MALONIC and PHENYLMALONIC LIGAND-METAL COMPLEXES

OZDEMIR, Evren Gorkem

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. M. Recep KACAL

AUGUST 2015, 66 pages

In this thesis study, the starting substances of the ligands of Malonic Acid[(CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>)] and Phenylmalonic Acid [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH(COOH)<sub>2</sub>] were obtained by the evaporation and neutralization method. The K X-ray intensity ratios, production cross sections and fluorescence yields of the obtained new acid-metal complexes with coordinated to the ErCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Dy, Cl<sub>3</sub>Gd metal complexes were measured by EDXRF method.

The changing chemical structure of the acid-metal complexes depending on the chemical conditions has produced some changes in the X-ray intensities. Thus, the results have showed that the intensity ratios, production cross sections and fluorescence yields of the acid-metal complexes are changed.

**Keywords:** X-Ray Intensity Ratio, EDXRF Spectrometer, Malonic Acid, Phenylmalonic Acid, Ligand Metal Complexes.

## TEŐEKKÖR

Tez çalıőmamda benimle birlikte bitirme aőamasına kadar uęraőan, sonuçlarımı almamda bana yardımda bulunan danıőmanım Yrd. Doç. Dr. Mustafa Recep KAÇAL' a sonsuz teőekkÖrlerimi sunarım.

Numunelerin hazırlanmasında bÖyÖk emek sahibi olan değerli arkadaőım Cemile BAYDERE' ye, ÖlÖm ve hesaplamalar sırasındaki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ferdi AKMAN' a teőekkÖr ederim.

Bilgi ve tecrÖbelerini benimle paylaőan Prof. Dr. Birol ERTUğRAL' a ve Giresun Öniversitesi Fen Edebiyat FakÖltesi Fizik BÖlÖmÖ Öğretim elemanlarına da sonsuz teőekkÖrlerimi sunarım.

Yine tÖm bu sÖre zarfında her zaman desteklerini benden esirgemeyen aileme de teőekkÖrlerimi borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	IV
TABLolar DİZİNİ .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	3
1.1.Uyarma .....	5
1.2. Radyoizotop Kaynaklarla Uyarma .....	6
1.2.1. Am-241 Radyoizotop Kaynağı.....	7
1.3. X-Işınlarının Tanımı ve Özellikleri .....	7
1.4. X-Işınlarının Oluşumu.....	8
1.4.1. Sürekli X Işını.....	8
1.4.2. Karakteristik X-Işınları.....	9
1.5. X Işınlarının Madde ile Etkileşimi .....	12
1.5.1. Fotoelektrik Olay.....	14
1.5.2. Çift Oluşumu .....	15
1.5.3. Compton Saçılması.....	15
1.6. X Işını Floresans Terimleri.....	16
1.6.1. Tesir Kesiti .....	16
1.6.2. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri .....	17
1.6.3. Şiddet.....	18
1.7. Ligand .....	18
1.8. Karboksilik Asit ve Nötralizasyon .....	19
1.9. Koordinasyon Bileşikleri Üzerine Kimyasal Etki .....	19
1.10. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri .....	20

1.10.1. İyonik Bağlar .....	20
1.10.2. Kovalent Bağ .....	20
1.10.3. Metalik Bağ .....	20
1.11. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar .....	21
1.11.1. Bağ Teorileri.....	21
1.11.1.1. Kristal Alan Teorisi (KAT).....	21
1.11.1.2. Ligand Alan Teorisi (LAT).....	21
1.11.1.3. Moleküler Orbital Teori (MOT) .....	21
1.11.2. Bağlar Karakteristikleri .....	22
1.11.2.1. Bağ Enerjisi.....	22
1.11.2.2. Bağ Uzunlukları.....	22
1.11.2.3. Bağ Açılırları.....	22
1.11.2.4. Elektronegatiflik.....	22
1.11.2.5. Elektron İlgisi.....	23
1.11.2.6. İyonlaşma Enerjisi .....	23
1.11.2.7. Koordinasyon Sayısı .....	23
1.11.2.8. Oksidasyon Sayısı.....	24
1.11.2.9. Hibritleşme.....	24
2. MATERYAL ve METOT .....	25
2.1. Enerji Ayrımlı X-Işını Floresans Spektroskopisi (EDXRF) .....	25
2.2. Si(Li) Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensipleri.....	26
2.3. Sayma Sistemi .....	27
2.3.1. Yüksek Voltaj Kaynağı .....	28
2.3.2. Ön Yükseltici.....	28
2.3.3. Ana Yükseltici.....	28
2.3.4. Analog Sayısal Dönüştürücü .....	28
2.3.5. Çok Kanallı Analizör(MCA) .....	29
2.4. Dedektör Verimliliği .....	29
2.5. Dedektör Verimliliğinin Belirlenmesi.....	30



2.6. Ölçme ve Deneysel Sistemi Geometrisi .....	30
2.7. Numunelerin Hazırlanması.....	33
2.8. Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	34
2.9. K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesitinin Belirlenmesi .....	35
2.10. K Kabuğu Floresans Veriminin Belirlenmesi .....	36
2.11. K X-Işını Şiddet Oranının Belirlenmesi.....	36
3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	37
3.1. $I_0G_e$ 'nin Araştırma Bulguları .....	37
3.2. K X-Işını Üretim Tesir Kesiti Araştırma Bulguları.....	38
3.3. K X-Işını Floresans Verim Araştırma Bulguları .....	40
3.4. K X-Işını Şiddet Oranı Araştırma Bulguları .....	41
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	42
4.1. $K_\alpha$ , $K_\beta$ Tesir Kesitleri ve $K_\beta/K_\alpha$ Şiddet Oranları.....	42
4.2. K X-Işını Floresans Verim .....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ .....	55

## TABLULAR DİZİNİ

1.1. Am-241 radyoizotop kaynağının özellikleri .....	7
1.2. X-Işını diyagram çizgilerinin eski(Sigbahn) ve yeni(IUPAC) gösterimleri .....	11
2.1. Tezde kullanılan numuneler ve özellikleri .....	34
3.1. Numunelerin deneysel ve teorik üretim tesir kesit değerleri.....	39
3.2. Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oranı değeri.....	40
3.3. Numunelerin deneysel ve teorik floresans verim değerleri.....	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması .....	8
1.2. Karakteristik X-ışını oluşum mekanizması.....	10
1.3. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması.....	12
1.4. Elektromanyetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi .....	13
1.5. Fotoelektrik Olay.....	14
1.6. Çift Oluşumu .....	15
1.7. Compton Saçılması .....	16
2.1. EDXRF sisteminin bölümleri.....	25
2.2. Katıhal sayacı.....	27
2.3. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	31
2.4. Malonic acid ile $DyCl_3$ kompleksinin $K_{\alpha}$ X-ışını spektrumu.....	32
2.5. Malonic acid ile $DyCl_3$ kompleksinin $K_{\beta}$ X-ışını spektrumu .....	32
2.6. Malonik Asit.....	33
2.7. Fenilmalonik Asit.....	33
3.1. $I_0G_{\epsilon}$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği .....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a_k$	Auger olayının olma ihtimaliyeti
$\bar{a}_x$	Ortalama Auger verimi
$c$	Işık hızı
$E$	Gelen fotonun enerjisi
$E_{fe}$	Sökülen fotonun enerjisi
$f_{ij}$	Coster Kronig geçişleri
$G$	Geometri faktörü
$h$	Planck sabiti
$I_0$	Gelen gama veya X-ışını demeti
$m$	Kütle
$m_0$	Durgun kütle
$m_i$	Numune içindeki analit madde miktarı
$n$	Baş kuantum sayısı
$n_k$	K tabakasında oluşan boşluk sayısı
$Q$	Yük miktarı
$Z$	Atom numarası
$\lambda$	Gelen fotonun dalga boyu
$\lambda'$	Saçılan fotonun dalga boyu
$\lambda_{\min}$	Minimum dalga boyu
$\mu$	Lineer soğurma katsayısı
$\mu/\rho$	Kütle azaltma katsayısı
$\nu$	Foton frekansı
$\sigma$	Tesir kesiti
$w$	Floresans verim

$w_k$	K kabuğu floresans verim
KAT	Kristal Alan Teorisi
LAT	Ligand Alan Teorisi
MOT	Moleküler Orbital Teori
$\epsilon$	Dedektör verimi
$\Omega$	Katı açđ
$\beta$	Soğurma düzeltmesi faktörü
$\rho$	Yoğunluk
$\phi_{K,L}$	K, L tabakasının bağlanma enerjisi
ADC	Analog Sayısal Dönüştürücü
EDXRF	Enerji Ayrımlı X-Işım Floresans
FET	Alan Etkili Transistör
HV	Yüksek Voltaj Kaynağı
MCA	Çok Kanallı Analizör
XRF	X-Işım Floresans

## 1. GİRİŞ

Atomların yapısının belirlenmesindeki spektroskopik yöntemlerden biri olan X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi, hızlı, çok elementli ve yıkıcı olmayan analizler için güçlü bir araçtır. Bu spektroskopinin temel prensibi, atomun iç kabuğundan bir elektron sökülmesi ve daha üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurarak arkasında bir boşluk bırakması gerçeğine dayanır (1).

Teorik olarak, periyodik sistemde H (Hidrojen) ve He (Helyum) elementi dışında tüm elementlere uygulanabilen XRF spektroskopisi, elementlerin kalitatif ve kantitatif analizler için çok kullanılan ve önemli avantajları olan nükleer analitik bir teknik olup katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir.

$K_{\beta} / K_{\alpha}$  X ışını şiddet oranları temel ve uygulamalı bilimin birçok alanında X ışını floresans tekniği kullanılarak maddelerin elementel analizlerinin yapılmasında oldukça önemlidir. Ayrıca, elementlerin K, L ve M kabuklarına ait floresans parametre değerlerinin bilinmesi; bilimsel araştırmalarda özellikle nükleer santrallerde ve diğer nükleer tesislerde radyasyondan korunma, radyoaktif maddelerin muhafazası, uzay çalışmalarında vs. kullanılmaktadır.

Mukoyama ve arkadaşları K X-ışınları ile ilgili olarak,  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranlarına kimyasal etki çalışmış (2) ve sonuçları bileşiklerin simetrisine, oksidasyon sayısına, atomun perdeleme etkisine, değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlamıştır. Kataria ve arkadaşları mangan bileşiklerinde  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranı üzerine kimyasal etki çalışılmış ve sonuçlar manganın valans bandının bileşiklerinde aldığı değerlere göre yorumlanmıştır (3). Deluigi ve arkadaşları krom bileşiklerinde  $K_{\beta}$  spektrumunun doğal çizgi genişliği, şiddeti ve geçiş enerjilerinin oksidasyon durumuna bağımlılığı çalışılmıştır (4). Sawhney ve arkadaşları Fe, Pt ve U bileşiklerinin K X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve demir için  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  X-ışını verim değerlerinin demirin oksidasyon basamağına önemli ölçüde bağlı olduğu fakat  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranının demirin kimyasal durumuna bağlı olmadığı gözlenmiştir (5). Söğüt ve arkadaşları Mo, Ag, Cd, Ba, La ve Ce bileşiklerinde  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranları ve Fe ve Cu bileşiklerinde toplam kütle soğurma katsayıları üzerine kimyasal etki çalışılmıştır. Sonuçlar oksidasyon basamağındaki değişime, atom numarasına ve kimyasal bağın

türüne göre yorumlanmıştır (6). Kulshreshtha ve arkadaşları X-ışını floresans ölçümleri gümüş metali ve bileşikleri için yapılmış ve sonuçlar merkez atom ve ligandlar arasındaki yük transfer etkisiyle açıklanmıştır (7). Tıraşoğlu ve arkadaşları K kabuğu floresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etki Ca ve K bileşikleri incelenmiş ve sonuçlar oksidasyon basamağındaki değişime ve kimyasal bağ türüne göre açıklanmıştır (8). Kawai ve arkadaşları  $K\alpha$  spektrumu saf nikel elementi ve kompleks bileşikleri için ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar kimyasal durumdaki değişime ile paralel olarak meydana gelen yük transfer etkisiyle açıklanmıştır (9). Rebohle ve arkadaşları  $K\beta/K\alpha$  şiddet oranı saf 3d elementleri ve bileşikleri için çalışılmış ve şiddet oranındaki artış oksidasyon sayısındaki artışa bağlı olarak yorumlanmıştır (10). Küçükönder ve arkadaşları  $K\beta/K\alpha$  şiddet oranları üzerine kimyasal etki bazı 3d elementlerinin koordinasyon bileşikleri için çalışılmış ve sonuçların bileşiklerin simetri yapısına bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (11). Söğüt ve arkadaşları V, Cr, Mn, Co ve Ni bileşiklerinin toplam kütle soğuma katsayıları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve 3d elementlerinde soğurma kıyılarının moleküler orbital teori ve kristal alan teorisine göre kimyasal çevreye kuvvetli olarak bağlı olduğu rapor edilmiştir (12). Brunner ve arkadaşları 3d elementleri için  $K\beta/K\alpha$  X-ışını şiddet oranının kimyasal duyarlılığını çeşitli elementler ve bileşikler için araştırmıştır. Arndt ve arkadaşları 3d elementlerinde fotoiyonizasyon ve elektron yakalama kullanılarak  $K\beta/K\alpha$  X-ışını şiddet oranları için X-ışını üretimini incelemişlerdir (13-20). Tamaki ve arkadaşları (21-22)  $K\beta/K\alpha$  şiddet oranlarındaki genel artışı formal oksidasyon sayısı ve sabit oksidasyon sayısında farklı bileşikler için şiddet oranlarının geniş yayılımını rapor etmişlerdir. Küçükönder tarafından Am-241 radyoaktif kaynağından 59,5 keV enerjide  $\gamma$ -ışınları kullanılarak K kabuğu floresans verimi potasyum ve kalsiyum bileşikleri için çalışılmıştır (23). Fiziksel hal ve elementlerin kimyasal formu karakteristik X ışınlarını etkiler. Kimyasal etkilerde, valans elektronlarının karşılıklı olarak kimyasal bağ formunda atomdan ayrılır. Tsutsumi ve arkadaşları X ışını emisyon spektrumlarının farklı ligandlarla koordine olan moleküllerin X ışını yayımlamalarının atomların kimyasal birleşimlerinden etkilendikleri gözlemlemişlerdir (24-26). Kimyasal birleşimlerin etkisi geniş değildir ve bu etkilerin teorik yorumlaması henüz tamamlanmamıştır. Buna rağmen kimyasal etkiler maddelerin karakterize edilmelerinde kullanılmaktadır. Söğüt ve arkadaşları X ışını spektrometresinden öncelerde, yaygın olarak  $K\beta/K\alpha$  X-ışını şiddet oranları ve X

ışını floresans tesir kesiti üzerine çalışmalar yapmaktaydı (27-29). Baydaş ve arkadaşları çözünürlüğü 5.9 keV de 160 ev olan Si(Li) dedektör kullanarak kimyasal etkileri araştırmıştır (30-33). Kimyasal kayma çalışmaları da yüksek çözünürlüklü spektrometreler kullanılarak yapılmıştır. Lee ve arkadaşları Ru, Pr ve Yb elementlerinin farklı bileşikleri için K X ışını çizgilerinin kayma enerjilerini belirlemiştir (34). Deutsch ve arkadaşları elementlerin,  $K_{\beta}$  ve  $K_{\alpha}$  X ışını salınım spektrumları üzerine araştırmalarda bulunmuştur (35-36). Tıraşoğlu ve Tekbıyık bazı Ca ve K bileşikleri için  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranlarının ölçümü için çalışmıştır (37). Raj ve arkadaşları Cr, Mn ve Co saf elementlerindeki ve CrSe, MnSe, MnS ve CoS bileşiklerindeki  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranlarını ölçmüştür (38). Deluigi ve arkadaşları birkaç sülfür bileşiklerinde  $K_{\beta}$  emisyon spektrumlarının satellite çizgilerine üzerine kimyasal etkileri araştırmıştır (39). Gowda ve arkadaşları farklı saf elementler için K X ışını üretimi, floresans tesir kesiti ve floresans verim; farklı element bileşikleri içinse K kabuğu floresans verimi üzerine araştırmalar yapmıştır (40-50). Aylıkçı ve arkadaşları,  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  ve  $L_i/L_{\alpha}$  ( $i = \alpha, \beta, l, \mu$ ) X ışını şiddet oranları, L kabuğu tesir kesiti ve floresans verim parametreleri üzerine kimyasal etkileri incelemiştir (51-54). Bu çalışmalara ek olarak atomların kimyasal durumları ve 3d geçiş elementlerinin  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler için yapılan çalışmalar olduğu bilinmektedir (55-67). Yapılan literatür taramasında Er, Gd ve Dy metal komplekslerine ligand bağlanarak yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez çalışmamızda,  $ErCl_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $Cl_3Yb$ ,  $Cl_3Dy$ ,  $Cl_3Gd$  metal komplekslerinin Malonik Asit $[(CH_2(COOH)_2)]$  ve Fenilmalonik Asit  $[(C_6H_5NCH(COOH)_2)]$  türevleri için üretim tesir kesiti, floresans verim ve  $IK_{\beta}/IK_{\alpha}$  şiddet oranı değerleri deneysel ve teorik olarak ölçülmüştür.

### 1.1.Uyarma

Uyarma, bir atomdan elektron söküp iyonlaşma meydana getirebilme olayıdır. Karakteristik X ışınlarının yayımlanabilmesi için numunenin atomları elektronla, protonlarla,  $\alpha$  parçacıklarıyla ya da iyonlarla bombardıman edilerek ya da radyoizotop kaynaklar kullanılarak uyarılabilir.



## 1.2. Radyoizotop Kaynaklarla Uyarma

X-ışını analizlerinde kullanılan genellikle radyoizotop kaynaklar kullanılır. Bu radyoizotop kaynaklar kullanılacağı alanlara uygun olacak şekilde ve belirli izotoplardan belirli miktarlarda alınarak hazırlanırlar. X-ışını spektroskopisi uygulamalarında radyoizotop kaynakları

- a) Radyoaktif bozunma ve yayımlanan radyasyonun tipi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yayımlama veya K veya L elektronunu yakalama)
- b) Yayımlanan radyasyonun enerjisi
- c) Kaynak aktivitesi
- d) Kaynağın yarı ömrü

özellikleri ile karakterize edilirler.

Radyoaktif bozunmada ortaya çıkan radyasyon, kararsız halde bulunan çekirdeğin parçalanmasıyla yeni çekirdekler oluşturması ve atom çekirdeklerinde meydana gelen bu değişimler sonucunda oluşur. Çünkü kararsız halde bulunan bir atom kararlı hale gelinceye kadar bozunmalara uğrar ve bu bozunmalar sırasında dışarı radyoaktif parçacıklar yayar.

Bir radyoizotop kaynağın bir saniyedeki bozunma sayısı o radyoaktif kaynağın aktivitesidir. Aktivite Bekerele (Bq) olarak adlandırılır fakat SI birim sisteminde Curie kullanılır. Bir Curie,  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq'dir.

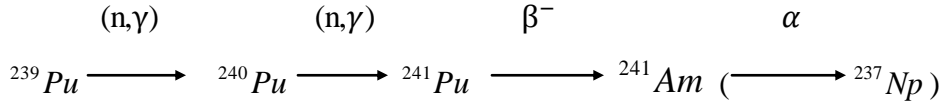
Kaynağın yarı ömrü, radyoizotop atomların yarısının bozunması için gerekli olan zamandır. Eğer kaynak  $t_0$  anında  $A(t_0)$  aktivitesine sahipse t zaman sonra kaynağın aktivitesi

$$A(t) = A(t_0)e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (1.1)$$

olacaktır. Burada  $A(t)$ , t anında bozunmamış mevcut çekirdeklerin sayısı,  $\lambda$  bozunma sabiti olup, bozunmamış her bir çekirdeğin gelecek bir saniye içerisindeki bozunma ihtimaliyetidir (68).

### 1.2.1.Am-241 Radyoizotop kaynağı

Pu-239'un ardışık nötron yakalama reaksiyonlarından oluşan Pu-241'in  $\beta$  bozunumundan sonra Am-241 radyoizotopu meydana gelmektedir. Ardışık nötron yakalama ve  $\beta$  bozunumundan oluşan ürünler,



şeklinindedir. Yarılanma süresi yaklaşık 432 yıl olan bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur. Am-241 elementinin bozunma süreci, kararlı bizmut oluşana kadar  $\alpha$  bozunumuna uğrayarak neptünyum radyoaktif çekirdeğine dönüşerek devam eder. Neptünyum ile başlayıp bizmuta kadar devam eden bozunma süreci neptünyum serisi olarak adlandırılır.

**Tablo 1.1.** Am-241 radyoizotop kaynağının özellikleri

Radyoizotop ve Yarı ömrü	Bozunma Tipi	Parçacık Enerjileri ve Geçiş İhtimaliyeti		Elektromanyetik Geçişler	
		Enerji (MeV)	Geçiş İhtimaliyeti	Foton Enerjisi (MeV)	Foton Yayımlanma İhtimaliyeti
Am-241 (432.7 yıl)	$\alpha$	5.443	% 13.6	59.54 keV	% 36
		5.486	% 84.2	Np L X-ışınları	% 38

### 1.3. X-Işınlarmın Tanımı ve Özellikleri

X ışınları Roentgen tarafından 1895 yılında madde üzerine düşen hızlı elektronların girici ışınlar meydana getirdiği gözlemlenerek bulunmuştur. Bu ışınların doğası tam olarak bilinmediğinden, bilinmeyen anlamına gelen X ışınları denmiştir. X ışınlarının giricilik ve şiddetlerinin, başlangıçtaki elektronların hızlarıyla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. X ışınları, hareketli bir elektronun kinetik enerjisinin tümünü ya da bir kısmını ışıma yaparak bir fotona dönüştürebilmesi gerçeği de tespit edilmiştir (69).

## 1.4. X-Işınlarmın Oluşumu

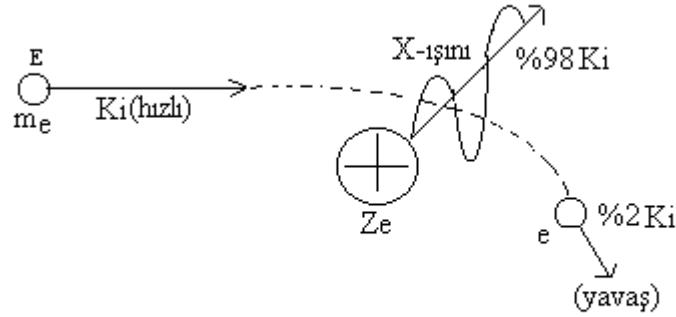
X-ışınları, sürekli X-ışınları ve karakteristik X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

### 1.4.1. Sürekli X-Işınları

Sürekli X-ışınları, enerjileri yüksek yüklü parçacıkların, ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri sonucunda meydana gelirler.

Şekil 1.1'de de görüldüğü gibi hedefe gelen yüksek hızlı elektron, atomun çekirdeğine yaklaşırken elektronun negatif yükü ile çekirdeğin pozitif yükü etkileşir ve çekirdeğe doğru bir sapma olur. Sapan elektronun hızı dolayısı ile enerjisi azalır. Bu enerji azalması sürekli X-ışını (bremsstrahlung) olarak ortaya çıkar. Bu etkileşme sonrasında yüklü parçacıktan yayımlanan enerji de sürekli spektrum olarak isimlendirilir.

Bu ışınlar sürekli denmesinin sebebi ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen hemen, sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır.



Şekil 1.1. Sürekli X-ışını oluşum mekanizması

Klasik elektromanyetik teori sürekli X-ışınlarını şu şekilde açıklar. İvmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin %1' i sürekli X-ışınlarının

oluşmasına yol açar. Hedefe çarpan elektronlardan çok az bir kısmının enerjilerinin tamamı soğrularak tümüyle bir X-ışını fotonu yayımlayabilir (70).

Kuantum teorisinde, bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen,  $\lambda_{\min}$  kısa dalga boyu sınırıyla karakterize edilir.  $E_x$  yayımlanan X ışınının enerjisi olmak üzere;

$$E_x = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad (1.2)$$

yazılabilir. Buradan  $\lambda_{\min}$  için

$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = eV_0 \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (1.3)$$

ifadesi elde edilir (70).

Burada,  $h$  Planck sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$  ışık hızı,  $e$  elektronun yükü ve  $V_0$  ise tüpe uygulanan potansiyeldir.

Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu şu özelliklerle karakterize edilir.

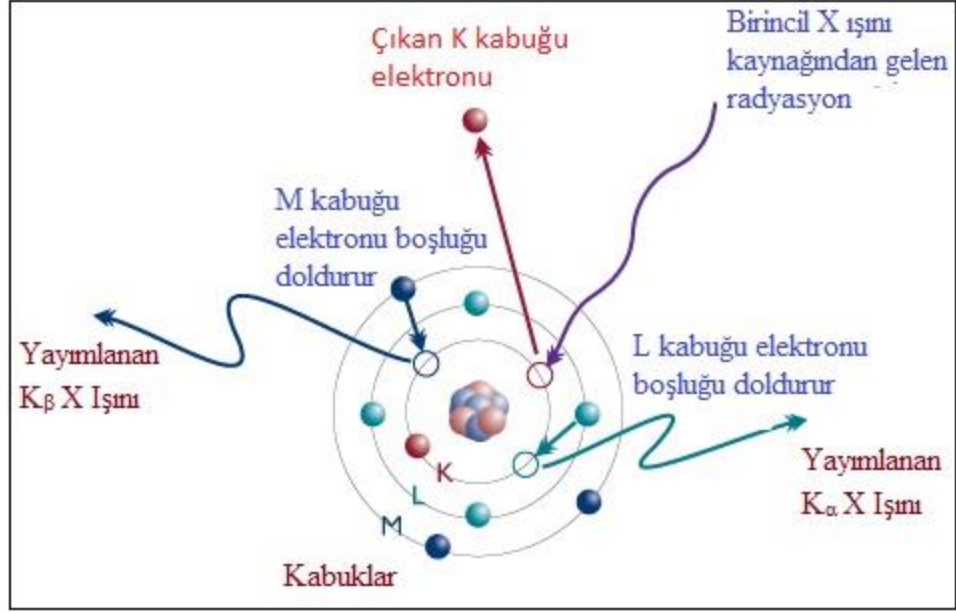
1-Kısa dalgaboyu limiti  $\lambda_{\min}$  ; bu dalgaboyu altında radyasyon gözlemlenmez.

2-Maksimum şiddetin dalgaboyu  $\lambda_{\max}$  yaklaşık olarak  $\lambda_{\min}/2$ ' dir.

3-Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası ( $Z$ ) ile orantılıdır (71).

#### 1.4.2. Karakteristik X Işımları

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi bir atomda K, L, M,.....gibi iç tabakaların elektronları daha üst tabakalara atılırsa veya herhangi bir olayla (elektron, proton,  $\alpha$ -parçacığı, yeterli enerjiye sahip  $\gamma$ -ışını veya X-ışınlarıyla) iç tabakada elektron boşluğu meydana getirilip, üst tabakalardan buraya elektron geçerse, enerji farkı karakteristik X-ışını olarak yayınlanır.

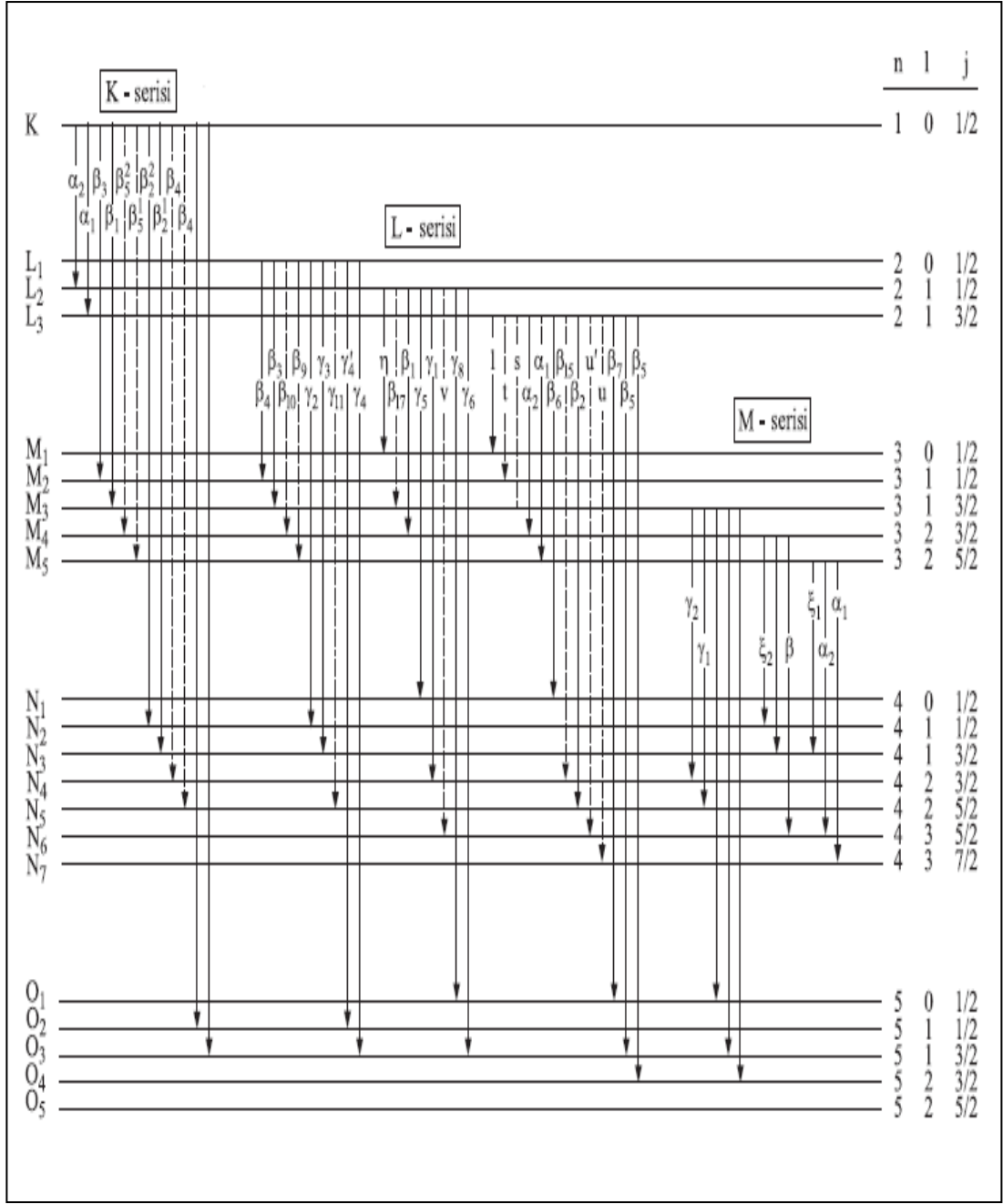


**Şekil 1.2.** Karakteristik X-ışını oluşum mekanizması

Eğer bir atomun K- kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu L- kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik X-ışını spektrumunun  $K\alpha$  çizgisine karşı gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa  $K\beta$  çizgisi, N kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa  $K\gamma$  çizgisine karşılık gelir. Eğer hedef metal üzerine çarpan elektronların enerjileri K- kabuğundan elektron sökebilecek kadar büyük değilse, L, M, N... kabuklarından birinden bir elektron sökebilir ve bu kez K- kabuğuna benzer olarak L-kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması sırasında  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$ , M- kabuğu için  $M\alpha$ ,  $M\beta$ ,  $M\gamma$  ve N kabuğu için  $N\alpha$ ,  $N\beta$ ,  $N\gamma$  çizgileri ortaya çıkmıştır. L, M ve N dizileri çizgilerinin hepsi, K dizilerinden daha uzun boylu, fakat daha zayıf olurlar (72). Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC gösterimleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

**Tablo 1.2.** X-ışını diyagram çizgilerinin eski(Siegbahn) ve yeni(IUPAC) gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K- $L_3$	$L\alpha_1$	$L_3-M_5$	$L\gamma_1$	$L_2-N_4$	$M\alpha_1$	$M_5-N_7$
$K\alpha_2$	K- $L_2$	$L\alpha_2$	$L_3-M_4$	$L\gamma_2$	$L_1-N_2$	$M\alpha_2$	$M_5-N_6$
$K\beta_1$	K- $M_3$	$L\beta_1$	$L_2-M_4$	$L\gamma_3$	$L_1-N_3$	$M\beta$	$M_4-N_6$
$K\beta_{2'}$	K- $N_3$	$L\beta_2$	$L_3-N_5$	$L\gamma_4$	$L_1-O_3$	$M\gamma$	$M_3-N_5$
$K\beta_{2''}$	K- $N_2$	$L\beta_3$	$L_1-M_3$	$L\gamma_{4'}$	$L_1-O_2$	$M\xi_1$	$M_5-N_3$
$K\beta_3$	K- $M_2$	$L\beta_4$	$L_1-M_2$	$L\gamma_5$	$L_2-N_1$	$M\xi_2$	$M_4-N_2$
$K\beta_{4'}$	K- $N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	$L_2-O_4$		
$K\beta_{4''}$	K- $N_4$	$L\beta_6$	$L_3-N_1$	$L\gamma_8$	$L_2-O_1$		
$K\beta_{5'}$	K- $M_5$	$L\beta_7$	$L_3-O_1$	$L\gamma_{8'}$	$L_2-N_6$		
$K\beta_{5''}$	K- $M_4$	$L\beta_9$	$L_1-M_5$	$L\eta$	$L_2-M_1$		
		$L\beta_{10}$	$L_1-M_4$	$L\ell$	$L_3-M_1$		
		$L\beta_{15}$	$L_3-N_4$				
		$L\beta_{17}$	$L_2-M_3$				



Şekil 1.3. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması

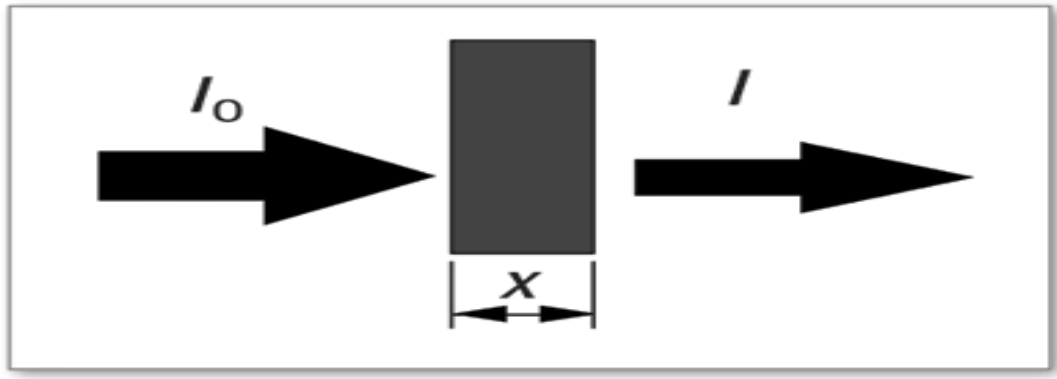
### 1.5. X-Işınlarnın Madde ile Etkileşimi

X-ışınları demeti, bir maddeyle etkileştiği zaman maddeden çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Şekil 1.4'te elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonrasında şiddetinde meydana gelen azalmasının şematik gösterimi verilmektedir. X-ışınları demetinin fotonları bir numunedeki atomlara

çarpıtığında birçok etkileşimler oluşur. Etkileşimler spektrometri ve kırınımında çok çeşitli olaylara, çeşitli yollarla katılırlar (73).

Madde üzerine düşen X-ışınlarının bir kısmı numune içerisinde numune boyunca geçebilir. Bu ışınların bir kısmı numune içerisinde soğrulur ve floresans radyasyon oluşur, bir kısmı da geri saçılır. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha büyük ise parçacıklar bütün enerjisini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz.

Işımlar ve saçılmalar; maddenin kalınlığı (d), yoğunluğu ( $\rho$ ) ve bileşimi ile X-ışınlarının enerjisine bağlıdır.



Şekil 1.4. Elektromanyetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

Maddeyi geçen demetin şiddeti, maddeye gelen demetin şiddetine, maddenin kalınlığına ve cinsine bağlı olarak;

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x} \quad (1.4)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntı Beer-Lambert Kanunu olarak bilinir. Bu kanun birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromanyetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın etkileşimde bulunacağı materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir. Burada  $I_0$  gelen ışının şiddeti,  $I$  geçen ışının şiddeti,  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) lineer soğurma katsayısı,  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ise yoğunluktur.

Fotoelektrik olay, çift oluşumu ve Compton saçılması X ışınlarının maddeyle etkileşmesinde en çok görülen olaylardır.



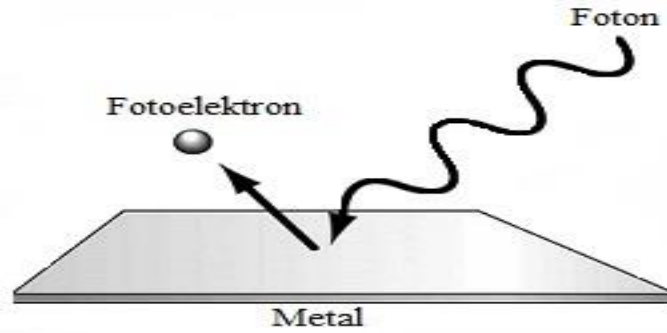
### 1.5.1. Fotoelektrik Olay

Madde üzerine düşen  $h\nu$  enerjili bir fotonun, atomun bağlı elektronlarından biri tarafından soğrularak elektronun yüzeyden sökülüp serbest hale geçmesine fotoelektrik olay, sökülüp serbest hale gelen elektrona da fotoelektron denir.

$$E_{fe} = h\nu - E_b \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada  $E_b$ , K kabuğunun bağlanma enerjisi,  $h\nu$  gelen fotonun enerjisidir. Madde üzerine gelen fotonun enerjisi, elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın olursa soğrulma olasılığı, dolayısıyla fotoelektrik olay meydana gelme olasılığı artarken, bağlanma enerjisinden daha küçük olursa, fotoelektrik meydana gelebilme olasılığı da o kadar az olur.

Madde yüzeyine gönderilen  $h\nu$  enerjili foton, atomun kabuğundan bir elektron sökebiliyor ve o kabukta oluşturulan boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından dolduruluyorsa iki tabakanın bağlanma enerjileri kadar bir foton yayımlanır. Bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak adlandırılır. İki enerji seviyesi farkıyla oluşan bu karakteristik X-ışını her zaman atomu terk ederek değil, atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisini sökerek de yok olabilir. Bu olayın gerçekleşmesine Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını yayımlayabilir diyemeyiz. Kabukta boşluk başına X-ışını yayınlanma ihtimali floresans verim olarak tanımlanır. Küçük atom numaralı elementlerin iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına büyük atom numaralı elementlerinkine göre çok daha yakın olması küçük atom numaralı elementlerde Auger elektronu yayınlanma ihtimalinin de artmasını sağlar (68)



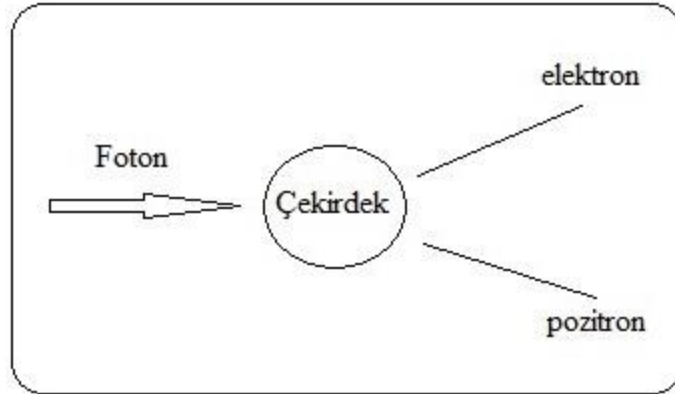
Şekil 1.5. Fotoelektrik Olay

### 1.5.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektronla ( $e^-$ ) bir pozitrona ( $e^+$ ) dönüşmesi olayıdır.

Elektron ve pozitronun kütleleri birbirine eşit fakat zıt işaretlidir. Çift oluşumunun çekirdek etrafında gerçekleşmesi, hem yük hem çizgisel momentum hem de toplam enerji korunuyor olması hiçbir korunum ilkesinin bozulmasına sebep olmaz. Bu olay Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Çift oluşumu için çekirdeğin etkin alanına giren fotonun eşik enerjisi, elektronun durgun kütle enerjisinin iki katından, yani  $2m_0c^2 = 1,02 \text{ MeV}$ 'den büyük olmalıdır.

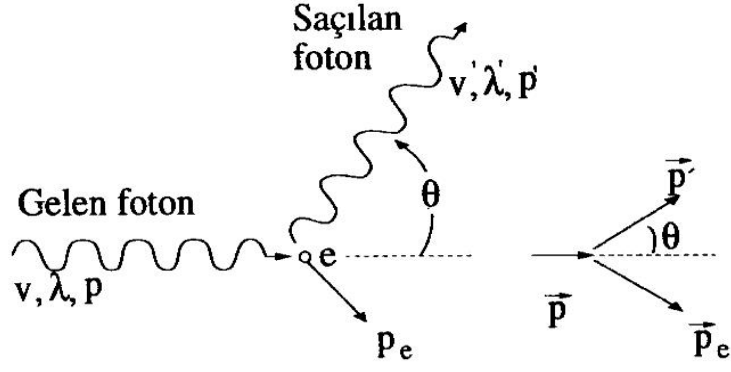
X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayı çalışmamızda söz konusu değildir. Bu çalışmada kullanılan radyoizotop kaynağın enerjisi 59.54 keV olduğundan çift oluşumu olma ihtimali yoktur.



Şekil 1.6. Çift Oluşumu

### 1.5.3. Compton Saçılması

Gelen X-ışınlarının bir kısmı üretilen karakteristik radyasyon yerine numune tarafından yansıtılır. Bir foton bir elektrona çarptığında saçılma olayı olur ve elektron uzağa fırlatılır. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi foton, enerjisinin bir kısmını elektrona aktararak kaybeder. Bir bilardo topunun diğeriyle çarpışmasına benzetilebilir. Çarpışmadan sonra ilk top enerjisinin bir kısmını diğer topa çarptığı için kaybeder. Kaybolan enerji, topa hangi açıyla çarpıldığına bağlıdır. Bu tür saçılmaya Compton veya inkohherent saçılma denir.



Şekil 1.7. Compton saçılması

Bu olayda  $\lambda$  gelen fotonun,  $\lambda'$  ise saçılan fotonun dalga boyu olmak üzere gelen fotonun dalga boyu,

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\theta) \quad (1.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $m_0$  elektronun durgun kütlesi,  $\theta$  fotonun saçılma açısı,  $c$  ışık hızı,  $h$  ise Planck sabitidir. Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarına ait elektronlarda baskın olmasına rağmen, Compton olayı dış tabaka elektronlarında daha baskındır.

## 1.6. X-Işını Floresans Terimleri

### 1.6.1. Tesir Kesiti

Herhangi bir olayın meydana gelme ihtimaliyetine tesir kesiti denir.  $I$  şiddetinde bir ışın demeti,  $t$  kalınlığında bir  $A$  yüzeyine geldiğinde maddenin birim hacmindeki atom sayısı  $n$  ve atomik tesir kesiti  $\sigma$  ise, ışına maruz kalan madde alanı  $A.n.\sigma.t$  olur. Bu ifadede  $n.\sigma.t$  çarpımı etkin alan kesri adını alır ve levhadan geçen demetin şiddetindeki değişimin kesrini temsil eder. Madde üzerine gelen ışın demetindeki  $N$  parçacıktan  $N_0$  tanesi etkileşime giriyorsa, tesir kesitinin klasik ifadesi;

$$N = N_0 e^{-\sigma n d t} \quad (1.7)$$

olarak yazılabilir. Buna göre ilgilenilen olayın gerçekleşme ihtimaliyeti yani tesir kesiti;

$$\sigma = \frac{dN}{N_0 nt} \quad (1.8)$$

dir ve birimi 'barn'(1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) olarak ifade edilir (74).

### 1.6.2. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Atomun tabaka veya alt tabakalarında herhangi bir yolla meydana gelmiş bir boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline, ilgili tabakanın veya alt tabakanın floresans verimi denir. K tabakasına ait floresans verimi,

$$w_k = \frac{I_k}{n_k} \quad (1.9)$$

şeklinde yazılır. Burada  $w_k$ , K tabakasına ait floresans verimi,  $I_k$ , yayımlanan toplam K X-ışınları sayısı,  $n_k$ , K tabakasında meydana getirilen boşlukların sayısıdır. Bir atomda kabuklar arası geçiş  $\Delta n \neq 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$  ve  $\Delta j = \pm 1, 0$  şartlarına bağlıdır. Bunlar dışındaki geçişlere yasak geçişler denir. Alt tabakalar arasında  $\Delta n = 0$  şartını sağlayarak yapılan geçişlere Coster-Kronig geçişleri denir.

Coster-Kronig geçiş ihtimali, herhangi bir x tabakasının  $x_i$  alt tabakasında meydana gelen bir boşluğun daha yüksek  $x_j$  alt tabakasına kaymasına denir ve  $f_{ij}^x$  ile gösterilir. Coster-Kronig geçişleri ışımali ve ışımaz olmak üzere iki kısımdan oluşur. Işımali kısım  $f_{ij}^x(R)$  ve ışımaz kısım  $f_{ij}^x(A)$  ile gösterilir ve  $f_{ij}^x(R) \ll f_{ij}^x(A)$  dir. X kabuğunun i ve j alt tabakaları arasında meydana gelen X-tabakasının i ve j alt tabakaları arasında Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij}^x = f_{ij}^x(R) + f_{ij}^x(A) \quad (1.10)$$

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

$$f_{ij}^x = \frac{\Gamma_A(L_i L_j)}{\Gamma(L_i)} ; X= M, N, O \text{ ve } j>i \quad (1.11)$$

olur. Burada  $\Gamma_A$ , Auger kısmı genişliği (Auger geçiş hızları toplamı)' dir.

Coster-Kronig geçişlerin dikkate alınmadığı durumlarda X (X= K, L, M, N,.....) ile gösterilen bir tabakanın i. alt tabakasının floresans verimi,

$$w_x^i = \frac{I_i^x}{n_i^x} \quad (1.12)$$

şeklinde ifade edilir (76).

### 1.6.3. Şiddet

Şiddet, en genel haliyle birim zamanda birim alana taşınan enerji olarak tanımlanabilir.

Buna göre

$$X - \text{ışını şuasının şiddeti} = \left| \frac{\text{enerji}}{\text{alan} \times \text{zaman}} \right| = \left| \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right| \quad (1.13)$$

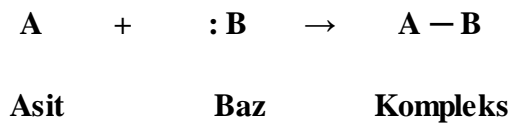
$$I \equiv \left| \frac{\text{counts (sayımlar)}}{\text{alan} \times \text{zaman}} \right| \quad (1.14)$$

olarak verilir.

### 1.7. Ligand

Ligand, üzerinde ortaklaşmamış elektron çifti bulduran anyon veya moleküldür. Ligandlar bir metal atomlarına bağlanma türlerine ve sayılarına göre isim alırlar. Örneğin, tek dişli, iki dişli, üç dişli vb. ligandlar metal atomlarına göreceli olarak bir, iki, üç vb. atomlarından bağlanarak kompleksler yaparlar. İki veya daha fazla dişli ligandların tek bir metal atomuna aynı veya farklı tür atomlarını kullanarak bağlanmaları ise şelatlanma olarak tanımlanır. Bu tür ligandlara örnek olarak karboksilik asitler, amino asitler, etilen daimin, etilen daimin tetraasetik asit (EDTA) vb. ligandlar örnek gösterilebilir. Anlaşıldığı gibi şelatlanma, kompleks oluşturmanın özel bir halidir.

Bir merkez atomunun, ligandlarla koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği adı verilir. Oluşan koordinasyon bileşiği nötral veya iyonik olabilir. Ligandların koordine oldukları merkez atom genellikle pozitif yüklü bir geçiş elementidir. Koordinasyon bileşiği oluşum tepkimesinde merkez atom elektron çifti alıcı, ligand elektron çifti verici olarak davranır. Sonuç olarak bu tepkimeler bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak düşünülebilir (77).



## 1.8. Karboksilik Asit ve Nötralizasyon

Karboksilik asitler, yapısında karboksil grubu bulunan organik bileşiklerdir. Genellikle  $-\text{COOH}$  ve  $-\text{CO}_2\text{H}$  genel formülleri ile gösterilirler. Polar moleküllerdir ve birbirleriyle iki hidrojen bağı yaparlar. Bu nedenle kaynama noktaları aynı karbon sayısına sahip eter ve alkollerden daha yüksektir.

Karboksilik asitler proton verebilirler ve zayıf asidik özellik gösterirler. Karboksilik asit grubu bulunduran moleküller, metal atomlarına aynı veya farklı tür atomlarını kullanarak bağlanıp şelat oluşturabildikleri için, koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıkça ligand olarak kullanılırlar.

Nötralizasyon ise asidik veya bazik karakterdeki maddelerin uygun pH değerinin ayarlanması amacıyla yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Nötralizasyon işlemlerinde sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum sülfid, sodyum nitrit, sodyum oksalat gibi birçok madde kullanılabilir. Biz ise yapmış olduğumuz uygulamada nötralizasyon işlemi için sodyum hidroksit kullanmış bulunmaktayız.

$\text{NaOH}$  kuvvetli bir baz olup, suda çözünen karboksilik asitlerin asitlik derecelerini düşürmeye yarar. Malonik ve Fenilmalonik asit ligandları üzerinde nötralizasyon işlemleri gerçekleştiği için ortaya çıkan koordinasyon bileşimimiz de nötraldir.

## 1.9. Koordinasyon Bileşikleri Üzerine Kimyasal Etki

Bir moleküldeki floresans parametreleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır. Valans elektronlarının iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun valans elektronunun birinin 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. Bu değişim seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır (75).

## **1.10. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri**

Kimyasal bağlar, iki veya daha çok atom çekirdeğinin, elektronlarına yaptıkları çekim etkilerinin sonucu olarak meydana gelir.

### **1.10.1. İyonik Bağ**

Artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekme kuvvetine iyon bağı denir. Elektrik yüklü taneciklerin çevresindeki alan her yönde aynı etkiyi gösterdiğinden, iyon bağları yöne bağlı değildir. İyon bağlarının oluşması için atomlardan birinin kolaylıkla elektron vermesi, diğerinin de bu elektronu kuvvetle çekmesi gerekir.

### **1.10.2. Kovalent Bağ**

Moleküllerde atomları bir arada tutan, atomlar arasındaki kovalent bağıdır. Kovalent bağ, atomların değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşur. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomların hiçbirine tamamen ait değildir. Atomlar bağ elektronlarını ortaklaşa kullanarak, kararlı bir asal gazın elektron dizilişini kazanabilmek için gerekli elektron eksikliklerini giderirler. Elektronlar atomun orbitallerinde bulunduğu göre, bir kovalent bağda elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılabilmesi için, elektronları içeren atom orbitallerinin örtüşmesi gerekir. Bu ise atomların birbirine yeterince yaklaşması ile sağlanır (78).

### **1.10.3. Metalik Bağ**

Metalik bağ, metalik madde içinde atomları bir arada tutan bağıdır. Metal atomlarının valans elektronlarının bulunduğu en dış kabuk, komşu atomların valans elektronlarının bulunduğu kabukla örtüşür. Metal atomlarının dış elektronlarının çekirdeğe oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olmaları iyonizasyon potansiyellerinin ve elektronegatifliklerinin düşük olmasını sağlar. Bu da sonuç olarak küçük bir potansiyel etkisiyle metal atomlarının valans elektronlarını bir atomdan diğerine hareket etmesini sağlar, kovalent bağlı maddelerde olduğu gibi belli bir atoma bağlı değildir. Metallerdeki iletkenliğin sebebi bu şekilde açıklanabilir (79).

## **1.11. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar**

### **1.11.1. Bağ Teorileri**

#### **1.11.1.1. Kristal Alan Teorisi (KAT)**

Kristal alan teorisinde her ligand bir negatif noktasal yükü temsil edilir. Bu negatif yükler, merkez metal atomuna yönelen liganda ait ortaklanmamış elektron çiftini gösterir.

Kompleksin elektronik yapısı, bu noktasal yüklerle merkez metal iyonunun elektronları arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanır.

#### **1.11.1.2. Ligand Alan Teorisi (LAT)**

Kristal alan teorisinin komplekslerin bazı özelliklerini tam olarak açıklayamaması ligand alan teorisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Ligand alan teorisi, kristal alan teorisinin geliştirilmiş şeklidir. Kristal alan teorisinde, sadece ligandlar tarafından meydana getirilen alan dikkate alınırken, ligand atomlarının etkileri ihmal edilir. Ligand alan teorisinde, merkez atomu ile ligand atomu arasında  $\pi$  bağı söz konusudur. Bu bağ, merkez atomunun bir d orbitali ile ligand atomunun belirli bir orbitali arasında meydana gelir ve bağın elektronları merkez atomu tarafından sağlanır. Ligand atomlarında bulunan her orbital, geometrisinden dolayı böyle bir bağ veremez. Bu bağın oluşabilmesi için ligand orbitallerinin simetrisi merkez atomunun orbitallerinin simetrisine uygun olmalıdır (76).

#### **1.11.1.3. Moleküler Orbital Teori (MOT)**

Moleküler orbital metodu, orbitallerin bir bütün olarak molekülle birlikte olduğu ve daha sonra elektronların bu orbitallere Aufbau kuralına ve atom numaralarına göre sıraya dizilmiş elementlerde orbitallerin elektronlarla doluşu aynı seviyedeki orbitallerden birisi iki elektron almadan ötekilerin birer elektronla dolmuş olması gereken bir yaklaşımdır. Moleküler orbitaller  $\sigma$  ve  $\pi$  vs. ile gösterilir. Moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonudur.



## 1.11.2. Bağ Karakteristikleri

### 1.11.2.1. Bağ Enerjisi

Kimyasal tepkimelerde, tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Bir kimyasal tepkimede, kimyasal bağın koparılması için gereken bu enerjiye bağ enerjisi denir.

Kimyasal bağlar molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere bağlıyken, bağın enerjisi de molekülü oluşturan bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısıyla orantılı olarak bağın kuvveti dolayısıyla bağın enerjisi de artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar  $\sigma$  bağlarıdır, çift bağlar bir  $\sigma$  ve bir  $\pi$  bağından oluşurken üçlü bağlar ise bir  $\sigma$  ve iki  $\pi$  bağından oluşur. Fakat bağın uzunluğu ile bağın enerjisi arasında ters orantı vardır, kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar ise uzundur.

### 1.11.2.2. Bağ Uzunlukları

Molekülü oluşturan atomların sürekli olarak titreşim hareketi nedeniyle atomlar arasındaki uzaklık da sürekli olarak değişir. Bir molekülde ancak ortalama bağ uzunluğundan söz edilebilir. Değerlik elektronlarının birbirini itmesi yüzünden iki atomun birbirine daha az yaklaşması atom numarası büyüdükçe bağ uzunluğunun da artmasını sağlar. Çünkü atom numarası büyük olan atomlardaki değerlik elektronları çekirdekten daha uzak olan alt tabakalarda bulunmaktadır (82).

### 1.11.2.3. Bağ Açıları

Bir molekülde merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir.

### 1.11.2.4. Elektronegatiflik

Elektronegatiflik, bir molekül ya da bir atom gurubu içindeki tek bir atomun, elektronlarla yaptığı çekimin ölçüsüdür. Elektronegatiflik atomların bileşiklerinde

birbirlerine ne şekilde bağlanmış olduklarını, kimyasal bağların cinsini ve bileşiklerin diğer bazı karakteristik yanlarını anlamamıza yardım eder. Periyodik sistemde aynı grupta aşağı doğru inildikçe elektronegatifliğin azalmasının, aynı grupta aşağı doğru atom numarası artarken atom yarıçapının da artması sebebiyle açıklanabilir. Bir atomun çekirdeği ile başka bir atomun bir elektronu arasındaki çekim kuvveti, ikisi arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır, o halde hacmi büyük olan bir atomun, elektron çekim gücünün, küçük hacme sahip olan atomdan çok daha az olması gerekir.

#### **1.11.2.5. Elektron İlgisi**

Elektron ilgisi, bir atomun negatif iyon haline gelme yatkınlığına denir. Bir atomun bir başka atomdan daha kolay elektron alarak negatif iyon haline geliyorsa, bu atomun elektron ilgisi, öteki atomun elektron ilgisinden fazladır. İyonlaşma enerjileri ile elektron ilgisi paralellik gösterir, yani iyonlaşma enerjileri yüksek olan elementlerin elektron ilgileri fazladır. Elektron ilgisi fazla olan elementler, elektron alıp, negatif iyon teşkil ederek, elektron dağılımlarını soygazların elektron dağılımlarına benzetirler (83).

#### **1.11.2.6. İyonlaşma Enerjisi**

Bir atomun pozitif iyon haline gelme yatkınlığı iyonlaşma enerjisi ile bağıntılıdır. Bir atomun en dış enerji seviyesinden, bir elektron koparabilmek için verilmesi gereken enerji miktarına iyonlaşma enerjisi denir.

#### **1.11.2.7. Koordinasyon Sayısı**

Koordinasyon sayısı, bir atomu en yakından saran taneciklerin sayısına denir. Bu tanecikler atoma metalik bağlar, kimyasal bağlar, iyon bağları, Van Der Waals bağları veya bunların bir karması ile tutunmuşlardır. Bir atomun koordinasyon sayısı bileşik çeşidine göre değişebilir (84).

#### **1.11.2.8. Oksidasyon Sayısı**

Oksidasyon sayısı, bir bileşikteki atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve işaretidir. Elektronegatifliği büyük olan element negatif yüklü küçük olan element ise pozitif yüklü olarak kabul edilir. Oksidasyon sayısı bu esasa göre hesaplanır. Oksidasyon sayısı kimyasal bileşikler adlandırmada da önemli rol oynamaktadır.

#### **1.11.2.9. Hibritleşme**

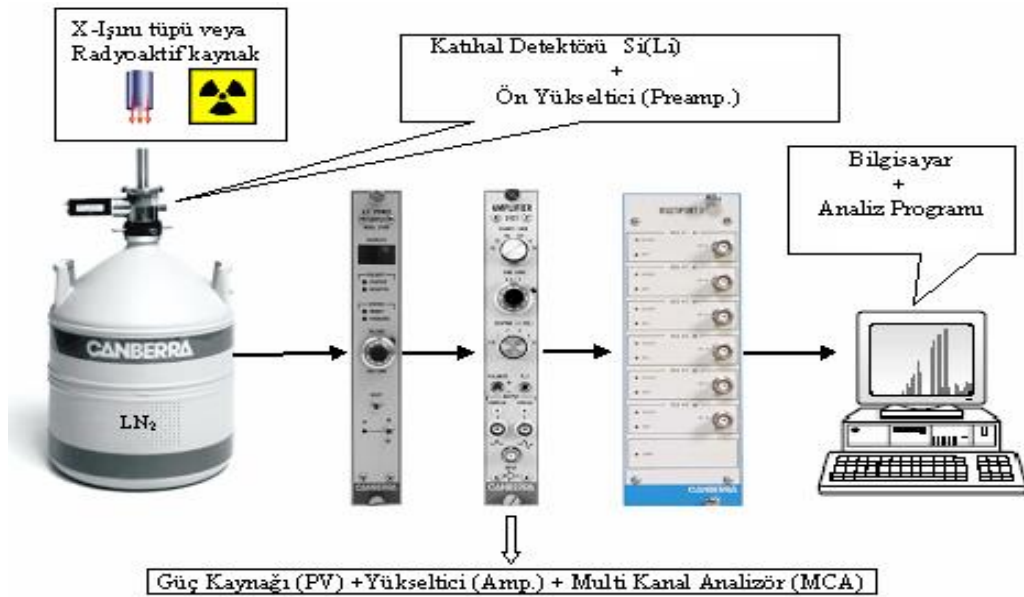
Hibritleşme, atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla geliştirilmiştir. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok sayıda atom orbitalinin birbiriyle karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına hibritleşme ve hibritleşme ile oluşturulan melez orbitallere de hibrit orbitalleri denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller (2s ve 2p gibi) hibritleşir. Ama bazı hallerde örneğin d orbitalleri gibi baş kuantum sayısı farklı olan orbitaller de hibritleşmeye katılır (82).

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (EDXRF)

X-ışınları floresans spektrometresi, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır. ED-XRF (Enerji Ayrımlı XRF) sistemi; analiz edilen örnekten elde edilen X ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlar. Hızlı ve duyarlı olması, az örnek gerektirmesi, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemlidir. Bu sistem, katı (mineral, metal, polimer), sıvı (su, yağ, petrol ürünleri), ince film ve preslenmiş toz gibi her formdaki numunede standart numune setine ihtiyaç duymadan ağır metal konsantrasyonlarını (Na-U element aralığında) % ve ppm cinsinden yarı kantitatif olarak analiz etmemizi sağlar. Bu yöntem kesin niceliksel sonuç vermemekle birlikte örneğin yapısını anlamak ve ileri aşama analizler için yol göstericiliği açısından çok faydalıdır.

Tipik bir EDXRF sistemi Şekil 2.1’de gösterilmiştir. EDXRF çalışmalarının gerçekleştirildiği laboratuvarlarda da katıhal dedektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe dedektörleri tercih edilmektedir.



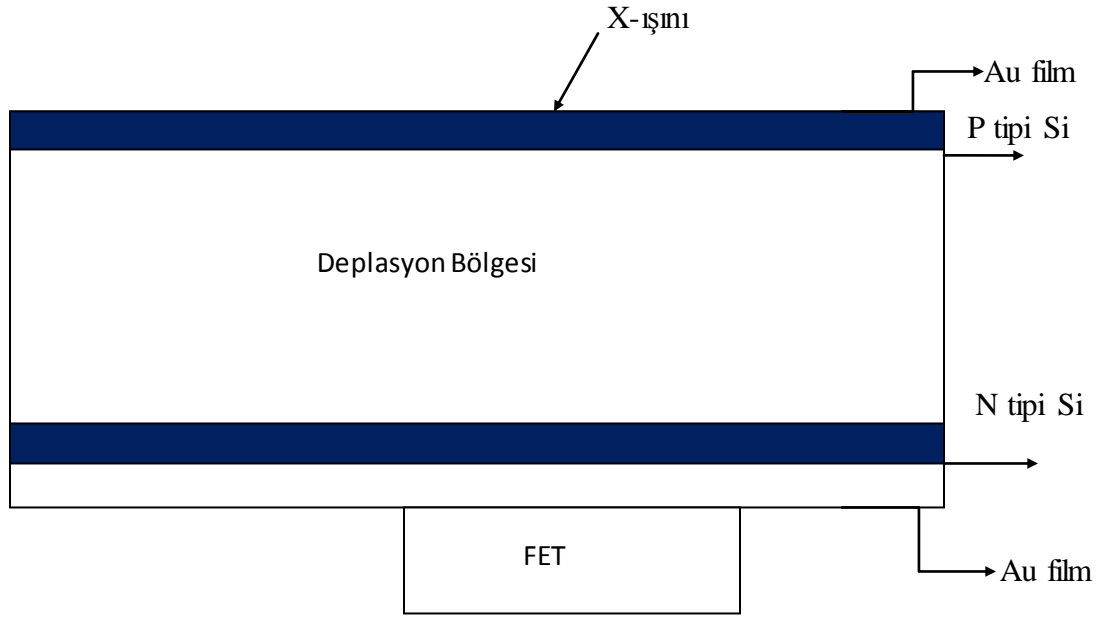
Şekil 2.1 EDXRF sisteminin bölümleri (85)

## 2.2. Si(Li) Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi

Karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin birbirine yakın ve genel olarak düşük enerji bölgesinde olmalarından dolayı bu enerji bölgesinde dedektör verimliliği ve ayırma gücü en iyi olan yarı iletken dedektör kullanılmalıdır. Diğer kullanım sahası ise harici elektronların ya da beta parçacıklarının dedeksiyonudur. Düşük atom numarası nedeniyle detektörden geri saçılacak elektron sayısı çok az olduğundan yüksek bir sayım etkinliği sağlanır.

Yarıiletken dedektörlerde hacim artırma işlemi kristale lityum verilerek gerçekleştirilebilir. Bu tip detektörlere lityum birikimli silikon dedektörler denir.

Silikon birikimli dedektörün yapımında iki aşama vardır. P-n eklemi oluşturularak lityumun silikona yüklenmesi sağlanır. Yüksek saflıktaki silisyum ve germanyum p tipi olma eğilimindedirler, p-n eklemelerinin oluşumu için verici atomların silikona eklenmesi gerekmektedir. Bu amaçla lityum difüzyonu p-tipi kristalin bir ucundan başlatılır ve kristalin bu noktası n-tipine dönüştürülür. Ortaya çıkan p-n eklemine ters besleme yapılır ve bu arada kristalin sıcaklığı yükseltilir, böylelikle lityum iyonlarının mobilitesi artırılır. Lityum iyonları elektrik alanın etkisiyle p-tipi bölgesi içinde sürüklenirler ve konsantrasyonları artırılarak alıcı atomların sayısına ulaşırlar. Bu işlemin hızı uygulanan voltaj ve sıcaklığa bağlıdır. Genelde 40 °C sıcaklıkta uygun sonuç için beklenmesi gerekmektedir. Sürüklenme işlemindeki önemli bir özellik tam bir yük konsantrasyonu gerçekleşerek her noktadaki uzay yükünün sıfır olmasıdır. Bu bölgeye intrinsic bölge adı verilir.



**Şekil 2.2.** Katıhal sayacı

Lityum yüklenme işlemi bittikten sonra yüklemen yapıldığı yüzey n tipi ve kristalin diğer ucundan p tipi elektriksel kontaklar alınır. Bu bölgede net bir elektrik yükü olmadığından potansiyel lineer olarak değişir. Elektrik alan ise  $i$  bölgesinde homojendir ve bu bölgenin direnci p ve n bölgelerinden çok yüksek olduğundan uygulanan voltaj  $i$  bölgesi boyunca ortaya çıkar. Sınırlarda elektrik alan hemen sıfıra düşer,  $i$  bölgesinin boyutu dedektörün aktif hacmini belirler. Genelde 5-10 mm kalınlıklar ve 500-40000 V besleme voltajı kullanılır (69).

### 2.3. Sayma Sistemi

Sayma sistemi dedektör, ön yükseltici ve yükseltici, analog sayısal dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı (HV), çok kanallı analizör (MCA) ve bilgisayar sisteminden oluşur. Pıklar, verilerin detektörden alınıp bilgisayarda kurulu olan Maestro programı yardımıyla bilgisayar ekranında görünür hale gelirler.

### **2.3.1. Yüksek Voltaj Kaynağı**

Dedektördeki yükleri toplamak için dedektör üzerine yüksek gerilim uygulanmalıdır. Bu gerilim ise yüksek voltaj kaynağı tarafından sağlanır. En uygun voltaj üretici firmanın belirttiği katalog değerine uygun olarak seçilir.

### **2.3.2. Ön Yükseltici**

Sinyale şekil vererek dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı ve eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuş ise fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır.

### **2.3.3. Ana Yükseltici**

Ana yükseltici elektronik sinyalleri artırmak için kullanılan elektronik cihazdır. Ana yükselticiler bu işlemi bir güç sağlayıcısından aldığı sinyalleri düzenleyerek gerçekleştirirler. Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etmek ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltir, pulsları, puls yükseklik genliği ve X-ışını fotonu enerjisi arasındaki orantılı ilişkiyi aynen koruyarak işleme uygun bir hale getirir.

### **2.3.4. Analog Sayısal Dönüştürücü (ADC)**

ADC'nin amacı yükselticiden gelen analog pulsunu, onun genliğiyle, dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyültüldükten sonra ADC'ye (analog digital converter) gönderilir.

ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre gönderilirler ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik X-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizildiği desenler; yani spektrumlar oluşur.

### 2.3.5. Çok Kanallı Analizör(MCA)

Çok kanallı analizörde her kanal, depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibrasyon işlemiyle belirlenmiş olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayarak, sayısal hale getirilmiş pulsları uygun gelen kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder.

### 2.4. Dedektör Verimliliği

Bir dedektörün verimi, aynı zaman zarfında dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranına ya da dedektörde sayılabilir puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanabilir. Dedektör verimliliğinin belirlenebilmesi için bozduklarında foton yayımlama ihtimali değerleri bilinen, kalibre edilmiş kaynaklara gereksinim duyulur.

Si(Li) sayacının verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

- a) Bağlı verimlilik: Herhangi bir enerjide dedektör verimliliğinin, diğer enerjilerdeki dedektör verimliliğine oranıdır.
- b) İntresik Verimlilik: Dedektörün iç bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- c) Mutlak Verimlilik: Dedektörde sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynakla dedektör arasındaki uzaklığa bağlıdır.
- d) Fotopik verimliliği: Dedektörde ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimalidir.
- e) Radyal Verimlilik: Herhangi bir enerjide dedektör verimliliğinin dedektör yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

Enerjisi E olan uyarıcı bir foton için yarıiletken dedektörlerin sayma verimliliği teorik olarak;

$$\varepsilon_E = \varepsilon_R G(E) \quad (2.1)$$



bağıntısı ile verilmiştir. Burada  $G(E)$  geometri faktörü,  $\varepsilon_E$  bağıl sayma verimi,  $\varepsilon_E$  ise rölatif sayma verimidir (68).

## 2.5. Dedektör Verimliliğinin( $I_0G\varepsilon$ ) Belirlenmesi

Bir sayacın belli bir enerjideki verimi, sayaçtan sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda sayaca gelen fotonların sayısını belirlemekle elde edilir. Elde edilen bu verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini kapsamaktadır. Hedef numunelerin karakteristik X-ışınları farklı olduğundan dedektörün her enerjide verimliliğinin belirlenmesi gerekir. Deneyimizde dedektör verimliliği belirlemede elementlerden yayınlanan karakteristik  $K_{\alpha,\beta}$  X-ışınları kullanılmıştır. Elementler  $K_{\alpha,\beta}$  X-ışınları enerjileri çalışılacak enerji bölgesini içine alacak şekilde seçilir. Elementler radyoizotop kaynakla uyarılır ve detektörde sayılır. Oluşan karakteristik pikleri  $K_{\alpha,\beta}$ 'nin net alanları alınır ve

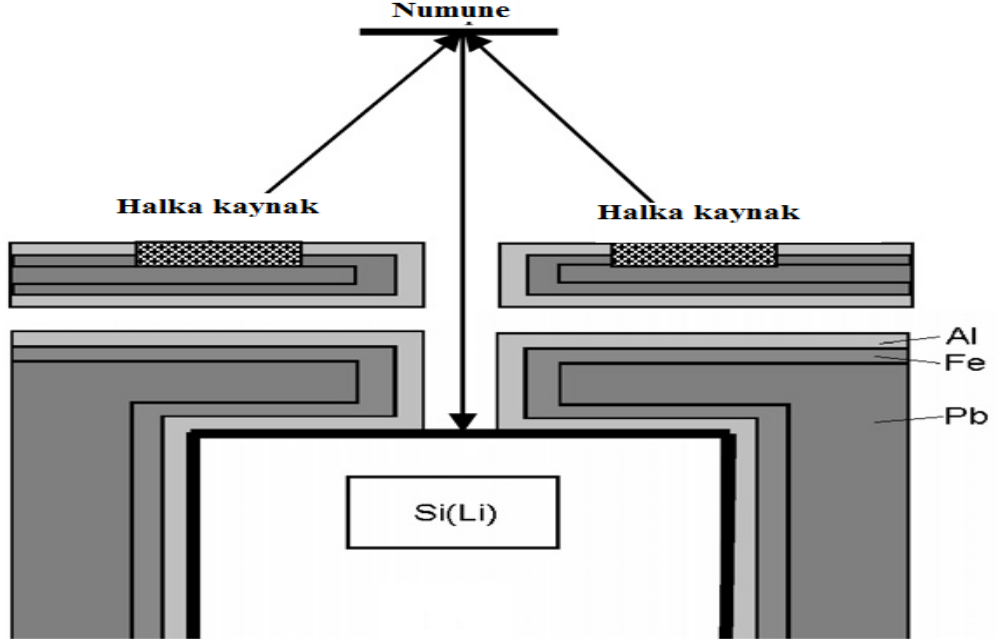
$$I_0G\varepsilon = \frac{N_i}{\sigma_{Ki}\beta_i t} \quad (2.2)$$

eşitliği yardımıyla dedektör verimliliği hesaplanır. Burada  $I_0$  kaynağın şiddeti,  $G$  geometrik faktör,  $N_i$  ( $i = \alpha, \beta$ ) birim zamandaki sayım sayısı  $\sigma_{Ki}$  net alan standart elementin uyarma enerjisindeki  $K_\alpha$  veya  $K_\beta$  tesir kesiti,  $\beta_i$  uyarıcı fotonun ve numunenin  $K_\alpha$  ve  $K_\beta$  enerjisine göre öz soğurma düzeltme faktörü,  $t$  ise numunenin kütle kalınlığıdır.  $I_0G$  birim zamanda numune üzerine düşen uyarıcı fotonların sayısını verir.

## 2.6. Ölçme Sistemi ve Deneysel Geometrisi

Aktif çapı 4 mm, aktif alanı 20 mm<sup>2</sup> bir Si(Li) dedektör kullanılmıştır. Gürültüyü minimize etmek için deney süresince sayaç kristali ve FET 30 litrelik bir sıvı azot kabında, sıvı azot sıcaklığında tutulmuştur. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 0,008 mm kalınlığında bir berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. Ölçümler sırasında dedektör penceresinin zarar görmesini önlemek ve temel sayım etkilerini azaltmak için en içte 1 mm kalınlığında alüminyum, demir ve kurşundan oluşan bir kolimatör kullanılmıştır. Numuneleri uyararak için Am-241 radyoizotop nokta kaynaktan yayınlanan 59.54 keV'lik X-

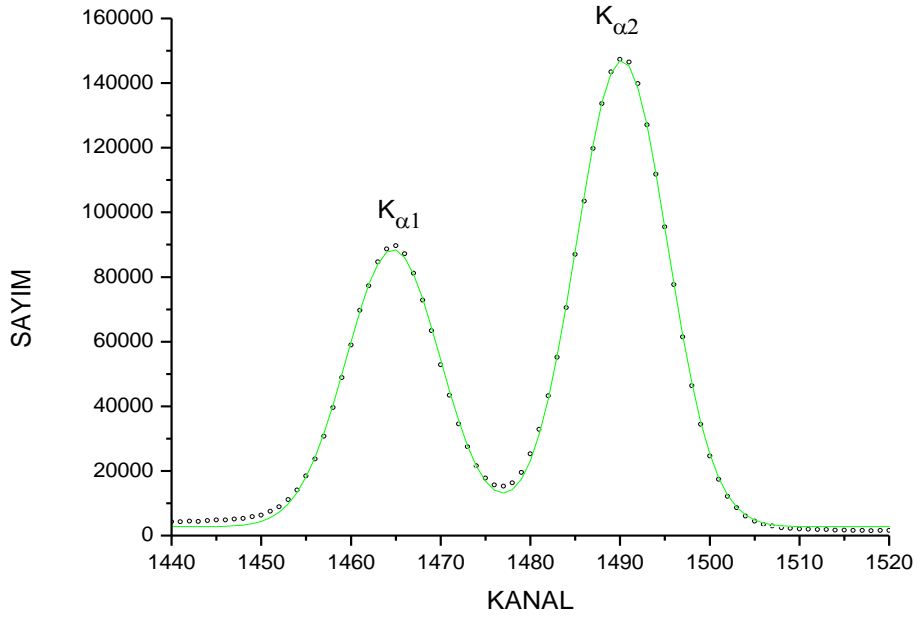
ışınları kullanılmıştır. Ölçümler için hazırlanan deney geometrileri Şekil 2.3'te verilmiştir.



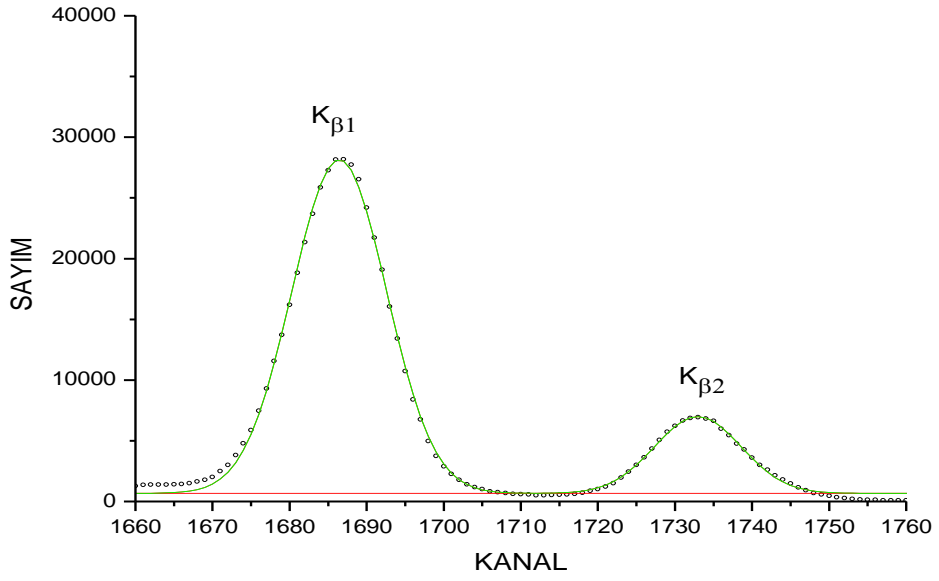
Şekil 2.3. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi

MCA için Maestro programında 2048 kanal seçilerek Am-241 kaynağı ve bazı elementlerin enerjileri bilinen K X-ışını pikleri kullanılarak kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Microcal Origin 8.0 programı kullanılarak piklerin enerjileri ve net alanları belirlenmiştir.

Bu şekilde elde edilen  $DyCl(C_3H_4O_4).6H_2O$  kompleksi için tipik  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  X-ışını spektrumları Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'de verilmiştir.



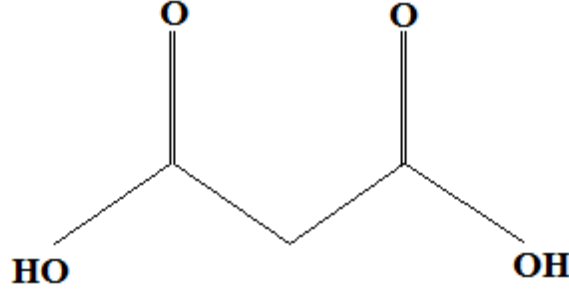
**Şekil 2.4.** Malonik asit ile  $DyCl_3$  kompleksinin  $[DyCl(C_3H_4O_4).6H_2O]$   
 $K_{\alpha}$  X-ışını spektrumu



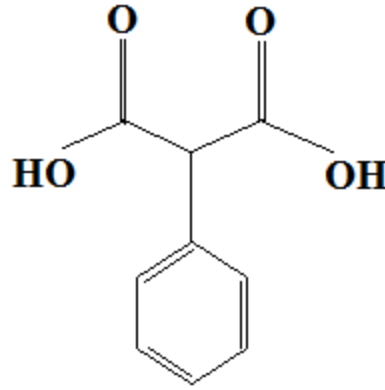
**Şekil 2.5.** Malonik asit ile  $DyCl_3$  kompleksinin  $[DyCl(C_3H_4O_4).6H_2O]$   
 $K_{\beta}$  X-ışını spektrumu

## 2.7. Numunelerin Hazırlanması

Başlangıç maddesi olarak tezimizde kullanılan Malonik asit( $C_3H_4O_4$ ) ve Fenilmalonik asit( $C_9H_8O_4$ ) ligandları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.6. Malonik Asit( $C_3H_4O_4$ )



Şekil 2.7. Fenilmalonik Asit( $C_9H_8O_4$ )

Fenilmalonik asit( $C_9H_8O_4$ ) ve Malonik asitlerde( $C_3H_4O_4$ ) nötralizasyon işlemi gerçekleştirmek için çözelti içine mol miktarı hesaplanmış olan NaOH eklenmiştir. Bu etkileşimden sonra proton/protonları uzaklaştırılmış Fenilmalonik asit( $C_9H_8O_4$ )’in karboksilat oksijenleri üzerinden  $ErCl_3$  ve  $Cl_3Dy$  metal atomlarına; Malonik asit( $C_3H_4O_4$ )’in karboksilat oksijenleri üzerinden de  $Cl_3Dy$ ,  $BaCl_3$ ,  $DyCl_3$  metal atomlarına koordine olması sağlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan numuneler Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Tezde kullanılan numuneler ve özellikleri

Kimyasal Formül	Şekli
ErCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	Toz
DyCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	Toz
BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Toz
Cl <sub>3</sub> Dy. 6H <sub>2</sub> O	Toz
ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Toz
Cl <sub>3</sub> .Gd.6H <sub>2</sub> O	Toz
GdCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ). 6H <sub>2</sub> O	Toz
DyCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ). 6H <sub>2</sub> O	Toz
Ba(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ). 6H <sub>2</sub> O	Toz

Koordine işlemi gerçekleştirildikten asit-metal kompleksi klasik buharlaşma metodu ile toz halinde analiz edilmeye uygun hale getirilmişlerdir. Toz halinde olan bu karışımlar 0,65 cm yarıçaplı tabletler haline getirilebilmek için 20 ton basınç altında preslenmiştir. Tabletlerin kütleleri 10<sup>-5</sup> gram hassasiyete sahip bir terazide tartılmıştır.

## 2.8. Soğurma Düzeltmesi Faktörü

Yayımlanan karakteristik X-ışınları numune içinden geçerken numunenin atomları tarafından soğurulduğundan, ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanan X-ışını şiddetinden farklı olacaktır. Yayımlanan X-ışını şiddeti N<sub>yay.</sub> ve ölçülen X-ışını şiddeti N<sub>ölç.</sub> olmak üzere,

$$N_{ölç.} = N_{yay.} \cdot \beta \quad (2.3)$$

olmaktadır. Buradaki  $\beta$ , enerjiye, numune atomlarına, X-ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açlarına ve numune kalınlığına bağlı olmak üzere soğurma faktörüdür.

$\beta$  faktörü;

$$\beta_i = \frac{1 - \exp \left[ - \left( \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(e)}}{\cos \theta_2} \right) t \right]}{\left( \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(e)}}{\cos \theta_2} \right) t} \quad (i = K, L) \quad (2.4)$$

olarak verilmektedir. Burada sırasıyla  $(\mu/\rho)_{(i)}$  ve  $(\mu/\rho)_{(e)}$  kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle azaltma katsayılarıdır.  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılarıdır. Yaptığımız çalışmada kullandığımız deney geometrisinde  $\theta_1$  geliş açıları sürekli sabit tutularak  $45^\circ$ , numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı  $\theta_2 = 0^\circ$  olarak alınmıştır.  $t(\text{gr}/\text{cm}^2)$  ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur. Kütle soğurma katsayısı

$$\mu/\rho = \sum w_i \cdot (\mu/\rho)_{(i)} \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu ifadede  $w_i$ , i. elementin konsantrasyonu,  $(\mu/\rho)_{(i)}$  ise i. elementin E enerjisindeki kütle soğurma katsayısıdır. Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle azaltma katsayılarının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından (86) geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılmıştır.

## 2.9. K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesitinin Belirlenmesi

Karakteristik X-ışını şiddeti, ilgili elementin tesir kesitine, uyarıcı radyasyonun şiddetine, elementin numune içindeki miktarına (konsantrasyon), geometrik faktörüne, numune içindeki soğurma faktörüne ve X-ışınlarının sayıldığı sayacın verimliliğine bağlıdır. Buna göre şiddet ifadesi,

$$N = I_0 \cdot G \cdot \varepsilon \cdot t_i \cdot \beta \cdot \sigma \quad (2.6)$$

ile verilir (90). Buradan yararlanarak K X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \quad i = \alpha, \beta \quad (2.7)$$

olarak verilir. Burada N birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışını şiddeti,  $I_0$  numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör,  $\varepsilon$  X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi,  $\beta$  soğurma düzeltme faktörü ve  $t_i$  hedef numunenin kalınlığıdır. Tesir kesiti;

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K w_{Ki} f_{Ki} \quad (2.8)$$

bağıntısından teorik olarak hesaplanmıştır. Burada  $\sigma_K$  K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (87) tablosundan alınmıştır.  $w_{Ki}$  K tabakası için floresans verim olup Krause'nin (88) tablosundan ve  $f_{Ki}$  ( $i = \alpha, \beta$ ) ise K tabakasından yayımlanan  $K_\alpha$  veya  $K_\beta$  X-ışını ihtimaliyeti olup Broll' un makalesinden alınmıştır (89).

$$f_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})]^{-1} \quad f_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})]^{-1} \quad (2.9)$$

## 2.10. K Kabuğu Floresans Veriminin Belirlenmesi

Herhangi bir tabakaya ait toplam iyonizasyon tesir kesiti  $\sigma_K^P(E)$  ve floresans verim  $\omega$  olmak üzere, karakteristik X-ışını tesir kesiti bu iki değerden çarpımından oluşmaktadır. Bu nedenle K kabuğuna ait floresans verim,

$$\omega_K = \frac{\sum \sigma_{Ki}}{\sigma_K^P(E)} \quad i = \alpha, \beta \quad (2.10)$$

bağıntısıyla elde edilir. Burada  $\sum \sigma_{Ki}$  elementin K kabuğuna ait toplam X-ışını tesir kesiti ve  $\sigma_K^P(E)$  ise bir elementin E uyarma enerjisindeki K kabuğu iyonizasyon tesir kesitidir (69).

## 2.11. K X-Işını Şiddet Oranının Belirlenmesi

Elementlerin X-ışını şiddet oranları

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta} I_0 G \varepsilon_{K\alpha} \beta_{K\alpha}}{N_{K\alpha} I_0 G \varepsilon_{K\beta} \beta_{K\beta}} \quad i = \alpha, \beta \quad (2.11)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Burada  $N_{K\alpha, \beta}$  karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen piklerin altında kalan sayım sayıları yani şiddetleridir.  $\beta_{K\alpha, \beta}$  karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem (2.4) bağıntısından hesaplanmıştır.  $\varepsilon_{Ki}$  ( $i = \alpha, \beta$ ) ise karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup  $I_0 G \varepsilon$ 'nin enerjisinin fonksiyonu olarak elde edilen fit denklemlerinde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. $I_0G\epsilon$ Dedektör Verimi Araştırma Bulguları

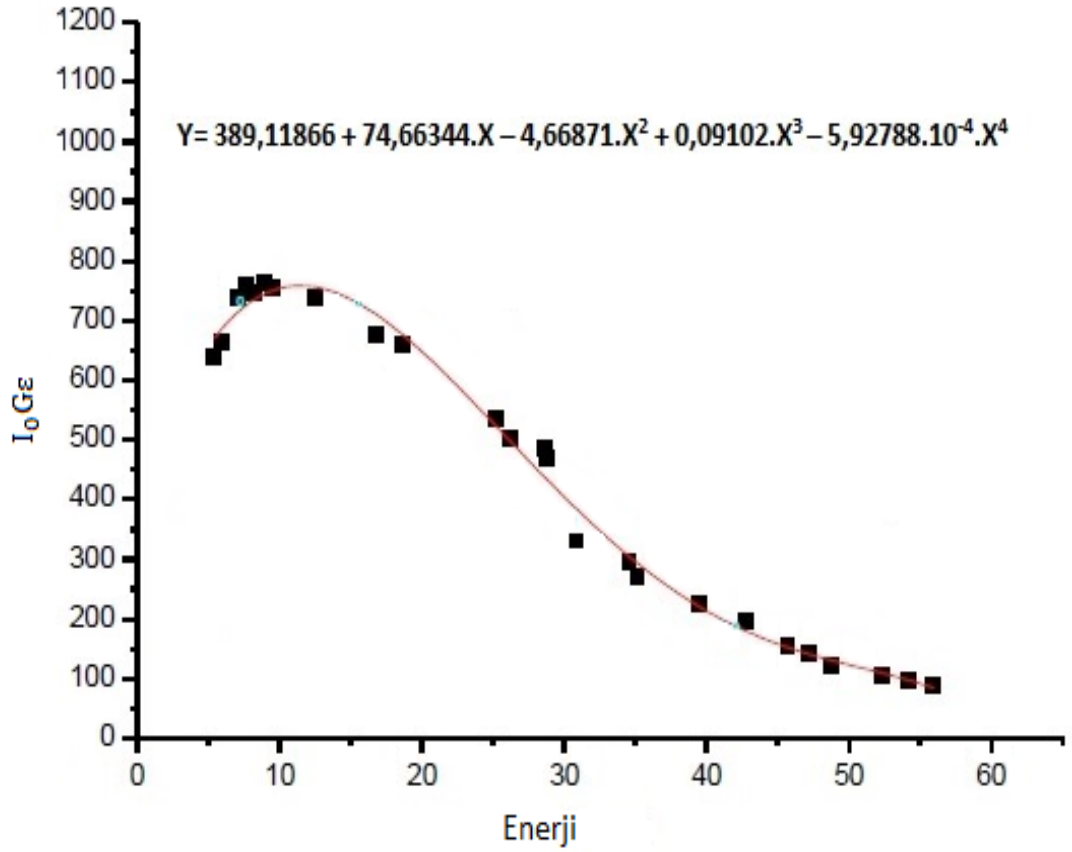
Dedektör verimini hesaplariken gerekli olan elementin K tabakası  $^{241}\text{Am}$  radyoizotop kaynağından yayınlanan 59,54 keV enerjisinde uyarılmıştır. K X ışını şiddet oranları hesaplanırken gerekli olan verim faktörü  $I_0G\epsilon$  elde etmek için ana ölçülerin alındığı deney geometrisindeki aynı deney koşulları muhafaza edilerek Ti, Ga, Zn, Co, Se, Mn, V, Ho, Ni, Sm, Cu, Gd, Er, Dy, Y, Nb, Sb elementleri ve  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  bileşiklerinin K X-ışınları sayılmıştır. Verim elementleri diye adlandırılan bu elementler seçilirken, bunların  $K_\alpha$  X-ışını enerji bölgesinin K X-ışını şiddet oranları hesaplanmak istenen elementlerin K X-ışınlarının düştüğü enerji bölgesini kapsamasına dikkat edilmiştir. Daha sonra  $K_\alpha$  X-ışını sayımları ve  $K_\alpha$  tesir kesitleri kullanılarak bu elementler için  $I_0G\epsilon$  faktörleri denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Bulunan  $I_0G\epsilon$  değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği Şekil 3.1'de çizilmiştir. Bununla birlikte bu grafiğin regrasyonu sonucu elde edilen fit denklemi (3.1) kullanılarak  $I_0G\epsilon$  enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekil üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\epsilon_{K_i} = B_0 + B_1E + B_2E^2 + B_3E^3 + B_4E^4 \quad (3.1)$$

Burada E istenilen elementin  $K_i$  X-ışını enerjisi ve  $B_0, B_1, B_2, B_3, B_4$  fit polinomundan elde edilen sabit değerlerdir.





Şekil 3.1. I<sub>0</sub>Ge değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği

### 3.2. K X-Işını Üretim Tesir Kesiti Araştırma Bulguları

Yaptığımız çalışmada Malonik Asit(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) türevlerinin başlangıç maddeleri BaCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Dy, Cl<sub>3</sub>Gd metal atomlarına ve Fenilmalonik Asit (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) türevlerinin başlangıç maddeleri ErCl<sub>3</sub> ve Cl<sub>3</sub>Dy metal atomlarına koordine olduktan sonra elde edilen yeni asit- metal komplekslerinin deneysel K X-ışını üretim tesir kesitleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Bununla birlikte yine numunelere ait hesaplanan teorik tesir kesitleri de aynı tablo içinde verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Numunelerin deneysel ve teorik üretim tesir kesitleri değerleri

Kimyasal Formül	$\sigma_{K\alpha}$		$\sigma_{K\beta}$		$\sigma_K$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Er	2266±79	2292	597±21	570	2863±100	2862
ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	2534±88	2292	655±23		3189±111	
ErCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	2565±90	2292	686±28		3252±118	
Dy	2013±99	2062	525±22	506	2538±122	2566
Cl <sub>3</sub> Dy. 6H <sub>2</sub> O	2080±99	2062	498±17		2578±118	
DyCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	2207±93	2062	518±34		2705±128	
DyCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	2438±103	2062	561±38		2999±142	
Ba	1213±34	1172	299±10	267	1512±44	1439
BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1258±28	1172	302±9		1561±37	
Ba(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	1511±36	1172	368±11		1879±47	
Gd	1902±70	1879	467±19	453	2369±89	2333
Cl <sub>3</sub> .Gd.6H <sub>2</sub> O	2269±63	1879	530±15		2799±76	
GdCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )6H <sub>2</sub> O	2199±61	1879	527±15		2726±79	

### 3.3. K X-ışını Floresans Verim Araştırma Bulguları

Çalışmamızda asit-metal komplekslerinin K X-ışını floresans verimleri tesir kesitleri yardımıyla yarı deneysel olarak hesaplanmış olup Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Numunelerin deneysel ve teorik floresans verim değerleri

Kimyasal Formül	$\omega_K$	
	Deneysel	Teorik
Er	$0,944 \pm 0,048$	0,947
ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	$1,051 \pm 0,052$	
ErCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	$1,072 \pm 0,055$	
Dy	$0,927 \pm 0,058$	0,941
Cl <sub>3</sub> Dy. 6H <sub>2</sub> O	$0,942 \pm 0,051$	
DyCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	$0,996 \pm 0,054$	
DyCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	$1,095 \pm 0,065$	
Ba	$0,946 \pm 0,034$	0,902
BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	$0,977 \pm 0,035$	
Ba(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	$1,176 \pm 0,046$	
Gd	$0,953 \pm 0,043$	0,935
Cl <sub>3</sub> .Gd.6H <sub>2</sub> O	$1,126 \pm 0,042$	
GdCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	$1,096 \pm 0,047$	

### 3.4. K X-Işını Şiddet Oranı Araştırma Bulguları

Yaptığımız bu çalışmada elde edilen metal asit-komplekslerinin K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışını şiddet oranlarına ait deneysel değerler ile Scofield'in tablosundan alınmış teorik değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

**Tablo 3.3.** Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oranı değerleri

Kimyasal Formül	$K_{\beta} / K_{\alpha}$	
	Deneysel	Teorik(Scofield)
Er	0,264 ± 0,012	0,247
ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,258 ± 0,012	
ErCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	0,268 ± 0,013	
Dy	0,261 ± 0,016	0,245
Cl <sub>3</sub> Dy. 6H <sub>2</sub> O	0,239 ± 0,012	
DyCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	0,235 ± 0,012	
DyCl(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	0,230 ± 0,013	
Ba	0,247 ± 0,008	0,227
BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,241 ± 0,008	
Ba(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	0,244 ± 0,008	
Gd	0,246 ± 0,011	0,243
Cl <sub>3</sub> .Gd.6H <sub>2</sub> O	0,234 ± 0,008	
GdCl(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).6H <sub>2</sub> O	0,240 ± 0,008	

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1. $K_{\beta}/K_{\alpha}$ Şiddet Oranı ve $K_{\alpha}$ , $K_{\beta}$ Tesir Kesitleri

Yapılan çalışmamızda, başlangıç maddeleri elde edilen Malonik Asit[(CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>] ve Fenilmalonik Asit [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH(COOH)<sub>2</sub>] türevlerinin, ErCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Yb, Cl<sub>3</sub>Dy, Cl<sub>3</sub>Gd metal komplekslerine koordine olduktan sonra elde edilen asit- metal komplekslerinin  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  tesir kesitleri ve  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları değerleri incelenmiştir.  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  tesir kesitleri ve  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranlarının ölçülen değerleri teorik değerlerle birlikte sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.

$\sigma_{K_{\alpha}}$  ve  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesitleri için bağıl hatalar; Er ve kompleksleri için %3-4 Dy ve kompleksleri için %4-7 Ba ve kompleksleri için %2-3 ve Gd ve kompleksleri için %3-4 olarak hesaplanmıştır. K X-ışını tesir kesitleri için  $\sigma_{K_{\alpha}}$  teorik değerleri ile  $\sigma_{K_{\alpha}}$  deneysel değerleri arasında; Er ve kompleksleri için %1-12, Dy ve kompleksleri için %1-18, Ba ve kompleksleri için %3-28, Gd ve kompleksleri arasında %1-20 arasında farklılık bulunmaktadır. K X-ışını tesir kesitleri için  $\sigma_{K_{\beta}}$  teorik değerleri ile  $\sigma_{K_{\beta}}$  deneysel değerleri arasında; Er ve kompleksleri için %4,5-20 fark, Dy ve kompleksleri için %1,5-11 arasında, Ba ve kompleksleri için %12-38 fark, Gd ve kompleksleri içinse %3-17 arasında farklılık bulunmaktadır.

Er elementinin  $\sigma_{K_{\alpha}}$  tesir kesiti ile ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\sigma_{K_{\alpha}}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında; ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\sigma_{K_{\alpha}}$  tesir kesitinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Er elementinin  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesiti ile ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında; ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesitlerinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Dy elementinin  $\sigma_{K_{\alpha}}$  tesir kesiti ile Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinin  $\sigma_{K_{\alpha}}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında; Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Dy elementinin  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesiti ile Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinin  $\sigma_{K_{\beta}}$  tesir kesiti

karşılaştırıldığında;  $\text{Cl}_3\text{Dy}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiğinde azalma gözlenirken,  $\text{DyCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{DyCl}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal komplekslerinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesitlerinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Ba elementinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesiti ile  $\text{BaCl}_2$  metal bileşiği ve  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında;  $\text{BaCl}_2$  metal bileşiği ve  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesitinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Ba elementinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesiti ile  $\text{BaCl}_2$  metal bileşiği ve  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında;  $\text{BaCl}_2$  metal bileşiği ile  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesitlerinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Gd elementinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesiti ile  $\text{Cl}_3\text{Gd}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiği ve  $\text{GdCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında;  $\text{Cl}_3\text{Gd}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiği ve  $\text{GdCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\alpha}$  tesir kesitinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Gd elementinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesiti ile  $\text{Cl}_3\text{Gd}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiği ve  $\text{GdCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesiti karşılaştırıldığında;  $\text{Cl}_3\text{Gd}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiği ve  $\text{GdCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$  asit-metal kompleksinin  $\sigma_{\text{K}\beta}$  tesir kesitlerinde artma olduğu gözlemlenmiştir.

Tesir kesiti değeri, atomun uyarılma ve karakteristik X ışını yayımlama ihtimaliyetinin ölçüsü olduğundan, elde ettiğimiz deneysel değerlerde de görüyoruz ki numunelerin atom numarası değiştikçe tesir kesiti de değişir, bunun sebebi, elektron yoğunluğunun değişerek, kaynaktan gönderilen X ışınının hem atomu uyarması hem de karakteristik X ışını yayımlayabilme ihtimaliyetinin değişmesidir denilebilir. Bu bilgiye ek olarak, elementlerin karboksilik asit gruplarıyla bileşik oluşturması da yine elektron yoğunluğunu değiştireceğinden, yapılan deneylerde değişen bağ sayısının da hem tesir kesiti hem de karakteristik X ışını şiddet oranlarını değiştirdiği görülmüştür.

K kabuğu şiddet oranlarında deneysel değerlerdeki bağıl hatalar % 3,0 – 6,0 aralığında değişmektedir.  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları için teorik ve deneysel değerleri arasında Er, Dy, Ba ve Gd elementlerinde %1,2 - 9 aralığında,  $\text{ErCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Dy}.6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Cl}_3\text{Gd}.6\text{H}_2\text{O}$  metal bileşiklerinde %2,5 – 6,2 aralığında ve  $\text{ErCl}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DyCl}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DyCl}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4).6\text{H}_2\text{O}$ ,

Ba(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve GdCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinde %1,2 – 8,5 aralığında sapmalar gözlemlendi.

Er elementinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri ile ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında, ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiğinde azalma gözlenirken, ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksindeki K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranında artma gözlenmiştir. Dy elementinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri ile Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında; Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiğinde, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerindeki K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranında azalma gözlemlenmiştir. Ba elementinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri ile BaCl<sub>2</sub> metal bileşiği ve Ba(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal kompleksinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında, BaCl<sub>2</sub> metal bileşiğinde ve Ba(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal kompleksindeki K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranında azalma gözlemlenmiştir. Gd elementinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri ile Cl<sub>3</sub>Gd.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve GdCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal kompleksinin K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında, Cl<sub>3</sub>Gd.6H<sub>2</sub>O metal bileşiğinde ve GdCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal kompleksindeki K<sub>β</sub>/K<sub>α</sub> şiddet oranında azalma gözlemlenmiştir.

Bu artma veya azalmaların sebebi, atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimaliyetlerini değiştirmesi olarak söylenebilir.

Bir atom kimyasal bağa katıldığında, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronunun yoğunluğu önemli derecede değişir. Saf metal değerleriyle karşılaştırıldığında bileşiği oluşturan ligandan merkez atoma ya da merkez atomdan liganda olan yük transferi bileşikteki her bir elementin şiddet oranlarını etkileyecektir. Bileşikte, ligandan merkez atoma elektronlar geçtiğinde, elektronların geçtiği elementin valans bandı elektronları üzerine perdelenme etkisi artacağından dış elektronların bağlanma enerjisi azalır ve bu durum geçiş oranlarını etkiler. Benzer şekilde valans elektronlarının bir kısmını komşu liganda veren elementin valans elektronları daha az perdeleneceğinden dolayı çekirdeğin etkin

yükünü daha fazla hissedecek ve bu valans elektronlarının bağlanma enerjisi artacaktır. Valans elektronlarının bağlanma enerjisindeki bu değişim, X-ışını geçişlerini yani floresans parametrelerini değiştirecektir.

Yaptığımız çalışmada da elde edilen deneysel değerlerin, elementlerin saf hallerinde ve metal komplekslerinde farklılıklar gösterdiği gözlenmiştir. Bu farklılıkların değişen bağ sayısına ve valans elektronların bileşik üzerine etkisine bağlı olarak yorumlanabilir.

#### 4.2. K X-ışını Floresans Verim

Malonik Asit[(CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>)] ve Fenilmalonik Asit [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH(COOH)<sub>2</sub>] başlangıç maddeleri ErCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub>Yb, Cl<sub>3</sub>Dy, Cl<sub>3</sub>Gd metal komplekslerine koordine olduktan sonra, bu bileşiklerin K X-ışını floresans verim parametreleri ölçülmüş ve teorik değerleriyle birlikte Tablo 3.2’de verilmiştir.

Ölçülen K X-ışını floresans verimler için bağıl hatalar % 4,0 – 6,0 aralığındadır. Bu değişimler elementlerin saf haline, metal bileşiklerine, asit-metal komplekslerine göre değişmektedir.

K X-ışını floresans verim  $\omega_K$  teorik değerleri ile  $\omega_K$  deneysel değerleri arasında; Er ve kompleksleri için %0,3-13 fark, Dy ve kompleksleri için %1-16, Ba ve kompleksleri için %4-30, Gd ve kompleksleri için de %2-20 aralığında fark bulunmaktadır.

Er elementinin  $\omega_K$  floresans verimi ile ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\omega_K$  floresans verimi karşılaştırıldığında; yapılan bağ sayısı ile orantılı olarak ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği ve ErCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O kompleksinin  $\omega_K$  floresans veriminde artma gözlemlenmiştir. Dy elementinin  $\omega_K$  floresans verimi ile Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiği, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinin  $\omega_K$  floresans verimi karşılaştırıldığında; karakteristik X ışını yayımlama ihtimaliyetlerinin bağ sayısı ile arttığı düşünülerek Cl<sub>3</sub>Dy.6H<sub>2</sub>O metal bileşiğinde, DyCl(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O ve DyCl(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).6H<sub>2</sub>O asit-metal komplekslerinin  $\omega_K$  floresans veriminde de artma gözlemlenmiştir.



Yapılan hesaplamalar sonunda sahip olduğumuz numunelerin şiddet oranları, tesir kesitleri ve floresans verimleri toplamda % 2,25 – 7,0 aralığında bağıl hata oranına sahiptir. Bu hataların sebepleri; pikler altında kalan alanların sayımı,  $I_0Ge$  dedektör verim parametrelerini hesaplarırken gelebilecek olan hatalar, saçılan ve soğrulan fotonların enerjilerinden kaynaklanabilecek soğurma düzeltme hatası, numune ağırlığı ve kalınlıklarından kaynaklanan hatalar olarak sayılabilir.

Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz ( $\omega_K$ ) floresans verim değerlerinin, elementlerin saf hallerinde ve metal komplekslerde farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu farklılıkların nedeni, kimyasal bağ oluşumuna valans elektronlarının katılması, elektronik perdeleme etkisi, bileşiklere katılan bağ sayısındaki farklılıklar, daha dış kabukların bağ enerjilerindeki değişim ve değişen bağ sayısı olarak yorumlanabilir.

## KAYNAKLAR

- (1) Verma, H.R., 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods, Springer-Verlag Berlin, Newyork
- (2) Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on  $K\beta/K\alpha$  X-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 3710-3716.
- (3) Kataria, S. K., Govil, R., Saxena, A. ve Bajpei, H. N., 1986. Chemical Effects in X-ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15, 49-53
- (4) Deluigi, M. T., Tirao, G., Stutz, G., Cusatis, C. ve Riveros, J. A., 2006. Dependence with the Oxidation State of X-ray Transition Energies, Intensities and Natural Line Widths of  $CrK\beta$  Spectra, Chem. Phys., 325, 477-484
- (5) Sawhney, K. J. S., Lodha, G. S., Kataria, S. K. ve Kulshreshtha, S. K., 2000. Chemical Effects in X-ray Fluorescence by Study of Fe, Pt and U Compounds, X-Ray Spectrom., 29, 173-177.
- (6) Söğüt, Ö., Seven, S., Baydaş, E., Büyükkasap, E. ve Küçükönder, A., 2001. Chemical Effects on  $K\beta/K\alpha$  X-ray Intensity Ratios of Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce Compounds and Total Mass Attenuation Coefficients of Fe and Cu, Spectrochim. Acta B, 56, 1367-1374.
- (7) Kulshreshtha, S. K., Wagh, D. N. ve Bajpei, H. N., 2005. Chemical Effects on X-ray Fluorescence Yield of  $Ag^+$  Compounds, X-Ray Spect., 34, 200-202.
- (8) Tıraşoğlu, E., Söğüt, Ö., Tekbıyık, A., Apaydın, G. ve Ertuğrul, B., 2007. Measurement of K Shell Fluorescence Cross-Section of Ca and K Compounds, J. Quant. Spectrosc. RA, 103, 275-280.
- (9) Kawai, J., Ohta, M. ve Konishi, T., 2005. Chemical Effects in High Resolution Nickel  $K\alpha$  X-ray Fluorescence Spectra, Anal. Sci., 21, 865-868.
- (10) Rebohle, L., Lehmert, U. ve Zschornack, G., 1996.  $K\beta/K\alpha$  Intensity Ratios and Chemical Effects of Some 3d Elements, X-Ray Spect., 25, 295-300.

- (11) Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. ve Kopya, A., 1993. Chemical Effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray Intensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26, 101-105
- (12) Söğüt, Ö., Çolak, S., Büyükkasap, E. ve Küçükönder, A., 2002. Chemical Effect on Total Mass Attenuation Coefficients of V, Cr, Mn, Co and Ni, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 251, 135-138.
- (13) G. Brunner, M. Nagel, E. Hartmann, E. Arndt, 3d elementleri için  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranının Kimyasal duyarlılığı, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 15 (1982) 4517–4522.
- (14) E. Arndt, G. Brunner, E. Hartmann, 3d elementlerinde fotoiyonizasyon ve elektron yakalama kullanılarak  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları için X-ışını üretimi, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 15 (1982) (887– 889).
- (15) A. Küçükönder, Y. Şahin, E. Büyükkasap, A.İ. Kopya, Bazı 3d elementlerin düzenli bileşiklerinde  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etki, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 26 (1993) 101– 105.
- (16) C.N. Chang, C.T. Chen, C.C. Yen, Y.H. Wu, C.W. Su, S.K. Chiou, The vanadium  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of some vanadium compounds, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 27 (1994) 5251– 5256.
- (17) S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, Influence of chemical effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB<sub>2</sub> and FeB, *Nucl. Instrum. Methods, B* 145 (1998) 485– 491.
- (18) S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, Influence of Chemical Effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS and CoS, *Nucl. Instrum. Methods, B* 160 (2000) 443–448.
- (19) T. Mukoyama, K. Taniguchi, H. Adachi, Variation of  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray Intensity Ratios in 3d elements, *X-ray Spectrom.* 29 (2000) 426– 429.
- (20) Ö. Söğüt, E. Büyükkasap, H. Erdoğan, Chemical Effect Variation of  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray Intensity Ratios in 3d elements, *Radiat. Phys. Chem.* 64 (2002) 343– 348.

- (21) Y. Tamaki, T. Omori, T. Shiokawa, Chemical effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios in Cr labelled chromium compounds, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 20 (1975) 255–262.
- (22) Y. Tamaki, T. Omori, T. Shiokawa, Chemical effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of the daughter atoms, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 37 (1979) 39–44.
- (23) A. Küçükönder, K-shell fluorescence yields for potassium and calcium compounds, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 90 (2005) 125–130.
- (24) K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 926.
- (25) K. Tsutsumi, H.J. Nakamori, *Phys. Soc. Jpn.* 25 (1968) 1418.
- (26) O.I. Sumbaev, *Sov. Phys. JETP* 30 (1970) 927 (Engl. Transl.)
- (27) O. Söğüt, E. Büyükkasap, A. Küçükönder, M. Ertuğrul, *Appl. Spectrosc. Rev.* 32 (1997) 167.
- (28) A. Küçükönder, Y. Şahin, E. Büyükkasap, A.İ. Kopya, *J. Phys. B* 26 (1993) 101.
- (29) A. Küçükönder, Y. Şahin, E. Büyükkasap, *J. Phys. Chem.* 170 (1993) 1.
- (30) E. Baydaş, Y. Şahin, E. Büyükkasap, *J. Quant. Spectrosc. Rad.* 77 (2003) 87.
- (31) E. Baydaş, O. Söğüt, Y. Şahin, E. Büyükkasap, *Spectrochim. Acta B* 57 (2002) 375.
- (32) E. Baydaş, *Instrum. Sci. Technol.* 33 (2005) 461.
- (33) E. Baydaş, Y. Şahin, E. Büyükkasap, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 256 (2003) 27.
- (34) P.L. Lee, F. Boehm, P. Vogel, *Phys. Rev. A* 92 (1974) 614.
- (35) M. Deutsch, G. Holzer, J. Hortwig, J. Wolf, M. Fritsch, E. Forster, *Phys. Rev. A* 51(1995) 283.
- (36) R.K. Katare, S.K. Joshi, B.D. Shrivastava, R.N. Patel, K.B. Pandeya, A. Mishra, *X-ray Spectrom.* 31 (2002) 327.

- (37) Tıraşoğlu, E., Tekbiyik, A., 2005. Influence of Chemical Effect on the  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-Ray Intensity Ratios for Calcium and Potassium Compounds. *Spectrochim. Acta, Part B* 60, 549–553.
- (38) Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., 2000. Influence of chemical effect on the  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS and CoS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 160, 443–448.
- (39) M.T. Deluigi, J.A. Riveros, *Chemical Physics*, 325 (2006) 472.
- (40) R. Gowda, B. Sanjeevaiah, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 2425.
- (41) R. Gowda, B. Sanjeevaiah, *Phys. Rev. A* 10 (1974) 1188.
- (42) K.L. Allawadhi, B.S. Sood, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1928.
- (43) S. Kumar, N. Singh, K.L. Allawadhi, B.S. Sood, *Phys., Rev., A* 34 (1986) 1571.
- (44) L.D. Horakeri, B. Hanumaiah, S.R. Thontadarya, *X-ray Spectrom*, 26 (1997) 69.
- (45) L.D. Horakeri, B. Hanumaiah, S.R. Thontadarya, *X-ray Spectrom*, 27 (1998) 344.
- (46) R.S. Prakhya, K. Parthasaradhi, V. Lakshminarayana, K.L. Narasimham, K.V. Ramanaiah, S.B. Reddy, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 2440.
- (47) J.K. Pious, K.M. Balakrishna, L. Ligappa, K. Siddappa, *J. Phys. B* 25 (1992) 1155.
- (48) K.M. Balakrishna, N.G. Nayak, L. Ligappa, K. Siddappa, *J. Phys. B* 27 (1994) 715.
- (49) M. Hajivaliei, S. Puri, M.L. Garg, D. Mehta, A. Kumar, S.K. Chamoli, D.K. Avasthi, A. Mandal, T.K. Nandi, K.P. Singh, N. Singh, I.M. Govil, *Nucl. Instr. Meth. B* 160 (2000) 883.
- (50) A.S. Bennal, P.D. Shidling, N.M. Badiger, S.R. Thontadarya, B. Hanumaiah, *Am. J. Phys.* 73 (2005) 883.

- (51) G. Apaydın, E. Tıraşoğlu, Nucl. Inst. Meth. B 246 (2006) 303.
- (52) E. Tıraşoğlu, A. Tekbryk, Specktochim. Acta Part B 60 (2005) 549.
- (53) V. Aylikci, G. Apaydın, E. Tıraşoğlu, N. Kaya, E. Cengiz, Chem. Phys. 332 (2007) 348.
- (54) E. Tıraşoğlu, U. Çevik, B. Ertuğral, G. Apaydın, M. Ertuğrul, A.İ. Kobya, Eur. Phys. J.D. 26 (2003) 231.
- (55) A. Meissel, G. Leonhardt, R. Szargen, Röntgen spektren und Chemische Bindung ŽGrest and Portig, Leipzig., 1977.
- (56) N.V. Rao, S.B. Reddy, C.V. Raghavaiah, S. Vankataratnam, D.L. Sastry, A study of chemical effects on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios in 3d elements, Port. Phys. 17 (1986) 143-148.
- (57) C.V. Raghavaiah, S. Vankataratnam, G.S.K. Murty, M.V.S.C. Rao, S.B. Reddy, D.L. Sastry,  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  ratios and chemical effect in partially filled 3d-shell elements, X-Ray Spectrom. 21 (1992) 239-244.
- (58) K. Taniguchi, T. Mukoyama, H. Adachi, Chemical effect on K X-ray Spectrum, J. Phys. C9 (1987) 757-765.
- (59) J. Kawai, Chemical effects in the satellites of X-ray emission spectra, Nuclear Instrum. Methods B75 (1993) 3-8.
- (60) F. Folkmann, Chemical effects in Cr containing samples measured by the  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratio and  $K_{\beta}$  energy shift, Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B 109-110 (1996) 39 - 41.
- (61) G. Brunner, M. Nagel, E. Hartmann, E. Arndt, Chemical sensitivity of the  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratio for 3d elements, J. Phys. B15 (1982) 4517 - 4523.
- (62) Y. Tamaki, T. Omori, T. Shiokawa, Chemical effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios in the  $^{51}\text{Cr}$  labelled chromium compounds, Radiochem. Radioanal. Lett. 20 (1975) 255-262.

- (63) Y. Tamaki, T. Omori, T. Shiokawa, Chemical effect on  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of the daughter atoms, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 37 (1979) 39-44.
- (64) L. Rebohle, U. Lehnert, G. Zschornack,  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  intensity ratios and chemical effect of some 3d elements, *X-Ray Spectrom.* 25 (1996) 295-300.
- (65) B.P. Mazilli, D.S. Urch, *Inner-Shell and X-Ray Phys. Of Atoms and Solids*, Plenum, New York, 1981.
- (66) K. Kiss, J. Palinkass, B. Schlenk, Investigation of the chemical state dependence of the  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  intensity ratio following electron impact ionisation, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 45 (1980) 213-220.
- (67) M. Polasik, Influence of changes in the valence electronic configuration on the  $K_{\beta}$  to  $K_{\alpha}$  X-ray intensity ratios of the 3d transition metals, *Phys. Rev. A* 58 (3) (1998) 1840-1845.
- (68) Baydere, C., Karboksilik Asit Koordinasyonlu Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 2014, s. (50), Giresun.
- (69) Öztürk, O., Yarıiletken Dedektörler, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 2012, s. (26-27), Kilis.
- (70) Kaçal, Atomik iç Tabaka geçişlerinde Manyetik Kuadrupol-Elektrik Dipol Katkı Oranları ve Açısal Dağılım Parametrelerinin Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s.109, Erzurum.
- (71) Baştuğ, A., 2008. The  $L_{\rho}, L_{\alpha}, L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  XRF cross-sections of heavy elements for the exciting photons energy 38.18, 43.95, 50.21 and 59.5keV. *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 203–206.
- (72) Siegbahn, K. 1974. *Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectrometry*. North-Holland Publishing Company, Netherlands, s.38-39.
- (73) Ataman, G. 1971. “X-ışınlarının Kristallerdeki Kırınımına Giriş. Ders Notları”, Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 77 s.

- (74) Şahin, Y., 1989. Çekirdek Fiziğinin Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- (75) Aylıkçı V., Bazı Elementlerin Bileşiklerinin K ve M X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s.(5), Trabzon
- (76) Söğüt, Ö. 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum.
- (77) Ölmez, H., Yılmaz, V.T., (2008), Anorganik Kimya, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım LTD.ŞTİ., Bursa.
- (78) Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- (79) Aylıkçı, V., 2006. Hf Elementi Bileşiklerinin X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s. 103, Trabzon.
- (80) Atkins, P. ve Jones, L., 1999. Temel Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2. Cilt, Third Edition, W. H. Freeman and Company, New York, U.S.A., 832-837.
- (81) Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipaş Dağıtımçılık, İstanbul.
- (82) Baydaş, E., 2000. Atom Numarası  $22 \leq Z \leq 29$  Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı olarak K tabakası Floresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- (83) Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya, 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul
- (84) Saracoğlu, A. S., 1983. Temel Kimya, 3. Baskı, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 110-111.



- (85) Apaydın, G., 2006.  $65 \leq Z \leq 92$  Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-ışını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s. 93, Trabzon.
- (86) Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J. S. ve Zucker, D. S., 1998. XCOM: Photon Cross Sections Database. *NIST Standart Reference Database*, 8, (XGAM).
- (87) Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV. Lawrence Livermore Laboratory (*UCRL*), No: 513626.
- (88) Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 307-327.
- (89) Broll, N., 1986. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. *X-Ray Spect.*, 15, 271-285
- (90) Al-Nasr, I.A., Jabr, I.J., Al-Saleh, K.A. ve Saleh, N.S., 1987. Measurement of  $K\alpha$  Cross Sections and Fluorescence Yields for Elements in the Range  $42 \leq Z \leq 57$  Using Radioisotope X-ray Fluorescence. *Appl. Phys. A*, 43, 71-73.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1988 yılında Giresun'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini YeşilGiresun İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Hamdi Bozbağ Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden 2012 yılında ikincilikle bitirip, mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı. Gazi Üniversitesi Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Şubat 2014'ten itibaren Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.