



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBOKSİLİK ASİT KOORDİNASYONLU BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN FLÜORESANS PARAMETRELERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

CEMİLE BAYDERE

EKİM 2014

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBOKSİLİK ASİT KOORDİNASYONLU BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN FLÜORESANS PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜLMESİ

CEMİLE BAYDERE

EKİM 2014

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

KARBOKSİLİK ASİT KOORDİNASYONLU BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN FLÜORESANS PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜLMESİ

BAYDERE, Cemile

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

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

EKİM 2014, 76 sayfa

Bu tez çalışmasında, Pyridine-2,5-Dicarboxylic Asit ($C_7H_5NO_4$) ve Pyrazinecarboxylic Asit ($C_5H_4N_2O_2$) türevlerinin, nötralize etme ve buharlaştırma yöntemleri kullanılarak başlangıç maddeleri elde edilmiştir. Bu başlangıç maddeleri metal (Ni, Zn) atomlarına koordine olduktan sonra elde edilen yeni metal komplekslerinin EDXRF yöntemiyle K X- ışını tesir kesitleri, floresans verimleri ve K X-ışını şiddet oranları ölçülmüştür.

Saf ve metal komplekslerinin değişen kimyasal yapısı, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak, analitin X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını çizgisinin mutlak ve relatif şiddetlerinde bazı değişiklikler meydana getirmektedir. Bu sonuca bağlı olarak elementlerin floresans parametrelerinin değiştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : X-ışını Şiddet Oranları, EDXRF Spektrometre, Karboksilik Asit-Metal Kompleksler.

ABSTRACT

MEASUREMENT OF FLUORESCENCE PARAMETERS OF SOME
TRANSITION METAL COMPLEXES WITH CARBOXYLIC ACID

COORDINATION

BAYDERE, Cemile

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

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

OCTOBER 2014, 76 pages

In this thesis study, the ligands of Pyridine-2,5-Dicarboxylic Acid ($C_7H_5NO_4$) and Pyrazinecarboxylic Acid ($C_5H_4N_2O_2$) derivatives were obtained using the evaporation method and neutralization. The K X-ray cross sections, fluorescence yields and relative intensity ratios of the obtained new metal complexes after coordinated to the metal (Ni, Zn) atom of these ligands were measured by EDXRF method.

The changing chemical structure of the pure and metal complexes depending on the chemical condition has produced some changes in the energy of X-ray lines of the analyte and absolute and relative intensity of X-ray intensity. Thus, the obtained results have showed that the fluorescence parameters of these elements are changed.

Keywords: X-Ray Intensity Ratios, EDXRF Spectrometer, Carboxylic Acid Metal Complexes.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca her zaman bana destek olan, tecrübe ve düşüncelerini benden esirgemeyen, kendimi geliştirmem konusunda bana cesaret veren, bilgisiyle yoluma ışık tutan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Recep KAÇAL' a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana her zaman güvenen ve destek olan, çok değerli aileme ve yakın arkadaşlarıma en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IV
TABLolar DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
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.....	8
1.4. X-Işınlarının Oluşumu	10
1.4.1. Sürekli X-Işınları.....	10
1.4.2. Karakteristik X-Işınları	12
1.4.3. Moseley Kanunu	15
1.5. X-Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi	17
1.5.1. Fotoelektrik Olay	18
1.5.2. Çift Oluşumu.....	19
1.5.3. Compton Olayı.....	20
1.6. X-Işını Floresans Terimleri.....	21
1.6.1. Tesir Kesiti	21
1.6.2. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri.....	23
1.6.3. Şiddet	26
1.6.3.1. Normalize Şiddet.....	26
1.6.4. Auger Geçişleri	27
1.7. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri	29
1.8. Bağ Çeşitleri.....	31

1.8.1. İyonik Bağ.....	31
1.8.2. Kovalent Bağ.....	32
1.8.3. Koordinatif Bağ ve Koordinasyon Bileşikleri.....	32
1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler	33
1.9.1. Kristal Alan Teorisi (KAT).....	33
1.9.2. Moleküler Orbital Teorisi (MOT).....	34
1.9.3. İyonlaşma Enerjisi.....	34
1.9.4. Bağ Enerjileri	35
1.9.5. Bağ Uzunlukları	35
1.9.6. Bağ Açıları	36
1.9.7. Elektron İlgisi.....	36
1.9.8. Elektronegatiflik.....	36
1.9.9. Oksidasyon Sayısı	37
1.9.10. Koordinasyon Sayısı	38
1.9.11. Hibritleşme.....	38
2. MATERYAL VE METOT	41
2.1. Enerji Ayrımlı X-ışını Flöresans Spektroskopisi (EDXRF)	41
2.2. Karakteristik X-Işınlarının Sayılması	44
2.3. Si(Li) Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi	44
2.4. Sayma Sistemi.....	45
2.4.1. Yüksek Voltaj Kaynağı.....	46
2.4.2. Ön Yükseltici	46
2.4.3. Ana Yükseltici.....	46
2.4.4. Analog Sayısal Dönüştürücü.....	47
2.4.5. Çok Kanallı Analizör(MCA).....	47
2.5. Hassasiyet Tayin Faktörleri.....	47
2.6. Detektör Verimliliği	47
2.7. Dedektör Verimliliğini Belirleme Yöntemleri	49
2.8. Ölçme Sistemi ve Deney Geometrisi	51

2.9. Numunelerin Hazırlanması	53
2.10. Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	56
2.11. K Kabuğu X-Işını üretim Tesir Kesitinin Ölçülmesi	57
2.12. K X-Işını Şiddet Oranının Ölçülmesi.....	58
2.13. K Kabuğu Floresans Veriminin Ölçülmesi	58
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	59
3.1. $I_0 G\varepsilon$ 'nin Araştırma Bulguları	59
3.2. K X-Işını Üretim Tesir Kesiti Araştırma Bulguları	60
3.3. K X-Işını Şiddet Oranı Araştırma Bulguları	61
3.4. K X-ışını Floresans Verim Araştırma Bulguları	62
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	64
4.1. K_β/K_α Şiddet Oranı ve K_α , K_β , K Toplam Tesir Kesitleri.....	64
4.2. K X-Işını Floresans Verim.....	66
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	76

TABLULAR DİZİNİ

TABLO

1.1 Am-241 radyoizotop kaynağının özellikleri	8
1.2 X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Sigbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri	14
2.1 Farklı dedektörler için farklı enerjilerde FWHM değerleri.....	42
2.2 Tezde kullanılan numuneler	55
3.1 Numunelerin deneysel ve teorik üretim tesir kesitleri değerleri	61
3.2 Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oranı değerleri.....	62
3.3 Numunelerin deneysel ve teorik fluoresans verim değerleri.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1 X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi	9
1.2 Sürekli X-ışını oluşum mekanizması	11
1.3 Karakteristik X-ışını oluşum mekanizması.....	13
1.4 Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması.....	15
1.5 Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi	16
1.6 Elektromanyetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi	17
1.7 Fotoelektrik olay	19
1.8 Çift oluşumu.....	20
1.9 Compton saçılması.....	20
1.10 İnce bir levha üzerine gelen ışın demeti.....	22
1.11 Normalize edilmiş ve edilmemiş şiddet	27
1.12 Auger olayının meydana gelişi.....	28
1.13 Li ve F atomlarının iyonik bağ oluşumu	32
1.14 Kovalent bağ oluşumu	32
2.1 EDXRF sisteminin bölümleri.....	43
2.2. Katıhal sayacı	45
2.3 Si(Li) yarıiletken dedektörün basit bir görünümü ve sayma sistemi	45
2.3 X-ışınları fluoresans (XRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	52
2.4 Pyz Zn kompleksinin K X-ışını spektrumu.....	53
2.5 Pyd ve Pyz ligandları	53
2.6 Pyd asit Ni kompleksi	54
2.7 Pyd Zn kompleksi	54
2.8 Pyz Ni kompleksi	55
2.9 Pyz Zn kompleksi.....	55
3.1 $I_0G\varepsilon$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişimi.....	60

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 şiddeti
m	Kütle
m_0	Durgun kütle
m_i	Numune içindeki analit madde miktarı
n	Baş kuantum sayısı
η_k	K tabakasında oluşan boşluk sayısı
N	Elektronegatiflik
Q	Yük miktarı
Z	Atom numarası
λ	Gelen fotonun dalga boyu
λ'	Saçılan fotonun dalga boyu
λ_{\min}	Minimum dalga boyu
μ	Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	Kütle azaltma katsayısı
ν	Foton frekansı

σ	Tesir kesiti
ω	Floresans verim
ω_k	K kabuğu floresans verim
ε	E enerjili bir foton için dedektör verimi
Ω	Katı açısı
β	Soğurma düzeltmesi faktörü
ρ	Yoğunluk
$\phi_{K,L}$	K, L tabakasının bağlanma enerjisi
ADC	Analog Sayısal Dönüştürücü
EDXRF	Enerji Ayrımlı X-Işını Floresans
FET	Alan Etkili Taransistör
HV	Yüksek Voltaj Kaynağı
KAT	Kristal Alan Teorisi
MCA	Çok Kanallı Analizör
MOT	Moleküler Orbital Teorisi
Pyd	Pyridine-2,5-Dicarboxylic Acid (C ₇ H ₅ NO ₄)
Pyz	Pyrazinecarboxylic Acid(C ₅ H ₄ N ₂ O ₂)
XRF	X-Işını Floresans

1. GİRİŞ

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi, atomların ve moleküllerin yapılarını belirlemede kullanılan en etkili spektroskopik yöntemlerden birisidir. Bu yöntem hızlı, çok elementli ve tahribatsız analizler için güçlü bir araçtır. Ayrıca, çok küçük miktarlarda bile olsa bir sıvıda ya da katıda yüksek dedeksiyon duyarlılığı ile elementlerin eş zamanlı dedekte edilmesini sağlar. X-ışını floresans 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). Yeteri kadar enerjik fotonlar, elektronlar veya yüklü parçacıklar bir atomun üzerine düşürüldüğü zaman atomun iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda elektronlar yeniden düzenlenir ve bazı kabuklarda boşluklar meydana gelir. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bu işlem sonucu, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak isimlendirilir.

K kabuğuna ait X-ışını parametreleri, özellikle de tesir kesiti ve floresans verim ifadeleri, farklı dedektör, uyarıcı ve yöntem kullanılmak suretiyle günümüze kadar pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. X-ışını spektroskopisi alanındaki bazı araştırmacıların çalışmalarına bakarsak; Gowda ve Sanjeevaiah (3,4) bir kuyu tipi plastik sintilasyon sayacı yardımıyla Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au ve Pb elementleri için K kabuğu fotoelektrik tesir kesitleri 145 (60 mCi - ^{141}Ce), 279.1 (20 mCi - ^{203}Hg) ve 411.8 (100 mCi - ^{198}Au) keV'lik gama ışınları altında ölçmüşlerdir. Çalışmalarında hemen hemen 2π ye yakın bir geometri seçmişler ve background spektrum düzeltmesi yapabilmek için fotoelektrik katsayısı az olan alüminyum elementinin piklerinden faydalanmışlardır. Kumar ve arkadaşları (5), $34 \leq Z \leq 46$ arasındaki bazı elementlerin K kabuğu fotoelektrik tesir kesitlerini, NaI(Tl) dedektörü kullanarak ölçmüşlerdir. Çalışmada ^{241}Am kaynağıyla Sn foil uyarılmış, bundan yayımlanan 26 keV'lik Sn'nin K X-ışınları enerjisi kullanılmıştır. Pious ve arkadaşları (6), Fe, Cu, Zn, Ge ve Mo elementlerinin toplam K kabuğu floresans verim değerlerini, 59.5 (300 mCi - ^{241}Am) keV'lik gama ışınları ve bir Xe

doldurulmuş gazlı sayaç ile ölçmüşlerdir. Balarishna ve arkadaşları (7), bazı nadir toprak elementleri ve ağır elementlerin K kabuğu floresans verimlerini 59.5 ve 279.2 keV'lik gama ışınları yardımıyla, bir HPGe dedektörü kullanarak ölçmüşlerdir. Bhan ve arkadaşları (8), yaptığı çalışmada $11 \leq Z \leq 69$ aralığındaki bazı elementlerin K X-ışını floresans tesir kesitlerini, ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{125}I , ^{214}Am radyoaktif kaynaklarını kullanarak ölçmüşlerdir. Durak ve Özdemir, Özdemir ve arkadaşları, Şimşek ve arkadaşları, Söğüt ve arkadaşları (9-12), çalışmalarında periyodik cetveldeki bazı elementlerin K tabakası floresans tesir kesitleri ve floresans verimlerini 59.5 keV foton foton enerjisinde Si(Li) ve Ge (Li) dedektör yardımıyla belirlemişlerdir. Apaydın ve Tıraşoğlu (13), atom numarası $65 \leq Z \leq 92$ arasında yer alan elementlerin K kabuğu üretim tesir kesiti ve floresans verimlerini 123.6 keV'li fotonlarla uyararak ölçmüşlerdir.

L kabuğuna ait tesir kesitleri, floresans verimleri ve şiddet oranları ifadeleri literatürde oldukça geniş bir aralıkta bulunmaktadır. Bunun temel sebebi genelde kullanılan radyoaktif kaynakların, periyodik cetveldeki pek çok elementin L kabuğunu uyarabilecek enerjiye sahip olması ve gelişen dedektör teknolojisinin yardımıyla L altkabuğunun daha kolay ayrılabilmesidir. Bu alana ait bazı araştırmacıların çalışmalarına bakarsak; Kaçal ve arkadaşları (14) tarafından 22.6 keV enerjisinde foton ile uyarılmış yüksek atom numaralı elementler için L alt kabuk floresans verimleri ölçülmüştür. Kaçal ve arkadaşları (15) 22.6 keV enerjisinde ağır elementlerin L alt kabuğu floresans tesir kesitlerini ve şiddet oranlarını ölçmüşlerdir. Singh ve arkadaşları (16) tarafından 15-60 keV aralığındaki çeşitli foton enerjilerinde Hf, Re, Ir, Pt ve Pb elementleri için $L_L, L_{\alpha}, L_{\beta}$ ve L_{γ} XRF tesir kesitleri ve $I_{L\ell}/I_{L\alpha}, I_{L\beta}/I_{L\alpha}, I_{L\gamma}/I_{L\alpha}$ relatif şiddetleri çalışılmıştır. Mann ve arkadaşları (17) $57 \leq Z \leq 92$ atom aralığındaki bazı elementlerin L X-ışını tesir kesitlerini ölçmüşlerdir. Garg ve arkadaşları (18) 5.96 keV'da $41 \leq Z \leq 52$ atom aralığındaki elementler için L XRF tesir kesitlerini ve floresans verimlerini ölçmüşlerdir. Rao ve arkadaşları (19) 36.62, 43.69, 48.30, 50.20 ve 53.50 keV uyarma enerjisinde bir ikincil uyarıcı yardımıyla bir X-ışını tüpü kullanarak Au ve Pb için $L_L, L_{\alpha}, L_{\beta}$ ve L_{γ} XRF tesir kesitlerini ölçmüşlerdir. Söğüt ve arkadaşları (20,21) 59.5 keV uyarıcı foton enerjisinde bir Si(Li) dedektör kullanarak La_2O_3 , CeO_2 , Sm, Eu, Ho, Er, YbO_2 , Hf, Ta, W, Re, Pt, Au, HgO, Tl, Pb, Bi, ThO_2 ve U' un L_{α}/L_L X-ışını şiddet oranlarını

hesaplamışlardır. Al-Saleh ve Saleh (22) tarafından 16.04, 16.90 ve 17.78 keV foton enerjisini kullanılarak Au, Pt, W, Lu, Yb, Tm, Ho, Dy ve Tb için L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} XRF tesir kesitleri ölçülmüştür. Özdemir ve Durak (23) Yb, Hf, W, Os, Hg, Tl, Pb, Th ve U için L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} X-ışını tesir kesitlerini ve ortalama L kabuğu floresans verimlerini belirlemişlerdir. Kaya ve Ertuğrul (24) bazı elementler için 59.54 ve 15.73 keV' da $55 \leq Z \leq 81$ atom aralığındaki elementlerin, L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} X-ışını tesir kesitlerini ve L_i ($i=1,2,3$) alt kabuk tesir kesitleri ve alt kabuk floresans verimlerini ölçmüşlerdir. Salah (25) 17.78 keV uyarma enerjisinde La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb ve Lu elementleri için L_{α} , L_{β} ve L_{γ} XRF tesir kesitlerini ve $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$, $I_{L\gamma}/I_{L\alpha}$ relatif şiddetlerini belirlemişlerdir. Karabulut ve arkadaşları (26) 59.54 keV' de $72 \leq Z \leq 92$ atom aralığında, bazı elementler için L XRF tesir kesitleri ve relatif şiddetlerini belirlemişlerdir. Karabulut ve Gürol (27) bazı elementler için $72 \leq Z \leq 92$ atom aralığında bir ^{241}Am radyoizotop kaynağı ve bir Si(Li) dedektör kullanarak L_1 , $L_{\alpha 1,2}$, L_{η} , L_{β} , $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2,3,6,8}$, $L_{\gamma 4,4'}$, $L_{\gamma 5}$, L_{γ} XRF tesir kesitlerini ölçmüşlerdir. Han ve arkadaşları (28) 59.54 keV uyarıcı foton enerjisinde Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Pt, Au, Tl, Pb ve Bi için L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} , L_i ($i=1,2,3$) X-ışını tesir kesitlerini ve L_i alt kabuk floresans verimlerini ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) belirlemişlerdir. Santra ve arkadaşları (29) 22.6, 25.8, 29.2 ve 32.9 keV enerjilerinde Th ve U'nun farklı çizgilerinin L XRF tesir kesitlerini ölçmüşlerdir. Demir ve Şahin (30) $\pm 0.75T$ şiddetindeki dış manyetik alan içindeki $73 \leq Z \leq 92$ atom aralığındaki bazı elementler için L_1/L_{α} şiddet oranlarını belirlemişlerdir. Baştuğ (31) bir standart çift yansıtıcılı deney düzeneği kullanarak 38.18, 43.95, 50.21 ve 59.5 keV foton enerjileri için ağır elementlerin L_{ℓ} , L_{α} , L_{β} ve L_{γ} XRF tesir kesitlerini hesaplamıştır. Söğüt ve arkadaşları (32) Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Tl, Bi, Th ve U elementleri için L altkabuk floresans verimlerini ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) 123.6 keV γ ışını yayımlayan bir ^{57}Co radyoizotop kaynağı yardımıyla ve bir Si(Li) dedektör kullanarak ölçmüşlerdir. Han ve arkadaşları (33) 5.96 keV' de ^{55}Fe nokta kaynağı ve bir Si(Li) dedektör kullanarak Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb ve I için L_{α} , L_{β} ve toplam L-kabuk XRF tesir kesitlerini ölçmüşlerdir.

Bir moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki

değişime göre yorumlanmaktadır (34). Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun valans elektronun bir tanesinin atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir. Atomun en iç kabukları bile bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır ve bu elementler için K X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir. n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d gurubu elementlerinde çalışılmış ve gözlemlenmiştir (34-47). X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri, floresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda, elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırılmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda IK_{β}/IK_{α} şiddet oranı üzerine kimyasal etkilerin olduğu gösterilmiştir. Lazzarini ve arkadaşları (48), Paccimazzili ve Urch (49), yapmış oldukları çalışmalarda elektron yakalama metodu ve fotoiyonizasyon metoduyla X-ışını saçılma çizgileri üzerine kimyasal etkinin varlığını göstermişlerdir. Brunner ve arkadaşları bazı 3d geçiş elementlerinin bileşiklerinin IK_{β}/IK_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etkinin varlığını deneysel olarak gözlemlemişlerdir. Mangan bileşiklerinde K_{β}/K_{α} şiddet oranı üzerine kimyasal etki çalışılmış ve sonuçlar manganın valans bandının bileşiklerinde aldığı değerlere göre yorumlanmıştır (50). Mukoyama ve arkadaşları (51) yapmış oldukları çalışmada Mn ve Cr bileşikleri için IK_{β}/IK_{α} 'nın tetrahedral simetrideki bileşiklerin oktahedral bileşiklerinden daha büyük olduklarını göstermişlerdir. $K_{\beta 2}/K_{\beta 1,3}$ X-ışını şiddet oranı arsenik, selenyum ve bromun değişik kimyasal durumları için ölçülmüş ve

sonuçların atom numarasına, oksidasyon durumuna, merkez atoma bağlı olan ligandların özelliklerine ve numunelerin fiziksel özelliklerine bağlı oldukları görülmüştür (52). Küçükönder ve arkadaşları Ti, V, Fe, Se, Br, Zr ve Ce elementlerinin IK_{β}/IK_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi gözlemlemiştir (37-39). Finn Folkmann (53) Cr içeren örneklerde K_{β}/K_{α} şiddet oranı ve K_{β} enerji kayması üzerine kimyasal etkiyi çalışmıştır. Bazı araştırmacılar La, Ba ve Ce' nin L_{α}/L_{β} X-ışını şiddet oranı üzerine kimyasal etkiyi araştırmışlar ve sonuçlarını elementlerin kimyasal bağ ve moleküllerin kristal yapılarına göre yorumlamışlardır (54). Cr, Mn, Co saf numuneleri ve bileşikleri üzerine yapılan incelemelerde Mn elementinin MnSe bileşiminde 3d elektron sayısının azalmasına rağmen IK_{β}/IK_{α} şiddet oranlarının arttığı gözlemlenmiş, bunun nedeni olarak da metalden ligand atomlara elektron geçişi olduğu gösterilmiştir (55). Raj ve arkadaşları, V, Ni ve V_xNi_{1-x} alaşımlarında IK_{β}/IK_{α} şiddet oranları üzerine alaşım etkilerinin varlığını göstermişlerdir (55). Mukoyama ve arkadaşları (56,57), yapmış oldukları çalışmada 3d geçiş elementleri üzerine moleküler orbital teorisiyle kimyasal etkinin varlığını göstermişlerdir. Arseniğin X-ışını yayma spektrumunda çizgi şiddetlerine kimyasal bağ etkisi arseniğin çeşitli kimyasal bileşikleri kullanılarak incelenmiştir (58). Çevik ve arkadaşları (59), çalışmalarında Mn, Ni ve Cu komplekslerinin IK_{β} / IK_{α} şiddet oranlarını ölçmüşler ve komplekslerle birlikte bileşiklerinin şiddet oranları genel olarak saf elementlerin şiddet oranlarından daha büyük olduğunu gözlemlemiştir. Aylıkçı ve arkadaşları (60), çalışmalarında Hf elementinin bileşiklerinin K ve L kabuklarının şiddet oranları üzerine çalışmışlar ve kimyasal etkinin olduğunu gözlemlemiştir. Kumar ve Puri (61) bazı Hg bileşikleri için L_i alt kabuk X- ışını relatif şiddetleri üzerine kimyasal etkiyi incelemişler ve kimyasal etkinin varlığından bahsetmişlerdir.

Çalışmamızda Zn, Ni elementleri ve üniversite laboratuvarında hazırladığımız Pyd ile Ni kompleksi $Ni[Pyd_2].[OH_2]_2$, Pyd ile Zn kompleksi $Zn[Pyd_2].[OH_2]_2$, Pyz ile Ni kompleksi $Ni[Pyz_2].[OH_2]_2$ ve Pyz ile Zn kompleksi $Zn[Pyz_2].[OH_2]_2$ için K X-ışını floresans verim değerleri, K X-ışını K_{α} , K_{β} ve toplam K tesir kesiti değerleri ve K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerleri deneysel ve teorik olarak ölçülmüştür. Numunelerin deneysel ve teorik sonuçları karşılaştırılmıştır.

1.1.Uyarma

Atomlar karakteristik X-ışını yayımlamak üzere şu şekilde uyarılabilirler.

- a) Elektronlarla bombardıman,
- b) Protonlar, α parçacıkları, iyonlarla bombardıman,
- c) Radyoizotop kaynaklardan α , β , γ ya da X-ışınları ile ışınlama,
- d) Analitin soğurma kıyısından daha kısa dalga boylu spektral çizgiye sahip hedef elementlerden yayımlanan ikincil X-ışınlarıyla ışınlama. Bu ikincil hedefler, kendileri X-ışını tüpü ya da radyoizotop kaynaktan yayımlanan primer fotonlarla uyarılırlar.

1.2. Radyoizotop Kaynaklarla Uyarma

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

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

Radyoaktif izotop bir yörünge elektronu yakalayarak bozunabilir. Bu olayda bir K veya L elektronu çekirdek tarafından yakalanır, bir proton nötrölize olur ($p^+ + e^- \rightarrow n$). Bu olay sonucunda atomun atom numarası bir azalır. Radyoizotop kaynaklar, belli uygulamalar için uygun şekilde, belirli izotoplardan belirli miktarlar alınarak hazırlanır. Radyoaktif madde belirli doğrultular hariç radyasyon yaymaması için kapsül içine konulur. Bazı düşük aktiviteli kaynakların zırhlanmasına, özel

amaçlar için gerek duyulmayabilir. Radyoaktif kaynakları çalışmaya uygun olarak nokta, halka vs. şeklinde hazırlamak mümkündür. Radyoaktif kaynaklar X-ışını spektrometrik uygulamalar için dört temel özellikleri ile karakterize edilebilirler.

- Radyoaktif bozunma ve yayımlanan radyasyonun tipi (α , β , γ yayımlama veya K veya L elektronunu yakalama)
- Yayımlanan radyasyonun enerjisi
- Kaynak aktivitesi
- Kaynağın yarı ömrü; Radyoizotop atomların yarısının bozunması için gerekli olan zamandır. Bu süre içerisinde kaynağın aktivitesi başlangıç değerinin yarısına düşer. Eğer kaynak t_0 anında $n(t_0)$ aktivitesine sahipse t zaman sonra kaynağın aktivitesi

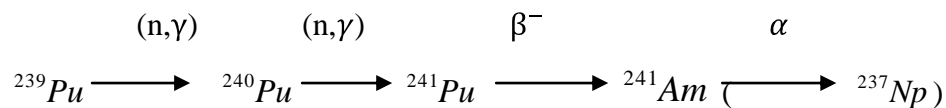
$$n(t) = n(t_0)e^{-\lambda(t-t_0)} \quad (1.1)$$

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

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

1.2.1. Am-241 Radyoizotop kaynağı

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



şeklindedir. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıldır. Daha sonra ${}^{241}\text{Am}$ elementi α bozunumuna

uğrayarak neptünyum radyoaktif çekirdeğine dönüşür ve kararlı Bizmut oluşana kadar bozunma süreci devam eder. Neptünyum ile başlayıp bizmuta kadar devam eden bozunma süreci neptünyum serisi olarak adlandırılır. Sonuçta Np L X-ışını oluşur.

Tablo 1.1 Am-241 radyoizotop kaynağının özellikleri

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

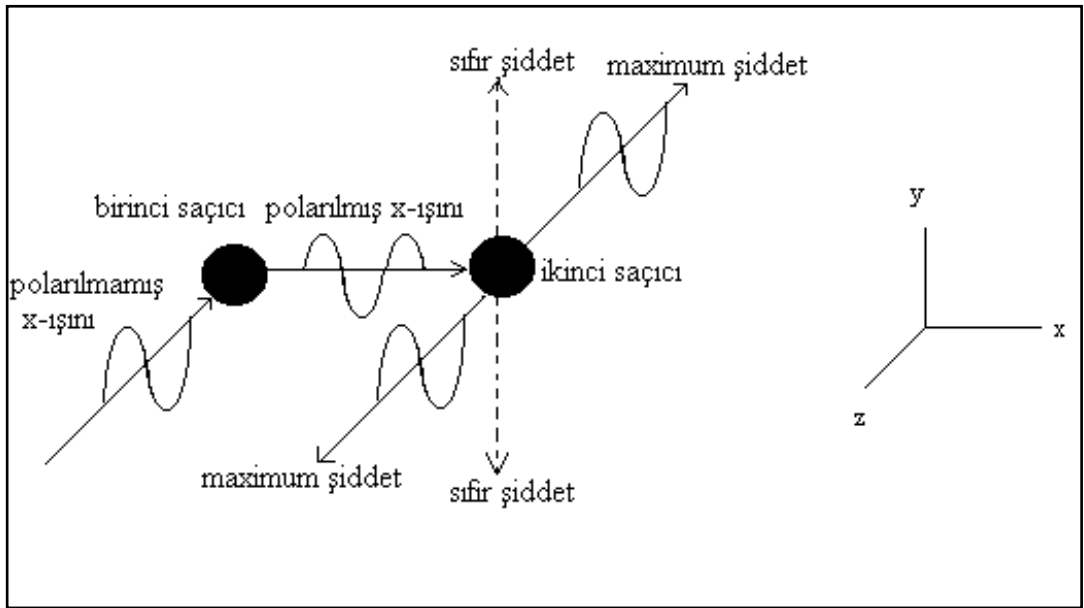
1.3. X-ışınlarının Tanımı ve Özellikleri

Wilhelm Conrad Röntgen 1895’de madde üzerine düşen hızlı elektronların, bilinmeyen tabiatlı son derece girici ışınlar meydana getirdiğini gözlemlemiştir. Mahiyetleri tam olarak bilinmediği için X-ışınları diye adlandırılan bu ışınların giricilik ve şiddetlerinin başlangıçtaki elektronların hızlarıyla doğru orantılı olduğu yani elektronlar ne kadar hızlı ise oluşan X-ışınlarının da o kadar girici ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bir madde üzerine düşen ışık etkisiyle maddeden elektron sökülmesi esasına dayanan fotoelektrik olay, fotonların elektronlara enerji aktarabileceğini, bu enerjiyi soğuran elektronların serbest kalarak harekete geçebileceğini göstermiştir. X-ışınlarının keşfi ile bu olayın tersinin de mümkün olabileceği yani hareketli bir elektronun kinetik enerjisinin tümünün veya bir kısmının bir fotona dönüşebileceği anlaşılmıştır (62).

Elektromanyetik kuram, ivmeli bir elektrik yükünün elektromanyetik dalga yayımlamasını öngörür. Aniden durdurulan hızlı bir elektron ivmeli hareket yapar, dolayısıyla elektronun durdurulmasıyla oluşan X-ışınları da elektromanyetik dalgalardır. Bu elektromanyetik dalgaların yani X-ışınlarının; elektrik ve manyetik

alanlar içinde bir sapmaya uğramadan doğru yollar boyunca ilerlediği, saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçtiği, fosforlu maddelerin parlamasına yol açtığı ve fotoğraf plakalarına etki ettiği, keşiflerinden kısa süre sonra bulunmuştu.

X-ışınlarının dalga tabiatı ilk kez 1906'da, bunların polarizasyonunu göstermeyi başaran Barkla tarafından ortaya konmuştur (62). Barkla'nın deney düzeneği Şekil 1.1'de çizilmiştir. Barkla'nın deneyi, X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar olduğu kabulü altında çözümlenebilir. Deneyde z-yönünde kutuplanmamış (polarize olmamış) bir X-ışını demeti soldaki küçük bir karbon bloğu üzerine düşer. Bu ışınlar karbon tarafından saçılır; bu demektir ki, karbon atomları içerisindeki elektronlar X-ışınlarının elektrik vektörleri tarafından titreşime geçirilir ve sonra yeniden ışığa yaparlar. Bir elektromanyetik dalgadaki elektrik alan vektörü dalganın yayılma doğrultusuna dik olduğundan, ilk X-ışınları yalnızca x-y düzlemi içinde kalan elektrik alan vektörleri ihtiva eder. +x yönünde saçılan X-ışını, yalnızca y doğrultusunda elektrik vektörüne sahip olabilir ve bu nedenle düzlem polarize olmuştur. Bu polarizasyonu göstermek için, ışının yolu üzerine sağdaki gibi bir başka karbon blok konur. Bu bloktaki elektronlar, y doğrultusunda titreşmekle kısıtlanmıştır ve bu nedenle, yalnızca x-z düzlemi içinde yayılan X-ışınları ışır, y doğrultusunda ışığa olmaz. Saçılan X-ışınlarının x-z düzlemi dışında gözlenemeyişi X-ışınlarının dalga özelliğini kanıtlar (62).



Şekil 1.1 X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi (62)

X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için bir kırınım deneyinin ideal olacağı düşünülmüştü. Optik fiziğinden bilindiği üzere; bir kırınım deneyinde doyurucu sonuçlar alabilmek için kırınım ağındaki iki komşu çizgi arasındaki mesafenin ışığın dalgaboyu ile aynı mertebede olması gerekir ama X-ışınları için önerilen dalga boyları çok küçük olduğu için X-ışınlarının gerektirdiği dar aralıklarla kırınım ağı yapmak o dönem için mevcut sistemlerle mümkün değildi. 1912’de Max von LAUE X-ışınları için önerilen dalgaboylarının bir kristalde birbirine komşu iki atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini ileri sürdü ve örgüleri üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranacak olan kristallerin X-ışınlarını kırınımına uğratmak için kullanılmasını önerdi. Daha sonra yapılan deneylerde X-ışınlarının dalga tabiatı başarıyla gösterildi. X-ışınları için 1.3×10^{-11} ’den 4.8×10^{-11} m (0.13’den 0.48Å’a) kadar dalgaboyları bulunmuştur. Sınıflandırma amacı ile bugün dalgaboyları yaklaşık $10^{-12} - 10^{-8}$ m (0.01-100 Å) aralığında olan elektromanyetik ışınlar X-ışınları olarak dikkate alınmaktadır. Görünür ışığa kıyasla 10^{-4} kat daha küçük dalgaboyuna sahip olan X-ışınları, görünür ışıktan 10^4 kat daha enerjiktirler (62).

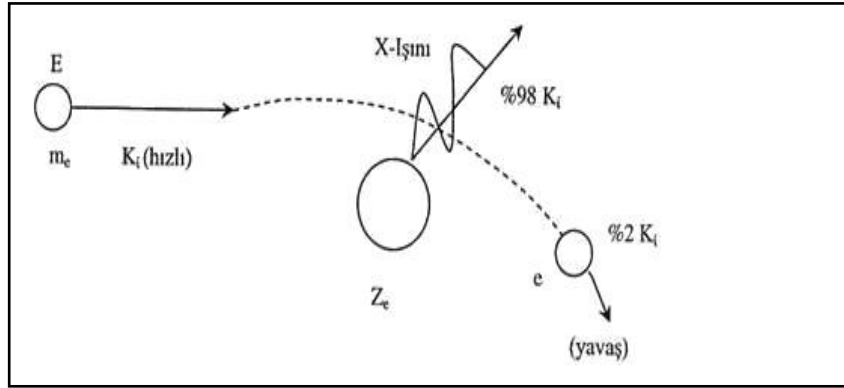
Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama (γ) ışınlarından radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışımaya dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışınların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan bu ışınlar arasındaki fark dalgaboylarıdır (frekanslarıdır). Spektrumda dalgaboyları 0.01’den 100Å ’a kadar olan elektromanyetik ışınlar X-ışınları kategorisine girer. Elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili kısmına düşen bu kategorinin sınırları keskin değildir, kısa dalgaboyu ucu γ -ışınları ile uzun dalgaboyu ucu ise morötesi ışıkla karışır (62). X-ışınları, nitelik itibariyle sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

1.4. X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları, nitelik itibariyle sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

1.4.1. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışınları; elektronlar, protonlar veya α parçacıkları gibi yüksek enerjili, yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri başka bir deyişle nükleer saçılmalarla hedef içerisinde adım adım yavaşlatılmaları sonucu meydana gelirler.



Şekil 1.2 Sürekli X-ışını oluşum mekanizması (62)

Bu etkileşimde yüklü parçacığın ısıdığı enerji, sürekli spektrum veya frenleme radyasyonu spektrumu olarak isimlendirilir. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir. Sürekli X-ışını emisyonu, klasik elektromanyetik teoriye göre şöyle açıklanabilir. 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. Sürekli X-ışınlarının üretilmesinde X-ışını tüpleri temel kaynaktır. Hedefe (bir X-ışını tüpünde anoda) çarpan elektronlardan çok az bir kısmı enerjilerini bir defada ve tümüyle bir X-ışını fotonu olarak yayımlayabilir. Bu elektronlar maksimum frekanslı (minimum dalgaboylu) ışınları oluştururlar. Minimum dalga boyu (λ_{\min}) hedef üzerine gelen elektronun tüm kinetik enerjisini $E = eV_0$ tek bir fotona vermesine karşılık geldiğine göre E_x yayımlanan X-ışınının enerjisi olmak üzere;

$$E = eV_0 \quad (1.2)$$

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

yazılabilir. Buradan λ_{\min} için

$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = eV_0 \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (1.4)$$

ifadesi elde edilir.

Bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{\min} kısa dalga boyu sınırıyla karakterize edilir. Burada, h Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-27}$ erg.s), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_0 ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir.

Sürekli ışınım ihtimali;

$$P \propto \frac{q^2 Z^2 T}{M_0^2} \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada, q elektron yükü cinsinden parçacığın yükü, Z hedef maddesinin atom numarası, T parçacığın kinetik enerjisi ve M_0 ise parçacığın durgun kütlesidir. Protonlar ve ağır parçacıklar elektron kütlesine göre daha büyük kütleyle sahip olduklarından nispeten daha az ışırlar. Bu nedenle protonların meydana getirdiği sürekli X-ışını spektrumunun şiddeti elektronların meydana getirdiğinden dört milyon kez daha küçüktür. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu şu özelliklerle karakterize edilir.

- 1) Kısa dalgaboyu limiti λ_{\min} ; bu dalgaboyu altında radyasyon gözlemlenmez.
- 2) Maksimum şiddetin dalgaboyu λ_{\max} yaklaşık olarak $\lambda_{\min}/2$ ' dir.
- 3) Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır.

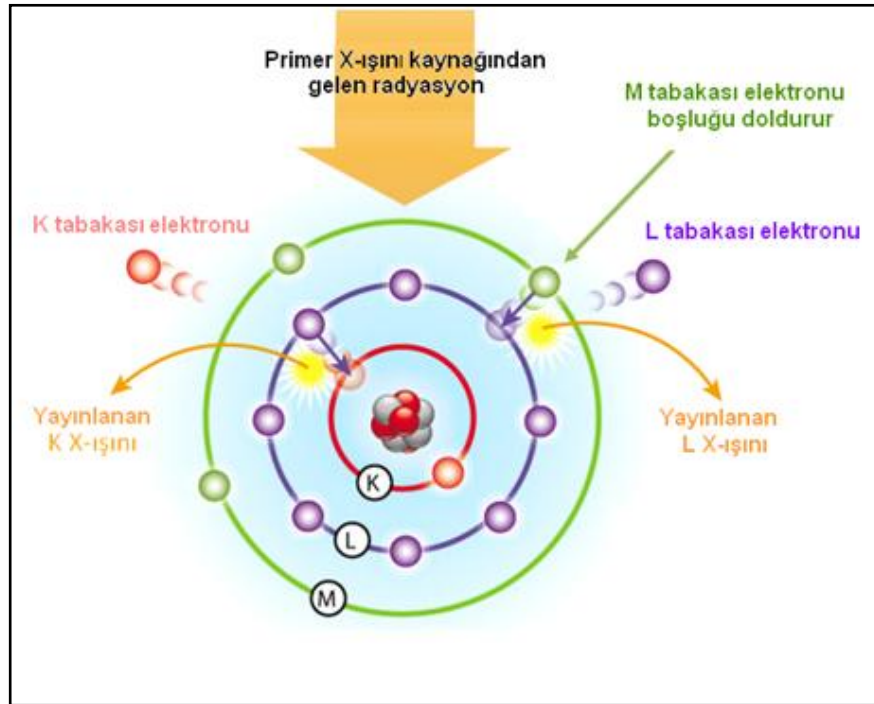
Sürekliğin dağılımı

$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (1.6)$$

Kramer formülü ile verilir. K orantı katsayısı ve i akımdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi şiddet dağılımı tüp akımı (i) ve atom numarası (Z) ile orantılıdır (31).

1.4.2. Karakteristik X-Işınları

Bir atomda elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe azalır. Bu sayede çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik X-ışını diye adlandırılır. Karakteristik X-ışını oluşumu Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Karakteristik X-ışını oluşum mekanizması (62)

Atomlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile açıklanabilen izinli yörüngeler arasında

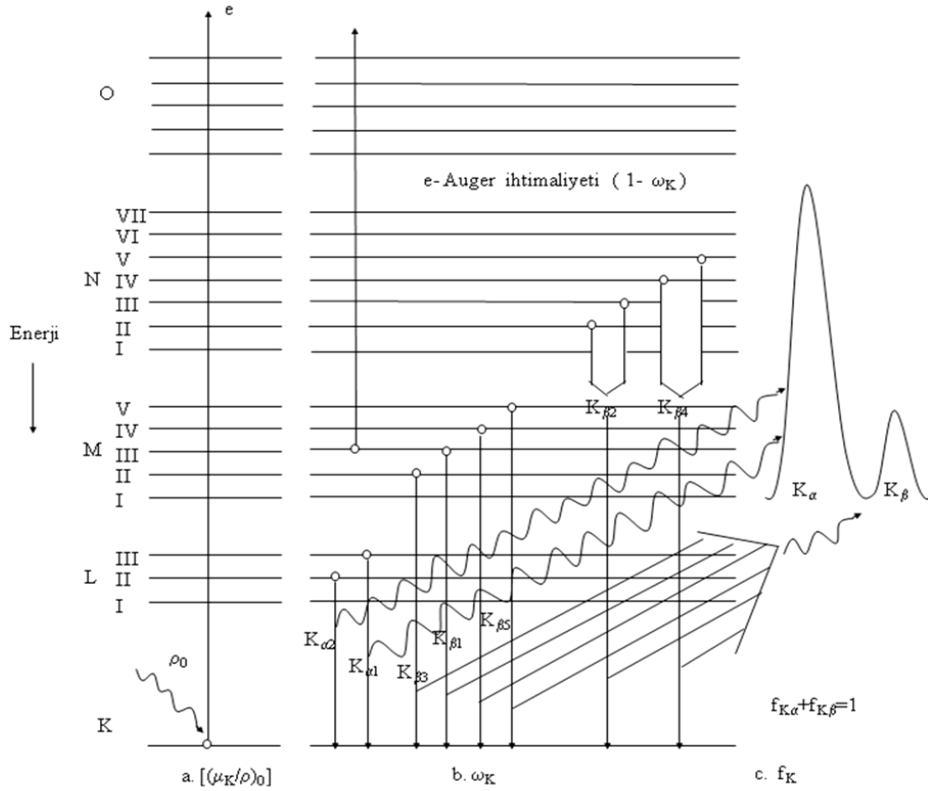
geçişler yapabilirler. Atomun enerji soğurarak üst seviyelere çıkması uyarma (excitation), uyarılmış elektronun enerji yayımlayarak temel hale geçmesi ise uyarılmışlıktan kurtulma (de-excitation) olarak adlandırılır. Uyarılmışlıktan kurtulma tek bir basamakta olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik X-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen K_{α} , K_{β} , L_1 , L_{α} , L_{β} , L_{η} , L_{γ} , M_{α} , M_{β} .. çizgilerini oluştururlar (62). 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				

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı karakteristik spektrumunun K_{α} çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa K_{β} çizgisi, N kabuğundaki elektronlardan biri tarafından doldurulursa K_{γ} çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L, M,

N... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L\ell$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, ... ışınları, M kabuğu için $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, ... ve N kabuğu için $N\alpha$, $N\beta$, $N\gamma$, ... çizgileri kısaca L, M, N serileri ortaya çıkmış olur (62).



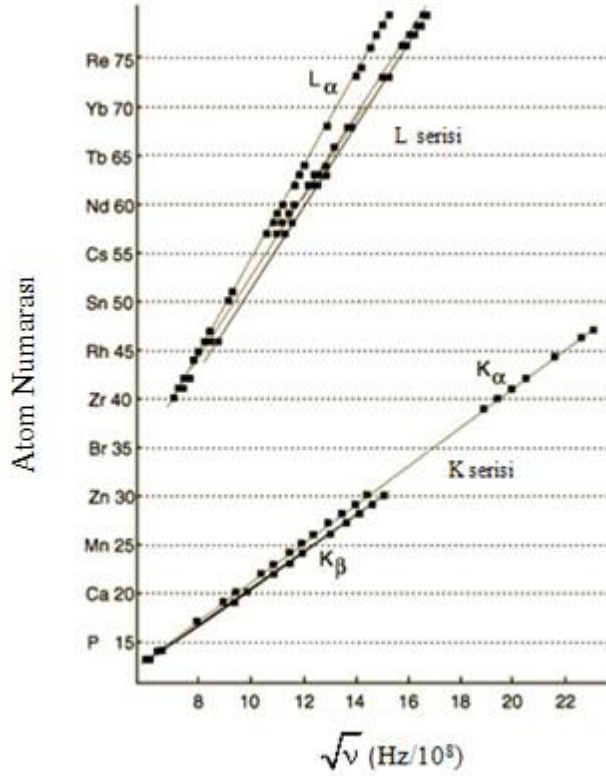
Şekil 1.4 Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması (63)

1.4.3. Moseley Kanunu

Moseley 1913'te alüminyum'dan altın'a kadar 39 elementin çizgisel spektrumunu araştırdı ve spektrumların tümünün dikkate değer bir biçimde birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumlarda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda görülmektedir. Moseley her serinin n. çizgisinin ν_n frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z'ye karşı ν_n grafiğini çizerek,

$$\sqrt{\nu_n} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (1.7)$$

ifadesini elde etti. (1.7) bağıntısı bir doğru denklemdir ve bütün X-ışını serileri için geçerlidir. Moseley Kanunu'na göre bazı spektral çizgileri için atom numarası ile frekans arasındaki ilişki Şekil 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Bazı spektral çizgiler için Moseley çizimi

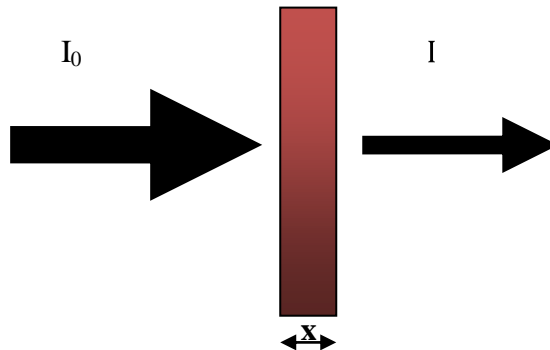
Bir X-ışını tüpünde ışınım yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen bir hedeften yayılır. Moseley, hedef atomlar yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde iç (yani sıkı bağlı) elektronların koparıldığını ileri sürdü. X-ışınları atomun iç elektron düzeylerinden birinde bu şekilde oluşturulan bir boşluk daha üst düzeydeki az sıkı bağlı bir elektron tarafından doldurulurken yayınırlar. Fakat boşluğun olduğu düzeyde veya daha alt düzeylerde bulunan elektronlar, boşluğu doldurmak için harekete geçen elektron ile çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin küçülmesine neden olurlar. Çekirdeğin bir yörünge elektronuna uyguladığı çekimi, bu elektron ile çekirdek arasında kalan diğer elektronlar nedeniyle azaltan bu etkiye perdeleme denir. Perdeleme nedeniyle çekirdek kendi yükünden beklenen etkiyi göstermez ve sanki yükü bir miktar azalmış gibi davranır, bu yük

($Z-\sigma$) etkin yük olarak adlandırılır. Burada σ perdeleme sabitidir. Moseley, Bohr teorisinden hareketle tüm elementler için çizgi ışım frekansının karekökünün merkezi etkin yükün bir başka deyişle atom numarasının lineer fonksiyonu olduğunu göstermiş oldu. Buna göre doğrusal değişim eğrisinden yararlanarak çizgi spektrumunun frekansını ölçmek suretiyle ilgili elementin atom numarasını belirlemek mümkündür. Moseley kanunu elementlerin türlerini tayin etmede kullanılan nitel (kalitatif) analizlerin temelini oluşturur.

1.5. X-Işınlarmın Maddeyle Etkileşmesi

Elektromanyetik radyasyon bir madde üzerine düşürüldüğünde, madde içine giren ışın atomların bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşir. Bu etkileşmelerin sonucunda iki temel olay meydana gelir. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi genel olarak, soğurma ve saçılma olarak iki grup altında toplanabilir (64,65).

Monokromatik bir X-ışını demeti, sonsuz kalınlığa sahip olmayan bir maddeyle etkileştiğinde, çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Madde ile gelen demet arasında gerçekleşen soğurulma ve saçılma olayları için hedef materyalin kalınlığı ile atom numarasının değeri de önemli bir etkidir. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha ince olduğunda bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha büyük ise parçacıklar bütün enerjisini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz (66).



Şekil 1.6 Elektromanyetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

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

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x} \quad (1.8)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu bağıntı Lambert-Beer Kanunu olarak bilinir. Bu kanun birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromagnetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu 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.

X-ışınlarının maddeyle etkileşmesinde en çok görülen olaylar fotoelektrik olay, çift oluşumu ve compton saçılmasıdır.

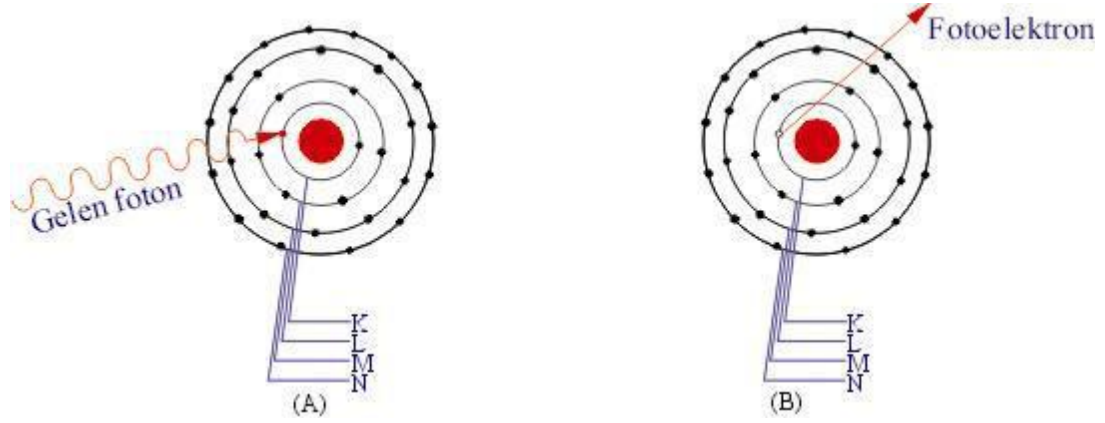
1.5.1. Fotoelektrik Olay

Enerjisi $h\nu$ olan bir foton, atomun bağlı elektronlarından biri tarafından soğurularak elektronun serbest hale geçmesi olayına fotoelektrik olay, serbest hale gelen elektrona da fotoelektron denir. K tabakasından sökülen bir elektronun enerjisi

$$E_{fe} = E(h\nu) - \phi_K \quad (1.9)$$

ile verilir. Burada E gelen fotonun enerjisi ve ϕ_K ise K tabakasının bağlanma enerjisidir. Eğer foton kabuktan bir elektron söküyor ve dış kabuklarda bulunan herhangi bir elektron bu boşluğu doldurur ise, iki tabakanın bağlanma enerjilerinin farkı kadar bir foton yayımlanır. Bu foton, karakteristik X-ışını olarak adlandırılır. K kabuğunda oluşan bir boşluk L kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa, yayımlanan karakteristik X-ışını enerjisi $\phi_K - \phi_L$ kadar olacaktır. Oluşan karakteristik X-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen bu foton atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisini sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk başına X-ışını yayımlanma ihtimali floresans verim (ω) olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayımlanma ihtimali, büyük atom numaralı elementlerinkine oranla daha büyüktür.

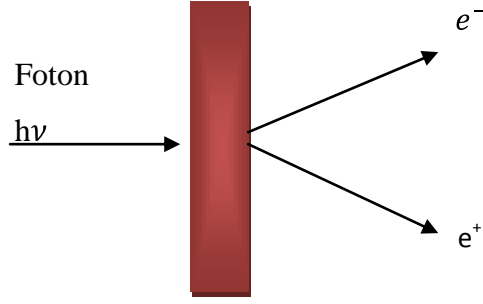
Büyük atom numaralı elementler için karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali küçük atom numaralılarına göre daha büyüktür (67). Bunun sebebi, küçük numaralı atomlarda iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kısıllarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden çok yakın olmasıdır.



Şekil 1.7 Fotoelektrik olay

1.5.2. Çift Oluşumu

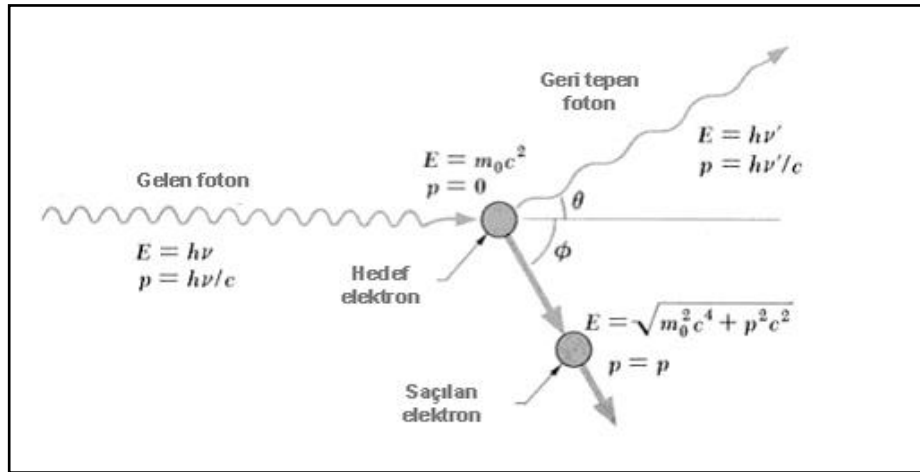
Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır. Elektron ile pozitronun kütleleri birbirine eşit, yükleri ise eşit fakat zıt işaretlidir. Çift oluşumun meydana gelebilmesi için eşik enerjisi $2m_0c^2$ (1,02 MeV) olmalıdır. 1,02 MeV'den daha büyük enerjili bir foton, yüksek atom numaralı bir elementin çekirdeğinin yakınından geçerken yok olur ve elektron pozitron çifti meydana gelir. Bu olay çekirdek etrafında olduğundan hiçbir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Sonuçta bu olay meydana gelirken yük, çizgisel momentum ve toplam enerji korunur. Çift oluşumu, hole teorisi ile izah edilebilir. Dirac'a göre, bir serbest elektronun enerjisi $+m_0c^2$ 'den daha büyük veya $-m_0c^2$ 'den daha küçüktür. Bu iki limit arasında elektronların mümkün durumları yoktur. Dirac teorisine göre, $2m_0c^2$ 'den daha büyük bir enerjiye sahip olan bir foton, bir elektronu negatif enerjili bir durumdan pozitif enerjili bir duruma yükseltebilir. Bu, pozitif enerji durumunda gözlenebilir bir elektron ile negatif enerji durumunda Dirac deliği denilen ve pozitif yüklü bir parçacık gibi hareket eden bir boşluk (hole) meydana getirir. Bu boşluk bir pozitrona karşılık gelmektedir. Böylece bir elektron-pozitron çifti meydana gelmiş olur (68).



Şekil 1.8 Çift oluşumu

1.5.3. Compton Olayı

Compton olayı, ışığın tanecikli yapıda olduğunu gösteren önemli olaylardan biridir. Gelen foton, kendisine kıyasla çok zayıf bağlı veya serbest bir elektron ile çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder ve geliş doğrultusundan sapar. Bu sırada gelen fotonla etkileşen elektron yörüngesinden koparılıp belli bir açıyla saçılır. Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin, gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda etkili olarak gözlenir. Burada ϕ saçılan fotonun geliş doğrultusuyla, θ ise geri tepen elektronun geliş doğrultusuyla yaptığı açıdır.



Şekil 1.9 Compton saçılması (2)

Bu olayda λ gelen fotonun, λ' ise saçılan fotonun dalga boyu olmak üzere gelen fotonun dalga boyu,

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\theta) \quad (1.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m_0 elektronun durgun kütlesi, θ 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

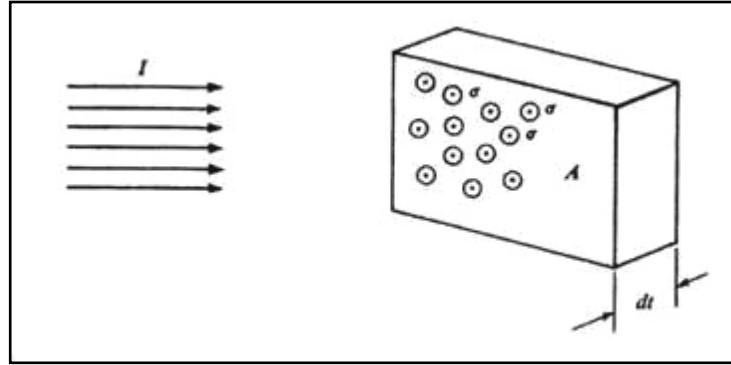
Herhangi bir olayın meydana gelme ihtimaliyetinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü hedef parçacığı kuşatan hayali bir alanla karakterize edilir. Bir hedef parçacığın tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır. Ayrıca parçacığın geometrik kesitinden daha küçük ya da daha büyük olabilir. Tesir kesiti, ışığın madde ile etkileşmesine bağlı olarak, soğurma ve saçılma tesir kesiti olarak isimlendirilir.

Soğurma tesir kesiti (σ), gelen bir X-ışını fotonunu bir atomun soğurma ihtimalinin ölçüsüdür. Soğurma tesir kesiti fotoelektrik, saçılma ve çift oluşumu tesir kesitlerinin toplamı olarak kullanılmaktadır.

Moleküldeki atomlar birbirlerine elektron yapılarının farklı olması nedeniyle farklı şekilde bağlanırlar. Atomları bir arada tutan bağlar tesir kesitlerini etkilemektedir. Çünkü molekülde yer alan atomlar artık serbest halde değildir. Moleküldeki atomların sahip oldukları elektronlar hem kendi hem de elektron ve çekirdeklerinin etkisi altındadır. Ayrıca moleküllerin bağlanma enerjilerindeki değişimde, tesir kesitini etkileyen faktörlerden biridir.

Tesir kesiti deneysel olarak ölçülebilen ve teorik değerlerle karşılaştırılabilen bir ifade olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesinde kolaylık sağlar. Suni radyoizotopların üretilmesinde, soğurmada saçılma da veya herhangi bir nükleer reaksiyonda gelen ışınlardaki parçacıklar hedef çekirdeğe çarptığı zaman neler olabileceği ihtimaliyetini ifade etmek için tesir kesitine ihtiyaç duyulmuştur. Tesir kesitinin tam olarak bilinmesi reaktör zırhlama, tıbbi fizikte, radyasyon

soğurma katsayılarının hesaplanmasında, farklı elementlerin değişik fotoiyonizasyon enerjilerinde, karakteristik K, L, M tabaka ve alt tabaka X-ışını floresans tesir kesitlerinin deneysel olarak ölçülmesinde, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizlerinde, ilaç sanayi gibi birçok fiziksel ve kimyasal alanda kullanılmaktadır. Bu ölçümler fotoiyonizasyon tesir kesitleri, sıçrama oranı, X-ışını yayınlanma hızları ve floresans verim gibi fiziksel parametrelerin doğrudan kontrolünü sağlar (69).



Şekil 1.10 İnce bir levha üzerine gelen ışın demeti

I şiddetinde bir ışın demeti, t kalınlığında bir A yüzeyine gelsin. Maddenin birim hacmindeki atom sayısı n ve atomik tesir kesiti σ ise ışına maruz kalan madde alanı $A n \sigma dt$ olur. Bu ifadede $n \sigma dt$ etkin alan kesri adını alır. Etkin alan kesri f ile gösterilir ve levhadan geçen demetin şiddetindeki değişimin kesrini temsil eder. Gelen ışın demetindeki N parçacıktan N_0 tanesi etkileşime giriyorsa, tesir kesrinin ifadesi;

Etkin alan kesri (f) ise;

$$f = \text{Toplam etkin alan} / \text{Toplam yüzey alanı} = \sigma A n dt / A = \sigma n dt \quad (1.11)$$

Bu etkin alan kesri, gelen ışın demetinin ince levhadan geçerken I şiddetinde meydana gelen değişimi olarak ifade edilir ve

$$dI = -fI \quad (1.12)$$

şeklindedir. Buradan f ' nin değeri yerine yazılırsa,

$$-dI/I = \sigma n dt \quad (1.13)$$

olur. Buradaki (-) işareti dt kalınlığı arttıkça I şiddetinin azalacağını gösterir. T=0 anında I=I₀ kabul edilirse

$$I = I_0 e^{-\sigma n t} \quad (1.14)$$

elde edilir. Gelen ışın demetindeki N parçacık sayısı, ışın demetinin şiddetiyle orantılı olduğundan, bu denklem

$$N = N_0 e^{-\sigma n d t} \quad (1.15)$$

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

$$\sigma = \frac{dN}{N_0 n t} \quad (1.16)$$

dir ve birimi 'barn'(1 barn = 10⁻²⁴cm²) olarak ifade edilir (70).

Saçılma meydana geldikten sonra tesir kesiti farklı açılar için farklı değerler alır. Bunun için açığa bağlı farklı bir tesir kesiti tanımlanır. Tanımlanan bu tesir kesitine diferansiyel tesir kesiti denir ve birim katı açı başına düşen tesir kesiti olarak tanımlanır. Bir etkileşimde θ gelme açısı doğrultusundaki $d\Omega$ katı açısı içinde saçılan ışın sayısının, gelen ışın sayısına oranının ölçüsüdür. Diferansiyel saçılma tesir kesiti, gelen ışının birim katı açı başına saçılma ihtimali olarak da tanımlanır (71).

1.6.2. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Atomun iç tabaka elektronları çeşitli yollarla sökülerek atomlar iyon haline getirilir. Bu sökülen elektronların geride bıraktığı boşluk bir üst tabakadaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu olay sırasında tabakalar arasındaki fark kadar dışarıya enerji yayımlanır. Bu olaya ışımali geçiş denilir. Bir atomda herhangi bir yolla, tabaka veya alt tabakalardaki bir boşluğun bir X-ışını yayımlayarak (ışımali geçişle) doldurulması ihtimaliyetine floresans verim denir. İyonlaşmış atomun elektronlarının yeniden düzenlenmesi esnasında Auger ve Coster-Kronig geçiş olayları meydana gelebilir. Bu olaylar ışımsız geçişlerdir. Coster-Kronig geçişler

aynı tabakanın alt tabakalarında meydana gelirler. Atomda $\Delta n = 0$ olan geçişler yasak geçişlerdir.

$\Delta n = 0$ da meydana gelen alt tabakalar arasındaki geçişlere ya da boşluk transferlerine Coster-Kronig geçişler denilir.

K tabakasına ait floresans verimi,

$$\omega_k = \frac{I_k}{\eta_k} \quad (1.17)$$

şeklinde yazılır. Burada ω_k , K tabakasına ait floresans verimi, I_k , yayımlanan toplam K X-ışınları sayısı, η_k , K tabakasında meydana getirilen boşlukların sayısıdır. K tabakasından daha yüksek tabakaların birden fazla alt tabakaya sahip olmalarından ve dolayısıyla ortalama floresans verimi bu tabakaların iyonize edilişlerine göre değişeceğinden ancak belli boşluk dağılımları için ortalama floresans verim tarif edilebilir. Ayrıca alt tabakalardaki boşluk dağılımı, aynı baş kuantum sayısına sahip alt tabakalar arasındaki ışımsız Coster-Kronig geçişlerinden dolayı farklılık göstermektedir. Bu iki sebepten dolayı yüksek atomik seviyelerdeki floresans verimi karmaşık bir hal almaktadır.

Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri gösterimi alt ve üst olarak iki indis taşımaktadır. Alt indis geçişin meydana geldiği alt tabakaları, üst indis ise ana tabakayı göstermektedir. Örneğin f_{ij}^X , herhangi bir yolla X-tabakasının X_i alt tabakasında meydana getirilen bir boşluğun daha yüksek X_j tabakasına geçme ihtimalidir.

Coster-Kronig geçişler ışıklı $f_{ij}^X(R)$ ve ışımsız $f_{ij}^X(A)$ olmak üzere iki kısımdan oluşur ve

$$f_{ij}^X(R) \ll f_{ij}^X(A) \quad (1.18)$$

X-tabakasının i ve j alt tabakaları arasında Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij}^X = f_{ij}^X(R) + f_{ij}^X(A) \quad (1.19)$$

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

$$f_{ij}^X = \frac{\Gamma_A(L_i L_j)}{\Gamma(L_i)} ; X = M, N, O \text{ ve } j > i \quad (1.20)$$

olur. Burada Γ_A , Auger kısmı genişliği (Auger geçiş hızlarının toplamı)' dir. Coster-Kronig geçişlerin dikkate alınmadığı durumlarda X (X= K, L, M, N,.....) ile gösterilen bir tabakanın i. alt tabakasının floresans verimi,

$$\omega_x^i = \frac{I_i^x}{\eta_i^x} \quad (1.21)$$

şeklinde ifade edilir.

X-tabakası için ortalama floresans verim ise,

$$\omega_x = \sum N_i^x \omega_i^x \quad (1.22)$$

şeklindedir. Burada N_i^x , X-tabakasının i. alt tabakasındaki boşlukların rölatif sayısıdır

$$N_i^x = \frac{\eta_i^x}{\sum_{i=1}^k \eta_i^x} \quad \sum_{i=1}^k N_i^x = 1 \quad (1.23)$$

şeklinde tanımlanır.

Eğer bir tabakada meydana getirilen bir boşluk daha üst tabakalardan yapılacak geçişlerle doldurulmadan önce Coster-Kronig geçişleri ile doldurulursa yukarıdaki denklemler kullanılamaz. Bu durumda,

- 1) ω floresans verimi Coster-Kronig geçişleri tarafından değiştirilen boşluk dağılımları V_i^x ile ω_i^x alt tabaka floresans verimlerinin kombinasyonu olarak yazılabilir.

$$\omega_x = \sum_{i=1}^k V_i^x \omega_i^x \quad (1.24)$$

$$\sum_{i=1}^k V_i^x > 1 \quad (1.25)$$

Buradaki V_i^x Coster-Kronig geçişler olduktan sonra X-tabakasının i. alt tabakasındaki boşlukların rölatif sayısını göstermektedir. Başlangıçtaki rölatif boşlukların sayısı olan N_i^x , V_i^x cinsinden ifade edilebilir.

$$V_1^x = N_1^x \quad (1.26)$$

$$V_2^x = N_2^x + f_{12}^x N_1^x \quad (1.27)$$

$$V_3^x = N_3^x + f_{23}^x N_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x + f_{23}^x) N_1^x \quad (1.28)$$

$$V_k^x = N_k^x + f_{k-1,k}^x N_{k-1}^x + (f_{k-2,k-1}^x f_{k-1,k}^x) N_{k-2}^x + \dots + (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + f_{12}^x f_{23}^x f_{3k}^x + \dots) N_1^x \quad (1.29)$$

2) ϖ_x ortalama florens verimi N_i^x birincil boşlukların rölatif sayısının lineer kombinasyonu olarak

$$\varpi_x = \sum_{i=1}^k N_i^x V_i^x \quad (1.30)$$

şeklinde yazılabilir. V_i^x i. alt tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayınlanması ihtimaliyetidir. $V_i^x \omega_i^x$ ve $N_i^x V_i^x$ çarpanları eşit değildir. $V_i^x \omega_i^x$ niceliği, bir X-tabakasının herhangi bir alt tabakasındaki boşluk sayısı başına i. alt tabakaya daha üst tabakalardan ışımali geçişlerin sayısını belirtir. $N_i^x V_i^x$ niceliği ise, i. tabakadaki boşluk sayısı başına X-tabakasının tüm alt tabakalarına geçişlerde yayımlanan X-ışınlarının sayısını belirtir. V_i^x katsayıları (1.21), (1.22), (1.23), (1.24), (1.25) denklemlerindeki ω_i^x alt tabaka floresans verimleri arasındaki dönüşüm denklemleri,

$$V_1^x = \omega_1^x + f_{12}^x \omega_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{13}^x) \omega_3^x + \dots + (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + f_{13}^x f_{3k}^x + \dots + f_{1,k-1}^x f_{k-1,k}^x + \dots) \omega_k^x \quad (1.31)$$

$$V_{k-1}^x = \omega_{k-1}^x + f_{k-1,k}^x \omega_k^x \quad (1.32)$$

$$V_k^x = \omega_k^x \quad (1.33)$$

şeklindedir.

1.6.3. Şiddet

En genel haliyle, birim zamanda birim alana (veya alandan) taşınan enerji olarak tanımlanabilir.

Buna göre

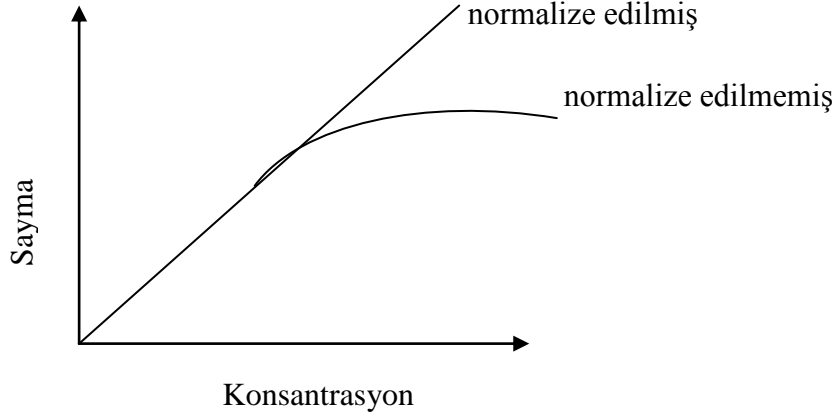
$$X - \text{ışını şuasının şiddeti} = \left| \frac{\text{enerji}}{\text{alan} \times \text{zaman}} \right| = \left| \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right| \quad (1.34)$$

$$I \equiv \left| \frac{\text{counts (sayımlar)}}{\text{alan} \times \text{zaman}} \right| \quad (1.35)$$

olacaktır.

1.6.3.1. Normalize Şiddet

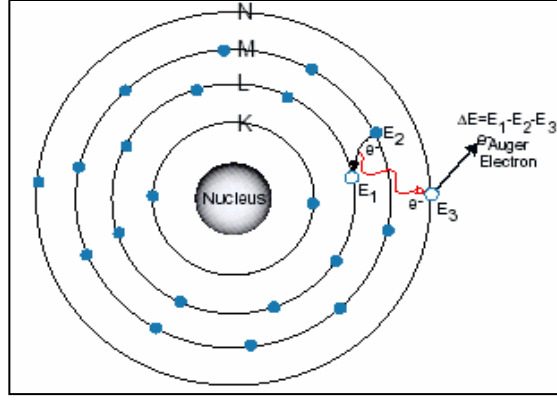
Çeşitli spektral piklerin veya çizgi şiddetlerinin, diğer bazı çizgi şiddetlerine bölünmesi ile elde edilen şiddete denir. Geometri faktörü ve sayma sisteminin kararlılığı gibi bazı dezavantajların üstesinden gelmek için genellikle spektrumlar normalize edilir. Böyle bir normalizasyon işlemi Şekil 1.11’de görüldüğü gibi sayma-konsantrasyon eğrisini, yüksek konsantrasyonlarda lineerleştiriyor ve eğimini arttırıyorsa bu sistemin hassasiyetinin ve çalışma aralığını artırılması anlamına gelir.



Şekil 1.11 Normalize edilmiş ve edilmemiş şiddet

1.6.4. Auger Geçişleri

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



Şekil 1.12 Auger olayının meydana gelişi (63)

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

- 1) Atomun L' den K'ya geçişindeki enerjiyi L veya M elektronu yayımlaması ile serbest bıraktığı kabul edilir.
- 2) Veya L'den K'ya elektron geçişinde normal olarak bir $K\alpha$ fotonu yayımlandığı kabul edilmektedir.

Ancak bu foton atomu terk etmeden bir L veya M elektronu fırlatmasına sebep olacak şekilde soğurulacaktır. Bu olay iç fotoelektrik soğurma olarak düşünülebilir. Bu her iki olayda atomu iki kere iyonlaşmış durumda bırakır. Auger olayı elektronları daha gevşek bağlı ve karakteristik fotonların daha kolay soğurulduğu küçük atom numaralı elementlerde daha yaygın görülür. Aynı sebepten dolayı bu olay L serisi için K serisinden daha baskındır. Atomdan yayımlanan $K\alpha$ fotonunun enerjisi azalan atom numarası ile L tabakasının soğurulma kıyasına yaklaşır ve dolayısıyla soğurulma şansı artar. Auger olayı floresans verimin ve satellite çizgilerinin temelini oluşturur.

K tabakası için Auger olayı ihtimaliyeti a_k , ışımsız geçişlerin sayısı I_{KA} meydana getirilen boşluk sayısı η_K olmak üzere,

$$a_k = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (1.36)$$

ile verilir. Auger verimi, floresans verim ve Coster-Kronig verim arasında

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^x = 1 \quad (1.37)$$

bağıntısı vardır. Herhangi bir tabaka için ortalama Auger verimi (\bar{a}_x)

$$\bar{a}_x = \sum_{i=1}^k V_i^x a_i^x \quad (1.38)$$

bağıntısı ile verilir. Burada V_i^x değiştirilmiş boşluk sayısıdır. Aynı boşluk dağılımı için tabakanın ortalama floresans verimi ω_i^x ile ortalama Auger verimi \bar{a}_x arasındaki bağıntı,

$$\omega_i^x + \bar{a}_x = 1 \quad (1.39)$$

şeklinde yazılabilir (72).

1.7. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri

Periyodik çizelgede IIA grubu ile IIIA grubu arasında kalan ve on altı grup oluşturan elementlere geçiş elementleri veya geçiş metalleri denir (73). Geçiş metallerinin çoğu iyi elektriksel iletkenlerdir, dövülebilir, çekilebilir, parlaktır, gümüş beyazı renktedir. Ana grup elementlerine kıyasla genel olarak daha yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptir. Birkaç istisna, oda sıcaklığında sıvı olacak kadar düşük erime noktalı civa, kırmızı-kahverengi bakır ve sarı renkli altındır (74). Geçiş metalleri birinci sıra, ikinci sıra ve üçüncü sıra elementleri olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilir. Birinci sıra elementleri Skandiyum (Sc) ve Çinko (Zn) arasında kalan, ikinci sıra elementleri Yttriyum (Y) ve Kadmiyum (Cd) arasında kalan üçüncü sıra elementleri ise Lantanyum (La) ve Civa (Hg) elementleri arasında kalan geçiş metalleridir. Birinci sıra geçiş metalleri için $[\text{Ar}]3d^n 4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş elementleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri sırasıyla $[\text{Kr}]4d^n 5s^2$ ve $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^n 6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksektir. Buna göre metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş elementlerine göre ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır. Geçiş metallerinin genel özellikleri şunlardır:

- 1) Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerde bulunabilir
- 2) Bileşikleri genelde renklidir

- 3) Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir
- 4) Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir
- 5) Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerinin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyodik çizelgede geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, orta bölgedeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerlere sahip olabildiği görülmektedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerlikler daha karardır.

Geçiş elementlerinin bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleriyle ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri iki türdür: Birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron yine metalin diğeri bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki çeşittir. Birinci tür yük aktarım geçişinde, metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale (M→L) elektron geçişi olur. İkinci tür yük aktarım geçişinde ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale (L→M) elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğeri elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık gelen ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Bu nedenle ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere neden olur.

Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder.

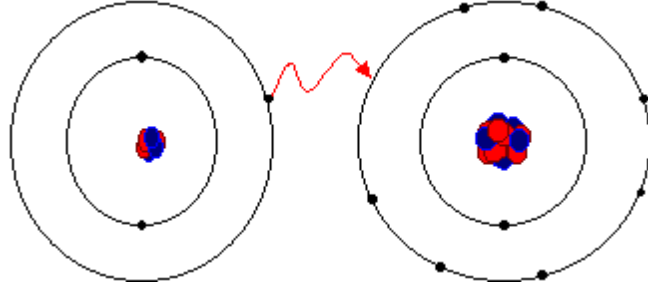
Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddeler iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş elementlerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş element bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (75).

1.8. Bağ Çeşitleri

Kimyasal bağlar, iyonik bağ, kovalent bağ, koordinatif bağ ve metalik bağ olmak üzere dört grupta toplanır.

1.8.1. İyonik Bağ

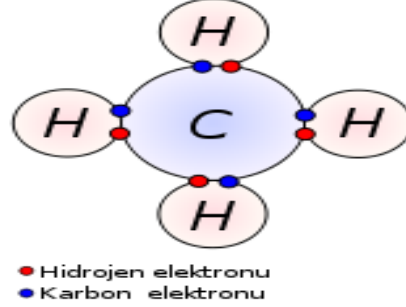
Aktif bir metal ile elektronegatifliği büyük bir ametal arasında elektron transferi ile oluşan bağa denir. Metal ile ametalin elektronegativite farkı ne kadar büyük olursa, oluşan bileşik o derece iyonik karaktere sahip olur. Elektronegativitesi sıfır olan bir metal olmadığı için %100 iyonik karaktere sahip bir bileşik yoktur. İyonik bağ iki zıt yüklü olan anyon ve katyonlar arasındaki karşılıklı Coulomb çekiminden kaynaklanmaktadır. Birçok metal, iyonik valansa sahiptir ve buna metalin oksidasyonu denir. Bu oksidasyon kademesi terimi genel olarak metal iyonu üzerindeki yükü gösterir. Buna göre metal atomundan uzaklaştırılan elektron sayısına oksidasyon kademesi denir (76).



Şekil 1.13 Li ve F atomlarının iyonik bağ oluşumu (63)

1.8.2. Kovalent Bağ

Atomlar arası elektron transferi olmadan valans elektronlarının kullanılmasından oluşan kovalent bağda, iki atomik orbitalin birbirine etki ederek bağda bulunması gereken elektronları ihtiva eden yeni orbitalleri meydana getirmeleridir. Kovalent bağda atomlar aynı cins olup elektronegatiflikleri birbirine çok yakındır. Aynı zamanda da valans bağı oluşturan elektronlar her iki atoma da aynı derecede ait olurlar. Dolayısıyla elektron bulutunun atomlardan herhangi birine doğru kayması söz konusu değildir.



Şekil 1.14 Kovalent bağ oluşumu (63)

1.8.3. Koordinatif Bağ ve Koordinasyon Bileşikleri

Koordinatif bağda iki ayrı atom orbitalinden iki yeni orbital oluşmaktadır. Fakat burada merkez atomun atomik orbitali tamamen boştur. Bağa katılan iki elektronda ligandlardan alınır. Yani bağın oluşmasına elektron katkısı yoktur. Komplekslerde etkin olan bağ koordine kovalent bağıdır. İki veya daha fazla türden atomun birleşerek oluşturduğu dışarıya kapalı ama yüklü olan atom topluluklarına, yani moleküllere kompleks iyon (kompleks) denir. Bu tanıma göre NO_3^- gibi

moleküller birer komplekstir. Ayrıca kompleks iyon terimi, tanımlamayı kısıtlamak açısından, bir metal iyonuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan nötral moleküllerden veya anyonlardan oluşmuş yüklü birimler $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ gibi için kullanılmaktadır. Kompleks iyonu oluşturan metal atomuna merkez atomu denir. Merkez atomuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan ligand sayısına, dolayısıyla merkez atomunun yapmış olduğu koordinasyon bağ sayısına koordinasyon sayısı denir. Bağı teşkil eden her iki elektronun bir ve aynı atomdan alındığı bağ çeşidine koordinatif bağ denir. Ortaklanmamış elektron çiftine sahip moleküllere veya anyonlara (yüksüz ve eksi moleküller) Ligand denir. İlke olarak, böyle herhangi bir molekül ortaklanmamış elektron çiftini bir merkez iyonuna vererek bir kompleks oluşturabilir. Ortaklanmamış elektron çiftine sahip olan atomlar genellikle elektronegatif elementlerdir (77).

Werner teorisine göre atomlar, belirli sayıda başka atom, molekül veya radikallerle birleşebilirler. Werner bu sayıya koordinasyon sayısı demiştir. Bu sayı merkez atomuna bağlı olarak bazen 6, bazen 4 seyrek olarak 2 veya 8 olabilir. Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların meydana getirdiği bölgeye birinci tesir bölgesi denir. Bu bileşiklerin formülleri yazılırken birinci tesir sahasını oluşturan atom ve moleküller köşeli parantez içine alınır. Birinci tesir sahası dışında çözücü moleküllerin meydana getirdiği ikincil üçüncül tesir sahasları da vardır (75).

1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler

1.9.1. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Bu teoride ligandlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atom arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal alan teorisinde ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomun d orbitalleri arasındaki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağlı enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Atomun d orbitalleri çekirdeğe göre uzayda çeşitli pozisyonlarda bulunur. Mesela d_{z^2} orbitali, z eksenini boyunca; $d_{x^2-y^2}$ orbitali, x ve y eksenleri boyunca; d_{xy} orbitali x ve y eksenlerinin oluşturduğu düzlemde ve d_{zy} orbitali ise y ve z eksenlerinin oluşturduğu düzlemde bulunmaktadır. Küresel simetriye sahip bir alan içerisinde veya alan olmadığı zaman,

bir atom veya iyonda bulunan d orbitalleri aynı enerjiye sahiptirler. Yani bu durumda d orbitalleri çakışık haldedir.

1.9.2. Moleküler Orbital Teorisi (MOT)

Kristal alan teorisinin yetersizliklerinden biri, merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Moleküler orbital (MO) teorisinde metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşim dikkate alınarak kristal alan teorisinin yetersizlikleri giderilmektedir. Dalga mekaniği açısından değerlik orbitali, iki atomlu bir A-B molekülünde A ve B çekirdeklerinin ikisine birden yayılan en az bir orbital olarak tarif edilir. (Bir elementin değeriği aynı zamanda onun birleşme gücü olarak tarif edilir). Böyle bir orbitale moleküler orbital denir.

Moleküler orbitallerin atomik orbitallerin birleşmesiyle meydana geldiğini ve çekirdekler uzak mesafeye götürüldüklerinde tekrar atomik orbitallere bölündüklerini farzetmek gerekmektedir.

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

1.9.3. İyonlaşma Enerjisi

Gaz fazında bulunan temel haldeki bir atomdan bir elektron koparılması için gereken enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. Elektron koparmak için elektriksel alan kullanıldığından bu enerjiye iyonlaşma potansiyeli de denir. $n=\infty$ orbitalin sonsuz uzaklıkta olması anlamında olduğundan bu orbitaldeki bir elektron çekirdekten tamamıyla koparılmış demektir. Bu nedenle iyonlaşma enerjisi elektronun bulunduğu orbitalin enerjisi ile $n=\infty$ orbitalinin enerjisi arasındaki farka eşittir. Elektronun bulunduğu seviyelerle ilgili baş kuantum sayısı n 'nin büyük olması, elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından küçük bir kuvvetle çekilmesi anlamında olacağından, iyonlaşma enerjisinin küçük olması demektir. Etkin çekirdek yükü

Z_{et} 'in büyük olması halinde elektron çekirdek tarafından büyük bir kuvvetle çekileceğinden iyonlaşma enerjisi büyük olur.

En dış alt tabakanın büyük olması halinde atom kararlılık kazanır. Bu kararlılık yarı dolu alt tabakanın sağladığı kararlılıktan daha büyüktür. Dolayısıyla alt tabakası tam dolu olan atomların birinci iyonlaşma enerjileri de büyük olur. İyonlaşma olayında enerjisi en büyük olan elektron koparılır çünkü bu elektronu koparmak için gereken enerji en küçüktür. Gerçekte iyonlaşma olayı baş kuantum sayısı en büyük olan orbitaldeki elektronun koparılmasıyla başlar. Geçiş elementlerinde önce ns elektronları, daha sonra (n-1)d elektronları koparılır. Aktinitlerde önce ns elektronları, daha sonra (n-2)f elektronları koparılır.

1.9.4. Bağ Enerjileri

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekilde düzenlenerek yeni moleküller oluştururlar. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağın koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir. Kimyasal bağlar söz konusu molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere sahiptir. Bağ enerjisi bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar σ bağlarıdır. Çift bağlar bir σ ve bir π bağından oluşur. π bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur. Bağ enerjisi bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu bağ kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar ise uzundur (78).

1.9.5. Bağ Uzunlukları

Bir molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık, atomların titreşim hareketi nedeniyle sürekli olarak değişir. Fakat bir molekülde tam olarak belirli olan bir ortalama uzaklıktan söz edilebilir. Atom numarası büyüdükçe bağ uzunluğu artar.

Bunu değerlik elektronlarının birbirini itmesi yüzünden iki atomun birbirine daha az yaklaşabildiğini düşünerek açıklayabiliriz. Çünkü atom numarası büyük olan atomlardaki değerlik elektronları çekirdekten daha uzak olan alt tabakalarda bulunmaktadır. Böylece çekirdekler arası uzaklık artmış olur. Ayrıca atom numarası arttıkça çekirdek yükü artmakta ve iki çekirdeğin arasındaki itme kuvveti büyüyerek atomların yaklaşmasını önlemektedir (78).

1.9.6. Bağ Açılı

Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ açısından da söz edilemez. Fakat belirli bir molekül yapısı için daima belirli bir ortalama açı vardır, bağ açısı bu ortalama açıdır. (78).

1.9.7. Elektron İlgisi

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

Gaz fazındaki bir atom yada iyonun bir elektron eklendiği zaman açığa çıkan enerjiye elektron ilgisi denir.



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

1.9.8. Elektronegatiflik

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

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

$$N = I + \varepsilon \quad (1.41)$$

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

$$I_1 + \varepsilon_1 < I_2 + \varepsilon_2 \quad (1.42)$$

$$I_1 - \varepsilon_1 < I_2 - \varepsilon_2 \quad (1.43)$$

yazabiliriz. Demek ki birinci atomdan elektronun kaybı kolay, 2. atomdan elektronun kaybı zordur. Yani karşılıklı etkileşme durumunda elektronun 1. atomdan kaybolup 2. atoma konması olayı, buna zıt işleminden daha kolaydır. Bu işlemi nitelik olarak şöyle ifade edebiliriz.



1.9.9. Oksidasyon Sayısı

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

Elektronegatifliği büyük olan element negatif yüklü küçük olan element ise pozitif yüklü olarak kabul edilir. Oksidasyon sayısı bu esasa göre hesaplanır.

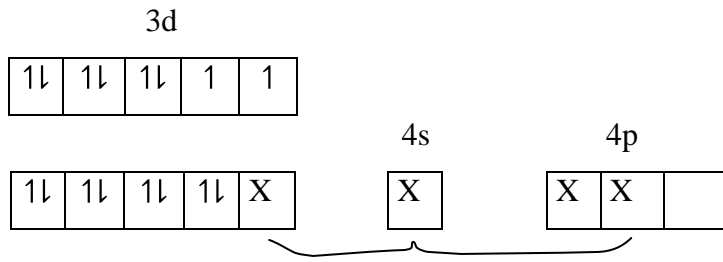
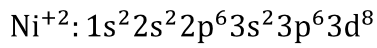
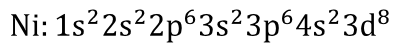
1.9.10. Koordinasyon Sayısı

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

1.9.11. Hibritleşme

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla hibritleşme kavramı geliştirilmiştir. Hibrit kelimesi melez anlamındadır. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok yapıda atom orbitalinin birbiriyle karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına hibritleşme denir ve hibritleşme ile oluşturulan melez orbitallere hibrit orbitali denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin oluşabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller (2s ve 2p gibi) hibritleşir. Ama bazı hallerde baş kuantum sayısı bir farklı orbitallerde (2d) hibritleşmeye katılır (76).

Ni(II) Ftalosiyenin

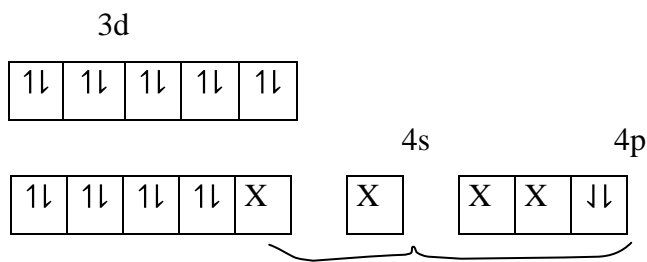
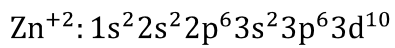
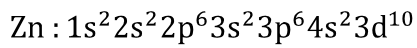


-dsp² hibritleşmesi

-Diyamanyetik

-Kare düzlem

Zn(II) Ftalosiyenin



-dsp² hibritleşmesi

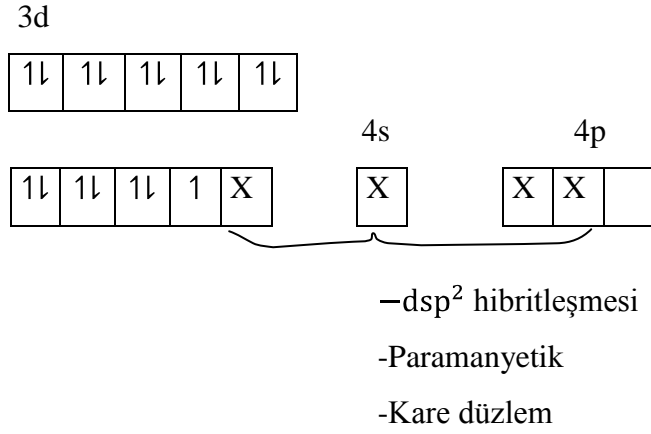
-Diyamanyetik

-Kare düzlem

Co(II) Ftalosiyenin

Co: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

Co²⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$



2. MATERYAL VE METOT

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

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), atom numarası $Z > 4$ büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik methodlardan biridir. XRF methodunun en önemli avantajları; geniş dinamik aralık (ppm' den % (m/m)), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeoloji de demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, maden cevheri, minareler gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (79). Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında EDXRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP' nin yerini EDXRF' nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında EDXRF' nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir (80).

Oda sıcaklıklarında radyasyonun tespiti için sayısız katıhal malzeme mevcuttur. Bu sıcaklıklarda dedektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi yüzünden, kullanılan malzeme geniş enerji aralıklığına sahip olmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin yük transfer özellikleri de yüksek olmalıdır. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellur (CdTe) ve Civa iyodür (HgI_2) 'dür. Bunlar içerisinde HgI_2 dedektörleri, EDXRF cihazlarında kullanımı ve ticari şeklinin olması sebebiyle en uygun olanıdır. CdTe dedektörleri yüksek durdurucu gücü sebebiyle oda sıcaklıklarında gama spektroskopisinde kullanılır. Bu dedektörlerde son yıllarda enerji rezülasyonundaki iyileşme sebebiyle EDXRF için tercih edilmeye başlamıştır. GaAs dedektörleri 1973'lerden sonra pek fazla gelişim göstermemişlerdir (2).

EDXRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970'lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Daha önceleri EDXRF cihazlar yalnızca sınırlı rezülasyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu detektörler yalnızca üs üste binmiş 2 veya 3 elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Fakat katıhal

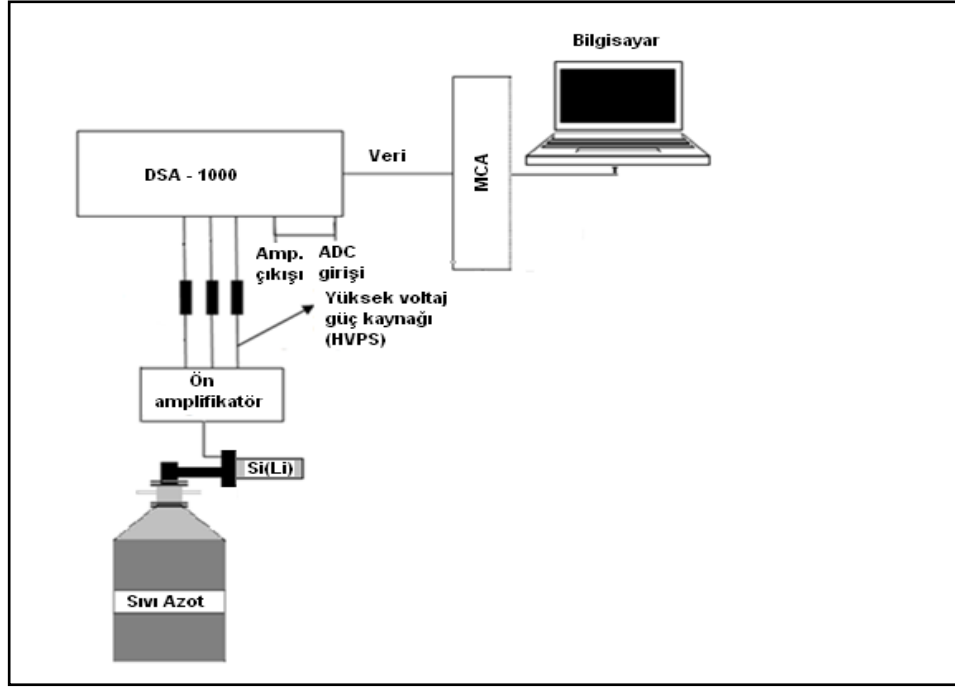
yarıiletken dedektörleri ise çok daha iyi enerji çözünürlüğü gösterebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üst üste binmiş pikleri ayırmada katıhal dedektörlerinde daha az problemlerle karşılaşıldı. Yine de analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümüleme çalışmaları hala devam etmektedir (2). Aşağıdaki Tablo 2.1’de EDXRF alanındaki üç farklı dedektörün farklı enerjilerdeki enerji rezülasyonunun karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 2.1 Farklı dedektörler için farklı enerjilerde FWHM değerleri (2)

Enerji rezülasyonu (eV)				
Atom numarası	K_{α} (keV)	Katıhal	Gaz Ayrımlı	Sintilasyon
13(Al)	1.49	117	425	3000
26(Fe)	6.4	160	660	6200
50(Sn)	25.3	275	1750	12200

Günümüzde EDXRF cihazlarını temel alan birçok laboratuarlarda katıhal dedektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe dedektörleri tercih edilmektedir. Genel olarak EDXRF spektrometreleri;

- 1) X-ışını kaynağı (X-ışını tüpü veya radyoaktif kaynak)
- 2) Katıhal dedektörü (Si(Li), HpGe(Li), Ge(Li), vb.)
- 3) Destekleyici elektronik kısım (PV, Amplifer , PC vb.)
olmak üzere temel üç kısımdan meydana gelmektedir (2).



Şekil 2.1 EDXRF sisteminin bölümleri (62)

X-ışını tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan bir X-ışını fotonu numuneye çarptığı zaman, X-ışını ya atom tarafından soğrulur veya numune içinde saçılır. Bir X-ışını atom tarafından soğrulması sonucunda tüm enerjisini en içteki elektrona verir ve bu olay “Fotoelektrik etki” olarak adlandırılır. Bu süreçte X-ışının enerjisi yeterli ise elektronu iç kabuklardan söker ve boşluklar oluşturur. Bu boşluklar atomda kararsız bir durum meydana getirir. Atom tekrar kararlı hale dönebilmesi için dış kabuklardan iç kabuklara elektron transfer eder. Elektronun transferi sırasında kabukların bağlanma enerjilerinin arasındaki fark kadar bir enerjide karakteristik X-ışınları yayımlanır. Yayımlanmış X-ışınlarının üretimine “X-ışını floresans” veya XRF adı verilir. X-ışınları yardımıyla yapılan bulma ve analiz işlemi X-ışını floresans analiz olarak adlandırılır. Analiz işlemlerinde genellikle en içteki K ve L kabukları dikkate alınır. XRF alanındaki analiz çalışmalarında büyük bir kısmında kimyasal yapı analizleri için “yumuşak” (soft) X-ışını spektrumları kullanılır. Yumuşak X-ışını pikleri, salınmış atomun etrafındaki elektronik yapıyı (veya kimyasal bağlanmayı) direkt belirleyen ince yapının sıkça görünümünü sağlar. Böylece pik pozisyonundaki kayma, şiddet dağılımındaki değişim veya ekstra piklerin görünümü durumları, oksidasyon durumu, koordinasyon sayısı ve kovalent bağlı ligandların doğası gibi çeşitli kimyasal faktörlerle ilişkilendirilir (2).

2.2. Karakteristik X-Işınlarının Sayılması

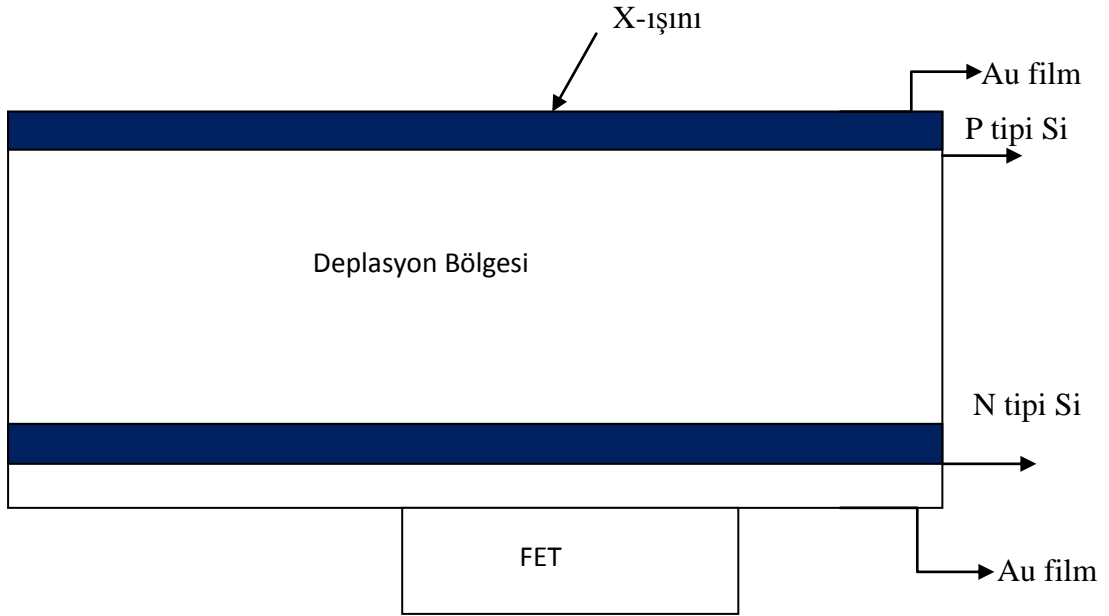
2.3. Si(Li) Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi

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 kullanılır.

X-ışını şiddet ölçümlerindeki en önemli gelişme Li sürüklenmiş yarıiletken Si(Li) veya Ge(Li) dedektörlerdir. Yarı iletken dedektörler p ve n tipi bölgeler ile bu bölgeler arasına yerleştirilmiş i tipi, boşaltılmış iç bölgeden (intrinsik) ibarettir (p-i-n). Boşaltılmış bölge p tipi Silisyum veya Germanyum içerisine lityum sürüklenmesiyle elde edilir. Dedektör yüzeyindeki p tipi bölgenin sayma işlemine hiçbir katkısı yoktur. Aktif olmayan bu bölgeye ölü tabaka denir. Sayacın en çarpıcı fiziki özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayaç alanı arttıkça katı açısı büyürken, soğurma verimi de kalınlıkla artar fakat dedektörün ayırma gücü azalır. Elektrotlar Li sürüklenmiş Silisyum veya Germanyum üzerine yaklaşık 200 Å kalınlıkta altın buharlaştırılmasından ibarettir. $\geq 10\mu\text{m}$ kalınlığında Berilyum pencere ile dedektör çarpmalara ve darbelere karşı korunmaktadır. Dedektörün yüksek kazançlı olmasını sağlayan, üzerine yerleştirildiği alan etkili transistördür (F.E.T).

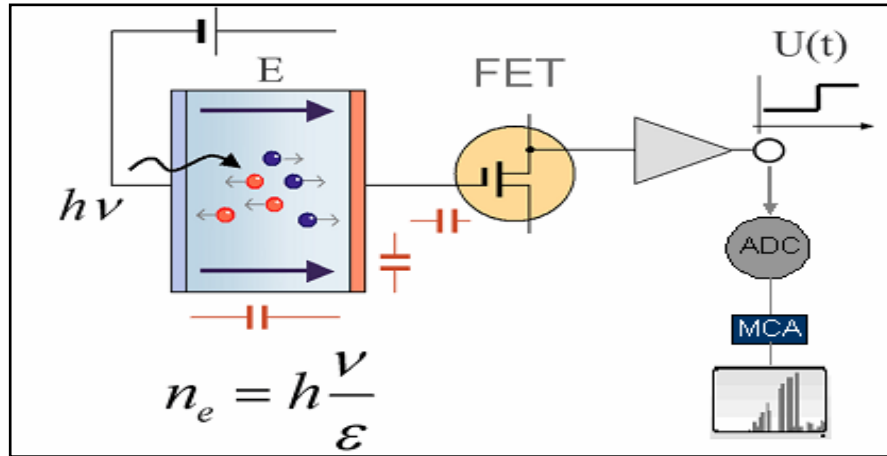
Katıhal sayaçları, en iyi ayırma gücünü sağlamak, oda sıcaklığında kolayca buharlaşan lityumun buharlaşmasını önlemek ve elektronik gürültüyü azaltmak için -196 °C sıcaklığında sıvı azot içerisine yerleştirilmiş olup sıvı azot ile sürekli termal temas halindedir. Dedektörde oluşan yükleri toplamak için, 300-1000V ters voltaj uygulanır. Elektrik alanın sonucunda elektron-hole serbest yükleri bölgeden boşaltılır, elektron ve boşluklar sırasıyla p ve n tipi bölgede toplanır. Bu boşaltılan bölge dedektörün hassas ışımaya hacmini oluşturur ve alan $30 - 100 \text{ mm}^2$ alan ve 2-5 mm derinliğine sahiptir. Sonunda bir foton dedektörün hassas bölgesine girdiğinde fotoelektrik soğurma başlar ve foton enerjisini bitirinceye kadar elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Si(Li) dedektörde bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji 3.8eV' tur. Ge(Li) dedektörde 2.96 eV'tur. Uygulanan ters potansiyel elektron hole çiftlerini toplar ve toplam biriktirilen Q yükü X-ışını fotonunun E enerjisi ile

orantılıdır. Elektrik alan vasıtasıyla p tipi bölge yüzeyinde toplanan ve süpürülen yük bir FET devresine sahip bir ön amplifikatörde potansiyel pulsuna dönüştürülür.



Şekil 2.2. Katıhal sayacı

2.4. Sayma Sistemi



Şekil 2.3 Si yarıiletken dedektörün basit bir görünümü ve sayma sistemi (2)

Bir sayma sistemi öncelikle bir dedektör, ön yükseltici ve yükseltici, analog sayısal dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı (HV), çok kanallı analizör (MCA) ve bilgisayar sisteminden oluşur. Dedektörden alınıp bilgisayara ulaşan veriler “ Maestro ” programı yardımıyla görünür ve değerlendirilebilir hale getirilir.

Programın kurulu olduğu bilgisayar ve sistemin diğer kısımları arasında arasında görevi yapan bir aparattan oluşmaktadır. Bilgisayarda piklerin görünümü için kullandığımız Maestro programı, aynı zamanda yüksek voltaj, ADC, yükseltici gibi sistemleri de kontrol edebilmektedir.

2.4.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine yüksek gerilim uygulanmalıdır. En uygun voltaj üretici firmanın belirttiği katalog değerine uygun olarak seçilir (2).

2.4.2. n Yükseltici

Modern bir yarıiletken dedektör ile yüke hassas bir n yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü minimize etmek için, genellikle bir alan-etkili transistör (FET) olan n yükselticinin girişi dedektörle aynı tarzda soğutulur; yani, sıvı azotun kaynama sıcaklığında muhafaza edilir (62).

n yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. n yükseltici, dedektörden gelen yükü gerilim (voltaj) pulsuna dönüştürür. n yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı ve eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuş ise fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır (62).

2.4.3. Ana Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevi vardır:

1. n yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etmek ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltmek.
2. Pulsları, puls yükseklik genliği ve X-ışını fotonu enerjisi arasındaki orantılı ilişkiyi aynen koruyarak işleme uygun bir hale getirmek (62).

2.4.4. Analog Sayısal Dönüştürücü

ADC'nin amacı yükselticiden gelen analog pulsunu, onun genliğiyle, dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsuları lineer yükselticide lineer olarak büyültüldükten sonra ADC'ye (analog digital converter) gönderilir (62).

ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulsar 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 (62).

2.4.5. Çok Kanallı Analizör(MCA)

Bir çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsuları uygun gelen kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte her kanal, depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibrasyon işlemiyle belirlenmiş olan bir enerji aralığına düşen pulsuları sayar. Kalibrasyon işlemi, ölçümlere başlamadan önce standart kaynakların veya elementlerin (ikincil kaynak) uygun enerjideki gama veya karakteristik pikleri kullanılarak yapılmalıdır (62).

2.5. Hassasiyet Tayin Faktörleri

Radyasyon kaynağının seçimi, deney (uyarıcı-numune-dedektör) geometrisi, numunenin karışımı ve şekli deney hassasiyetini etkileyen temel faktörlerdir. Deney geometrisi, büyük sayma sayılarını kısa zamanda elde etmemizi sağlar. Çalışılan numuneye göre kolimatör maddeleri ve kolimatör düzeneği de iyi bir şekilde uygulanmalı ve kolimatör delik çapı, mümkün olan en küçük boyutta olmalıdır.

2.6. Detektör Verimliliği

Dedektör verimi, dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı ya da dedektörden sayılabilir

büyükükte puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanır. X-ışını spektroskopik çalışmalarında, dedektör verimliliğinin bilinmesi ve verimlilik eğrisinin çizilmesi gereklidir. Sayaç verimliliği her enerji için farklılıklar gösterir. Sayacın yapısının zamanla bozulabileceği göz önünde tutularak dedektör verimliliğinin belli aralıklarla belirlenmesi yapılacak çalışmaların sonucunu olumlu yönde değiştirecektir.

Dedektör verimini etkileyen başlıca faktörler; Deney geometrisi, Sayacın yapıldığı madde, Sayacın hassas bölgesi şeklinde ifade edilir.

Uyarma-numune-dedektör geometrisi, detektör verimliliği açısından çok önemlidir. Deney geometrisi ile büyük sayma sayıları kısa zamanda elde edilebilir. Numunedeki inkohherent saçılma yöntemi ile enerji kaybının minimum olması için, X-ışınlarının büyük açılarla saçılması gerekir. Uyarıcı radyasyonun, K, L veya M soğurma kıyı enerjilerinden daha büyük seçilmesi, monokromatik olması ile maksimum hassasiyet elde edilir.

Katıhal sayaçlarının, X-ışınlarını sayma hızları yüksek olduğu için, sayaçta oluşan pulslar üst üste binerek üst üste binme piklerini oluştururlar. Bunun önlenmesi için, sayaç numune mesafesinin iyi ayarlanması gereklidir. Bunlara ilaveten, çalışılan numuneye göre kolimatör maddeleri ve kolimatör düzeneği de iyi bir şekilde uygulanmalıdır ve kolimatör delik çapı, mümkün olan en küçük boyutta olmalıdır. 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) İntinsik 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 büyükükte 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, ε_E bağıl sayma verimi, ε_E ise rölatif sayma verimidir. Gerçek verim ise, çeşitli düzeltme faktörlerinin çarpımı olarak,

$$\varepsilon_R = \varepsilon_A f_a f_{Au} f_d f_e f_c \varepsilon_S \quad (2.2)$$

şeklinde verilir. Burada ε_A tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen dedektörün hassas hacminin iç verimi, f_a dedektör yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için düzeltme faktörü, f_{Au} altın elektrotlardaki soğurma için düzeltme faktörü, f_d altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki soğurma için düzeltme faktörü, f_e hassas hacimden kaçan, silisyuma ait karakteristik X-ışınları için düzeltme faktörü, f_c kolimatör etkileri için düzeltme faktörü ve ε_S ise toplam yük toplanmasının verimidir.

2.7. Dedektör Verimliliğini Belirleme Yöntemleri

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. Verimlilik tayini, temelde aynı fakat fotonların yayımladığı kaynak bakımından farklı, iki yolla yayımlanabilir.

I.YOL: Standart radyoizotop kaynaklar kullanarak dedektör verimliliğinin belirlenmesidir. Kaynak kullanılırken nokta kaynak kullanmak fotonların homojen olarak yayımlanmasını sağlar. Verimlilik belirlenirken, kaynak, numune konumunda tutularak kaynaktan yayımlanan fotonlar dedektörde sayılır ve bu yayımlanan fotonların sayısı,

$$I_E = I_0 e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, I_E kaynaktan yayınlanan E enerjili fotonların sayısı, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın yapımından ölçümün alındığı güne kadar geçen süredir. Eğer kaynaktan farklı enerjilerde foton yayımlanıyorsa E_x enerjili bir foton için sayaç verimliliği, her enerjideki yayımlanma kesri (ω_{EX}) hesaplanıp yukarıdaki eşitlik ile çarpılmasıyla bulunur.

$$\varepsilon_{EX} = \frac{I_d}{I_{E_x}} \quad (2.4)$$

şeklinde sayaç verimliliği ifade edilir. Burada I_d sayacın ilgili enerjide saydığı foton sayısıdır. Buna göre sayacın fotopik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (2.5)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada N_E t zamanda sayacın sayılan foton sayısı, R kaynağın bozunma hızı, P_E E enerjili fotonun kaynaktan yayımlanma ihtimaliyetidir ve Ω sayma için katı açıdır. Sayım için katı açısı,

$$\Omega_0 = \pi r^2 / (d + Z)^2 \quad (2.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada Z, E enerjili fotonun dedektör içinde soğurulduğu etkin kalınlık, r radyoizotop kaynağın yarıçapıdır. Mutlak verimlilik tayininde katı açı düzeltilmesi yoktur. Bu sebepten mutlak verimlilik,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{TRP_E} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu işlemler farklı enerjili foton yayımlanan farklı kaynaklarla tekrarlanarak farklı enerjilerdeki dedektör verimliliği belirlenir.

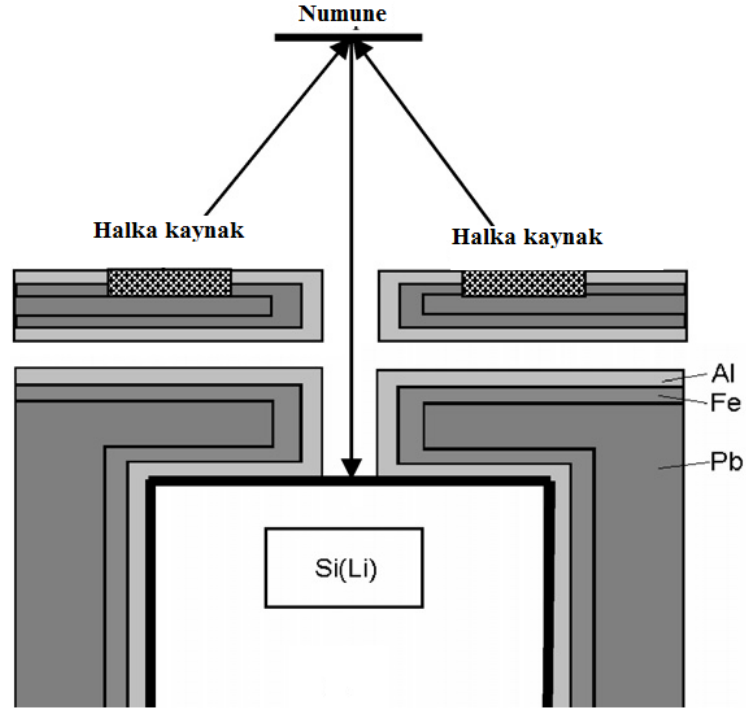
II.YOL: Farklı radyoizotop kaynak olmadığı durumlarda dedektör verimliliği belirlemede elementlerden yayınlanan karakteristik $K_{\alpha,\beta}$ X-ışınları kullanılır. Elementler $K_{\alpha,\beta}$ X-ışınları enerjileri çalışılacak enerji bölgesini içine alacak şekilde seçilir. Elementler radyoizotop kaynakla uyarılır ve detektörde sayılır. Oluşan karakteristik pikleri $K_{\alpha,\beta}$ 'nin net alanları alınır ve

$$I_0 G \varepsilon = \frac{N_i}{\sigma_{K_i} \beta_i t} \quad (2.8)$$

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

2.8. Ölçme Sistemi ve Deney Geometrisi

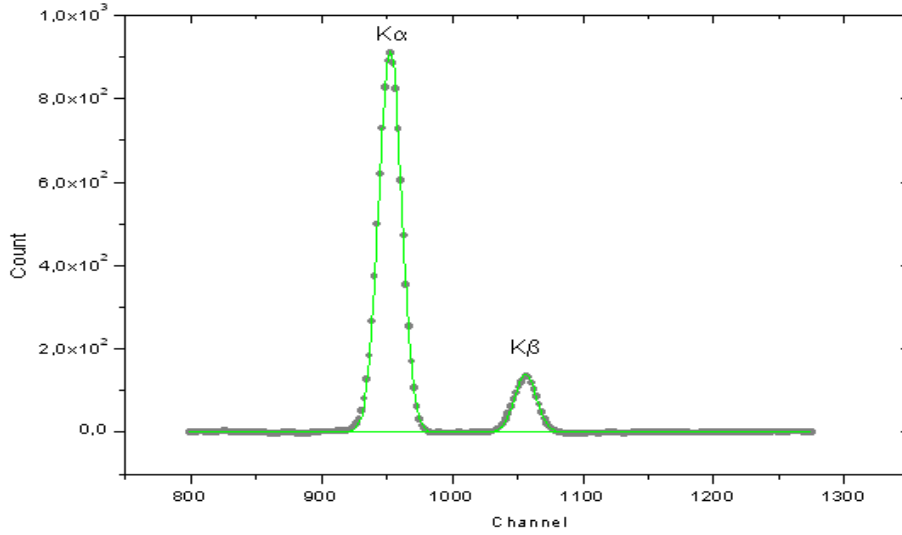
Bu çalışmada, aktif çapı 4 mm, aktif alanı 20 mm² bir Si(Li) dedektör kullanılmıştır. Deney süresince sayaç kristali ve FET 30 litrelik bir sıvı azot kabında, sıvı azot sıcaklığında tutulmuştur. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 0,008 mm kalınlığında bir berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. Ölçümler sırasında dedektör penceresinin zarar görmesini önlemek ve temel sayım etkilerini azaltmak için en içte 1mm kalınlığında alüminyum, demir ve kurşundan oluşan bir kolimatör kullanılmıştır. Numuneleri uyarmak için Am-241 radyoizotop halka kaynaktan yayınlanan 59.54 keV'lik X-ışınları kullanılmıştır. Deneyde numune ve dedektör sisteminin konumu hiç değiştirilmeden, numune ve kaynak arasındaki mesafe sabit kalacak biçimde, sadece kaynak hareket ettirilmiştir. Ölçümler için hazırlanan deney geometrileri Şekil 2.3'de verilmiştir.



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

MCA için Maestro programında 4096 kanal seçilmiş Am-241 kaynağı ve bazı elementlerin enerjileri bilinen K X-ışını pikleri kullanılarak kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Microcal Origin 7.5 programı kullanılarak piklerin enerjileri ve net alanları belirlenmiştir.

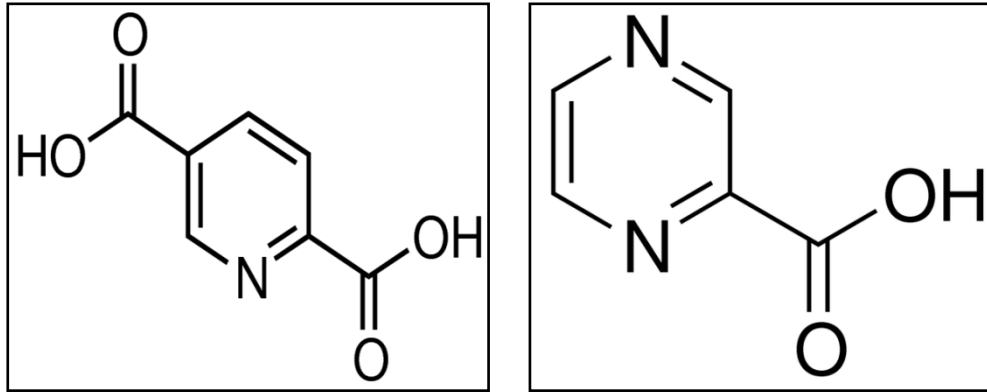
Bu şekilde elde edilen Pyz Zn kompleksi için tipik K X-ışını spektrumu Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 Pyz Zn kompleksinin K X-ışını spektrumu

2.9. Numunelerin Hazırlanması

Tezde başlangıç maddesi olarak Pyd ve Pyz ligandları kullanılmıştır. Başlangıç maddesi olarak alınan karboksilik asitler Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Pyd ve Pyz ligandları

Pyd (başlangıç maddesi) ile sırasıyla Ni ve Zn (metal) kompleksleri oluşturulmuştur. Pyz (başlangıç maddesi) ile de sırasıyla Ni ve Zn (metal) kompleksleri oluşturulmuştur. Başlangıç maddelerinden (Pyd, Pyz) nötralizasyon işlemi yardımı ile proton/protonlar uzaklaştırılmış Pyd ve Pyz’nin karboksilat oksijenlerinin birisi veya her ikisinin üzerinden şelat oluşturacak şekilde metal atomlarına (Ni, Zn) koordine olması sağlanmıştır. Elde edilen komplekslerin koordinasyonları Şekil 2.6-7-8-9’da verilmiştir.

Şekil 2.6 Pyd Ni kompleksi

Şekil 2.7 Pyd Zn kompleksi

Şekil 2.8 Pyz Ni kompleksi

Şekil 2.9 Pyz Zn kompleksi

Tablo 2.2 Tezde kullanılan numuneler

Kimyasal Formülü	Şekli
Ni	Toz
Ni([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	Toz
Ni([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	Toz
Zn	Toz
Zn([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	Toz
Zn([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	Toz

Toz numuneler önce bir akik el havanı kullanılarak öğütülmüş ve 400 mesh'lik eleklerde elenmiştir. Böylece parçacık büyüklüğü ve soğurma etkileri

imkânlar dâhilinde en aza indirilmiştir. Bu karışımlar 1 cm yarıçaplı pelletler haline getirmek için 20 ton basınç altında preslenmiştir. Tabletlerin kütleleri 10^{-5} gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır. Numunelerin birim yüzeylerine düşen primer şua şiddetinin sabit kalması için K şiddet oranları hesaplanmak istenen elementler ile verim numunelerinin aynı büyüklükte hazırlanmasına özellikle dikkat edilmiştir. Numunelerin mümkün olduğunca spektroskopik olarak saf (saflığı %99,9'dan büyük) olan elementlerden seçilmesine, temizliklerine ve muhafazalarına özen gösterilmiştir.

2.10. Öz-Soğurma Düzeltmesi Faktörü

Karakteristik X-ışınları meydana geldikten sonra numune içinden geçerken numune atomları tarafından soğurulmaktadır. Dolayısıyla ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanan X-ışını şiddetinden farklı olacaktır. Yayımlanan X-ışını şiddeti N_{yay} ve ölçülen X-ışını şiddeti $N_{\text{ölç}}$ olmak üzere,

$$N_{\text{ölç}} = N_{\text{yay}} \cdot \beta \quad (2.9)$$

olmaktadır. Buradaki β , enerjiye, numune atomlarına, X-ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açılarına ve numune kalınlığına bağlı olmak üzere soğurma faktörüdür. O halde numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını bulmak için ölçülen X-ışını şiddeti β faktörüne bölünmelidir. Bu yüzden β ' ya soğurma düzeltmesi faktörü de denir.

β faktörü;

$$\beta_i = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1}\right) + \left(\frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right) t\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1}\right) + \left(\frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)} \quad (i=K,L) \quad (2.10)$$

olarak verilmektedir. Burada sırasıyla $(\mu/\rho)_{(\gamma)}$ ve $(\mu/\rho)_{(i)}$ kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle azaltma katsayılarıdır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılardır. Yaptığımız çalışmada kullandığımız deney geometrisinde θ_1 geliş açıları sürekli sabit tutularak 45° , numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı

$\cos\theta_2=45^\circ$ alınmıştır. $t(\text{gr}/\text{cm}^2)$ ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur.

Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle azaltma katsayılarının hesaplanmasında Windows'un versiyonu olan WinXCOM bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın veri tabanı, 1-100 GeV enerji aralığında karışım, bileşik veya herhangi bir element için tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını hesaplamak için kullanılır. WinXCOM hem standart hem de kullanıma bağlı olarak istenilen enerjide, tesir kesiti ve kütle soğurma katsayılarını verir. Ayrıca fotoelektrik, koherent ile inkohherent saçılma ve çift oluşum gibi kısmi kütle azaltma katsayılarının hesaplamalarını da içerir.

2.11. K Kabuğu X-Işını üretim Tesir Kesitinin Ölçülmesi

K X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t} \quad i=\alpha, \beta \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada N birim zamandaki net sayım, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, β soğurma düzeltme faktörü ve t numune içindeki analitin madde miktarı (gr/cm^2)'dir.

Tesir kesiti

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K \omega_{Ki} f_{Ki} \quad (2.12)$$

bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Burada σ_K K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (81) tablosundan alınmıştır. ω_{Ki} K tabakası için floresans verim olup Krause'nin (82) tablosundan ve f_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) ise K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyetidir.

$$f_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})]^{-1} \quad f_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})]^{-1} \quad (2.13)$$

Burada $(I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})$ ve $(I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})$ şiddet oranları Scofield'in (83) tablosundan alınmıştır.

2.12. K X-Işını Şiddet Oranının Ölçülmesi

Elementlerin X-ışını şiddet oranları

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta} I_0 G \epsilon_{K\alpha} \beta_{K\alpha}}{N_{K\alpha} I_0 G \epsilon_{K\beta} \beta_{K\beta}} \quad i = \alpha, \beta \quad (2.14)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Burada $N_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen sayımlarıdır. $\beta_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınları için öz-soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem (2.10) bağıntısından hesaplanmıştır. ϵ_K ($i = \alpha, \beta$), ise karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup $I_0 G \epsilon$ 'nin enerjisinin fonksiyonu olarak elde edilen fit denklemlerinde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir.

2.13. K Kabuğu Floresans Veriminin Ölçülmesi

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

$$\omega_K = \frac{\sum \sigma_{Ki}}{\sigma_K^P(E)} \quad i = \alpha, \beta \quad (2.15)$$

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.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. $I_0G\varepsilon$ 'nin Araştırma Bulguları

Foton şiddeti geometrik faktör ve X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi ifadelerini içeren $I_0G\varepsilon$ değeri çalışmamızda deneysel olarak hesaplanmıştır. $I_0G\varepsilon$ değeri ^{241}Am radyoizotop kaynağı ile çeşitli aralıktaki elementlerin uyarılması sonucu elde edilen bu elementlere ait karakteristik X-ışınları yardımıyla ölçülmüştür. Deneş süresince I_0G çarpanını sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. $I_0G\varepsilon$ 'nin tayininde

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0G\varepsilon_{Ki}\beta_{Ki}t} \quad i=\alpha, \beta \quad (3.1)$$

denkleminde yararlanılarak,

$$I_0G\varepsilon_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{\beta_{Ki}t.\sigma_{Ki}} \quad (i=\alpha, \beta) \quad (3.2)$$

bağıntısı kullanılmıştır. Burada N birim zamandaki sayım, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, β öz soğurma düzeltme faktörü ve t numune içindeki analitin madde miktarı (gr/cm^2)'dir. σ_{Ki} tesir kesiti ise,

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K \omega_{Ki} f_{Ki} \quad (3.3)$$

bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Burada σ_K K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (81) tablosundan alınmıştır. ω_{Ki} K tabakası için floresans verim olup Krause'nin (82) tablosundan ve f_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) ise K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyetidir.

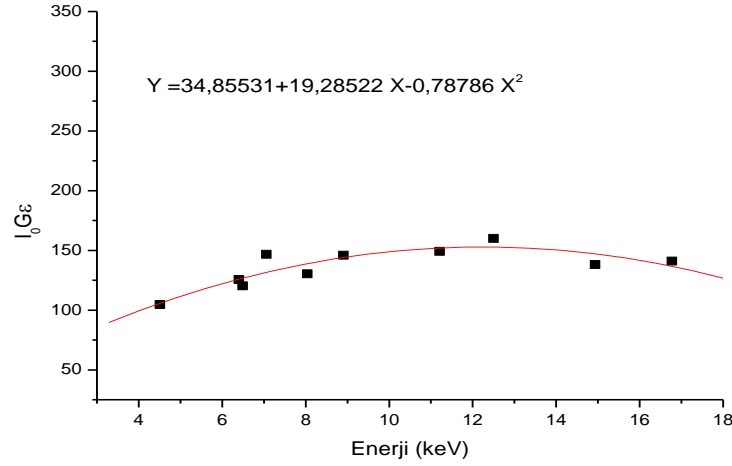
$$f_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta}/I_{K_\alpha})]^{-1} \quad f_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha}/I_{K_\beta})]^{-1} \quad (3.4)$$

Burada $(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha})$ ve $(I_{K_\alpha}/I_{K_\beta})$ şiddet oranları Scofield'in (83) tablosundan alınmıştır.

Bulunan $I_0G\epsilon$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği Şekil 3.1'de çizilmiştir. $I_0G\epsilon$ değerinin enerjinin fonksiyonu olarak elde edilen fit denklemi,

$$I_0G\epsilon_{K_i} = A_0 + A_1E + A_2E^2 \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada E istenilen elementin K_i X-ışını enerjisi ve A_0, A_1, A_2, A_3 fit polinomundan elde edilen sabit değerlerdir.



Şekil 3.1 $I_0G\epsilon$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişimi

3.2. K X-ışını Üretim Tesir Kesiti Araştırma Bulguları

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını tesir kesitleri hesaplanmıştır.

Numunelerin tesir kesitleri deneysel olarak,

$$\sigma_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{I_0G\epsilon_{K_i}\beta_{K_i}t} \quad i=\alpha, \beta \quad (3.6)$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Burada N birim zamandaki net sayım, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör, ϵ X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, β soğurma düzeltme faktörü ve t numune içindeki analitin madde miktarı (gr/cm^2)'dir.

Numunelerin tesir kesitleri teorik olarak,

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K \omega_{Ki} f_{Ki} \quad (3.7)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada σ_K K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (81) tablosundan alınmıştır. w_{Ki} K tabakası için floresans verim olup Krause'nin (82) tablosundan ve f_{Ki} ($i=\alpha,\beta$) ise K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyetidir.

f_{Ki} , ($i=\alpha,\beta$) ifadesi

$$f_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})]^{-1} \quad f_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})]^{-1} \quad (3.8)$$

bağıntılarından bulunur. Burada $(I_{K_\beta} / I_{K_\alpha})$ ve $(I_{K_\alpha} / I_{K_\beta})$ şiddet oranları Scofield'in (83) tablosundan alınmıştır. Numunelerin teorik ve deneysel tesir kesiti değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Numunelerin deneysel ve teorik üretim tesir kesitleri değerleri

Kimyasal formül	σ_{K_α}		σ_{K_β}		σ_K Toplam	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	teorik
Ni	48.69±1.27	41,01	5.35±0.38	5.03	54.04±4.05	46.04
Ni([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	51.10±1.38	-	6.38±0.47	-	57.48±4.52	-
Ni([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	47.77±1.29	-	5.99±0.43	-	53.76±4.12	-
Zn	70.34±1.73	63.39	9.46±0.44	7.87	79.80±4.17	71.26
Zn([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	60.77±1.49	-	7.67±0.38	-	68.44±3.80	-
Zn([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	73.80±1.82	-	9.20±0.46	-	83.00±4.62	-

3.3. K X-Işını Şiddet Oranı Araştırma Bulguları

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını şiddet oranları hesaplanmıştır.

K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışınları için şiddet oranı teorik değerleri Scofield'in (81) tablosundan alınmıştır.

Numunelerin karakteristik X-ışını şiddet oranları deneysel olarak,

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta} I_0 G \epsilon_{K\alpha} \beta_{K\alpha}}{N_{K\alpha} I_0 G \epsilon_{K\beta} \beta_{K\beta}} \quad i = \alpha, \beta \quad (3.9)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır.

Burada $N_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen sayımlarıdır. $\beta_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınları için öz-soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem (2.10) bağıntısından hesaplanmıştır. ϵ_K ($i = \alpha, \beta$), ise karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup $I_0 G \epsilon$ 'nin enerjisinin fonksiyonu olarak elde edilen fit denklemlerinde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir. Numunelerin teorik ve deneysel şiddet oranı değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oranı değerleri

Kimyasal Formül	K_{β}/K_{α}	
	Deneysel	Teorik
Ni	0.1356±0.0099	0.1227
Ni([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	0,1247±0,0096	-
Ni([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	0.1255±0.0095	-
Zn	0.1344±0.0068	0,1241
Zn([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	0.1262±0.0068	-
Zn([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	0.1247±0.0068	-

3.4. K X-ışını Floresans Verim Araştırma Bulguları

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını floresans verimleri hesaplanmıştır.

Floresans verim,

$$\omega_K = \frac{\sum \sigma_{Ki}}{\sigma_K^P(E)} \quad i = \alpha, \beta \quad (3.10)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

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 kesiti olup Scofield'in (81) tablosundan alınmıştır.

Tablo 3.3 Numunelerin deneysel ve teorik fluoresans verim değerleri

Kimyasal formül	ω_K	
	Deneysel	Teorik
Ni	0.467±0.035	0.406
Ni([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	0.507±0.040	-
Ni([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	0.475±0.037	-
Zn	0.529±0.028	0.474
Zn([(Pyd) ₂].[OH ₂] ₂)	0.455±0.026	-
Zn([(Pyz) ₂].[OH ₂] ₂)	0.549±0.030	-

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. K_{β}/K_{α} Şiddet Oranı ve K_{α} , K_{β} , K Toplam Tesir Kesitleri

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını şiddet oranları hesaplanmıştır. Numunelerin K X-ışını şiddet oranı değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Şiddet oranlarındaki bağıl hatalar, Ni ve Ni kompleksleri için %7,3-7,7 Zn ve Zn kompleksleri için %5,3-5,6 arasında olduğu hesaplanmıştır. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları için teorik ve deneysel değerleri arasında; Ni ve Ni kompleksleri için %1,6-9,5 Zn ve Zn kompleksleri için %0,5-7,7 arasında sapmalar gözlemlendi.

Ni elementinin K_{β}/K_{α} şiddet oranı deneysel değerleri ile Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında, Pyd içindeki Ni ve Pyz içindeki Ni’in K_{β}/K_{α} şiddet oranında azalma gözlemlenmiştir. Zn elementinin K_{β}/K_{α} şiddet oranı deneysel değerleri ile Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranı deneysel değerleri karşılaştırıldığında; Pyd içindeki Zn’nin ve Pyz içindeki Zn’nin K_{β}/K_{α} şiddet oranında azalma gözlemlenmiştir.

Bu azalmaların nedeni, atomun kimyasal çevresinin K X-ışını şiddet oranı üzerinde değişikliklere neden olmasıdır. Bu değişikliklerin nedeni geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimine bağlıdır. 3d elektron yoğunluğunun değişimi;

- 1) Kompleksi oluşturan her bir elementin valans bandının yeniden düzenlenmesi (yük transferi, perdeleme etkisi)
- 2) Auger etkisi, ışımali ve ışımaz Coster Kronig geçişleri (alt tabakalar arası), Coster Kronig geçişleri (tabakalar arası) gibi temel etkilerle açıklanabilir.

Ayrıca Kimyasal bağın tipi (iyonik, kovalent, metalik) K kabuğu şiddet oranlarını etkiler. Aynı zamanda değerlik, polarlık, valans, elektronegatiflik,

koordinasyon sayısı gibi moleküllerin, bileşiklerin ve kristallerin yapısı da şiddet oranlarını etkiler.

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını tesir kesitleri hesaplanmıştır. Numunelerin K X-ışını tesir kesiti değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

$\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitleri için bağıl hatalar; Ni ve Ni kompleksleri için %2-3 Zn ve Zn kompleksleri için %2-3 olarak hesaplanmıştır. K X-ışını tesir kesitleri için $\sigma_{K\alpha}$ teorik değerleri ile $\sigma_{K\alpha}$ deneysel değerleri arasında; Ni ve Ni kompleksleri için %1-19, Zn ve Zn kompleksleri için ise %4-14 arasında fark bulunmaktadır.

K X-ışını tesir kesitleri için $\sigma_{K\beta}$ teorik değerleri ile $\sigma_{K\beta}$ deneysel değerleri arasında; Ni ve Ni kompleksleri için %7-21 fark, Zn ve Zn kompleksleri için ise %2-16 arasında fark bulunmaktadır.

Ni elementinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesiti ile Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesiti karşılaştırıldığında; Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesitinde artma olduğu, Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) kompleksinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesitinde ise azalma olduğu gözlemlenmiştir. Ni elementinin $\sigma_{K\beta}$ tesir kesiti ile Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin $\sigma_{K\beta}$ tesir kesiti karşılaştırıldığında; Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitlerinde artma olduğu gözlemlenmiştir. Zn elementinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesiti ile Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesiti karşılaştırıldığında; Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesitinde azalma olduğu, Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) kompleksinin $\sigma_{K\alpha}$ tesir kesitinde ise artma olduğu gözlemlenmiştir. Zn elementinin $\sigma_{K\beta}$ tesir kesiti ile Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin $\sigma_{K\beta}$ tesir kesiti karşılaştırıldığında; Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitlerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Bu artma ve azalmaların nedeni, atomun kimyasal çevresinin K X-ışını tesir kesiti üzerinde değişikliklere neden olmasıdır. Bu değişikliklerin nedeni geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimine bağlıdır. Ayrıca kimyasal bağın tipi (iyonik, kovalent, metalik), değerlik, polarlık, valans,

elektronegatiflik ve koordinasyon sayısı gibi moleküllerin, bileşiklerin ve kristallerin yapısı da K kabuğu tesir kesitlerini etkileyebilir.

4.2. K X-Işını Floresans Verim

Ni ve Zn elementlerinin ve bu elementlerin Pyd ve Pyz ile komplekslerinin K X-ışını floresans verimleri hesaplanmıştır.

Floresans verimdeki bağıl hatalar, Ni ve Ni kompleksleri için %7-8, Zn ve Zn kompleksleri için %5-6 arasında olarak hesaplanmıştır.

K X-ışını floresans verim ω_K teorik değerleri ile ω_K deneysel değerleri arasında; Ni ve Ni kompleksleri için %13-19 fark, Zn ve Zn kompleksleri için %4-13 fark bulunmaktadır.

Ni elementinin ω_K floresans verimi ile Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin ω_K floresans verimi karşılaştırıldığında; Ni([(Pyd)₂].[OH₂]₂) kompleksinin ω_K floresans veriminde artma, Ni([(Pyz)₂].[OH₂]₂) kompleksinin ω_K floresans veriminde artma gözlemlenmiştir. Zn elementinin ω_K floresans verimi ile Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) ve Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) komplekslerinin ω_K floresans verimi karşılaştırıldığında; Zn([(Pyd)₂].[OH₂]₂) kompleksinin ω_K floresans veriminde azalma, Zn([(Pyz)₂].[OH₂]₂) kompleksinin ω_K floresans veriminde artma gözlemlenmiştir.

Bu artma ve azalmaların nedeni, atomun kimyasal çevresinin K X-ışını floresans verim üzerinde ki değişiklikleri neden olmasıdır. Bu değişikliklerin nedeni geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimine bağlıdır. Ayrıca kimyasal bağın tipi (iyonik, kovalent, metalik) K kabuğu floresans verimini etkileyebilir. Aynı zamanda değerlik, polarlık, valans, elektronegatiflik, koordinasyon sayısı gibi moleküllerin, bileşiklerin ve kristallerin yapısı da floresans verimi etkileyebilir.

KAYNAKLAR

- (1) Verma, H.R., 2007. *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer-Verlag Berlin, Newyork.
- (2) 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, pp. 93, Trabzon.
- (3) Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1973. K Shell Photoelectric Cross Sections for 145 keV Gamma Rays. *Phys. Rev. A.*, 8, 2425-2428.
- (4) Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1974. K Shell Photoelectric Cross Sections of Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au, and Pb for 279.1 and 411.8 keV gamma rays. *Phys. Rev. A.*, 10, 1188-1191.
- (5) Kumar, S., Singh, N., Allawadhi, K. L. ve Sood, B. S., 1986. K Shell Photoelectric Cross Sections for Intermediate Z Elements at 26 keV. *Phys.Rev.A.*, 34, 1571
- (6) Pious, J. K., Balakrishna K. M., Lingappa, N. and Siddappa, K., 1992. Total K Fluorescence Yields for Fe, Cu, Zn, Ge and Mo. *J. Phys. B. At. Mol.Opt.Phys.*, 25, 1155-11160.
- (7) Balakrishna, K. M., Nayak, N. G., Lingappa, N. ve Siddappa, K., 1994. K Fluorescence Yield Measurements in Rare Earth and Heavy Elements. *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 715-720.
- (8) Bhan, C., Chaturvedi, S. N. ve Nath, N., 1981. Measurement of K X- Ray Fluorescence Cross- Sections. *X- Ray Spectrom*, 10, 128-130.
- (9) Durak, R. ve Özdemir, Y., 2001a. Measurement of K Shell Fluorescence Cross Sections and Yields of 14 Elements in the Atomic Number range $25 \leq Z \leq 47$ Using Photoionization. *Radiat. Phys. Chem.*, 61, 19-25.
- (10) Özdemir, Y., Durak, R. ve Öz, E., 2002. K Shell X- ray Production Cross Sections and Fluorescence Yields in Some Medium Z Elements. *Radiat. Phys. Chem.*, 65, 199-204.

- (11) Şimşek, Ö., Ertuğrul, M., Karagöz, D., Budak, G., Karabulut, A., Yılmaz, S., Doğan, O., Turgut, Ü., Söğüt, Ö., Polat, R. ve Gürol, A., 2002a K Shell Fluorescence Yields for Elements with $33 \leq Z \leq 53$ Using 59.5 keV photons. *Radiat. Phys. Chem.*, 65, 27-31.
- (12) Söğüt, Ö., Küçükönder, A., Büyükkasap, E., Küçükönder, E., Durdu, B. G. ve Çam, H., 2003. Measurement of K Shell Fluorescence Yields for Br and I Compounds Using Radioisotope XRF. *J. Quant. Spectrosc. RA*, 76, 17-21.
- (13) Apaydın, G. ve Tıraşoğlu, E., 2006. Measurement of K Shell X-ray Production Cross Sections and Fluorescence Yields of Elements in the Atomic Range $65 \leq Z \leq 92$ at 123.6 keV. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 246, 303-308.
- (14) Kaçal, M.R., Han, I., Akman, F., Durak, R., 2012. Measurement of L subshell fluorescence yields for high-Z elements excited by 22.6 keV photons. *J. Quant. Spectrosc. RA*, 113, 373-381.
- (15) Kaçal, M.R., Durak, R., Akman, F., Turhan, M.F., Han, I., 2011. Measurement of L subshell fluorescence cross sections and intensity ratios of heavy elements at 22.6 keV. *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 692-700.
- (16) Singh, S., Chand, B., Mehta, D., Kumar, S., Garg, M.L., Singh, N., Mangal, P.C., Trehan, P.N., 1989. L X-ray fluorescence cross-section and relative intensity measurements for Hf, Re, Ir, Pt and Pb in the energy range 15–60 keV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22, 1163–1173.
- (17) Mann, K.S., Singh, N., Mittal, R., Allawadhi, K.L., Sood, B.S., 1990. Measurement of L X-ray production cross-sections in elements $57 \leq Z \leq 92$ at 22.6 keV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 23, 3521–3530.
- (18) Garg, R.R., Puri, S., Singh, S., Mehta, D., Shahi, J.S., Garg, M.L., Singh, N., Mangal, P.C., Trehan, P.N., 1992. Measurements of L X-ray fluorescence cross-sections and yields for elements in the atomic range $41 \leq Z \leq 52$ at 5.96 keV. *Nucl. Instrum. Methods B*, 72, 147–152.

- (19) Rao, D.V., Cesareo, R., Gigante, G.E., 1993. Measurements of $L_\ell, L_\alpha, L_\beta$ ve L_γ X-ray fluorescence cross-sections in heavy elements excited by 36.62, 43.69, 48.30, 50.20 and 53.50 keV photons. *X-Ray Spectrom.*, 22, 401–405.
- (20) Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Ertuğrul, M., Küçükönder, A., 1997. Chemical effect on L X-ray intensity ratios of mercury, lead and bismuth. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 32, 167–173.
- (21) Söğüt, Ö., Apaydın, G., Simşek, Ö., Cengiz, E., Saydam, M., Küp, N., Tıraşoğlu, E., 2009. Measurement of L subshell fluorescence yields of some elements in the atomic range $75 \leq Z \leq 92$ using photoionization. *Radiat. Phys. Chem.*, 78, 307–310.
- (22) Al-Saleh, K.A., Saleh, N.S., 1999. L X-ray fluorescence cross-sections of heavy elements excited by 16.04, 16.90 and 17.78 keV photons. *Radiat. Phys. Chem.*, 54, 117–124.
- (23) Özdemir, Y., Durak, R., 2000. Measurements of $L_\ell, L_\alpha, L_\beta$ ve L_γ X-ray production cross-sections and average L shell fluorescence yields for elements in the atomic range $70 \leq Z \leq 92$ at 59.54 keV. *Phys. Scr.*, 62, 41–45.
- (24) Kaya, A., Ertuğrul, M., 2003. Measurement of L X-ray production fluorescence cross sections and Li subshell yields. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 130, 111–118.
- (25) Salah, Wa'el, 2004. L X-ray fluorescence cross-sections of heavy elements in the atomic region $57 \leq Z \leq 71$ excited by 17.78 keV photons. *X-Ray Spectrom.*, 33, 372–375.
- (26) Karabulut, A., Gürol, A., Budak, G., Ertuğrul, M., 2005. K shell and L subshell and L shell photon effect cross-sections in the atomic region $40 \leq Z \leq 52$ and $58 \leq Z \leq 68$ at 59.537 keV. *Nucl. Instrum. Methods B*, 227, 485–489.
- (27) Karabulut, A., Gürol, A., 2006. Measurements of L XRF fluorescence cross-sections and relative intensity ratios for some elements in the atomic range $72 \leq Z \leq 92$. *Nucl. Instrum. Methods B*, 244, 303–306.

- (28) Han, I., Demir, L., Ağbaba, M., 2007. Measurements of L X-ray production cross sections, L subshell fluorescence yields and K to L shell vacancy transfer probabilities. *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 1551–1559.
- (29) Santra, S., Mitra, D., Sarkar, M., Bhattacharya, D., 2007. Measurement of L subshell photoionisation cross sections of Th and U at 22.6, 25.8, 29.2 and 32.9 keV. *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 1560–1568.
- (30) Demir, D., Sahin, Y., 2007. L_I/L_{α} X-ray intensity ratios for elements in the range $73 \leq Z \leq 92$, excited by 59.54 keV photons in an external magnetic field. *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 121–124.
- (31) Baştuğ, A., 2008. The $L_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta}$ ve L_{γ} XRF cross-sections of heavy elements for the exciting photons energy 38.18, 43.95, 50.21 and 59.5 keV. *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 203–206.
- (32) Söğüt, Ö., Apaydın, G., Şimşek, Ö., Cengiz, E., Saydam, M., Küp, N., Tıraşoğlu, E., 2009. Measurement of L subshell fluorescence yields of some elements in the atomic range $75 \leq Z \leq 92$ using photoionization. *Radiat. Phys. Chem.*, 78, 307–310.
- (33) Han, I., Porikli, S., Şahin, M., Demir, L., 2010. Measurement of L_{α}, L_{β} and total L X-ray fluorescence cross-sections for some elements with $73 \leq Z \leq 92$. *Radiat. Phys. Chem.*, 79, 393–396.
- (34) Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. ve Arndt, E., 1982. Chemical Sensitivity of the $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratio for 3d Elements. *At. Mol. Opt. Phys.*, 15, 4517- 4522.
- (35) 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.
- (36) Arndt, E., Brunner, G. ve Hartman, E., 1982. $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionization and Electron Capture. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15, 887-889.
- (37) Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. Dependence of the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio on the Oxidation State. *J. of Radio. and Nucl. Chem.*, 170, 125-132.

- (38) Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. The Effect of the Chemical Environment on The $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio. *IL Nuovo Cimento*, 15D, 1295-1300.
- (39) 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.
- (40) Chang, C. N., Chen, C. T., Yen, C. C., Wu, Y. H., Su, C. W. ve Chiou, S. K., 1994. The Vanadium $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 5251-5256.
- (41) Raj, S., Dhal, B. B., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Solid-State Effects on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Ni and Cu in Various Silicide Compounds. *Phys. Rev.*, 58, 9025-9029.
- (42) Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB. *Nucl. Instrum. Methods B*, 145, 485-491.
- (43) Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 2000. 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, 443-448.
- (44) Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements. *X-Ray Spectrom.*, 29, 426-429.
- (45) Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements. *Radiat. Phys. and Chem.*, 64, 343-348.
- (46) Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M., Doğan, O., Erdoğan, H. Ve Şimşek, Ö., 2002. Fit Values of M Subshell Fluorescence Yields and Coster-Kronig Transitions for Elements with $20 \leq Z \leq 90$. *X-Ray Spect.*, 31, 62-70.
- (47) 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. CH*, 251, 135-138.

- (48) Lazzarini, E., Lazzarini- Fantola, A. L. and Mandelli Bettoni, M., 1978. *Radiochim. Acta*, 25, 81-4.
- (49) Pacimazilli, B. and Urch, D. S., 1981. *Inner Shell and X- Ray Physics of Atoms and Solids*. (New York: Plenum) pp 741- 3.
- (50) 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.
- (51) 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.
- (52) Iwatsuki, M. ve Fukasawa, T., 1987. $K_{\beta 2}/K_{\beta 1,3}$ X-ray Intensity Ratios of Arsenic, Selenium and Bromine in Various Chemical States (Chemical State Analyses of As, Se and Br by X-ray Method. 4*). *X-Ray Spect.*, 16, 73-79.
- (53) Folkmann, F., 1996. Chemical Effect in Cr Containing Samples Measured by the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio and the $K\beta$ Energy Shift. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 109-110, 39-41.
- (54) Baydaş, E., Ekinçi, N., Büyükkasap, E. ve Sahin, Y., 1998. Chemical Effects on $L\alpha/L\beta$ Xray Intensity Ratios of Ba, La and Ce. *Spectrochim Acta B*, 53, 151-154.
- (55) Raj, S., Padhi, H. C., Polastik, M., 1999. 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. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 160, 443-448.
- (56) Mukoyama, T., Adachi, H. and Taniguchi, K., 2000. Single-Atom Approximation for $K\beta:K\alpha$ X - Ray Intensity Ratios in Chemical Compounds of 3d Elements. *Physical Review A.*, 63, 042514.
- (57) Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements. *X-Ray Spectrom.*, 29, 426-429.
- (58) Kupriyanova, T. A., Filippov, M. N. ve Lyamina, O. I., 2003. Chemical Bond Effect on Line Intensities in Arsenic X-ray Emission Spectrum. *Journal of Structural Chemistry*, 44, 410-419.

- (59) Çevik, U., Değirmencioğlu, İ., Ertuğral, B., Apaydın, G.ve Baltaş, H., 2005. Chemical Effects on $K\beta:K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of Mn, Ni, and Cu Complexes. *The European Physical Journal D*, 36, 29-32.
- (60) Aylıkçı, V., 2006. Hf Elementi Bileşiklerinin X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- (61) Kumar, A., Puri, S., 2011. Chemical effects on the $L_i(i=1-3)$ sub-shell X-ray relative intensities for some compounds of Hg. *Radiat. Phys. and Chem.*, 80, 1166-1171.
- (62) Kaçal, Atomik iç Tabaka geçişlerinde Manyetik Kuadrupol-Elektrik Dipol Katkı Oranları ve Açısal Dağılım Parametrelerinin Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp.109, Erzurum.
- (63) Saydam, M. 2009. Co, Ni, Co, Zn Komplekslerinin K X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etkiler. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 78, Trabzon.
- (64) Tertian, R. Claisse, F., 1982. *Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis*. Heyden and Son Ltd., London, U.K., 3-24.
- (65) Tıraşoğlu, E. 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- (66) Apaydın, G. 2002. $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin ve M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Floresans Verimlerinin ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- (67) Büyükkasap, E. 1991. $55 \leq Z \leq 67$ Elementler Bölgesinde Karakteristik X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Bir Çalışma. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- (68) Gürol, A. 2004. Bazı Ferromanyetik Elementler ve Bileşiklerinde X-ışını Floresans Tesir Kesitlerine Manyetik Alanın Etkisi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.

- (69) Hubbel, J. H., 1989. Bibliography and Current Status of K, L and Higher Shell Fluorescence Yields for Computations of Photon Energy Absorption Coefficients. *Nistir.* 89-414.
- (70) Şahin, Y., 1989. *Çekirdek Fizikinin Esasları*. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- (71) Storm, E., Israel, H.I., 1970. Photon Cross Sections from 1 keV to 100 MeV for Elements Z=1–100. *Nuclear Data Tables A7*, pp. 565–681.
- (72) Van Grieken, R., Markowicz, A.A., 1993. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcell Dekker, New York, pp. 704
- (73) Bekaroğlu, Ö., 1972. *Koordinasyon Kimyası*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- (74) Jitschin, W., Stötzl, R., Papp, R., Sarkar, M. 1999. Coster-Kronig, Fluorescence and Auger Yields of the $^{107.87}\text{Ag}$, L Subshell Measured through Synchrotron Photoionisation. *Physics Review A*, 59,5, 3408-3411.
- (75) Miessler, G.L., Tarr, D.A., 1999, *Inorganic Chemistry*. Second Edition, Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey, USA, 642.
- (76) Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2009. *Anorganik Kimya*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- (77) Zeren, M.A. 1998. *Atomlar ve Moleküller*. Birsen Yayın Evi, İstanbul.
- (78) 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. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- (79) Lemberge, P., 2000. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations. Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde, Phd Thesis.

(80) Schramm, R., 2000. Why Using XRF for Analysis?. Spectro Analytical Instruments.

(81) Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV. *Lawrence Livermore Laboratory (UCRL)*, No: 513626.

(82) Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 307-327.

(83) Scofield, J.H., 1974. Relativistic Hartree–Slater values for K and L X-ray emission rates. *At. Data Nucl. Data Tables*, 14, 121–137.

ÖZGEÇMİŞ

1987 Yılında Giresun'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Giresun'da tamamladı.
2007 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden
2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı.