

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MOLEKÜLER YAPI ve EFEKTİF YÜKTEKİ DEĞİŞİME GÖRE L_I
ve L_{II} X-IŞINI EMİSYON ÇİZGİLERİNDE KİMYASAL ETKİNİN
WDXRF SPEKTROMETRESİ ile ARAŞTIRILMASI**

FATMA GÜZEL

Danışman: Prof. Dr. SEVİL DURDAĞI

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2022
Her Hakkı Saklıdır.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MOLEKÜLER YAPI ve EFEKTİF YÜKTEKİ DEĞİŞİME GÖRE L_I ve L_{II} X-İŞİNİ EMİSYON ÇİZGİLERİNDE KİMYASAL ETKİNİN WDXRF SPEKTROMETRESİ ile ARAŞTIRILMASI

FATMA GÜZEL

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. SEVİL DURDAĞI

Yayımlanan X-ışını enerjileri, çizgi şekilleri, floresans verimleri, soğurma olasılıkları ve elementlerin soğurma kenarları (kıyıları) X-ışını spektroskopisinde temel parametreler olarak bilinmektedir. Bu parametreler, kompleks malzemelerin bileşimsel analizini kolaylaştırdıkları için de pratik öneme sahiptir. Ayrıca atomik teorileri de test etme imkânı sağlar. Kimyasal etki ise, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, yarı maksimumdaki tam genişliğinde (FWHM), asimetri indeksi (AI) değerlerinde bazı değişiklikler meydana getirebilir. Bu etkiler her ana grup element için farklılık göstermekle birlikte, bu farklılıklara ne veya nelerin neden olabileceği araştırıldı. Bu çalışmada bazı lantanit grubu bileşiklerde kimyasal etki değerlerindeki değişimler, Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) Rigaku marka ZSX 100e dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanılarak incelendi. L_I ve L_{II} X-ışını emisyon çizgileri Lorentz fonksiyonuna fit edilerek incelendi. Etkin yükler (q_p , q_s) Pauli Metodu ve Suchet Metodu kullanılarak hesaplandı. Kimyasal kayma değişimleri ile arasındaki ilişki araştırıldı. Ayrıca moleküler yapı ve kristal yapısındaki değişimlere göre de kimyasal kayma incelendi.

2022, 82 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Asimetri indeksi (AI), Dalga boyu ayırmalı X-ışını (WDXRF) spektrometresi, Etkin yük, Kimyasal etki, X-ışını spektrumları, Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM).

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF CHEMICAL EFFECT IN L_I and L_{II} X-RAY EMISSION LINES ACCORDING TO THE CHANGE IN THE MOLECULAR STRUCTURE and EFFECTIVE CHARGE USING WDXRF SPECTROMETER

FATMA GÜZEL

Ercincan Binali Yıldırım University
Institute of Science
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. SEVİL DURDAĞI

Emitted X-ray energies, lineshapes, fluorescence yields, absorption probabilities, and absorption edges of the elements is now known as X-ray fundamental parameters. These parameters are of practical significance because they facilitate compositional analysis of complex materials. They are also a potent test of atomic theory. On the other hand, the chemical effect may cause some changes in the energy of the X-ray line, full width at half maximum (FWHM) and asymmetry index (AI) values depending on the chemical state of the substance. Although these effects differ for each main group element, what or what could cause these differences has been investigated. In this study, changes in chemical action values of some lanthanide group compounds were investigated using a single crystal (LiF) Rigaku brand ZSX 100e wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDXRF) with Rh anode X-ray tube. The L_I and L_{II} X-ray emission lines are examined by fitting the Lorentz function. Effective charges (q_p , q_s) were calculated using Pauli Method and Suchet Method though the relationship between chemical shift values and effective charges was investigated. In addition, chemical shift was investigated according to the changes in molecular structure and crystal structure.

2022, 82 Page

Keywords: Asymmetry index (AI), Chemical effect, Effective charge, Full width at half maximum (FWHM), Wavelength separation X-ray spectrometer (WDXRF), X-ray spectra.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu akademik çalışmanın hazırlanmasında destek ve yardımlarını esirgemeyen, her aşamasında fikir ve görüşleriyle yol gösteren çok kıymetli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Sevil DURDAĞI'na en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalar aşamasında öneri ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Tuba AKKUŞ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman maddi ve manevi destekleriyle yaşantıma anlam ve güzellik katan ailemin her bir ferdine müteşekkirim.

Bu çalışma Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde 2006-2009 yılları arasında yürütülen yürütücülüğünü Prof. Dr. Yakup KURUCU'nun yapmış olduğu 106 T 45 numaralı proje ile destekleyerek çalışmamızın hazırlanmasına imkân sağlayan TUBİTAK'a teşekkürlerimi arz ederim.

Fatma GÜZEL

Ocak, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. KURAMSAL TEMELLER	12
3.1. X-Işınlarının Tanımı	12
3.2. Etkileşme Şekillerine Göre X-Işınları	12
3.2.1. Sürekli X-ışınları	13
3.2.2. Karakteristik X-ışınları	14
3.2.2.1. Emilim ve güçlendirme etkileri	21
3.2.2.2. Soğurma ve analiz derinlikleri	22
3.2.3. Radyoaktif kaynaklar	22
3.3. X-Işını Spektrumlarının İncelenmesi	23
3.3.1. Koharent saçılma pikleri	23
3.3.2. İnkoharent (Compton) pikleri	23
3.3.3. Karakteristik X-ışını pikleri	24
3.3.4. Auger pikleri	24
3.3.5. Üst üste binme (pile-up) pikleri	26
3.3.6. Kaçak (escape) pikleri	27
3.3.7. Toplam pikleri	28
3.3.8. Satellite (uydu) pikleri	29
3.4. Kimyasal Etki	29
3.4.1. Kimyasal etkiyi açıklamada kullanılan bazı temel kavramlar	30
3.4.1.1. Bağ enerjisi	30
3.4.1.2. Bağ uzunlukları	31
3.4.1.3. Bağ açıları	31

3.4.2.	Kimyasal bağlar ve bağ çeşitleri	31
3.4.2.1.	İyonik bağ	32
3.4.2.2.	Kovalent bağ	33
3.4.2.3.	Metalik bağ	34
3.4.2.4.	Hidrojen bağı	35
3.4.3.	Bağ teorileri	35
3.4.3.1.	Valans bağ teorisi	35
3.4.3.2.	Kristal alan teorisi	36
3.4.3.3.	Moleküler orbital teorisi	36
3.4.4.	Elektronegatiflik	37
3.4.5.	Elektron ilgisi	37
3.4.6.	İyonlaşma enerjisi	37
3.4.7.	Değerlik elektronları	38
3.4.8.	Oksidasyon sayısı	38
3.4.9.	Koordinasyon sayısı	38
3.4.10.	Kristal yapılar	39
3.4.11.	Moleküler yapı	39
4.	MATERYAL ve YÖNTEM	41
4.1.	XRF Teorisi	41
4.1.1.	X-ışını floresans spektroskopisi	41
4.1.2.	Enerji ayırmalı X-ışını (EDXRF) spektrometresi	42
4.1.3.	Dalga boyu ayırmalı X-ışını (WDXRF) spektrometresi	43
4.2.	Dalga Boyu Ayırmalı X-ışını Spektrometresinin Bileşenleri	46
4.2.1.	WDXRF'te kullanılan X-ışını tüpü özellikleri	46
4.2.2.	X-ışını demetleri için filtreler	47
4.2.3.	Monokromatörler ile dalga boyunun ayrılması	49
4.2.4.	X-ışını dedektörleri ve sinyal prosesörleri	49
4.2.4.1.	Foton sayma	50
4.2.4.2.	Gazlı dedektörler	50
4.2.4.3.	Sintilasyon sayıcılar	52
4.2.4.4.	Yarıiletken dedektörler	53
4.2.5.	Diyafram	55
4.2.6.	Yarık (kolimatör)	55
4.2.7.	Azaltıcı	56

4.2.8. Kristaller	56
4.2.9. Veri işleme ünitesi	57
4.3. Numunelerin Hazırlanması	57
5. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	58
5.1. Ölçüm Metotları	58
5.2. Pik Değerlendirme İşlemleri	60
5.3. Etkin Yüğü Hesaplamak İçin Teorik Modeller	68
5.3.1. Pauling yöntemi	68
5.3.2. Suchet yöntemi	68
5.4. Değerlendirme	72
6. SONUÇ ve ÖNERİ	77
KAYNAKLAR	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Elektromanyetik dalga spektrum dağılımı	12
Şekil 3.2. Esnek ve esnek olmayan saçılma ve bremstrahlung ışınlarının üretilmesi	13
Şekil 3.3. Olası uyarma yollarının şeması	13
Şekil 3.4. Tungsten hedefli bir X-ışını tüpünden alınan sürekli ışının dağılımı	14
Şekil 3.5. Karakteristik radyasyon üretimi	15
Şekil 3.6. Absorpsiyona karşı enerji	16
Şekil 3.7. <i>K</i> ve <i>L</i> kabuk elektronları için floresans verimi	16
Şekil 3.8. Ana çizgiler ve geçişleri	17
Şekil 3.9. X-ışınları kısmi enerji seviyesi diyagramı	17
Şekil 3.10. Karakteristik ve bremsstrahlung X-ışınlarının gösterimi	18
Şekil 3.11. İyonizasyon süreçlerine ve X-ışınlarının türlerine örnek	19
Şekil 3.12. Işıma (a), sert (b) ve yumuşak (c) çarpışmalar	19
Şekil 3.13. Gelen ve floresans X-ışınlarının soğurulması	21
Şekil 3.14. Birincil ve ikincil floresans	22
Şekil 3.15. Koherent saçılma piklerinin oluşumu ve oluşan pik görüntüsü	23
Şekil 3.16. Compton piklerinin oluşumu ve elde edilen pik görüntüsü	23
Şekil 3.17. X-ışınları ve Auger elektronunun oluşum süreçleri	24
Şekil 3.18. X-ışını ve Auger elektronunun Z'nin fonksiyonu olarak <i>K</i> kabuk verimi	25
Şekil 3.19. Katı bir maddeye gelen yüksek enerjili elektronların ürettiği ışınlar	25
Şekil 3.20. 20 kV'da düşük sayım oranında kobalt (Co) elementinin spektrumu	26
Şekil 3.21. 20 kV'da yüksek sayım oranında kobalt (Co) elementinin spektrumu	26
Şekil 3.22. Ti <i>Kα</i> , Ti <i>Kβ</i> ve Cu Ti <i>Kα</i> için Si kaçış zirvelerinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.23. Ti elementinin en yoğun toplam piklerinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.24. Toplam tepe yoğunluklarının farklı ölü zamanlara bağlılığı	28
Şekil 3.25. Molekülün enerji seviyeleri	40
Şekil 4.1. Enerji ayrımlı XRF spektrometresinin şematik görünümü	43
Şekil 4.2. EDXRF spektrometrede coolidge tüpü veya radyoaktif maddeyle uyarma	43
Şekil 4.3. Dalga boyu ayrımlı XRF spektrometresinin şematik görünümü	44
Şekil 4.4. WDXRF spektrometresinde iki farklı kristal kullanımı	44
Şekil 4.5. Bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü	45

Şekil 4.6. X-ışını tüpünün şematik gösterimi	47
Şekil 4.7. Tek renkli ışın üretmek için bir filtrenin kullanılması	48
Şekil 4.8. X-ışını monokromatörünün yapısı	49
Şekil 4.9. Gazlı bir dedektörün şematik gösterimi	50
Şekil 4.10. Farklı özelliklerdeki gazlı dedektörlere ait gaz amplifikasyonu gösterimi	51
Şekil 4.11. Sintilasyon sayıcılardaki işlem adımlarının gösterilmesi	52
Şekil 4.12. X-ışınları için bir Si (Li) dedektörün dikey kesiti	53
Şekil 4.13. Tipik bir yarıiletken dedektörün şematik gösterimi	54
Şekil 4.14. Dedektörlerin ayırma güçleri	55
Şekil 5.1. WDXRF spektrometrenin şematik diyagramı	59
Şekil 5.2. Sm'un Origin 9.0 programında smoothe edilmemiş olan <i>Ll</i> piki	60
Şekil 5.3. Sm'un Origin 9.0 programında smoothe edilmiş olan <i>Ll</i> piki	61
Şekil 5.4. Pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi	62
Şekil 5.5. Nd ₂ O ₃ bileşiğinin WDXRF ile alınan karakterisitik <i>L</i> X-ışını spektrumu	63
Şekil 5.6. Gadolanyum karbonatın fit edilen <i>Ll</i> X-ışını spektrumları	64
Şekil 5.7. Gadolanyum karbonatın fit edilen <i>Lη</i> X-ışını spektrumları	64

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. X-ışın tüpü filtre çeşitleri ve özellikleri	48
Tablo 4.2. Kolimatör çeşitleri ve özellikleri	56
Tablo 4.3. Kristal çeşitleri ve özellikleri	57
Tablo 5.1. Pr elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları...	65
Tablo 5.2. Nd elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları...	65
Tablo 5.3. Sm elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları...	66
Tablo 5.4. Gd elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları ..	67
Tablo 5.5. Tb elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları ...	67
Tablo 5.6. Pr bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.....	70
Tablo 5.7. Nd bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri	70
Tablo 5.8. Sm bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri	71
Tablo 5.9. Gd bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri	71
Tablo 5.10. Tb bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri	72

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

a	Atom Yarıçapı
a, b, c	Kristal Yapı Ana Vektörleri
b	Etki Parametresi
B	Manyetik Alan
c	Merkezi Atomun Koordinasyon Sayısı
c	Işık Hızı
d	Düzlemler Arası Uzaklık
e_1, e_2	Ligandların ve Merkez Atomun Elektron Negatiflikleri
E_v	Sürekli Foton Enerjisi
E_0	Gelen Işının Enerjisi
ΔE	Enerji Kayması
h	Planck Sabiti
I	Elektron Işını Akımı
I_c	Bremsstrahlung X-Işınlarının Yoğunluğu
I	Bağlı Metal Ligandın İyoniklik Değeri
$kcps$	Saniyedeki Kilo Sayımı
λ	Dalga Boyu
n	Baş Kuantum Sayısı
n	Katyonun Oksidasyon Durumu
ν	Frekans (Hz)
ν	Bileşiklerin Metal-Ligand Bağında Katyon Değeri
r, r_1	Katyonların ve Anyonların İyonik Yarıçapı
R	Dedektörün Ayırma Gücü
q_p, q_s	Etkin Yükler
V	Ortalama Genişlik
W	Yarı Maksimumdaki Puls Genişliği
z, z_1	Toplam Elektron Sayısı
Z	Atom Numarası

Kısaltmalar

AI	Asimetri İndeksi
AOS	Atomik Orbital
CK	Coster-Kronig Geçişleri

EDXRF	Enerji Ayrımlı X-Işını Spektrometresi
EXAFS	X-ışını İnce Yapı Absorbsiyon Spektrometresi
FWHM	Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik
KA	Kristal Alan
MO	Moleküler Orbital
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PES	Fotoemisyon Spektroskopisi
PHA	Puls Yükseklik Analizörü
PC	Gaz Orantılı Sayaç
R	Dedektör Rezölasyonu
SC	Işıldamalı (sintilasyon) Sayaç
SQX	Yazılım Paket Programı
V	Ortalama Genişlik
VB	Valans Bağ
W	Yarı Maksimumdaki Puls Genişliği
WDXRF	Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Spektrometresi
XANES	X-Işını Absorpsiyon Soğurma Kıyı Yapıları
XES	X-ışını Emisyon Spektrometresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresans

1. GİRİŞ

X-ışını floresans (XRF) spektrometresi, birçok analitik uygulamada kullanılan çok yönlü bir tekniktir. X-ışını floresans spektrometresinde, kimyasal veya elementel analiz amacıyla bir numunedeki floresans radyasyonu (veya fotonları) uyarmak için yüksek enerjili X-ışınları ya da gama ışınları kullanılır. XRF, tüm elementlerin uygun yüksek enerjili X-ışınlarına maruz kaldıklarında karakteristik enerjiye sahip ikincil "floresans" X-ışınları üretmesi ilkesine dayanır. Yayılan X-ışınlarının enerjisi ve yoğunluğu, daha sonra elementel kompozisyonu belirlemek için kullanılabilir. XRF analizinde en yaygın olarak iki grup spektrometre kullanılır. Bunlar; dalga boyu ayırmalı, WDXRF ve enerji ayırmalı, EDXRF X-ışını floresans spektrometreleri. Dalga boyu ayırmalı X-ışını floresans (WDXRF) spektroskopisinde, numune tarafından yayılan fotonlar, dedektöre çarpmadan önce kırınım yoluyla ayrılır veya dağıtılır. Elde edilen floresans spektrumu daha sonra, sırayla karakteristik X-ışını çizgilerinin enerjisini ve yoğunluğunu ölçmek için çok yüksek çözünürlüklü bir Bragg kristal spektrometresi kullanılarak analiz edilir. Dalga boyu ayırmalı X-ışını floresans (WDXRF) spektrometresi, berilyuma (Be) kadar, düşük atom numaralı elementleri, numune hazırlama işlemine tabi tutmadan garantili, yüksek kaliteli, kantitatif sonuçlarla belirlenmesini sağlar. Bir enerji ayırmalı X-ışını floresans (EDXRF) spektrometresinde, uyarılmış numuneden gelen floresans fotonlar, önce ayrılmadan saptanır (dalga boyu dağılımlı XRF spektrometrelerinde olduğu gibi). Bu nedenle, EDXRF spektrometreleri tipik olarak daha iyi verime sahipken, WDXRF spektrometreleri daha iyi çözünürlüğe sahiptir. Bundan dolayı WDXRF, mükemmel sinyal-gürültü oranı ve çok düşük temel sayım gürültüsü (background) ve yüksek çözünürlük sağlayan tepe (pik) ayrımı sunar. WDXRF spektrometreleri; petrokimyasal analiz, gıda güvenliği ve plastiklere kadar geniş aralıktaki katı numuneleri analiz etme uygulamaları için kullanılır. Bu tekniğin ana cazibelerinden biri tahribatsız olmasıdır (Skoog vd., 2016).

Kimyasal etkiye bağlı olarak karakteristik X-ışını foton enerjilerinde kayma, X-ışını fotonlarının şiddetlerinde, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), asimetri indeksinde (AI) veya uydu çizgilerinin yapılarında değişimler gözlemlenmektedir. Bu değişimleri belirlemede en uygun ve tahribatsız analizlerinden biri X-ışını floresans (XRF) spektrometresi olup, elementlerin atomik ve elektronik yapılarının analizi için

kullanılmaktadır. Gerek enerji ayırmalı (EDXRF), gerekse dalga boyu ayırmalı (WDXRF) spektrometrelerdeki teknolojik gelişmelerle birlikte elementlerin farklı özellikleri daha iyi anlaşılabilir hale gelmiştir. Bu özelliklerden bazıları; bağıl yoğunluk oranı, çizgi genişliği, geçiş olasılıkları, Coster-Kronig geçişleri ve floresans verimleri olarak sayılabilir.

Bir molekül birden fazla atomun kararlı kombinasyonudur. Bileşik oluşumu sırasında bir metal atomu pozitif iyonla dönüşür ve atomun çekirdeğe bağlanma enerjisinde değişiklik oluşur. Kimyasal kayma olarak adlandırılan bu durum, farklı kimyasal bileşiklerde bir metal atomunun enerjisinde oluşan sapmadır (Skoog vd., 2016). Bu tür sorunlardan kaçınmak için farklı aralıklara sahip ve farklı çözünürlüklerde kristaller içeren dalga boyu ayırmalı (WDXRF) spektrometreleri kullanılabilir. Bremsstrahlung radyasyonlarını önlemek için ise farklı kalınlıklarda filtreler kullanılabilir.

K ve *L* X-ışını floresans şiddet oranları; kimyasal bağ çeşitlerinden (iyonik, kovalent, metalik, vb.), molekül yapısının karakteristik özelliğini belirten (elektronegatiflik, koordinasyon ve oksidasyon sayıları, vb.) özelliklerinden etkilenmektedir. Aynı zamanda merkez atom ve ligantlar arasındaki bağ uzunluğu, bağ enerjileri farklılık gösterebilir. Bağ uzunluklarının farklı olması, ligantlar ve merkez atomlar arasında farklı etkileşimleri oluşturur. Bu durumdan da *K* ve *L* X-ışını geçişleri etkilenir. Elektronegatiflik, ligand yapısı, merkezi atom çevresindeki ligand dağılımı, atomun simetrisini etkiler. Bundan dolayı da karakteristik X-ışınlarının oluşma durumları değişir. İyi çözünürlüğe sahip dedektörler ile element ve bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları, koordinasyon sayısı, kimyasal kaymaları hesaplanabilir (Porikli, 2009). Ayrıca, X-ışını spektrumlarını yayan atomların kimyasal durumlara duyarlı olduğu ve malzemelerdeki atomik ve elektronik yapıyı incelemek için çok kullanıldığı iyi bilinmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Karakteristik K X-ışınları ve L X-ışınları incelenerek bir atomun kimyasal durumu, birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Söğüt vd., 2002 ve 1997; Çevik vd., 2005; Söğüt, 2009; Boydaş vd., 2015). Farklı elementlerde pik genişlikleri, pik enerjileri, satalit pikler ve bağımlı emisyon oranlarının farklı dedektörler için farklı değerlerde olduğu bulunmuştur. Doldurulmamış kabuklardaki en dıştaki elektronların farklı olası konfigürasyonlarının kimyasal kaymaya sebep olduğu bulunmuştur.

X-ışını çizgi genişliğinin ölçümü, X-ışını floresans spektroskopisinin (XRF) önemli bir uygulamasıdır. $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ X-ışını çizgi genişlikleri, L_1 ve L_2 alt kabukları hakkında önemli bilgiler verir. X-ışını çizgileri, tüm olası düzenlemeler göz önünde bulundurularak en dıştaki kabuk elektronları ve hesaplanan çizgi genişlikleri deneysel değerler ile karşılaştırılmalıdır. Floresans verim değerlerinin hesaplanan değeriyle birlikte, teorik radyasyon oranları, K ve L seviyelerinin güvenilir, yarı ampirik değerlerini elde etmek için, $K\alpha$ X-ışını doğal çizgi genişlikleri ve KLL auger çizgilerinin de bilinmesi gerekir (Krause ve Oliver, 1979).

Bissinger (1974), 12-50 MeV enerji değerindeki oksijen iyonları ile altın elementi bombardıman edilmiştir. Gözlenen L X-ışını enerjilerinde, kaymalar olduğu görülmüştür. Altın (Au) elementindeki K ve L X-ışını spektrumları alınarak, şiddet oranları ve merkezi enerji kaymaları incelenmiştir.

Brunner (1982), $3d$ kabuk elementlerinin saf halleri ile bileşiklerinin $K\beta/K\alpha$ değerleri arasında %5'e varan sapmalar olduğu bulunmuştur. Moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkileri, atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişimlere göre yorumlanmıştır.

Rayhavaiah (1987), $55 \leq Z \leq 80$ atom numarası aralığındaki bölgede bulunan 19 element için, 14-17 keV enerji aralığında X-ışınları yayan 30mCi ^{238}Pu kaynağı kullanılarak X-ışını emisyonu incelenmiştir. $L\alpha/L\beta$ şiddet oranları hesaplanmıştır. Aynı atom numarası aralığında bir başka araştırma daha yapılmıştır (Rao, 1986). Rao (1986), $55 \leq Z \leq 80$ atom numarası aralığındaki elementler farklı uyarma mekanizmaları kullanılarak incelenmiştir. Si(Li) dedektörü kullanılarak yapılan çalışmada, L X-ışını spektrumlarının, $L\alpha/L\beta$ şiddet

oranları hesaplanmıştır. Her iki araştırmadan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında büyük bir çelişki olduğu görülmüştür.

Lihara (1990), niyobyum (Nb) ve molibden (Mo) bileşikleri için L X-ışını şiddet oranı üzerinde kimyasal etki değerleri ölçülmüştür. Ölçülen $L\gamma_1/L\beta_1$ oranları $4d$ elektronlarının etkin sayısının bir fonksiyonu olarak grafiksel olarak incelendiğinde, deneysel verilerin doğrusal bir değişim gösterdiği bulunmuştur. Aynı zamanda $4d \rightarrow 2p$ geçişleri izinli dipol geçişleridir. X-ışını emisyonuna katılan değerlik kabuğu elektronları olarak bilinir. Bundan dolayı X-ışını emisyonu, $4d$ elektronlarının sayısı ile orantılı olmakta ve $4d$ elektronlarının sayısının artmasıyla da artış göstermektedir.

Rao (1993), altın (Au) ve kurşun (Pb) elementleri için, 36,82; 43,95; 48,60; 50,20 ve 53,50 keV uyarma enerji değerlerinde L kabuk X-ışınlarının $I(LI)/I(L\alpha)$; $I(L\beta)/I(L\alpha)$; $I(L\gamma)/I(L\alpha)$ bağıl şiddetleri ölçülmüştür. Bu ölçümlerde HP Ge(Li) dedektörü kullanılmıştır. Uyarma işleminde ikincil uyarma sistemine sahip X-ışını tüpleri kullanılmıştır. İkincil uyarma yüksek enerjili monokromatik bir ışın elde edebilmek için kullanılmıştır. Sonuçlar teorik X-ışını emisyon oranı kullanılarak bulunan alt tabaka iyonizasyon tesir kesiti, floresans verim ve Coster-Kronig geçiş ihtimal değerleri ile karşılaştırılmıştır. Deneysel ve teorik sonuçların uyum içinde olduğu görülmüştür.

Lihara vd. (1993), krom L X-ışınlarında kimyasal etki araştırılmıştır. Krom L X-ışınlarının kimyasal etkileri, çeşitli krom bileşikleri 11keV enerjili elektronlar ile borbardıman edilerek incelenmiştir. $L\alpha$ ve $L\beta$ çizgilerinin kimyasal ortamlara bağlı olarak belirgin şiddet oranı değişiklikleri gösterdiği bulunmuştur. Sebep olarak da değerlik orbitallerinden elektronik geçişler olduğu söylenmiştir. Kimyasal etkiler, krom değerlik elektronlarının geçişe katıldığı $K\beta_{2,5}$ X-ışınları ile karşılaştırılmıştır.

Papp ve Campbell (1998), hafif elementlerin L_1 alt seviye geçişleri için ($2s_{1/2}$ atomik seviye) X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ve $40 \leq Z \leq 51$ bölgesindeki elementler için X-ışını emisyon spektrometresi (XES) kullanılarak ölçümler alınmıştır. Daha sonraları yine XES kullanılarak Th ve U elementleri ve atom numarası $62 \leq Z \leq 79$ aralığında bulunan elementlerin L_1 Coster-Kronig geçişleri ve rölatif floresans verimleri incelenmiştir. Aynı bölgelerdeki elementlerin L_1 genişlikleri, L_1-M_4 ve L_1-M_5 yasak dipol geçişleri ve bununla birlikte M_4-M_5 genişlikleri ölçülmüştür.

Raboud (2002), ^{62}Sm , ^{67}Ho , ^{70}Yb , ^{74}W , ^{78}Pt , ^{80}Hg , ve ^{83}Bi elementlerinin yasak dipol $L_{1-}M_{4,5}$ X-ışını emisyon çizgi ölçümleri yüksek çözünürlüklü yansıma ve geçiş tipi eğri-kristal spektrometreye (transmission type and reflection type bent-cristal spectrometer) sahip foto hızlandırıcı ile alınmıştır. Raboud (2002), bulunan sonuçların atomik yapı hesaplamalarında kullanılacak olması sebebiyle, atomik seviye genişliklerinin tam ve güvenilir olarak ölçülmesinin deneysel-teorik fizik açısından önemi vurgulanmıştır.

Perino (2002), orbital seviyeleri farklı olan alüminyum, silikon ve sülfür elementlerinden elde edilen spektrumlar incelenmiş ve kimyasal etkinin sebebinin oksidasyon sayısı ve bağ yapısındaki değişimlere bağlı olduğu görülmüştür. Dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanılarak $K\alpha$ piklerinde az da olsa enerji kaymasına ve şiddet oranı değerlerinde değişime rastlanmıştır. Ayrıca $K\beta$ piklerinde değerlik seviyesine ve ligant atomlarındaki değişime bağlı olarak farklılıklar gözlemlenmiştir. Pik enerjisi ve $K\beta'$ pik şiddeti kullanılarak farklı oksidasyon seviyeleri de tespit edilmeye çalışılmıştır.

Liu (2003), birçok Pd bileşiğinde L X-ışını spektrumundaki kimyasal kaymanın belirlenmesiyle genellikle atomun oksidasyon sayısının tespit edilebileceği bulunmuştur. Cr gibi hafif elementlerle kıyaslandığında Pd La_1 çizgilerindeki kayma oldukça küçük olduğu, hatta yaklaşık 0,1 eV seviyesinde olduğu görülmüştür.

Tunay (2004), baryum (Ba), lityum (Li) ve seryum (Ce) elementlerinin bileşikleri için Coster-Kronig (CK) geçişleri üzerine kimyasal etki araştırılmıştır. Deneysel ve teorik olarak yapılan çalışmada, XRF spektrometresi kullanılarak kimyasal etkinin şiddet oranı değerleri üzerine ve Coster-Kronig (CK) geçişleri üzerine etkisi çalışılmıştır.

Deluigi (2006), oksidasyon sayısı farklı olan sülfür elementi ve sülfürün bileşiklerinde (S^0 , S^{-2} , SO_2^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, SO_4^{2-} , ve $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) kimyasal etki teorik ve deneysel işlemlerle araştırılmıştır. Sülfürün $K\beta$ emisyon spektrumunda oluşan yapısal değişimler Moleküler Orbital Teori (MO) ile açıklanmıştır. $K\beta_{1,3}$ ana piki ve $K\beta'$, $K\beta''$ ve $K\beta_x$ satalitleri incelenerek, kükürt-oksijen arasında oluşan bağın kovalent karakterli olduğu görülmüştür. Aynı zamanda spektrumların enerji ve rölatif şiddet değişimleri de belirlenmeye çalışılmıştır.

Demir ve Şahin (2007), 59,54 keV enerjide gadolinyum (Gd), disprosyum (Dy), civa (Hg) ve kurşun (Pb) elementleri için alt kabuk floresans verimleri ve kabuk genişlikleri üzerinde dış manyetik alanın etkisi araştırılmıştır. *K* kabuğu X-ışını emisyon çizgileri üzerindeki manyetik alan etkisi çeşitli deneyler ile incelenmiştir.

Horvat (2007), atom numarası 49-67 aralığında bulunan katı numuneler hızlı ağır iyonlarla (6-15 MeV/amu) bombardıman edilerek *L* X-ışını spektrumları yüksek çözünürlüklü LiF kristalli bir spektrometre kullanılarak çalışılmıştır. Horvat (2007), bu çalışmada çoklu boşluk iyonizasyonu ile ilgilenilmiştir. Elde edilen spektrumlarda temel sayım (background) düzeltilmesi yapıldıktan sonra, Voigt fonksiyonuna fit edilmiştir. $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_6$, $L\beta_2$, $L\alpha_2$, $L\beta_{1,5}$, $L\eta$, $L\beta_3$ ve $L\beta_4$ X-ışını spektrumları ve satalit çizgilerinin atom numarasıyla değişimleri incelenmiştir.

Murti (2008), eş zamanlı olarak farklı kabukların uyarılmasıyla atoma ait X-ışını satalit çizgilerinin oluştuğu tespit edilmiştir. *K* kabuğundaki bir boşlukla aynı zamanda *L* kabuğunda da bir boşluk varsa; izleyici gibi hareket eden *L* kabuk boşlukları, *K* kabuğundan daha büyük enerji seviyesine geçerek, *K* kabuğu X-ışınının satalit çizgilerinin oluşumunu gerçekleştirir. Bu geçişler özellikle *L* ve *M* kabuklarında gerçekleşir ve *K α* ve *K β* satalit piklerinin oluşumuna sebep olur. Oluşan bu satalitler KL^n olarak gösterilir. Bu ifadede *n*, *L* kabuğundaki boşluk sayısını ifade eder. *L* tabakasında boşluk olmadığı durumlarda KL^0 diyagram çizgileri oluşur. $K\alpha L^n$ pikleri *L-S* çiftlenmesi sebebiyle karmaşıktır. Murti (2008), $K\alpha L^1$ piklerinin 5 çizgiden oluştuğu ve bu çizgilerin; α' , α'' , α_3 , α_4 ve α'_3 şeklinde gösterilebileceği tespit edilmiştir. Literatürde genel olarak α' ve α_4 çizgileri şeklinde kolaylıkla ifade edilse de $K\alpha_3$ ve $K\alpha_4$ çoklu satalit çizgilerinin şiddet değerlerinin daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

Baydaş ve Öz (2010), kimyasal kombinasyonun X-ışını *K α* ve *K $\beta_{1,3}$* üzerindeki etkileri Co emisyon spektrumu üzerinde incelenmiştir. Kimyasal kayma, yarı maksimumdaki tam genişlik ve *K α* ve *K $\beta_{1,3}$* farklı X-ışını emisyon çizgileri Co bileşikleri için ölçülmüştür. Ölçümler dalga boyu ayırmalı X-ışını floresans (WDXRF) spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Co bileşikleri için hesaplanan sonuçların oksidasyon durumu ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu bulunmuştur. Ligand atomlarının sayısının artmasıyla da kimyasal kaymaların büyüklüğünün arttığı görülmüştür.

Aksoy (2012), zirkonyum (Zr), antimon (Sb), tantal (Ta) ve tungsten (W) elementleri ve bu elementlerin bileşikleri üzerinde K ve L kabuklarına ait X-ışını floresans tesir kesitleri, floresans verim ve şiddet oranları deneysel olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler arasında gözlemlenen farklılıklar, kimyasal etkiye ve çoklu iyonizasyon etkisine göre açıklanmıştır.

Köksal (2013), titanyum (Ti) elementi ve bu elementin bileşiklerindeki K tabakası floresans tesir kesiti ve floresans verimi, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı, $K\beta$ enerji kaymaları, EDXRF spektrometre ile incelenmiştir. Elde edilen veriler, diğer araştırma verileri ile teorik ve deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Kimyasal etki, deneysel sonuçlara dayalı olarak açıklanmıştır. Element ve bileşiklerdeki şiddet oranları değişiminin kimyasal etkiden meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır.

Durdağı (2013), lantanit grubu elementlerinin L X-ışını emisyon çizgi yapıları üzerinde uygulanan harici manyetik alan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, 0,6 T ve 1,2 T değerindeki manyetik alanlar uygulanarak, lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), samaryum (Sm), gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprosyum (Dy), holmiyum (Ho) ve erbiyum (Er) elementlerindeki $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ ve Ll gruplarının, X-ışını emisyon çizgileri incelenmiştir. Radyoaktif kaynaklar uyarmada, enerji ayırmalı X-ışını spektrometresinde Si(Li) dedektörü ise sayımda kullanılmıştır. Sm elementi için L X-ışını emisyon çizgilerinde önemli bir bağımlılık gözlemlenmiş ancak Pr elementi için $La/L\gamma$ şiddet oranı üzerinde fark edilebilir bir etki gözlemlenmemiştir. Benzer şekilde, çeşitli La/Ll şiddet oranları üzerinde harici manyetik alanın önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Manyetik alan, $B=0$ için elde edilen sonuçlar literatürdeki teorik veriler ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, bağıl yoğunlukların, enerji değişimlerinden çok dış manyetik alana daha duyarlı olduğunu göstermiştir.

Taşpolat (2015), lantanit grubu bileşiklerin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_6$, $L\gamma_1$, $L\gamma_2$ ve $L\gamma_3$ çizgileri üzerindeki kimyasal etki değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Bu çalışmada Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) 100e dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometre (WDXRF) kullanılmıştır. Araştırmada 0,336 nm'den daha kısa dalga boyları için gaz orantılı sayaç (PC) ve 0,154 nm'den daha uzun dalga boyları için sintilasyon sayacı (SC) kullanılmıştır. WDXRF sisteminde X-ışınları LiF kristaliyle hem PC hem de SC ile eş zamanlı olarak sayım

yapılabilmiştir. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, yarı maksimumdaki tam genişliğinde (FWHM), asimetri indeksi (AI) değerlerinde bazı değişiklikler meydana getirdiği bulunmuştur. Ayrıca kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve değerlik elektronlarının sayısına bağlı olarak da araştırılmıştır. Alınan ölçüm sonuçları Origin 8.0 programıyla değerlendirilmiştir.

Durdağı (2017), bazı lantanit bileşikleri için, L X-ışını emisyon spektrumları üzerinde kimyasal değişim analiz çalışması yapılmıştır. Nd, Sm, Gd ve Tb elementleri ve çok sayıda bileşikleri için $L\alpha$, $L\beta_1$ ve $L\gamma$ emisyon çizgi şekilleri ve yoğunluk oranı değerleri ölçülmüştür. Ölçümler EDXRF spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Öz absorpsiyon ve dedektör verimliliği gibi çeşitli düzeltmelerle hataların en aza indirilmesine önem verilmiştir. Tüm çizgiler 10mCi ^{241}Am halka şeklindeki radyoaktif kaynak kullanılarak uyarılmıştır. $L\alpha/L\beta_1$ ve $L\alpha/L\gamma$ yoğunluk oranı, değişen enerji değerleri kimyasal etki açısından incelenmiştir. Ölçülen $L\alpha/L\beta_1$ ve $L\alpha/L\gamma$ yoğunluk oranları literatürdeki deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Durdağı (2017), saf La, Ce, Pr elementleri ve bunların bileşiklerinin karakteristik nicelikleri; çizginin konumu, yarı maksimumdaki tam genişlikleri (FWHM) ve şiddet oranları gibi özellikleri enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kimyasal ortamdaki değişikliklerin geçişler üzerinde güçlü bir etkisinin olduğu emisyon spektrumları incelenerek açıkça gözlemlenmiştir.

Kainth (2018), stronsiyum (^{38}Sr) bileşiklerinin yüksek çözünürlüklü $L\alpha$ ve $L\beta_1$ X-ışını emisyon spektrumlarının yapısı dalga boyu dağılımlı (WDXRF) spektrometre ile incelenmiştir. İlk kez satalit çizgileri ile ilişkili spektral yapılar ve bu yapıların enerji değişimleri belirlenmiştir. $L\alpha$ enerjisinde de bölge, üç satalit pik $L\alpha'$, $L\alpha''$ ve $L\alpha'''$ ve $L\beta_1$ enerjisinde iki satalit pik $L\beta_1'$ ve $L\beta_1''$ gözlemlenmiştir. $L\alpha$ ve $L\beta_1$ diyagram çizgilerinin her biri ile ilişkili satalit piklerinin kökenini doğrulamak için, Hartree-Fock-Slater kullanılarak $K-LM$ ve $L-MN$ Auger geçiş enerjileri hesaplanmıştır. Ölçülen ve hesaplanan satalit pik enerji değerleri birbiriyle uyum içinde bulunmuştur. Coster-Kronig geçişleri, efektif yük, bağıl yoğunluk oranı ve çizgi genişliği, enerji kaymaları, eleme etkisi, elektronegatifliği farklı ^{38}Sr bileşiklerinde tartışılmıştır. ^{38}Sr bileşiklerinin enerji kaymasının efektif yük ile ters orantılı olduğu bulunmuştur. Elde edilen bağıl yoğunluk

oranı ve çizgi genişliği değerleri, enerji kaymaları ve bağ uzunluğu ile beklenen üstel davranışı göstermekte olduğu görülmüştür. Hem bağıl yoğunluk oranı hem de çizgi genişliği değerleri enerji kayması ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

Kainth vd. (2018), gümüş ($_{47}\text{Ag}$), kadmiyum ($_{48}\text{Cd}$) ve kalay ($_{50}\text{Sn}$) elementlerinin L kabuğundaki ($L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_{3,4}$, $L\beta_{2,15}$, $L\gamma_1$ ve $L\gamma_{2,3}$) emisyon çizgilerinde kimyasal kaymalar incelenmiştir. L kabuğundaki kimyasal kaymalar farklı kimyasal şekillerde, yüksek performanslı bir WDXRF spektrometre ile ölçülmüştür. Efektif yüklerin (q_P , q_S , q_L ve q_B) dört farklı teorik yöntemle (Pauling yöntemi, Suchet yöntemi, Levine yöntemi ve Batsonav yöntemi) kimyasal kaymaya lineer bağımlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, hesaplanan kimyasal kaymalar; bağ uzunluğu, bağıl çizgi genişliği (FWHM), etkin yük, elektronegatiflik, ligand sayısı ve Coster-Kronig (CK) geçiş süreçleri ile ilişkilendirilmiştir.

Kainth ve Singh (2019), stronsiyum ($_{38}\text{Sr}$) bileşiklerinin K emisyon spektrumlarındaki kimyasal etkiler incelenmiştir. $_{38}\text{Sr}$ bileşiğinin $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon spektrumları yüksek çözünürlüklü dalga boyu dağılımlı (WDXRF) spektrometre ile ölçülmüştür. İlk kez, ilişkili spektral yapılar, uydu hatları ve enerji farkları belirlenmiştir. $K\alpha$ enerji bölgesinde iki uydu pik (tepe) noktası, $K\alpha_3$ ve $K\alpha_4$ gözlenmiştir. $_{38}\text{Sr}$ bileşiklerinde enerji değişimlerini oluşturan etkiler; etkin yük, bağ uzunluğu, bağıl yoğunluk oranı, çizgi genişliği, tarama etkisi, sallama süreci ve elektronegatiflik olarak belirlenmiştir. Farklı $_{38}\text{Sr}$ bileşiklerinin enerji kayması etkin yük ile ters orantılı olduğu bulunmuştur.

Koteswararao vd. (2020), dört ara Z atomunun düşük enerjili $K\beta$ X-ışını satalitleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Germanyum (Ge), arsenik (As), selenyum (Se) ve brom (Br) elementlerinin ara Z atomlarının $K\beta$ spektrumları foton uyarımı ile üretilmiştir ve WDXRF spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Altı $KMMRAE$ pik noktası algılanmıştır. Düşük enerjili $K\beta$ X-ışını satalitlerinin $KMMRAE$ çizgileri, enerji değişimleri ve görelî yoğunlukları ölçülmüş ve teorik tahminlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçların, atom numarasına bağılılıkları incelenmiştir. Nispi yoğunluğun, ara Z bölgesinde atom numarası ile düzgün ve üstel olarak azaldığı bulunmuştur. X-ışını uyduları üzerine yapılan bu çalışma, elektron korelasyon etkileri, uyarma dinamikleri, X-ışını emisyon süreçlerini etkileyen gevşeme mekanizmaları hakkında fikir edinmeye yardımcı olmuştur. Ayrıca bu çalışma pratik uygulamalar açısından da faydalı olmuştur.

Hernandez vd. (2020), betondaki sülfür minerallerinin oksidasyonunu tahmin etmek için dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans yöntemi kullanılmıştır. Dünya çapında beton yapılar da sülfür içeren mineraller içeren agregaların kullanımı betonun bozulmasına yol açmıştır. Bu araştırma çimentolu malzemelerde, kükürt türlerini (sülfür ve sülfat) belirlemek için nicel bir yöntem sunmuştur. İki tamamlayıcı analiz kullanılmıştır: sülfitin, toplama oranı kükürt $[S^{2-}] / [S]T$ ve sülfatın toplam sülfüre oranı $[S^{6+}] / [S]T$. Bu oranlar dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans (WDXRF) spektrometre kullanılarak belirlenmiştir. Özellikle kükürt için $SK\beta'/SK\beta$ ve $SK\beta/SK\alpha$ floresans çizgi yoğunluklarının oranı önemlidir. Toplam kükürt, WDXRF kullanılarak standart bir ekleme yöntemiyle veya bir elemental yöntemle belirlenmiştir. Analizör ve konsantrasyon, betondaki toplam sülfür ve toplam sülfat miktarını ölçmek için kullanılmıştır. Agreganın konsantrasyonu daha sonra portland çimentosu tarafından eklenen sülfat çıkarılarak tahmin edilmiştir.

Söğüt (2021), titanyum (Ti), vanadyum (V), krom (Cr), mangan (Mn), demir (Fe), kobalt (Co) elementlerinde $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ X-ışını çizgi genişlikleri ile K kabuğu doğal çizgi genişlikleri, nikel (Ni), bakır (Cu) ve çinko (Zn) elementleri ve bileşiklerinde de K kabuğu floresans verimi yarı deneysel olarak hesaplanmıştır. Örnekleri uyarmak için ^{241}Am radyoizotop kaynağından yayımlanan 59,5 keV enerjili gama ışını kullanılmıştır. Numunelerden yayılan K X-ışınlarını saymak için 5,96 keV'de 155 eV çözünürlüğe sahip katı hal Si(Li) dedektörü kullanılmıştır. X-ışını çizgi genişliklerinin kimyasal kaymaya bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Saf elementler için elde edilen sonuçların literatürdeki diğer sonuçlar ile uyum içinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

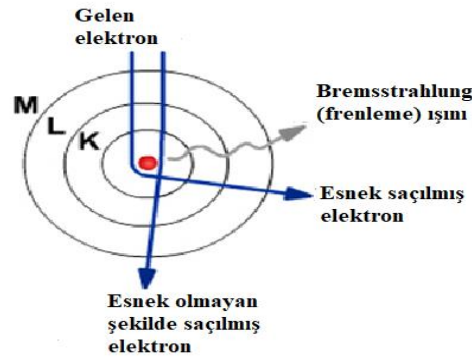
Koteswararao vd. (2021), germanyum (Ge), arsenik (As), selenyum (Se) ve brom (Br) elementlerinin $K\alpha$ X-ışını uyduları için fotoiyonizasyon araştırılmıştır. Ge, As, Se ve Br elementlerinin birinci ve ikinci derece $K\alpha$ X-ışını uyduları foton uyarımı ile incelenmiştir. LiF 420 kristalli bir dalga boyu ayırmalı spektrometre kullanılmıştır. Ge, As, Se ve Br elementlerinin fotoiyonizasyon ile ölçülen enerjileri teorik değerler ile karşılaştırılması yapılmıştır. Göreceli yoğunlukları ve atom numarasına bağlılıkları incelenmiştir. $K\alpha L_1$ ' in enerji kaymaları ve göreceli yoğunluğu ve $K\alpha L_2$ X-ışını uyduları, orta Z bölgesindeki elementler ile incelenmiştir. Bu elementler X-ışını uydu verilerine katkıda bulunmuştur. Teorik değerlerde $K\alpha L_1$ uydu enerji kayması bileşik diyagram çizgisine $K\alpha L_2$ uyum sağladığı bulunmuştur.

Kimyasal yapı etkisiyle karakteristik X-ışını enerjilerinde, emisyon çizgi genişliğinde, satalit (uydu) çizgilerinde ve rölatif X-ışını şiddetinde kaymalar oluşur. Yüksek     n rl kl  X-ışını spektroskopik tekniklerin uygulamalarında ve X-ışını emisyon spektrumlarında kimyasal etki oldukça önemlidir. Oluşan bu türden etkiler ve sebepleri bu çalışmada araştırıldı.

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada lantanit grubu bileşiklerden praseodim (Pr), neodimyum (Nd), samaryum (Sm), gadolinyum (Gd) ve terbiyum (Tb)'da zayıf şiddete sahip olan L_I (4,458; 5,552 eV) ve L_{II} (4,933; 6,290 eV) çizgileri üzerindeki kimyasal etki (kayma) değerlerindeki değişimler incelendi. K tabakası geçişleri yerine daha kompleks geçişler sonucu oluşan L tabakası X-ışını emisyon spektrumları ile ilgilenildi. Sadece L_I ($2P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$) ve L_{II} ($2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$) geçişleri ile çalışma sınırlandırıldı. Çalışmadaki  l  mler Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) ile alındı. Asimetri indeksi, kimyasal etki (enerji kayması) ve bile i in yarı maksimumdaki tam genişliğinin elementin yarı maksimumdaki tam genişliğine ($FWHM_{bileşik}/FWHM_{saf}$) oran değerleri hesaplandı. Değerlik elektronları, elektron dizilimi, oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı ve kristal yapıdaki değişikliklere bağlı olarak, L tabakasına ait pik parametrelerindeki değişimler araştırıldı. L X-ışını spektrumlarında etkin yük veya yük transfer düzenleme hesaplamaları yapılarak, ilgili bileşikte kimyasal kayma değeri için düzeltmeler yapıldı.

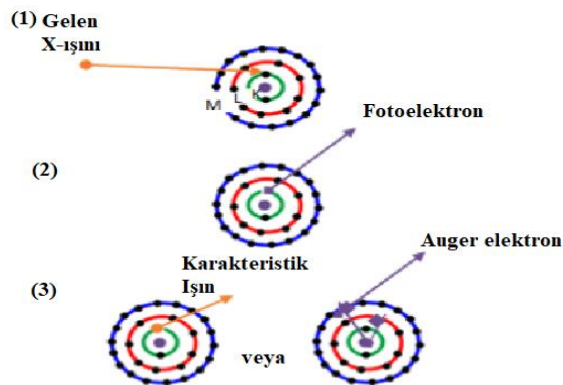
3.2.1. Sürekli X-ışınları

Yüksek enerji değerindeki elektronların bir hedefe gönderilmesi ve bu hedef maddede adım adım yavaşlatılmasıyla oluşur. Sürekli X-ışınları bremsstrahlung (frenleme) ışınları olarak da tanımlanmaktadır. Bremsstrahlung çizgileri, partiküllerin gecikmesinden kaynaklanan radyasyon anlamına gelir. Bu tür radyasyon genellikle bir spektral sürekliliktir. İç dönüşüm elektronları, β -ışınları, compton geri tepme elektronları ve auger elektronları sürekli X-ışını spektrumu veren olaylara örnek gösterilebilir.



Şekil 3.2. Esnek ve esnek olmayan saçılma ve bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi.

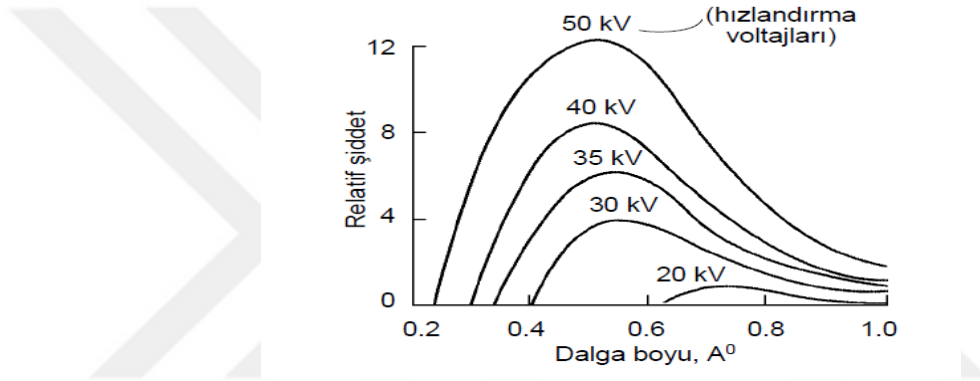
Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, elektronlar hedef atomlara nüfuz edip hedef atomların çekirdeğine yaklaştıkça, yönlerinin değişmesiyle ani bir yavaşlama ve kinetik enerji kaybı oluşabilir. Bu kinetik enerji kaybında elektron kaybedilen enerji miktarı ile ilgili bir X-ışını yayabilir. Bunun sonucunda, X-ışını tüpü hedefinden bremsstrahlung sürekliliği olarak bilinen geniş bir X-ışını enerjisi spektrumu yayılır (Brower, 2003). Farklı olası uyarma yolları Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Olası uyarma yollarının şeması.

Bu süreklilik, tüp yüksek voltaj ayarları, ışın filtreleme ve ikincil hedefler ile düzenlenir. Bu şekilde örnek içindeki belirli elementlerin tespitine odaklanılabilir.

Her bir elemanın kendine özgü soğurma kenarlarından yararlanır. Hızlanan elektronlar aynı zamanda hedefin floresans özellik kazanmasına yol açar. Bu karakteristik X-ışınları aynı zamanda örnek üzerinde de görülür ve veri analizi sırasında dikkat edilmelidir (Skoog vd., 2016). Tungsten hedefli bir X-ışını tüpünden elde edilen sürekli X-ışını dağılımı Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Şekil 3.4'te eğriler üzerindeki sayılar hızlanma voltaj değerlerini göstermektedir.



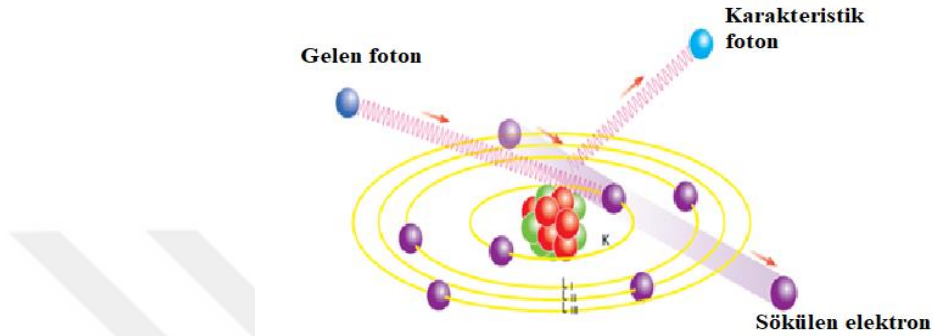
Şekil 3.4. Tungsten hedefli bir X-ışını tüpünden alınan sürekli ışının dağılımı.

3.2.2. Karakteristik X-ışınları

Bir atomun klasik modeli, pozitif yüklü protonlara ve yüklü olmayan nötronlara sahip, kabuklar veya orbitaller halinde gruplanmış elektronlarla çevrili bir çekirdektir. En içte bulunan kabuk *K*-kabuğu olarak adlandırılır ve bunu *L*-kabukları, *M*-kabukları vb. takip eder. *L* kabuğunun *L*₁, *L*₂ ve *L*₃ adlı 3 alt kabuğu vardır. *M* kabuğunda 5 alt kabuk *M*₁, *M*₂, *M*₃, *M*₄ ve *M*₅ vardır. *K*-kabuğu 2 elektron, *L*-kabuğu 8 elektron ve *M*-kabuğu 18 elektron içerebilir. Bir elektronun enerjisi kapladığı kabuğa ve ait olduğu elemente bağlıdır. Bir atom, yeterli enerji değerindeki X-ışını fotonları veya elektronlar ile ışınlanarak elektron atomdan koparılabilir.

Bu durumda bir kabukta bir "delik" oluşur (Bkz. Şekil 3.5). *K* kabuğunda bir delik, atomu daha yüksek enerjili kararsız uyarılmış bir duruma sokar. Kabuktaki "delik" aynı zamanda ilk boşluk olarak da adlandırılır. Atom, orijinal konfigürasyonunu geri yüklemek ister ve

bu bir elektronun L kabuğu gibi bir dış kabuktan K kabuğundaki deliğe aktarılmasıyla gerçekleşir. Bir L kabuğundaki elektron bir K kabuğundaki elektrondan daha yüksek enerjiye sahiptir ve bir L kabuğundaki elektron K -kabuğuna aktarıldığında, enerji fazlası spektrumda bir X-ışını fotonu olarak yayılabilir, bu bir çizgi olarak görülür (Kaiser, 2008).

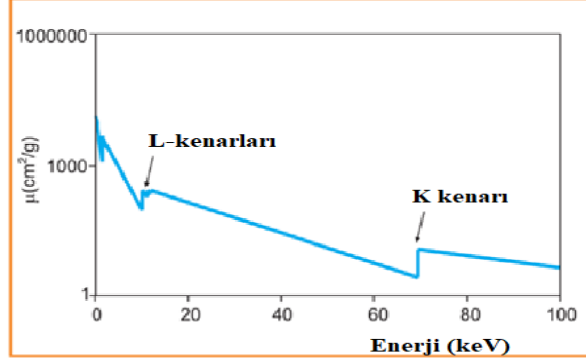


Şekil 3.5. Karakteristik radyasyon üretimi.

Yayılan X-ışınlarının enerjisi, ilk deliği oluşan kabuk ile deliği dolduran elektronun enerjisi arasındaki enerji farkına bağlıdır. Her atomun kendine özgü enerji seviyesi vardır. Bu sebeple yayılan radyasyon o atomun karakteristiğidir. Bir atom tek bir enerjiden (veya çizgiden) fazlasını yayar çünkü farklı delikler üretilebilir ve bunları farklı elektronlar doldurabilir. Yayılan çizgilerin toplanması, elementin özelliğidir ve elementin bir parmak izi olarak düşünülebilir. Bir elektronu bir atomdan çıkarmak için, X-ışınlarının elektronun bağlanma enerjisinden daha yüksek bir enerji seviyesine sahip olması gerekir. Bir elektron dışarı atılırsa, gelen radyasyon emilir ve emilim ne kadar yüksek olursa floresans o kadar yüksek olur. Öte yandan, enerji değeri çok yüksekse, birçok foton atomu geçecek ve yalnızca birkaç elektron uzaklaştırılacaktır (Brower, 2003).

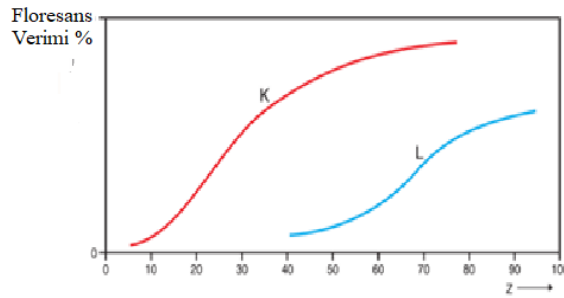
Şekil 3.6'da yüksek enerjilerin zorlukla emildiği ve düşük floresans üretildiği gösterilmektedir. Gelen fotonların enerjisi daha düşükse ve K kabuğu elektronlarının bağlanma enerjisine yaklaşırsa, radyasyonun gittikçe daha fazlası emilir. En yüksek verime, fotonun enerjisi sökülecek elektronun bağlanma enerjisinin hemen üzerinde olduğunda ulaşılır. Gelen foton enerjisi bağlanma enerjisinden daha düşük olursa, bir sıçrama veya kenar görülebilir. Enerji, elektronları karşılık gelen kabuktan atmak için çok düşüktür ancak elektronları daha düşük enerjili kabuklardan atamayacak kadar yüksektir.

Şekil 3.6'da K kabuğuna karşılık gelen K kenarı ve L_1-L_2 ve L_3 kabuklarına karşılık gelen L kenarları gösterilmektedir (Kaiser, 2008).



Şekil 3.6. Absorpsiyona karşı enerji.

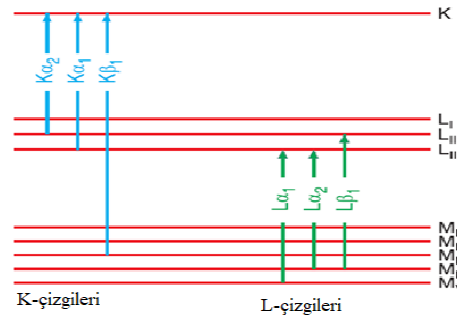
Gelen radyasyonun yarattığı ilk boşlukların tümü floresans foton üretmez. Bir auger elektronunun emisyonu, gerçekleşebilecek başka bir süreçtir. Floresans verimi, yayılan floresans fotonların ve ilk boş yerlerin sayısıdır. Şekil 3.7'de Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak K ve L çizgileri için floresans süresini gösterir. Şekil 3.7'de çok hafif elementlerin veriminin düşük olduğu açıkça gösterilmektedir. Bu durum bu elementleri ölçmenin neden bu kadar zor olduğunu açıklamaktadır (Skoog vd., 2016).



Şekil 3.7. K ve L kabuk elektronları için floresans verimi.

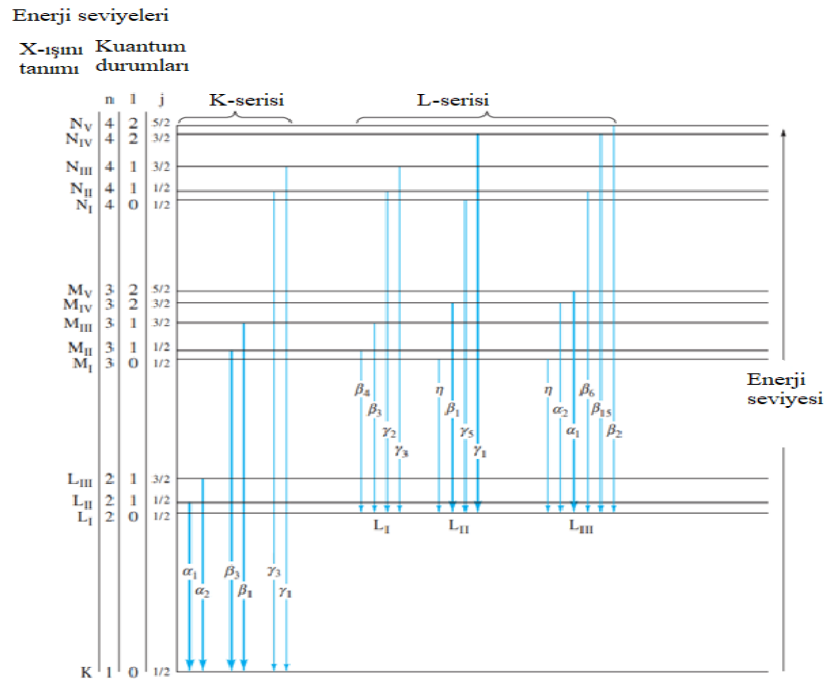
Farklı çizgileri belirtmenin birkaç farklı yöntemi vardır. Siegbahn ve IUPAC notasyonları, literatürde en sık kullanılan iki yöntemdir. Siegbahn gösterimi, bir elementin sembolüyle bir çizgiyi ve ardından kabuğun adını ve burada ilk deliğin artı çizginin göreceli yoğunluğunu gösteren bir Yunanca harf (A , B , G , vb.) olduğunu gösterir. Örneğin, demir (Fe) $K\alpha$, dışarı atılan bir K kabuğu elektronu nedeniyle en güçlü demir çizgisidir. Siegbahn notasyonu, deliği dolduran elektronun hangi kabuktan geldiğini

gösterir. Örneğin, krom (Cr), KL_3 , L_3 kabuğundaki bir elektron ile doldurulan K -kabuğunda üretilen bir delikten kaynaklanan krom radyasyonudur. Genel olarak K -çizgileri, M -çizgilerinden daha yoğun olan L çizgilerinden de daha yoğundur. Kuantum mekaniği, örneğin L_1 'den K -kabuğuna geçiş gibi tüm geçişlerin mümkün olmadığını gösterir. Şekil 3.8'de Siegbahn notasyonundaki geçişleriyle en önemli satırlara genel bir bakış sunulmuştur (Skoog vd., 2016).



Şekil 3.8. Ana çizgiler ve geçişleri.

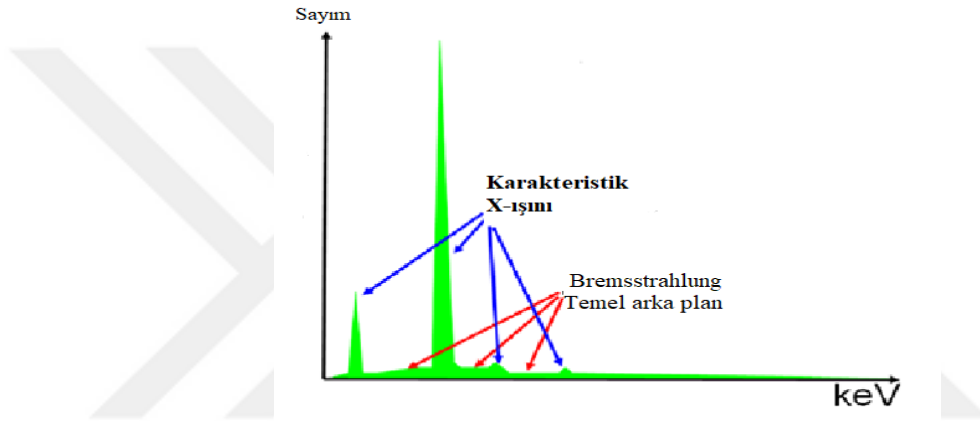
Şekil 3.9'da en yoğun çizgiler daha geniş oklarla gösterilmektedir. Seviyeler arasındaki enerji farkları, artan atom numarası ile düzenli olarak artmaktadır. Bu sebeple, K serisi için oluşan radyasyon daha ağır elementler için daha kısa dalga boylarında görünür.



Şekil 3.9. X-ışınları kısmi enerji seviyesi diyagramı.

Elektron ışını ile Şekil 3.10'da gösterildiği gibi karakteristik X-ışınları ve bremsstrahlung X-ışınları indüklenir. Bir elektron çekirdek tarafından yavaşlatılırsa, düşük enerji durumlarında sürekli bir bremsstrahlung X-ışınları üretilir. Bremsstrahlung X-ışınları normalde geniştir ve karakteristik X-ışınları için özelliksiz arka plandır (Skoog vd., 2016).

Bremsstrahlung X-ışınları yararlı ve kullanışlı olmasına rağmen çoğu malzeme bilimcisini rahatsız eder. Kristal kusurlarının, çökeltilerin ve nano yapıları malzemelerin yerel element analizi için karakteristik X-ışınları kullanışlı ve uygundur.

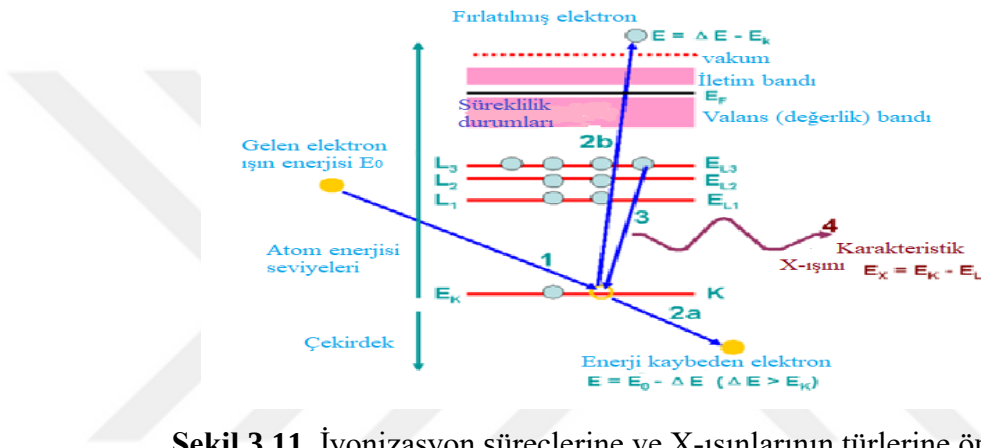


Şekil 3.10. Karakteristik ve bremsstrahlung X-ışınlarının gösterimi.

Bu süreklilik, tüp yüksek voltaj ayarları, ışın filtreleme ve ikincil hedefler ile ayarlanabilir ve böylece numunedeki belirli elemanların tespitine odaklanılabilir. Her bir elementin farklı soğurma kenarlarından yararlanılır. Hızlanan elektronlar ayrıca hedefin floresans olmasına neden olur. Bu hedef karakteristik X-ışınları aynı zamanda numune üzerinde de görülür ve veri analizi sırasında dikkate alınmalıdır (Liao, 2006).

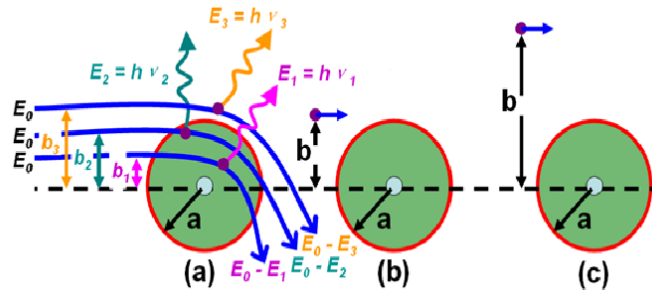
Şekil 3.11'de iyonizasyon süreçlerinin ve X-ışınları türlerinin bir örneği gösterilmektedir. Yüksek enerjili bir elektron dış iletkenlik değerlik bantlarından geçerek, iç kabuk (veya çekirdek) elektronları ile etkileşime girer. Yüksek enerjili elektron, bir iç kabuk elektronuna (burada K elektronu) kritik miktardan daha fazla enerji aktarırsa, bu elektron boşluğa fırlatılır yani çekici alandan kaçır (şekilde 2b adımı). Bu elektron iç kabukta bir delik (hole) bırakır (şekilde K kabuğu) ve fermi seviyesinin üzerinde doldurulmamış durumlara kaçır. Bu şekilde atom iyonize olmuş olur. Uyarılmış atom, oluşan deliği dış kabuklardan bir elektronla doldurarak hemen hemen temel durumuna

(en düşük enerjili durum) geri dönebilir (3. adım). Bu geçiş, Şekil 3.11'de gösterildiği gibi bir X-ışını emisyonu eşlik etmektedir. X-ışını emisyonunun enerjisi ise iki elektron kabuğu arasındaki enerji farkının karakteristiğidir ($L_3 \rightarrow K$). Ayrıca bu enerji farkı belirli atoma aittir. Şekil 3.11'de rakamlar işlem sırasını göstermektedir. Bu süreçte, bir iç kabuk (K) elektronu, yüksek enerjili bir elektron tarafından atomdan çıkarılır. 3.adımda, K kabuğundaki boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulur (burada L_3) ve 4.adımda, karakteristik ($K\alpha$) X-ışını emisyonu oluşur. ΔE enerji farkı, gelen elektronun enerji kaybını verir.



Şekil 3.11. İyonizasyon süreçlerine ve X-ışınlarının türlerine örnek.

Yüklü bir parçacık, maddenin içinden geçerken, bu maddenin çekirdeği ve atomlarının yörünge elektronları ile coulomb etkileşimleri yapar. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi, bu etkileşimler, atom yarıçapı a olmak üzere etki parametresi b 'ye bağlı olarak üç aşamada incelenir (Liao, 2006).



Şekil 3.12. Işıma (a), sert (b) ve yumuşak (c) çarpışmalar.

Burada b , etki parametresini ve a atom yarıçapını ifade etmektedir.

1. $b \ll a$ için dış nükleer alanla etkileşim (bremsstrahlung üretimi)

2. $b \approx a$ için yörünge elektronları ile etkileşim (sert çarpışma)

3. $b \gg a$ için yörünge elektronu ile etkileşim (yumuşak çarpışma)

Belirli bir enerjide (E_v), bremsstrahlung X-ışınlarının yoğunluğu (I_c), Kramers yasası ile ölçülür,

$$I_c = K \frac{IZ(E_0 - E_v)}{E_v} \quad (3.1)$$

Bu denklemde,

Z: Numunenin ortalama atom numarası,

E_0 : Gelen ışının enerjisi,

I: Elektron ışını akımı,

E_v : Sürekli foton enerjisi.

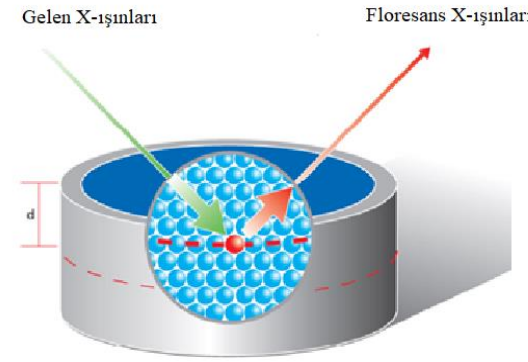
Denklem 3.1'e göre, bremsstrahlung arka planı, atom numarası (Z) ile doğru orantılıdır. X-ışını süreklilik yoğunluğu, foton enerjisinin artmasıyla azalır ve gelen elektron ışınının enerjisinde sıfır değeri alır. Düşük X-ışını foton enerjilerinde yoğunluk, atomlardaki coulombic alanının neden olduğu yörüngede küçük sapmaların daha büyük olma olasılığından dolayı hızla artar. EM örnekleri iletken olmadığı durumlarda, numune yüzeyinin negatif yüklenmesinin bremsstrahlung arka planının maksimum enerjisinin daha düşük enerjilere kaymasına neden olabilir. Esnek olmayan ana saçılmalar:

- i. Fonon uyarımı (ısı)
- ii. Plasmon uyarımı (değerlik elektronları)
- iii. Tek elektron uyarımı (iç ve dış kabuk saçılması)
- iv. Doğrudan radyasyon kayıpları (bir atomun coulomb alanındaki elektron demetinin yavaşlamasına bağlı bremsstrahlung radyasyonu).
- v. İkincil elektron emisyonlarına yol açan iletken elektronlarının uyarılması (Liao, 2006).

3.2.2.1. Emilim ve güçlendirme etkileri

Numune içindeki atomlara ulaşmak için X-ışınlarının üstündeki tabakadan geçmesi gerekir ve bu tabaka gelen radyasyonun bir kısmını emer. Üretilen karakteristik radyasyon da numuneden ayrılmak için bu tabakadan geçmek zorundadır ve yine radyasyonun bir kısmı emilecektir.

Absorpsiyonun büyüklüğü, radyasyonun enerjisine, geçilmesi gereken atomların yol uzunluğuna (d) ve numunenin yoğunluğuna bağlıdır. Katmandaki elementlerin yol uzunluğu, yoğunluğu ve atom sayısı arttıkça ve radyasyon enerjisi azaldıkça soğurma artar. Emilim o kadar yüksek olabilir ki, numunenin derinliklerindeki elementlere gelen radyasyona ulaşamaz veya karakteristik radyasyon artık numuneden ayrılamaz. Bu durum yalnızca yüzeye yakın elemanların ölçülebileceği anlamına gelir (Brower, 2003).

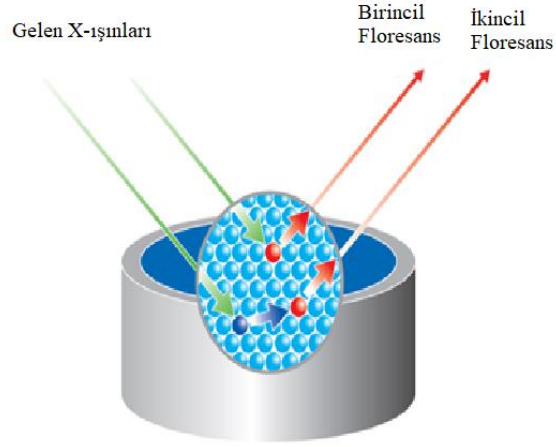


Şekil 3.13. Gelen ve floresans X-ışınlarının soğurulması.

Gelen radyasyon X-ışınlarından oluşur ve numunenin kendisindeki atomların yaydığı karakteristik radyasyon da X-ışınlarıdır. Bu floresans X-ışınları bazen numunedeki diğer elementlerden elektronları dışarı atabilir. Bu, kaynaktan gelen X-ışınlarında olduğu gibi, floresans radyasyonla sonuçlanır. Gelen ve oluşan floresans X-ışınları Şekil 3.13'te gösterilmektedir.

Doğrudan kaynaktan gelen X-ışınları tarafından üretilen karakteristik radyasyona birincil floresans, numunede diğer atomların birincil floresansı ile üretilen radyasyona ikincil floresans denir. Şekil 3.14'te gösterildiği gibi bir spektrometre, birincil ve ikincil floresansın toplamını ölçer ve iki katkı arasında ayırım yapmak imkânsızdır. İkincil floresansın karakteristik radyasyona katkısı önemli olabilir (%20 mertebesinde). Benzer

şekilde, üçüncül ve hatta daha yüksek dereceli radyasyon meydana gelebilir.



Şekil 3.14. Birincil ve ikincil floresans.

3.2.2.2. Soğurma ve analiz derinlikleri

Numune kalınlaştıkça daha fazla radyasyon emilir. Sonunda numunenin daha derin katmanlarında üretilen radyasyon artık numuneyi terk edemez. Bu sınır malzemeye ve radyasyonun enerjisine bağlıdır.

Bir numune ölçüldüğünde yalnızca analiz derinliği içindeki atomlar analiz edilir. Çeşitli kalınlıklara sahip numuneler ve standartlar analiz edilirse, kalınlık dikkate alınmalıdır.

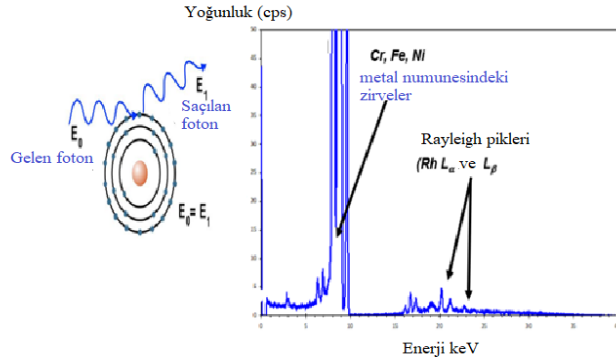
3.2.3. Radyoaktif kaynaklar

X-ışınması iki radyoaktif bozunma işlemi ile oluşur. Bunlardan "gama ışınları" (kendisi de bir X-ışınıdır) çekirdekler arasındaki reaksiyonlar sonucunda oluşur. "Elektron yakalama" veya "K yakalama" denilen yöntemle de X-ışını elde edilir. Bu işlemde bir K elektronu (az olarak L ve M elektronu da) çekirdek tarafından yakalanır ve atom numarası daha düşük bir element meydana gelir; boş orbitale elektronik geçişler sonucu yeni elementin X-ışını spektrumu elde edilir. K yakalama işlemlerinin yarı ömürleri birkaç dakika ile birkaç bin yıl arasındadır. Bazı analitik uygulamalarda radyoaktif enerji kaynağı olarak yapay radyoaktif izotoplar kullanılır. En iyi bilinen örnek demir-55 elementidir. Bu izotop, yarı ömrü 2,6 yıl olarak bilinen K-yakalama reaksiyonuna uğrar. Bu reaksiyon sonucunda oluşan $2,1\text{\AA}$ dalga boyundaki $K\alpha$ çizgisi, floresans ve absorpsiyon yöntemlerinde kullanılan önemli bir kaynaktır (Skoog vd., 2016).

3.3. X-Işını Spektrumlarının İncelenmesi

3.3.1. Koharent (Rayleigh) saçılma pikleri

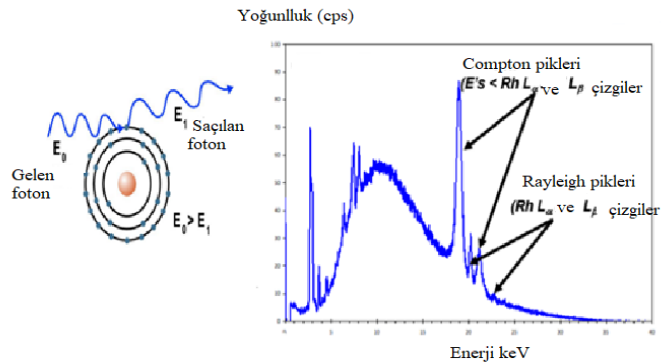
Şekil 3.15'te gösterildiği gibi oluşan spektrumda, kaynak ışınlarının enerji değerlerine karşılık gelen enerji değerine sahip spektrum pikleri görülür. Bunun sebebi kaynak ışınlarının örnekten koharent olarak yani enerji kaybı olmadan saçılmaya uğramasıdır.



Şekil 3.15. Koharent saçılma piklerinin oluşumu ve oluşan pik görüntüsü.

3.3.2. İnkoharent (Compton) pikleri

Bu pikler, örnekten Compton saçılması yapan ve bu saçılmada enerji kaybeden fotonların pik değerleridir. Şekil 3.16'da gösterildiği gibi Compton pikleri, koharent pik bölgesinin düşük enerji değerlerine sahip bölgesinde (yamacında) oluşur. Compton saçılması örnekten gelen ve sayaca ulaşan fotonların sayac kristalinde saçılmaya uğraması sonucunda da oluşabilir. Oluşan piklerde düşük enerji değerindeki kısımlar yüksek enerji değerindeki kısımlara göre daha az dik görüntüdedir.



Şekil 3.16. Compton piklerinin oluşumu ve elde edilen pik görüntüsü.

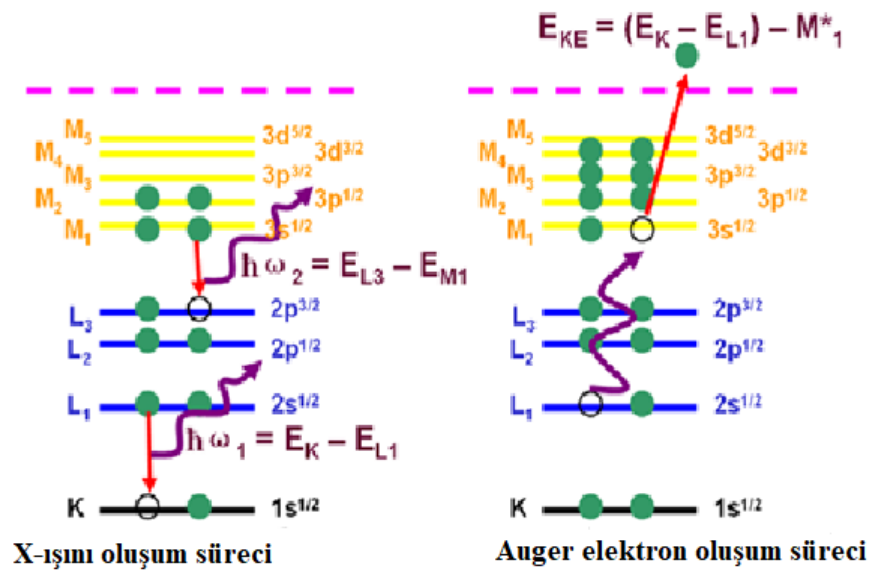
3.3.3. Karakteristik X-ışını pikleri

Bu pikler örnekten, kolimatörden ve kaynaktan yayımlanabilir. Karakteristik X-ışını pikleri koharent saçılma piklerinin düşük enerjili bölgesinde (yamacında) oluşur. Ayrıca dedektöre gelen X-ışınları da ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Yayınlanan çizgiler sayaç atomlarına aittir. Bunlar örnek maddeye gelenler gibi kabul edilerek sayaç maddelerine ait karakteristik pikler olarak da tanımlanır.

Karakteristik X-ışınları pikleri, spektrumu alınan örnekteki elementlerin piklerinden oluşmaktadır. Örnek içindeki elementlerin analizinin yapılmasına olanak sağlayan $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ gibi pik değerlerinden oluşmaktadır.

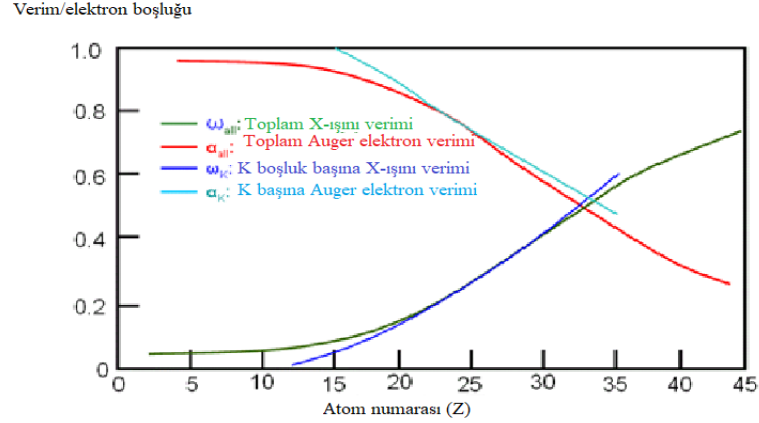
3.3.4. Auger pikleri

Bir atom uyarıldığında karakteristik X-ışını yayınlar. Yayınlanan bu X-ışını aynı atoma ait dış kabuklardan bir elektron daha sökebilir. Sökülen bu elektronlara Auger elektronları denir. X-ışınları ve Auger elektronlarının oluşumu Şekil 3.17'de şematik olarak açıklanmaktadır. Bu elektronlara ait pikler, soğurulan X-ışını piklerinin düşük enerji değerine sahip bölgesinde oluşur. Auger olayının meydana gelme ihtimali düşük atom numaralı elementlerde daha yüksektir (Bertin, 1975). Çünkü bu elementlerin elektronları daha küçük bağlanma enerji değerine sahiptir.



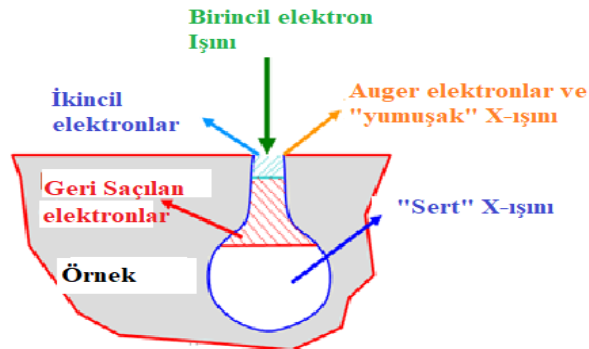
Şekil 3.17. X-ışınları ve Auger elektronunun oluşum süreçleri.

Şekil 3.18'de, atom numarasının (Z) bir fonksiyonu olarak K kabuğunda boşluk başına X -ışını ve Auger elektron verimleri gösterilmektedir. Düşük atom numaralı (Z) element için auger emisyonu baskınken, yüksek atom numaralı element için ise X -ışını emisyonu daha baskındır. K kabuğu iyonizasyonu için iki emisyon olasılığı yaklaşık olarak atom numarası değeri $Z \approx 30$ 'da eşitlenir (Liao, 2006).



Şekil 3.18. X -ışını ve Auger elektronunun Z 'nin fonksiyonu olarak K kabuk verimi.

Şekil 3.19'da katı bir maddeye nüfuz eden yüksek enerjili elektronların ürettiği çeşitli türlerin kaçış derinlikleri gösterilmektedir. Auger elektronları ve yumuşak X -ışınları <1 nm derinliğinde ve ışın boyutu çapında yayılır; ikincil elektronlar <10 nm derinliğinde ve ışın boyutu çapında ve geri saçılan elektronların emisyon derinliklerinde ve çaplarında yayılır. Sert X -ışınları oluşumu ise ışın enerjisine ve ışın boyutuna bağlıdır. Auger elektronlarının emisyonları ve yumuşak X -ışınları arasında, yüksek atom numaralı (Z) elementlerin elektron ışınlaması için, Auger elektron emisyonu; düşük atom numaralı (Z) elementlerinin ışınlaması için ise yumuşak X -ışınları baskındır (Liao, 2006).

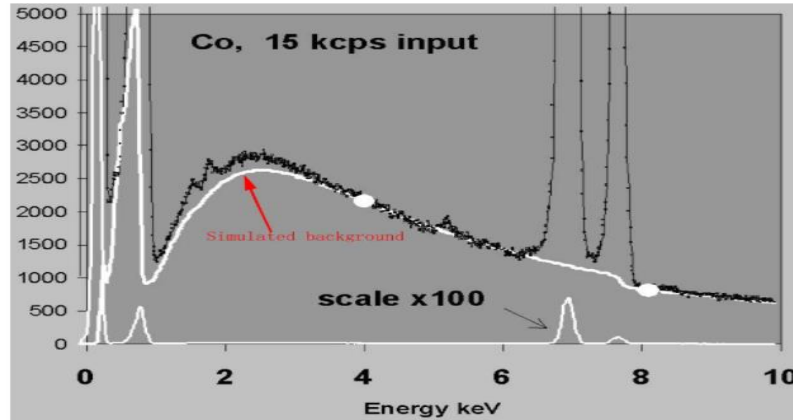


Şekil 3.19. Katı bir maddeye gelen yüksek enerjili elektronların ürettiği ışınlar.

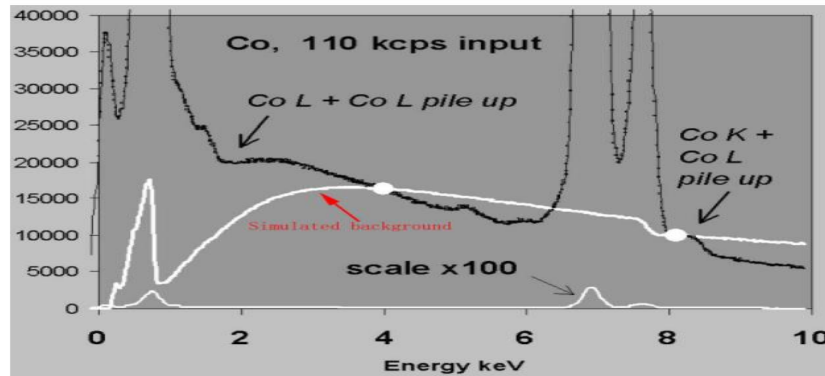
3.3.5. Üst üste binme (pile-up) pikleri

Sayaca iki atomun aynı zamanda gelmesi sonucunda pile-up pikleri oluşur. Ya da sistemin pikleri birbirinden ayırma süresinden çok daha kısa zaman aralıklarında gelmesiyle oluşur. İki fotonun sayaca gelmesi sonucunda bu iki foton sistem tarafından ayırt edilemez ve tek bir puls oluşur. Bu pikin değeri, sayaca aynı anda gelen veya ayırt edilemeyecek şekilde ard arda gelen fotonların pulslarının ayrı ayrı toplamı kadar olur (Küçükönder, 1988).

Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de EDXRF spektrometresinden alınan spektrum görüntüsünde, tepelerin yüksek enerji kısmında kuyruk olarak bir yığın sürekliliğin görüntüsü verilmiştir. EDXRF arka planlarını çıkarmak için aynı teorik arka plan modelleme programını kullanılır. Bununla birlikte, Şekil 3.20'de zayıf bir sayım oranında elde edilen spektruma iyi bir arka plan uyumu gözlemlenirken, Şekil 3.21'de ise yüksek sayım hızında elde edilen spektrumda güçlü yığılma etkileri gözlenir (Liao, 2006).



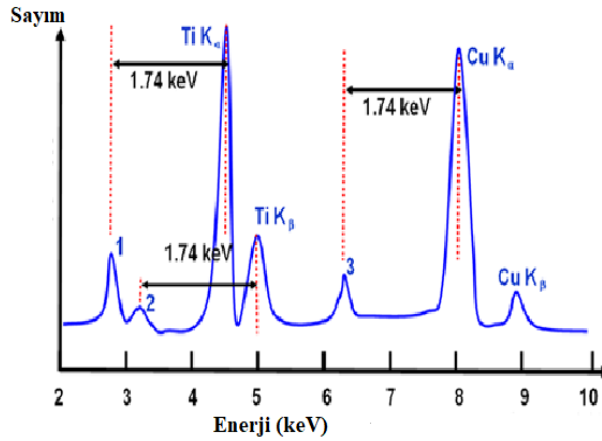
Şekil 3.20. 20 kV'da düşük sayım oranında kobalt (Co) elementinin spektrumu.



Şekil 3.21. 20 kV'da yüksek sayım oranında kobalt (Co) elementinin spektrumu.

3.3.6. Kaçak (escape) pikleri

Kaçık piklerin oluşma sebebi, EDXRF dedektöründe foton enerjisinden şarja dönüştürme işleminde bir silisyum (Si) $K\alpha$ tepesinin kaybıdır. Normalde örnekten yayılan bazı X-ışınlarının dedektördeki Si K -kabuğu elektronlarıyla etkileşime girebilme ihtimali vardır. Yani Si K kabuğu soğurma kenarından daha yüksek enerjili X-ışınlarının bir fotonu için, foton dedektördeki bazı Si K -kabuğu elektronlarını soğurabilir ve bu durum ikincil X-ışını sürecini oluşturur. Bu işlem örnekten gelen X-ışını fotonu için toplanan toplam yüke yine de katkıda bulunursa, tespit edilen sinyal üzerinde bir etki olmayacaktır. Bununla birlikte üretilen Si $K\alpha$ X-ışınlarının detektör hacminden kaçma ve tespit edilen foton için toplanan yüke katkıda bulunmama olasılığı da vardır. Foton için enerji değeri yaklaşık $\sim 1,74$ keV (Si $K\alpha$ X-ışınının enerjisi) azaltılarak yeni bir tepe oluşur. Si K X-ışınları, oluşma yeri dedektör kristalinin önüne yakınsa dedektör kristalinden kolaylıkla kaçabilir. Aynı hacim içinde Si K X-ışınları üreten X-ışınlarının tümü, dedektör kristalinin dış yüzeyinden çıkmadan önce emilecektir. $K\beta$ X-ışınlarının ise kaçış gürültüsü ihmal edilecek kadar düşüktür, bundan dolayı kaçışlarını ihmal edilebilir. Şekil 3.22'de gösterildiği gibi Si $K\alpha$ kaçış süreci, analiz materyallerinin ana piklerinden 1,74 keV daha düşük enerji değerinde toplanan spektrumda bir tepe ile sonuçlanır.



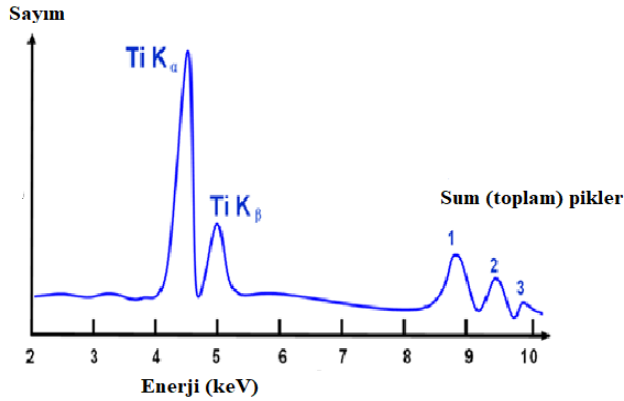
Şekil 3.22. Ti $K\alpha$, Ti $K\beta$ ve Cu $K\alpha$ için Si kaçış zirvelerinin şematik gösterimi.

Sonuç olarak kaçış pikleri genellikle ana pikin çok küçük bir oranı olacak ve yalnızca çok yüksek sayıdaki pikler için görülebilecektir. Ayrıca analiz materyallerinin ana piklerinden 1,74 keV daha düşük enerjili ve farklı enerjilerde çoklu kaçış pikleri de X-ışını spektrumunda oluşturulabilir (Liao, 2006).

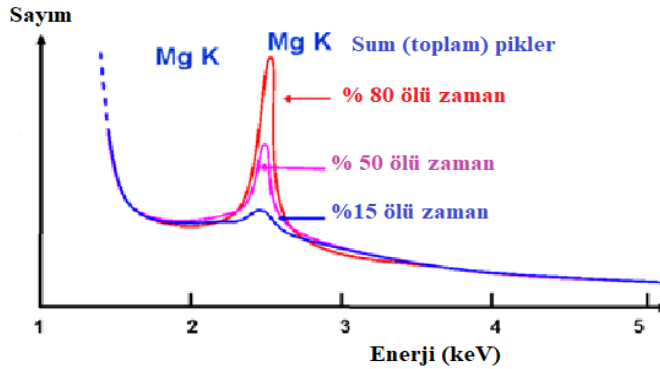
3.3.7. Toplam (veya tesadüf) pikleri

X-ışını ölçümlerinde, yüksek yoğunluklu farklı piklerin aynı anda darbe işleme elektroniğine ulaşması sonucunda görülür. Oluşan bu pikler farklı iki duruma ait pikler olarak ayırt edilemez. İki farklı X-ışını enerjisinin toplamı yanlış bir pik oluşturur. Oluşan ve ölçülen sinyal darbesi farklı iki X-ışınının enerjisinin toplamı değerinde yeni bir pik değerini verir. Bir başka ifadeyle, dedektörde kısa bir zaman aralığı içinde iki veya daha fazla X-ışını kuantası kaydedilip, sinyal işleme birimi bu ışınlar arasında ayırım yapamazsa yığılma olur. Bu pik yığılmasına toplam pik denir. Bu tür toplam piklerin ara sıra oluşabileceği dikkate alınmalıdır.

Şekil 3.23'te en yoğun pik değerinin (şekilde 1.tepe) titanyum (Ti) elementinin $K\alpha$ piklerinin toplamından oluştuğunu göstermektedir. Titanyum (Ti) elementinin $K\beta$ piklerinin toplamında en küçük tepe (şekilde 3.tepe) oluştuğu gösterilmektedir. Şekil 3.24'te toplam tepe yoğunluklarının farklı ölü zamanlara bağlılığı verilmektedir.



Şekil 3.23. Ti elementinin en yoğun toplam piklerinin şematik gösterimi.



Şekil 3.24. Toplam tepe yoğunluklarının farklı ölü zamanlara bağlılığı.

İşlemci devrelerinin hızı iyi ayarlanarak toplam pik noktalarının oluşumuna engel olunabilir. Araştırmacı, sayım oranını ve X-ışını sinyal gücünü azaltarak bu etkiyi azaltabilir. Genel olarak modern EDXRF sistem yazılımları, kaçışları tanımak, işaretlemek ve pikleri toplamak amacıyla iyi tasarlanmıştır (Liao, 2006).

3.3.8. Satellite (uydu) pikleri

Atomda yörüngeler arasında gerçekleşen elektron geçişlerinde belirli kurallar vardır. Ancak bu kurallara uymayan geçişlerin olduğu ve bu geçişler sonucunda elde edilen spektrumlarda da farklı piklerin olduğu gözlenmiştir. Oluşan bu çizgilerin büyük çoğunluğu zayıf piklerdir. Bu zayıf piklere analitik çalışmalarda önem verilmez. Ancak XRF çalışmaları sonucunda elde edilen spektrumlarda $K\alpha$ serilerinde meydana gelen uydu pikleri önemlidir. Bu piklerin en çok görülenleri, kabuklar arası çift geçişler sonucunda oluşan $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ pikleridir. K ve L kabuğunda aynı anda boşluk oluşturacak şekilde atomun uyarılması sonucunda oluşurlar. Çift elektron koparılması ile oluşan bu durumda tek bir X-ışını fotonu salınır. Salınan bu X-ışını fotonunun dalga boyu, beklenen $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ çizgilerine oldukça yakındır. XRF analizlerinde bu çizgilerin ayırt edilmesi çok önemlidir. Ağır elementlere göre hafif elementlerde uydu piklerine daha çok rastlanmaktadır.

3.4. Kimyasal Etki

Elementlerin kimyasal yapısının çevreye etkisi kimyasal etki olarak adlandırılır. Atomun kimyasal yapısı incelenirken molekül atomlarından yayımlanan karakteristik X-ışını spektrum özellikleri incelenir. Bir moleküldeki atomun elektronik geçişleri veya enerji seviyeleri üzerindeki kimyasal etkiler, atomdan elde edilen X-ışını spektrum özelliklerine bağlıdır. Yüksek çözünürlüklü X-ışını spektroskopik tekniklerin uygulamalarında, X-ışını emisyon spektrumlarında kimyasal etki oldukça önemlidir. Her ana grup elementi için kimyasal etki farklı değerler almaktadır. Genel olarak da bileşiğin kimyasal bağ durumuna ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır (Atkins ve Paula, 2006). Yapılan çalışmalar sonucunda görülüyor ki, karakteristik X-ışınının analizi, elementin fiziksel özelliklerine veya kimyasal bağlanma şekillerine göre yapılır. Maddenin karakteristik X-ışını yayımlama veya soğurma ihtimalleri; maddenin moleküler bağından,

kristal ve kimyasal yapısındaki değişikliklerden etkilenir (Yamoto, 1986). Atomun değerlik orbitalleri ve eşleşmemiş d elektronları sayısı kimyasal etkiyi değiştirir. Bu sebeple kimyasal etki en fazla $3d$ grubu elementlerinde gözlenmiştir.

Karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini; elektronegatiflik, ligant yapısı ve merkez atomlarına ait ligant dağılımı etkiler. Atom numarası büyük elementlerde L kabuğu X-ışınları üzerine kimyasal etkiler, K kabuğu X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha fazladır. Aynı zamanda L kabuğu X-ışınlarına kimyasal etkiler karmaşık ve zordur (Arndt, 1982; Brunner, 1982; Chang, 1994; Küçükönder, 1993; Mukoyama, 1986; Mukoyama, 2000; Raj, 1998; Raj, 2000; Söğüt, 2002). X-ışını emisyonları üzerindeki kimyasal etkiler, kimyasal durum analizi veya malzemelerin karakterizasyonu için kullanılabilir.

3.4.1. Kimyasal etkiyi açıklamada kullanılan bazı temel kavramlar

Kimyasal bağ kuramı, deneyler sonucu ulaşılan verileri kuantum mekaniğinin kavramlarıyla ilişkilendirilerek geliştirilmiştir. Bundan dolayı, bağ kuramını doğru anlamak için öncelikle deneylerle belirlenebilen ve bağların yapısıyla ilgili bilgiler veren, onları farklı kılan karakteristiklerin üzerinde durmak daha uygun olur. Bu özellikler; bağ enerjileri, bağ uzunlukları ve bağ açıları olarak bilinmektedir (Zeren, 2008). Bu parametreler kimyasal bağlarla oluşmuş bileşiklerin özellikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir.

3.4.1.1. Bağ enerjisi

Kimyasal bağ oluşumunda enerji ortaya çıkar. Oluşan bu bağı kırmak için gerekli enerji, oluşması için gerekli enerjiye eşittir. Bu enerji bağ enerjisi olarak tanımlanır. Bağ enerjisi, gaz halindeki belirli bir maddenin iki atomu arasındaki bir mol bağı kırarak için gerekli enerji miktarı olarak da tanımlanır.

Bağ enerjisinin büyüklüğü, oluşan bileşiğin sağlam olması ile orantılıdır. Moleküllerde iki atom arasındaki bağ sayısı arttıkça, bağ enerjileri de artar. Ancak bağ uzunlukları azalır. Bağı iyonik karakterinin artmasıyla, iyonlar arasındaki çekme kuvvetleri de artacağından bağı koparmak için daha fazla enerji gerekir (Atkins ve Paula, 2006).

3.4.1.2. Bağ uzunlukları

Bir moleküldeki kimyasal bağ ile bağlı iki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklık bağ uzunluğu olarak tanımlanır. Bağ uzunlukları spektroskopik X-ışını ve elektron kırınımı teknikleriyle ölçölür. Molekölü oluşturan atom çekirdekleri arasındaki uzaklık, atomların titreşim hareketlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Ancak belirli bir bileşik için, kesin olarak belirli ortalama bir bağ uzunluğundan bahsedilebilir (Zeren, 2008).

Molekölün şeklinin belirlenmesinde bağ uzunlukları etkilidir. Ağır atomlar arasındaki bağların hafif atomlardan daha uzun olma eğilimi vardır; çünkü ağır atomların yarıçapları hafif atomlardan daha büyüktür (Atkins ve Jones, 1999). Atom numarası arttıkça değerlik elektronları çekirdekten daha uzak olan alt tabakalara yerleşir. Böylece atom çekirdekleri arasındaki uzaklık artar. Çekirdek yükü atom numarası ile orantılı olarak artar. İki çekirdek arasındaki artan itme kuvveti atomların birbirine yaklaşmasına engel olur.

3.4.1.3. Bağ açıları

Bağ açısı, bir molekül veya kompleks iyondaki merkez atom çevresinde bağ elektron çiftleri içeren yörüngeler arasındaki açı olarak tanımlanır. Bağ açısı derece olarak ifade edilir ve bu açı deneysel olarak spektroskopik yöntemlerle belirlenir. Yörüngelerin merkez atom etrafındaki dağılımı bir molekül veya kompleks iyondaki atomun şeklini belirlememize yardımcı olur. Atomlardaki titreşim hareketleri bağ uzunluğu ve bağ açısının değişken olmasına sebep olur. Ancak belirli bir molekül için belirli bir bağ açısı bulunmaktadır, bu açı da ortalama bir açıdır (Atkins ve Paula, 2006).

Bir merkez atoma diğer atomların bağlanmasıyla meydana gelen moleküllerde bağ açısı yaklaşık aynı değerlerdedir. Bu durum, bağ açısının sadece merkez atomun elektron şeklinde etkili olduğunu ve bağlanan diğer atomların özelliklerinin bağ açısını fazla etkilemediğini göstermektedir. Periyodik tablodaki aynı grup elementlerinin benzer bileşiklerindeki bağ açıları birbirine yakın değerler alır (Bergqvist, 2012).

3.4.2. Kimyasal bağlar ve bağ çeşitleri

Maddelerin doğası maddelerin fiziksel ve kimyasal değişimleri atomlar ve yüklü parçacıklar (iyonlar) arasındaki etkileşimlerden oluşur. Genel olarak kimyasal bağ çeşitli

şekillerde tanımlanır. Örneğin; "atomları kararlı geometrik konfigürasyonda bir arada tutan kuvvetler" (Lagowski, 1997, s.336). "Bileşikteki elementlerin atomlarını bir arada tutan kuvvetler" (Silberberg, 2003, s.59). "Atomlar arasındaki güçlü çekici kuvvet, atomları moleküllerde ve kristal tuzlarda bir araya getirir" (Parker, 1997). "Atomlar arasındaki güçlü çekici kuvvet bir birim olarak atomların bir araya gelip bağ kurmasına izin verir" (Lewis, 2007). Genel anlamda bağların oluşmasının sebepleri, pozitif ve negatif parçacıklar (zıt yüklü iyonlar) ve atom çekirdekleri arasındaki potansiyel enerji, (Silberberg, 2003) veya kararlı olmayan atomların kararlı bir yapı oluşturma eğilimleridir. Bu şekilde çekirdek çevresindeki elektron dağılımı küresel yük dağılımına ulaşır ve atom kararlı yapıya sahip olur. Silberberg'e göre kimyasal bağlarda kırılan kuvvetler reaksiyon, bağlanma kuvvetleri veya molekül içi kuvvetlerdir. Bu kuvvetler maddenin kimyasal özelliklerini etkiler. Moleküller arası kuvvetler ise maddenin fiziksel özelliklerini etkileyen molekülleri bir arada tutan katıların, sıvıların ve gazların özelliklerini ve yapısını etkileyen sorumlu kuvvetlerdir.

Moleküllerin geometrik şekillerini tahmin etmek için VSEPR modeli kullanılır. VSEPR modeli elektron çiftlerinin birbirini ittiği ve bu sebeple uzak kalmaya eğilimli olduğu varsayımına dayanır. Bu modele göre moleküler geometri çiftler arasında veya çiftler ile bağ çiftleri arasında veya bağ çiftleri ile bağ çiftleri arasındaki itmelerle belirlenir. Kimyasal bağ çeşitleri; iyonik bağ, kovalent bağ, metalik bağ ve hidrojen bağı olarak gruplandırılabilir.

3.4.2.1. İyonik bağ

Pozitif ve negatif yüklü iyonlar, iyonik kristaller olarak tanımlanır. Kristal bir katıda, pozitif ve negatif iyonlar arasında yük dengesi vardır. İyonik bağlar iyonlaşma enerji değerleri düşük, elektron vermeye yatkın atomlar ile elektron almaya yatkın atomlar arasında oluşur. Bir atomdan diğer atoma bir veya daha fazla elektron transfer edilmesi sonucu iyonik bağ oluşur. İyonik bağda iyonları bir arada tutan kuvvet elektrostatik kuvvettir. Elektrostatik etkileşme kuvveti zıt işaretli yükler için çekici aynı işaretli yükler için iticidir. Bir kristal yapı içinde iyonlar, iyon çekirdekleri arasında kısa mesafelerde oluşan itici kuvvetle bağdaşan ve çekici etkileşmeyi en büyük kılan konumlara yerleşirler. İyonik kristallerin bağlanma enerjisine asıl katkı elektrostatik olur. İyon bağları yöne

bağlı değildir. Çünkü iyonların çevresinde oluşturduğu çekim alanı her yönde aynı etkiyi gösterir. İyonik kristallerdeki iyonlar asal gazlarda olduğu gibi tamamen dolu elektronik yörüngelere sahiptirler. İyonik bağ oluştururken elementler en yakın asal gaz dizilişine ulaşmak isterler. Son yörünge elektron sayısı iki veya sekiz elektrona ulaşır. Asal gaz atomlarının yörüngeleri tam doludur ve asal gazlar küresel simetriye sahiptir. Buna göre, iyonik bir kristaldeki iyonların yük dağılımlarının küresel simetriye yakın olması beklenir. Ancak komşu atomların temas noktalarında bu simetriden sapma olabilir. Bu ihtimal elektron dağılımlarının X-ışını analizleriyle de doğrulanmıştır (Bergqvist, 2012).

Gaz halindeki iyonlar bir katı oluştururken büyük miktarda enerji yayımlar. Bu enerji entalpi olarak da tanımlanan kafes enerjisidir. Kafes enerjisi bir iyonik bileşikte çekici kuvvetlerin üstesinden gelmek için gereken enerji olarak da tanımlanabilir. Kafes enerjisi iyonik boyut ve yüke bağlıdır. Kafes enerjisi iyonik bileşiğin kararlılığını belirlemek için de önemlidir. Aynı atom numaralı elementlerde iyonik yükün artmasıyla iyon yarıçapları azalır. Böylece iyonlar üzerindeki yük daha pozitif hale geldikçe daha az elektron olacak ve iyonların yarıçap değerleri de daha küçük olacaktır. Öte yandan iyonlar üzerindeki yük daha negatif hale geldikçe daha fazla elektron olacak ve iyonların yarıçapları daha büyük değerde olacaktır. Coulomb çekme kuvveti yükler çarpımı ile doğru, yük merkezleri arasındaki uzaklık ile ters orantılı bir kuvvettir (Atkins ve Paula, 2006).

İyonik bağda elektronegatiflik farkı $> \sim 2$ olarak bilinir. İyonik bağlı bileşiklerin erime ve kaynama noktaları yüksektir. Mekanik özellik olarak kırılgan ve serttirler. Katı halde elektriği iletmezler. İyonik katılar yalıtıcıdır. Ancak iyonik bileşikler erimiş haldeyken veya iyonlar serbest hareket ettiğinde, çözelti halinde iken elektriği iletirler.

3.4.2.2. Kovalent bağ

Özellikle organik kimyada bilinen elektron bağı veya eş kutuplu, güçlü bir bağıdır. Kovalent bağ yöne oldukça bağlıdır. Kovalent bağlar negatif işaretli elektronlar ve pozitif çekirdekler arasındaki elektrostatik kuvvetle ve bir çiftteki paylaşılan her elektronun çekiminden sorumludur. Atomlar, değerlik elektronlarını ortaklaşa kullandıklarından dolayı; bağ elektronları atomların herhangi birine tamamen ait değildir. Bağ elektronları ortaklaşa kullanılarak kararlı bir soy gazın elektron dizilişine ulaşılır. Kovalent bağ iki komşu atom arasında elektron çiftinin paylaşılması ile yani iki elektronun iki atoma ortak

olmasıyla sağlanır. Bu bağı meydana getiren elektronlar bu iki atom arasındaki bölgede bulunurlar. Bağ oluşturan iki elektronun spinleri antiparaleldir. En kuvvetli bağ da elektron spinlerinin antiparalel olmasıyla oluşur. Bağ enerjisi spinlerin yönlerine bağlıdır. Pauli ilkesi gereğince spin yönlerine bağlı olarak yük dağılımı farklılık gösterir. Spin bağımlı bu tür coulomb enerjisine değiş-tokuş etkileşmesi denir. Pauli ilkesi yörüngeleri tamamen dolu olan atomlar arasında çok kuvvetli bir itici etkileşme oluşumunu sağlar. Yörüngeler yarı dolu olduğunda, elektronların daha yüksek enerji durumlarına uyarılmadan elektron yoğunlukları birbirini örtebilir. Bu durumda oluşan kovalent bağın uzunluğu daha kısa olur. Aynı zamanda kovalent bağın birbirine yakın elektronegatiflik değerine sahip atomlar arasında olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı kovalent bağ ametaller arasında daha çok görülür (Kittel, 1996).

Kovalent bağlarda elektronegatiflik farkı $< \sim 2$ olarak bilinir. Kovalent bağlı bileşiklerin erime noktaları yüksektir. Mekanik özellik olarak kırılğan ve serttirler. Elektriksel özellik olarak ise yalıtıcıdır. Kovalent bağ ile atomlar en yüksek enerji kararlılığına ulaşırlar.

Elektronların eşit olmayan bir şekilde paylaşılması ile polar kovalent bağ oluşur. Bu paylaşım, farklı elektronegatifliğe sahip atomlar arasında olur. Bağın negatif ve pozitif kutupları veya elektron yoğunluğu daha elektronegatif atoma doğru kayar. Elektronegatiflik özelliğinin kullanıldığı elektron yoğunluğundaki kayma polar olmayan kovalent bağ ile polar kovalent bağ arasında ayrımı oluşturur. Polar kovalent bağlar katkıda bulunan molekülün genel polaritesine veya dipol momentine yerel yoğunlukları verir. Polar bir molekül dipole sahip bir moleküldür (Gray, 1965).

3.4.2.3. Metalik bağ

Metaller yüksek elektrik iletkenliğe sahip elementlerdir. Bir metalde her atomda serbestçe dolaşabilen bir veya iki elektron bulunur. Bu elektronlar iletkenlik elektronları olarak bilinir. Bir atomun valans elektronu metalin iletkenlik elektronudur. Metallerde değerlik elektronlarının oluşturduğu elektron gazı (elektron denizi veya elektron bulutu) içerisinde pozitif yüklü metal iyonları bulunur. Bazı metallerde iyon merkezlerinin iletkenlik elektronlarıyla etkileşmesi bağlanma enerjisine önemli bir katkı sağlar (Bergqvist, 2012). Metallerin iyonlaşma enerjileri çok küçük olup her bir metal atomu değerlik elektronlarını elektron bulutuna verir. Geriye kalan pozitif yüklü metal iyonları kristal örgü meydana

getirecek şekilde dizilirler. Negatif yüklü elektronların oluşturduğu elektron bulutu pozitif yüklü iyonları bir arada tutar. Pozitif ve negatif yükler birbirine tam olarak dengilir. Bu elektron bulutu ile pozitif metal iyonları arası elektriksel çekim metalik bağı oluşturur. Önemli derecede ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip olmaları metallerin en önemli özelliklerindendir. Bu iletkenlik tüm kristal örgüsüne dağılan hareketli elektronlardan oluşur (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Geçiş metallerinde iç elektron yörüngelerinden kaynaklanan bir bağı vardır. Geçiş metalleri ve onları takip eden metaller geniş *d*-elektron yörüngelerine sahiptirler. Bağlanma enerji değerleri de büyüktür.

3.4.2.4. Hidrojen bağı

Azot, oksijen ve flor elektronegatiflik değerleri en yüksek elementler olarak bilinir. Hidrojen elementine bağı kovalent bağı oluşturmak için, kovalent bağı elektronları daha elektronegatif atoma doğru kaymıştır. Bu durumda kısmen pozitif yüklü hidrojen atomu diğer daha elektronegatif atomlar ile bağı kurar. Bu bağı hidrojen bağı olarak tanımlanır. Hidrojen bağı kovalent bağdan daha zayıftır. Hidrojen bağı bir hidrojen molekülünün atomu ile diğer elektronegatif atomu (F, O ve N gibi) bağlayan çekici güç olarak da tanımlanır (Atkins ve Paula, 2006).

3.4.3. Bağı teorileri

3.4.3.1. Valans bağı teorisi (VB teorisi)

Valans bağı teorisi gelişmiş bağlardaki ilk kuantum mekanik teorisidir. Spin eşleştirme, orbital örtüşme, σ ve π bağları ve hibridizasyon gibi kavramları içerir. Bu kavramlar özellikle organik bileşiklerin özelliklerinin ve reaksiyonlarının tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Valans bağı teorisinde bir bağı oluşturan atomun yörüngesindeki elektron spinini bir başka atomun atomik yörüngesindeki elektronun spininiyle eşleştirir. Bu eşleşme sonucunda bağı oluşumu sebebini anlamak için bağı oluşturan iki elektronun dalga fonksiyonunu incelemek gereklidir. Tek elektronlu atomlar diğer tek elektronlu atomlar ile birleşme eğilimi gösterirler. Bu şekilde eşleşmemiş elektronlar ortaklaşır. Böylece atomlar kararlı elektron yapısına (soygaz yapısı) ulaşırlar. Kovalent bağı iki atom arasında ortaklaşan iki elektron ile oluşur. Bir atomun oluşturduğu bağı sayısı genel olarak o atomun temel haldeki eşleşmemiş elektron sayısına eşittir. Ancak atomlar bazı

durumlarda eşleşmemiş elektron sayısından daha çok sayıda bağ kurabilirler. Bu durum temel halde eşleşmemiş elektron çiftine sahip atomlara enerji verilerek uyarıldığı ve eşleşmemiş elektronlar uygun boş orbitallere eşleşmemiş elektron olarak geçtiği zaman oluşur. Eşleşmemiş elektron sayısı artar ve daha çok sayıda elektron çifti bağı oluşabilir. Orbitalerin uzayda yönelmesiyle molekülün şekli belirlenir. Atomların her birinden birer elektron katılımıyla oluşan ortaklaşmamış elektron çifti bağı kovalent bağı oluşturur. Çok atomlu bir moleküldeki her bir σ bağı çekirdekleri arasında silindirik simetriye sahip atomik yörüngelerdeki elektronların spin eşleşmesiyle oluşur. Benzer olarak π bağları da uygun simetride, atomun atomik orbitallerindeki elektronların eşleştirilmesiyle oluşur.

3.4.3.2. Kristal alan teorisi (KA teorisi)

Komplekslerin geometrileri elektronik yapıları ve birçok özellikleri Valans bağ teorisiyle açıklanabilmekle birlikte bazı açılardan yetersiz kaldığı görülmektedir. Örneğin, birçok koordinasyon bileşiğinde görülen parlak renklerin oluşumu bu kuramla açıklanamaz. Ayrıca aynı bir merkez iyonuyla kompleks oluşturan farklı ligandların oluşturduğu komplekslerin birbirinden farklı özelliklere sahip olabildikleri de valans bağ teoremi ile açıklanamaz. Kristal alan teorisi kompleksteki birimleri bir arada tutan özelliğin kovalent bağlardan ziyade elektrostatik etkileşimler olduğu varsayımına dayanır (Zeren, 2008). Ligandların iç yapısı kristal alan kuramında dikkate alınmaz. Bunlar sadece noktasal eksi yüklerdir. d orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşim, eksi yüklerin sebep olduğu elektrik alan ile merkez atomun d orbitallerinde bulunan elektronlar arası itmedir.

3.4.3.3. Moleküler orbital teorisi (MO teorisi)

Moleküllerdeki elektronlar orbitallerdedir. Atomik orbitallerin kombinasyonları moleküler orbitaller en basit biçimleriyle doğrusal olarak kabul edilir. Moleküler orbital teorisinde değerlik elektronlarının yalnızca kendi çekirdeklerine değil molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir (Atkins ve Paula, 2006). Bu teori valans bağ teorisine göre daha gelişmiş olup modern bağlanma tartışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Atomların atomik orbitallerinin girişimiyle çekirdeklerin tamamını kuşatan atoma değil, moleküle ait olan molekül orbitalleri oluşur (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

3.4.4. Elektronegatiflik

Elektronegatiflik atomun bileşik oluştururken elektronları kendine çekme gücü olarak tanımlanır. Elektronegatiflik molekül içinde bulunan atomun özelliğidir. Flora yakın elementlerin elektronegatifliği büyüktür. Sezyuma yakın elementlerin ise elektronegatifliği küçük değerdedir. Elektronegatifliklerdeki fark arttıkça polar karakterlik özelliği de artar. Elektron kazanma eğilimi büyük atom elektronegatif, elektron kaybetme eğilimi büyük atom ise elektropozitif olarak adlandırılır. Küçük atomlar büyük atomlara göre elektronları daha fazla çekme özelliği gösterir. Bu sebeple elektronegatiflikleri daha büyüktür. Değerlik orbitalleri tam dolu olmaya yakın atomlar daha az elektron içeren atomlara göre daha yüksek elektronegatiflik değerine sahiptir. Belirli bir atom farklı moleküllerde farklı çevre içinde olur. Bir atomun elektronegatifliği sabit kabul edilse de atom, içinde bulunduğu atomdan etkilenir.

3.4.5. Elektron ilgisi

Bir atomun negatif iyon haline gelme yatkınlığı o atomun elektron ilgisi olarak tanımlanır. Elektron ilgileri iyonlaşma enerjileri ile orantılıdır.

3.4.6. İyonlaşma enerjisi

Atoma belirli miktarda enerji verilerek elektronu daha yüksek enerji seviyesine uyarılabilir. Eğer verilen enerji yeterli derecede büyük ise, elektron tamamen atomdan uzaklaştırılabilir. Gaz halindeki bir atoma zayıf bağlarla bağlı bir elektronu koparmak için yeterli enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. İyonlaşma olayı baş kuantum sayısı (n) en büyük olan orbitaldeki elektronun kopartılmasıyla başlar. Atom iyon haline geçtiğinde yükü artar ve alt kabukların enerjileri arasındaki fark azalır. Elektronun bulunduğu orbitalin baş kuantum sayısının büyük olması elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından zayıf bir kuvvetle çekilmesi anlamındadır. Bu da iyonlaşma enerjisinin küçük olmasına sebep olur. İyonlaşma enerjileri atom büyüklüğü, çekirdek yükü, uzaklaştırılan elektron türü (s, p, d, f) ve iç tabaka elektronlarının çekirdek yükünü hangi oranda perdelediği gibi faktörlerden etkilenir. Küçük bir atomdaki değerlik elektronları büyük atoma göre daha kuvvetli bağlarla bağlıdır. İyonlaşma enerjisi atom büyüklüğü arttıkça azalır. İyonlaşma enerjisi periyodik tabloda soldan sağa gidildikçe artar, yukarıdan aşağıya doğru inildikçe

azalır. İyonlaşma enerjisinin periyotlar boyunca artması düzenli değildir. Sebebi yarı dolu alt kabukların orbitallerinde paralel spinli elektronların bulunmasının atomun kararlılığını arttırmasıdır. Pauli prensibine göre paralel spinli elektronlar birbirinden uzakta olmalıdır. Sonuçta elektronlar arasındaki itme kuvveti küçülür ve atom kararlılık kazanır. Bu atomlardan elektron koparmak güçtür. Eşleşmemiş elektronların sayısının büyük olmasından dolayı iyonlaşma enerjisi de büyük olur (Atkins ve Paula, 2006).

3.4.7. Değerlik elektronları

Değerlik elektronları kimyasal tepkimeler sırasında değişikliğe uğrar. Bu elektronlar çekirdek tarafından kuvvetli çekilmez. Atom çekirdeklerinin elektronları çekme gücü iyonlaşma enerjisi ile tespit edilir. Atomlardan elektron koparmak ışık enerjisi veya atomun yüksek enerjili elektronlarla bombardımanı ile olur. Bu şekilde atomun tüm elektronları koparılabilir. Kimyasal olaylarda gerekli enerji atomlar arası etkileşimlerden sağlanır. Değişikliğe uğrayan elektronlar, değerlik elektronu olarak tanımlanır.

3.4.8. Oksidasyon sayısı

Atomun pozitif veya negatif yük sayısı oksidasyon sayısı ile ilişkilidir. Bileşiği oluşturan atomun oksidasyon sayısı bileşiği oluşturan elektronlar belirli kurallarla atomlar arasında paylaşıldığında, atoma düşen elektrik yük büyüklüğü ve işaretidir. Bileşik eğer iyonlardan oluşuyorsa her iyonun cinsi ve elektrik yükü oksidasyon basamağı ve sayısını tanımlamaktadır. Oksidasyon sayıları moleküllerde ve kristal katılarda doğrudan ölçülemez ancak birçok ölçülebilir özellik ile ilişkilidir. Yalıtkan sıvılarda oksidasyon sayıları doğrudan ölçülebilir özelliktedir. Oksidasyon sayılarını kristal yalıtkanlarda ölçülemez ve sıvı yalıtkanlarda ölçülebilir yapan en önemli özellik, sıvı yalıtkanlarda çekirdeklerin makroskopik mesafeler boyunca hareket etmesidir (Liao, 2006).

3.4.9. Koordinasyon sayısı

Koordinasyon sayısı belirli bir atomu veya iyonu çevreleyen atomların sayısı olarak tanımlanır. Merkez atoma bağlı nötr molekül veya anyonlara ligant denir. Merkez atomunda kararlı pozitif yüklü ligand bulunmamaktadır. Ligant moleküllerinde merkez atoma bağlı atom verici atom olarak tanımlanır. Bir başka ifadeyle merkez atoma bağlı

verici atomların sayısına da koordinasyon sayısı denir (Tunalı ve Özkar, 2009). Koordinasyon sayısının artmasıyla iyonlar arası mesafe ve dolayısıyla iyon yarıçapı artar. Çünkü koordinasyon sayısı daha fazla olan her iyon daha fazla sayıda iyonla çevrilidir.

3.4.10. Kristal yapılar

Tek atom veya atom gruplarının kararlı bir ortamda büyümesi ile oluşan yapı kristal yapı olarak adlandırılır. Kristaller periyodik olarak dizilmiş atomlardan oluşmuştur. Kristal yapısı örgü ifadesi ile tanımlanır. Baz adı verilen atom grupları örgünün düğüm noktalarında bulunur. Bu bazların uzayda tekrar etmesiyle kristal yapı meydana gelir. Örgü bir çeşit matematik soyutlamadır, atomlardan meydana gelen bir bazın bu örgünün her düğüm noktasına yerleşmesiyle kristal oluşur. Bu kavramlar arasındaki bağıntı şu şekilde ifade edilebilir:

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı}$$

Kristalin yapıtaşı olarak kabul edilen en küçük hücre, ilkel öteleme vektörleri adı verilen a_1 , a_2 ve a_3 vektörleri ile belirtilir. İlkel hücre en küçük hacme sahip hücredir. Kristal eksenlerini tanımlamakta ilkel öteleme vektörleri kullanılır. Ancak kristal simetrisinde ilkel olmayan eksenler de kullanılır. Kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri ile kristal tekrar eski konumuna getirilebilir. Bu işlemlere örgü ötelemesi de denir. Ancak dönme ve yansıma işlemleri noktasal işlemler olarak tanımlanır. Öteleme ve noktasal işlemlerin birlikte uygulandığı işlemlere bileşik işlemler denir. Birçok element birden fazla kristal yapısında bulunabilir, sıcaklık ve basınç değişikçe bir yapıdan diğerine geçebilir. Ancak bunlardan biri daha kararlı olabilir (Kittel, 1996).

3.4.11. Moleküler yapı

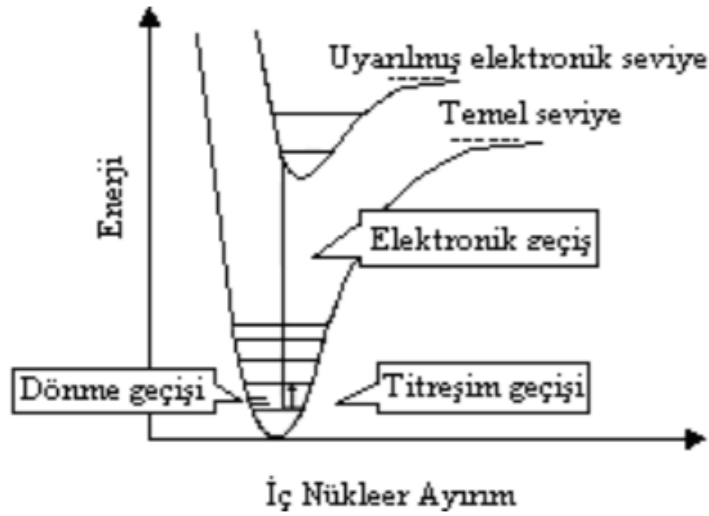
İki veya daha fazla atomun kimyasal bağlarla bağlanmasıyla molekül oluşur. Molekülün enerjisi molekülü oluşturan atomların enerjileri toplamından daha küçüktür. Molekülü oluşturan kimyasal bağlar kovalent veya iyoniktir. Van der waals bağları ise zayıf bağlardır. Moleküllerin enerji seviye diyagramları atomlarınkinden daha karmaşıktır. Çünkü farklı elektronik düzenlemelere uyan enerji seviyelerinden başka dönme ve titreşim hareketlerine karşılık gelen enerji seviyeleri de vardır. Molekül enerjisi; dönme

enerjisi ($E_{dönme}$), titreşim enerjisi ($E_{titreşim}$), öteleme enerjisi ($E_{öteleme}$) ve elektronik enerjisi ($E_{elektronik}$) toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir, spektroskopide gözlenmez ve toplam enerjiye katkısı yoktur.

Molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre;

$$E_{toplam} = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik}$$

Molekülün kütle merkezinin etrafında dönmesi ile dönme enerjisi oluşur. Titreşim enerjisi molekülü meydana getiren atomların denge konumları çevresinde periyodik hareketleri ile oluşur. Moleküldeki elektronların düzenli hareketleri elektronik enerjiyi oluşturur. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin (10^{-16} s), titreşim geçişlerine (10^{-14} s) göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin (10^{-10} s) de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olmasına dayalıdır. Molekülün enerji seviyeleri arasındaki ilişkiler şematik olarak Şekil 3.25'te gösterildiği gibi verilebilir.



Şekil 3.25. Molekülün enerji seviyeleri.

Kuantum teorisine göre bir molekül belirli enerji değerlerine sahiptir. Elektromanyetik alanda bulunan bir fotonun enerjisi E_{foton} , molekül tarafından soğurulabilir veya yayımlanabilir. Her iki şekilde de ışının enerjisi E_1-E_0 , E_2-E_1 , ... gibi enerji seviyeleri arasındaki farka eşit olmalıdır.

4. MATERİYAL ve YÖNTEM

4.1. XRF Teorisi

4.1.1. X-ışını floresans spektroskopisi

Her elementin karakteristik bir elektron yapısı vardır. Atomun iç kabuğundan elektronlar söküldüğünde daha üst kabuklardan bir elektron bu boşluğu doldurur. Bunun sonucunda iki kabuktaki enerji farkına eşit enerjide bir foton salınır. Bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak adlandırılır. Bu geçişler sırasında salınan X-ışını elemente özgüdür ve atom içinde yapılan geçişe bağlı olarak belirli bir enerjiye sahiptir. Bir numune malzemenin olduğu atomlardaki elektronların bağlanma enerjisini aşan ışıyla bombardıman edilerek ve her bir elementten yayılan karakteristik X-ışınlarının enerjisi ve sayısı tespit edilerek, bileşimi ve orantılı konsantrasyonları belirlenebilir.

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) element analizi, elektronik yapıyı ve bunun kimyasal çevre ile ilişkisini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüklü X-ışını spektrometresinin geliştirilmesiyle XRF, molekül ve katılarda temel bileşimi ve kimyasal ortamı karakterize etmek için güçlü bir araç haline gelmiştir.

XRF spektrometre, hızlı ve niceliksel element analizleri için kullanılan güçlü bir araçtır. Atom numarası daha büyük olan elementlerin nitel analizi için de kullanılır. XRF spektrometrenin özel bir avantajı diğer birçok element analiz tekniklerinin aksine tahribatsız olmasıdır. XRF ile yapılabilecek bazı uygulamalar; tek ve çoklu nokta modunda, alan inceleme modunda, çizgi tarama modunda ve görüntüleme (haritalama) modunda kullanılabilir (Skoog vd., 2016).

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi bir numuneden yayılan X-ışınlarının yoğunluğunu enerji veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçmeyi içerir. Enerji ayırmalı (EDXRF), numuneyi bir X-ışını kaynağı veya radyoaktif malzeme yoluyla uyarır ve ortaya çıkan fazla enerjiyi bir dedektör tüpü aracılığıyla toplar. Dalgaboyu ayırmalı (WDXRF) numuneyi bir X-ışını tüpü aracılığıyla uyarır ve bir dedektör tüpü ile enerjileri toplar. Bir WDXRF sistemindeki fark tüpler arasındaki bir kristalin, belirli bir dalga boyundaki X-ışınlarını dedektör tüpünde kırmasıdır. WDXRF spektrometre yalnızca tek bir dalga boyunun X-ışınlarını okuyabileceği anlamına gelir.

EDXRF ve WDXRF spektrumları arasındaki fark, elde edilen enerji (spektral) çözünürlüğüdür. WDXRF spektrometreleri kurulumlarına bağlı olarak 5 eV ile 20 eV enerji değerleri arasında çalışma çözünürlükleri sağlayabilirken, EDXRF spektrometreleri kullanılan dedektör çeşidine bağlı olarak 150 eV ile 300 eV enerji değerlerinde daha fazla çözünürlük sağlar. WDXRF spektrometrenin yüksek çözünürlüğü azaltılmış spektral örtüşmelerde avantajlar sağlar. Böylece karmaşık örnekler daha doğru bir şekilde karakterize edilebilir. Her iki teknoloji de algılama sınırlarını ve tekrarlanabilirliği etkileyebilecek arka plan radyasyonunu ortadan kaldırmada eşit derecede güçlüdür.

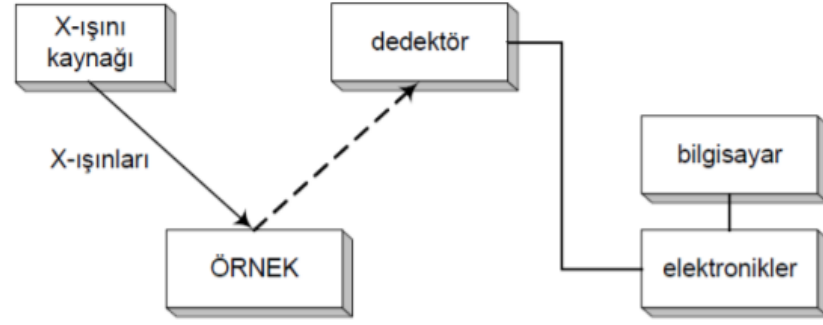
WDXRF spektrometrede farklı X-ışını dalga boylarını kırmak için bir analiz kristali kullanır. Dedektörler her açıda kırılan X-ışınlarının sayısını ölçmek için çeşitli açılarda yerleştirilir. Dedektörü tüm açıları kapsayacak şekilde hareket ettirerek, çeşitli enerjileri ölçmede tek bir dedektör yeterli olabilir. Çünkü her enerji kristalden farklı bir açıyla çıkar.

4.1.2. Enerji ayırmalı X-ışını (EDXRF) spektrometresi

EDXRF spektrometrede, işlem sırasında bir kristal kullanılmaz ve bu sebeple kırınım olayı oluşmaz. Örnekten yayımlanan farklı dalga boyu ve enerji değerindeki ışınlar sistemde kullanılan dedektör ve çok kanallı analizör ile enerji olarak belirlenir. Gelen ışının enerjisi ile orantılı sinyaller dedektör tarafından üretilmektedir. Bu sinyaller çok kanallı analizör tarafından dalga boyu veya enerji olarak yorumlanmaktadır.

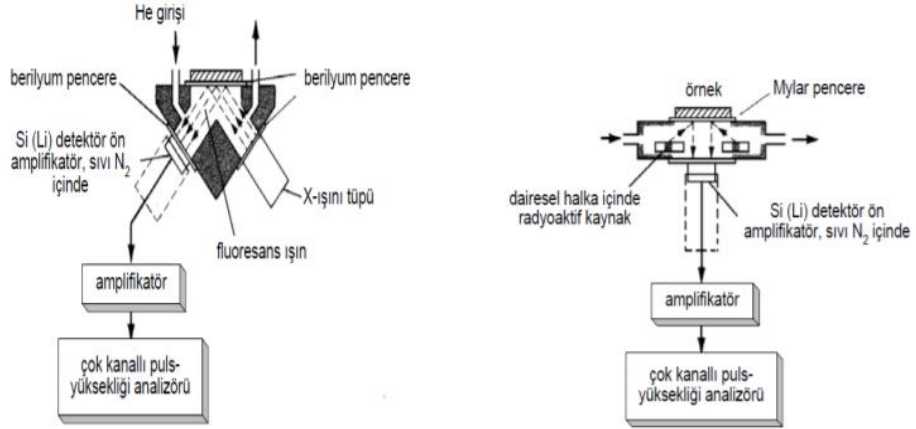
EDXRF spektrometresi Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, X-ışını kaynağı, bir radyoaktif malzeme, bir örnek tutucu, bir yarıiletken dedektörden oluşur. Burada X-ışını tüpünden birincil X-ışınları örneğe gönderilir, örnek üzerinden ikincil X-ışınları dedektöre gider. Sahip olunan elektronik sistemler enerji ayırımını, hangi dalga boyunda ve enerjide bir X-ışını geldiğini ve malzemenin içinde hangi element olduğunu analiz etmemizi sağlar.

EDXRF spektrometrenin en önemli avantajı; spektrometrenin uyarma ve algılama bileşenlerinin ayrıca hareketli parçalarının olmamasıdır. Kolimatörlerin yokluğu ve dedektörün örneğe çok yakın bir yerde bulunması, dedektöre ulaşan enerjinin artmasına neden olur. Dalga boyu ayırmalı cihazlara kıyasla bu enerji >100 kat daha fazladır.



Şekil 4.1. Enerji ayrımlı XRF spektrometresinin şematik görünümü.

EDXRF'de uyarıcı kaynak olarak X-ışını tüpleri de kullanılabilir. X-ışını tüpleri zayıf kaynaklardır ve ucuzdur. Numuneyi çok tahrip etmezler. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometrede uyarma işlemi, bir coolidge tüpü veya bir radyoaktif maddeyle yapılabilir. EDXRF spektrometrede coolidge tüpü veya radyoaktif maddeyle uyarma Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



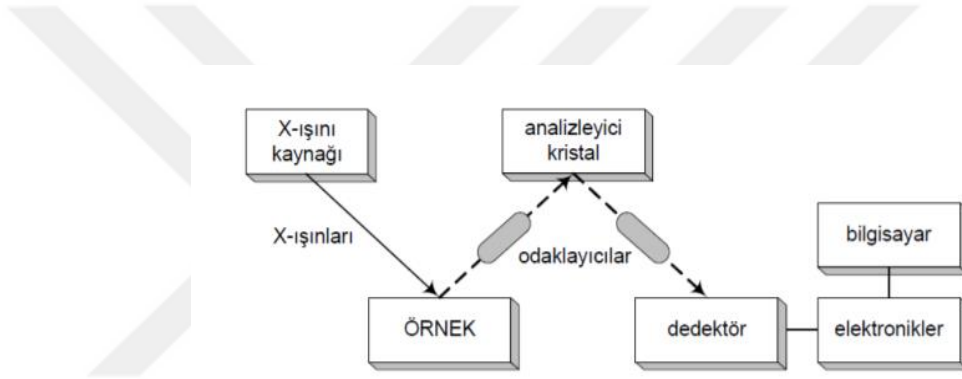
Şekil 4.2. EDXRF spektrometrede coolidge tüpü veya radyoaktif maddeyle uyarma.

4.1.3. Dalga boyu ayrımlı X-ışını (WDXRF) spektrometresi

Dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometreler genellikle tüp kaynaklarını içerir. X-ışını oluşumu sürecindeki enerji kaybını en aza indirmek için, ışınlar paralel hale getirilir ve dalga boylarına ayrıştırılır. Radyoaktif kaynaklar da belirli oranda X-ışını fotonları üretir. WDXRF spektrometreleri farklı enerjileri dağıtmak için bir analiz kristali kullanır. Numuneden gelen tüm radyasyon kristale düşer. Kristal farklı renkleri, farklı dalga boyu

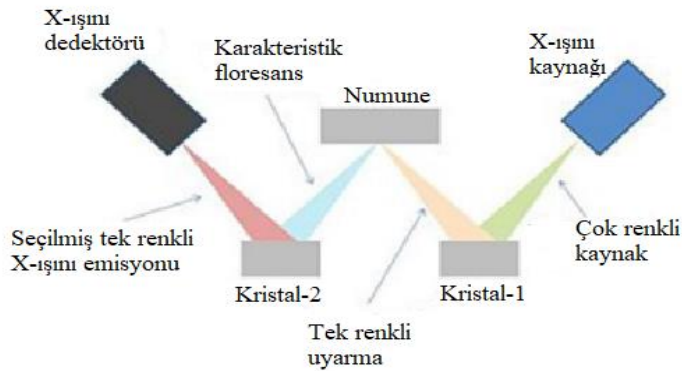
ve enerjideki ışınları farklı yönlere dağıtan bir prizmaya benzer şekilde hareket eder. WDXRF spektrometresinin prensibi, numunede bulunan elementlerin farklı karakteristik dalga boylarını kırmak ve ayırmak için farklı analizör kristallerinin kullanılmasıdır. Her analitik çizgi için enerji çözünürlüğü ve verimliliği kullanılan kolimatör açıklığına ve analizör kristaline bağlıdır. WDXRF spektrometresi gösterilmiştir (Bkz. Şekil 4.3).

Dalga boyu ayırmalı aletler iki tiptir; tek kanallı (veya sıralı) ve çok kanallı (veya eşzamanlı). Tek kanallı aletler manuel veya otomatik olabilir. Manuel aletlerden nicel analiz için oldukça tatmin edici sonuçlar elde edilir. Otomatik aletler kalitatif analiz için uygundur. Böyle bir cihazda kristalin hareketleri ve dedektör senkronize edilir ve dedektör çıkışı veri toplama sistemine bağlanır.



Şekil 4.3. Dalga boyu ayırmalı XRF spektrometresinin şematik görünümü.

Modern tek-kanallı spektrometrelerde genellikle iki X-ışını kaynağı vardır. Uzun dalga boylarında krom hedef, kısa dalga boylarında ise tungsten hedef kullanılır. 2Å değerinden daha büyük dalga boylarında ise kaynak ile dedektör arasındaki hava, pompa yardımıyla boşaltılır. Bir başka teknik ise sürekli helyum (He) akımı geçirilmesidir.

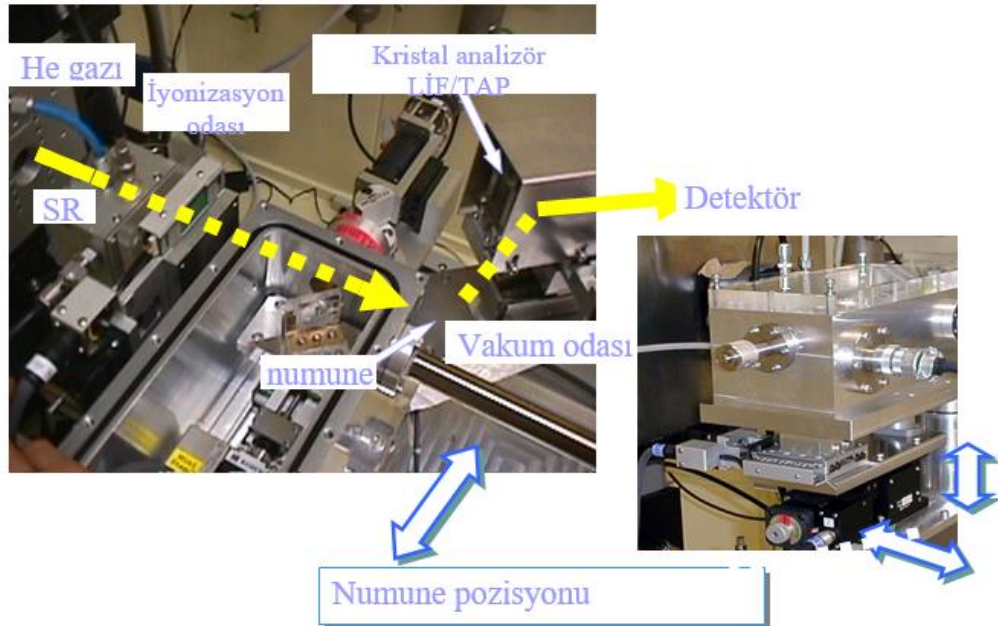


Şekil 4.4. WDXRF spektrometresinde iki farklı kristal kullanımı.

Kristaller gerektiğinde kolaylıkla değiştirilebilirler. X-ışını kaynağı ve numune tutucu, uygun bir kristal ve bir dedektörden oluşan ayrı kanallar radyal olarak bir cismin etrafına yerleştirilmiştir (Bkz. şekil 4.4). Hepsi veya çoğu için kristaller genellikle belirli bir değer için uygun bir açıyla sabitlenir. Bazı aletlerde, bir veya daha fazla kristal bir spektral taramaya izin vermek için hareket ettirilebilir.

Çok kanallı alettaki her dnüşürücünün kendi amplifikatörü, darbe yüksekliği seçicisi, ölekleyicisi, sayaç veya entegratörü vardır. Bu aletler; alet kontrolü, veri işleme ve analitik sonuçların yorumlanması için bir bilgisayarla donatılmıştır. Yirmi veya daha fazla elementin belirlenmesi birkaç saniyeden birkaç dakikaya kadar yapılabilir. Çok kanallı enstrümanlar elik, alaşımlar, imento, cevherler ve petrol ürünleri gibi endüstriyel malzemelerdeki çeşitli bileşenlerin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok kanallı ve tek kanallı aletler şu şekilde donatılmıştır; metaller, toz haline getirilmiş katılar, buharlaşmış filmler, saf sıvılar veya çözelti halindeki numuneler. Gerekli durumlarda malzemeler Mylar veya Selofan pencerele bir hücreye yerleştirilir.

Bu araştırmada Rigaku marka Rh anotlu X-ışını tüpü bulunan ZSX 100 dalga boyu dağılımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanıldı. Bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü şekil 4.5'te verilmektedir.



şekil 4.5. Bir X-ışını spektrometresinin içten görünüşü.

Bu sistem klasik Bragg geometrisine, yüksek mekanik kararlılığa ve yüksek hassasiyette, tekli kristal geometrisine de sahiptir. Alınan spektrumların analizinde yine Rigaku'nun geliştirdiği semi-kualitatif analiz yapılmasını sağlayan, SQX yazılım (software) paket programı kullanıldı. Bu program ile otomatik matris düzeltmeleri, ikincil uyarmalara yol açan fotoelektronlar, safsızlık, farklı parçacık büyüklükleri, atmosfer değişimleri için düzeltmeler yapıldı.

Tekli kristal spektrometresinde yarık genişliğinin doğru tespit edilmemesi aletsel (enstrümental) hataya sebep olacağından genişlik doğru belirlenmelidir. Yarık genişliğini küçük seçerek muhtemel istatistiksel hatalar azaltılabilir. Bahsedilen hususlara dikkat ederek uygun ölçüm şartları oluşturulmaya çalışılır. Ayrıca radyasyon nedeni ile numunede oluşabilecek hasarları en aza indirgeyebilmek ve bileşiklerde daha az pertürbasyon oluşması için Rh anotlu X-ışını tüpü ile numuneler 50 kV gerilim ve 50 mA akım değerlerinde uyarılır.

4.2. Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Spektrometresinin Bileşenleri

WDXRF spektrometrelerini oluşturan bölümler; bir kaynak, X-ışınının dalga boyu aralığını düzenleyen bir düzenek, numune tutucu, ışın dedektörü, bir prosesör ve okuma kısımlarıdır. X-ışını fotometreler ve spektrofotometrelerde kaynaktan gelen ışını sınırlandırmak için üç yöntem uygulanabilir.

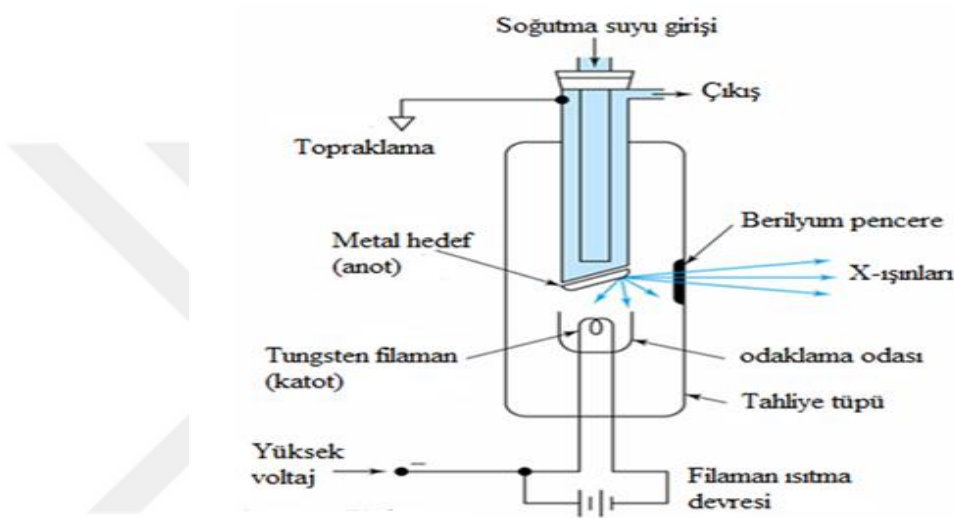
- i. Gelen X-ışını bir filtreden geçirilerek, gerekli dalga boyundaki bölümler alınır.
- ii. Aynı amaçla, bir monokromatör kullanılır.
- iii. Ayırma işlemi bir düzenek kullanılarak elektronik olarak yapılır.

Buradaki ayırma ışının enerjisine göre yapılır.

4.2.1. WDXRF'te kullanılan X-ışını tüpü özellikleri

Analitik çalışmalar için en yaygın X-ışınları kaynağı bir X-ışını tüpüdür (bazen coolidge tüpü olarak da adlandırılır). X-ışını tüpleri havası boşaltılmış bir tüp içinde hedef olarak tanımlanan bir elementin elektronlarla bombardımanı neticesinde oluşturulabilir. Genellikle ısıtılan bir tungsten flaman elektron kaynağı olarak kullanılır. Yayılan bu

elektronlar flaman ile hedef arasına elektriksel gerilim uygulanarak hedefe doğru hızlandırılır. Sabit hedefli veya değiştirilebilir hedefli olmak üzere iki tip X-ışını tüpleri vardır. Hedef element değiştirilerek farklı dalga boylarında X-ışınları elde edilebilir. Hedefe gönderilen elektronların kinetik enerjilerinin %99'u ısıya dönüşüp, sadece %1'i X-ışınlarına dönüştüğü için hedef maddenin suyla sürekli soğutulması gerekmektedir. Ancak bu yöntemle hedef maddesine özgü dalga boyunda (veya frekansta) X-ışınları oluşturulabilir.



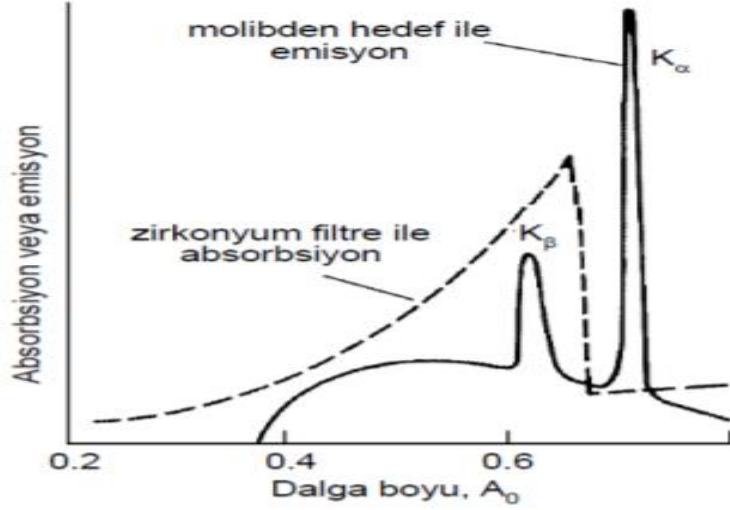
Şekil 4.6. X-ışını tüpünün şematik gösterimi.

X-ışını tüpü yüksek vakumda havası boşaltılmış bir tüptür. Bir ucunda katot (negatif elektrot) ve diğer ucunda anot (pozitif elektrot) bulunur. Bu elektrotların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden elde edilmiş bir flaman; anot ise kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonunda bulunan metal hedeften oluşmaktadır. Nicel çalışma için akımın kontrol edildiği stabilize güç kaynakları ile çalışılmalıdır. X-ışını tüpünün şematik yapısı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

4.2.2. X-ışını demetleri için filtreler

Birçok uygulamada dar bir dalga boyu aralığına sahip X-ışını demeti kullanılması arzu edilir. Görünür bölgede olduğu gibi her iki filtre ve monokromatörler bu amaçla kullanılır. Şekil 4.7'de bir filtre ile tek renkli bir ışın demeti oluşumunda kullanılan bir metot gösterilmektedir. Burada bir molibden hedeften alınmış olan $K\beta$ çizgileri ile sürekli

ışının büyük bir kısmı, 0,01 cm'lik bir zirkonyum filtre ile süzülerek tutulmuştur (Skoog vd., 2016).



Şekil 4.7. Tek renkli ışın üretmek için bir filtrenin kullanılması.

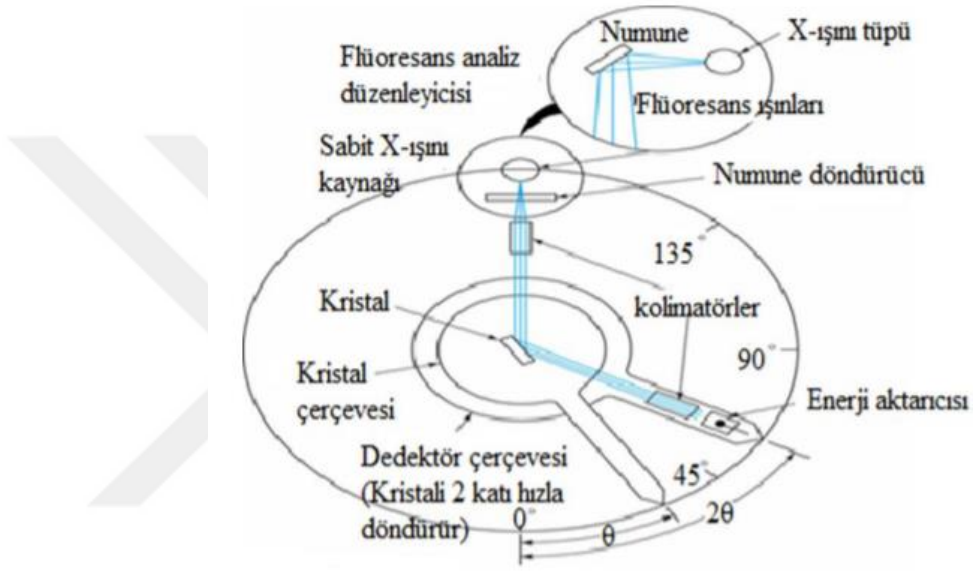
Bu tip birkaç hedef-filtre sistemi geliştirilmiştir, bunların her biri bir hedef elementin şiddetli hatlarından birini yok eder. Bu yöntemle oluşturulan monokromatik ışın X-ışını kırınımı çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sürekliliği ince metal şeritler ile bir X-ışını tüpünden filtrelemek de mümkündür. Görünür radyasyon için, istenen dalga boylarının zayıflaması cam filtrelerde olduğu gibi geniş bantlarla önemli ölçüde iletilir. X-ışını tüpü için farklı özelliklerde filtreler kullanılabilir (Bkz. Tablo 4.1).

Tablo 4.1. X-ışın tüpü filtre çeşitleri ve özellikleri.

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

4.2.3. Monokromatörler ile dalga boyunun ayrılması

X-ışını tüpünden gelen bir ışının, kristalden Bragg yasasına uygun olarak kırılarak yansınması Şekil 4.8'de görülmektedir. Kristal monokromatör bir dalga boyu dağıtıcı spektrometre için çok önemlidir. Polikromatik ışın birden fazla dalga boyuna sahip ışın iken monokromatik ışın tek dalga boyuna sahip ışın anlamına gelir. Çok dalga boyuna sahip ışınlardan, tek dalga boyuna sahip ışınlar monokromatörler ile elde edilir.



Şekil 4.8. X-ışını monokromatörünün yapısı.

Monokromatörler bir çift ışıdan oluşmaktadır. Optik bir aletteki yarıklarla aynı amaca hizmet eden kolimatörler ve bir dağıtma elemanından oluşmaktadır.

4.2.4. X-ışını dedektörleri ve sinyal prosesörleri

İlk X-ışını cihazları ışının tespiti ve kaydı amacıyla fotoğrafik emisyonlarda kullanılmıştır. Yöntemin kolay, hızlı olması ve doğru sonuçlar vermesi sebebiyle modern cihazlar da ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren dönüştürücülerle donatılmıştır. Üç tip dönüştürücü kullanılır: gazla doldurulmuş dönüştürücüler, sintilasyon sayaçları ve yarı iletken dönüştürücüler.

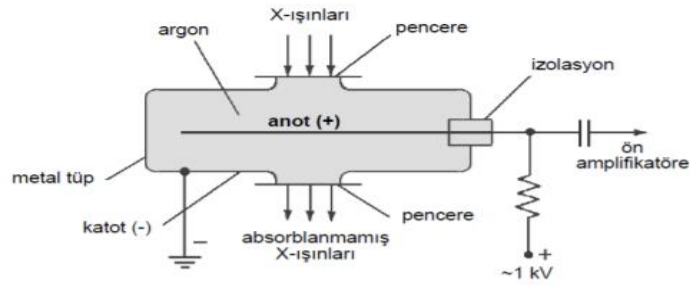
Foton sayma yöntemi bir sinyal işleme yöntemidir. Bu yöntem radyoaktif kaynaklardan radyasyon dedektörlerinde ve bazı ultraviyole-görünür kaynaklarda kullanılmaktadır.

4.2.4.1. Foton sayma

X-ışını dedektörleri çoğunlukla foton sayıcı olarak çalıştırılır. Bu çalışma modunda her şarj darbesi radyasyon kuantumları olarak üretilir, sayaç tarafından emilir ve sayılır. Işının gücü daha sonra zaman birimi başına sayım sayısı olarak dijital olarak kaydedilir. Foton sayımı dönüştürücü ve sinyal işlemcisi için hızlı yanıt süreleri gerektirir. Böylece fotonların gelişi doğru bir şekilde tespit edilir ve kaydedilir. Buna ek olarak teknik sadece nispeten düşük yoğunluklu kırılganlara uygulanabilir. Işın olarak yoğunluk artar, foton darbeleri üst üste binmeye başlar ve yalnızca ortalama bir sayıyı temsil eden kararlı durum akımı saniyedeki darbeler ile ölçülebilir. Yanıt süresi uzundur darbe çakışması nispeten düşük yoğunluklarda meydana gelir. Tepki süresi kısaldıkça dönüştürücü nabız olmadan tek tek fotonları tespit etmede daha yeteneklidir (Skoog vd., 2016).

4.2.4.2. Gazlı dedektörler

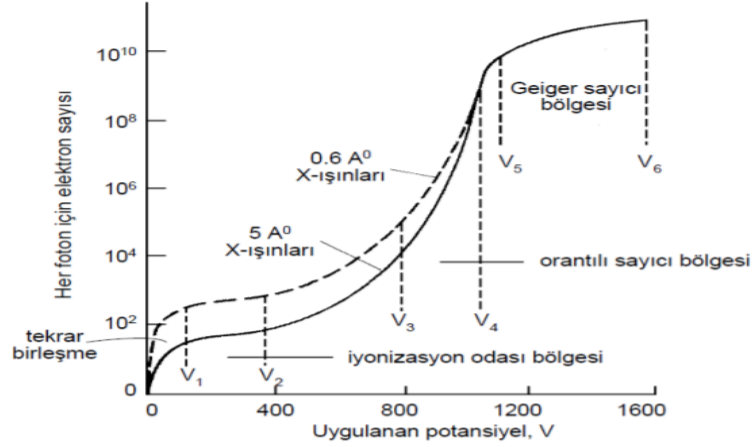
X-ışını; argon, ksenon veya kripton gibi bir soygazdan geçirildiğinde her X-ışını kuantumuna karşılık çok sayıda pozitif gaz iyonlar ve elektronlar (iyon çiftleri) oluşur ve dolayısıyla iletkenlik artar.



Şekil 4.9. Gazlı bir dedektörün şematik gösterimi.

Tipik bir gaz dolu dönüştürücü şematik olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Radyasyon mika, berilyum, alüminyum veya Mylar'dan oluşan şeffaf bir pencereden odacığa girer. Her biri bir argon atomu ile etkileşime giren X-ışını fotonu, argonun en dış elektronlarından birini kaybetmesine neden olur. Oluşan bu fotoelektronun kinetik enerjisi çok yüksektir. Enerji değeri X-ışını foton enerjisi ile elektronun argon atomundaki bağlanma enerjisi arasındaki farka eşittir. Fotoelektron daha sonra gazın

birkaç yüz atomunu iyonize ederek bu fazla kinetik enerjisini kaybeder. Uygulanan bir potansiyel etkisiyle elektronlar merkezdeki anot tele doğru hareket eder ve daha yavaş hareket eden katyonlar silindirik metal katoda doğru hareket eder (Skoog vd., 2016).



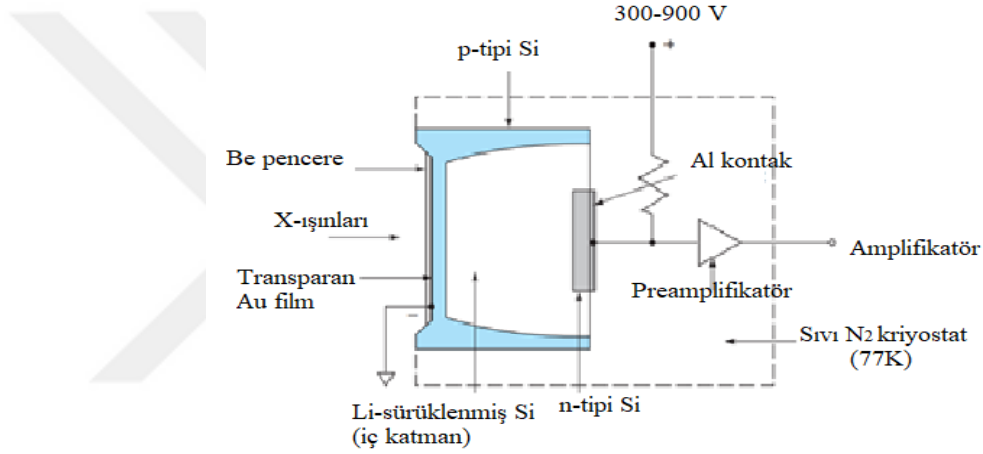
Şekil 4.10. Farklı özelliklerdeki gazlı detektörlere ait gaz amplifikasyonu gösterimi.

Uygulanan potansiyelin her X-ışını fotonu için gazla dolu bir dönüştürücünün anoduna ulaşan elektron sayısına etkisi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekilde üç karakteristik voltaj bölgesi bulunur. V_1 voltaj değerinden daha düşük potansiyellerde iyon çiftleri üzerindeki hızlandırıcı kuvvet düşüktür ve pozitif ve negatif taneciklerin ayrılma hızı kısmi birleşmeyi önlemek için yetersizdir. Sonuç olarak anoda ulaşan elektron sayısı, gelen ışının başlangıçta ürettiği elektron sayısından daha azdır. V_1 ve V_2 voltaj değerleri arasındaki iyonizasyon odası bölgesinde, anoda ulaşan elektron sayısı sabittir ve tek bir fotonun oluşturduğu toplam elektron sayısını temsil eder. V_3 ve V_4 voltaj değerleri arasındaki orantılı sayıcı bölgesinde, elektronların sayısı uygulanan potansiyelle orantılı olarak hızla artar. Bu artışın sebebi hızlandırılmış elektronlar ve gaz molekülleri arasındaki çarpışmalarla ikincil iyon çifti üretiminin oluşmasıdır. Orantılı sayıcı bölgesinde iyon akımı (gaz amplifikasyonu) oluşur. Geiger V_5 ile V_6 voltaj değerleri aralığında, elektrik amplifikasyonu çok büyüktür ancak daha hızlı hareket eden elektronların daha yavaş hareket eden pozitif iyonlardan uzaklaşmasıyla oluşan pozitif yüklü bölge elektron sayısını sınırlar. Bu etkiden dolayı anoda ulaşan elektron sayısı, gelen ışının şekli ve enerjisinden bağımsız olur. Ancak tüpün gaz basıncı ve geometrisine göre değişir. Şekil 4.10'da 0,6 Å dalga boyundaki yüksek enerjili bölgede oluşan elektronların sayısının, uzun dalga boyundaki (5 Å) X-ışınları ile oluşan elektron

4.2.4.4. Yarıiletken dedektörler

Yarı iletken dedektörlerin rezölasyonu oldukça iyidir. Bu cihazlardan en önemlisi lityum (Li) sürüklenmiş silikon dedektörü Si(Li); lityum sürüklenmiş germanyum dedektörü, Ge(Li); silikon pimli fotodiyot; silikon sürüklenme dedektörü.

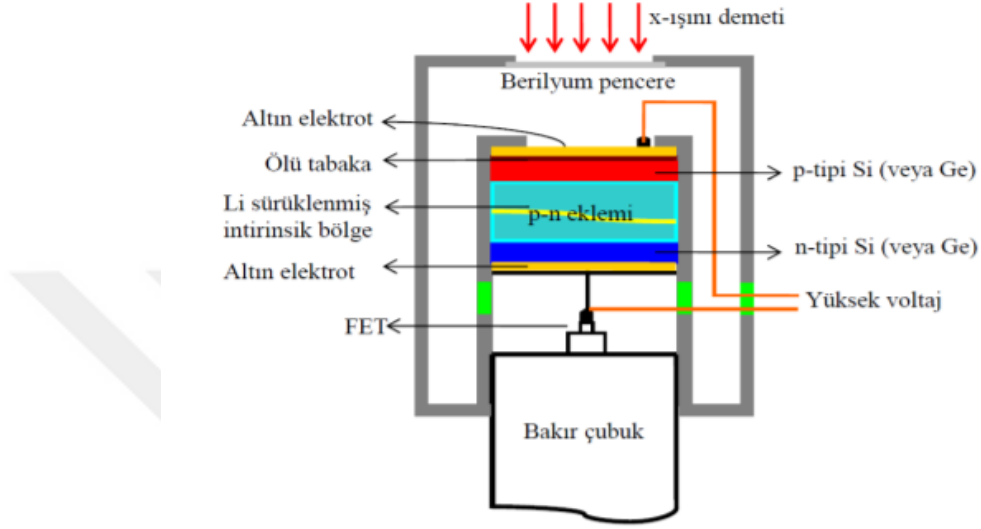
Şekil 4.12'de kristal silikon levhadan yapılmış lityum sürüklenmiş dedektörün bir biçimi gösterilmektedir. Kristalde üç katman vardır, bunlar; p-tipi yarı iletken olan katman X-ışını kaynağına, merkezi bir iç bölgeye ve bir n-tipine bakan katman. P-tipi tabakanın dış yüzeyi ince bir tabaka ile kaplanmıştır.



Şekil 4.12. X-ışınları için bir Si(Li) dedektörün dikey kesiti.

Yarı iletken dedektörlerde yukarıda da bahsedildiği gibi en fazla Si ve Ge elementleri kullanılır. Si(Li) dedektörler, birkaç keV'tan 150 keV'e kadar olan enerji bölgesini kapsayan, X-ışını floresans, X-ışını mikroanaliz, PIXE, EXAFS, X-ışını kırınımı ve Mossbauer gibi uygulamaları içine alan lityum sürüklenmiş katıhal sayaçlarıdır. Lityum sürüklenmiş katıhal sayacı pozitif ve negatif (p-tipi ve n-tipi) bölgeleri arasında intrinsik (i-tipi) bölgesine sahip bir kristalden oluşur. Böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyot olarak adlandırılır. Sürüklenme bölgesi, p-tipi silisyuma veya germanyuma uygun koşullar altında lityum sürüklenerek elde edilmiştir. Sayaç yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif olmadığından algılama işlemine katkısı yoktur. Dolayısıyla bu tabaka ölü tabaka olarak adlandırılır. Alan ve kalınlık dedektör için önemli özelliklerdir. Sayım işlemi için çok önemli olan geometrik verimlilik dedektörün alanı ile orantılı olarak artar (Skoog vd., 2016).

E enerji değerine sahip bir foton sayacın aktif bölgesine gönderildiğinde, silisyum atomlarını iyonlaşmasını sağlar. Fotonun enerjisinin tamamı fotoelektronlara geçer. Fotoelektron enerjisi tamamıyla elektron-hole çifti oluşturarak sayaç içinde ilerler. Tipik bir yarıiletken dedektörü Şekil 4.13'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Tipik bir yarıiletken dedektörün şematik gösterimi.

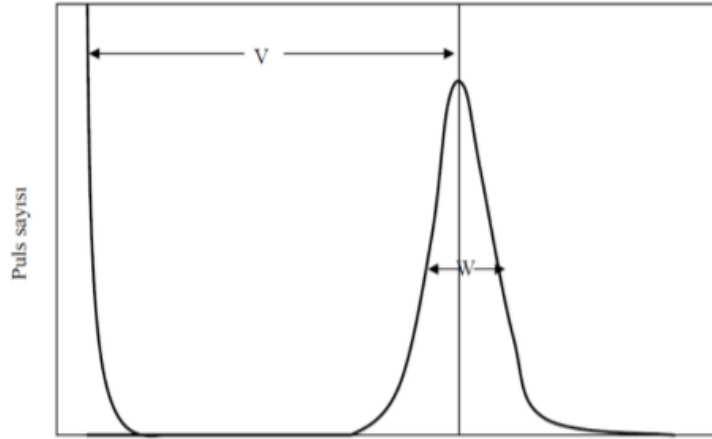
Si(Li) dedektörüne, 500 V potansiyel değerine yakın ters besleme potansiyel değeri oluşturulur. Bu potansiyelin etkisiyle bir elektrik alan oluşur. Oluşan elektrik alan fotonlar tarafından oluşturulan elektron-hole çiftlerini toplar. Ters besleme potansiyeli etkisiyle elektronlar n-tipi bölgeye, holler ise p-tipi bölgeye doğru hareket eder. Elektrik alan etkisi ile p-tipi ve n-tipi bölgelerde toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney düzeneğinde bulunan elektronik sistem tarafından potansiyel puls, puls yükseklik analizöründeki enerjisinin karşılığı olan kanala yerleştirilir.

Karakteristik X-ışınlarını enerji değerleri birbirlerine yakındır. Genel olarak düşük enerji bölgesinde bulunmaktadır. Bundan dolayı dedektör seçiminde bu enerji bölgesindeki verimi ve ayırma gücü çok iyi olan yarıiletken dedektörler tercih edilmektedir.

Bir detektörün ayırma gücü veya spektrumun yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM), o dedektörün kullanıldığı enerji aralığındaki enerjisini tam olarak ifade eder. Dedektörün ayırma gücü genellikle R ile gösterilip,

$$R = \frac{W}{V} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada W yarı maksimumdaki puls genişliği olup, V ortalama genişliği gösterir. Şekil 4.14'te W ve V arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Dedektörlerin ayırma güçleri.

Bir pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ise;

$$FWHM = W \times E \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada E elektronvolt cinsinden fotonun enerjisidir.

4.2.5. Diyafram

Bu mekanizmanın kullanım amacı, numuneden sayaca gelen karakteristik X-ışınlarını saymak, numune tutucu ve diğer kısımlardan gelen X-ışınlarına ise engel olmaktır. Farklı X-ışını tüpleri (uçtan pencereli ve kenar pencereli) için farklı çaplarda hazırlanmaktadır.

4.2.6. Yarık (Kolimatör-slit)

Yarık numuneden gelen floresans X-ışınlarını paralel ışın haline getirmek amacıyla kullanılır. Spektral çizgilerde açısal rezolüsyon yarık tipi değiştirilerek değiştirilir. Spektral çizgiler üst-üste bindiğinde yüksek rezolüsyonlu (ince ayrıklı) bir yarık kullanılarak girişim azaltılır. Kolimatör çeşitleri ve özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kolimatör çeşitleri ve özellikleri.

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

4.2.7. Azaltıcı

Uyarma şartları aynı kalarak, sayaçta sayılan X-ışınlarını yaklaşık olarak 1/10'a kadar azaltmak amacıyla kullanılan bir mekanizmadır. X-ışınları çok yüksek sayımlı olduklarında, çizgiler gerçek X-ışınları ile orantılı olamaz. Bu durum sayma kayıpları olarak adlandırılır. Sayma kayıpları oluşturmayan üst sayma limiti sintilasyon sayacı (SC) için 1000 *kcps* ve orantılı sayaç için 2000 *kcps* değerindedir. Şiddet bu değerlerden daha büyük olduğu zaman, şiddet ve sayım arasındaki lineerlik azaltıcı kullanılarak sağlanır.

4.2.8. Kristaller

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

Floresans X-ışınlarını ölçmek amacıyla, kristal ve sayaç Bragg formülüne göre hareket ettirilir. Hafif elementler bir ayırıcı ve ağır elementlerden yapılmış tabakalar bir yansıtıcı tabaka gibi davranır. Bunlar suni çok tabakalılar olarak adlandırılır. Aynı zamanda bir analiz kristali gibi davranırlar. Bu kristaller tek kristalle Bragg kırınımının sağlanamadığı çok uzun dalga boyu aralığında analiz bileşeni olarak kullanılır. Bu gibi suni çok tabakalılar özellikle oksijenden daha hafif elementlerin analizinde kullanılır. Spektral rezolüsyon, kararlılık, yansıtıcılık, termal genişleme katsayısı ve spektral aralığı gibi özellikler analizleyici kristalin özellikleri arasında sayılabilir. Kristal çeşitleri ve özellikleri Tablo 4.3'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Kristal çeşitleri ve özellikleri.

Kristal	Yansıtıcı Yüzey	Dedektör	Açıklaması	Element Aralığı
LiF ₁	(200)	SC	0,450 nm den küçük dalga boyları	Ti-U
		PC	0,387 nm den küçük dalga boyları	Cr-U
LiF ₂	(220)	SC	0,244 nm den küçük dalga boyları	K-U
		PC	0,273 nm den küçük dalga boyları	V-U
Ge	(111)	PC	0,628 nm den küçük dalga boyları	Ca-P
PET	(002)	PC	0,842 nm den küçük dalga boyları	Ti-Al
TAP	(001)	PC	2,470 nm den küçük dalga boyları	Mg-O

4.2.9. Veri İşleme Ünitesi

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

4.3. Numunelerin Hazırlanması

Lantanit grubuna ait praseodim (Pr), neodimyum (Nd), samaryum (Sm), gadolinyum (Gd) ve terbiyum (Tb) elementlerinin saf halleri ve bileşiklerinden oluşan numuneler hazırlandı. Numuneler 13 mm çap büyüklüğünde hazırlandı. Alınacak spektrumların doğru analiz edilebilmesi için numunelerin hazırlık aşamasında dikkatli hareket edildi. Kullanılan araç gereçlere ve numune hazırlanan ortam özelliklerine dikkat edildi. Başlangıçta toz halinde olan numuneler agat havanlarda öğütüldü. Bu aşamada numuneye farklı bir maddenin karışmaması için hassas çalışıldı. Öğütülmüş olan numuneler 100-400 mesh'lik ince elekler ile eleme işlemi yapıldı. Sonra çap büyüklükleri 13 mm olacak şekilde, iyi bir donanıma sahip presleme makinesiyle preslendi. Presleme işlemi ile pelet haline gelen numuneler, çok büyük hassasiyete sahip terazi ile ölçümleri yapıldı.

5. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

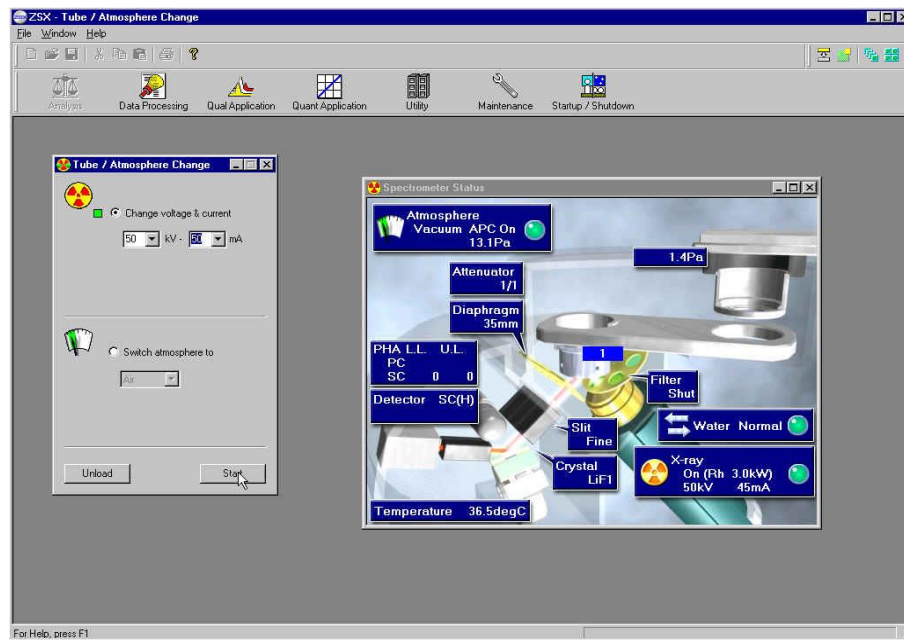
5.1. Ölçüm Metotları

Kimyasal kayma analizi, spektroskopi alanında çalışan birçok araştırmacı için son yıllarda daha ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Kimyasal etkiler, karakteristik X-ışını fotonlarının enerjilerindeki kaymalar, X-ışını fotonlarının bağıl yoğunlukları veya uydu hatlarının oluşumu ölçülerek incelenebilir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji dağıtıcı X-ışını floresans (EDXRF) spektrometreleri, fotoemiyon spektroskopisi (PES) ve X-ışını absorpsiyonu soğurma kıyı yapıları (XANES), farklı bileşiklerde kimyasal durum analizini tanımlamak için kullanılan en yaygın tekniklerdir. Tüm bu teknikler, tahribatsız ve atomların kimyasal durumlarına karşı kütleyle duyarlıdır ki malzemelerdeki elektron yoğunluğu, kuantum durumları ve atomik ve elektronik yapılar hakkında yararlı bilgiler sağlar. Bileşik oluşumu sırasında metal atomu pozitif bir iyonla dönüşür ve elektronun çekirdek bağlanma enerjisinde değişikliğe neden olur. Kimyasal kayma (ΔE) olarak adlandırılan farklı kimyasal bileşiklere göre bir metal atomunun enerjisindeki bu sapma, ilgili bileşiklerin E_{metal} 'in saf metalin merkezi tepe konumunu ve $E_{bileşik}$ 'in merkezi tepe konumunu gösterdiği $E_{metal} - E_{bileşik}$ olarak tanımlanır. Bununla birlikte sınırlı dedektör çözünürlüğüne ve zayıf veri güvenilirliğine sahip olan bu tür spektrometreler, çok sayıda karmaşık düzeltme gerektiren dedektör kararsızlığı, elektrostatik etkiler ve emisyon eğrilerindeki belirsizlik gibi parametrelerden farklı oranlarda etkilenmekte ve bazen düzeltme gerekmektedir.

Bu tür problemlerden bir dereceye kadar kaçınmak için, farklı yüksek çözünürlüklü kristal aralıklarına sahip dalga boyu ayırmalı X-ışını (WDXRF) spektrometresi kullanılır. Daha önce birçok araştırmacı, farklı düşük ve orta Z elementlerinin K ve L tabakası emisyon çizgilerindeki kimyasal etkileri araştırmıştır. Bununla birlikte, kimyasal etki kombinasyonu ve farklı kimyasal bileşiklerde bunların bağıl teorik açıklamaları tam olarak oluşturulmamıştır. Coster-Kronig (CK) geçişleri, hat genişliği (FWHM), efektif yük ve bağ uzunluğu vb. gibi çeşitli faktörler kimyasal kaymanın sebeplerinden birkaçı olarak bugüne kadar yapılan çalışmalara dayanak gösterilebilir.

Bu çalışmada Pr, Nd, Sm, Gd ve Tb bileşiklerinin (chloride, floride, oxide, vb.) farklı kimyasal formlarındaki kimyasal kaymaların deneysel ölçümü, yüksek performanslı

WDXRF spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrometre, bir Rh anot X-ışını tüpü (50 kV- 50 mA), otomatik kolimatör ve vakum koşulları altında çalışmalar yürütüldü. WDXRF spektrometresinde, dar ışın yoluna ve gelişmiş analizör kristallerine sahip yüksek performanslı X-ışını tüpü ile en yüksek yoğunluk ve hızlı veri alınımı verdi. Filtre ve monokromatörler dar bir dalga boyu aralığına sahip X-ışını demeti elde etmek için kullanıldı. Numunelerin yerleştirildiği numune tutucuların kenarından gelen radyasyonu kesmek için tarama yüzeyi 1cm² olarak belirlendi. Mevcut ölçümlerde yüksek çözünürlüklü analiz kristali LiF₁ (200) ve LiF₂ (220) kullanıldı. Bremsstrahlung radyasyonlarının katkısını önlemek için farklı kalınlıktaki Zr, Cu, Ti ve Al filtrelerinden uygun olan belirlenerek kullanıldı. Numuneden yayılan farklı enerjilerin karakteristik çizgileri, analiz edilen kristaller tarafından farklı yönlerde kırıldı. Kırılan karakteristik çizgiler, sintilasyon (parıldama) sayacı ve orantılı sayaç tarafından ayrıca tespit edildi. Analiz prosedürü için sistemin kendi yazılımı kullanılarak, tüm matris etkilerini, kalibrasyon setinin ölçümünü, matematiksel veri işlemeyi ve temel parametrelere dayalı optimal kalibrasyon denklemleri otomatik olarak düzeltildi. Ayrıca sistemin kendi yazılım programı kullanılarak dalga boyu biriminden (nanometre) enerji birimine (eV) çevrim yapıldı. Ölçüm sırasında, WDXRF spektrometresi ~15 Pa'a düşürülüp ve sıcaklık 37 °C'de sabitlendi. WDXRF spektrometrenin şematik diyagramı Şekil 5.1'de gösterilmektedir.

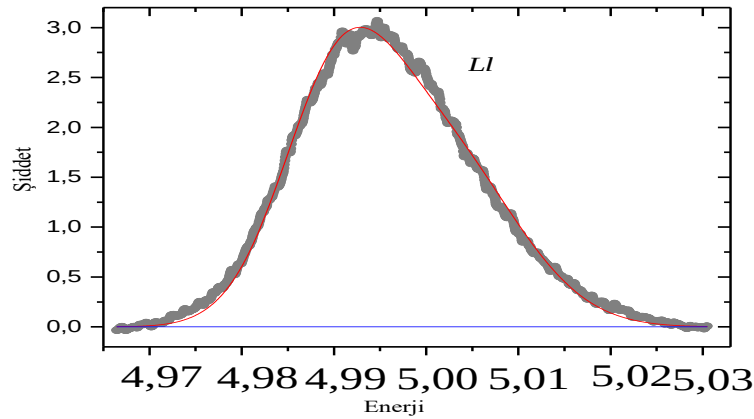


Şekil 5.1. WDXRF spektrometrenin şematik diyagramı.

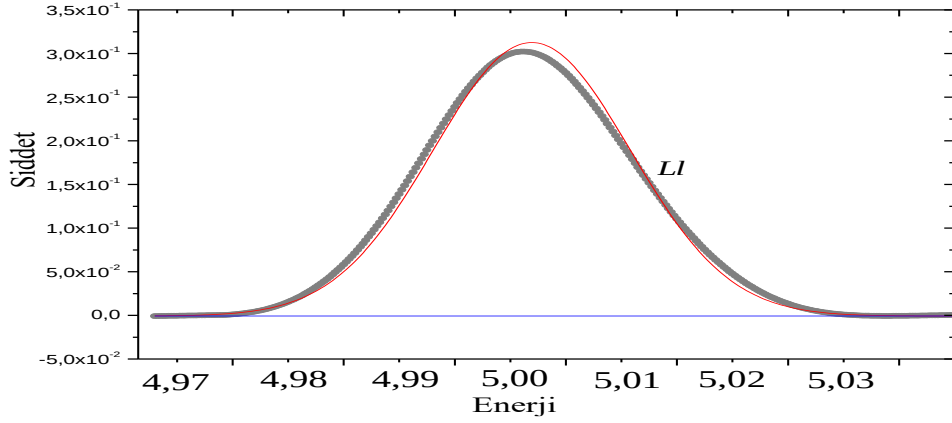
5.2. Pik Değerlendirme İşlemleri

Çizgi şekillerinin (pik merkezi, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve asimetri indeksi) araştırıldığı bu çalışmada, adım aralığı 0,001 derece alınırken, ölçüm aralığı her adım için 0,2s olarak belirlendi. Spektrumların alınması 40 dakika ile 2 saat arasında değişen sürelerde tamamlanarak, uzun ölçüm zamanından kaçınıldı. Her bir bileşik, tekrarlanabilirliği kontrol etmek için ve istatistiksel hatayı en aza indirmek için en az 5 kez analiz edildi.

Her bir pike Origin 9.0 programında PFM (peak fitting module) programı kullanılarak üç kere fit etme işlemi uygulandı. L_I (4,458;5,552 eV) ve L_{II} (4,933;6,290 eV) X-ışını emisyon çizgi şekillerinin belirlenmesinde öncelikle ikinci dereceden 5-noktalı Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilip, ardından da background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Lorentzian fonksiyonuna fit edildi. Çünkü WDXRF gibi yüksek çözünürlüklü spektrometrelerde, çoğu spektral kayma kolayca saptanabilir (ayrılabilir) ve genelde asimetrik şekillilerdir. Radyasyonun klasik ve kuantum teorisine göre de bir X-ışını emisyon çizgisi Lorentzian şekline sahiptir. Soyma işleminden önce ve sonra piklerde çok fazla fark olmadığı için uygulanan soyma işleminin incelenen bileşiklerin verilerini etkilemediği belirtilmelidir. Soyma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış L_I emisyon hatları için saf samaryum numunesinin deneysel veri noktaları Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te verilmektedir. Ölçümlerden gelebilecek hataları mümkün olduğu kadar aza indirgeyebilmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alındı ve sistemin tatmin edici bir kararlılığa sahip olduğu bulundu.



Şekil 5.2. Sm'un Origin 9.0 programında smoothe edilmemiş olan L_I piki.



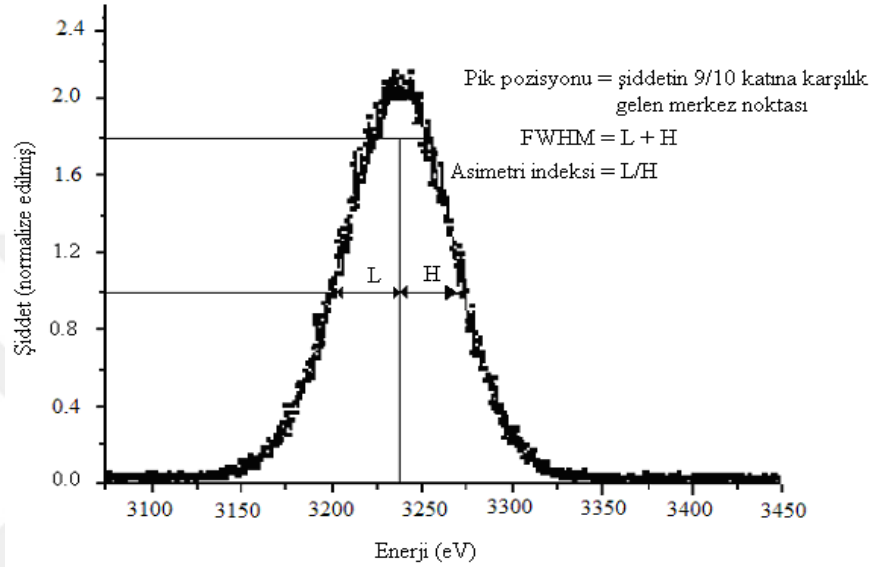
Şekil 5.3. Sm'un Origin 9.0 programında smoothe edilmiş olan *L1* piki.

Değerlendirme prosedürü sırasında iki parametreye ihtiyaç duyuldu. Biri tepe konumu, diğeri ise verilen X-ışını emisyon çizgilerinin çizgi genişliği (FWHM). Pr, Nd, Sm, Gd ve Tb'un *L1* ve *L η* emisyon hatlarının tepe konumları, Storm ve İsrail Tablolarında (REF) kolayca bulunabilir. Her spektrum için, tepe konumu, bilgisayar grafik yazılımı Origin 9'da önceden kurulmuş olan doğrusal olmayan eğri uydurma yöntemiyle belirlendi. Verilen spektrumların her hesaplaması için yazılım, bu parametrelerin yeni değerlerini verirken minimum chi değeri ($\chi^2 \sim 0,27$) arandı. Pik merkezinin pozisyonu smoothe ettiğimiz çizginin maksimum şiddetinin 9/10 katına karşılık gelen noktadan bulundu.

Ölçümler ve hesaplamalar esnasında gelebilecek hatanın üç muhtemel kaynağı olup bunlardan birincisi deney geometrisi, ikincisi numune homojenitesi üçüncüsü ise fit etme işlemleridir. Hataları en aza indirmek amacıyla aynı element için çoklu numuneler hazırlandı, ölçüm süreleri kısa tutularak aynı element için çoklu ölçümler alındı ve fit etmeden gelebilecek hataları da azaltmak adına her element ve bileşikler için çoklu fit etme işlemleri uygulandı. FWHM, asimetri indeksi ve pik merkezlerinin belirlenmesinde en fazla <0,006 eV'luk bir hata söz konusudur.

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

Kimyasal yapının (bağ uzunluğu, bağ açısı, bağın çeşidi, oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı, moleküler yapısı ve kristal yapısı) değişmesiyle enerji kaymaları, FWHM ve asimetri indeksi değerlerinde değişimler söz konusudur. Bir X-ışını emisyon çizgisinde pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerini nasıl belirleyebileceğimiz Şekil 5.4'te verilmektedir.

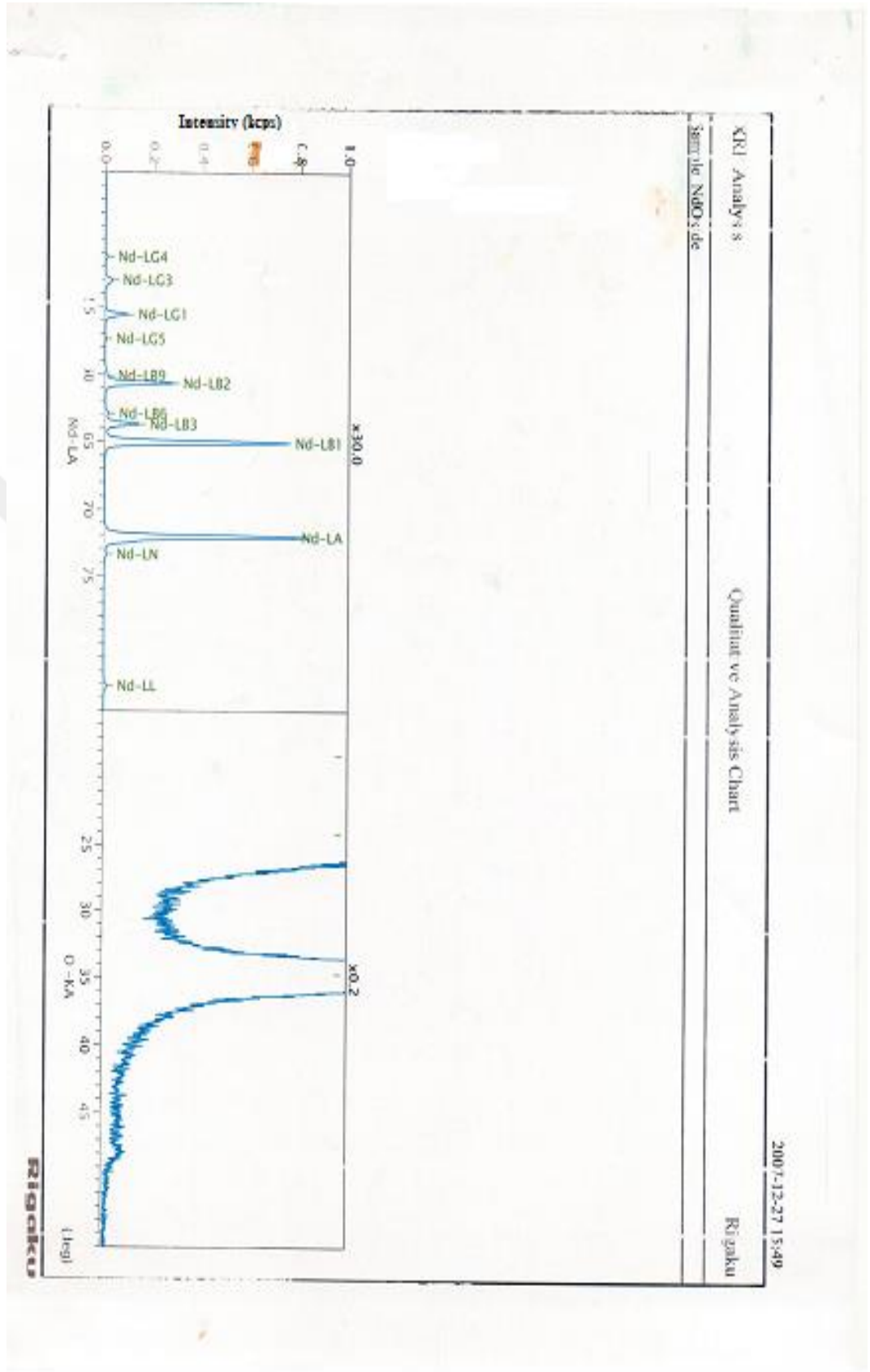


Şekil 5.4. Pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi.

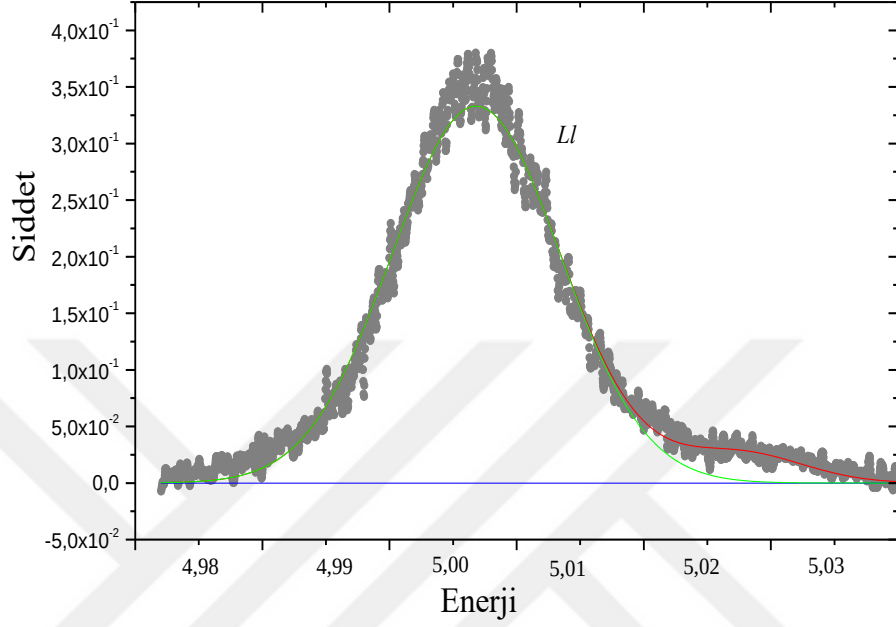
FWHM ve asimetri indeksini belirlerken de önce Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edildi, ardından background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Lorentzian fonksiyonuna fit edildi. Yine ölçümlerdeki hatayı en aza indirmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alındı ve her bir pike Origin 9.0 programında üç kere fit etme işlemi uygulandı.

Kimyasal yapı değerlerindeki değişime bağlı olarak; praseodim, neodimyum, samaryum, gadolinyum, terbiyum (lantanitler) piklerinin asimetri indeksi değerlerindeki değişimler, pik merkezlerindeki kaymalar (enerji kayması) ve yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerlerindeki değişimler incelendi. Tüm değişimler Tablo 5.1, Tablo 5.2, Tablo 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'te verilmektedir.

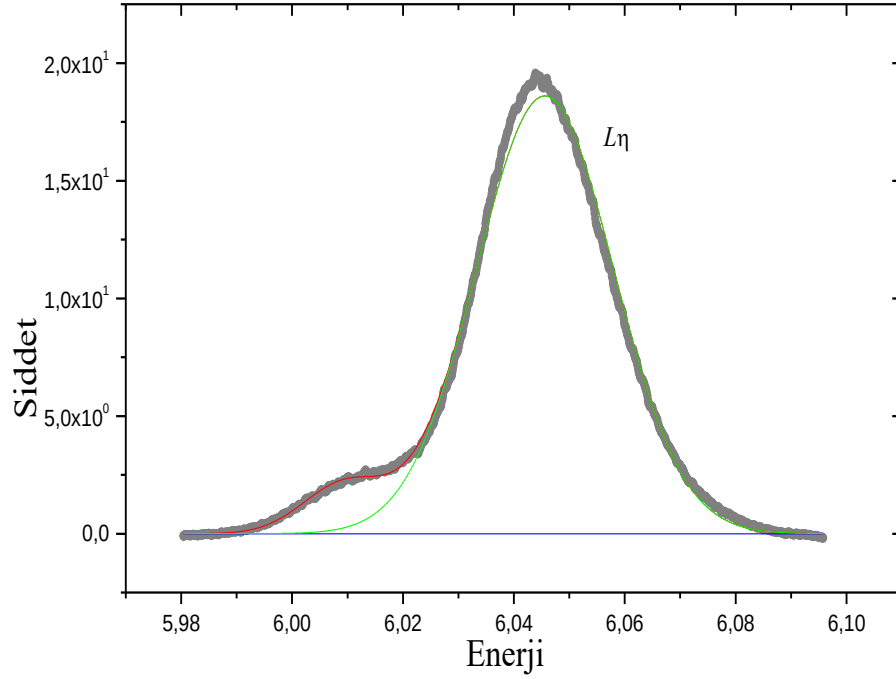
Şekil 5.5'te Nd₂O₃ (neodimyum oksit) bileşiğinin tüm açılarda yapılan taramalarına ilişkin WDXRF spektrometresiyle alınan karakteristik L X-ışını spektrumları gösterilmektedir.



Sonrasında Ll ve $L\eta$ pikleri için uygun dalgaboyu aralığı belirlenerek, bu aralıkta daha hassas taramalar gerçekleştirildi. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de gadalanyum karbonatın Origin 9.0 programı ile fit edilen Ll ve $L\eta$ X-ışını spektrumları verilmektedir.



Şekil 5.6. Gadalanyum karbonatın Origin 9.0 programı ile fit edilen Ll X-ışını spektrumları



Şekil 5.7. Gadalanyum karbonatın Origin 9.0 programı ile fit edilen $L\eta$ X-ışını spektrumları.

Tablo 5.1. Pr elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Pr	<i>Ll</i>	0	1,000	1
	<i>Lη</i>	0	1,052	1
PrF ₃	<i>Ll</i>	+0,65	0,990	1,089
	<i>Lη</i>	-0,58	0,982	0,933
PrPO ₄	<i>Ll</i>	+0,28	1,023	0,984
	<i>Lη</i>	+0,21	1,030	1,144
Pr ₂ (SO ₄) ₃	<i>Ll</i>	+0,19	0,969	1,019
	<i>Lη</i>	+0,14	1,020	1,344

Tablo 5.2. Nd elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Nd	<i>Ll</i>	0	1,056	1
	<i>Lη</i>	0	1,021	1
Nd ₂ (CO ₃) ₃ .XH ₂ O	<i>Ll</i>	+2,69	0,998	0,975
	<i>Lη</i>	+2,03	1,017	0,963
NdCl ₃	<i>Ll</i>	+1,36	0,883	0,958
	<i>Lη</i>	+1,21	0,777	0,890
Nd ₂ O ₃	<i>Ll</i>	+1,88	0,931	0,973
	<i>Lη</i>	+1,72	0,896	0,818
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .XH ₂ O	<i>Ll</i>	+2,22	0,813	0,975
	<i>Lη</i>	+2,14	0,764	0,898
Nd ₂ (SO ₄) ₃ .XH ₂ O	<i>Ll</i>	+2,06	0,981	1,041
	<i>Lη</i>	-2,00	1,014	1,064

Tablo 5.3. Sm elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Sm	<i>Ll</i>	0	1,028	1
	<i>Lη</i>	0	1,000	1
Sm ₂ (CO ₃) ₃	<i>Ll</i>	+1,77	0,962	1,009
	<i>Lη</i>	+1,610	0,946	1,019
SmCl ₃	<i>Ll</i>	-0,42	0,982	1
	<i>Lη</i>	-0,36	0,971	1,041
SmCl ₃ .6H ₂ O	<i>Ll</i>	-0,26	1,100	1,013
	<i>Lη</i>	-0,18	1,091	1,023
SmF ₃	<i>Ll</i>	+2,46	0,982	1,016
	<i>Lη</i>	+2,18	1,000	1,249
Sm ₂ O ₃	<i>Ll</i>	+1,34	0,991	1,005
	<i>Lη</i>	+1,21	0,988	1,016
Sm ₂ (SO ₄) ₃ . 8H ₂ O	<i>Ll</i>	+2,21	0,868	0,984
	<i>Lη</i>	+1,66	0,845	0,959

Tablo 5.4. Gd elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Gd	<i>Ll</i>	0	0,974	1
	<i>Lη</i>	0	0,945	1
Gd ₂ (CO ₃) ₃ .XH ₂ O	<i>Ll</i>	+1,57	1,000	0,866
	<i>Lη</i>	+1,41	1,012	0,742
GdF ₃	<i>Ll</i>	+1,88	1,210	0,802
	<i>Lη</i>	+1,73	1,187	1,091
Gd ₂ O ₃	<i>Ll</i>	+1,03	0,992	0,834
	<i>Lη</i>	+0,98	1,062	0,661
Gd ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O	<i>Ll</i>	+1,21	0,891	1,179
	<i>Lη</i>	+1,09	0,873	1,371

Tablo 5.5. Tb elementinin kimyasal kayma (ΔE), asimetri indeksi ve FWHM oranları.

Element	Emisyon çizgileri	ΔE (eV)	AI	$\text{FWHM}_{\text{bileşik}}/\text{FWHM}_{\text{saf}}$
Tb	<i>Ll</i>	0	0,993	1
	<i>Lη</i>	0	1,034	1
TbCl ₃	<i>Ll</i>	-0,47	0,893	0,779
	<i>Lη</i>	-0,53	-0,763	0,891
Tb ₂ O ₃	<i>Ll</i>	-0,91	-0,807	0,911
	<i>Lη</i>	-1,38	-0,719	0,863

5.3. Etkin Yükü Hesaplamak İçin Teorik Modeller

Çekirdek etrafındaki belirli bir hacimdeki toplam yüke etkin yük denir. Etkin yük, bir molekülde atomla ilgili yükü vermesi açısından önemlidir. Belirli bileşiklerdeki kimyasal kaymanın nedenini daha derinlemesine anlamak için etkin yük, bileşiğin oluşumunda çok önemli bir rol oynar. Bu çalışmada etkin yükü hesaplamak için iki teorik model benimsendi:

5.3.1. Pauling yöntemi

Bu yöntemle göre, etkin yük (q_p) şu şekilde temsil edilir,

$$q_p = vI \quad (5.1)$$

" v " ve " I " sembolleri verilen mevcut çalışmada sırasıyla, bileşiklerin metal-ligand bağında soğurma atomunu (katyon) ve iyonikliğinin değerini gösterir. Bağlı metal ligandın iyonikliği şu şekilde tanımlanır,

$$I = 1 - v/c \exp[-(e_1 - e_2)^2/4] \quad (5.2)$$

" e_1 " ve " e_2 " sembolleri, ligandların ve soğuran atomun (merkez atomun) elektron negatifliklerini temsil eder ve " c " soğuran atomun (merkezi atomun) koordinasyon sayısını gösterir. Denklem 5.1 ve 5.2 kullanılarak, L kabuk emisyon çizgilerindeki lantanit grubu bileşiklerinin etkin yükleri (q) hesaplandı.

5.3.2. Suchet yöntemi

Suchet tarafından verilen basit bir yöntem olup temel olarak ikili bileşiklerin oluşumunda katyonlar ve anyonlar arasındaki yük transferine bağlıdır. Suchet'e (1965) göre, merkezi metal atomu (katyon) üzerindeki etkin yük şu şekilde temsil edilir:

$$q_s = n [1 - 0,01185 (z/r_1 + z_1/r)] \quad (5.3)$$

" n " katyonun oksidasyon durumunu gösterirken, " z " ve " z_1 " toplam elektron sayısını temsil eder ve " r " ve " r_1 " sırasıyla hem katyonların hem de anyonların iyonik yarıçapıdır.

Yukarıdaki yöntemlerle ancak atomları ikili olan bileşiklerin etkin yükleri hesaplanabilir. Bu yöntemler iyonik radikal (SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , NO_3^{-}) olan bileşiklerin etkin yükünü hesaplamak için uygun değildir. Bu nedenle, birçok araştırmacı kimyasal kayma ile etkin yük arasındaki ilişkiyi araştırmıştır.

Sarode et al. (1978), kimyasal kayma ile etkin yük arasındaki ilişki aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\Delta E = Aq + Bq^2$$

Bazı araştırmacılar tarafından yukarıdaki denklemden sapma gözlemlenmiştir (Mande ve Apte, 1981). Pandey et al. (1990), daha sonra kimyasal kayma ve etkin yük arasındaki ilişki farklı polinomlarla ilişkilendirilmiştir.

Bunlar;

$$\Delta E = Aq \quad (\text{Doğrusal})$$

$$\Delta E = Aq + Bq^2 \quad (\text{Kuadratik, ikinci dereceden})$$

$$\Delta E = Aq + Bq^2 + Cq^3 \quad (\text{Kübik})$$

$$\Delta E = Aq + Cq^3 \quad (\text{Kuadratik, ikinci dereceden terim içermeyen kübik})$$

İlk olarak, ikili atoma sahip bileşiklerin etkin yükü teorik olarak (5.1) ve (5.3) denklemlerinden hesaplandı. İkinci olarak, kimyasal kaymalar etkin yükün fonksiyonu olarak çizilip, en uygun eğri oluşturuldu. Daha sonra korelasyon katsayısı en yüksek olan polinom bulundu. Elde edilen polinomdan kompleks bileşiklerin etkin yükü hesaplandı.

Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling metodu ve Suchet metodu ile etkin yük değerleri hesaplandı ve bu elde edilen değerler, praseodim (Pr) bileşikleri için Tablo 5.6'da, neodimyum (Nd) bileşikleri için Tablo 5.7'de, samaryum (Sm) bileşikleri için Tablo 5.8'de, gadolinyum (Gd) bileşikleri için Tablo 5.9'da ve terbiyum (Tb) bileşikleri için Tablo 5.10'da verildi.

Tablo 5.6. Pr bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.

Bileşikler	Pauling Metot Etkin yük (q_p)	Suchet Metot Etkin yük (q_s)
Pr	0	0
PrF ₃	2,8926	2,9801
PrPO ₄	-	-
Pr ₂ (SO ₄) ₃	-	-

Tablo 5.7. Nd bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.

Bileşikler	Pauling Metot Etkin yük (q_p)	Suchet Metot Etkin yük (q_s)
Nd	0	0
Nd ₂ (CO ₃) ₃ .XH ₂ O	2,6230*	2,9816*
NdCl ₃	2,6394	2,9822
Nd ₂ O ₃	2,6003	2,9808
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .XH ₂ O	2,6123*	2,9812*
Nd ₂ (SO ₄) ₃ .XH ₂ O	2,5402*	2,9781*

*Ortalama etkin yükler, ⁶⁰Nd bileşiklerinin L X-ışını emisyon çizgilerinin deneysel eğrilerinden hesaplanır.

Tablo 5.8. Sm bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.

Bileşikler	Pauling Metot Etkin yük (q_p)	Suchet Metot Etkin yük (q_s)
Sm	0	0
Sm ₂ (CO ₃) ₃	2,7271*	2,9798*
SmCl ₃	2,9816	2,6284
SmCl ₃ .6H ₂ O	2,6784*	2,9797*
SmF ₃	2,9791	2,8611
Sm ₂ O ₃	2,9801	2,5864
Sm ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	2,7195*	2,9801*

*ortalama etkin yükler, ⁶²Sm bileşiklerinin L X-ışını emisyon çizgilerinin deneysel eğrilerinden hesaplanır.

Tablo 5.9. Gd bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.

Bileşikler	Pauling Metot Etkin yük (q_p)	Suchet Metot Etkin yük (q_s)
Gd	0	0
Gd ₂ (CO ₃) ₃ .XH ₂ O	2,5522*	2,9808*
GdF ₃	2,8552	2,9785
Gd ₂ O ₃	2,5721	2,9795
Gd ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	2,6655*	2,9791*

*Ortalama etkin yükler, ⁶⁴Gd bileşiklerinin L X-ışını emisyon çizgilerinin deneysel eğrilerinden hesaplanır.

Tablo 5.10. Tb bileşikleri için Ll ve $L\eta$ emisyon çizgilerinde Pauling, Suchet metodları ile bulunan etkin yük değerleri.

Bileşikler	Pauling Metot Etkin yük (q_p)	Suchet Metot Etkin yük (q_s)
Tb	0	0
TbCl ₃	2,5694	2,9808
Tb ₂ O ₃	2,5721	2,9792

5.4. Değerlendirme

Farklı kimyasal formlardaki Gd, Nd, Pr, Sm ve Tb bileşiklerinin (chloride, floride, oxide, vb.) bileşikleri için Ll ve $L\eta$ X-ışını emisyon çizgilerinde ölçülen kimyasal kaymalar (ΔE) Tablo 5.1 ve Tablo 5.5 arasında sunulmaktadır. Tüm Gd, Nd, Sm ve Tb bileşikleri +3 oksidasyon durumunda iken sadece Pr bileşikleri olan PrF₄, PrPO₄, Pr₂SO₄ için oksidasyon durumu sırasıyla +3 ve + 4 arasında değişir. Bu nedenle kimyasal kaymanın oksidasyon sayısına göre değişimi bu çalışmada incelenemedi.

Lantanit grubu bileşiklerinden olan Gd, Nd, Pr, Sm ve Tb bileşiklerinde L emisyon çizgilerinde büyük kimyasal kayma değerleri ölçüldü. Örneğin Pr bileşikleri için PrF₃>PrPO₄>Pr₂SO₄ ve Gd bileşikleri için GdF₃>Gd₂(CO₃)₃.XH₂O>Gd₂(SO₄)₃.8H₂O>Gd₂O₃ kimyasal kayma değerleri kıyaslanarak verildi. Özellikle flor içeren bileşiklerde daha çok kayma gözlenmesinin nedeni, florun diğer elementlerden daha yüksek elektronegatifliği olabilir. Aslıhan Taşpolat yüksek lisans tez çalışmasında lantanit grubu bileşiklerin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) La_1 , La_2 , $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_6$, $L\gamma_1$, $L\gamma_2$ ve $L\gamma_3$ çizgileri üzerindeki kimyasal etki değerlerindeki değişimleri araştırılmıştır. Benzer bir biçimde bu türden bir kayma etkisini $L\gamma_1$, $L\gamma_2$ ve $L\gamma_3$ geçişleri üzerinde de gözlemlenmiştir.

Ayrıca atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, emisyon çizgilerindeki kaymanın daha fazla ve bir o kadar asimetrik olduğu alınan ölçüm sonuçlarına dayanarak söylenebilir. Çalışılan elementlerin elektronik konfigürasyonu: Pr

[Xe] $4f^3 6s^2$, Nd [Xe] $4f^4 6s^2$, Sm [Xe] $4f^6 6s^2$, Gd [Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$, Tb [Xe] $4f^9 6s^2$ şeklindedir. Bu düşünceyi doğrular nitelikte çiftlenmemiş elektron sayısı diğerleri ile kıyaslandığında daha az olan $4f^9 6s^2$ konfigürasyonuna sahip terbiyum, Tablo 5.5'ten de görüleceği üzere kimyasal yapısından daha az etkilenmemektedir.

Lantanit bileşiklerinin en dış kabuğundaki elektronlarını vererek veya komşu atomlardan elektron alarak ya da oktetlerini tamamlamak için ortaklaşa elektronlarını kullanarak, kovalent veya iyonik bir bağ oluşturduğu iyi bilinmektedir. Ligandlar ve merkezi atom arasındaki etkileşim, elektronegatiflik ile değişir ki bu da bileşiklerin merkezi tepe konumunu güçlü bir şekilde etkiler. Tablo 5.2'den ayrıca, Nd atomuna bağlı oksijen (ligand) atomlarının sayısı arttıkça L_I ve L_{II} X-ışını emisyon çizgilerindeki kimyasal kaymanın kademeli olarak arttığı gözlemlenmektedir. Benzer kimyasal kayma davranışı, Sm bileşiklerinde de bulundu. Mevcut ve geçmiş çalışmalardan, kimyasal kaymanın (ΔE) merkezi metal atomuna bağlı ligandların sayısı ile orantılı olduğu sonucuna varıldı.

Samaryum bileşiklerinin diğerleriyle kıyaslandığında asimetric bir yapıya sahip olduğu ve bu bileşiklerde kayma değerlerinin daha büyük olduğu söylenebilir. Asimetri indeksinin büyük olduğu bileşiklerde düşük enerji bölgesinde pik genişlemektedir. Aynı oksidasyon sayısına ve aynı moleküler yapıya sahip olan bileşiklerde bile farklı miktarlarda enerji kaymaları tespit edildi. Elektronegatiflik, ligantların yapısı ve merkez atom çevresine yerleşmiş ligantların dağılımı aynı oksidasyon sayısında farklı kaymalara neden olabilecek etkenlerden birkaçı olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada lantanit grubundan incelenen farklı bileşiklerde hem pozitif hem de negatif kaymalar gözlemlendi. Tablo 5.5'ten, L_I X-ışını emisyon çizgilerinde ΔE değerinin Tb bileşikleri dışında tüm bileşikleri için pozitif olduğu açıkça görülmektedir; L_{II} X-ışını emisyon hattında ise SmCl_3 ve $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri dışında ΔE pozitif bulundu. ΔE 'nin pozitif işareti, verilen bileşiklerden yayılan L X-ışını enerjisindeki artışı gösterir. L X-ışını enerjisi, L kabuğu ve dış kabuk bağlanma enerjilerindeki farktır. Merkez atoma bağlı ligandlar, en dıştaki değerlik elektronlarını ana çekirdekten çekiyor gibi görünmektedir. Öte yandan, ΔE 'nin negatif işareti, bileşiklerden yayılan L X-ışını enerjisindeki azalmayı gösterir. Bu ise merkezi atoma bağlı ligandların, en dıştaki değerlik elektronunu ana çekirdeğe doğru itmek için uygulandığı kuvvet anlamına gelir. Ligandların merkezi atoma göre bu ikiz davranışı, bileşiklerin merkezi tepe konumunu etkilemektedir.

Kimyasal kayma kavramını daha derinlemesine anlamak için, birçok araştırmacı kimyasal kaymanın etkin yüke bağımlılığını göstermek için çeşitli yöntem ve teknikler kullanarak çeşitli ampirik ilişkiler bildirmiştir. Daha önce, Ishii vd. yüksek çözünürlüklü çift kristal vakumlu X-ışını spektrometresi kullanarak Mg_2Si ve $CaSi$ metal silisitlerin K kabuğunda hem pozitif hem de negatif kaymaları gözlemlemiş ve bunu etkin yük ile ilişkilendirmiştir. Benzer bir çalışma Leonhardt ve Meisel tarafından serbest iyon modeli kullanılarak üçüncü periyodik sıra elementlerinde $K\alpha$ X-ışını emisyon çizgilerindeki kimyasal kaymayı hesaplamışlardır. Üçüncü nesil sinkrotron kaynağı ve bükülmüş kristal X-ışını spektrografi ile Daisy vd. Pandey vd. Ballal vd. Chetal vd. çeşitli polinom ilişkilerini kullanarak (kübik, kuadratik, vb.) bakır, kobalt ve uranyum bileşiklerinde etkin yük ve kimyasal kayma arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Yukarıdaki yöntemler yalnızca ikili bileşikler için geçerlidir. İkili olmayan bileşiklerdeki ($Pr_2(SO_4)_3$, $PrPO_4$, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ vb.) etkin yüklerin değerini bulmak için kimyasal kayma (ΔE) ve etkin yükler (q_p , q_s) arasında doğrusal bir kalibrasyon eğrisi çizilmelidir. Tablo 5.6 ile Tablo 5.10 arasında hesaplanan etkin yük değerleri (q_p , q_s) ile kalibrasyon eğrilerinden istifadeyle bulunan (aradeğerler) etkin yük değerleri verilmektedir. Gd, Nd, Pr, Sm ve Tb bileşikleri için ΔE ve q_p , q_s arasındaki doğrusal bağımlılık eğrileri çizildi. Fit prosedürü sırasında gözlemlenen belirsizlik ve χ^2 değerleri de belirlenmiş en küçük değerde olacak şekilde fit parametreleri belirlendi. İkili olmayan bileşikler için uydurma eğrilerinden hesaplanan etkin yükler Tablo 5.6-Tablo 5.10 içerisinde özellikle belirtildi. Bu çalışma ile etkin yükün doğrudan belirlenemediği bileşiklerde, kimyasal kaymadan yararlanarak ara değer bulma yöntemi ile kolayca belirlenebileceği ortaya konuldu. Tablolar incelendiğinde, verilen bileşikler için etkin yük (q_p , q_s) değerlerinin yukarıda tarif edilen yöntemlerden hesaplanan değerlerle orantılı olduğu da bulundu.

Bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu kristal yapı olarak tanımlanır. Atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir kafes yapısı oluşur. Bu yapı kristal kafesi olarak tanımlanır. Nokta kafeslerin tekrarlanabilir olması, onları tanımlayabilecek olan birim hücre olarak adlandırılan basit geometrilere sahip olmalarına imkân sağlar. Auguste Bravais'in ileriye sürdüğü bu modelin 'triklinik, monoklinik, ortorombik, rombohedral,

hegzagonal, kübik ve tetragonal' olmak üzere 7 tipi vardır. Tablo 5.2'den de görüleceği üzere ortorombik yapıdaki $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ tüm L geçişleri baz alındığında simetrik yapıda olup, trigonal prizmatik yapıdaki NdCl_3 bileşiği ise asimettiktir. Hegzagonal yapıdaki Nd_2O_3 ve $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ bileşiklerinin X-ışını emisyon çizgileri asimettik bir yapıya sahip olmaktadır.

+4 valans seviyesinde bulunan PrPO_4 , +3 seviyesinde bulunan PrF_3 ve $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ bileşiklerine göre daha simettiktir. Artan oksidasyon sayısı ile asimetri indeksi değerlerinde gözlenen azalma, çiftlenmemiş elektronların sayısı ile ilişkilendirilebilir. Atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, çizgiler de bir o kadar asimettiktir. Buna benzer bir sonuca K tabakası geçişleri için Tsutsumi vd. (1968) tarafından da varılmıştır. $2p_{3/2}$ veya $2p_{1/2}$ tabakasındaki boşluk ile geçiş metali atomlarının $3d$ tabakasındaki etkileşmelerin, $K\alpha$ çizgilerinde gözlenen asimettikliğin nedeni olarak ifade edilmiştir. Geçiş metalleri için buldukları bu sonucu doğrulamak adına da bir dizi teorik işlem yapılmıştır. Ancak asimettik şeklin oluşmasındaki tek neden bu olmadığından, teoriyi tam ve doğru bir şekilde geliştirmede başarısız olunmuştur. Asimettik yapının oluşmasında Parratt vd. (1936) iç seviyede meydana gelen gevşeme etkisini (relaxation effect) gösterirken, Doniach ve Sunjic vd. (1970) Fermi denizindeki elektronlarla $2p$ 'deki hollerin etkileşmelerini gösterilmiştir.

Yine Tablo 5.2'ten ortorombik yapıdaki $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ve $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ bileşiklerinin hegzagonal yapıdaki NdCl_3 ve Nd_2O_3 ile kıyaslandığında daha simettik olduğu söylenebilir. İncelenen tüm samaryum bileşikleri +3 oksidasyon seviyesinde olup, koordinasyon sayısı 9 kristal yapısı ortorombik olan SmF_3 'ün kübik Sm_2O_3 ve hegzagonal yapıda olan SmCl_3 bileşiğine göre simettik bir yapı göstermektedir. Yüksek koordinasyon sayısına sahip gadolinyum bileşiklerinin GdF_3 ve $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ X-ışını emisyon çizgileri asimettik bir yapıdadır.

Genel anlamda $3d$ elementlerinin K tabakası emisyon çizgileri asimettik bir yapıya sahip olduğunu bilinmektedir. Bu çalışmada da bu düşüncayı doğrular nitelikte lantanit grubu bileşiklerin L tabakası emisyon çizgilerinin asimettik bir yapıda olduğu görüldü. FWHM değerleri kıyaslandığında aralarında praseodim için 0,933 ile 1,344; neodimyum için 0,818 ile 1,041; samaryum 0,959 ile 1,249; gadolinyum için 0,661 ile 1,179; terbiyum için 0,779 ile 0,911 aralığında bir değişime rastlandı. Kristal yapısının kübik olduğu

bileşiklerde, L tabakası emisyon çizgileri simetrik bir yapıdadır. Bulunan sonuçlara dayanarak genel itibariyle $L\eta$ piklerinin Ll piklerinden daha asimetrik bir yapıda olduğu da söylenebilir. SmO_3 , TbO_2 , $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gibi monoklinik yapıda olan bileşikler için ise, açık bir biçimde simetriktir denilebilir.

L X-ışını yayımlama spektrumunda kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin moleküler yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bir atomun kimyasal bağa katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronlarının yoğunluğu önemli ölçüde değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu nedenle, kimyasal bileşiklerde, ilgilenilen atomun X-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim, kimyasal kayma olarak nitelendirilir. Kimyasal kayma, incelenen bileşiklerin bir serisi içinde elektron yoğunluğunun değişiminin incelenmesine imkân sağlar ve atomun belirli kimyasal durumları hakkında bilgi verir. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir.

6. SONUÇ ve ÖNERİ

Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik elektronları ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir. Özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarında çok hassastır. Aynı zamanda atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek, karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Rezolüsyonu iyi sayaçlar kullanılarak, bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları ve kimyasal kaymalarının tespitinin ardından, koordinasyon sayıları bulunabilir veya moleküler yapıları tahmin edilebilir. Bu çalışmada $L\eta$ ($2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$) emisyon çizgilerinin Ll emisyon çizgilerinde daha belirgin kimyasal etkiler gözlemlendi. Bunun nedeni Ll geçişinin doğrudan en dıştaki değerlik elektronlarını içermesi ve atomun kimyasal ortamından güçlü bir şekilde etkilenmesidir. Ayrıca, kristal alan teorisine göre, L ile M kabuğunun enerji seviyeleri birbirine çok yakındır, bu nedenle dış kabuk enerji seviyeleri ve bunların geçiş olasılıkları, metal atomu tarafından bağlanan ligandların sayısından güçlü bir şekilde etkilenir.

Sonuç olarak, lantanit grubu bileşiklerde iyi rezolüsyona sahip WDXRF spektrometresi kullanılarak alınan ölçümler sonucunda çeşitli değerlendirmelerde bulunuldu. L grubu geçişleri şiddeti daha az olan ve literatüre baktığımızda pek fazla çalışma yapılmayan Ll ve $L\eta$ geçişleri ayrıntılı olarak incelendi. İncelemelerimiz neticesinde, pik şekillerinde önemli değişimlere rastlandı. Bu değişimlere neyin veya nelerin neden olabileceği sorusuna cevap arandı. Farklı kompozisyonlarda birçok lantanit grubuna ait elementlerin oluşturdukları bileşikler incelendi. Sonuçlar kristal ve moleküler yapılarındaki değişimlere ve etkin yüke bağlı olarak yorumlandı. Ayrıca bu çalışma literatürde lantanit grubu bileşiklerden Gd, Nd, Pr, Sm ve Tb için Ll ve $L\eta$ tabakası geçişleri üzerinde kimyasal etkinin olup olmadığının belirlenmesi adına yapılmış ilk çalışmalardan biri oldu. Karakteristik L X-ışını spektrumlarından istifade edilerek, rölatif şiddet değerlerinde ve satalit çizgilerde de benzer bir etkinin olup olmadığını ortaya koyabilmek için çalışmaların devam ettirilmesi planlanmaktadır. Ayrıca farklı bir spektrometre (MicroXRF) ile benzer çalışmaların da yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aksoy, C. (2012) "Bazı elementler ve bileşiklerinin floresans parametreleri ve süperiletken ince filmlerinin yapısal analizi", Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon.
- Arndt, E., Brunner, G. and 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.
- Atkins, P. and Paula, J. (2006) Physical Chemistry, 8th Edition, **W.H. Freeman and Company**, New York, 243-245, 368-380, 634-635.
- Ballal, M. M. And Mande, C. (1977) "Chemical shifts of the copper and cobalt K absorption discontinuities in some ternary compound" **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 38, 1383.
- Barhate, A.V., Sapre, V.B., Mande, C. (1982) "Chemical shifts of the L_{III} absorption discontinuity of rhenium", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 43(8), 761.
- Baydaş, E., Ekinci, N., Büyükkasap, E. ve Şahin, Y. (1998) "Chemical effects on $L\alpha/L\beta$ X-ray intensity ratios of Ba, La and Ce", **Spectrochim Acta B**, 53, 151-154.
- Baydaş, E. And Öz, E. (2010) "Effects of chemical combination on X-ray $K\alpha$ and $K\beta_{1,3}$ emission of Co", **Physica Scripta**, 81 015302.
- Bergquist, A. (2012) Model of Chemical Bonding, **Licentiate Thesis**, Karistad university Studie, 2012:52
- Bertin, E. P. (1975) Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, **Plenum Press**, New York-London (2nd ed.).
- Bissinger, G. A., Shafroth, S. M., Bull. (1974) Am. **Phy. Rev. Lett.**, 27, 363.
- Budak, G., Karabulut, A. (2007) Foton ve Elektromanyetik Spektrumlar, Kuantum Fiziği I. **Nobel Yayınları**, 16-17.
- Brower, P. (2003) Theory of XRF-Getting Acquainted with the Principles, **Panalytical B.W.**, Netherlands.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartmann, E., Arndt, E. (1982) "Chemical sensitivity of the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratio for 3d elements", **J. Phys. B** 15, 4517-4522.
- Calzaferri, G. (1999) "Oxidation numbers", **Journal of Chemical Education**. Vol.76 No.3

- 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.
- Chemical Bonding and Molecular Structure <https://ncert.nic.in/textbook/pdf/kech104.pdf>
- Chetal, A.R., Mahto, P., Sarode, P.R. (1988) "Chemical-shift of the X-ray K -absorption edge of Co in some compounds, complexes and minerals", *Journal of Physics and Chemistry of*. 49(3), 279
- Deluigi, M. T., Riveros, J. A. (2006) "Chemical effects on the satellite lines of sulfur $K\beta$ emission spectra", *Chemical Physics*, 325, 472-476.
- Dhal, B.B., Padhi, H.C. (1994) "Relative K X-ray intensities in some selected elements between Mn and Sb following ionization by 59.54 keV γ -rays", *Phys. Rev.A*, 50, 1096-1100.
- Doğan, O., Ertuğrul, M., Şimşek, Ö., Turgut, Ü. (1997) "Relative L X-ray fluorescence cross-sections in heavy elements in the energy region of 16-122 keV", *Tr. J. of Physics* 23 (1999), 995 – 1004 (Tübitak).
- Ferreira, J.G. (1987) "X-ray spectroscopy in atomic and solid state physics" *Plenum Press*, New York, 423s.
- Fritsch, M., Kao, C-C., Hamalainen K., Gang O., Förster E., Deutsch, M. (1998) "Evolution of the Cu $K\alpha_{(3,4)}$ satellites from threshold to saturation", *Phys. Rev. A*, 57, 1686-1696.
- Giacovazzo, C., Monacco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M. (1992) *Fundamental of Crystallography*, Oxford, U.S.A
- Grush, M.M., Chen, J., Stemmler, T.L., George, S.J., Ralston, C.Y., Stibrany R.T., Gelasco A., Christou, G., Gorun, S.M., Penner-Hahn, J.E., Cramer S.P. (1996) "Manganese L -edge X-ray absorption spectroscopy of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum* and mixed valence manganese complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 65-69.
- Gray, H.B. and Benjamin, W.A. (1965) *Electrons and Chemical Bonding*, New York 36-78
- Guy Re'mond, Robert Myklebust, Michel Fialin, Clive Nockolds, Matthew Phillips, Claude Roques-Carnes, (2002) Decomposition of Wavelength Dispersive X-Ray Spectra, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107, 509–529.
- Gürol, A. and Karabulut, A. (2003) " L subshell fluorescence cross-sections and relative intensity ratios of some elements in the atomic range $72 \leq Z \leq 92$ ", *Spectrochim Acta B*, 58, 1473-1480.
- Harada, M., Sakurai, K. (2002) "Intensity ratios of $K\beta$ X-ray emissions from lanthanide compounds", *Instrumentation and Technique* 14A/2002.G280.

- Hayashi, H., Kanai, N., Kawamura, N., Matsuda, Y.H., Kunga, K., Nakatsuji, S., Yamashita, T., Ohara, S. (2013) "Chemical effects of high-resolution Yb $L\gamma_4$ emission spectra a possible probe for chemical analysis", *X-ray spectrometry*, 42(6), 450-455.
- Ishii, H., Matsuo, S., Karimov, P., Tanaka, K., Kawai, J. (2005) "Effective charge on silicon atom in the metal silicides Mg_2Si and $CaSi$ " *Phys. Rev. B*. 71, 205202.
- Joseph, D., Basu, S., Jha, S. N., Bhattacharyya, D. (2012) "Chemical shifts of KX-ray absorption edges on copper in different compounds by X-ray absorption spectroscopy (XAS) with Synchrotron radiation", *Nucl Instr Meth Phys*. 274,126.
- Kainth, H. S. and Singh, R. (2017) "Chemical shifts of L_3 X-ray absorption edges on lead and thallium compound by DEXAFS using synchrotron radiation source" *Nucl Instr Meth Phys B*.407, 197.
- Kainth, H.S., Singh, R., Singh, G., Mehta, D. (2018) "Chemical shift in $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_{3,4}$, $L\beta_{2,15}$, $L\gamma_1$ and $L\gamma_{2,3}$ emission lines of ^{47}Ag , ^{48}Cd and ^{50}Sn compounds", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B.414. 84-98.
- Kainth, H.S. Singh, and Tejbir. (2019) "Chemical effects in K emission spectra of ^{38}Sr compounds", *Radiation Physics and Chemistry*, 158. 209-217
- Kainth, H.S. (2019) "Structure of high resolution $L\alpha$ and $L\beta_1$ x-ray emission spectra of ^{38}Sr compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, 782. 404-412.
- Kaiser, B. and Wright A. (2008) Deraft Bruker XRF Spectroscopy User Guide: Spectral Interpretation and Sources of Interference.
- Karabıdak, S.M. (2010) "X ve gama ışını dedektörlerinde ölü zaman düzeltmesi için modeller", Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Kaur, K. And Mittal, R. (2014) "Measurement of shift in K X-ray peak energies of potassium and calcium in different compounds using EDXRF", *Eur. Phys. J-App. Rhys*. 68(3).
- Kawai, J., Ohta, M., Konishi, H. (2005) "Chemical effect in high resolution nickel $K\alpha$ X-ray fluorescence spectra", *Analytical Science*, 21, 865-868.
- Kawatsura, K., Takahiro, K., Takeshima, N., Morikawa, T., Ozaki, K., Muramatsu, Y., Perera, R.C.C. (2001) "Excitation-energy dependence of $L_{2,3}$ X-ray spectra of Cu metal and its oxides", *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (2008) 1337–1339.
- Kaya, S. (2007) "Bazı saf metaller için $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı ve floresans tesir kesitlerinin tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Kittel, C. (1996) Katıhal Fizikine Giriş, Karaoğlu, *Bilgi Tek Yayıncılık*, İstanbul, 41-60.

- Kondawar, V. K. and Mande, C. (1976) "Chemical shifts of the K absorption discontinuity of cobalt in some binary and ternary intermetallic systems", *Journal of Physics*. C 9(7), 1351.
- Koteswararao, V., Seetharamireddy, B., Narayana K.R., Abdul Satter, S., Murti, M.V.R., Rao, A.D.P. (2020), "Low energy $K\beta$ X-ray satellites of four intermediate Z atoms", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B.479, 194-199.
- Koteswararao, V., Seetharamireddy, B., Narayana K.R., Abdul Satter, S., Murti, M.V.R., Rao, A.D.P. (2020), " $K\alpha$ X-ray satellite spectra of Ge, As, Se and Br by photoionization", *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B.499, 107-117.
- Köksal, O.K. (2013) "Titanyum ve bileşiklerinin X-ışını floresans parametreleri üzerine kimyasal etkisi", Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Kucas, S., Kyniene A., Karazija R., Finkelstein, L.D., Kurmaev E.Z. (2005) "Excitation energy dependence of 3d-metal $L_{2,3}$ X-ray emission spectra of $M[N(CN)_2]_2$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) near 2p threshold", *J. of Phys: Condensed Matter*, 17, 7307-7318.
- Küçük, İ. (2017-2018) X-Işını Floresans Spektroskopisi Deney Föyü, *Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği*, Bursa.
- Leonhardt, G., Meisel, A. (1970) "Determination of effective atomic charges from the chemical shifts of X-ray emission lines", *J. Chem. Phys.* 52,6189.
- Lihara, J., Izawa, C., Omori, T., Yoshihara K. (1990) Nucl. Instrum. *Methods Phys. Res. Sect. A*, 299, 394.
- Liao, Y. "Practical electron microscopy and database", www.globalsino.com, Son erişim tarihi: 23.12.2021.
- Mande, C. And Apte, M.Y. (1981) *Bull, Mater. Sci.* 3. 193.
- Murty, V.R., Parthasaradh, K., Murti, M.V. (1998) "K X-ray satellite spectrum of Ca excited by photons", *X-Ray Spectrom*, 27(1). 23-25.
- Öz, E., Baydaş, E., Şahin, Y. (2009) "Chemical shifts of $K\alpha$ and $K\beta_{1,3}$ X-ray emission spectro for oxygen compounds of Ti, Cr, Fe, Co, Cu with WDXRF", *J. Radional. Nucl. Chem.* 279(2). 529-537.
- Pandey, S.K., Chetal, A.R. and Sarade, P.R. (1990) "Chemical-shift of the X-ray K-absorption edge of Cu in some of its compounds, complexes and superconductions", *Journal of Physical Society of Japan*. 59. 1848.
- Perino, E., Deluigi, M.T., Olsina, R., Riveros, J.A. (2002) "Determination of oxidation states of aluminum, silicon and sülfür". *X-Ray Spectrom*, 31, 115-119.

- Porikli, S. (2009) "Dış manyetik alanda 3d ve 4d grubu geçiş elementlerinin K tabakası X-ışını şiddet oranı ve emisyon çizgileri üzerine kimyasal etkilerin araştırılması", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Porikli, S. (2012) "Chemical shift and intensity ratio values of Dyspersium, Holmium and Erbium L X-ray emission lines", *Rad. Phys. Chem.* 81(2), 113-117
- Porikli, S. (2018) "Determination of the chemical effect in the Lanthanide group of elements using wave dispersive X-ray spectrometry", *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 1(2), (2018), 1-11.
- Sarode, P.R., Ramasesha, S., Madhusudan, W.H. and Rao, C.N.R. (1979) *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 12-2439.
- Sugiura, C., Yorikawa, H., Muramatsu, S. (1996) *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65, p. 294.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2016) Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition, *Cengage Learning*, Boston, USA. 274-301.
- Söğüt, Ö. (2004) "Variation of enhancement effect of Coster-Kronig transition of L_3 X-rays of Ba, La and Ce compounds", *J. Quant. Spec. Rad. Transf.*, 97. 388-394.
- Ramakrishna, Y., Rao, K. R., Raju, G. J. N., Rao, K. B., Rao, V. S., Venkateswarlu P., Reddy, S.B. (2001) "L X-ray energy shifts and intensity ratios in tantalum with C and N ions-multiple vacancies in M, N and O shells", *Indian Academy of Sciences*, 59 (4), 685-691.
- Rao, K.R., Krishna, Y.R., Venkateswarlu, P., Rao, K.B., Rao, V.S., Raju, G.J.N., Reddy, S.B. (2001) "Measurement of K X-ray intensity ratios in Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn employing carbon and nitrogen projectiles, VTT method", *Eur. Phys. J. D* 15, 283-286.
- Taşpolat, A. (2015) "Lantanit grubu bileşiklerde kimyasal etkinin dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi kullanılarak incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan.
- Tunay, P. (2004) "Ba, La ve Ce bileşiklerinde Coster-Kronig şiddetlendirme faktörlerinde kimyasal etkilerin ölçülmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.