

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

TİTANYUM VE BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİSİ

Oğuz Kağan KÖKSAL

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (FİZİK)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.12.2012
Tezin Savunma Tarih : 10.01.2013

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Oğuz Kağan KÖKSAL Tarafından Hazırlanan

TİTANYUM VE BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİSİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 25/12/2012 ve 1487 sayılı kararıyla
oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda

YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyeleri

Başkan	: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN	
Üye	: Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR	

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu akademik çalışmanın ortaya çıkmasında değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na, Numunelerin hazırlanmasında emeği olan Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR ve grup çalışanlarına, Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Erhan CENGİZ'e ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Muhammet DOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan başta annem ve babam olmak üzere aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Oğuz Kağan KÖKSAL
Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum " Titanyum ve bileşiklerinin X-ışını floresans parametreleri üzerine kimyasal etkisi" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'ın sorumluluğunda tamamladığımı verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 10/01/2013

Oğuz Kağan KÖKSAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. X Işınlının Oluşumu ve Üretilmesi	5
1.2.1. Sürekli X Işınları	6
1.2.2. Karakteristik X Işınları	8
1.3. X Işınlının Madde ile Etkileşmesi	11
1.3.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	12
1.3.1.1. Fotoelektrik Olay	12
1.3.1.2. Çift Oluşumu	14
1.3.2. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kısılları	15
1.3.2.1. Soğurma Kısılları	15
1.3.2.2. Lineer Soğurma Katsayısı	17
1.3.2.3. Kütle Soğurma Katsayısı	18
1.4. X Işını Floresans Terimleri	19
1.4.1. Floresans Verim	19
1.4.2. Tesir Kesiti	19
1.5. ⁵⁵ Fe Radyoizotop Kaynağı	20
1.6. K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı	21
1.7. K Kabuğu X-Işını Şiddet Oranı Teorik Hesabı	22
1.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri	22

1.8.1.	Titanyum(Ti)	24
1.9.	Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler.....	25
1.9.1.	Bağ Karakteristikleri.....	25
1.9.1.1.	Bağ Enerjileri	25
1.9.1.2.	Bağ Uzunlukları	26
1.9.1.3.	Bağ Açıları	26
1.9.2.	Kimyasal Bağ Çeşitleri	26
1.9.2.1.	İyonik Bağ.....	27
1.9.2.2.	Kovalent Bağ.....	27
1.9.2.3.	Metalik Bağ.....	27
1.9.3.	Elektronegatiflik	28
1.9.4.	Elektron İlgisi	28
1.9.5.	İyonlaşma Enerjisi	28
1.9.6.	Oksidasyon Sayısı	29
1.10.	Karakteristik X Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki.....	29
1.11.	Kimyasal Durumun Analizinde Kimyasal Etkilerin Kullanılması.....	30
1.12.	Fajans Kuralları	30
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	31
2.1.	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF).....	31
2.1.1.	Ultra-LEGe Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi	33
2.1.2.	Sayma Sistemi	37
2.1.2.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı.....	37
2.1.2.2.	Ön Yükseltici	37
2.1.2.3.	Yükseltici	38
2.1.2.4.	Analog Dijital Dönüştürücü	38
2.1.2.5.	Çok Kanallı Analizör	38
2.2.	Detektör Verimi.....	39
2.2.1.	Dedektör Verimliliğin Ölçülmesi.....	39
2.3.	Numunelerin Hazırlanması	41
2.4.	Numunelerin Uyarılması ve Sayılması.....	43
2.5.	K Kabuğu X Işını Üretim Tesir Kesitinin Deneysel Hesabı.....	44
2.5.1.	Soğurma Düzeltme Faktörünün Hesabı.....	44

2.6.	K Kabuğu Floresans Verimi Deneysel Hesabı.....	45
2.7.	K X Işını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı	45
2.8.	K_{β} Enerji Kaymaları Deneysel Hesabı	46
3.	BULGULAR.....	47
3.1.	Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X Işınları ve Spektrumları.....	47
3.2.	Ultra LGe Dedektörünün ^{55}Fe Radyoizotop Halka Kaynak İçin Verim Eğrisinin Tayini	50
3.3.	Soğurma Katsayıları	51
3.4.	Tesir Kesiti ile İlgili Bulgular	54
3.5.	Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular	55
3.6.	Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular	56
3.7.	K_{β} Enerji Kaymaları ile İlgili Bulgular.....	58
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
5.	ÖNERİLER.....	63
6.	KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

TİTANYUM ve BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİSİ

Oğuz Kağan KÖKSAL

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

2013, 68 Sayfa

Bu çalışmada Ti ve bileşiklerindeki elementlerinin K tabakası floresans tesir kesiti ve floresans verimi, K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı, K_{β} enerji kaymaları ED-XRF tekniği kullanılarak araştırıldı.

Numuneler ^{55}Fe radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 5,95 keV enerjili ışınlar ile uyarıldı ve numunelerden yayımlanan karakteristik K X-ışınları, rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayıldı.

Bu çalışmada K kabuğu X-ışını flüoresans parametreleri ölçüldü. Elde edilen değerler diğer araştırmacıların teorik ve deneysel değerleri ile karşılaştırıldı. Deneysel sonuçlar kimyasal etkiyle açıklanmaya çalışıldı. Safların ile bileşiklerin şiddet oranlarındaki değişimin kimyasal etkiden kaynaklandığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Etki , Floresans Tesir Kesiti, Floresans Verim, K X-Işını Şiddet Oranı

Master Thesis

SUMMARY

CHEMICAL EFFECT ON THE X-RAY FLUORESCENCE PARAMETERS OF
TITANIUM AND ITS COMPOUNDS

Oğuz Kağan KÖKSAL

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Doc. Dr. Gökhan APAYDIN
2013, 68 Pages

In this study, a layer of K fluorescence cross section and fluorescence yield, K_{β}/K_{α} X ray intensity ratio K_{β} energy shifts were investigated using ED-XRF technique.

The samples were excited by 5.95 keV γ -rays emitted from ^{55}Fe annular radioisotope source and K X-rays emitted from samples were counted by means of Ultra-LEGe detector which has the resolution 150 eV at 5.9 keV.

In this study, K X-ray fluorescence parameters are measured. The obtained values have been compared with theoretical and experimental values of the other researcher. The experimental results are made an effort to explain using chemical effect. Changing intensity ratios of pure and compounds have been observed from affected chemical shift.

Key Words: Chemical effect , Fluorescence Cross-section, Fluorescence Yield, K X-ray Intensity Ratio

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Spektroskopi Süreci (Svanberg,2004).....	1
Şekil 2. Elektromanyetik Spektrum (URL-1,2012).....	2
Şekil 3. X- ışınlarının oluşumu (Aygün ve Zengin, 1998).....	7
Şekil 4. Sürekli X- ışınları (Gündüz, 1995)	8
Şekil 5. Karakteristik X Işınları Oluşumu (Aksoy,2012).....	9
Şekil 6. Kabuklar arası X-ışınları geçişlerinin şematik gösterimi (Aksoy,2012).....	9
Şekil 7. Fotonların şiddetindeki değişimin soğurucu madde kalınlığına bağlı olarak şematik gösterimi (Aksoy,2012).....	12
Şekil 8. X-ışını floresans ışınımı ve Auger elektronu (Aksoy,2012).	13
Şekil 9. Çift oluşumu olayının şematik gösterilmesi (Aksoy,2012).....	15
Şekil 10. Ti Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları (URL-2,2012). 16	
Şekil 11. Fe-55 radyoizotopunun bozunma şeması.....	21
Şekil 12. ED-XRF sisteminin bölümleri.....	32
Şekil 13. Ge yarıiletken diyotunun basit görünümü ve diğer kısımları (Cengiz, 2011) ...	36
Şekil 14. TiOPc ‘nin elde ediliş reaksiyonu.....	42
Şekil 15. Ti Foil ve Ti Toz elementlerinin K X ışını spektrumları	47
Şekil 16. İlgili numunelerin K X Işını spektrumları.....	48
Şekil 17. TiOPc kompleks bileşiğinin K X ışını spektrumu	49
Şekil 18. Verim Eğrisi	51
Şekil 19. Şiddet oranları.....	57

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri....	10
Tablo 2. Titanyum elementinin başlıca özellikleri.....	25
Tablo 3. K tabakasının Floresans Verimlerinin Ölçülmesi İçin Kullanılan Numuneler ve Özellikleri.....	43
Tablo 4. Ti elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	52
Tablo 5. Ti elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	53
Tablo 6. Ti elementi ve bileşiklerinin K X Işını floresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	54
Tablo 7. K X ışını floresans verim deneysel hesabının teorik değerlerle karşılaştırılması	55
Tablo 8. K X Işını şiddet oranı deneysel hesabı	56
Tablo 9. Enerji Kaymaları	58
Tablo 10. Deneysel hata kaynağı	62

SEMBOLLER DİZİNİ

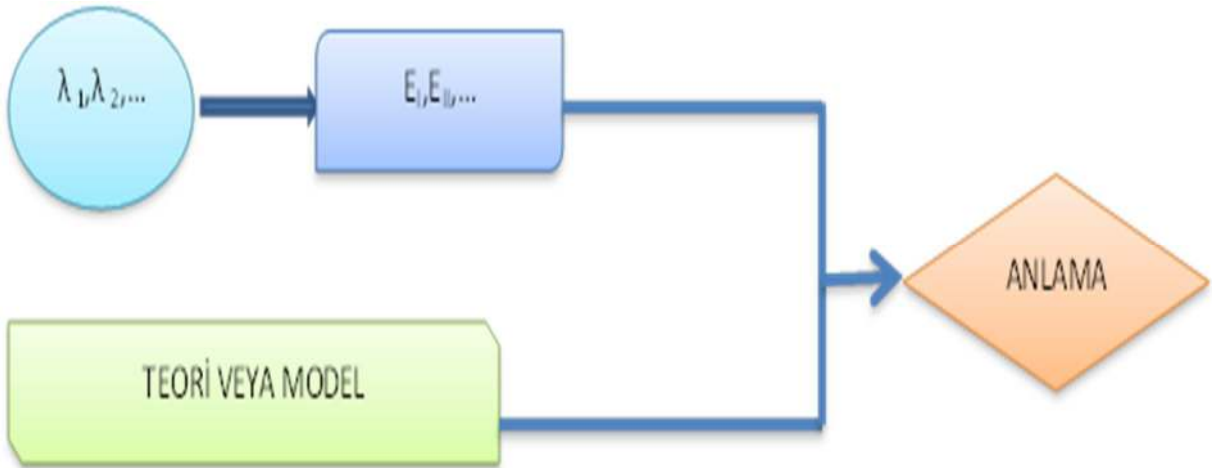
E	: Gelen fotonun enerjisi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_e	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
I	: Geçen ışının şiddeti
I_0	: Gelen ışının şiddeti
I_{Ki}/I_{Kj}	: K X-ışını şiddet oranları ($i=\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta$)
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
R	: Dedektör rezölasyonu
r_e	: Klasik elektron çapı
t	: Maddenin kalınlığı
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
μ	: Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	: Toplam soğurma katsayısı
ϕ/ρ	: Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
κ/ρ	: Çift oluşum kütle soğurma katsayı
σ_K	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
$\sigma_K(E)$	: Toplam K kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
σ_c^Z	: Z atom numaralı element için tesir kesiti
σ/ρ	: Saçılma kütle soğurma katsayısı
ω_i	: L alt kabuğu flüoresans verimi
ω_K	: K tabakasına ait flüoresans verim
ϖ_x	: Ortalama flüoresans verim
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
$\epsilon(E)$	: E enerjili bir foton için dedektör verimi

Ω	: Katı açısı
$\beta(E)$	: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı

1. GENEL BİLGİLER

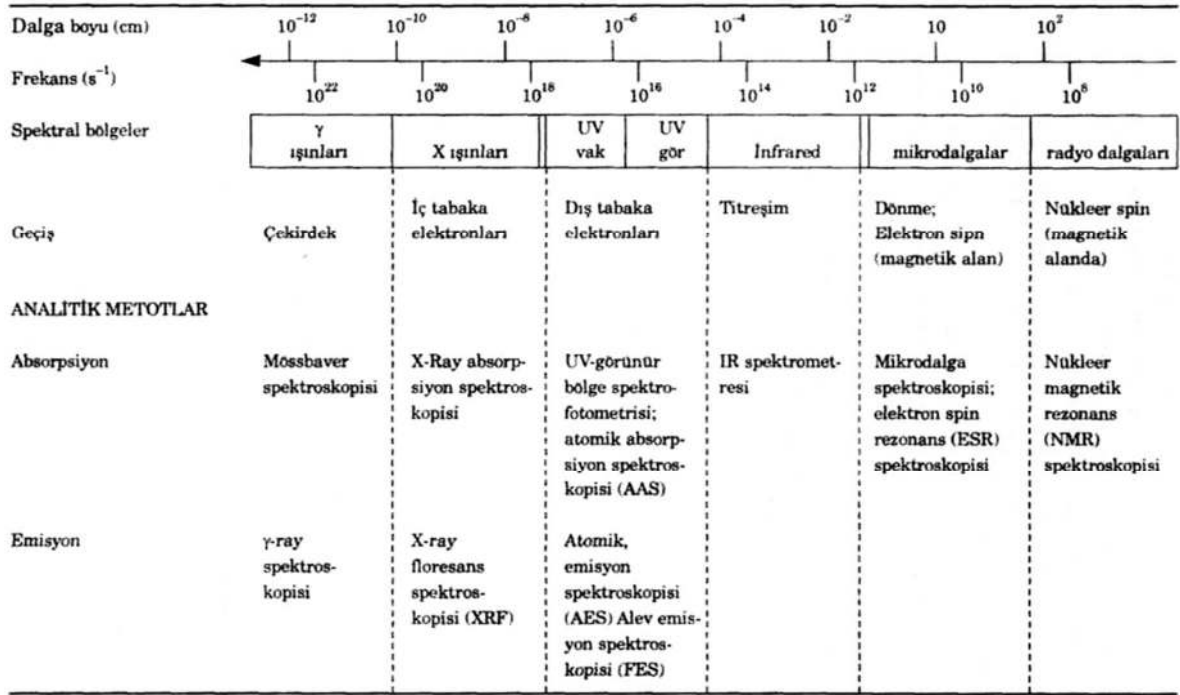
1.1. Giriş

Spektroskopi ile bazı fiziksel sistemlerin enerji-seviye yapısının deneysel grafiği ifade edilmek istenir. Bu amaçla farklı enerji seviyeleri arasındaki uyarılmış veya kendiliğinden olan geçiş süreçleri çalışılır ve böylelikle spektroskopi normal bir şekilde elektromanyetik ışımının çeşitli tiplerinin veya parçacık yayılımının analizini tasarlar. Genellikle belirli birincil nicelikler (dalga boyları, şiddetleri v.b.) spektroskopi araştırmalarında ölçülür. Bu nicelikler daha fazla temel nicelikleri değerlendirmek için kullanılır. Bu süreç şematik olarak Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Spektroskopi Süreci (Svanberg,2004)

Spektroskopi metodunun seçimi temel olarak çalışılacak olan olgunun enerji aralığı tarafından belirlenir. Elektromanyetik spektrum ve enerji aralıklarına göre seçilen çeşitli spektroskopi teknikleri Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Elektromanyetik Spektrum (URL-1,2012)

Dış kabuklar arasındaki geçişler için enerjiler eV (Görünür veya yakın UV ve IR Bölgeleri) mertebesinde olurken iç kabuk elektronları arasındaki geçişler normalde keV (X Işınları) mertebesinde gerçekleşir.

İç kabuk elektronları dış kabuk elektronlarına nazaran daha kuvvetli olarak bağlıdır ve etkileşim enerjileri diğerine kıyasla yüksek olur. İç kabuk elektronlarını çalışmak için soğurulan veya yayımlanan X ışını radyasyonu temelli X-ışını spektroskopisi ve yayımlanan fotoelektronlarındaki enerji ölçümleriyle alakalı olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) veya kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olmak üzere iki çeşit yöntem vardır (Svanberg, 2004).

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi, atomların ve moleküllerin yapılarını belirlemede kullanılan en etkili spektroskopi yöntemlerinden bir tanesidir. Bu yöntem hızlı,

çok elementli ve yıkıcı olmayan analizler için güçlü bir araçtır. Ayrıca, çok küçük miktarlarda bile olsa bir sıvıda ya da katıda yüksek dedeksiyon duyarlılığı ile elementlerin eş zamanlı dedekte edilmesini mümkün kılar. X-ışını floresans spektroskopisinin temel prensibi, atomun iç kabuğundan bir elektron sökülmesi ve daha üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurarak arkasında bir boşluk bırakması gerçeğine dayanır (Verma, 2007).

Yeteri kadar enerjik fotonlar, elektronlar veya yüklü parçacıklar bir atomun üzerine düşürüldüğü zaman atomun iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda bazı kabuklarda boşluklar meydana gelir ve atomda elektronlar yeniden düzenlenir. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur (K-L_{II}, K-L_{III}, K-M_{III} vb.). Bu işlem sonucu, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır ve bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak adlandırılır (Cengiz, 2011).

Karakteristik X-ışınlarının her elementte farklı özellik göstermesi sebebiyle atomik parametre ölçümlerinde farklılıklar arz edecektir. Elementlere ait atomik parametrelerin özellikle tesir kesiti parametresinin ($\sigma_{K,L}$) doğru olarak tespit edilmesi, başta atom ve molekül fiziği, sağlık fiziği ve XRF yöntemi kullanılarak örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oldukça önemlidir. Ayrıca, elementlerin K, L ve M kabuklarına ait floresans tesir kesitleri ve floresans verim değerlerinin bilinmesi; bilimsel araştırmalarda özellikle nükleer santrallerde ve diğer nükleer tesislerde radyasyondan korunma, radyoaktif maddelerin muhafazası, uzay çalışmalarında, hatta cep telefonlarının kullanımı ve üretilmesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte medikal uygulamalarda, tıpta biyolojik doku analizinde, radyasyon terapisinde doktor ve hasta sağlığı için, plastik materyallerde, polimerlerde, mineral içeren ve içermeyen bileşiklerin incelenmesinde, içeriği bilinmeyen maddelerin konsantrasyon analizi ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde, atom ve moleküllerde elektron yoğunluğu ve kütle yoğunluğu, kütle soğurma katsayısı azalması gibi sabitlerin elde edilmesinde ve buna benzer bir çok alanda geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Apaydın, 2006).

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri, floresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri üzerine kimyasal etki yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için genellikle

çalışmalar 3d elementlerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine yapılmıştır. Cr, Mn, Fe ve Cu bileşiklerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve bu etkinin 3d valans yükünün değişmesi ile 3p elektronlarının perdelemesinin değişimden kaynaklanabileceği söylenmiştir (Brunner vd., 1982). Mn ve Cr bileşiklerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etki hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda genellikle tetrahedral simetriye sahip bileşiklerin K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerin değerlerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir (Mukoyama, 1986). Krom, mangan ve bakırın tetrahedral ve oktahedral simetriye sahip bileşikleri için K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine koordinasyon sayısındaki değişimin etkileri incelenmiş ve genellikle tetrahedral simetriye sahip bileşiklerin K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerin değerlerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir (Küçükönder vd., 1993). Bazı vanadyum bileşiklerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranları bir X-ışını Si(Li) spektrometresi kullanılarak belirlendi. Sonuçlar gösterdi ki genellikle güçlü kovalent bileşikler daha büyük şiddet oranı değerlerine sahiptirler (Chang vd., 1994). Bazı 3d elementleri ve onların bileşikleri için K_{β}/K_{α} şiddet oranları yüksek çözünürlüklü bir Si(Li) dedektör ile bir X-ışını tüpü kullanılarak hesaplanmıştır. K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin genellikle oksidasyon sayısının artması ile arttığı görülmüştür (Rebohle vd., 1996). Krom, mangan ve kobalt bileşikleri için K_{β}/K_{α} şiddet oranları ölçüldü. Elde edilen değerler teorik olarak hesaplanan multiconfiguration Dirac-Fock (MCDF) tahminleri ile karşılaştırıldı ve K_{β}/K_{α} şiddet oranlarındaki değişimin 3d elektron popülasyonundan kaynaklandığı sonucuna varıldı (Raj vd., 2000). Vanadyum ve krom bileşiklerinin K_{β}/K_{α} şiddet oranları discrete-variational X_{α} (DV- X_{α}) moleküler orbital metodu ile hesaplandı. Sonuçlar incelendiği zaman şiddet oranı değerlerinin güçlü bir şekilde 3d elektronlarının etkin sayısı ile ilişkili olduğu görüldü. Ayrıca T_d simetrlili bileşiklerin şiddet oranı değerlerinin, genellikle O_h simetrlili bileşiklerin şiddet oranı değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir (Mukoyama vd., 2000). Atom numarası $22 \leq Z \leq 30$ arasında olan elementlere ait bileşiklerin K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etki bir Si(Li) dedektör ile ^{241}Am radyoaktif kaynağı yardımıyla çalışıldı. Elde edilen sonuçlardan tetrahedral simetriye sahip olan bileşiklerin K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin genellikle oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerden daha büyük olduğu görülmüştür (Sögüt vd., 2002). Ti, V ve Cr elementinin halojenlerle yaptığı bileşikler için K_{β}/K_{α} şiddet oranları 5,5 keV-12,1 keV enerjileri arasındaki on farklı enerji için hesaplandı. Uyarılma

enerjisi arttıkça ölçülen değerlerin Ti ve V bileşikleri için teorik olarak ölçülen sonuçlara daha çok yaklaştığı belirlenirken Cr bileşiklerinde benzer bir durumla karşılaşmamaktadır. Aynı araştırmacının 2003 yılında yaptığı Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu moleküllerinin X-ışını üretim tesir kesitlerinin ölçümü çalışmasında bir önceki çalışmayla uyumlu sonuçlar bulunduğu görülmüştür (Söğüt vd., 2003). Ayrıca ligand ve merkez atom arasındaki etkileşim, elektronegativite değerinin değişmesi ile değiştiği için bu değişikliğin K_β ve K_α geçişlerinin ihtimaliyetini dolayısı ile K_β/K_α şiddet oranı etkilediği görülmüştür (Baydas vd., 2003). Gümüş iyonu içeren bileşiklerin K_β/K_α şiddet oranı değerleri bir Si(Li) dedektör ile bir ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar Ag^+ katyonu ve koordinasyon anyonları arasındaki yük transferi olayı ile açıklandı (Kulshreshtha vd., 2005). Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce elementleri ve bu elementlere ait bileşiklerin K_β/K_α şiddet oranları ile Fe, Cu elementleri ve bu elementlere ait bileşiklerin toplam kütle soğurma katsayıları üzerine kimyasal etki araştırıldı. Kalsiyum ve potasyum bileşiklerinin K_β/K_α şiddet oranları üzerine kimyasal etki bir Si(Li) dedektör ile bir ^{55}Fe kaynağı yardımıyla çalışıldı. Elde edilen sonuçlar K ve Ca teorik olarak hesaplanan sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve K_β/K_α şiddet oranları üzerine kimyasal etkisi gözlemlendi (Tirasoglu ve Tekbıyık, 2005). Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerinin K enerji kaymaları ve K_β/K_α şiddet oranları üzerine kimyasal etkisi araştırıldı. Bu etkinin ligand ile merkez atomu arasındaki yük transferinden kaynaklandığı sonucuna varıldı (Apaydın vd. 2008). (Porikli vd., 2011) 4d geçiş metallerinin K şiddet oranları üzerine kimyasal etkisini araştırmışlardır. K_β/K_α şiddet oranı değerlerinin oksidasyon sayısına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Araştırma grubumuz tarafından bu alanda farklı numune, kaynak ve dedektör tipi kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Çevik vd., 2005, Cengiz vd., 2007, Aylıkçı vd., 2007, Apaydın vd., 2008).

1.2. X Işınlarnın Oluşumu ve Üretilmesi

Bir numune keV veya daha fazla enerjili elektronlar tarafından bombardıman edildiği zaman X-ışınları yayımlanır. Yayımlanan ışın sürekli (Bremsstrahlung) ve karakteristik kısımlardan oluşur (Svanberg, 2004).

X-ışınları, doğal ve yapay X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir; Doğal X-ışınlarında atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalaması, α bozunumu, iç dönüşüm ve β bozunumu olaylarıyla meydana gelir. Elektron yakalamada; elektron yörüngede dolanırken, eğer çekirdeğe çok yaklaşırsa Coulomb yasası gereği çekirdek tarafından yakalanabilir. Bu olay genelde atom numarası yüksek olan atomların K kabuğundaki elektronların yakalanması şeklindedir. Bu olay sonrası, atom numarası ($Z-1$) olan yeni elemente dönüşürken, atom ağırlığında bir değişiklik olmaz (Saydam, 2009).

β bozunması olayında, çekirdek tarafından yayımlanan β radyasyonu, atom yörüngelerinden bir elektrona çarpar ve yerinden sökerek dışarı fırlatır. Bu olay sonrası X ışını oluşur. Bu durumda Z elementi ($Z+1$) elementine dönüşürken, atom ağırlığı değişmez.

İç dönüşümde ise, karasız haldeki çekirdek, enerjisini, doğrudan yörüngede dolanan elektrona verip onun atomdan ayrılmasına sebep olur. Böylelikle X-ışınları yayımlanır. Bu olayda, atom numarası (Z) ve atom numarası (A) değişmemektedir (Şahin, 1994).

Yapay X-ışınlarında maddenin; elektron, proton parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir (Eisberg, 1961).

X-ışınları elde edilen düzeneklere X-ışınları tüpü denir. Eğer madde fotonlarla etkileşiyor ise karakteristik X-ışınları, yüklü parçacıklar ile etkileşiyor ise hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir (Tertian ve Claisse, 1982).

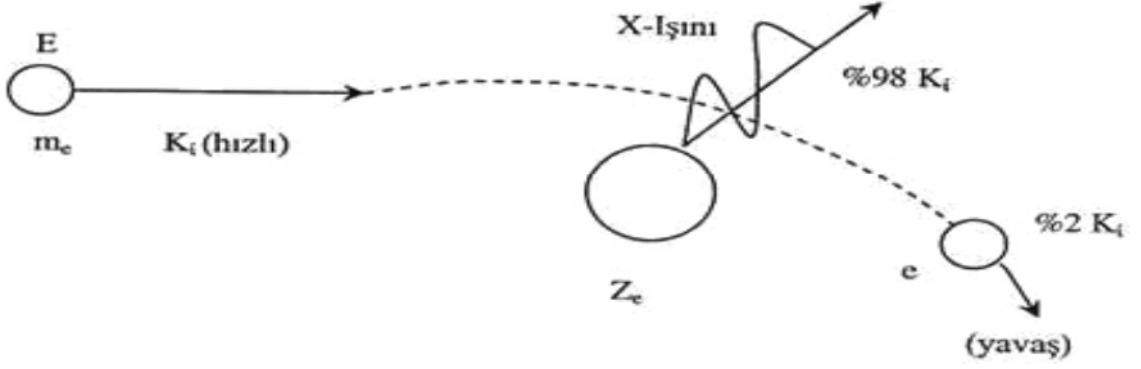
1.2.1. Sürekli X Işınları

Bremsstrahlung, yavaşlama altındaki ve hareket yönü değişen yüklü elektronlar tarafından numunenin atomlarıyla etkileştiği zaman üretilir (Svanberg, 2004).

Bu ışınlara sürekli denmesinin nedeni ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen hemen sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır (Tuzluca, 2007).

Sürekli X-ışınlarının enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1998).

X ışınlarının oluşumu Şekil 3’de gösterilmiştir.

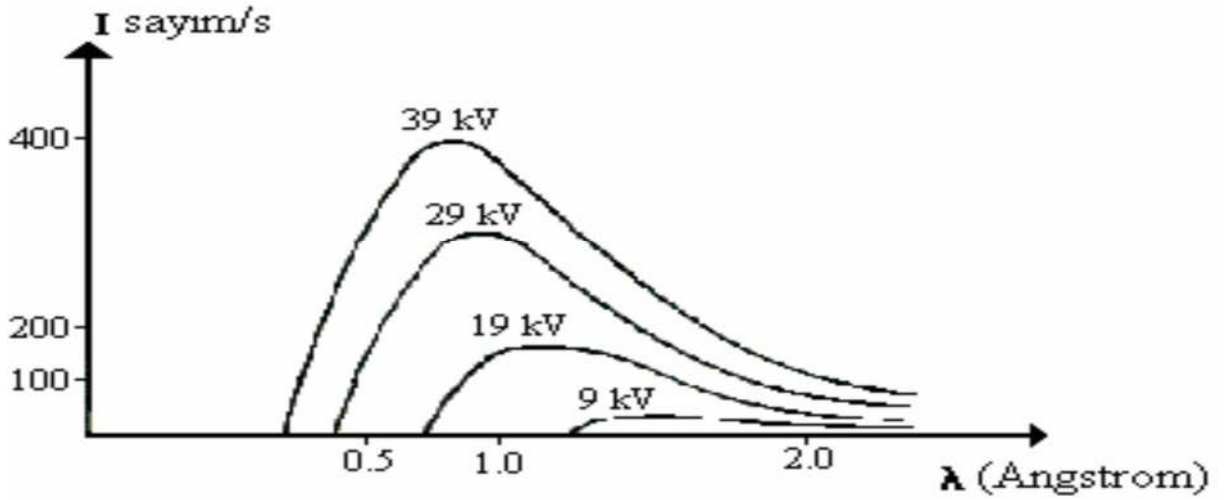


Şekil 3. X- ışınlarının oluşumu (Aygün ve Zengin, 1998)

Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X- ışınlarına beyaz X- ışınları denilir. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir.

- ✚ Kısa dalga boyu limiti $\lambda_{\min}$ altında dalga boyu gözlenemez,
- ✚ Maksimum şiddetin dalga boyu $\lambda_{\max}$ yaklaşık olarak $\lambda_{\min} / 2$ ’dir.
- ✚ Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır (Aygün ve Zengin, 1998).

Sürekli X ışınları Şekil 4’de gösterilmiştir.



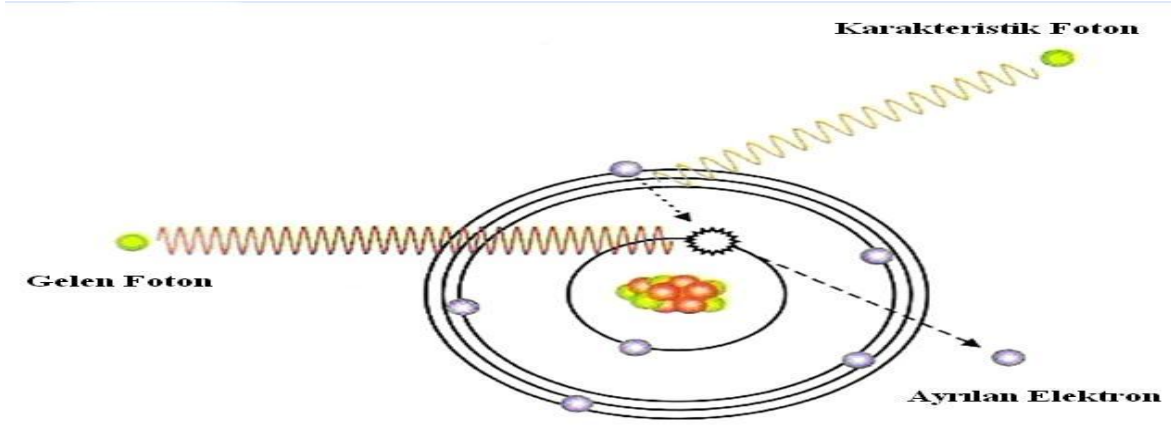
Şekil 4. Sürekli X- ışınları (Gündüz, 1995)

1.2.2. Karakteristik X Işınları

Klasik atom modeli; orbitallerde veya kabuklarda gruplanmış elektronlarla, pozitif yüklü protonlar ve yüksüz nötronlardan oluşmaktadır. En içteki kabuk K kabuğu olarak adlandırılır ve dışarı doğru gidildikçe sırasıyla L kabuğu, M kabuğu ve benzeri olarak adlandırılır. L kabuğunun L_I , L_{II} ve L_{III} olmak üzere 3 alt kabuğu vardır. M kabuğunun M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} ve M_V olarak 5 alt kabuğu vardır. K kabuğu en fazla 2, L kabuğu 8 ve M kabuğu 18 elektron içerir. Bir elektronun enerjisi bulunduğu kabuğa ve ait olduğu elemente bağlıdır. Bir atom yeteri kadar enerjiye sahip elektronlar ve X-ışını fotonlarıyla etkileştiği zaman atomdan bir elektron koparılabilir. Bir kabuk içerisinde örneğin K kabuğunda, bir boşluk meydana getirilerek, atom daha yüksek enerjili kararsız bir duruma getirilir. Atom orijinal konfigürasyonlu eski haline geri dönmeyi ister ve bunu K kabuğundaki bir boşluğun L kabuğundaki elektronlarla doldurulduğu gibi, daha dışarıdaki kabuklardan bir elektron geçişiyle de yapılabilir. L kabuğundaki bir elektron K kabuğuna geçtiği zaman enerji fazlalığı X-ışınları olarak yayımlanır. Yayımlanan X-ışınlarının enerjisi, boşluğun bulunduğu kabuğun enerjisi ile boşluğu dolduran elektronun bulunduğu kabuğun enerji farkına bağlıdır. Her bir atom kendine özgü bir enerji seviyesine sahiptir. Bu nedenle yayımlanan radyasyon atom için ayırt edici bir özelliktir. Bir atom, bir enerjiden (veya çizgiden) daha çok enerji yayımlar, çünkü farklı boşluklar oluşturulabilir ve bu boşluklar

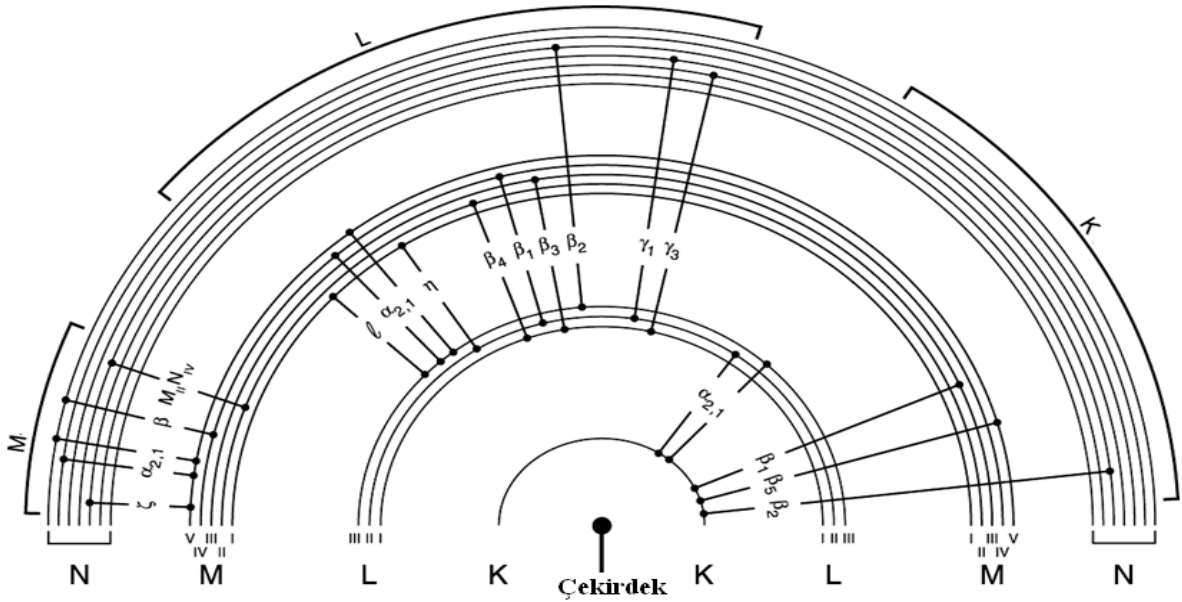
farklı kabuklarda bulunan elektronlarla doldurulabilir. Yayımlanan çizgilerin toplamı element için karakteristiktir ve aşağı yukarı elementin parmak izidir (Brouwer, 2003).

Karakteristik X-ışınlarının oluşumu Şekil 5’de gösterilmektedir.



Şekil 5. Karakteristik X Işınları Oluşumu (Aksoy,2012)

Atomlarda kabuklar arası X-ışınları geçişlerinin şematik gösterimi Şekil 6’da gösterilmiştir.



Şekil 6. Kabuklar arası X-ışınları geçişlerinin şematik gösterimi (Aksoy,2012)

X-Işını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri aşağıdaki Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	$L_{\beta 17}$	L _{II} -M _{III}
$K_{\alpha 2}$	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
$K_{\beta 2}'$	K-N _{III}	$L_{\gamma 3}$	L _I -N _{III}
$K_{\beta 2}''$	K-N _{II}	$L_{\gamma 4}$	L _I -O _{III}
$K_{\beta 3}$	K-M _{II}	$L_{\gamma 4}'$	L _I -O _{II}
$K_{\beta 4}'$	K-N _V	$L_{\gamma 5}$	L _{II} -N _I
$K_{\beta 4}''$	K-N _{IV}	$L_{\gamma 6}$	L _{II} -O _{IV}
$K_{\beta 5}'$	K-M _V	$L_{\gamma 8}$	L _{II} -O _I
$K_{\beta 5}''$	K-M _{IV}	$L_{\gamma 8}'$	L _{II} -O ₆
$K_{\beta 5}'''$	K-N _{III}	$L_{\gamma 13}$	L _I -P _{II}
L_1	L _{III} -M _I	$L_{\gamma 13}'$	L _I -P _{III}
$L_{\alpha 1}$	L _{III} -M _V	L_{η}	L _{II} -M _I
$L_{\alpha 2}$	L _{III} -M _{IV}	L_{λ}	L _{III} -M _I
$L_{\beta 1}$	L _{II} -M _{IV}	L_{ς}	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	L_t	L _{III} -M _{II}
$L_{\beta 3}$	L _I -M _{III}	L_U	L _{II} -N _{IV}
$L_{\beta 4}$	L _I -M _{II}	L_v	L _{II} -N _{VI}
$L_{\beta 5}$	L _{III} -O _{IV,V}	$M_{\alpha 1}$	M _V -N _{VII}
$L_{\beta 6}$	L _{III} -N _I	$M_{\alpha 2}$	M _V -N _{VI}
$L_{\beta 7}$	L _{III} -O _I	M_{β}	M _{IV} -N _{VI}
$L_{\beta 7}'$	L _{III} -N _{VI,VII}	M_{γ}	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L _I -M _V	$M_{\xi 1}$	M _V -N _{III}
$L_{\beta 10}$	L _I -M _{IV}	$M_{\xi 2}$	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L _{III} -N _{VI}		

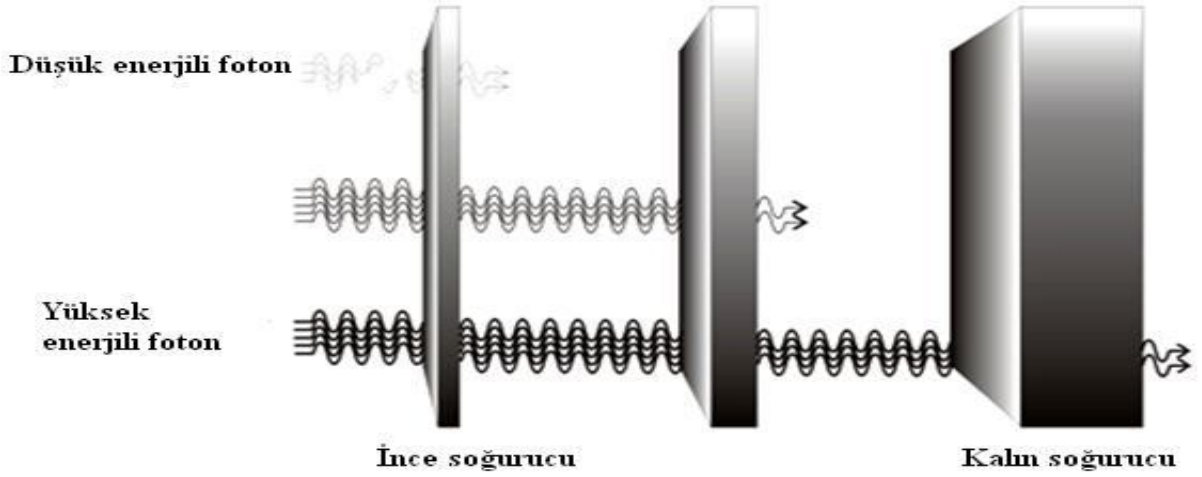
1.3. X Işınlarının Madde ile Etkileşmesi

X-ışınları bir madde üzerine düşürülecek olursa, madde içerisine giren ışın, atomların bağlı ve serbest elektronları ve çekirdeği ile çeşitli etkileşimler yapar. Bu etkileşim sonucunda iki temel olay meydana gelir. Bunlardan birincisi, gama ışınlarının enerjisinin bir kısmını kaybederek oluşan (inkoherent veya compton) veya hiç kaybetmeden oluşan (koherent) saçılma olayı, diğeri ise gama ışının tamamen soğrulması sonucu meydana gelen fotoelektrik olay ve çift oluşumdur. Bir radyasyon demeti x kalınlığındaki bir maddeden geçirilecek olursa, gelen demet ve madde arasındaki etkileşmelerin kompleks bir sonucu olarak, çıkan radyasyon demetinin şiddetinde bir azalma olduğu gözlenir (Şekil-7). Madde ile gelen demet arasındaki azaltma olayları ve türü için hedef materyalin kalınlığı ve atom numarasının değeri de önemli bir etkendir. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha ince olduğunda, bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer ancak soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha büyük ise parçacıklar bütün enerjisini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz (Apaydın, 2002).

Şiddeti I_0 olan X-ışınlarının x(cm) kalınlığındaki bir maddeyi geçtikten sonraki şiddeti;

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho x) \quad (1.1)$$

denklemleri verilmektedir.



Şekil 7. Fotonların şiddetindeki değişimin soğurucu madde kalınlığına bağlı olarak şematik gösterimi (Aksoy,2012)

1.3.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

Elektromanyetik radyasyonun madde içerisinde soğurulması çeşitli olaylar sonucunda meydana gelmektedir ve bu olayların en baskın olanları fotoelektrik olay ve çift oluşumdur.

1.3.1.1. Fotoelektrik Olay

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

$$E_e = E_\gamma - E_b \quad (1.2)$$

ile verilir. Bu bağıntıda bulunan diğer niceliklerden E_γ gelen fotonun enerjisi ve E_b elektronun kabuğa bağlanma enerjisidir. Enerjinin küçük bir miktarı atoma aktarılır fakat bu değer çok küçük olduğu için (1.2) bağıntısında ihmal edilmiştir. Fotoelektrik olay bağlı olmayan elektronlarla gerçekleşemez çünkü bağlı olmayan elektronlarla fotoelektrik olayın

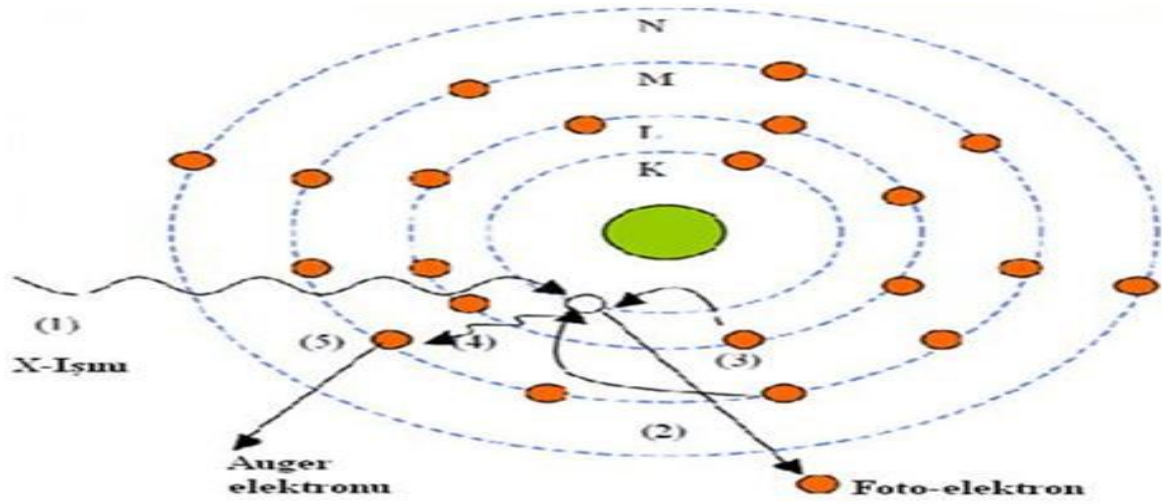
gerçekleşmesi durumunda enerji ve momentumun her ikisinin de korunması mümkün değildir.

Fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı fotoelektrik tesir kesiti veya fotoelektrik soğurma katsayısı olarak tanımlanır. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimali o kadar büyük olur. Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olduğunda fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı azalır. Z atom numaralı bir madde ve E_γ enerjili bir foton için fotoelektrik etkileşme tesir kesiti;

$$\tau = \text{sabit} \cdot Z^{4,5} \cdot E_\gamma^{-3} \quad (1.3)$$

denklemleri ifade edilmektedir. Bu denklem yüksek atom numaralı elementlerin fotonların soğurulmasında daha etkin olduğunu gösterir. Foton enerjisine bağlılık da fotoelektrik etkinin düşük enerjilerde baskın fakat yüksek enerjilerde ihmal edilebilir olmasının sebebidir (Debertin ve Helmer, 1988).

K tabakasından bir elektronun sökülmesi sonucu oluşan fotoelektrik olay Şekil 8’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 8. X-ışını floresans ışınımı ve Auger elektronu (Aksoy,2012).

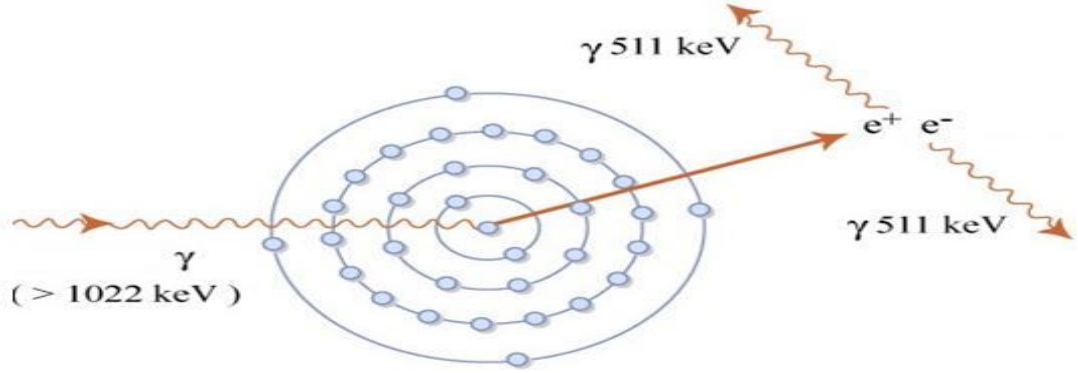
1.3.1.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, bir çekirdek ile bir foton arasındaki etkileşimdir. Çekirdeğin etki alanına giren foton yok olur ve bir elektron-pozitron çifti oluşur. Bu etkileşimin sonucu olarak çekirdek herhangi bir değişikliğe maruz kalmamasına rağmen, onun varlığı çift oluşumunu gerçekleştirmek için gereklidir (Tsoulfanidis, 1995).

Elektron ve pozitronun kütleleri birbirine eşit fakat zıt işaretlidir. Aynı zamanda bu olay çekirdek etrafında olduğundan hiçbir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Yani, hem yük hem çizgisel momentum ve hem de toplam enerji korunmuş olur. Çift oluşumu olayının gerçekleştirilebilmesi için fotonun enerjisi, elektronun durgun enerjisinin (1,022 MeV) iki katından daha büyük olmalıdır. Enerjinin korunumundan, elektron ve pozitron parçacıklarının kinetik enerjisi;

$$T_{e^-} + T_{e^+} = E_\gamma - (mc^2)_{e^-} - (mc^2)_{e^+} = E_\gamma - 1,022 \text{ MeV} \quad (1.4)$$

denklemleriyle verilir. Bir elektron-pozitron çiftinin oluşumu için gerekli olan bu enerji, elektron ve pozitron arasında paylaşılır. Şekil 9'da bir X-ışını fotonun çekirdeğin Coulomb alanında bir pozitron ve bir elektrona dönüşmesi olayı gösterilmiştir. Çift oluşumu olayının sonunda meydana gelen elektron ve pozitron komşu atomlar tarafından yavaşlatılır ve pozitron son olarak bir elektrona reaksiyona girerek yok olur. Eğer bu olay, pozitronun kinetik enerjisinin tümü tamamen kaybolduktan sonra meydana gelirse yaklaşık $m_0c^2=511$ keV enerjili iki foton oluşturulacaktır. Momentumun korunması için bu iki foton birbirine göre zıt yönlerde yayımlanır.



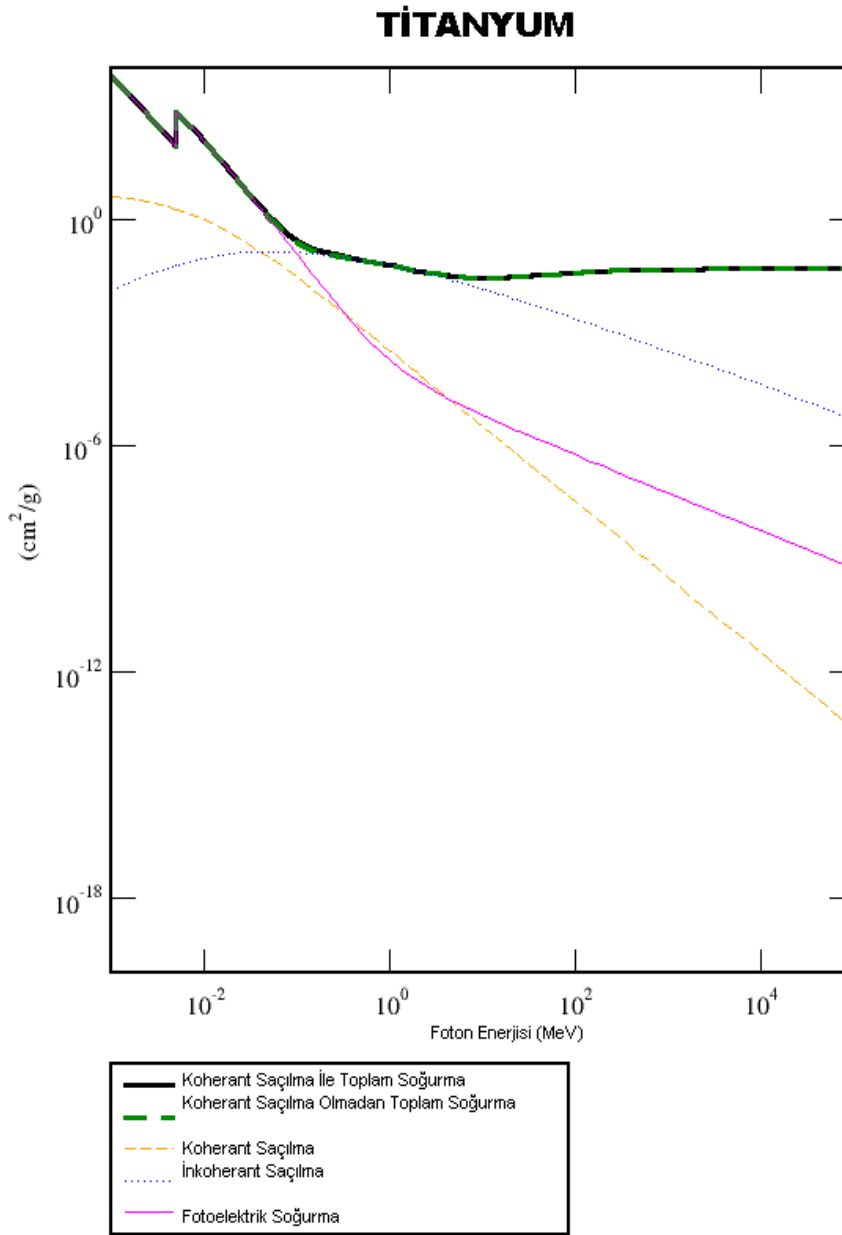
Şekil 9. Çift oluşumu olayının şematik gösterilmesi (Aksoy,2012).

Bu çalışmada çift oluşum olayının meydana gelmesi söz konusu değildir çünkü X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanılmaktadır.

1.3.2. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kısılları

1.3.2.1. Soğurma Kısılları

Bir elementin atomunun verilen bir seviyesinden bir elektron sökebilmek için gerekli minimum foton enerjisi, o element atomunun o seviyesinin soğurma kısılları olarak bilinir. Titanyum elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kısılları Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Ti Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kısımları (URL-2,2012).

1.3.2.2. Lineer Soğurma Katsayısı

Belli bir enerjide bir fotonun (X-ışını, γ -ışını, bremsstrahlung, vs.) Z atom numaralı bir madde tabakasından geçerken soğurulma veya saçılmaya uğrama olasılığı lineer soğurma katsayısı μ (cm^{-1}) cinsinden nicel olarak ifade edilebilir.

Monokromatik X-ışını demeti soğurucu maddenin dt kalınlığını geçerken, X-ışını demetinin şiddetinde dI kadar azalma meydana gelir. Demetin şiddetindeki azalma miktarı soğurucu kalınlığı dt ile orantılıdır.

$$dI \propto -I dt \quad (1.5)$$

$$dI = -\mu I dt \quad (1.6)$$

Lineer soğurma katsayısı, μ (cm^{-1}) birim kalınlık başına, birim alandaki soğurulmaya karşılık gelmektedir. Bu nicelik atom numarası (Z) ve foton enerjisi (E)'ye bağlıdır. Denklemdaki negatif işaret, kalınlık arttıkça şiddetin azalacağını ifade etmektedir. μ , fotoelektrik (τ) ve saçılma (σ) işlemlerinin etkilerini içerir ($\mu = \tau + \sigma$). Buradan

$$\frac{dI}{I} = -\mu dt \quad (1.7)$$

ifadesinin sonlu t kalınlığı üzerinden integral alındığında

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^t \mu dt \quad (1.8)$$

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1.9)$$

Lambert Yasası olarak bilinen ifade elde edilir. Bu yasa yardımıyla lineer soğurma katsayısı

$$\mu = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{t} (cm^{-1}) \quad (1.10)$$

olarak elde edilir (Doğan,2012).

1.3.2.3. Kütle Soğurma Katsayısı

Soğurmanın derecesi, bir sistemin yol uzunluğuna ve ortamın yoğunluğuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı, soğurucunun kalınlığını ifade etmek için kütle soğurma katsayısını yoğunluk ve lineer kalınlık olarak (ρt) ifade etmek daha uygun olmaktadır

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} (cm^2/g) \quad (1.11)$$

Bu ifadede μ_m birim kütle başına birim alandaki soğurulmayı ifade etmektedir. Kütle soğurma katsayısı kimyasal ve fiziksel durumlardan bağımsız olup elementlerin atomik bir özelliğidir. Sadece dalga boyu (enerji) ve atom numarasının bir fonksiyonudur. Ayrıca kütle soğurma katsayısı bileşik, çözelti ve karışımlar için muhtevaya ait değerlerden hesaplanabilir. Bu durumda μ/ρ ; bileşiği oluşturan elementlerin soğurma katsayılarının ağırlıklı ortalamalarıdır. Hedefin ağırlık kesirleri $W_1, W_2, \dots$ ise bunlara karşılık $\mu_1/\rho_1, \mu_2/\rho_2, \dots$ hesaplandığında toplam kütle soğurma katsayısı;

$$\mu/\rho = W_1(\mu_1/\rho_1) + W_2(\mu_2/\rho_2) + \dots \quad (1.12)$$

olarak bulunabilir.

X-ışınlarının toplam soğurma katsayıları hesaplanırken sadece soğurulmadan değil, maddeyi geçerken saçılmadan ve çift oluşumundan kaynaklanan X-ışını şiddetindeki azalmalar dikkate alınmalıdır.

$$\mu/\rho = (\tau/\rho) + (\sigma/\rho) + (\pi/\rho) \quad (1.13)$$

Bu ifadede (μ/ρ) ; toplam kütle soğurma katsayısı, (τ/ρ) ; fotoelektrik soğurma katsayısı, (σ/ρ) ; saçılma soğurma katsayısı ve (π/ρ) ; çift oluşum katsayısıdır (Doğan,2012).

1.4. X Işını Floresans Terimleri

Yapılan bu çalışmamızda X Işını floresans terimleri;

 Floresans verim

 Tesir kesiti

olarak açıklanmaya çalışılacaktır.

1.4.1. Floresans Verim

Bir atomun herhangi bir tabakasında oluşturulan boşluğun ışımalı geçişle doldurulma olasılığı floresans verim olarak adlandırılır. K tabakasında oluşturulan bir boşluğun üst tabakalardan gelen bir elektronla karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması olasılığı K tabakasına ait floresans verim olarak adlandırılır ve

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (1.14)$$

bağıntısıyla verilir. Bu bağıntıda I_K numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayısı; η_K ise K tabakasında oluşturulan boşluk sayısıdır.

1.4.2. Tesir Kesiti

Tesir kesiti verilen bir olayın meydana gelme ihtimaliyetinin ölçüsüdür. Bu nicelik deneysel olarak ölçülebilir bir nicelik olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesini mümkün kılar. A yüzeyine ve t kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde n tane atom varsa ve herhangi bir olayın meydana gelmesiyle orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, maddede işlem gören yüzey $A.n.t.\sigma$ olur. $n.\sigma.t=f$ etkin alan

kesri adını alır ve levha üzerine düşürülen radyasyonun levhadan geçerken ki şiddetindeki değişimin kesrini temsil eder. Madde üzerine gelen N radyasyondan N_s tanesi s türündeki olayı gerçekleştiriyorsa tesir kesiti klasik olarak,

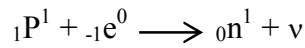
$$\sigma = \frac{N_s}{n \cdot N \cdot t} \quad (1.15)$$

ifadesiyle verilir (Çolak, 1992).

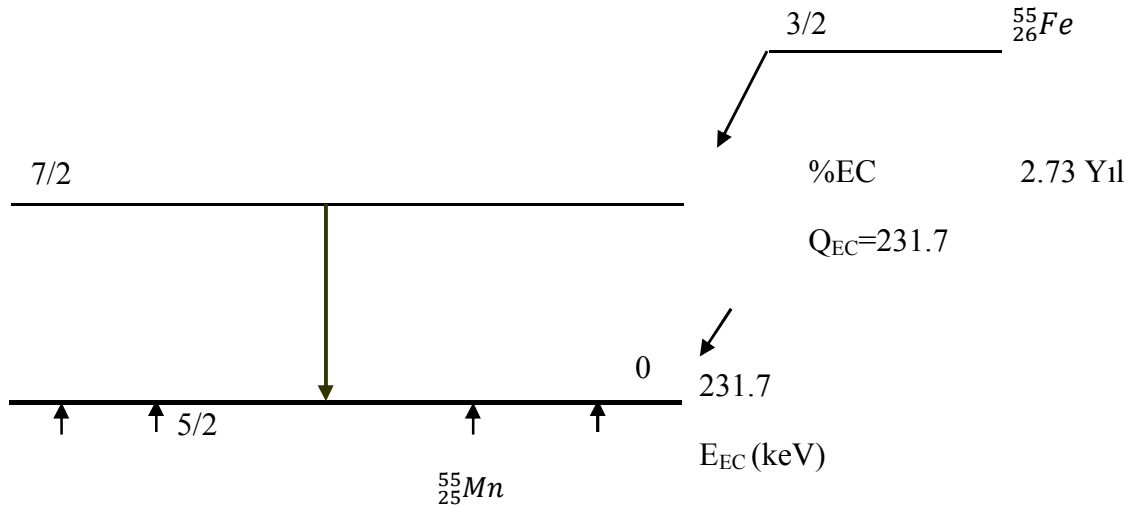
1.5. ^{55}Fe Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda kullandığımız ^{55}Fe radyoizotopu elektron yakalama ilkesi ile bozunuma uğramaktadır.

Bu durum çekirdekteki protonlardan bir tanesinin, elektron tabakalarından (büyük bir ihtimal ile K tabakası) bir elektron yakalayarak nötron haline dönüşmesiyle izah edilebilir.



Şekil 11’de Fe-55’in bozularak Mn’ a dönüşüm şeması verilmektedir



Şekil 11. Fe-55 radyoizotopunun bozunma şeması

Bu durumda atom numarası Z olan bir element $Z-1$ atom numaralı element haline bozulur. Bu olay β^+ yayımlanmasının (pozitron bozulmasının) benzeridir. Elektron yakalama olayı ile bozulmaya uğrayan ve reaktörlerde bol miktarda elde edilebilen bazı yapay radyoizotoplardan faydalanılarak, ^{55}Fe gibi keskin çizgili X-ışını spektrumu kaynakları elde edilebilmektedir (Apaydın, 2002).

1.6. K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı

K tabakası soğurma kıyısında daha büyük enerjilere sahip fotonlarla uyarılan elementlerin K tabakasının fotoiyonizasyonu sonucu oluşan boşlukların doldurulması ile yayınlanan karakteristik X-ışınlarının üretim tesir kesitleri K kabuğuna ait atomik parametreler kullanılarak teorik olarak aşağıdaki denklemde hesaplanmıştır.

$$\sigma_{Ki}^x = \sigma_K^p(E) \omega_K F_{Ki} \quad (1.16)$$

burada $\sigma_K^P(E)$ bir elementi E uyarma enerjisindeki K kabuğu iyonizasyon tesir kesiti (Scofield, 1974), ω_K K Kabuğu floresans verimi (Krause, 1979) F_{Ki} K_i X-ışını grubunun kısmi emisyon hızı olup aşağıda gösterilmiştir.

$$F_{K\alpha} = \left(1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}\right)^{-1} \quad (1.17)$$

$$F_{K\beta} = 1 - F_{K\alpha} \quad (1.18)$$

Yukardaki denklemlerdeki I_{Ki} X-ışını şiddetidir.

1.7. K Kabuğu X-Işını Şiddet Oranı Teorik Hesabı

Çalışmamızda $I(K_i)/I(K_j)$ şiddet oranlarının teorik ifadesi K kabuğu X-ışını tesir kesitlerinin oranı yardımıyla hesaplanmıştır. Bu da;

$$\frac{I(K_\beta)}{I(K_\alpha)} = \frac{\sigma_{K_\beta}^x}{\sigma_{K_\alpha}^x} \quad (1.19)$$

şeklinde verilir. Burada $\sigma_{K_\beta}^x$ ve $\sigma_{K_\alpha}^x$ üretim tesir kesitleri olup denklem (1.16)' dan hesaplanmıştır.(Scofield, 1974)

1.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri

Periyotlu çizelgede IIA grubu ile IIIA grubu arasında kalan ve on alt grup oluşturan elementlere geçiş elementleri veya geçiş metalleri deniyor (Zeren, 2008).

Geçiş metallerinin çoğu iyi elektriksel iletkendir, dövülebilir, çekilebilir, parlaktır ve gümüş beyazı renktedir, ana grup elementlerine kıyasla genel olarak daha yüksek erime ve kaynama noktalıdır. Birkaç dikkate değer istisna, oda sıcaklığında sıvı olacak kadar düşük erime noktalı cıva, kırmızı-kahverengi bakır ve sarı renkli altındır (Atkins ve Jones, 1999).

Geçiş metalleri, birinci sıra, ikinci sıra ve üçüncü sıra elementleri olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilir. Birinci sıra elementleri Skandiyum (Sc) ve Çinko (Zn) arasında kalan, ikinci sıra elementleri Yttriyum (Y) ve Kadmiyum (Cd) arasında kalan, üçüncü sıra elementleri ise Lantanyum (La) ve Civa (Hg) elementleri arasında kalan geçiş metalleridir. Birinci sıra geçiş elementleri için $[Ar]3d^n4s^2$ genel elektron dizilisi verilebilir. Ağır geçiş elementleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri sırasıyla $[Kr]4d^n5s^2$ ve $[Xe]4f^l4d^n6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş elementlerine göre ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ✚ Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerde bulunabilir.
- ✚ Bileşikleri genelde renklidir.
- ✚ Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
- ✚ Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- ✚ Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerinin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, orta bölgedeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerlere sahip olabildiği görülmektedir. Değerlik konusunda ilgi çekici bir husus da ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır.

Geçiş elementlerinin bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleriyle ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale (M-L) elektron geçişi olur. Diğerindeyse ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale (L-M) elektron geçişi vardır.

Bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun içinde ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere neden olur.

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

Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddelerde iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir.

Geçiş elementlerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş element bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı ve Özkar, 2009).

1.8.1.Titanyum(Ti)

Titanyum elementinin elektronegativite değeri, bazı atomik ve fiziksel özellikleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Titanyum elementinin başlıca özellikleri

Atom Numarası	22
Temel Elektron Konfigürasyonu	[Ar].3d ² .4s ²
Kabuk Yapısı	2.8.10.2
1. İyonlaşma Enerjisi	658.8 kJ mol ⁻¹
2. İyonlaşma Enerjisi	1309.8 kJ mol ⁻¹
1. Atomik Yarıçap (Deneysel)	140 pm
2. Atomik Yarıçap (Teorik)	176 pm
1. Erime Noktası	1941 K
2. Kaynama Noktası	3560 K
Elektronegativite Değeri	1,56 (Pauli Birimi)

1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler

Bağ karakteristikleri, kimyasal bağ çeşitleri, bağ teorileri, hibritleşme, elektronegatiflik, elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisi ve oksidasyon sayısı kimyasal etkiyi açıklamada kullanılan başlıca kavramlardır.

1.9.1. Bağ Karakteristikleri

Bağ enerjileri, bağ uzunlukları ve bağ açıları bağ karakteristikleridir.

1.9.1.1. Bağ Enerjileri

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluştururlar. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağın koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir. Kimyasal bağlar söz konusu molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere bağlıdır. Bağ enerjisi, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar σ bağlarıdır. Çift bağlar bir σ ve bir π bağından oluşur. π

simetrisindeki orbitallerin çakışmasından oluşan π bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur. Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu bağ kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar ise uzundur (Baydaş, 2000).

1.9.1.2. Bağ Uzunlukları

Bir molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık, atomların titreşim hareketi nedeniyle sürekli olarak değişir. Fakat bir molekülde tam olarak belirli olan bir ortalama uzaklıktan (ortalama bağ uzunluğundan) söz edilebilir. Atom numarası büyüdükçe bağ uzunluğunun arttığı görülür. Bunu, değerlik elektronlarının birbirini itmesi yüzünden iki atomun birbirine daha az yaklaşabildiğini düşünerek açıklayabiliriz. Çünkü atom numarası büyük olan atomlardaki değerlik elektronları çekirdekten daha uzak olan alt tabakalarda bulunmaktadır. Böylece çekirdekler arası uzaklık artmış olur. Ayrıca, atom numarası arttıkça çekirdek yükü artmakta ve iki çekirdeğin arasındaki itme kuvveti büyüyerek atomların yaklaşmasını önlemektedir (Baydaş, 2000).

1.9.1.3. Bağ Açıları

Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ açısından da söz edilemez. Fakat belirli bir molekül yapısı için daima belirli bir ortalama açı vardır; bağ açısı bu ortalama açıdır (Baydaş, 2000).

1.9.2. Kimyasal Bağ Çeşitleri

Asal gazlar dışındaki çoğu atomlar karasız yapıya sahiptirler. Ancak, bu atomlar kimyasal bağ oluşumu ile dış seviyelerinde bulunan s ve p orbitallerini doldururlar ve böylece çekirdek etrafındaki elektronları küresel yük dağılımına kavuşmuş olur. Bu

durumda atom, kararlı bir yapıya ulaşır. Kimyasal bağlanma, atomların asal gaz yapısını kazanma çabalarının doğal bir sonucudur. Kimyasal bağlar, bağlanma özelliklerine bakılarak dört ana grupta altında toplanabilir (Saydam,2009).

1.9.2.1. İyonik Bağ

Zıt işaretli yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetlere dayanan kimyasal bağ türüdür. Elektron verme eğiliminde olan atomla elektron alma eğiliminde olan atom reaksiyon alanına girdiklerinde, aralarında elektron alışverişi olur. Bunun sonucunda elektron alan atom negatif iyon haline gelirken, elektron veren atom pozitif iyon haline gelecektir. Böylelikle aralarında elektrostatik çekme kuvveti oluşan atomlar iyonik bağlı bir bileşik oluştururlar.

1.9.2.2. Kovalent Bağ

İki atom, çekirdeklerinin etkileştiği bölgede karşılıklı birer elektronlarını ortaklaşa kullanırlarsa, bir kovalent bağ oluşur. Oluşan kovalent bağ, iki atomu bir molekül içinde bir arada tutar. Kovalent bağ, çekirdekle ortaklaşa kullanılan elektron bulutu arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin bir sonucudur. İki atomdan her biri ortaklık yapılan elektron bulutunu kendine çekeceğinden, iki elektron bulutu birbiri içine girer, girişim yapar. Böylece kovalent bağ oluşur. Bunun için, elektron ortaklaşması yapacak iki atomun elektronlarının, girişim yapabileceği sınıra kadar birbirlerine yaklaşmaları gereklidir. Sonra, birbirine yaklaşan elektronlardan ancak, ters spinli olanları bir araya gelir ve ortaklık yapabilir (Bayın, 1982).

1.9.2.3. Metalik Bağ

Esas olarak metaller arasındaki, bir ya da daha çok atomu bir arada tutan bir kimyasal bağ türüdür (Aksoy,2012). Metallerin en karakteristik özelliği iyonizasyon potansiyellerinin ve elektronegatifliklerinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni metal atomlarının dış elektronlarının çekirdeğe oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olmalarıdır. Metalik bir kristalde, pozitif iyonlar kristal kafesindeki pozisyonlara yerleşir. Dış

elektronlar kafes boyunca serbestçe hareket eder ve kristali bir arada tutar (Bekaroğlu ve Tan, 1986). Burada, kovalent ve iyonik bağlardaki gibi merkezi bir bağ söz konusu değildir. Metalik bağ, düzgün pozitif iyon yığını ile bu yığını kuşatan elektron gazı arasında ortaya çıkar (Aksoy,2012).

1.9.3.Elektronegatiflik

Bir atomun bir kimyasal bağda (molekülde) elektronları çekme kabiliyetidir. Molekül içinde atomların elektron çekme kabiliyetlerinin kantitatif bir ölçüsü, her atomun iyonlaşma enerjisi ile elektron ilgisinin ortalaması alınarak elde edilebilir. Ancak çok az atomun elektron ilgisi ölçülebilmektedir. Bağ oluşturan atomların hangisinin elektron alacağı, hangisinin elektron vereceği, ne iyonlaşma enerjisi ile ne de elektron ilgisi ile açıklanabilir. Genel olarak elektronegatiflikler periyotlarda soldan sağa doğru gidildikçe (değerlik elektron sayısının artmasıyla) ve gruplarda ise aşağıdan yukarıya doğru gidildikçe artar. Elektronegatiflik değerleri bir bileşikteki bağlanma türünü tahmin etmek için de kullanılabilir. Elektronegatiflikleri arasında büyük fark olan iki element birleştiği zaman iyonik bir bileşik oluşur (Bekaroğlu,1972).

1.9.4.Elektron İlgisi

Atomların elektron alma ya da alabilme kabiliyetidir. Gaz fazında nötral bir atomun bir elektron aldığı zaman ortaya çıkarttığı enerjiye elektron ilgisi denir. Atom numarası küçük olan atomun elektron ilgisi, büyük numaralı olandan daha fazladır. Bu durum, küçük atom numaralı atoma katılan elektronun çekirdeğe daha yakın olmasından kaynaklanmaktadır (Mortimer,1986).

1.9.5.İyonlaşma Enerjisi

Temel halde gaz fazındaki nötr bir atomun en dış tabakasındaki bir elektronu uzaklaştırmak için verilmesi gereken enerji miktarıdır. Genel olarak iyonlaşma enerjisi periyot boyunca soldan sağa doğru ve baş grup elementlerinin oluşturduğu gruplarda aşağıdan yukarıya doğru artar (Tekbıyık,2005).

1.9.6.Oksidasyon Sayısı

Atomun pozitif veya negatif yük sayısıdır. Bir atomun bir bileşikteki oksidasyon sayısı, bileşik içindeki elektronlar belirli bir şekilde atomlar arasında bölüşüldüğü zaman, o atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve işaretidir (Bekaroğlu,1972).

1.10. Karakteristik X Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki

Kimyasal etki maddenin durumuna bağlı olarak, analitin X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir. Kimyasal etki, her ana grup elementi için farklıdır ve kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ile çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir.

Kimyasal yapının değişmesi K_{β}/K_{α} şiddet oranlarını değiştirir. K_{β}/K_{α} şiddet oranı, değerliğin artmasıyla artar. K_{β} X-ışını şiddet değerlik elektronlarının sayısı ile yani elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Ortalama bağ uzunluğu, değerlerin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand etkileşimleri artacak ve K_{β} geçişlerinin sayısında bir yükselme olacaktır. 3p seviyesinin yoğunluğunun değişmemesinden dolayı, metalin 3p dalga fonksiyonundaki değişim çok az olacak ve geçiş ihtimaliyeti de hemen hemen aynı kalacaktır.

1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla $3p \longrightarrow 1s$ geçişi sırasında ek bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu ek potansiyel perdelenir. Perdeleme etkisi Fermi seviyesindeki 3d elektronlarının sayısına kuvvetlice bağlıdır. Dolayısıyla geçiş ihtimallerine bu elektronların önemli katkıları vardır.

Elementlerin değerlik tabakalarından, iç orbitallere geçişlerinden ortaya çıkan K_{β} X-ışını spektrumlarında, satellite çizgi şiddetinin %15-20 kadar olduğu gözlenmiştir. Satellite piklerinin farklılığı tamamen ligandların bir fonksiyonu olarak gözükmemektedir. Moleküler orbital teoriye göre ligandlar genellikle ya tetrahedral (T_h) ya da oktahedral (O_h) atom yaklaşıklığında düzenlenerek enerji seviye diyagramlarının şekli basitleştirilmiştir (Tekbıyık,2005).

1.11. Kimyasal Durumun Analizinde Kimyasal Etkilerin Kullanılması

Relatif çizgi şiddeti, atomun kimyasal durumuna bağlıdır. Bu sebeple, bir bileşiğin yapısının tayini için karakteristik X-ışını şiddet oranlarından faydalanılabilir. Özellikle geçiş elementleri için şiddet oranlarından yararlanılarak bileşikler ayırt etmek mümkündür. Oksitli ince filmlerin kalınlıkları diyagram ve satellite şiddet oranlarından faydalanılarak çizilen kalibrasyon eğrilerinin değerlendirilmesiyle tespit edilmektedir. Aynı şekilde diyagram ve satellite çizgilerinin kimyasal kayması bileşiklerin yapısının bulunmasında kullanılmaktadır.

Kimyasal etkiler geçiş elementlerinin geometrik şartlarına çok hassastır. Ayırma gücü yüksek dedektörler kullanılarak bulunan şiddet oranları ve kimyasal kaymalardan koordinasyon sayısı tespit edilebilir. K_β ve K_α çizgilerinin kimyasal kaymalarının, şiddet oranlarının ve yarı genişliklerin ölçülmesiyle de değerliğin, elektronegatifliğin ve oksidasyon durumunun belirlenmesi mümkündür (Söğüt,1995).

1.12. Fajans Kuralları

Fajans, polarizasyon ve kovalent karakteri arttıran faktörleri özetleyen dört kural önermiştir:

- i. Yük yoğunluğu büyük olan pozitif iyon kovalentliği arttırır. Bu iyonlarda pozitif yük, küçük bir hacimde yoğunlaşmıştır. Bu yapı, pozitif iyonla yüksek derecede polarizleme gücü kazandırır.
- ii. Yarıçapı büyük olan negatif iyon kovalentliği arttırır. Yarıçapı büyük olan negatif iyonların şekli, pozitif iyonlar tarafından kolaylıkla bozulabilir. Çünkü büyük negatif iyonlarda değerlik elektronlarını gören etkin çekirdek yükü azalmıştır.
- iii. Anyon ve katyon üzerindeki yüklerin artışı polarizasyon derecesini arttıracığından kovalentliği de arttırır.
- iv. Eğer pozitif iyon soy gaz yapısında değilse, polarizasyon derecesi ve dolaylı olarak da kovalent karakter artar (Ölmez ve Yılmaz,2010).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

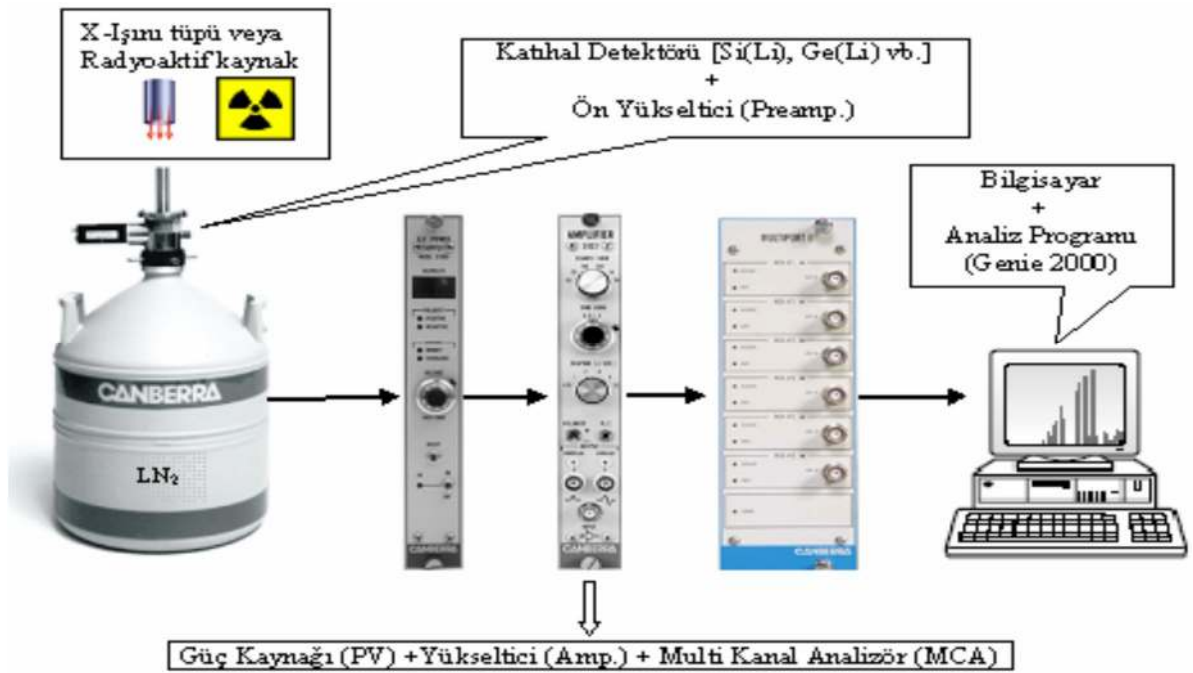
2.1. Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), atom numarası $Z > 4$ büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir (ppm) oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik metotlardan biridir. XRF metodunun en önemli avantajları; geniş dinamik aralık (ppm' den %' ye), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeolojide demirli ve demirsiz alasımlar, yağlar, maden cevheri, mineraller gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (Lemberge,2000).

Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında ED-XRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP' nin yerini ED-XRF' nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında ED-XRF' nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir (Schramm, 2000).

Oda sıcaklıklarında radyasyonun tespiti için sayısız katı hal malzeme mevcuttur. Bu sıcaklıklarda detektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi yüzünden, kullanılan malzeme geniş enerji aralıklığına sahip olmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin yük transfer özellikleri de yüksek olmalıdır. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellür (CdTe) ve Civa iyodür (HgI_2) 'dür. Bunlar içerisinde HgI_2 detektörleri, ED-XRF cihazlarında kullanımı ve ticari seklinin olması sebebiyle en uygun olanıdır. CdTe detektörleri yüksek durdurucu gücü sebebiyle oda sıcaklıklarında gama spektroskopisinde kullanılır. Bu detektörlerde son yıllarda enerji rezolüsyonundaki iyileşme sebebiyle ED-XRF için tercih edilmeye başlamıştır. GaAs detektörleri 1973'lerden sonra pek fazla gelişim göstermemişlerdir. ED-XRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970' lerin başında lityum sürüklenmiş silikon detektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Daha önceleri ED-XRF cihazlar yalnızca sınırlı rezolüsyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu detektörler yalnızca üst üste binmiş iki veya üç elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Fakat katı hal yarıiletken detektörleri ise çok daha iyi enerji çözünürlüğü gösterebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üst

üste binmiş pikleri ayırmada katı hal detektörlerinde daha az problemlerle karşılaşıldı. Yine de analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümleme çalışmaları hala devam etmektedir. Günümüzde ED-XRF cihazlarını temel alan birçok laboratuvarlarda katı hal detektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe detektörleri tercih edilmektedir. Genel olarak ED-XRF spektrometreleri; X-ışını kaynağı (X-ışını tüpü veya radyoaktif kaynak) katı hal detektörü (Si(Li), HpGe, Ge(Li), vb.) destekleyici elektronik kısım (PV, Amplifer , PC vb.) olmak üzere temel üç kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 12) (Cengiz,2011).



Şekil 12. ED-XRF sisteminin bölümleri

X-ışını tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan bir X-ışını fotonu numuneye çarptığı zaman, X ışını ya atom tarafından soğrulur ya da numune içinde saçılır. Bir X-ışını atom tarafından soğrulması sonucunda tüm enerjisini en içteki elektrona verir ve bu olay “Fotoelektrik etki” olarak adlandırılır. Bu süreçte X-ışının enerjisi yeterli ise elektronu iç kabuklardan söker ve boşluklar oluşturur. Bu boşluklar atomda kararsız bir durum meydana getirir. Atom tekrar kararlı hale dönebilmesi için dış kabuklardan iç kabuklara

elektron transfer eder. Elektronun transferi sırasında kabukların bağlanma enerjilerinin arasındaki fark kadar bir enerjide karakteristik X ışınları yayımlanır. Yayımlanmış X-ışınlarının üretimine “X-ışını floresans” veya XRF adı verilir. X-ışınları yardımıyla yapılan bulma ve analiz işlemi X-ışını floresans analiz olarak adlandırılır. Analiz işlemlerinde genellikle en içteki K ve L kabukları dikkate alınır. XRF alanındaki analiz çalışmalarında büyük bir kısmında kimyasal yapı analizleri için “yumuşak” (soft) X-ışını spektrumları kullanılır. Yumuşak X-ışını pikleri, salınmış atomun etrafındaki elektronik yapıyı (veya kimyasal bağlanmayı) direkt belirleyen ince yapının sıkça görünümünü sağlar. Böylece pik pozisyonundaki kayma, şiddet dağılımındaki değişim veya ekstra piklerin görünümü durumları, oksidasyon durumu, koordinasyon sayısı ve kovalent bağlı ligandların doğası gibi çeşitli kimyasal faktörlerle ilişkilendirilir (Brundle vd., 1992).

2.1.1. Ultra-LEGe Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi

Germanyum dedektörler intrinsik bölgesi (I), iyonize radyasyona özellikle X ve γ -ışınlarına duyarlı olan bir p-i-n yapıya sahip yarı iletken diyotlardır. Ters besleme altında, bir elektrik alan intristik bölge boyunca geçer. Fotonlar dedektörün intristik hacmi içindeki materyalle etkileştiği zaman, yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) üretilir ve elektrik alan yardımı ile p ve n elektrotlarına süpürülür. Gelen foton tarafından dedektörde depolanan enerji ile orantılı olan bu yük, bir ön yükseltici tarafından bir voltaja dönüştürülür.

Germanyum oldukça düşük bant aralığına sahip olduğu için, bu dedektörler yük taşıyıcıların ısı üretimini kabul edilebilir bir seviyeye azaltmak için (böylece kaçak akımı engellemek için) soğutulmak zorundadırlar. Aksi takdirde gürültü üreten kaçak akım, dedektörün enerji rezolüsyonunu bozar. 77 K sıcaklığına sahip olan sıvı azot, böyle dedektörleri soğutmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dedektör bir LN2 devarına yerleştirilen vakum çemberine bağlanır. Böylece duyarlı dedektör yüzeyi nemden ve diğer kirleticilerden korunur. Germanyum dedektörler kullanılırsalar bile sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Çünkü lityum yayılmış n⁺ kontak, oda sıcaklığında mükemmel bir istikrara sahip değildir.

Özellikle düşük enerji bölgesinde çalışmak için yapılan geleneksel Ge dedektörler, 3 keV'un altındaki enerjilerde verimden ve zayıf pik biçiminden muzdariptirler. Canberra Ultra-LEGe dedektörü üreterek düşük enerji bölgesinde iyi çözünürlük, pik biçimi ve pik temel sayım oranı sağlayarak, yarı iletken dedektörler için ulaşılamaz olduğu düşünülen bir kaç yüz elektron volt aşağı Ge dedektörlerin performans aralığını genişletti. Ultra-LEGe, yüksek atom numarasından dolayı germanyum dedektörlere yüksek enerjili bölgede de iyi bir verim sağlar ve böylece geniş bir enerji aralığını kaplar.

Enerji ölçümleri için kullanılan bir dedeksiyon sisteminin performansının kalitesi, tek enerjili parçacıklarla elde edilen puls-yükseklik dağılımının genişliği ile karakterize edilir. Her parçacık dedektörde tamamıyla aynı enerjide depolansa bile puls-yükseklik dağılımları tek bir çizgi şeklinde değil belirli bir sonlu genişliğe sahip olacaktır. Bunun üç farklı sebebi vardır:

- Dedektörde üretilen yük taşıyıcıların sayısındaki istatistiksel dalgalanmalar
- Dedektörün kendinden, yükselticiden ve ön yükselticiden kaynaklanan elektronik gürültü
- Dedektörde üretilen yükün eksik toplanması

Enerji rezolüsyonu üzerine istatistiksel dağılımın etkisini araştırmak için bir Ge dedektör tarafından dedekte edilen yüklü parçacıkların tek enerjili bir kaynağını düşünelim. Pik genişliğine istatistiksel dağılımın etkisi, her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği E_g , 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli olan ortalama enerji $\epsilon=2,96$ eV'tur. E_g ve ϵ arasındaki bu fark gösterir ki gelen parçacıklarının enerjisinin bir kısmı yük taşıyıcı üretmeyen süreçlerde harcanır. Elektron-boşluk çifti üretmeksizin enerji tüketen herhangi süreç, dedektör sinyalinin üretimine katkıda bulunmaz. Dedektörde depo edilen enerji E ise, yük taşıyıcıların ortalama sayısı E/ϵ dir. Elektron-boşluk üretimi tamamen istatistiksel ise, Poission istatistiği uygulanacak ve çift sayılarının ortalama sayısı

$$\sigma = \sqrt{\frac{E}{\epsilon}} \quad (2.1)$$

olacak. Gözlemlenen istatistiksel dalgalanmalar Fano faktör (F) terimi ile açıklanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{FE}{\varepsilon}} \quad (2.2)$$

Burada F, 0 ile 1 bir arasında değerler alır. F=0 ise üretilen çiftlerin sayısında hiçbir istatistiksel dalgalanma yoktur. Bu durumda tüm enerji yük çiftlerinin üretimi için kullanılacak. F=1 ise üretilen çiftlerin sayısı Poission istatistiği ile yönetilir. F<1 ise elektron-boşluk çiftinin üretimi Poission istatistiğine tamamı ile uymazlar. Yarıiletken dedektörler için F yaklaşık olarak 0,06 dır. İstatistik dalgalanmadan dolayı pik genişliğine katkı $W_f = 2\sqrt{2(\ln 2)\varepsilon FE}$ denklemi ile elde edilir.

Dedektörü takip eden tüm elektronik bileşenlerin sebep olduğu elektronik gürültü pik genişlemesine sebep olur. Enerji rezolüsyonu üzerine gürültü etkisini görmek için sabit V yükseklikli pulsları düşünelim. Gürültünün yokluğunda bu pulsların dağılımının FWHM'si sıfırdır. Eğer gürültü var ise, pulslar gürültünün üzerine eklenecektir ve V'de merkezlenmiş $W_n = \sqrt{2(\ln 2)\sigma_n}$ genişlikli bir Gaussian dağılıma sahip olacaktır. Gürültüden kaynaklanan genişleme istatistiksel etkiden dolayı kaynaklanan etkileşimin yanında çok küçüktür.(Cengiz, 2011)

Yarı iletken dedektörlerde eksik yük toplanması, taşıyıcıların tuzaklanmasından dolayıdır. Tuzaklanan yük miktarı dedektörde depolanan enerji ile dolayısı ile gelen parçacığın enerjisi ile orantılıdır. Bunun için rezolüsyon, yüksek enerjilerde düşük enerjilerden daha fazla tuzaklanma etkileri tarafından etkilenir. Tuzaklanma etkileri dedektörün yapıldığı materyale bağlıdır (Tsoulfanidis, 1995).

Toplam pik genişliğinin karesi

$$W^2 = W_f^2 + W_n^2 + W_x^2 \quad (2.3)$$

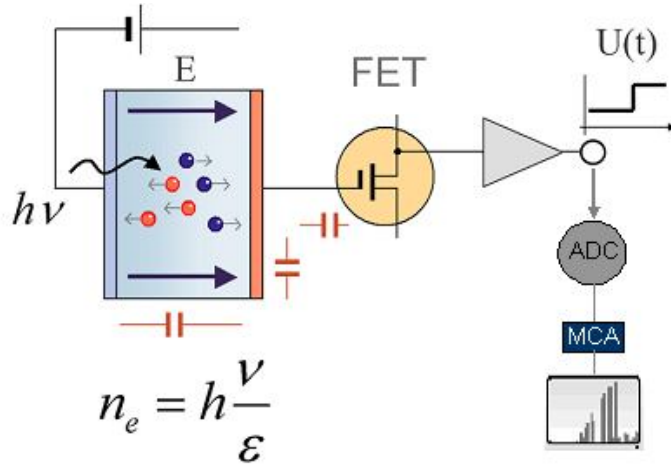
ile verilir. Burada Wx eksik yük toplanmasından dolayı kaynaklanan pik genişlemesidir.

Bir X-ışını fotonu intiristik bölgeye girdiği zaman bu bölgedeki Germanyum atomlarını iyonlaştırır (Sekil 2.2). Foton, enerjisinin tamamını foto elektrona verir. Foto elektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içinde hareket eder. Ultra-LEGe dedektöründe her bir iyon çiftini oluşturmak için foto elektrondan yaklaşık 2,96 eV harcanır. Akıma karşı yüksek bir voltaj uygulandığı

esnada iletim bandına uyarılır. X-ışını tespiti için, gelen bir X-ışını fotonu ile ilişkili her bir akım pulsu tek tek ölçülmektedir. Tek bir pulsun ani akım değeri, gelen X-ışınının enerjisi ile ilgilidir. Dolayısıyla X-ışının enerjisi, akım pulsunun dalga boyu ölçülerek bulunabilir. Germanyumun karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin dedektör içerisinde fotoelektrik yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükünün dedektöre giren karakteristik X-ışınının E_x enerjisi ile orantılı olduğu anlaşılır. Yani

$$Q = \left(\frac{E_x}{2,96} \right) 1,6 * 10^{-19} \text{ Coulomb} \quad (2.4)$$

yazılabilir. Katıhal dedektörlerinde, dedektör içi bir yükseltme olmadığından alçak gürültülü ve yüksek kazançlı ön yükselticilere ihtiyaç vardır. Gürültü seviyesi, sistem sıvı azot sıcaklığında tutularak azaltılmaktadır. Dedektörün yüksek kazançlı olması için FET (Field Effect- Transistör) kullanılmaktadır. FET akım pulsunu büyütürken potansiyel pulsuna dönüştürmektedir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyütüldükten sonra ADC (Analog Digital Converter) gönderilir. ADC' de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre (Multi Channel Analyzer) gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu, dedektörün ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik X-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizdiği şekiller, yani spektrumlar oluşur.



Şekil 13. Ge yarıiletken diyotunun basit görünümü ve diğer kısımları (Cengiz, 2011)

2.1.2.Sayma Sistemi

Bir sayma sistemi öncelikle bir dedektör, ön yükseltici ve yükseltici, analog sayısal dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı (HV), çok kanallı analizör (MCA) ve bilgisayar sisteminden oluşur. Dedektörden alınıp bilgisayara ulaşan veriler “Genie 2000” programı yardımıyla görünür ve değerlendirilebilir hale getirilir. Programın kurulu olduğu bilgisayar ve sistemin diğer kısımları arasında interface görevi yapan bir aparattan oluşmaktadır. Bilgisayarda piklerin görünümü için kullandığımız Genie 2000 programı, aynı zamanda yüksek voltaj, ADC, yükseltici gibi sistemleri de kontrol edebilmektedir (Apaydın, 2006).

2.1.2.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Dedektörün çalışması için gerekli olan pozitif veya negatif voltajı sağlar. En uygun voltaj üretici firmanın belirttiği katalog değerine uygun seçilir. Bu çalışmada kullanılan Canberra marka dedektörün çalışma voltajı yaklaşık olarak -500V olarak ayarlanmıştır (Cengiz, 2011).

2.1.2.2. Ön Yükseltici

Ön yükselticinin temel amacı, dedektör çıktısı ile sayma sisteminin geri kalan kısmı arasında iyi bir bağlantı sağlamaktır. Ayrıca ön yükseltici, sinyali değiştirebilen elektronik gürültüyü en aza indirmek içinde gereklidir. Dedektörden çıkan sinyal zayıftır ve bu sinyal kaydedilmeden önce yükseltilmek zorundadır. Bunu başarmak için, sinyal bir kablo ile sayma sisteminin bir sonraki elamanı yükselticiye taşınır. Kablo boyunca herhangi bir sinyalin taşınması, onu belirli bir miktarda zayıflatır. Eğer dedektör çıktısı zayıf ise, bu çıktı taşıma sırasında elektronik gürültüde kaybolabilir. Bunu engellemek için ön yükseltici dedektöre mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Ön yükseltici, sinyali biçimlendirir ve yükselticinin öz direnci ile dedektörün öz direncini eşitleyerek onun zayıflatmasını azaltır (Tsaulfanidis, 1995).

2.1.2.3. Yükseltici

Ana yükseltme birimi yükselticidir. Sinyali 1000 kat veya daha fazla artırır. Modern ticari yükselticiler, giriş ve yükseltmeden bağımsız olarak maksimum 10V sinyal üretirler. Sinyal yükseltmeye ek olarak yükselticinin aynı derecede önemli bir fonksiyonu, ön yükseltici çıkısındaki sinyali istenilen ölçümler için uygun bir forma dönüştürmektir. Birçok yükseltici unipolar (yani, sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) ve bipolar (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) olarak adlandırılan iki çıkış tipine sahiptir (Tsaulfanidis, 1995).

En iyi sinyal-gürültü oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen “shaping time” sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2000 s⁻¹'lik sayma hızlarında çalıştırılacaksa daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir (Cengiz, 2011).

2.1.2.4. Analog Dijital Dönüştürücü

Analog sayısal dönüştürücü (ADC) yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliğiyle ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirir. Bu işleme de analogu sayısal dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında biriktirilir. Sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır (Apaydın, 2006).

2.1.2.5. Çok Kanallı Analizör

Çok kanallı analizör (MCA) pulsarı onların boyuna göre depolar ve kaydeder. Her depolama birimi kanal olarak adlandırılır. Pulsun boyu dedektöre giren parçacığın enerjisi ile orantılıdır. Her bir puls belirli bir enerjiye göre belirli bir kanalda depolanır. Kanallarda pulsaların dağılımı, parçacıkların enerjilerinin dağılımının bir seklidir. Sayma periyodunun

sonunda, kaydedilen spektrum çok kanallı analizör ekranı üzerinde görüntülenebilir. Yatay eksen kanal sayısı veya parçacık enerjisi, dikey eksen ise kanal başına kaydedilen parçacıkların sayısıdır (Tsaulfanidis, 1995).

2.2. Detektör Verimi

EDXRF sistemi ile yapılan çalışmalarda dedektör veriminin bilinmesi gerekir. Dedektör verimi, dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı ya da dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanır. Dedektör verimliliğinin tayini için kalibre edilmiş kaynaklara ihtiyaç vardır. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlama ihtimali değerleri bilinmelidir. Dedektör verimliliğini etkileyen faktörleri kolimatör faktörü, dedektör maddesi, dedektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kırıyılardan kaçmalar şeklinde sıralayabiliriz (Cengiz, 2011).

2.2.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Verim tayini için genelde halka kaynaklar kullanılır. Bu çalışmada ^{55}Fe halka kaynağı kullanılmıştır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynak homojen olarak foton yayımlayamayacağından bu durum dedektör verimini etkiler. Bunun için kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi dedektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir. Bir dedektörün bir enerjideki verimi, dedektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelen ve sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır. Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddeti (I);

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \quad (2.5)$$

bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın imalatından ölçüm alınmaya kadar geçen süredir. Eğer kaynaktan çıkan fotonlar farklı enerjilerde ise yayımlanan fotonların her enerjideki yayımlanma kesri tespit edilmelidir. Tespit edilen enerjideki yayımlanan foton sayısı (IE_x),

$$I_{Ex} = [I_0 \exp(-\lambda t)] W_{Ex} \quad (2.6)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayınlanan fotonların kesridir. (2.6) denkleminde bulunan şiddet, 3600'lik geometrik sayımda olduğundan detektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada I_d , detektörün ilgili enerjide saydığı foton sayısıdır. Deneysel olarak E enerjisindeki foto pik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4 \Pi NE}{\Omega_0 TRP_E} \quad (2.8)$$

bağıntısından hesaplanabilir. Burada NE , T zamanı içinde detektörde sayılan foton sayısı, R ve PE ise sırasıyla kaynağın bozunma hızı ve E enerjili fotonun kaynaktan yayınlanma ihtimaliyetidir. Sayma için etkin katı açısı W_0 ise

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{(d + Z)^2} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla verilebilir. Mutlak verimlilik tayininde katı açısı düzeltilmesi yoktur. Bu sebeple mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir.

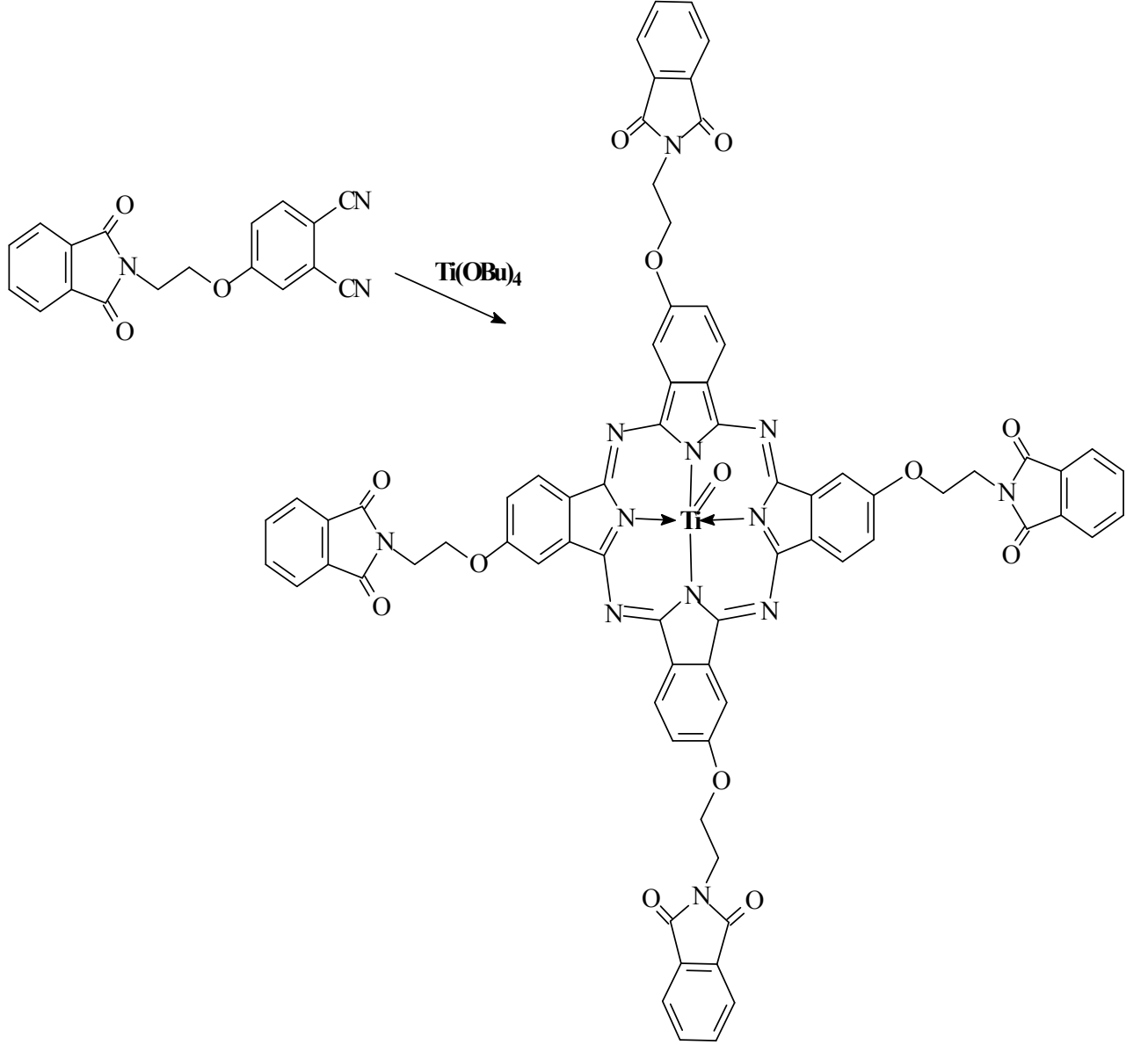
Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için, bağıl verimlilik tayininin yapılması daha uygundur. Detektör yapısının bozulmasından dolayı verimliliğin zamanla değişeceği de dikkate alınmalıdır. Ultra-LEGe detektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir (Ertugral, 2004).

- ✚ Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.
- ✚ İntirinsik verimlilik: Sayacın intirinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- ✚ Bağlı verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.
- ✚ Foto pik (Sayma) verimliliği: Sayaçta, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.
- ✚ Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide sayaç verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

2.3. Numunelerin Hazırlanması

Çalışmamızda detektör verimi ile X-ışını flüoresans parametre ölçümü için seçilen elementler toz olarak temin edilmiştir. Bu elementlere ait özellikler Tablo 3’de verilmektedir. Elementler Alfa Aesar ve Aldrich şirketlerinden temin edildikten sonra mümkün olan en küçük parça büyüklüğüne ulaşmak için 400 mesh’lik elekten geçirilerek, 10^{-4} hassasiyete sahip Sartorius Bp 110 s terazisi ile kütleleri tartılmıştır. Mylar film üzerine kalınlığı 20–40 mg/cm² ve çapı 13 mm olabilecek şekilde homojen olarak dağıtılarak ölçüm numuneleri hazırlanmıştır.

TiOPc kompleks bileşigi kimya bölümünde hazırlanmıştır. Bileşiğin elde ediliş reaksiyonu Şekil 14’te verilmiştir.



Şekil 14. TiOPc ‘nin elde ediliş reaksiyonu

Tablo 3. K tabakasının Floresans Verimlerinin Ölçülmesi İçin Kullanılan Numuneler ve Özellikleri

Kimyasal Formülü	Cinsi	Bileşik İçinde Bulunma Yüzdesi	Saflığı (%)
Ti	Foil	%100	---
Ti	Toz	%100	99.5 %
TiB	Toz	%69	99.5 %
TiCl₃	Toz	%31	99.95 %
TiO	Toz	%75	99.9 %
Ti₂O₃	Toz	%67	99.8 %
TiS₂	Toz	%43	99.8 %
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	Toz	%4	---

2.4. Numunelerin Uyarılması ve Sayılması

Numuneler filtre edilmiş 50 mCi'lik ⁵⁵Fe radyoaktif kaynaklarından yayımlanan 5,96 keV enerjili Mn K_α X-ışınları ile uyarılmıştır. ⁵⁵Fe kaynağı kullanılarak numunelerin K tabakası soğurma kıyısından büyük bir enerjiyle uyarılması sağlanmıştır. Uyarma sonucunda numunelerden gelen karakteristik X-ışınları yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 5,9 keV'de 150eV, aktif alanı 30 mm², kalınlığı 5 mm ve Berilyum pencere kalınlığı 30 µm olan Canberra marka bir Ultra-LEGe detektörle sayılmıştır. Karakteristik X-ışınları ölçümü ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. İncelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satallite pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikler, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz

edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu tip pikleri ayırt edebilmek için OriginPro 7 SR0 (Demo Version) programı ve bu program içerisinde bulunan, PFM (Peak Fitting Module) modülü yardımıyla K X-ışını pikleri analiz edilmiştir. Bu programın tercih edilmesinin amacı Genie 2000 programının pikleri net olarak ayırmamasıdır.

2.5. K Kabuğu X Işını Üretim Tesir Kesitinin Deneysel Hesabı

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

$$N = I_0 G \epsilon m_i \beta \sigma \quad (2.11)$$

ile verilir (Tıraşoğlu, 1994).

Buradan hareketle K X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \epsilon_{Ki} \beta_{Ki} m_i} \quad (i = \alpha, \beta) \quad (2.12)$$

olarak verilir.

Burada N birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışını şiddeti, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune detektör konumuna bağlı geometrik faktör, ϵ X-ışınları enerjisindeki detektör verimi, β soğurma düzeltme faktörü ve m_i numune içindeki analitin madde miktarı (g/cm^2) olup $m_i = m \cdot w_i$ bağıntısında bulunmuştur. Burada m toplam madde miktarı ve w_i ise analitin numune içindeki konsantrasyonunu göstermektedir (Cengiz, 2011).

2.5.1. Soğurma Düzeltme Faktörünün Hesabı

Numune içerisinde oluşturulan karakteristik X-ışınları ve γ -ışınları numuneden geçerken numune atomları tarafından soğrulmaktadır. Dolayısıyla ölçülen X veya γ -ışını

şiddeti yayımlanan X veya γ - ışını şiddetinden daha az olmaktadır. Bu durum floresans tesir kesiti çalışmalarında dikkate alınması gerekir. Soğurmadan kaynaklanan etkinin giderilmesi amacıyla ihtiyaç duyulan soğurma düzeltmesi faktörü β ,

$$\beta = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{\mu_p}{\cos \theta_1} + \frac{\mu_e}{\cos \theta_2} \right) \rho D \right]}{\left(\frac{\mu_p}{\cos \theta_1} + \frac{\mu_e}{\cos \theta_2} \right) \rho D} \quad (2.13)$$

olarak verilmektedir. Burada μ_p ve μ_e sırasıyla gelen fotonların ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının kütle soğurma katsayılarıdır. Bu değerler Berger ve Hubbell (1987) tarafından hazırlanan ve 1999 yılında itibaren internet ortamından da hesaplanabilir hale getirilen XCOM programı yardımıyla hesaplanmıştır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla numune yüzeyi ile gelen fotonlar ve yayımlanan karakteristik X-ışınları arasındaki açılar ve ρD ise numunenin kalınlığı olup tartılan numune miktarının numune alanına bölünmesiyle (g/cm^2) bulunmuştur (Cengiz, 2011).

2.6. K Kabuğu Floresans Verimi Deneysel Hesabı

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

$$\omega_K = \frac{\sigma_K^X}{\sigma_K^P(E)} \quad (2.14)$$

bağıntısıyla elde edilir. Burada σ_K^X elementin K kabuğuna ait toplam X-ışını tesir kesiti ve $\sigma_K^P(E)$ ise bir elementin E uyarma enerjisindeki K kabuğu iyonizasyon tesir kesitidir (Scofield, 1973).

2.7. K X Işını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı

Bir elementin herhangi bir karakteristik X-ışını şiddeti

$$I = \frac{N}{\varepsilon \beta} \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Burada N istenilen elementin karakteristik X-ışınına ait pikin net alanı, ϵ , karakteristik X-ışını enerjisinde detektörün verimi ve β soğurma düzeltme faktörüdür. Bu ifade yardımıyla elementlerin karakteristik X-ışını şiddet oranları,

$$\frac{I(K_{\beta})}{I(K_{\alpha})} = \frac{N(K_{\beta})}{N(K_{\alpha})} \cdot \frac{\epsilon(K_{\alpha})}{\epsilon(K_{\beta})} \cdot \frac{\beta(K_{\alpha})}{\beta(K_{\beta})} \quad (2.16)$$

2.8. K_{β} Enerji Kaymaları Deneysel Hesabı

Yaptığımız bu çalışmamızda kullandığımız numunelerin K_{β} ve K_{α} X- ışını pikleri Origin 7.0 ve Genie 2000 programları bilgisayar programında saptanarak K_{β} enerji kayması;

$$\Delta E = \Delta E K_{\beta} - \Delta E K_{\alpha} \quad (2.17)$$

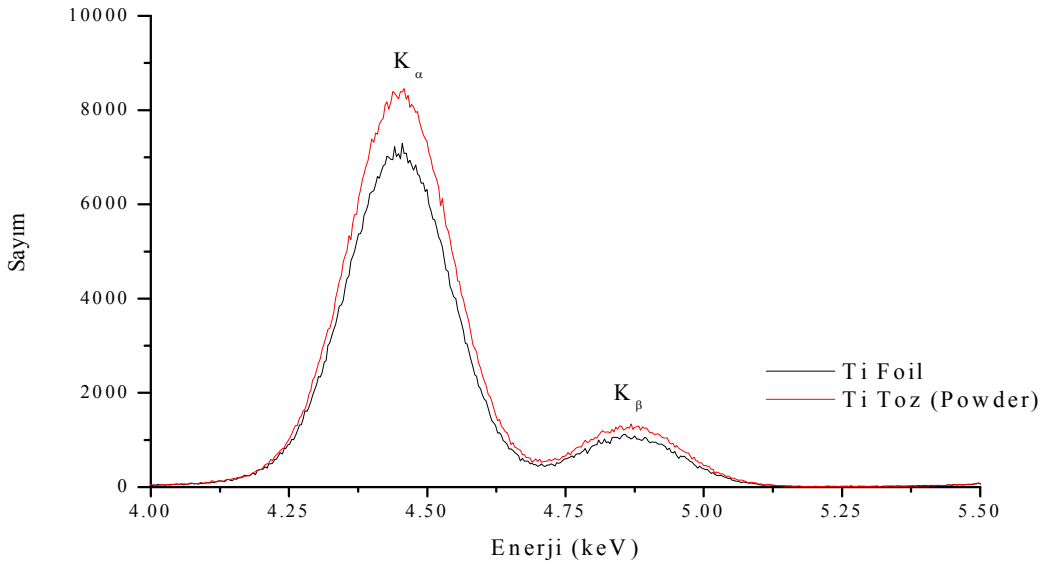
bağıntısıyla hesaplanmıştır (Apaydın vd., 2008).

3. BULGULAR

Numuneler deneye hazır hale getirildikten sonra, tesir kesitleri, floresans verimleri, şiddet oranlarının ve dedektör veriminin hesaplanması için 5.96 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{55}Fe radyoaktif halka kaynağından çıkan ışınlarla numuneler uyarılmıştır. Numuneler 10000 saniyelik gerçek sayma zamanı ile sayıldılar. Numunelerin uyarılmasıyla meydana gelen K X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanıldı. Sayılan X Işınlara ait pikler sırasıyla Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17'de gösterilmektedir.

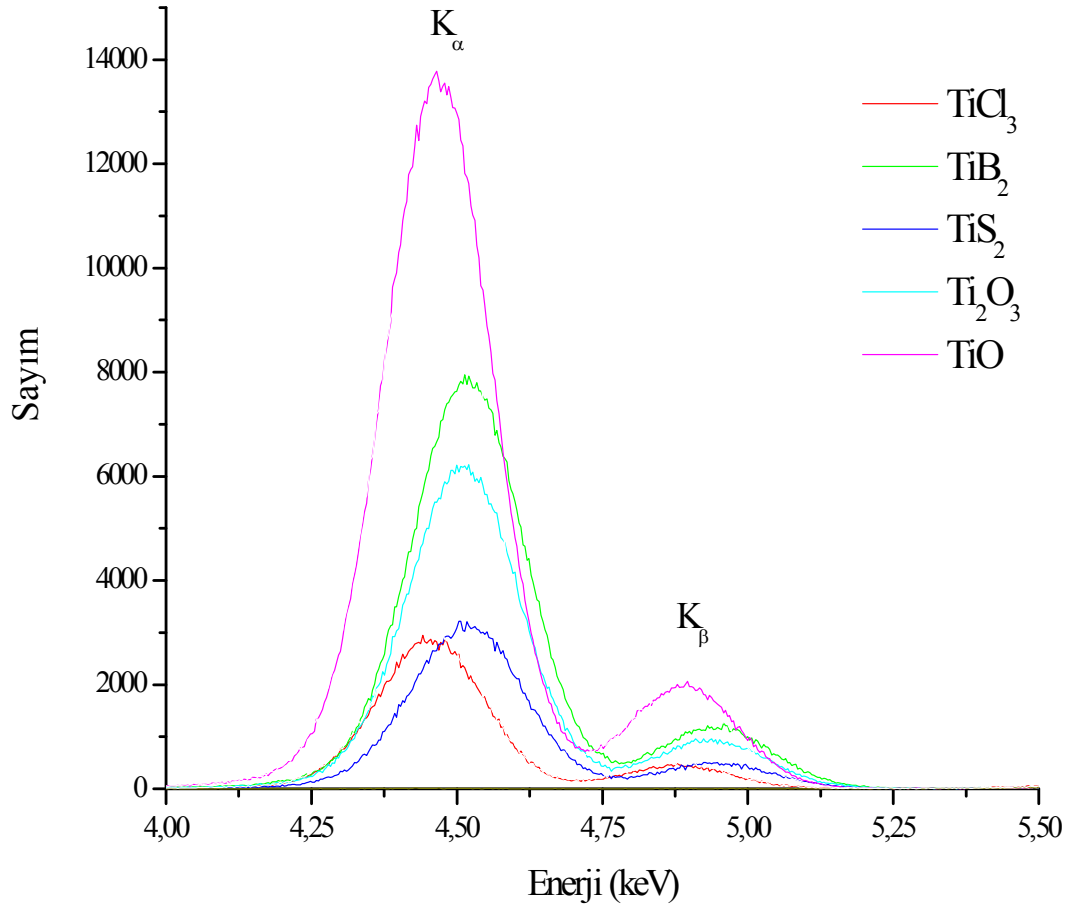
3.1. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X Işınları ve Spektrumları

Ölçümlerde kullanılan numuneler arasında yer alan Ti(foil) ve Ti(toz)'ye ait olan pikler Şekil 15'deki spektrumda gösterilmiştir.



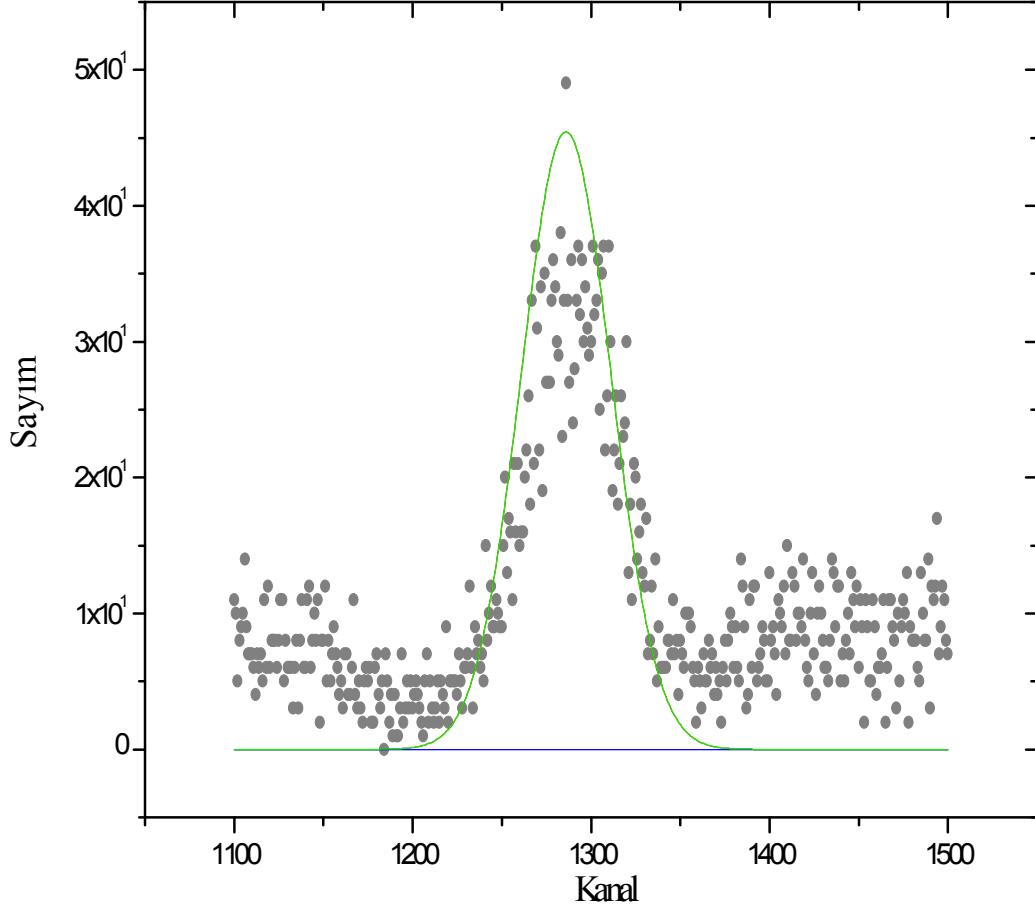
Şekil 15. Ti Foil ve Ti Toz elementlerinin K X ışını spektrumları

Ölçümlerde kullanılan diğer numunelere ait olan pikler Şekil 16'daki spektrumda gösterilmiştir.



Şekil 16. İlgili numunelerin K X Işını spektrumları

$C_{72}H_{44}N_{12}O_{13}Ti$ kompleks bileşğine ait pik Şekil 17'deki gibidir.



Şekil 17. TiOPc kompleks bileşğinin K X ışını spektrumu

3.2. Ultra LEGe Dedektörünün ^{55}Fe Radyoizotop Halka Kaynak İçin Verim Eğrisinin Tayini

Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştirildiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla şiddet oranları, floresans tesir kesitleri ve floresans verimleri değerleri bulunabilir. Çalışmamızda 5.9 keV enerjili foton yayımlayan ^{55}Fe radyoaktif halka kaynağının kullanılmasıyla elde edilen $I_0 G \varepsilon$ değerlerinin ortalama karakteristik K kabuğu X-ışını enerjilerine karşı elde edilen grafikleri sırasıyla Şekil 18’de verilmiştir. Bununla birlikte bu grafiklerin regrasyonu sonucu elde edilen fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak $I_0 G \varepsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

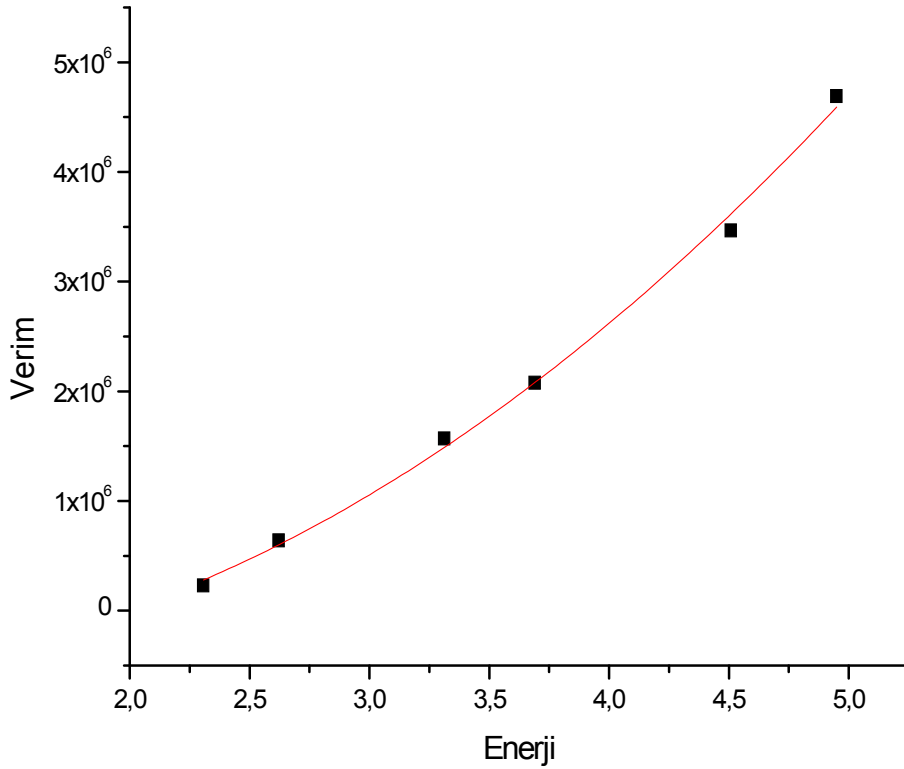
Foton şiddeti, geometrik faktör ve X-ışınları enerjisindeki detektör verimi ifadelerini içeren $I_0 G \varepsilon$ değeri çalışmamızda deneysel olarak hesaplanmıştır. ^{55}Fe radyoaktif kaynağı ile S, Cl, K, Ca ve Ti elementlerinin uyarılması sonucunda elde edilen K_α ve K_β X-ışınları yardımıyla

$$I_0 G \varepsilon = \frac{N_{Ki}}{\sigma_{Ki} \beta_{Ki} m_i} \quad [i = \alpha, \beta] \quad (3.1)$$

bağıntısından bulunmuştur. N_{Ki} , σ_{Ki} , β_{Ki} , m_i ifadeleri denklem (2.12)’de izah edildiği gibidir. $I_0 G \varepsilon$ değerinin enerjinin fonksiyonu olarak elde edilen fit denklemi,

$$I_0 G \varepsilon_{Ki} = A_0 + A_1 E + A_2 E^2 + A_3 E^3 \quad (3.2)$$

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



Şekil 18. Verim Eğrisi

3.3. Soğurma Katsayıları

Şiddet ölçümlerine dayalı tüm çalışmalarda yayımlanan ile ölçülen X-ışını şiddetler arasında farklılık oluşur. Oluşan bu farklılığın nedeni numune içerisinde oluşturulan karakteristik X-ışınlarının numune atomları tarafından soğurulmasıdır. Bu ölçülen X-ışını şiddetinin β faktörüne bölünmesiyle ortadan kalkmaktadır. β soğurma düzeltmesi faktörü ise enerjiye ve ilgili enerjideki kütle azaltma katsayısına (μ/ρ), numune atomlarına, X ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açıları ile numune kalınlığına bağlıdır. Bu çalışmamızda dedektör verimi, şiddet oranları, X-ışını floresans tesir kesitlerinin ölçülmesinde β soğurma düzeltmesi faktörü her bir element ve enerji için ayrı ayrı hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4 ve 5'te gösterilmiştir.

Tablo 4. Ti elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Numuneler	$\Sigma\mu\rho$ (0,00596MeV)	$\Sigma\mu$ (0,00450MeV)	βK_a
Ti Foil	441,4	109,8	0,153041
Ti Toz	441,4	109,8	0,258404
TiB	305,8	79,8	0,289989
TiCl₃	304,5	388,4	0,092967
TiO	337,9	98,7	0,254573
Ti₂O₃	303,5	95,1	0,321826
TiS₂	312,1	311,8	0,226999
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	29,8	36,8	0,372972

Tablo 5. Ti elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Numuneler	$\Sigma\mu_p (0,00596\text{MeV})$	$\Sigma\mu_e (0,00493\text{MeV})$	βK_β
Ti Foil	441,4	85,5	0,158179
Ti Toz	441,4	85,5	0,26635
TiB	305,8	62,05	0,298949
TiCl₃	304,5	305,7	0,103343
TiO	337,9	76,6	0,263721
Ti₂O₃	303,5	73,6	0,333097
TiS₂	312,1	243,9	0,247789
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	29,8	27,9	0,407531

3.4. Tesir Kesiti ile İlgili Bulgular

Yaptığımız bu çalışmada, Ti ve bileşiklerinin K X-ışını tesir kesitleri deneysel olarak 5,9 keV enerjili foton yayımlayan ^{55}Fe radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 6’da gösterilmiştir.

Tablo 6. Ti elementi ve bileşiklerinin K X Işını floresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Numuneler	$\sigma_{K_{\alpha}}$ Deneysel (barns/atom)	$\sigma_{K_{\alpha}}$ Teorik *	$\sigma_{K_{\beta}}$ Deneysel	$\sigma_{K_{\beta}}$ Teorik*
Ti Foil	83,532	81,209	8,712	9,24
Ti Toz	82,612	81,209	8,665	9,24
TiB	86,793	---	10,28	---
TiCl₃	84,398	---	9,61	---
TiO	74,809	---	7,83	---
Ti₂O₃	75,797	---	8,65	---
TiS₂	85,441	---	8,87	---
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	32,849	---	3,03	---

*Scofield 1973

3.5. Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular

Floresans verim ile ilgili bulgular Tablo 7’de gösterilmiştir.

Tablo 7. K X ışını floresans verim deneysel hesabının teorik değerlerle karşılaştırılması

Numuneler	ω (Deneysel)	ω (Teorik*)
Ti Foil	0,237	0,226
Ti Toz	0,235	0,226
TiB	0,249	---
TiCl₃	0,242	---
TiO	0,213	---
Ti₂O₃	0,217	---
TiS₂	0,243	---
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	0,092	---

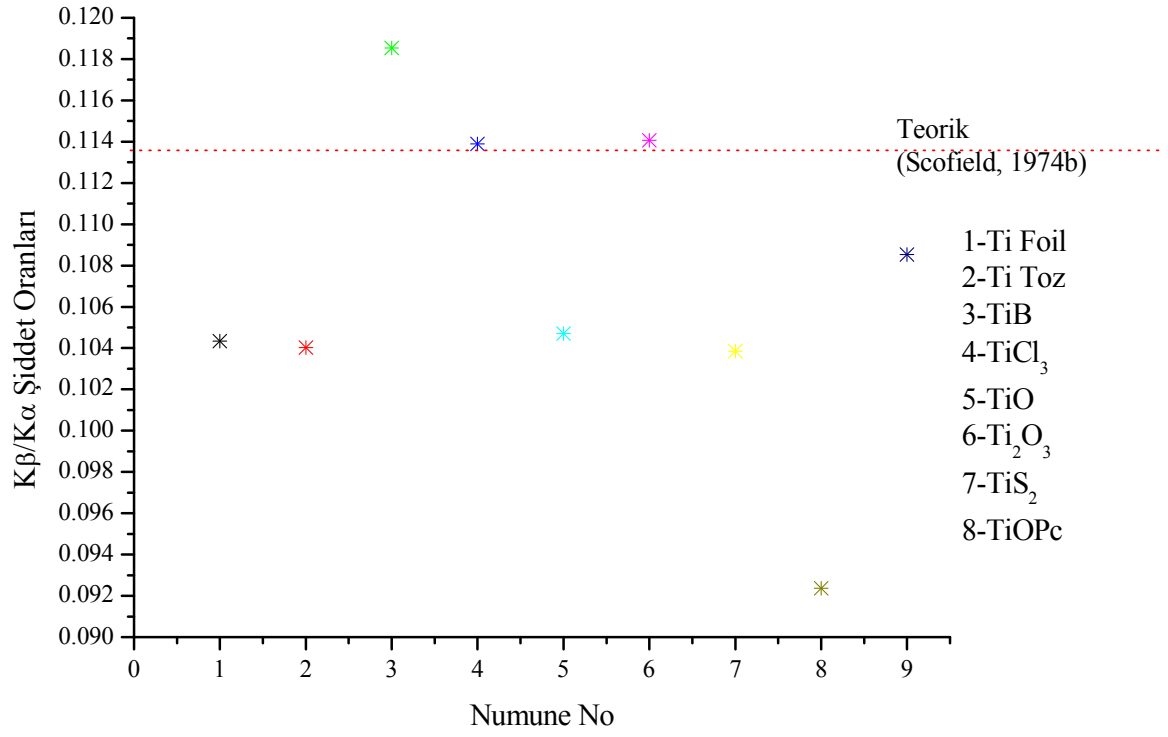
*Krause 1979

3.6. Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular

Yaptığımız bu çalışmada, Ti ve bileşiklerinin K X-ışını şiddet oranları deneysel olarak 5,9 keV enerjili foton yayımlayan ^{55}Fe radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 8’de gösterilmiştir.

Tablo 8. K X Işını şiddet oranı deneysel hesabı

Element	$K\beta/K\alpha$					
	Deneysel			Teorik		
	Yapılan çalışma	Salem (1974)	Ertugral vd., (2005)	Scofield, (1974a)	Scofield, (1974b)	Manson (1974)
Ti Foil	0,1043	0,134	0,1282	0,1355	0,1137	0,1136
Ti Toz	0,1049	0,134	0,1282	0,1355	0,1137	0,1136
TiB	0,1185	---	---	0,1355	---	---
TiCl₃	0,1139	---	---	0,1355	---	---
TiO	0,1047	---	---	0,1355	---	---
Ti₂O₃	0,1141	---	---	0,1355	---	---
TiS₂	0,1039	---	---	0,1355	---	---
C₇₂H₄₄N₁₂O₁₃Ti	0,0924	---	---	0,1355	---	---



Şekil 19. Şiddet oranları

3.7. K_{β} Enerji Kaymaları ile İlgili Bulgular

Yaptığımız deneyler sonucunda K_{β} enerji kayması grubumuz tarafından daha önce aynı elementlerle yapılan benzer çalışma ile karşılaştırılması Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Enerji Kaymaları

Numuneler	EK_{β} (keV)	EK_{α} (keV)	ΔE (keV)
Ti Foil	4,85823	4,45482	0,40341
Ti Toz	4,86858	4,45826	0,41032
TiB	4,95822	4,51343	0,44479
TiCl₃	4,87892	4,45482	0,42410
TiO	4,89616	4,46516	0,43101
Ti₂O₃	4,92374	4,52033	0,40341
TiS₂	4,92374	4,50654	0,41721

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmamızda Titanyum ve bazı bileşiklerinin K kabuğu üretim tesir kesitinin, floresans verimin, şiddet oranları ve enerji kaymaları belirlenmiş ve bunlar üzerine kimyasal etkinin olup olmadığı araştırılmıştır. K kabuğu X-ışınları üretim tesir kesitleri, floresans verimleri, şiddet oranları ve enerji kaymaları yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler dikkate alınarak hesaplanmıştır. Literatür de mevcut deneysel ve teorik değerlerle birlikte Tablo 6'da, Tablo 7, Tablo 8'de ve Tablo 9'da gösterilmiştir.

Çalışılan Titanyum ve bazı bileşiklerinin K kabuğu X-ışını üretim tesir kesitleri bölüm 2'deki denklem (2.10) ile hesaplanmıştır.

K kabuğu X-ışını floresans verimleri bölüm 2'deki denklem (2.12) ile hesaplanmıştır. Benzer şekilde K kabuğu X-ışını şiddet oranları bölüm 2'deki denklem (2.14) ile hesaplanmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde deneysel olarak hesaplanan değerlerle teorik olarak hesaplanmış değerler arasındaki farkın K kabuğu üretim tesir kesiti için % 0-60, floresans verim için % 3-59, şiddet oranları için sırasıyla; Scofield (1974a)'in değerleri ile % 12-31, Scofield (1974b)'in değerleri ile % 0-18 ve Manson (1974)'in değerleri ile % 0-18 civarlarında değişimler göstermektedir.

Dış kabuk elektronları özellikle üst kabuklardan K kabuğuna elektron geçişlerinde Auger elektronları da yayımlar. Bu geçiş esnasında L,M,N,... kabuklarından K kabuğuna olan elektronik geçişte K_{α} ve K_{β} yayımlanması dışında, geçiş enerjisi ikinci dış yörüngeden veya en dıştan elektron çıkarmak için yerini alır. Böylelikle Auger verimi kuvvetli ölçüde dış kabuk elektronlarının yerleşimine dayanır.

Kimyasal etkinin maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını çizgisinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirmektedir. Bu değişikliklerin sebebi geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimine bağlıdır. 3d elektron yoğunluğunun değişimi;

- ✚ Kompleksi oluşturan her bir elementin valans bandının yeniden düzenlenmesi (yük transferi, perdeleme etkisi)
- ✚ Auger etkisi (ışıklı ve ışısız Coster-Kroning geçişleri (alt kabuklar arası), süper Coster-Kroning geçişleri (tabakalar arası)) gibi temel etkilerle açıklanabilir.

Deneyisel veriler kullanılarak hesaplanan bu değerler ile teorik değerler karşılaştırılmıştır. Ancak enerji değişimi değerlerinin teorik değerleri mevcut olmadığından kullanılan numuneler birbirleriyle kıyaslanmıştır.

K_{β} enerji değişimlerinde ise kompleksin enerji değişiminin diğer bileşiklere ve saflara göre fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak serbest moleküllerin kationlarla bağlanması ile oluşan kompleks moleküllerde metal-ligand bağının kuvvetine bağlı olarak kimyasal kayma değeri saf halinden farklı olabilme durumu gösterilebilir. Genellikle serbest haldeki moleküllerinin daha yüksek enerjiye karşılık gelen ancak kararlılık adına enerjinin düşmesi beklenmektedir. Bu durumda K_{β} X-ışını K_{α} X-ışınına yaklaşmaktadır.

Üretim tesir kesitleri ile ilgili bulgulara bakılırsa bileşiklerdeki üretim tesir kesitlerinin değerleri safların ve kompleksinkine göre daha büyük olduğu görülür. Ayrıca kompleks olan bileşiğin üretim tesir kesitlerinin numuneler arasında en az değere sahip olduğu görülür. Bunun sebebi büyük yapıli ligandların varlığı düşünülmektedir. K kabuğu X-ışını üretim tesir kesitinin azalmasının sebebi numunelerin moleköl yapılarından kaynaklanabilir. Moleküller farklı bağlanma enerjilerine ve ligandlar ile merkez atom arasında farklı atomlar arası bağ mesafelerine sahiptirler. Farklı atomlar arası bağ mesafeleri merkez atomları ve ligandları arasında farklı etkileşime sebep olur. Bu etkiler K X-ışını emisyonunda önemli bir rol oynar.

Kimyasal bağ yapıları (iyonik, metalik, kovalent) K X-ışını üretim tesir kesitlerini etkiler. Molekül, kompleks ve kristal yapılarının kendilerine has karakteristikleri (polarlık, valans ve atomların elektronegatiflikleri, koordinasyon sayısı, kovalent bağın iyonikliği) özellikle K X-ışını üretim tesir kesitini etkiler. Kimyasal bağdaki değişiklik, değerlik elektron yoğunluğu değişimine yol açar. K kabuğu X-ışını üretim tesir kesiti üzerine kimyasal etki en çok en belirgin olarak K_{β} üretim tesir kesitinde görölmektedir. Bunun nedeni K_{β} geçişlerinin 3p3d ile 1s seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşmasıdır. Bunun anlamı dış yörüngelerdeki en ufak bir değişimden bile çok etkilenmesinden

kaynaklanmaktadır. K_{α} X-ışını geçişleri üzerine kimyasal etkiden söz edemeyiz çünkü K_{α} X-ışını geçişleri 2p seviyesi ile 1s seviyeleri arasında olmaktadır K_{β} geçişlerine göre daha iç seviyede olduğu için yani çekirdeğe daha yakın olduğu için bu geçişler fazla etkilenmemiştir. Komplekste ilgilenilen elementin 3d elektron yoğunluğu ligandlarla etkileşim içindedir. Kristal Alan Teorisi'ne göre merkez atomla ligandlar arasındaki çiftlenmemiş elektronlar arasında elektrostatik bir etkileşme vardır. Ligand varlığından dolayı 3d elektron yoğunluğundaki değişim, 2p orbitallerinden çok 3d orbitallerini etkilemektedir yani en dış yörüngedeki elektronlar daha çok etkilenmektedir.

Şiddet oranlarındaki değerlere bakıldığında ise halojen grubunda bulunan elementlerin oluşturduğu bileşiklerdeki değerlerin birbirlerine yakın olduğu gözlemlenirken kompleksin ise değerinin en küçük olduğu gözlenmiştir. K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin genellikle oksidasyon sayısının artması ile arttığı (Rebohle vd., 1996) hesaplamalarımızda da görülmüştür.

Floresans verim değerlerine bakıldığında genel olarak K tabakası floresans tesir kesiti üzerine kimyasal etki floresans verim üzerine kimyasal etkiden daha fazladır. Çünkü K_{β} üretim tesir kesitinin toplam K kabuğu tesir kesiti üzerine katkısı K_{α} üretim tesir kesitinden daha küçüktür. Böylece deneysel ölçümlerimizle teorik floresans verimleri arasında fazla farklılık yoktur. Çünkü floresans verim uyarılmış atomun karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali iken; floresans tesir kesiti, hem atomun uyarılmasının hem de karakteristik X-ışını yayımlama ihtimalinin bir ölçüsüdür. Dolayısıyla floresans tesir kesitinin kimyasal yapıdan daha fazla etkilenmesini bekleyebiliriz. Floresans tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırt edici bir özelliktir (Jitschin vd., 1995). L, M, N, O ve P kabuklarının orbital enerji seviyelerinin artan n baş kuantum sayısı ile birbirlerine daha da yaklaşması, dış enerji seviyelerini kimyasal çevre daha hassas yapar. Kristal alan teorisine göre dış enerji seviyeleri ligandlar tarafından güçlü olarak etkilenir. (Söğüt, 1995; Söğüt, 2000).

Çalışmamızda deneysel ölçümlerde tüm hatanın %5-6 arasında olduğunu görmekteyiz. Bu hataların K kabuğu X-ışını parametrelerinin ölçülen değerlerinde farklılıklar meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu hata parametrelerinin nereden geldiği ve miktarı Tablo 10'da verilmiştir. Bu sistematik hatalar minimuma indirilmeye çalışılmıştır.

Tablo 10. Deneysel hata kaynağı

Nicelik	Hatanın kaynağı	Hata %
$NK_i \quad i = \alpha, \beta$	Pik sayımı	≤ 4
$I_0 G_e K_i$	İfadede bulunan parametrelerden gelen hatalar	≤ 4
B	Saçılan ve soğrulan foton enerjilerinde soğurma düzeltmesi hatası	≤ 3
m_i	Numune ağırlığı ve kalınlığından kaynaklanan hatalar	≤ 2

5. ÖNERİLER

Bu tezde yapılan çalışmada radyoaktif ^{55}Fe kaynağı kullanılarak 3d grubunda bulunan bazı elementlerin X-ışını floresans parametreleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda oluşan değişimlerim temelini elektron geçişlerinin oluşturduğu düşünülmüştür. Bu sebeple çalışmada kullanılan numunelerin çeşitliliği ve farklı tip kompleks çeşitliliği artırılarak değişim sonuçlarının yorumları daha iyi yapılabilecektir. X-ışını floresans parametrelerde önem arz eden ve etkilerinin sürekli göz önünde bulundurulması gereken Auger, Coster Kronig, floresans verim gibi ifadeler daha detaylı incelenebilir ve teorik değerleriyle karşılatılmalar yapılabilir. Ayırma gücü daha iyi olan dedektörler ve farklı tip uyarıcılar kullanılarak ölçümler yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Apaydın, G., 2006. $65 \leq Z \leq 92$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-ışını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., 2002. $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Floresans Verimlerinin Ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., Aylıkçı, V., Bıyıklıoğlu, Z., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin, H., 2008. Influence of Chemical Effect on the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios and $K\beta$ Energy Shift of Co, Ni, Cu, and Zn Complexes, Chinese J. Chem. Phys., 21, 591-595.
- Aksoy, C., 2012. Bazı Elementler ve Bileşiklerinin Floresans Parametreleri ve $Fe_ySe_{1-x}Te_x$ Süperiletken İnce Filmlerin Yapısal Analizi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Atkins, P. ve Jones, L., 1999. Temel Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2. Cilt, Third Edition, W.H. Freeman and Company, Newyork, USA. Atomic inner shell Processes edited by B Crasemann, Academic New York 1985, PartA 2
- Aygün, E. ve Zengin, M. 1998. Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi, Ankara, 273s.
- Aylıkçı V., 2006. Chemical Effect on the X-ray Fluorescence Parameters of Hf Compounds, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Baydaş, E., 2000. Atom Numarası $22 \leq Z \leq 29$ Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı olarak K tabakası Floresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Baydas, E., Sahin, Y. ve Büyükkasap, E., 2003. Measurement of $K\beta$ ve $K\alpha$ Fluorescence Cross Sections and the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios for Elements in the Range $22 \leq Z \leq 29$ by 10 keV Photons, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 77, 87-93.
- Baydas, E., Sahin, Y. ve Büyükkasap, E., 2003. Variation of the $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Ti, V, and Cr in Halogen Compounds versus Excitation Energy in the Interval 5.5-12.1 keV, J. Radioanal. Nucl. Ch., 256, 27-30.
- Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya, 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul.

- Berger, M.J. ve Hubbell, J.H., 1987/1999. XCOM: Photon cross-sections on a personnel computer (version 1.2), NBSIR85-3597, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA ,Web Version 1.2., available at <http://physics.nist.gov/xcom>.
- Bekaroğlu, Ö., 1972 Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayını 1806, 564.
- Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipış Dağıtımcılık, İstanbul.
- Brower, P., 2003. Theory of XRF-Getting Acquainted with the Principles. Panalytical B.W. Netherlands.
- Brundle, C.R., Ewens, C.A. ve Wilson Jr.S., 1992. Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, New York.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. ve Arndt, E., 1982. Chemical Sensitivity of the K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratio for 3d Elements, At. Mol. Opt. Phys. , 15, 4517-4522
- Cengiz E., 2011. 3. Sıra Geçiş Elementi Bileşiklerinin K ve L X-Işını Floresans Parametreleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Chang, C. N., Chen, C. T., Yen, C. C., Wu, Y. H., Su, C. W. ve Chiou, S. K., 1994. The Vanadium K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27, 5251-5256
- Çolak, S., 1992. Zr ve Nb'a ait K Tabakası Floresans Tesir Kesitlerinin Enerji ile Değişiminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X- Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Doğan, M., 2012. Zn ve Cr Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Alaşım Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Eisberg, J.L. 1961. "Fundamental of Modern Physics" John Wiley ve Sons Inc. New York, 256-290
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüz, E., 1995. Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, İzmir.
- Jitschin, W., Materlik, G., Werner, U. ve Funke, P., 1985. Coster-Kronig and Fluorescence Yields of Au L Subshells Derived from Photoionisation Measurements, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 18, 1139-1153.

- Hubbell, J.H., Trehan, P.H., Singh, N., Chand, B., Metha, D., Garg, M.L., Singh, S. ve Puri, S., 1994. A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-ray Fluorescence Yields, J. Phys. Chem. Ref. Data, 23, 339-364.
- Krause, M.O. ve Oliver, J., 1979. Atomic Radiative and Radiotionless Yields for K and L Shells, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 307-327.
- Kulshreshtha, S. K., Wagh, D. N. ve Bajpei, H. N., 2005. Chemical Effects on X-ray Fluorescence Yield of Ag^+ Compounds, X-Ray Spect., 34, 200-202.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. Dependence of the K_{β}/K_{α} Intensity Ratio on the Oxidation State, J. of Radio. and Nucl. Chem., 170, 125-132.
- Lemberge, P., 2000. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations, Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde, Phd Thesis.
- Manson, S.T. ve Kennedy, D.J., 1974. X-ray emission rates in the Hartree- Slater approximation. At. Data Nucl. Data Tables 14, 111-120.
- Mortimer, C. E., 1986 Chemistry, Published by D. Van Nostrand Company, 66-72
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 3710-3716.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of Chemical Effect on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-ray Spectrom., 29, 426-429.
- Mukoyama, T., Adachi, H. and Taniguchi, K., 2000. Single - Atom Approximation for K_{β}/K_{α} X - Ray Intensity Ratios in Chemical Compounds of 3d Elements Physical Review A, 63, 042514.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. Anorganik Kimya-Temel Kavramlar, Otak Form-Ofset Basım San. ve Tic. A.Ş., Samsun.
- Porikli, S., Han, İ., Yalçın, P. ve Kurucu, Y., 2011. Determination of Chemical Effect on the $K_{\beta 1}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2}/K_{\beta 1}$ and K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of 4d Transition Metals, Specrosc. Lett., 44, 38-46.
- Raj, S., Padhi, H.C. ve Polasik, M., 2000. Influence of chemical effect on K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe MnS and CoS. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms 160, 443.
- Rebohle, L., Lehmert, U. ve Zschornack, G., 1996. K_{β}/K_{α} Intensity Ratios and Chemical Effects of Some 3d Elements, X-Ray Spect., 25, 295-300.
- Salem, S.I., Panossian, S.L. ve Krause, R.A., 1974. Experimental K and L relative X-ray emission rates. At. Data Nucl. Data Tables 14, 91-109.

- Saydam, M., 2009. Co, Ni, Cu, Zn Komplekslerinin K X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Schramm, R., 2000. Why Using XRF for Analysis?, Spectro Analytical Instruments.
- Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), No: 513626.
- Scofield, J.H., 1974a. Exchange corrections of K X-ray emission rates. Phys. Rev. A ,9, 1041-1047.
- Scofield, J.H., 1974b. Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates. At. Data Nucl. Data Tables, 14, 121-137.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, Radiat. Phys. and Chem., 64, 343-348.
- Söğüt, Ö., 1995. K ve L X-ışını Şiddet oranları üzerine Kimyasal Etkiler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söğüt, Ö., 2000. Coster Kronig Geçiş İhtimaliyetleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, , Radiat. Phys. Chem, 64, 343-348.
- Söğüt, Ö., Baydaş, E., Büyükkasap, E., Küçükönder, A. ve Şahin, Y., 2003.Measurement of X-ray production cross-sections of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu molecules, Eur. Phys. J. D, 22, 13-16.
- Svanberg.S.,2004. Atomic and Molecular Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin,Hielderberg,Newyork
- Şahin, Y., 1994. Çekirdek Fiziğinin Esasları, İkinci Baskı, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- Tekbıyık, A., 2005. K ve Ca Bileşiklerinin X-Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, UK.
- Tıraşoğlu, E., 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Tırasoglu, E. ve Tekbıyık, A., 2005. Influence of Chemical Effect on the K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios for Calcium and Potassium Compounds, *Spectrochim. Acta B*, 60, 549-553.
- Tsoufanidis, N., 1995. *Measurement and Detection of Radiation*, Taylor&Francis, Washington.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 2009. *Anorganik Kimya*, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tuzluca, F. 2007. “Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş ihtimallerinin Ölçülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 56s (yayınlanmamış).
- URL-1 http://www.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.canmustafa.com/wp-content/Elektromanyetik_spektrum.jpg&imgrefurl=http://www.canmustafa.com/kimya/elektromanyetik-spektrum&h=688&w=1164&sz=115&tbnid=I9ZzZxyFqWPkVM:&tbnh=67&tbnw=113&prev=/search%3Fq%3Delektromagnetik%2Bspektrum%26tbm%3Disc%26tbo%3Du&zoom=1&q=elektromagnetik+spektrum&usg=__N_-PL46KCOvE59sL4Mfp38msqr0=&docid=Cyfs61DjLMua5M&hl=tr&sa=X&ei=BAH4UOmBFcGShgf114HYBQ&ved=0CC0Q9QEwAA&dur=160 19.01.2013.
- URL-2 http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom3_1, 19.01.2013.
- Verma, H.R., 2007. *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, Springer-Verlag Berlin, Newyork.
- Zeren, M.A., 2008. *Atomlar Moleküller*, Birsan Yayınevi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Gaziantep'in İslahiye ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kahramanmaraş 'da tamamladı. Lise öğrenimini Osmaniye Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra üniversite eğitimi için 2003 yılında Balıkesir Üniversitesi Necati Bey Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı. 22.07.2008 yılında mezun olduktan sonra 27.08.2008-27.09.2010 tarihleri arasında Özel Osmaniye Ender Eğitim Kurumlarında Fizik Öğretmeni olarak çalıştı.2010 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nükleer Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 06.12.2010 tarihinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atanarak yatay geçişle Yüksek Lisans öğrenimine devam etti.16.08.2011-18.01.2012 tarihleri arasında LLP Erasmus Öğrenci Değişimi Bursu ile Lund Üniversitesi Fizik bölümünde yüksek lisans eğitimine devam etti. SCI kapsamında yer alan uluslararası dergilerde 1 tane makalesi mevcut olan Oğuz Kağan KÖKSAL halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında 50/d kadrosunda Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup iyi derecede İngilizce bilmektedir.