

170964

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**K ve Ca BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI ŞİDDET ORANLARI ÜZERİNE KİMYASAL
ETKİ**

Ahmet TEKBIYIK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Fizik)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.01.2005
Tezin Savunma Tarihi : 07.02.2005**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Uğur ÇEVİK

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkanı sağlayan K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA'ya teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Fizik Bölümünde gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen hocam sayın Doç. Dr. Uğur ÇEVİK'e, Arş. Gör. Dr. Birol ERTUĞRAL, Öğr. Gör. Gökhan APAYDIN ve Arş. Gör. Hasan BALTAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarına öneri ve bilgileriyle katkı sağlayan K.S.Ü. Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Ömer SÖĞÜT' e teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme, ağabeyim Fuat TEKBIYIK'a ve eşime teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Ahmet TEKBIYIK
Trabzon, 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Elektromanyetik Spektrumlar.....	2
1.2.1. Elektromanyetik Dalgaların Spektrumu.....	2
1.2.1.1. Radyo Dalgaları.....	4
1.2.1.2. Mikrodalgalar (Kısa Dalgaboylu Radyo Dalgaları).....	4
1.2.1.3. Kızılötesi Dalgalar (Isı Dalgaları).....	4
1.2.1.4. Görünür Dalgalar.....	4
1.2.1.5. Morötesi (Ultraviyole) Dalgalar.....	5
1.2.1.6. X-Işınları.....	5
1.2.1.7. Gama (γ) Işınları.....	5
1.2.1.8. Kozmik Işınlr.....	6
1.3. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi.....	6
1.3.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması.....	7
1.3.1.1. Fotoelektrik Olay.....	7
1.3.1.2. Çift Oluşumu.....	9
1.3.2. Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması.....	9
1.3.2.1. Koherent Saçılma.....	9
1.3.2.2. İnkoherent Saçılma.....	10
1.3.2.2.1. Compton Saçılması.....	11
1.4. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kıyısı.....	12
1.5. Karakteristik X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri.....	14

1.6.	X-Işını Spektrumları.....	18
1.7.	Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişler.....	19
1.8.	Auger Geçişleri.....	20
1.9.	Atomun Uyarılması.....	21
1.9.1.	⁵⁵ Fe Radyoizotop Kaynağı.....	24
1.10.	Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar.....	25
1.10.1.	Kimyasal Bağlar.....	25
1.10.1.1.	İyonik Bağ.....	25
1.10.1.2.	Kovalent Bağ.....	26
1.10.1.3.	Metalik Bağ.....	26
1.10.2.	Bağ Teorileri.....	26
1.10.2.1.	Valans Bağ Teorisi (VBT).....	26
1.10.2.2.	Kristal Alan Teorisi (KAT).....	27
1.10.2.3.	Ligand Alan Teorisi (LAT).....	27
1.10.2.4.	Moleküler Orbital Teori (MOT).....	27
1.10.3.	Elektronegatiflik.....	28
1.10.4.	Elektron İlgisi.....	28
1.10.5.	İyonlaşma Enerjisi.....	28
1.10.6.	Koordinasyon Sayısı.....	29
1.10.7.	Oksidasyon Sayısı.....	29
1.10.8.	Hibritleşme.....	29
1.11.	Karakteristik X-Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki.....	29
1.12.	Kimyasal Durumun Analizinde Kimyasal Etkilerin Kullanılması.....	30
1.13.	Şiddetlendirme Etkisi.....	31
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.	Deney Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması.....	32
2.1.1.	Enerji Ayrımlı X-Işını Floresans Spektroskopisi (EDXRF).....	32
2.1.2.	Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri.....	33
2.2.	Dedektör Verimi.....	37
2.2.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi.....	37
2.2.2.	I ₀ Gε'nin Tayini.....	38
2.3.	Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	39

2.4.	Numunelerin Hazırlanması.....	41
2.5.	Numunelerin Uyarılması, Karakteristik X-Işını Ölçümlerinin Alınması ve Deneysel Geometrisi.....	43
2.6.	Karakteristik Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi.....	45
2.6.1.	Karakteristik X-Işını Şiddet Oranlarının Deneysel Olarak Ölçülmesi.....	46
2.6.2.	Karakteristik X-Işını Şiddet Oranlarının Teorik Olarak Hesaplanması.....	46
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	48
3.1.	Numunelerden Elde Edilen Karakteristik X-Işınları ve Spektrumları.....	48
3.2.	Dedektörün Verimlilik Eğrisinin Tayini.....	50
3.3.	K ve Ca Bileşikleri İçin K_{β}/K_{α} X-Işını Şiddet Oranları.....	51
4.	SONUÇLAR.....	54
5.	ÖNERİLER.....	56
6.	KAYNAKLAR.....	57
	ÖZGEÇMİŞ.....	60

ÖZET

Bu çalışmada, potasyum ve kalsiyum bileşiklerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının üzerine kimyasal etki araştırılmıştır.

Numuneler 50 mCi'lik, 5,96 keV enerjili ^{55}Fe radyoizotop halka kaynağından yayımlanan fotonlarla uyarılmış ve numunelerden yayımlanan karakteristik K X-ışınları, rezolüsyonu 5,89 keV'de 160 eV olan Si(Li) dedektörü kullanılarak sayılmıştır.

Çalışmada ölçülen deneysel değerler, literatürle ve K ve Ca için hesaplanan elemental teorik değerlerle karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak, potasyum ve kalsiyum bileşiklerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının üzerine kimyasal etki gözlenmiştir. İncelenen Ca bileşiklerindeki kimyasal etkinin K bileşiklerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Etki, K Kabuğu Şiddet Oranları, K ve Ca Bileşikleri

SUMMARY

Influence of Chemical Effect on the K X-Ray Intensity Ratios of Calcium and Potassium Compounds

Chemical effect on K_{β} / K_{α} x-ray intensity ratios of some K and Ca compounds were studied in this study.

The samples were irradiated by 5,96 keV photons emitted from 50 mCi ^{55}Fe annular radioisotope source and characteristic K X-ray from the samples were counted by means of Si(Li) detector which has a resolution 160 eV at 5,89 keV.

The measured values were compared with the theoretical values in literature and calculated values for elemental K and Ca.

Consequently, chemical effect was observed on the K_{β} / K_{α} intensity ratios of calcium and potassium compounds. The chemical influence on K_{β} / K_{α} intensity ratios of Ca compounds is greater than that of the K compounds.

Key Words: Chemical Effect, K Shell Intensity Ratios, K and Ca Compounds

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Elektromanyetik radyasyonlar ve çeşitleri.....	3
Şekil 2. Elektromanyetik radyasyonun soğurulmasının şematik gösterimi.....	7
Şekil 3. Fotoelektrik olay.....	8
Şekil 4. Compton saçılması.....	11
Şekil 5. Ca elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kısımları.....	13
Şekil 6. Karakteristik X-ışınlarının meydana gelmesi.....	14
Şekil 7. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi.....	17
Şekil 8. İdeal bir X-ışını spektrumu.....	18
Şekil 9. ⁵⁵ Fe radyoizotopunun bozunma şeması.....	25
Şekil 10. Şiddetlendirme etkisinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 11. X-ışını floresans sistemi.....	33
Şekil 12. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynağından elde edilen Ag' nin K spektrumunun üç tip X-ışını detektörlerindeki ayırma kapasiteleri.....	34
Şekil 13. Lityum sürüklenmiş Si(Li) dedektör kesiti.....	35
Şekil 14. X-ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı.....	36
Şekil 15. Enerji ayrımlı X-ışını floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	44
Şekil 16. EDXRF ölçüm sisteminin genel görünüşü.....	45
Şekil 17. KI bileşiği için K X-ışını spektrumu.....	48
Şekil 18. KNO ₃ bileşiği için K X-ışını spektrumu.....	49
Şekil 19. Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O bileşiği için K X-ışını spektrumu.....	49
Şekil 20. ⁵⁵ Fe radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ Ge'nin enerji ile değişimi.....	51

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.....	16
Tablo 2. XRF analizi ile numunelerin uyarılmasında kullanılan radyoizotop kaynaklar ve önemli karakteristikleri.....	23
Tablo 3. ⁵⁵ Fe kaynağı kullanılarak dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri.....	41
Tablo 4. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının ölçülmesinde kullanılan K bileşikleri ve özellikleri.....	42
Tablo 5. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının ölçülmesinde kullanılan Ca bileşikleri ve özellikleri.....	43
Tablo 6. ⁵⁵ Fe kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri.....	50
Tablo 7. K bileşikleri için kütle soğurma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörleri(β).....	52
Tablo 8. Ca bileşikleri için kütle soğurma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörleri (β).....	52
Tablo 9. K için deneysel ve teorik K X-ışını şiddet oranları.....	53
Tablo 10. Ca için deneysel ve teorik K X-ışını şiddet oranları.....	53

SEMBOLLER DİZİNİ

a_K	: K tabakası için Auger olayı ihtimaliyeti
c	: Işık hızı
dx	: Levhanın kalınlığı
$d\Omega$: Katı açısı
$d\sigma_{KN}(\theta)$: Klein-Nishina diferansiyel tesir kesiti
E.C.	: Elektron yakalama
E	: Gelen foton enerjisi
E_{fe}	: Sökülen elektronun enerjisi
$F(x,Z)$: Atomik form faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
G	: Kaynak-numune ve numune-dedektör kompozisyonuna bağlı geometrik faktör
h	: Planck sabiti
I	: Numuneden çıkan foton şiddeti
I_0	: Numuneye gelen foton şiddeti
K	: Geri tepen elektronun kinetik enerjisi
K_{ab}	: K tabakası soğurma kısıtı
K_β/K_α	: K X-ışını şiddet oranları
m_0	: Elektronun durgun kütlesi
m_i	: Numune içindeki analitik madde miktarı
M	: Elementin atomik kütlesi
n_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
r_e	: Etkin elektron yarıçapı
R	: Dedektör rezölasyonu
$S(x,Z)$: İnkoherent saçılma fonksiyonu
t	: Zaman
$T_{1/2}$: Radyoizotop için yarı ömür süresi

Z	: Atom numarası
λ	: Gelen fotonun dalga boyu
ν	: Gelen fotonun frekansı
γ	: Gama fotonu
μ	: Lineer soğurma katsayısı
ϕ_K	: Elektronun bağlanma enerjisi
σ_K	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
θ	: Saçılma açısı
w_i	: Materyal içindeki elementin ağırlık kesri
μ/ρ	: Kütle soğurma katsayısı
τ/ρ	: Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
σ/ρ	: Saçılma kütle soğurma katsayısı
κ/ρ	: Çift oluşum kütle soğurma katsayısı
ω_K	: K tabakası floresans verimi
$\bar{\omega}$: Ortalama floresans verimi
ϵ_E	: E enerjili bir foton için dedektör verimi
$\beta(E)$: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
$\Gamma_{A,R}$: Işımasız- ışımali geçiş hızları
η_{KL}	: K tabakasından L tabakasına ışımali ve ışımasız boşluk geçiş ihtimaliyeti

1.GENEL BİLGİLER

1.1 . Giriş

Bir moleküldeki atomun, enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır [1]. Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronunun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur ve bunun sunucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir. Atomun en iç kabukları bile bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim, seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır ve bu elementler için K ve L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir. Daha yüksek atom numaralı elementlerde ise L X-ışınları üzerine kimyasal etkilerin, K X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha büyük olduğu gözlenmektedir. N baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. L X-ışını üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d gurubu elementlerinde çalışılmış ve gözlenmiştir [1-9]. L X-ışını floresans tesir kesiti ve L X-ışını şiddet oranlarının kimyasal etkisi üzerine değişik metod, farklı numuneler ve farklı enerji tabakaları üzerinde çalışmalar yapılmıştır [4,22,34].

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri, floresans verimler ve coster-kroning geçiş ihtimaliyetleri yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda, elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırılmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır. K X-ışınları ile ilgili olarak, K_{β}/K_{α} şiddet oranlarına kimyasal etki çalışılmış [2-4] ve sonuçları bileşiklerin

simetrisine, oksidasyon sayısına ve atomun perdeleme etkisine göre yorumlanmıştır [2]. Bazı araştırmacılar, K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiyi incelemişler ve sonuçlarını değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlamışlardır [4,35,36]. K X-ışınlarını deneysel olarak çalışan araştırmacılar numuneleri uyarmak için çeşitli metotlar kullanmışlardır. Numuneler X-ışını tüpüyle, γ -ışınlarıyla, α -parçacıklarıyla, elektronlarla, protonlarla ve ağır iyonlarla bombardıman edilerek K tabakası karakteristik X-ışınları ölçülmüştür. Bunlardan başka elektron yakalaması sonucu yayımlanan K tabakasına ait X-ışını şiddet oranları da çalışılmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan K tabakası floresans verimi ve floresans tesir kesiti ile ilgili çalışmalar da mevcuttur .

Bu çalışmada bazı K ve Ca bileşiklerinin X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar diğer çalışmalarla ve saf elementlerin teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca numunelerin uyarılmasında kullanılan radyoaktif kaynak için, Si(Li) dedektörün verimlilik eğrisi tespit edilmiştir.

1.2. Elektromanyetik Spektrumlar

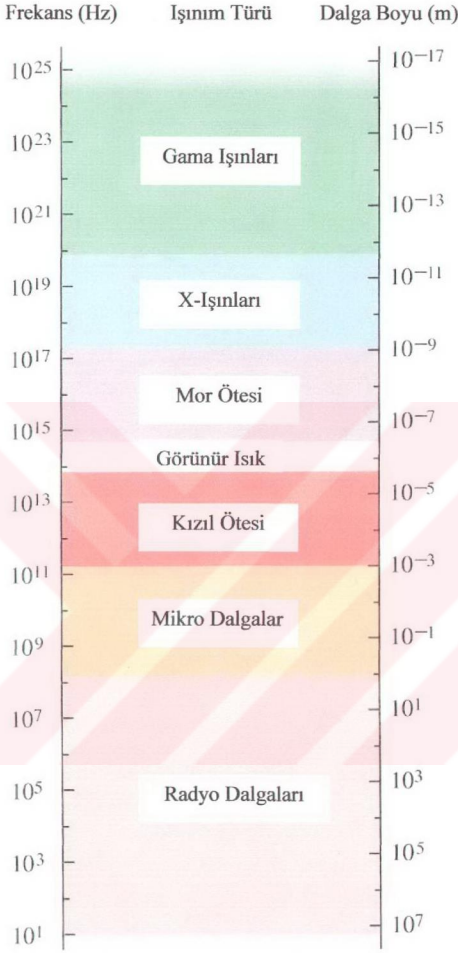
Işığın renklerinin dalga boylarına göre diziliş anlamında kullanılan spektrum, en genel manada, parçacık ve fotonların enerjilerine, frekanslarına, dalga boylarına veya saçılma açılarına göre şiddet dağılımlarının oluşturduğu desenler olarak tanımlanır.

1.2.1. Elektromanyetik Dalgaların Spektrumu

Bütün elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı (c) ile yayıldıklarından frekansları (ν) ve dalga boyları (λ) birbirlerine

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

ifadesi ile bağlıdır. Bütün radyasyon şekilleri ivmeli yükler tarafından oluşturulduğundan bir dalga boyu çeşidi ile bitişindeki arasında keskin bir ayırım bulunmamaktadır. Elektromanyetik spektrumu gösteren elektromanyetik dalgaların çeşitli tipleri, dalga boyları ve frekanslarına göre Şekil 1'de verilmiştir. Dalga tiplerine verilen isimler, basitçe dalganın içinde bulunduğu spektrum bölgesini tanımlamaya uygun olarak verilmişlerdir.



Şekil 1. Elektromanyetik radyasyonlar ve çeşitleri

1.2.1.1. Radyo Dalgaları

Bu tür dalgalar, iletken tellerden geçen ivmeli yüklerin sonucudur. Kabaca 1 m'den uzun bütün dalga boylarını içerir. LC titreşkenleri gibi elektronik cihazlar vasıtasıyla meydana gelirler. Radyo dalgaları; TV, FM, kısa, orta ve uzun dalga olarak çeşitli bölgelere ayrılırlar.

1.2.1.2. Mikrodalgalar (Kısa Dalgaboylu Radyo Dalgaları)

1 mm ile 30 cm arasında değişen dalga boylarına sahiptirler ve elektronik cihazlarla meydana getirilirler. Kısa dalga boylarından dolayı, havacılıkta kullanılan radar sistemleri ile maddenin atomik ve molekül parametrelerinin incelenmesi için çok uygundur. Mikrodalga fırınlar, bu dalgaların evimizdeki ilginç uygulamasını temsil eder.

1.2.1.3. Kızılötesi Dalgalar (Isı Dalgaları)

1 mm'den görünür ışığın en uzun dalga boyu olan $7 \cdot 10^{-7}$ m'ye kadar değişen dalga boylarına sahiptirler. Sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolayca soğurulurlar.

Bir maddenin soğurduğu kızılötesi enerjisi ısı şeklinde kendini gösterir. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji vasıtası ile, atomların titreşim ve öteleme hareketleri artar. Dolayısıyla maddede bir sıcaklık artması meydana gelir. Kızıl ötesi radyasyonun, fizik tedavi, kızılötesi fotoğrafçılığı ve titreşim spektroskopisini içeren pratik ve bilimsel uygulamaları vardır.

1.2.1.4. Görünür Dalgalar

Elektromanyetik dalgaların en bilinen şekli olarak, insan gözünün görebildiği spektrum kısmı olarak tanımlanabilir. Işık, atom ve moleküllerdeki elektronların yeniden düzenlenmeleri ile oluşur. Görünür ışığın çeşitli dalga boyları, mordan ($\lambda \approx 4 \cdot 10^{-7}$ m) kırmızıya kadar ($\lambda \approx 7 \cdot 10^{-7}$ m) değişen renklerle sınıflandırılır. Gözün duyarlılığı dalga boyunun bir fonksiyonudur. Duyarlılık, $5,6 \cdot 10^{-7}$ m (sarı-yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır.

1.2.1.5. Morötesi (Ultraviyole) Dalgalar

4.10^{-7} m ile 6.10^{-8} m arasındaki dalga boylarını kapsar. Morötesi ışınlar güneş yanıklarının başlıca nedenidir. Güneşten gelen mor ötesi ışının çoğu, üst atmosferdeki veya stratosferdeki atomlar tarafından yutulur. Böylece büyük miktarlardaki morötesi ışınların insanlar üzerinde zararlı etkiler yapması engellenmiş olur. Stratosferin önemli bir bileşeni, morötesi radyasyonun oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan ozon (O_3)'dur. Bu tabaka öldürücü yüksek enerjili morötesi radyasyonu ısıya dönüştürür ve sonuçta stratosfer tabakası ısınır.

1.2.1.6. X-ışınları

10^{-9} m ile 10^{-12} m aralığında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının en genel kaynağı bir metal hedefi bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. Bu tür X-ışınlarına, sürekli X-ışınları denir. Atomun iç yörünge elektronlarının uyarılması sonucu oluşan boşluğun üst yörünge elektronları tarafından doldurulmasıyla ortaya çıkan X-ışınlarına da karakteristik X-ışınları denir. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olarak ve belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır. Aynı zamanda bilimde ve teknikte pek çok kullanım alanları vardır.

1.2.1.7. Gama (γ) Işınları

Radyoaktif çekirdekler tarafından (^{60}Co ve ^{137}Cs gibi) ve belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları 10^{-12} m ile 10^{-16} m arasındadır. Bu ışınlar yüksek derecede giricilik özelliğine sahiptirler. Bu nedenle canlı dokular tarafından soğurulduğunda, mutasyon gibi ciddi zararlar oluştururlar. Tedbir olarak bu tür radyasyonlu yerlerde çalışanlar, kalın kurşun tabaka benzeri iyi soğurucu maddelerle korunmalıdır.

1.2.1.8. Kozmik Işınlr

Enerjileri oldukça büyük ve nüfuz kabiliyeti yüksek olan ışınlardır. Uzaydan atmosfere her saniyede, yaklaşık 10^9 eV enerjili ve hemen hepsi proton olan $2 \cdot 10^8$ civarında kozmik ışın parçacıkları gelir. Bunlar atmosferdeki azot ve oksijen gibi atomlarla etkileşerek ikincil parçacıklar meydana getirirler. Uzaydan gelen orijinal kozmik ışın parçacıklarının hemen hepsi deniz seviyesinde kaybolur.

1.3. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi

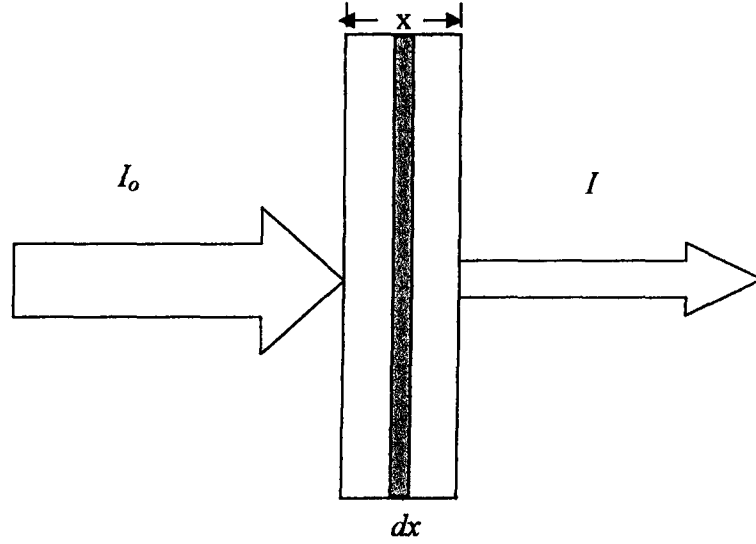
Elektromanyetik radyasyon, bir madde üzerine düşürülecek olursa, madde içerisine giren radyasyon, atomların bağlı elektronları, serbest elektronları, çekirdeği ile birlikte, çekirdeğin veya elektronların Coulomb alanıyla etkileşmeler yapar.

Bir elektromanyetik radyasyon demeti x kalınlığındaki bir maddeden geçirilecek olursa, gelen demet ve madde arasındaki etkileşmelerin kompleks bir sonucu olarak, çıkan elektromanyetik radyasyon demetinin şiddetinde bir azalma olduğu gözlenir. Şekil 2'de elektromanyetik radyasyonun soğurulmasının şematik gösterimi verilmektedir. Madde ile gelen demet arasındaki soğurma olayları ve türü için hedef materyalin kalınlığı ve atom numarasının değeri de önemli bir etkidir. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha ince olduğunda, bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer ancak soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha kalın ise parçacıklar bütün enerjisini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz.

dx kalınlığındaki bir madde üzerine düşürülen I şiddetindeki demetin şiddetindeki soğurma,

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dx \quad (2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ (cm^{-1}), lineer soğurma katsayısıdır ve birim uzunluk başına azalma ihtimalinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. μ , X-ışınlarının veya γ -ışınlarının etkileştiği madde ve ışının enerjisine bağlıdır. (2) bağıntısındaki (-) işareti kalınlık arttıkça şiddetin azalacağını ifade etmektedir. Madde üzerine I_0 şiddetinde bir ışın demeti düştüğünde, maddeden geçen ışın şiddeti;



Şekil 2. Elektromanyetik radyasyonun soğurulmasının şematik gösterimi

$$I(x) = I_0 \exp \left[- \int_0^x \mu(x) dx \right] \quad (3)$$

olarak verilir. Eğer madde homojen ise (3) bağıntısı,

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (4)$$

şeklini alır ve bu ifadeye Lambert-Beer kanunu denir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromanyetik radyasyon demetinin şiddetindeki soğurulmanın, soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir. Genel olarak elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesini, soğurma ve saçılma olarak iki grup altında toplayabiliriz.

1.3.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

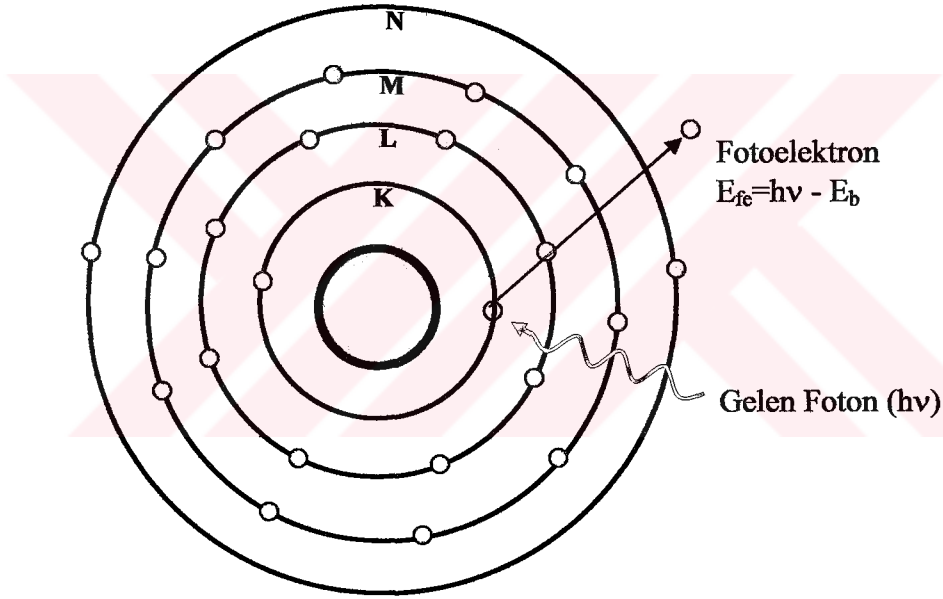
1.3.1.1. Fotoelektrik Olay

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. Bu işlem sırasında foton tamamen soğurulur ve kopan elektronun kinetik enerjisi,

$$E_{fe}=h\nu - E_b \quad (5)$$

ile verilir. Burada E_b , yörünge elektronun bağlanma enerjisidir. Serbest bir elektronun fotoelektrik olaya sebep olması imkansızdır. Çünkü, bu durumda momentum korunmaz. Oysaki, bağlı elektronlar durumunda atom geri teper ve böylece momentum korunur. Bu işlem sırasında foton tamamen soğurulur. K kabuğu elektronlarından birinin sökülmesi ile oluşan bir fotoelektrik olay Şekil 3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. Fotoelektrik Olay

K kabuğunda oluşturulan boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bu işlem sonucu, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır ve bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak adlandırılır.

Oluşan karakteristik X-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen bu foton atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisini sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk başına X-ışını

yayımlanma ihtimali floresans verim (ω) olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayımlanma ihtimali, büyük atom numaralı elementlerinkine oranla daha büyüktür. Büyük atom numaralı elementler için karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali küçük atom numaralılarına göre daha büyüktür. Bunun sebebi, küçük numaralı atomlarda iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisinin, dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden çok yakın olmasıdır.

1.3.1.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektron ile bir pozitrona dönüşmesi olayıdır. Bu olay için eşik enerjisi $2m_0c^2$ 'dir. Burada $m_0c^2=0,511$ MeV olup elektronun durgun kütle enerjisidir. 1,02 MeV'den daha büyük enerjili bir foton, yüksek atom numaralı bir elementin çekirdeğinin yakınından geçerken yok olur ve elektron-pozitron çifti meydana gelir. Elektron ile pozitronun kütleleri birbirine eşit, yükleri ise eşit fakat zıt işaretlidir. Bu olay çekirdek etrafında olduğundan hiçbir korunum ilkesi bozulmamış olur. Sonuçta yük, çizgisel momentum ve toplam enerji korunur.

X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayı çalışmamızda söz konusu değildir.

1.3.2. Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi olaylarından biri olan saçılmayı, saçılan ışının enerjisine göre koherent ve inkoherent saçılma olarak iki gruba ayırabiliriz.

1.3.2.1. Koherent Saçılma

Koherent saçılma gelen fotonun enerjisinde ve fazında bir değişiklik olmadan meydana gelen saçılma olarak adlandırılır. Bu saçılma olayında gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir ilişki vardır. Atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti her bir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamından faydalanılarak

bulunur. Çoğu zaman da Thomson, Delbrück, Rayleigh ve Nükleer Rezonans saçılmalar koherent saçılma olarak bilinir. Bir atomdan saçılma için genlikler, bu dört tip saçılmadan olan katkıların koherent bir toplamı gibi yazılabilir [10].

$$A=A^R + A^T + A^N + A^D \quad (6)$$

Burada, A^R Rayleigh saçılma genliğini, A^T Thomson saçılma genliğini, A^N nükleer rezonans saçılma genliğini, A^D Delbrück saçılma genliğini temsil etmektedir.

1.3.2.2. İnkohherent Saçılma

Gelen foton ile saçılan foton arasında enerji farkı meydana geliyorsa bu tür saçılmaya inkohherent saçılma denir. Yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları ve fazları birbirinden farklıdır. İnkohherent saçılmada faz ilişkisi yoktur. Bu durumda atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti, atomun her bir elektronu tarafından saçılma şiddetleri toplanarak bulunur. Bir atoma ait inkohherent saçılma tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma_{sc}}{d\Omega} = S(x, Z) \frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} \quad (7)$$

ile verilir. Burada $\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega}$ Klein-Nishina tesir kesiti olup,

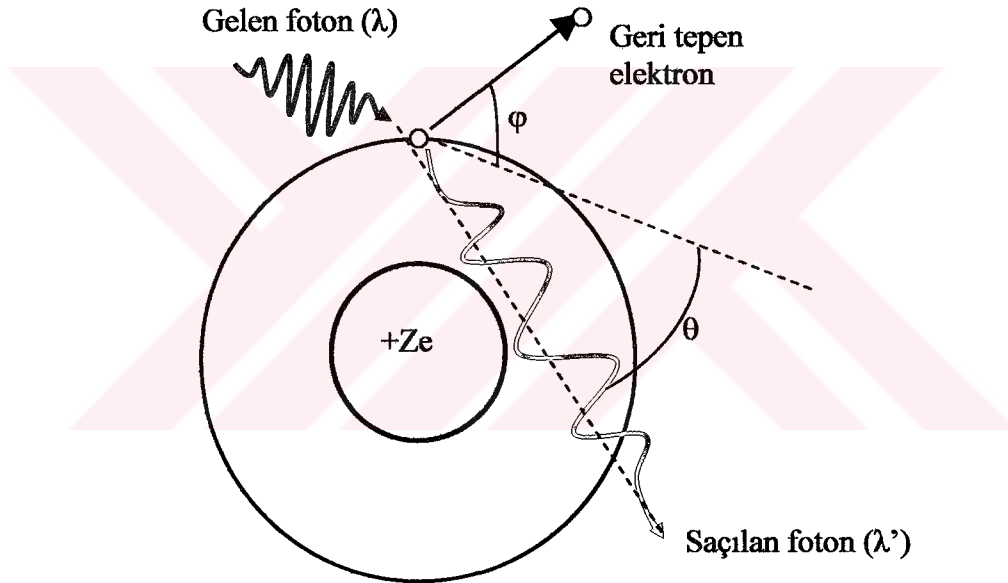
$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} (1 + k(1 - \cos \theta))^2 \left(1 + \cos^2 \theta + \frac{k^2 (1 - \cos^2 \theta)^2}{1 + k(1 - \cos \theta)} \right) \quad (8)$$

denklemleri ile verilir. $S(x, Z)$ ise inkohherent saçılma fonksiyonudur [11].

İnkohherent saçılma, Compton saçılması, Nükleer saçılma ve Raman saçılması olmak üzere üç gruba ayrılır. Bunların arasında en etkin olanı Compton saçılmasıdır.

1.3.2.2.1. Compton Saçılması

Compton olayı, ışığın tanecikli yapıda olduğunu gösteren önemli olaylardan biridir. Gelen foton, kendisine kıyasla çok zayıf bağlı veya serbest bir elektron ile çarpışarak enerjisinin bir kısmını kaybeder ve geliş doğrultusundan sapar. Bu sırada gelen fotonla etkileşen elektron yörüngesinden koparılarak belli bir açıyla saçılır. Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin, gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda etkili olarak gözlenir. Şekil 4'te görüldüğü gibi θ saçılan fotonun geliş doğrultusuyla, ϕ ise geri tepen elektronun geliş doğrultusuyla yaptığı açıdır.



Şekil 4. Compton Saçılması

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

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) \quad (9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m_0 elektronun durgun kütlesi, θ fotonun saçılma açısı, c ışık hızı, h ise Planck sabitidir. Denklem (9)'da görüldüğü gibi dalga boyundaki değişim gelen

fotonun λ dalga boyundan bağımsızdır. h/m_0c büyüklüğüne elektronun Compton dalga boyu denir ve değeri $0,024 \text{ \AA}$ 'dur. O halde dalga boyundaki en büyük değişme $\theta=180^\circ$ için $0,048 \text{ \AA}$ değerinde olacaktır.

Fotoelektrik olay genellikle K ve L tabakalarına ait elektronlarda baskın olmasına rağmen, Compton olayı dış tabaka elektronlarında daha baskındır.

1.4. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kuvvetleri

x kalınlığındaki bir maddeyi geçen X-ışını demetindeki soğurulmayı veren (4) bağıntısındaki μ lineer soğurma katsayısı olarak tanımlanmıştır. Lineer soğurma katsayısından başka, maddeye ait kütle soğurma katsayısı (μ/ρ), atomik soğurma katsayısı (μ_a) ve molar soğurma katsayısı (μ_{mol}) olmak üzere üç farklı soğurma katsayısı daha vardır. Bu soğurma katsayıları, ilgili madde için toplam soğurma katsayılarıdır. Kütle soğurma katsayısı için fotoelektrik, saçılma ve elektron çifti meydana gelmesi olaylarının üçü de demetin şiddetinde azalmaya neden olduklarından bu olayların tesir kesitlerinin toplamı, toplam soğurma katsayısını verir. Bu da;

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\varphi}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\kappa}{\rho} \quad (10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada (φ/ρ) fotoelektrik kütle soğurma katsayısı, (σ/ρ) saçılma kütle soğurma katsayısı, (κ/ρ) ise çift oluşum kütle soğurma katsayılarıdır. Toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısı (φ/ρ), atomun enerji seviyelerine bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

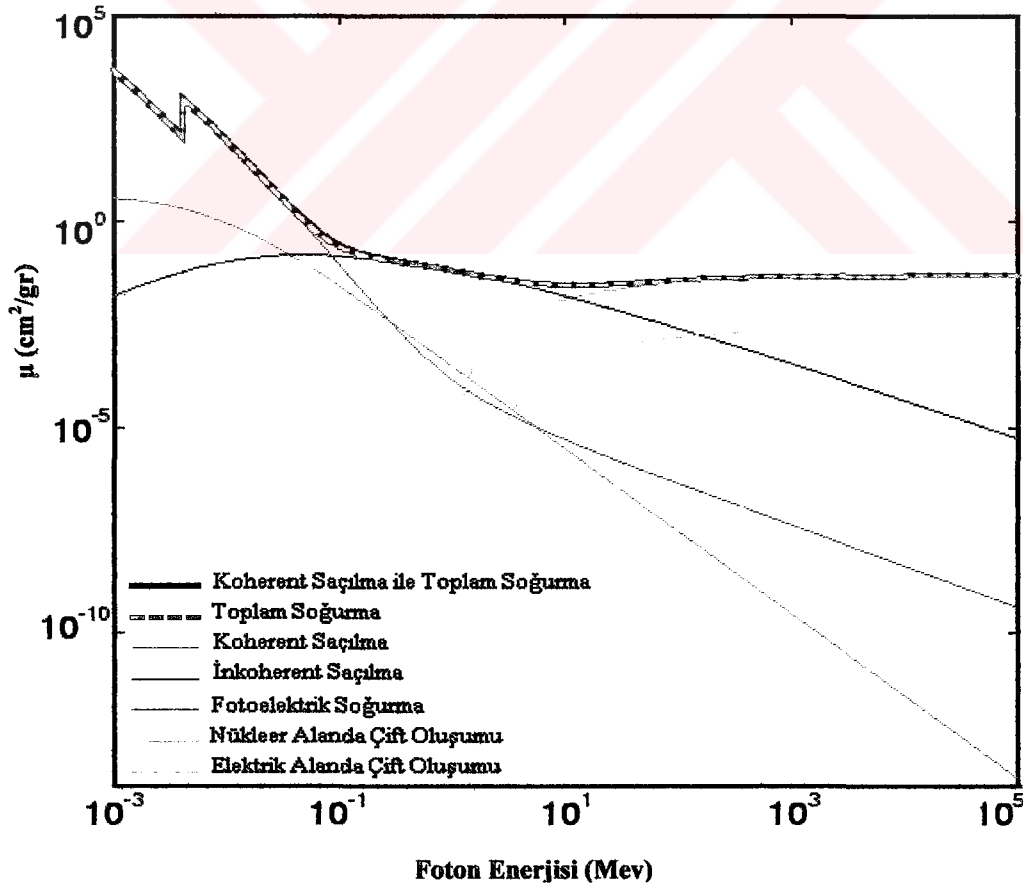
$$\left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_E = \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,K} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_1} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_2} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_m} + \dots \quad (11)$$

Daha genel olarak bu ifade

$$\left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_E = \sum_i \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,i} \quad (12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $(\phi/\rho)_{E,i}$, i. elektron seviyesinin (i =K, L_I, L_{II}, L_{III} ...) E enerjili foton için fotoelektrik kütle soğurma katsayısını göstermektedir. Fotoelektrik etkileşme ihtimaliyeti, gelen X-ışınının enerjisi, elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise o derece yüksektir. Bundan dolayı bir atomda bir elektron seviyesine ait X-ışınları soğurma ihtimaliyetinin en büyük değeri, elektronların bağlanma enerjilerine eşit X-ışınları ile bombardıman edildiği zamandır.

Bir elementin atomunun verilen bir seviyesinden bir elektron sökebilmek için gerekli minimum foton enerjisi, o element atomunun o seviyesinin soğurma kıyısı olarak bilinmektedir. Her bir elementin çeşitli uyarılma enerjileri olduğu gibi çeşitli soğurma kıyıları da vardır. Bir atomun K kabuğu için bir (K_{ab}), L kabuğu için üç (L_{Iab} , L_{IIab} , L_{IIIab}), M kabuğu için beş, N kabuğu için yedi soğurma kıyısı vardır. Her bir elementin soğurma kıyısı enerjisi, dış yörüngelerden içteki yörüngelere doğru gittikçe artar. Şekil 5'de Ca elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları verilmiştir.

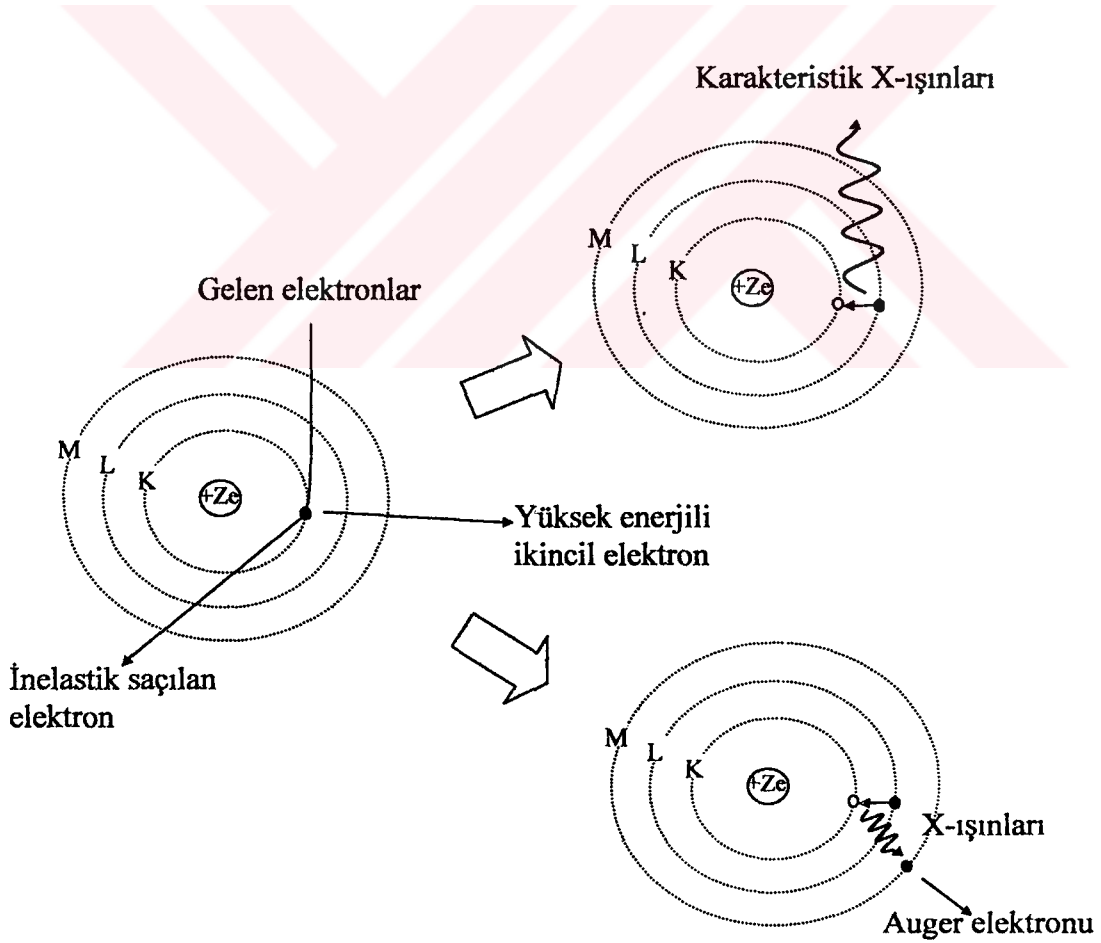


Şekil 5. Ca Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları

Görüldüğü gibi bir soğurma kıyısından sonra uyarıcı foton enerjisi devamlı düşürülecek olursa soğurma katsayısında ani bir düşme olur ve bir sonraki soğurma kıyısına doğru soğurma katsayısında yeniden düzenli bir artış görülür.

1.5. Karakteristik X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

X-ışınları $10^{-9} - 10^{-12}$ m aralığında kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. Bunlar yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomun iç yörüngelerinde oluşan boşluklara elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların madde içerisinde adım adım yavaşlaması neticesinde meydana gelen X-ışınlarına, sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilmektedir. β ışınları, iç dönüşüm elektronları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronları sürekli X-ışını spektrumu verirler.



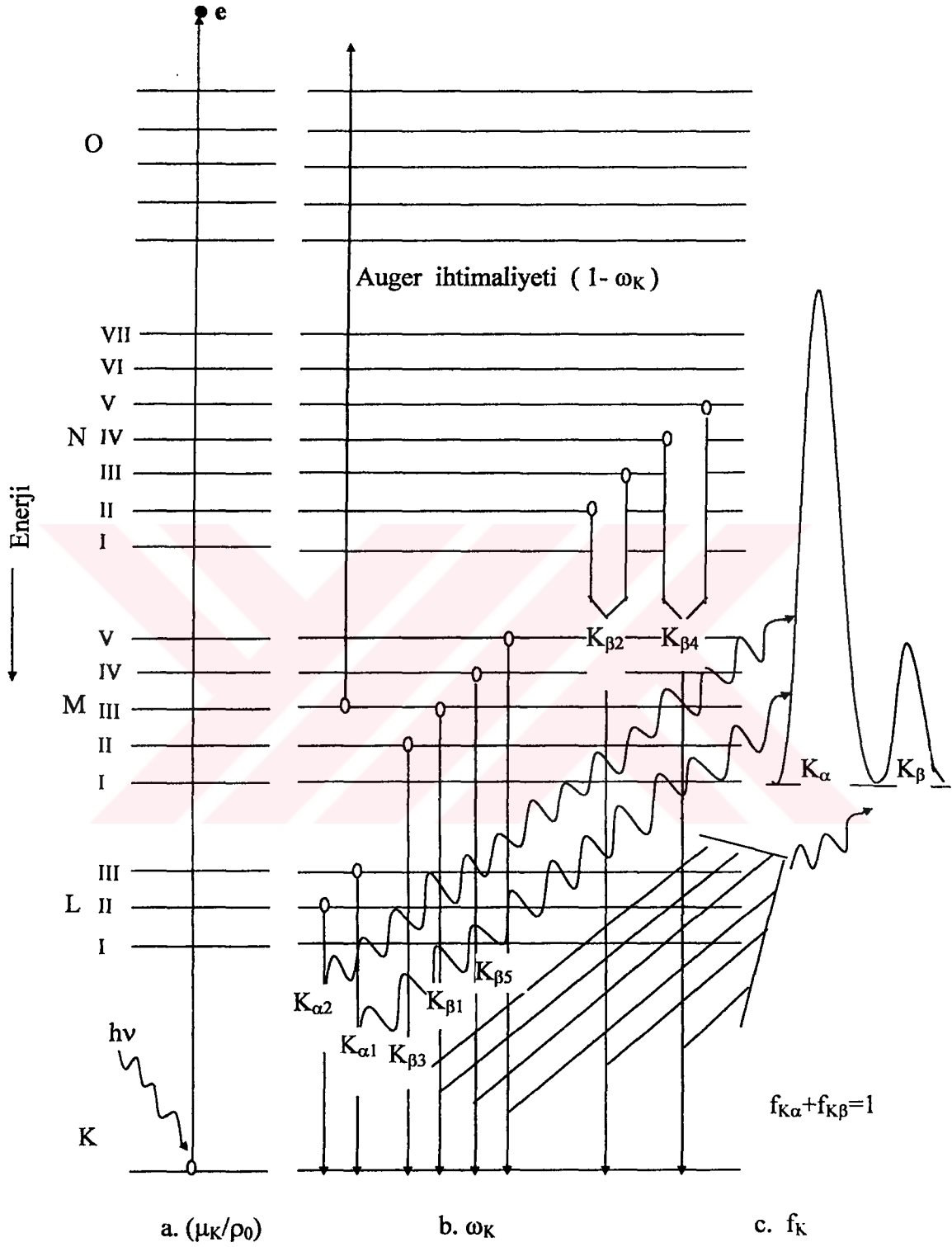
Şekil 6. Karakteristik X-ışınlarının meydana gelmesi

Atomun bağılı iç yörünge elektronları, uyarıcılarla dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluk daha dış kabuklardaki elektronlarca 10^{-12} - 10^{-14} saniye içerisinde doldurulur. Bu geçişten bir foton yayınlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişlerinden yayımlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu veya karakteristik X-ışını adı verilmektedir. Şekil 6'da karakteristik X-ışınlarının üretilmesi ve Auger elektronunun meydana gelmesi gösterilmiştir.

Bir foton tarafından, atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasından doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını K_{α} , diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa K_{β} X-ışını olarak adlandırılır. L karakteristik çizgileri de benzer şekilde meydana gelir. K kabuğundaki boşluk diğer kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 1'de gösterilmiştir [16]. Şekil 7'de ise atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada; a. soğurulmayı, b. karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, c. herhangi bir karakteristik X-ışını çizgisinin yayımlanma yüzdesini temsil etmektedir.

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

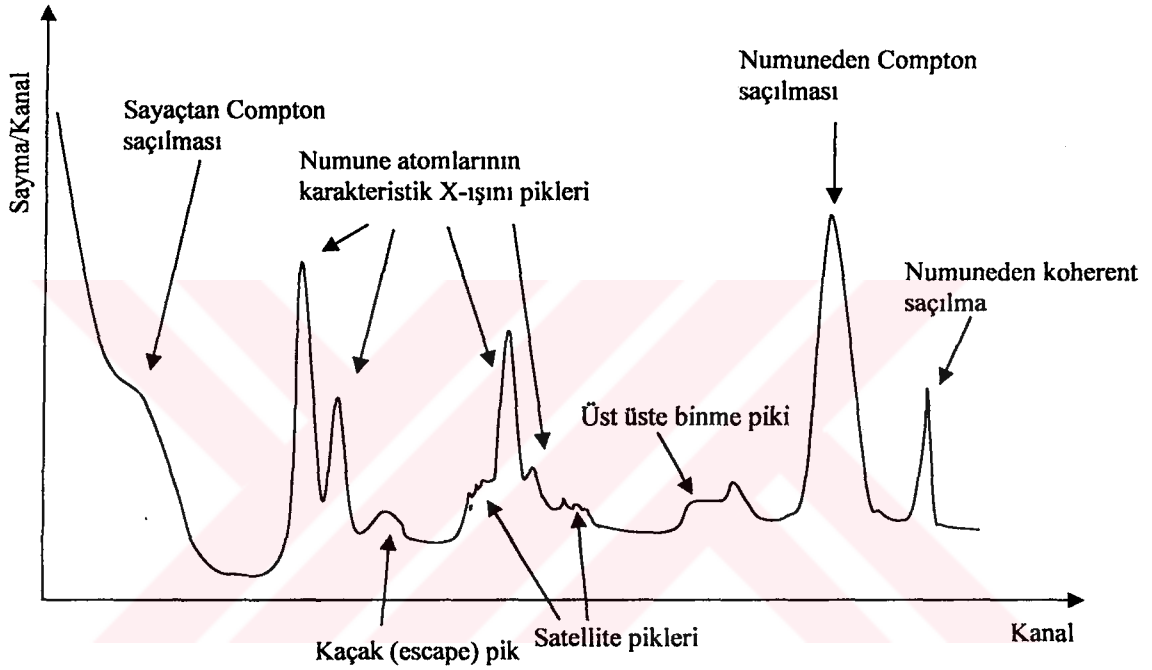
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	$L_{\beta 17}$	L _{II} -M _{III}
$K_{\alpha 2}$	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
$K_{\beta 2'}$	K-N _{III}	$L_{\gamma 3}$	L _I -N _{III}
$K_{\beta 2''}$	K-N _{II}	$L_{\gamma 4}$	L _I -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_I	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_{ξ}	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	L_{ι}	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_{ν}	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}



Şekil 7. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi

1.6. X-Işını Spektrumları

X-ışını spektrumlarında incelenen elementin karakteristik X-ışını piklerinin yanı sıra başka piklerde gözlenebilir. Şekil 8'de tipik X-ışını spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda, karakteristik X-ışını pikleri, inkoherent saçılma pikleri, koherent saçılma pikleri, kaçak pikler ve üst üste binme pikleri mevcuttur [12].



Şekil 8. İdeal bir X-ışını spektrumu

Karakteristik X-ışını pikleri: İncelenen numunedeki elementlerden gelen ve elementler hakkında bize bilgi veren K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , L_{γ} ,... gibi piklerdir.

Koherent saçılma pikleri: Kaynaktan numuneye gelen primer gama ışınlarının numune içerisindeki atomlardan enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu oluşurlar.

Kaçak (escape) pik: İncelenen numuneden yayımlanan karakteristik X-ışını fotonları dedektöre ulaştıklarında, dedektör atomlarının birinden bir elektron sökerek elektron boşluk çifti oluşturur. Bu olay sonunda yayımlanan karakteristik X-ışınları bir etkileşme yapmadan dedektörü terk ederse dedektöre gelen fotonlar gerçek enerjilerinden daha az bir enerji ile sayılırlar. Bu şekilde düşük enerji bölgesinde bir pik meydana gelir. Bu pike kaçak pik denir.

Üst Üste Binme Piki: Dedektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X-ışını fotonunun dedektör tarafından bir tek foton gibi sayılması sonucu oluşan piktir.

Compton Piki: Kaynaktan numuneye gelen primer gama ışınları numune içerisinde inkoherent saçılmaya uğradıkları zaman, enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Bu şekilde saçılmaya uğrayan fotonlar Compton pikini oluştururlar. Enerji kaybından dolayı Compton piki, koherent pikten daha düşük enerjili bölgede oluşur.

Satellite Piki: Atom primer ya da sekonder fotonlarla veya elektronlarla da aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir X-ışını halinin yarı ömrünün $\sim 10^{-16}$ saniye gibi çok kısa ve uyarıcı şüadaki elektron yoğunluğunun hedef atomdakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırmada, aynı atom için ard arda iki kez çarpışma ve iki kez iyonlanmış halde bulunma hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlanmış atomlardan yayımlanan çizgilerin dalga boyları, bir kere iyonlanmış atomlardan yayımlanan çizgilerin dalga boylarından biraz farklıdır. Bu tür çizgiler Satellite veya non-diyagram çizgileri olarak adlandırılmaktadır.

1.7. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişler

Bir atomda herhangi bir yolla K tabakasında meydana getirilen bir boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyetine K tabakasının floresans verimi denir ve

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (13)$$

ile verilir. η_K , K tabakasında meydana getirilen boşlukların sayısı, I_K yayımlanan toplam K X-ışınlarının sayısıdır. Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı iki nedenden dolayı daha karmaşıktır;

- K tabakası üzerindeki tabakalar birden fazla alt tabakadan meydana gelmiştir. Ortalama floresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna daha kuvvetlice bağlıdır.
- Ayrıca alt tabakalara sahip tabakalarda tabaka içi geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster-Kronig geçişler de mevcuttur.

Bilindiği gibi bir atomda kabuklar arasındaki geçişler $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$ ve $\Delta j = \pm 1, 0$ şartlarına bağlı olup, bunun dışındaki geçişler yasak geçişlerdir. $\Delta n = 0$ olduğu alt tabakalar arasındaki geçişlere ya da boşluk transferine Coster-Kronig geçişleri denir. Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri f_{ij} şeklinde gösterilir. Bu i . alt tabakadaki boşluğun j . alt tabakaya kayması ihtimalidir. Coster-Kronig geçişleri ışımasız $f_{ij}(A)$ ve ışımalı $f_{ij}(R)$ olmak üzere iki kısımdan ibarettir. Bu durumda

$$f_{ij} = f_{ij}(A) + f_{ij}(R) \quad (14)$$

yazılabilir. $f_{ij}(R) \ll f_{ij}(A)$ dır ve $f_{ij}(R)$, $f_{ij}(A)$ 'ya göre ihmal edilirse

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j x)}{\Gamma(L_i)} \quad x = M, N, O \quad j > i \quad (15)$$

şeklinde verilebilir. Burada Γ_A , Auger kısmi genişliği (Auger geçiş hızlarının toplamı)' dir.

1.8. Auger Geçişleri

Herhangi bir yolla atomlarda meydana getirilen bir boşluk diğer üst tabaka elektronları tarafından ışımalı ve ışımasız olarak doldurulabilir.

Atomdan yayımlanan K tabakasına ait karakteristik X-ışınları yine aynı atomun üst tabakalarında bulunan bir elektronu sökerek boşluk meydana getirmesi olayına Auger olayı, yayımlanan elektrona da Auger elektronu denir. K tabakası için Auger olayı ihtimaliyeti a_K , ışımasız geçişlerin sayısı I_{KA} , meydana getirilen boşluk sayısı da n_K olmak üzere,

$$a_K = \frac{I_{KA}}{n_K} \quad (16)$$

şeklinde verilir.

Yukarıda tarif edildiği gibi floresans verim ω_i bir boşluğun bir elektron tarafından o tabakaya ait bir karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyeti, f_{ij} boşluğun aynı tabakanın daha yüksek alt tabaka elektronları tarafından doldurulması (Coster-Kronig

geçiş) ihtimaliyeti ve a_i ise bu boşluğun ışımasız olarak daha yüksek tabaka elektronları tarafından doldurulması (Auger olayı) ihtimaliyetini gösterebilir. Buna göre bunlar arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı yazılabilir.

$$\omega_i + a_i + \sum_{j=i+1} f_{ij} = 1 \quad (17)$$

Buradan L alt tabakaları için aşağıdaki bağıntıları elde ederiz.

$$\omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1 \quad (18)$$

$$\omega_2 + a_2 + f_{23} = 1 \quad (19)$$

$$\omega_3 + a_3 = 1 \quad (20)$$

Belli bir boşluk dağılımı için ortalama floresans verimi ω_x ile ortalama Auger verimi \bar{a}_x arasındaki bağıntı,

$$\omega_x + \bar{a}_x = 1 \quad (21)$$

şeklinde yazılabilir.

1.9. Atomun Uyarılması

Atomdan elektron sökülüp, iyonlaşma meydana getiren her olay bir uyarıdır. Uyarılan atom yörünge elektronlarının yeniden düzenlenmesinde genellikle bir foton salar ve bu fotonun enerjisi her element için farklıdır. Eğer bir madde X-ışını ile bombardıman edilip uyarılıyorsa bu ışınlar primer ışınlar, atom tarafından yayımlanan floresans ışınları da sekonder veya karakteristik X-ışınları denir. Atomlar çalışmanın amacına uygun olarak şu yollarla uyarılabilir:

- 1) Elektronlarla,
- 2) Protonlar, döteronlar, α -parçacıkları ve iyonlarla,
- 3) Radyoizotop kaynaklardan yayımlanan X veya γ -ışınları ile ışınlama,

- 4) Analitin soğurma kıyısından daha kısa dalga boylu spektral çizgiye sahip hedef elementlerden yayımlanan ikincil X-ışınları ile ışınlama. Bu ikincil hedefler, X-ışını tüpü veya radyoizotop kaynaktan yayımlanan primer fotonlarla uyarılırlar.
- 5) X-ışını tüplerinden yayımlanan primer X-ışınları ile uyarma,
- 6) Synchrotron (Sinkrotron) kaynaklarla uyarma,
- 7) Self-uyarma veya oto-uyarma [13],

X-ışını spektrometresiyle yapılan ilk çalışmaların hepsinde elektronlarla uyarma yöntemi kullanılmıştır. Klasik X-ışını floresans spektrometrelerinde elektronlarla uyarmanın ısı dağılması problemleri ve yüksek vakum altında çalışma sıkıntısından dolayı kullanışlı olmadığı görülmüştür.

Bugün en çok kullanılan uyarıcı, X-ışını foton kaynaklarıdır. Bu kaynak, birincil dalga boyu ayırmalı ve birincil enerji ayırmalı sistemlerde kullanılır. İkincil floresans ışıyıcı tarzı, ikincil hedefli enerji ayırmalı spektrometrelerde kullanılır. γ kaynağı radyoaktif bir izotoptur. X-ışını analizinde genellikle radyoizotop kaynak kullanılır. Bunlar önemli karakteristikleriyle Tablo 2’de verilmiştir. Radyoizotop kaynaklar iki tür radyasyon yayımlarlar. Bunlardan birincisi, yüksek enerjili γ -ışınları, ikincisi de karakteristik X-ışınlarıdır.

Radyoizotopların aktivitesi, radyoaktif atomların bozunması (parçalanması) ile orantılıdır. Bir kaynağın aktivitesi, saniyedeki bozunma sayısı olarak tanımlanır. Bu Curie olarak ta isimlendirilir. Curie yerine SI birim sisteminde Bekerele (Bq) kullanılır. Bir Curie $2,7.10^{11}$ Bq’dir. X-ışınları ve γ -ışınlarının her bir parçalanmadaki fotonlarının sayısı Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. XRF analizi ile numunelerin uyarılmasında kullanılan radyoizotop kaynaklar ve önemli karakteristikleri

Radyoizotop ve Yarı ömrü	Bozunma Tipi	Parçacık Enerjileri ve Geçiş İhtimaliyeti		Elektromagnetik Geçişler	
		Enerji (MeV)	Geçiş İhtim.	Foton Enerjisi (MeV)	Foton Yayınlanma İhtimaliyeti
Am-241 (433 yıl)	α	5.443 5.486	13% 85%	0.060 Np L X-ışınları (0.020-0.012)	36% 38%
Ba-133 (10.57 yıl)	EC		100%	0.081 0.356 Cs K X-ışınları (0.030-0.036)	34.1% 61.9% 121%
Co-57 (0.74 yıl)	EC		100%	0.014 0.122 0.136 Fe K X-ışınları (0.006-0.007)	9.2% 85.6% 10.7% 58%
Co-60 (5.27 yıl)	β^-	0.318 1.491	99.9% 0.1%	1.173 1.333	99.86% 99.98%
Cd-109 (462 gün)	EC		100%	Ag K X-ışınları (0.022-0.026)	99.4%
Cs-137 (30.17 yıl)	β^-	0.512 1.174	94.6% 5.4%	0.662 Ba K X-ışınları (0.032-0.038)	85.1% 7%
Fe-55 (2.69 yıl)	EC		100%	Mn K X-ışınları (0.0059-0.0065)	28%
I-125 (60 gün)	EC		100%	0.035 Te K X-ışınları (0.027-0.032)	6.6% 139%
Mn-54 (312 gün)	EC		100%	0.835 Cr K X-ışınları	100% 26%
Na-22 (2.603 yıl)	β^+ , EC	0.545	90% 10%	0.511 1.275	100%
Pu-238 (87.7 yıl)	β^-	5.445 5.499 Diğerleri	28.7% 71.1% 0.2%	0.043 U L X-ışınları (0.011-0.022) U K X-ışınları (0.094-0.115)	13% <0.01%

Temel olarak kaynaklar tarafından birim zamanda yayımlanan X-ışınlarının sayısı hesaplanabilir. Yayımlanan ışımaların sayısı zamanla azalır. Bir radyoizotopun t süre sonundaki bozunanlarının sayısı

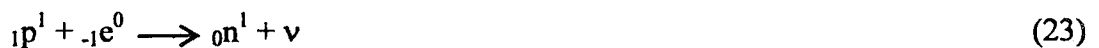
$$N = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 e^{-0.693t/T_{1/2}} \quad (22)$$

eşitliği ile bulunur. Burada, λ bozunma sabiti ve $T_{1/2}$ radyoizotop için yarı ömürdür. Yarı ömür süresi sonunda kaynaktaki esas yayımlanmaların sayısı yarıya iner. Radyoizotop kaynak bir, iki yarı ömürlük süreden sonra genellikle yenilenir. Radyoizotop kaynakların fiziksel boyutları küçüktür. Radyoizotopların emniyetli kullanımı için uluslararası standartlar vardır. Bir çok ülkede sağlık bakanlığı veya atom enerjisi yetkilileri bu işi yürütmektedir. Her bir organizasyonun radyoaktif maddeleri kullanabilmek için bir lisansa sahip olması gerekir. Uluslararası Radyoloji Komisyonu insanın sağlıklı yaşayabilmesi için alabileceği yıllık radyasyon dozunu $3,60.10^{15}$ Bq olarak belirlemiştir. Radyasyonun dozu kaynaktan uzaklaştıkça uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır. X-ışını ve γ -ışını aletsel kullanımında karşılaştırmalar yapılırken maksimum doz uygunluğu olmalıdır. Çünkü düşük verimli kaynaklar için işlem tekniklerine dikkat edilmesi ve ışınların kolimasyonu sonuçları önemli ölçüde etkiler [23].

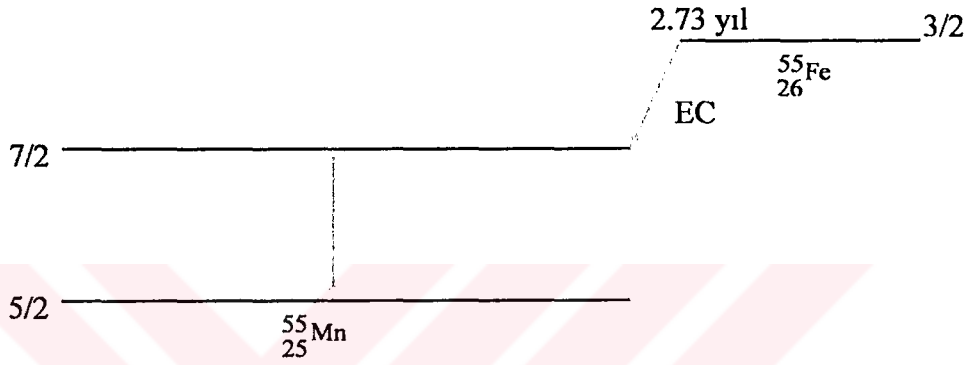
γ kaynağı ve γ -x kaynağının her ikisi de portatif sistemlerde, toplam foton akışı küçük olmasına rağmen, düşük maliyette, kullanışlı hacimde vs. sebeplerle yaygınca kullanılmaktadır. Proton ve Synchrotron kaynağının her ikisi de klasik frenleme radyasyonu kaynağından daha iyi hassasiyet sunarlar.

1.9.1. ^{55}Fe Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda kullandığımız ^{55}Fe radyoizotopu elektron yakalama prensibi 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.



Bu durumda atom numarası Z olan bir element $Z-1$ atom numaralı element haline bozular. Bu olay β^+ yayımlanmasının (pozitron bozunmasının) benzeridir. Alveraz tarafından ilk defa 1938'de gözlenen bu olay meydana gelen $Z-1$ atom numaralı elementin X-ışını fotonu yayınlaması şeklinde kendini gösterir [15]. K yakalama olayı ile bozunmaya uğrayan ve reaktörlerde bol miktarda elde edilebilen bazı suni radyoizotoplardan faydalanılarak, ^{55}Fe gibi keskin çizgili X-ışını spektrumu kaynakları elde edilebilmektedir. Şekil 9'da ^{55}Fe bozunarak Mn'a dönüşüm şeması verilmektedir.



Şekil 9. Fe-55 radyoizotopunun bozunma şeması

1.10. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

1.10.1. Kimyasal Bağlar

İki atom veya atom grubu aralarındaki herhangi bir kuvvetle tutunuyor ve belli bir uzaklıkta kalıyorsa, bu kuvvete kimyasal bağ denir. Kimyasal bağlar bağlanma özelliklerine göre üç ana grupta toplanırlar.

1.10.1.1. İyonik Bağ

Bir veya daha fazla elektronun bir atomun orbital sisteminden başka bir atomun orbital sistemine, orbital sistemlerinde bir değişme olmaksızın transferidir. İyonik bağ, iki zıt yüklü iyon arasındaki karşılıklı Coulomb etkileşmesinden oluşmaktadır. İyonik bağlanmada bir araya gelen atomların elektrostatik yük dağılımları küresel simetri

gösterirler. Ancak komşu atomlarla etkileştikleri bölgelerde simetrisinin bozulduğu görülmektedir [17-18].

1.10.1.2. Kovalent Bağ

İki atomik orbitalin etkileşerek bağ yapan elektronları ihtiva eden yeni orbitaller meydana getirmesidir. Moleküler orbital teoriye göre, kovalent bağ oluşturan elektronlar molekülün her iki çekirdeği tarafından aynı anda çekilirler. Valans bağ teorisine göre bu elektronlar aynı anda çekilmezler. Elektronlardan her biri ayrı atomun orbitalinde bulunur ve belirli yerlerde çekirdekler tarafından ortaklaşa kullanılırlar [17].

1.10.1.3. Metalik Bağ

Metalik bağda, pozitif iyonlar bir elektron bulutuna daldırılmış halde bir arada tutulurlar. Elektron bulutunu metal atomunun en dış yörüngelerindeki tek elektronlar meydana getirir. Elektron bulutu ile pozitif metal iyonları arasındaki etkileşme büyük bir bağlayıcı kuvvete sebep olur. Pozitif metal iyonları ile elektron bulutu arasındaki çekim buluttaki elektronların ikili itmesini yendiği anda metalik bağ oluşur. Metallerin tüm özellikleri bu serbest elektronların varlığına göre açıklanır. Geçiş metallerinde en dış elektronlardan başka 3d orbitallerindeki elektronlar da bağlanmaya katılır [17].

1.10.2. Bağ Teorileri

1.10.2.1. Valans Bağ Teorisi (VBT)

Bağda genel bir molekül orbital mevcut değildir. Bağ, her atomdan alınan birer orbitalin birleşmesi sonucu oluşur. Bir atomun orbitalindeki çiftlenmemiş elektron diğer atomun orbitalindeki çiftlenmemiş elektronla etkileşir. Bu etkileşimde iki elektron birbirinden ayırt edilemez ve karşılıklı olarak birbirlerinin yerini alabilirler. Etkileşme sonunda sistemde meydana gelen enerji azalması bağ etkisini meydana getirir ve bu teoride bağı meydana getiren atomlar orijinal karakterlerinin büyük bir kısmını korur [18].

1.10.2.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kimyasal bileşiklerin valans bağ teorisi ile açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek için 1929'da Bethe tarafından ortaya atılmıştır. KAT kompleks yapıcı ile ligand arasındaki elektrostatik etkileşme düşüncesine dayandırılmıştır. Bu teori, ligandların üstündeki yükü nokta yük veya nokta dipol ve merkez atomu ile ligand arasındaki bağda tamamen iyonik kabul eder [19].

1.10.2.3. Ligand Alan Teorisi (LAT)

Kristal alan teorisi bileşiklerin bazı özelliklerini tam olarak açıklayamamıştır. Bu durum ligand alan teorisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Ligand alan teorisi, kristal alan teorisinin değiştirilmiş şeklidir. Kristal alan teorisinde, sadece ligandlar tarafından meydana getirilen alan dikkate alınırken, ligand elektronlarının etkileri ihmal edilir. Bu teoride, merkez atomu ile ligand atomu arasında π bağı söz konusudur. Bu bağ merkez atomun bir d orbitali ile ligand atomunun belirli bir orbitali arasında meydana gelir ve bağın elektronları merkez atomu tarafından sağlanır. Ligand atomlarında bulunan her orbital, geometrisinden dolayı böyle bir bağ veremez. Bu bağın oluşabilmesi için ligand orbitallerinin simetrisi merkez atomun orbitallerinin simetrisine uygun olmalıdır [17].

1.10.2.4. Moleküler Orbital Teori (MOT)

Daha önceki teorilerle açıklanamayan bazı özellikleri izah etmek için geliştirilmiştir. Moleküler orbital teori, moleküllerinde tıpkı atomlar gibi orbitalleri olduğunu ve moleküldeki elektronların bu orbitallerde bulduklarını kabul eder. Molekül orbitalleri de tıpkı atom orbitalleri gibi birer matematiksel fonksiyon olmakla birlikte, biz bunları moleküldeki elektronların bulunma olasılığı yüksek olan bölgeler diye düşüneceğiz. Bu orbitallerde, atom orbitallerinde olduğu gibi ters spinli iki elektron alabilirler.

İki çekirdek arasında yüksek elektron yük yoğunluğu oluşturan bu molekül orbitaline bağ orbitali (σ_{1s}) adı verilir. Atom çekirdekleri arasında bulunan bu yüksek elektron yük yoğunluğu pozitif yüklü çekirdeklerin birbirini itmesini azaltır ve güçlü bir bağ oluşturur.

Diğer molekül orbitali 1s atom orbitalinden daha yüksek enerjilidir. İki çekirdek arasında çok düşük elektron yük yoğunluğuna karşılık gelir ve antibağ orbitali (σ^*1s) adını alır. Atom çekirdekleri arasında düşük elektron yük yoğunluğu olduğu zaman, çekirdekler birbirlerinden korunamazlar, kuvvetli itmeler olur ve zayıf bağlar meydana gelir [20].

1.10.3. 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 ölçülebilmiştir. 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 elektronlarının sayısının artmasıyla) ve gruplarda ise aşağıdan yukarıya doğru gidildikçe artar. Elektronegatiflik değerleri bir bileşikteki bağlanma türünü tahmin etmek içinde kullanılabilir elektronegatiflikleri arasında büyük fark olan iki element birleştiği zaman iyonik bir bileşik oluşur [17].

1.10.4. 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 atom numaralı olandan daha fazladır. Bu durum, küçük atom numaralı atoma katılan elektronun çekirdeğe daha yakın olmasından kaynaklanmaktadır [21].

1.10.5. 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.

1.10.6. Koordinasyon Sayısı

Bir koordinasyon bileşiminde, merkez atomuna bağlanan atomların sayısına o bileşimin koordinasyon sayısı denir ve bu sayı 2 ile 12 arasında değişir. En çok rastlanılanları 4 ve 6 olanlarıdır [17-18].

1.10.7. Oksidasyon Sayısı

Atomun pozitif veya negatif yük sayısıdır. Bir atomun bir bileşikteki oksidasyon sayısı, bileşik içerisindeki elektronlar belirli bir şekilde atomlar arasında bölüştüğü zaman, o atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve işaretidir [17].

1.10.8. Hibritleşme

Temel halde bulunan bir atomun, değerlik tabakasındaki atomik orbitallerin hepsinin veya bir kısmının dalga fonksiyonlarının merkez orbitali olarak adlandırılan orbitalleri meydana getirmek üzere yeniden birleşmesidir. İki atom arasında kimyasal bir bağın oluşması sırasında atomların elektron yapısıyla molekül geometrileri arasındaki uyumsuzlukları gidermek amacıyla hibritleşme kavramı geliştirilmiştir. Buna göre molekülün gerçek yapısındaki bağların yapısını açıklayabilmek için iki veya daha çok sayıda atom orbitalinin, birbirleriyle etkileşerek bağ oluşumuna uygun simetride hibrit orbitaller meydana getirdiği kabul edilir. Bu şekilde atomik orbitallerin birleşerek amaca uygun orbitaller meydana getirmelerine hibritleşme ve yeni orbitale de hibrit orbitalleri denir. Hibrit orbitallerin sayısı, kendini meydana getiren atomik orbitallerin sayısına eşittir. Hibritleşme olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir [18].

1.11. 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 şiddeti değerlik elektronlarının sayısıyla yani elektron yoğunluğuyla ilgilidir. Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand etkileşmeleri artacak ve K_{β} 'ların sayısında bir yükselme olacaktır. 3p seviyesinin yoğunluğunun değişmemesinden dolayı, metalin 3p dalga fonksiyonundaki değişim çok az olacak ve geçiş ihtimali de hemen hemen aynı kalacaktır.

1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla, $3p \rightarrow 1s$ 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 [22].

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.

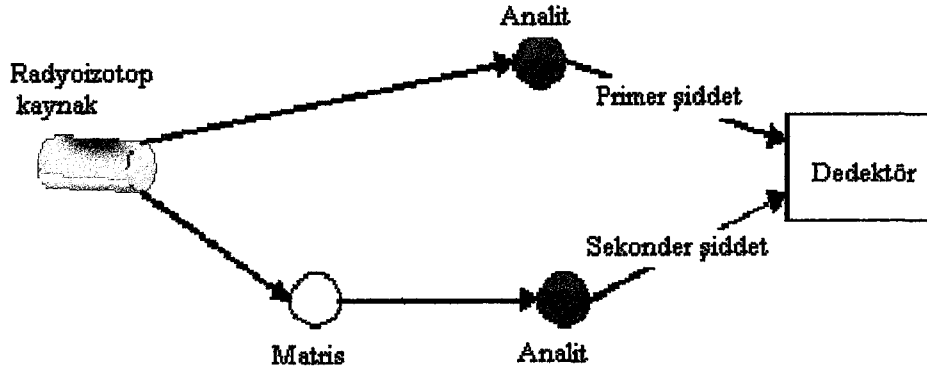
1.12. Kimyasal Durumun Analizinde Kimyasal Etkilerin Kullanılması

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 bileşikleri 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 genişliklerinin ölçülmesiyle de değerliğin, elektronegatifliğin ve oksidasyon durumunun belirlenmesi mümkündür [22].

1.13. Şiddetlendirme Etkisi

Numune içerisinde matris elementinin yayımladığı karakteristik X-ışınlarının enerjisi analitin soğurma kıyısından büyükse, primer uyarıcı fotonlara ilave olarak bunlar da analiti uyartabilirler. Bu olay matrisin şiddetlendirme etkisi olarak bilinir.



Şekil 10. Şiddetlendirme etkisinin şematik gösterimi

Numunede bulunan matris elementleri tarafından yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjileri analitin soğurma kıyısından büyük ve ona yakın ise şiddetlendirme etkisi daha fazla gözlenir. Bu nedenle şiddetlendirme etkisinin özellikle jeolojik ve biyolojik numunelerin X-ışını floresans analizlerinde ve kimyasal etkide dikkate alınması gerekir.

Şiddetlendirme etkisini, analitin çizgi şiddetine katkısı bakımından inceleyebiliriz. Matris elementinin bir veya birkaç spektral çizgi enerjisinin, analitin soğurma kıyısından büyük olduğu durumlarda meydana gelen şiddetlendirmeye doğrudan şiddetlendirme etkisi denir. Bu durumda uyarıcı kaynak radyasyonuna ilave olarak matrisin karakteristik X-ışınları da analiti uyarmakta ve analitin beklenen şiddetinden daha büyük bir şiddet elde edilmektedir [24].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deney Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması

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

1895’de Röntgen’in X-ışınlarını keşfinden sonra, materyal karakterizasyonu tekniklerinin temelinde X-ışınları birçok bilimsel kurallar içinde yaygınlaştı. X- ışınları kullanılarak, elemental bileşiklere ait bilgilerin, kimyasal bağların elektronik yapılarının ve katıların atomik yapılarının elde edilebilmesine imkan sağlandı. Günümüze bu ilkeye dayanan enerji ayrımlı X-ışını floresans (EDXRF) tekniği, katı ve sıvı numunelerdeki elementlerin nicel ve nitel özelliklerini belirleyen bir kimyasal analiz metodudur. EDXRF sistemi, periyodik cetvelde atom numarası 11 (sodyum) ve 92 (uranyum) arasındaki elementleri bulabilir. Bu yöntemle numuneler tahribata uğramadan ve çok kısa zaman içinde analiz edilebilir. Tekniğin daha geniş bir dinamik oluşum altında yeteneği daha da artırılabilir. Elementlerin konsantrasyonu, milyonda birden, yüzde yüze kadar miktarlarda olanlar, aynı numunede eşzamanlı olarak analiz edilebilir. Aynı zamanda tekniğin hata payı yüzde birden daha azdır [25].

EDXRF sisteminin diğer analitik sistemlere göre avantajları;

1-) Tahrip edici değildir: Analiz edilmiş numunelerin büyük çoğunluğunda, X-ışınlarının etkisiyle değişme ve tahribat oluşmamaktadır. Böylece numuneler referans olarak ve başka testler için tekrar kullanılabilir.

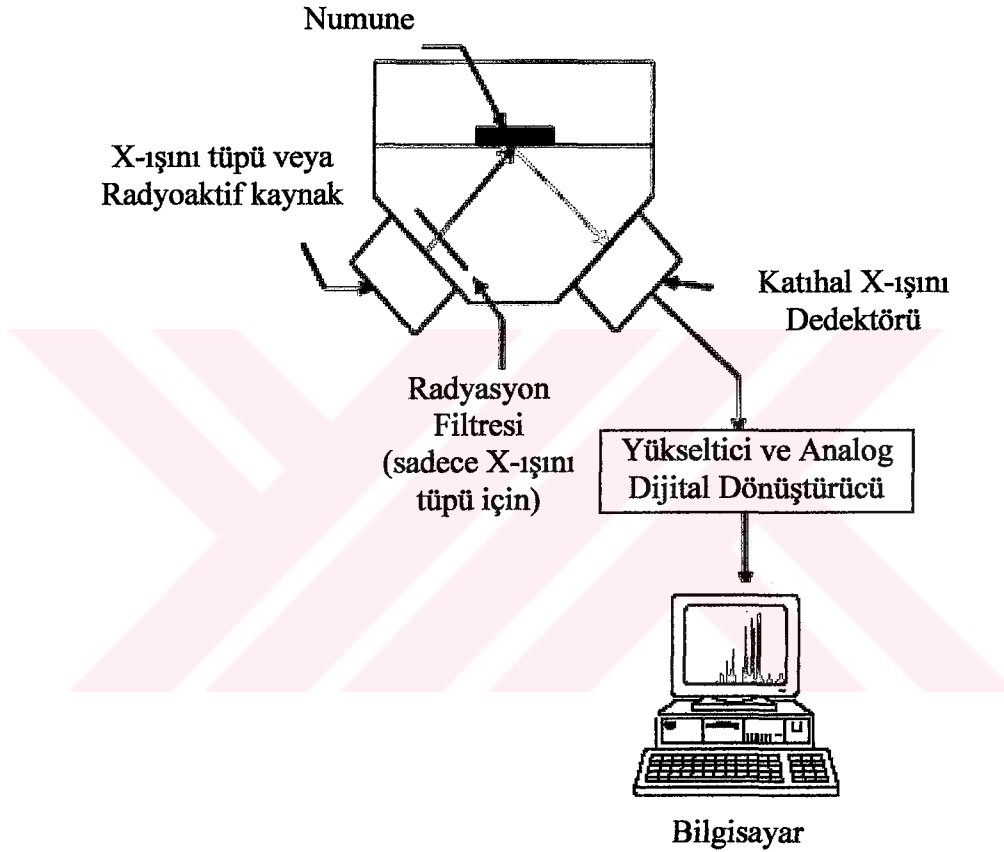
2-) Numunelerin kolay hazırlanması : Çoğu numune miktarının az olması veya ön hazırlık yapılması gibi durumlara gerek duyulmaksızın incelenebilir. Hatta hemen hemen bütün antik eserler bile. Diğer alternatif yöntemlerde ise asit veya diğer ayrıştırıcılara ihtiyaç duyulacağından hem zaman hem de maliyet bakımından olumsuz yönleri daha çoktur.

3-) Zaman bakımından hızlıdır: X-ışını spektroskopisi, kimyasal bileşiklerin saniyeler içinde incelenmesine imkan sağlar. Örneğin Berkeley Spectrace aletinde, Ti-Nb elementlerinin analizi numune başına 250 saniye alır.

4-) Kullanımı kolaydır: Modern aletler, elle ölçümleri yapılan ve sonuçlarının hesaplarını etkili yazılımlarla bulabilen bilgisayarların kontrolü altında çalışırlar. Bu

sonuçlar ister bir analiz kontrolünde elle hesaplanabilir veya tamamen otomatik biçimde değerlendirilebilir.

Genelde X-ışını floresans sistemi, bir radyasyon uyarıcı kaynak (bir X-ışını tüpü veya bir radyoaktif kaynak), numuneden gelen radyasyonu saymak için bir radyasyon detektörü, spektrum çıkışlarını düzenleyici ve görüntüleyici birimlerinden oluşur. Şekil 11'de X-ışını floresans sisteminin Şematik gösterimi yer almaktadır.

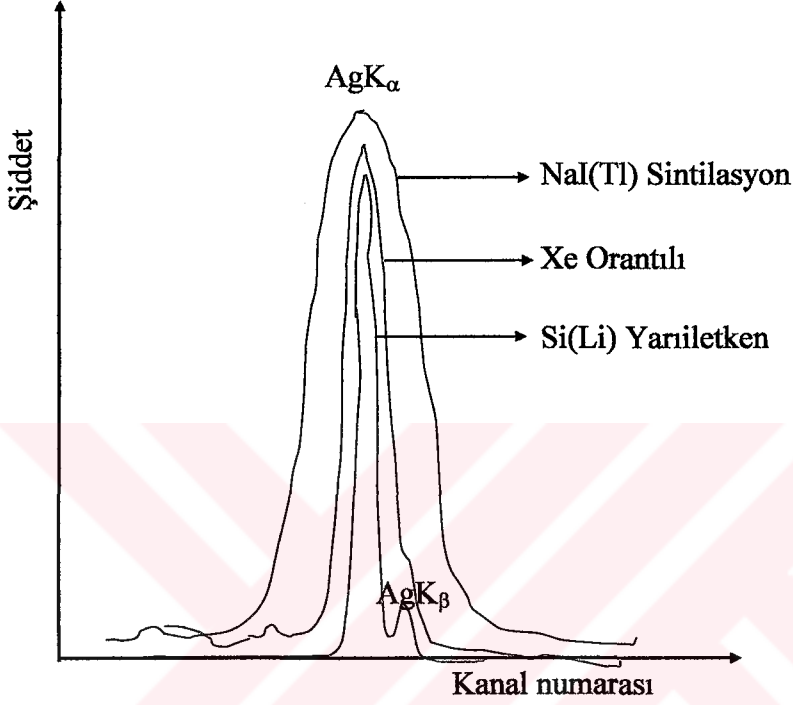


Şekil 11. X-ışını floresans sistemi

2.1.2. Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri

X-ışını spektrumlarının sayılması için araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli detektörler kullanılmaktadır. Dedektörlerin ayırma glerinin (rezolüsyon) yüksek olmaları, duyarlı olduğu enerji bölgeleri ve kararlı olmaları gibi özellikleri ön planda tutulur. Bu sebeple Si(Li) ve Ge(Li) yarıiletken dedektörler yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Çalışmamızda karakteristik X-ışınlarının şiddetleri ölçülmektedir. İncelenen bileşiklere ait spektrumları enerji ayrımlı X-ışınları spektrometresinde analiz etmek için, Si(Li) yarıiletken dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılmıştır. Şekil 12’de görüldüğü gibi enerji ayrımlı X-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek dedektörler yarıiletken dedektörlerdir.

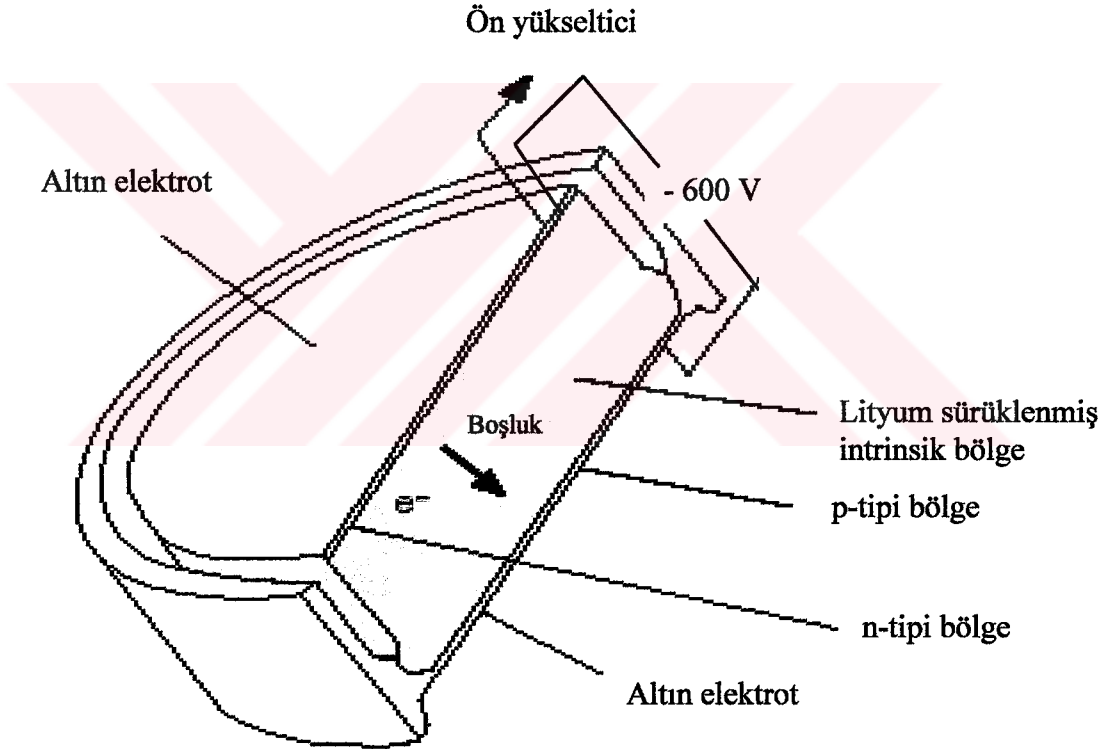


Şekil 12. ^{109}Cd radyoaktif kaynağından elde edilen Ag'nin K spektrumunun üç tip X-ışını dedektöründeki ayırma kapasiteleri [26]

Si(Li) dedektörler, birkaç yüz eV'tan 100 keV'e kadar olan enerji bölgesini içine alan, X-ışını floresans, X-ışını mikroanaliz, PIXE, EXARFS, X-ışını kırınımı ve Mössbauer gibi uygulamaları kapsayan Lityum sürüklenmiş katıhal sayaçlarıdır. Lityum sürüklenmiş katıhal sayacı pozitif ve negatif (p-tipi ve n-tipi) bölgeleri arasında intrinsik (i-tipi) bölgesine sahip bir kristalden ibarettir. Dolayısıyla böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyottur. Sürüklenme bölgesi p-tipi silisyuma (veya germanyuma), uygun şartlar altında lityum sürüklenerek elde edilmiştir. Sayaç yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Dedeksiyon işlemine katkısı olmayan bu tabakaya ölü tabaka denir. Dedektörün iki önemli özelliği, alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız sayacın aktif alanı 30 mm^2 ve kalınlığı 3 mm'dir. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş silisyum yüzeyine yaklaşık 200

Å kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilir. Dedektör, en uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) tutulmalıdır. Ayrıca dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için dedektör $30\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

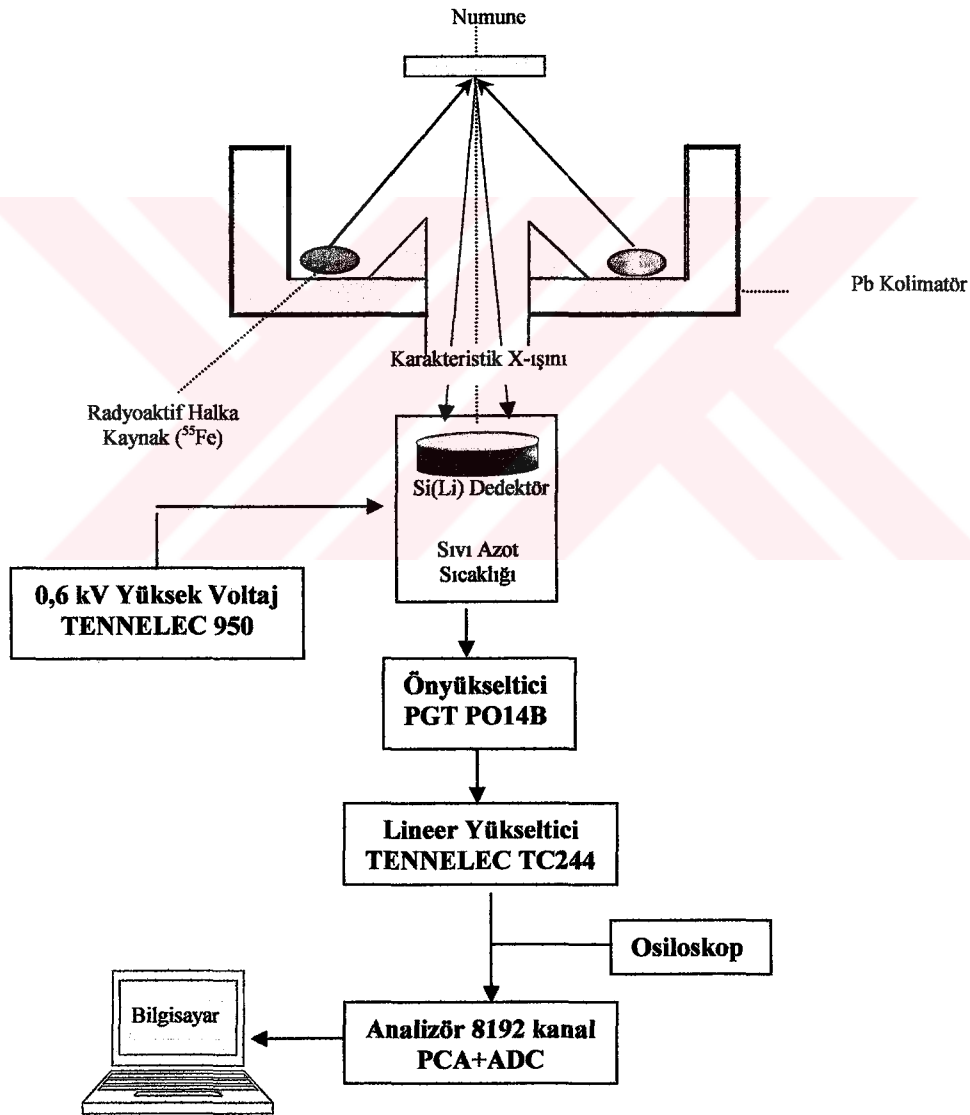
E enerjili bir foton sayacın aktif bölgesine düştüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içinde hareket eder. Şekil 13'te elektron ve boşluk hareketi ile dedektörün şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 13. Lityum sürüklenmiş Si(Li) dedektör kesiti

Si(Li) dedektörüne yaklaşık olarak 600 Volt'luk bir ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-boşluk çiftlerini toplar. Ters beslenmeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye yönelirler.

p-tipi ve n-tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla potansiyel puls, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör, sıvı azot devarının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur. Katihal dedektörlerinde, dedektör içi bir yükseltme olmadığından alçak gürültülü ve yüksek kazançlı ön yükselticilere ihtiyaç vardır. Dedektörün yüksek kazançlı olması için FET (field-effect-transistör) kullanılmaktadır. FET, akım pulsunu büyülterek potansiyel pulsuna dönüştürmektedir.



Şekil 14. X-ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı

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 (MCA) gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu, dedektörün ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili bir karakteristik X-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizdiği şekiller, yani spektrumlar oluşur. Kullandığımız sistemin blok diyagramı Şekil 14'te verilmektedir.

2.2. Dedektör 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 kıyılarından kaçmalar şeklinde sıralayabiliriz.

2.2.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Verim tayini için genelde nokta kaynaklar kullanılır. 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);

$$N=N_0 \exp(-\lambda t) \quad (24)$$

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

$$N_{Ex} = [N_0 \exp(-\lambda t)] \cdot W_{Ex} \quad (25)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , Ex enerjisinde yayımlanan fotonların kesridir.

Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için, bağıl verimlilik tayinin yapılması uygundur. Dedektör yapısının bozulmasından dolayı verimliliğinin zamanla değişeceği de dikkate alınmalıdır. Si(Li) dedektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir.

- Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.
- İntrinsik verimlilik: Sayacın intrinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- Bağıl verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.
- Fotopik (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.

2.2.2. I_0Ge 'nin Tayini

Sayılan karakteristik X-ışını şiddeti, ilgili elementin tesir kesitine, uyarıcı radyasyonun şiddetine, elementin miktarına, geometrik faktöre, numune ve hava içersindeki soğurma faktörüne ve X-ışınlarının sayıldığı dedektörün verimliliğine bağlıdır. Buna göre,

$$N = I_0 \cdot G \cdot \epsilon \cdot m_1 \cdot \beta \cdot \sigma \quad (26)$$

yazılabilir. Burada N , birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışınlarının şiddeti, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak-numune ve numune-dedektör kompozisyonuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, σ fotoelektrik tesir kesiti ve β soğurma düzeltmesi faktörü olup Bölüm 2.3'te izah edilmiştir. m_i ise numune içindeki analitik madde miktarı olup,

$$m_i = m \cdot w_i \quad (27)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada m , numunenin toplam kütlesini, w_i ise analitin konsantrasyonunu göstermektedir.

Deney süresince I_0G faktörünü sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. $I_0G\varepsilon$ değeri, çeşitli aralıktaki elementlerinin uyarılması sonucu elde edilen bu elementlere ait karakteristik K X-ışınları yardımıyla

$$I_0G\varepsilon_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{\beta_{K_i} \cdot m_i \cdot \sigma_{K_i}} \quad (28)$$

Bağıntısından ölçülmüştür [28]. Bu ifadede i , α ve β 'ya karşılık gelmektedir. σ_{K_i} tesir kesiti ise,

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K \cdot \omega_K \cdot f_{K_i} \quad (29)$$

bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Burada σ_K , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in [27] tablosundan alınmıştır. ω_K , K tabakası için floresans verim olup Bambynek'in tablosundan [29] ve f_{K_i} ($i=\alpha, \beta$) ise K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyeti olup Broll'un makalesinden alınmıştır [30].

2.3. Soğurma Düzeltmesi Faktörü

Numunelerin uyarılması sonucunda meydana gelen karakteristik X-ışınları, numune içinden geçerken numune atomları tarafından soğurulmaktadır. Bu nedenle dedektör tarafından ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanandan farklı olacaktır. Bu durumun

şiddet ölçümlerine dayalı bütün çalışmalarda mutlaka dikkate alınması gerekmektedir. Yayımlanan X-ışını şiddeti ($N_{yay.}$) ile ölçülen X-ışını şiddeti ($N_{ölç.}$) arasında,

$$N_{ölç.} = N_{yay.} \cdot \beta \quad (30)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Buradaki β soğurma faktörü olup enerjiye, numune atomlarına, X-ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açıları ile numune kalınlığına bağlıdır. Dolayısıyla numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını bulmak için ölçülen X-ışını şiddeti β faktörüne bölünmelidir. Bu yüzden β 'ya soğurma düzeltmesi faktörü de denir ve;

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{(\mu/\rho)_{(r)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_2} \right) \rho D \right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(r)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_2} \right) \rho D} \quad (i=K,L) \quad (31)$$

olarak verilmektedir. Burada, sırasıyla $(\mu/\rho)_{(r)}$ ve $(\mu/\rho)_{(i)}$ kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle soğurma katsayılarıdır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılarıdır. Bu çalışmamızda kullandığımız deney geometrisinde θ_1 geliş açısı sürekli sabit tutularak 45° , numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı $\cos \theta_2 = 1$ alınmıştır. ρD (g/cm^2) ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup, tartılan numune miktarının numune alanına bölünmesiyle bulunur.

Bileşiklere ait toplam kütle soğurma katsayısı,

$$\mu/\rho = \sum (\mu/\rho)_i w_i \quad (32)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Bu ifadede w_i , i. elementin konsantrasyonu (ağırlık yüzdesi), (μ/ρ) ise i. elementin E enerjisindeki kütle soğurma katsayısıdır. Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle soğurma katsayılarının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından [31] geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın veri tabanı, 1-100 GeV enerji aralığında karışım, bileşik veya herhangi bir element için tesir

kesiti ve kütle soğurma katsayılarını hesaplamak için kullanılır. XCOM hem standart hem de kullanıma bağlı olarak istenilen enerjide, tesir kesiti ve kütle soğurma katsayılarını verir. Ayrıca fotoelektrik, koherent ile inkoherent saçılma ve çift oluşum gibi kısmi kütle soğurma katsayılarının hesaplamalarını da içerir.

2.4. Numunelerin Hazırlanması

Laboratuvar imkanlarımız dahilinde çalışmak istediğimiz numuneler toz olarak temin edilmiş ve en küçük parçacık büyüklüğünü elde ederek soğurma etkisini en aza indirmek için havanda dövülerek 400 mesh'lik elekten geçirilmişlerdir. Daha sonra bu toz numuneler tek tek mylar film üzerine 13 mm çapında bir alana mümkün olduğunca homojen olarak dağıtılarak, deney geometrisine yerleştirilmişlerdir. Bu numunelerin kütlelerinin tartılması için 10^{-4} mg hassasiyete sahip terazi kullanılmıştır.

Numuneleri uyararak için ^{55}Fe radyoaktif kaynağı kullanılmış ve yayımlanan enerji aralığı için dedektör verimi hesaplanmıştır. ^{55}Fe kaynağı kullanılarak dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. ^{55}Fe kaynağı kullanılarak dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri

Z	Element	Kimyasal Formül	Cins	Kütle (g)	Çap (cm)	Safılık (%)
13	Al	Al	Toz	0,0200	1,3	99,95
14	Si	Si	Toz	0,0200	1,3	99,99
15	P	P	Toz	0,0200	1,3	99,99
16	S	S	Toz	0,0200	1,3	99,90
19	K	K_2CO_3	Toz	0,0353	1,3	98,00
20	Ca	CaCO_3	Toz	0,0499	1,3	99,00
21	Sc	Sc_2O_3	Toz	0,0306	1,3	99,99

K_β/K_α şiddet oranının ölçülmesi için kullanılan numuneler ve özellikleri ise K ve Ca elementleri için ayrı ayrı Tablo 4 ve Tablo 5'te verilmiştir.

Çalışmamızda K ve Ca bileşiklerinin K_β/K_α X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler araştırılmıştır. Kimyasal etkinin sağlıklı bir şekilde gözlenebilmesi için analit madde miktarının bütün bileşiklerde eşit olarak alınması gerekmektedir.

Çalışmamızda analit madde miktarları her iki element için de 10 mg'da sabit tutularak toplam madde miktarları belirlenmiştir. Bundan dolayı her numune için alınan madde miktarları farklılık göstermektedir.

Tablo 4. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının ölçülmesinde kullanılan K bileşikleri ve özellikleri

Kimyasal Formül	Cins	Kütle (g)	Çap (cm)	Safılık (%)
KBr	Toz	0,0304	1,3	99,00
$K_2Cr_2O_7$	Toz	0,0376	1,3	99,50
K_2CrO_4	Toz	0,0248	1,3	99,50
KOH	Toz	0,0143	1,3	98,00
KCl	Toz	0,0191	1,3	99,00
K_2SO_4	Toz	0,0223	1,3	99,00
K_2MnO_4	Toz	0,0252	1,3	99,90
K_2CO_3	Toz	0,0176	1,3	99,00
KSCN	Toz	0,0248	1,3	99,00
KHC_2O_4	Toz	0,0327	1,3	99,99
KNO_3	Toz	0,0258	1,3	99,99
$KMnO_4$	Toz	0,0404	1,3	98,00
$KClO_3$	Toz	0,0313	1,3	99,00
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	Toz	0,0249	1,3	98,50
$KHSO_4$	Toz	0,0348	1,3	99,99
$K_4(FeCN)_6$	Toz	0,0414	1,3	99,00
$KHCO_3$	Toz	0,0256	1,3	99,70
KIO_3	Toz	0,0547	1,3	98,00
KI	Toz	0,0424	1,3	99,00

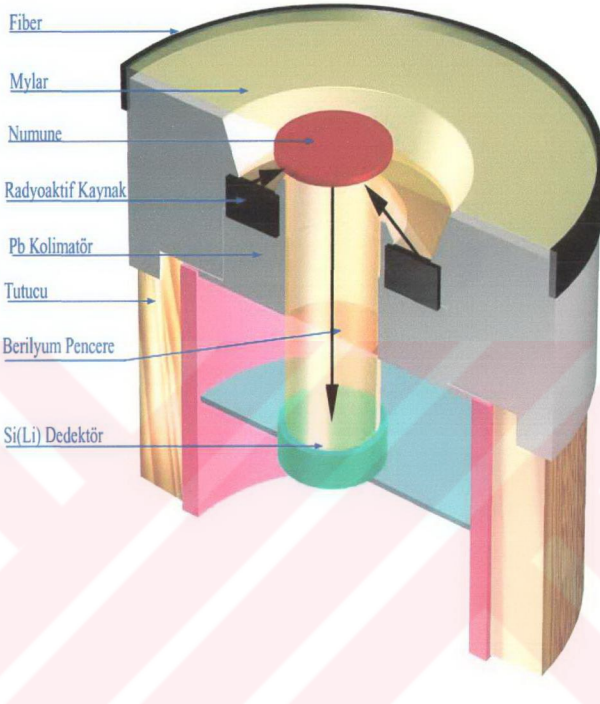
Tablo 5. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının ölçülmesinde kullanılan Ca bileşikleri ve özellikleri

Kimyasal Formül	Cins	Kütle (g)	Çap (cm)	Safılık (%)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Toz	0,0429	1,3	98,50
CaCO_3	Toz	0,0249	1,3	99,00
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Toz	0,0394	1,3	99,00
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Toz	0,0589	1,3	98,50
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Toz	0,0257	1,3	97,00
CaO	Toz	0,0139	1,3	97,00
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Toz	0,0546	1,3	99,00

2.5. Numunelerin Uyarılması, Karakteristik X-ışını Ölçümlerinin Alınması ve Deney Geometrisi

Karakteristik X-ışını şiddetlerini etkileyen en önemli unsurlardan biri deney geometrisidir. Atomdan elektron sökülüp, iyonlaşma meydana getirmek suretiyle uyarma gerçekleşir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için atomların uyarılması gerekmektedir. Çalışmamızda numuneleri uyararak için, 50 mCi'lik, 5,96 keV enerjili fotonlar yayımlayan ^{55}Fe radyoaktif halka kaynağı kullanılmıştır. Radyoizotop halka kaynak seçilirken, kaynağın enerjisinin, numunenin K tabakası soğurma kıyısından büyük olmasına ve aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının, spektrumdaki temiz bölgeye düşmesine dikkat edilmiştir.

Sayma istatistiğinden gelebilecek hataları azaltmak için K X-ışını sayımları 2000 saniyelik gerçek sayma zamanı süresince yapılmıştır. Uyarma sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği (rezolüsyonu) 5,89 keV'de 160 eV olan Si(Li) dedektörü kullanılmıştır. Şekil 15'te ölçümlerin alındığı enerji ayrımlı X-ışınları floresans (EDXRF) sistemi için deney geometrisi, Şekil 16'da ise genel görünüşü verilmiştir.



Şekil 15. Enerji ayrımlı X-ışını floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi



Şekil 16. EDXRF ölçüm sisteminin genel görünüşü

2.6. Karakteristik Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi

Karakteristik X-ışınları ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. Özellikle düşük atom numaralı elementlerin karakteristik X-ışını spektrumlarına ait pikler üst üste binmektedir. Bununla birlikte incelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satellite pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikleri, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir.

Pikler, grafik ve veri analizleri için hazırlanan bir yazılım programı kullanılarak analiz edilmiştir. Deney süresince alınan spektrumlarda, her kanalda net sayım elde edebilmek için, numuneli ve numunesiz spektrumlar (temel sayma spektrumları) alınmıştır. Numuneli spektrumlardan, temel sayım spektrumlarının çıkartılması sonucu net

spektrumları elde edilmiştir. Bu işlem her numune için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Bazı numunelerin ^{55}Fe radyoaktif kaynağının kullanılmasıyla elde edilen karakteristik K X-ışını spektrumları Bölüm 3.1’de verilmiştir.

2.6.1. Karakteristik X-ışını Şiddet Oranlarının Deneysel Olarak Ölçülmesi

K X-ışını şiddet oranlarının deneysel sonuçları, XRF tekniği kullanılarak yapılan yıkıcı olmayan eser element analizinde, ilaç sanayinde, jeolojik yaş tayininde ve daha birçok alanda kullanılması nedeniyle önemlidir. Bununla beraber, deneysel X-ışını şiddet oranları, K X-ışını emisyon oranı, floresans verim ve fotoiyonizasyon tesir kesiti gibi çeşitli parametrelerin geçerliliğini de kontrol etmede kullanılır.

Deneysel X-ışını şiddet oranları

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta} \beta_{K\alpha} \epsilon_{K\alpha}}{N_{K\alpha} \beta_{K\beta} \epsilon_{K\beta}} \quad (33)$$

denklemleri ile verilir. Burada $N_{K\beta}$ ve $N_{K\alpha}$, karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen net sayımlarının şiddetleridir. $\beta_{K\alpha}$ ve $\beta_{K\beta}$, K_{β} ve K_{α} karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup (31) bağıntısından hesaplanmıştır. $\epsilon_{K\alpha}$ ve $\epsilon_{K\beta}$ ise K_{β} ve K_{α} karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup $I_0 G \epsilon$ 'nin enerjinin bir fonksiyonu olarak elde edildiği fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir [32].

2.6.2. Karakteristik X-ışını Şiddet Oranlarının Teorik Olarak Hesaplanması

Çalışmamızda ölçülen K X-ışını şiddet oranları Scofield'ın teorik değerleriyle [33] ve hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan teorik değerlerin bulunmasında

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{\sigma_{K\beta}}{\sigma_{K\alpha}} \quad (34)$$

denklemleri kullanılmıştır. Burada $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ X-ışını floresans tesir kesitidir ve

$$\sigma_{K\alpha} = \sigma_K^P \omega_K F_{K\alpha} \quad (35)$$

$$\sigma_{K\beta} = \sigma_K^P \omega_K F_{K\beta} \quad (36)$$

bağıntıları ile verilir. Burada σ_K^P K kabuğu fotoiyonizasyon tesir kesiti [27], ω_K K tabakası floresans verimi [30] ve $F_{K\alpha}$ K X-ışınlarının yayımlanma kesridir [30]. $F_{K\beta}$ ise

$$F_{K\beta} = 1 - F_{K\alpha} \quad (37)$$

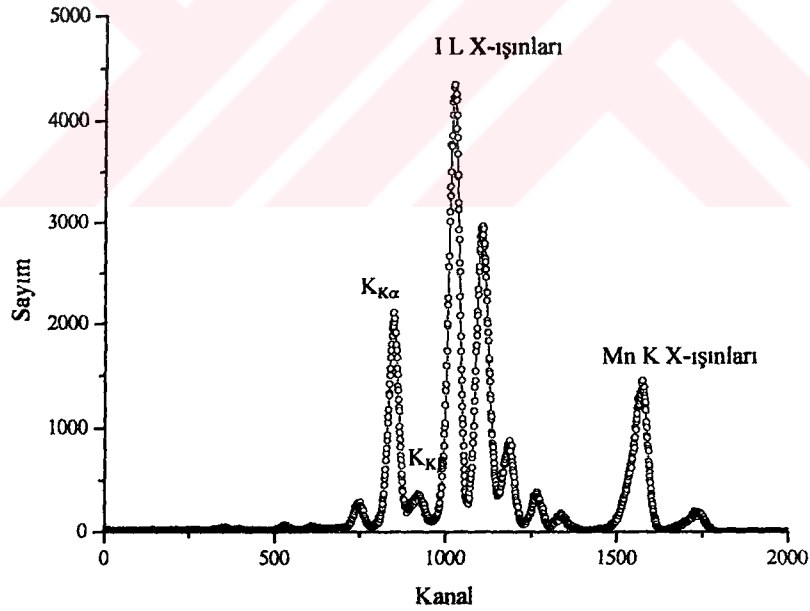
eşitliğiyle bulunur.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

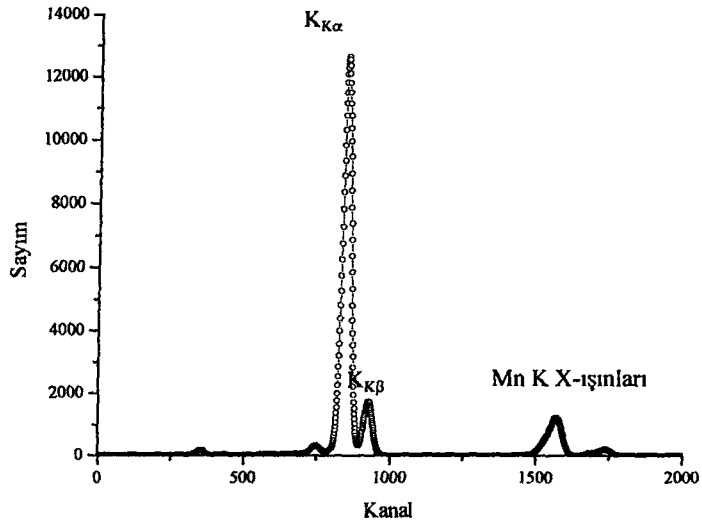
3.1 Numunelerden Elde Edilen Karakteristik X-Işını Spektrumları

Bölüm 2.5'te belirtildiği gibi numuneler sayıma hazır duruma getirildikten sonra, filtre edilmiş 50 mCi'lik ^{55}Fe radyoaktif halka kaynaktan yayımlanan 5,96 keV enerjili fotonlarla uyarılmışlardır. Bu işlem hem dedektör verimi hesapları hem de şiddet oranlarının ölçülmesi için 2000 s gerçek sayma zamanı seçilerek, her numune için ayrı ayrı uygulanmıştır. Numunelerin uyarılmaları sonucu meydana gelen karakteristik K X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği (rezolüsyonu) 5,89 keV'de 160 eV olan Si(Li) dedektörü kullanılmıştır.

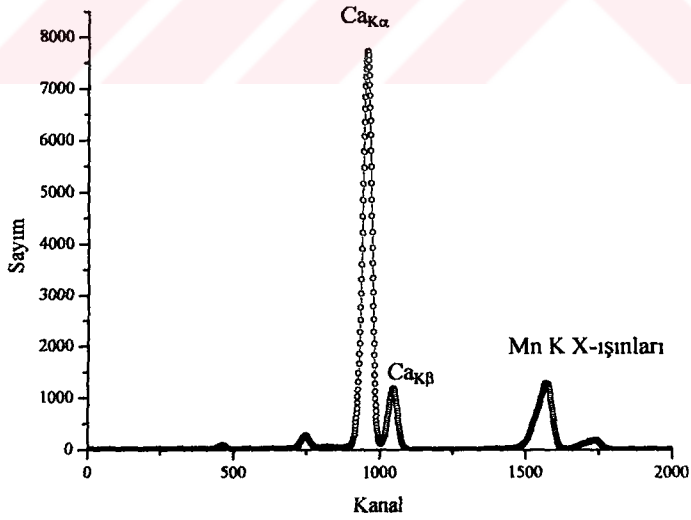
Numunelerin uyarılmasıyla elde edilen karakteristik K X-ışını spektrumlarından bazıları Şekil 17, 18 ve 19'da verilmiştir.



Şekil 17. KI bileşiği için K X-ışını spektrumu



Şekil 18. KNO_3 bileşiği için K X-ışını spektrumu



Şekil 19. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için K X-ışını spektrumu

3.2. Dedektörün Verimlilik Eğrisinin Tayini

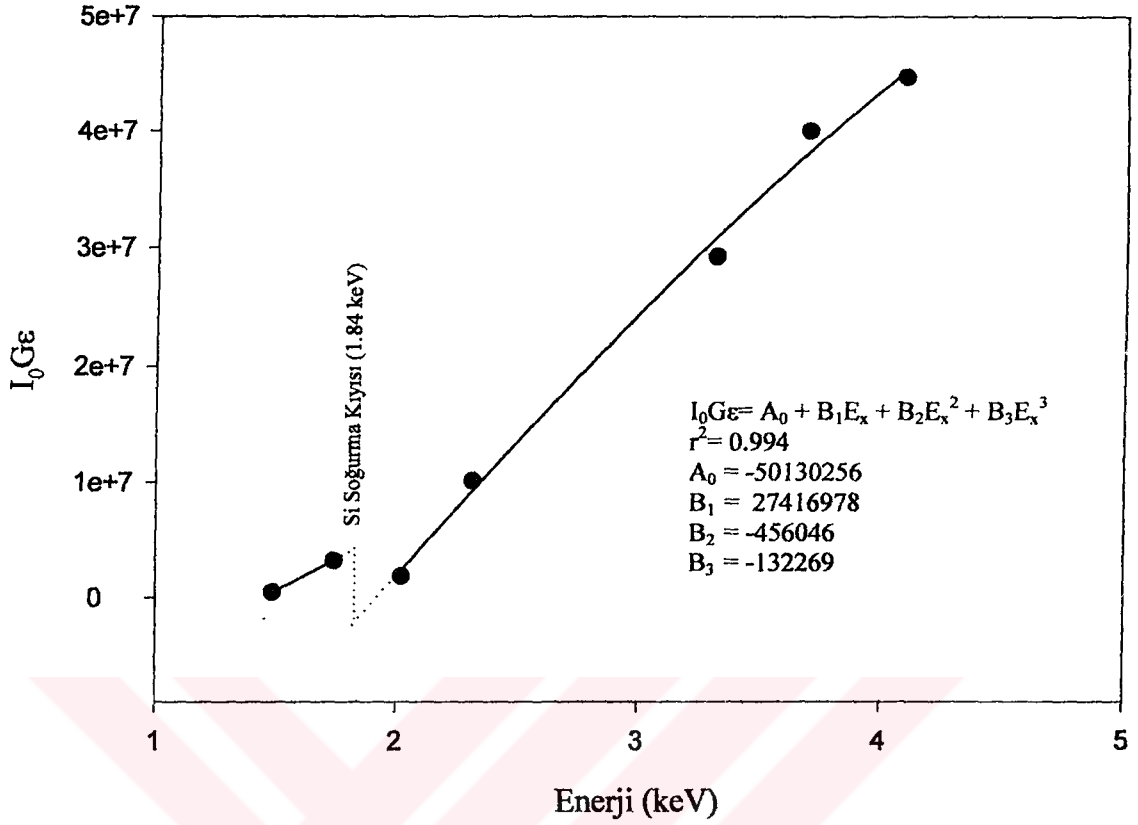
Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla K_{β}/K_{α} şiddet oranları hesaplanabilir. Çalışmamızda numunelerin uyarılmasında kullanılan dedektör verimi hesaplandı. 5,96 keV enerjili foton yayımlayan ^{55}Fe radyoaktif halka kaynak için dedektör verimi $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri Tablo 6'da, $I_0G\epsilon$ değerlerinin ortalama karakteristik K X-ışını enerjilerine karşı elde edilen grafik ise Şekil 21'de verilmiştir. Bununla birlikte bu grafiğin regrasyonu sonucu elde edilen fit denklemi, $I_0G\epsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekil üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\epsilon = A_0 + B_1 E_x + B_2 E_x^2 + B_3 E_x^3 \quad (38)$$

Bu denklemdeki E_x , K_{α} ve K_{β} X-ışınlarının enerjisi olup A_0 , B_1 , B_2 , B_3 katsayıları ise sabit değerlerdir.

Tablo 6. ^{55}Fe radyoaktif kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri

Z	Element	Kimyasal Formül	m _i Analit Madde Miktarı (gr/cm ²)	σ_K (5,96 keV) Fotoel. Tesir Kesiti (cm ² /gr) [27]	ω_K Floresans Verim [30]	$\beta_{K\alpha}$	σ_{Ki} Tesir Kesiti (cm ² /gr)	$I_0G\epsilon_{K\alpha}$
13	Al	Al	0,01508	108,2	0,039	0,1145	4,220	456460
14	Si	Si	0,01508	137,4	0,050	0,1162	6,870	3177200
15	P	P	0,01508	160,6	0,063	0,1221	10,118	1823730
16	S	S	0,01508	196,0	0,078	0,1174	15,288	10105722
19	K	K ₂ CO ₃	0,01505	292,8	0,140	0,0867	37,302	29211621
20	Ca	CaCO ₃	0,01506	339,1	0,163	0,0739	49,970	39993680
21	Sc	Sc ₂ O ₃	0,01500	355,8	0,188	0,0801	60,205	44739973



Şekil 20. ^{55}Fe radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I_0Ge 'nin enerji ile değişimi

3.3. K ve Ca Bileşikleri İçin K_β/K_α X-Işını Şiddet Oranları

Çalışmamızda 19 adet K ve 7 adet Ca bileşiğinin K_β/K_α X-ışını şiddet oranları deneysel olarak ölçülmüştür. Şiddet oranlarının hesaplanabilmesi için kütle soğurma katsayısı (μ), soğurma düzeltme faktörü (β) ve dedektör verimi değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu değerler her numune için ayrı ayrı hesaplanmış ve bulunan sonuçlar sırasıyla K ve Ca için Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir.

Bütün numuneler için K_β/K_α X-ışını şiddet oranları deneysel olarak ölçülmüştür. K ve Ca elementleri saf olarak bulunmadığı için bu elementlerin şiddet oranları deneysel olarak ölçülemedi. Bulunan deneysel değerler Scofield'in değerleriyle [33] ve hesaplanan teorik değerler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 7. K bileşikleri için kütle soğurma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörleri (β)

Kimyasal Formül	$E_0=0,00596$ için (MeV)	$E_{K\alpha}$ için		$E_{K\beta}$ için		$\beta_{K\alpha}$	$\beta_{K\beta}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\alpha}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	$E_{K\beta}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)		
KBr	242	0,003312	693	0,003589	562	0,0422	0,0483
$K_2Cr_2O_7$	121	0,003312	224	0,003589	179	0,0894	0,1009
K_2CrO_4	159	0,003312	210	0,003589	168	0,1229	0,1360
KOH	235	0,003312	163	0,003589	130	0,1860	0,1988
KCl	287	0,003312	649	0,003589	524	0,0658	0,0746
K_2SO_4	196	0,003312	327	0,003589	263	0,0642	0,0731
K_2MnO_4	159	0,003312	223	0,003589	178	0,1175	0,1306
K_2CO_3	195	0,003312	157	0,003589	125	0,1732	0,1866
KSCN	206	0,003312	436	0,003589	353	0,0735	0,0829
KHC_2O_4	116	0,003312	145	0,003589	115	0,1314	0,1455
KNO_3	142	0,003312	157	0,003589	125	0,1439	0,1579
$KMnO_4$	118	0,003312	236	0,003589	189	0,0813	0,0921
$KClO_3$	185	0,003312	459	0,003589	396	0,0587	0,0644
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	141	0,003312	170	0,003589	136	0,1446	0,1591
$KHSO_4$	158	0,003312	371	0,003589	299	0,0642	0,0731
$K_4(FeCN)_6$	127	0,003312	283	0,003589	227	0,0693	0,0788
$KHCO_3$	142	0,003312	151	0,003589	120	0,1470	0,1611
KIO_3	438	0,003312	410	0,003589	334	0,0679	0,0733
KI	577	0,003312	482	0,003589	393	0,0240	0,0258

Tablo 8. Ca bileşikleri için kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörleri (β)

Kimyasal Formül	$E_0=0,00596$ için (MeV)	$E_{K\alpha}$ için		$E_{K\beta}$ için		$\beta_{K\alpha}$	$\beta_{K\beta}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\alpha}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	$E_{K\beta}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)		
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	144	0,003690	248	0,004012	197	0,0685	0,0773
$Ca(CO_3)$	167	0,003690	123	0,004012	97,2	0,1487	0,1600
$Ca(CH_3CO_2)_2$	111	0,003690	101	0,004012	79,4	0,1304	0,1423
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	85,8	0,003690	115	0,004012	90,3	0,1938	0,2155
$Ca_3(PO_4)_2$	194	0,003690	238	0,004012	189	0,1006	0,1112
CaO	280	0,003690	142	0,004012	113	0,1764	0,1862
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	160	0,003690	365	0,004012	288	0,0411	0,0473

Tablo 9. K için deneysel ve teorik K X-ışını şiddet oranları

Numune	Oksidasyon Sayısı	$I_{K\beta} / I_{K\alpha}$			
		Deneysel	Scofield' in Teorik Değeri [33]	Hesaplanan Teorik Değer	Scofield' e göre farklılık (%)
K	0	-	0,121	0,099	0
KBr	+1	0,102±0,006			16,10
K ₂ Cr ₂ O ₇	+1	0,099±0,004			18,33
K ₂ CrO ₄	+1	0,099±0,005			18,49
KOH	+1	0,098±0,006			19,32
KCl	+1	0,097±0,005			20,23
K ₂ SO ₄	+1	0,096±0,005			20,64
K ₂ MnO ₄	+1	0,096±0,006			20,89
K ₂ CO ₃	+1	0,095±0,004			21,71
KSCN	+1	0,094±0,003			22,05
KHC ₂ O ₄	+1	0,093±0,004			23,28
KNO ₃	+1	0,093±0,006			23,61
KMnO ₄	+1	0,092±0,004			24,11
KClO ₃	+1	0,091±0,005			25,26
K ₄ Fe(CN) ₆ 3H ₂ O	+1	0,091±0,005			25,51
KHSO ₄	+1	0,090±0,004			25,84
K ₄ (FeCN) ₆	+1	0,087±0,005			28,57
KHCO ₃	+1	0,086±0,006			28,73
KIO ₃	+1	0,078±0,004			35,26
KI	+1	0,069±0,003			43,18

Tablo 10. Ca için deneysel ve teorik K X-ışını şiddet oranları

Numune	Oksidasyon Sayısı	$I_{K\beta} / I_{K\alpha}$			
		Deneysel	Scofield' in Teorik Değeri [33]	Hesaplanan Teorik Değer	Scofield' e göre farklılık (%)
Ca	0	-	0,131	0,106	0
CaSO ₄ 2H ₂ O	+2	0,113±0,006			13,64
Ca(CO ₃)	+2	0,111±0,005			15,24
Ca(CH ₃ COO) ₂	+2	0,111±0,005			15,70
Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	+2	0,092±0,003			30,03
Ca ₃ (PO ₄) ₂	+2	0,069±0,004			47,40
CaO	+2	0,068±0,004			47,94
CaCl ₂ 6H ₂ O	+2	0,065±0,003			50,15

4. SONUÇLAR

K ve Ca bileşiklerinde, K_{β}/K_{α} şiddet oranlarının deneysel sonuçları Tablo 9-10'da verilmektedir. Yapılan ölçümlerdeki hatalar; sayma istatistiğinden, background tayininden, soğurma düzeltmesi faktöründen ve I_0Ge tayininden olmak üzere, toplam % 3-6 olarak belirlenmiştir.

Ölçülen değerler K ve Ca'nın teorik olarak hesaplanan elemental değerleriyle karşılaştırılmıştır. Literatürde, K ve Ca bileşiklerinin hiçbir teorik ve deneysel şiddet oranı değeri, bulunmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır. Tablo 9-10'dan görülebileceği gibi K_{β}/K_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etki gözlenmiştir.

Kimyasal bağın tipi (iyonik, kovalent, metalik) K kabuğu şiddet oranlarını etkiler. Aynı zamanda polarite, değerlik, elektronegatiflik, koordinasyon sayısı, kovalent bağın iyonizitesi gibi, moleküllerin, bileşiklerin ve kristallerin karakteristik yapısı da şiddet oranlarını etkiler. Geçişsiz elementlerin, valans seviyeleri ile 1s seviyesi arasında X-ışını geçişleri K çizgilerini oluşturur. Atom bağ yaptığında bileşiklerin moleküler orbitallerine valans atomik orbitaller katılır. Bağ içerisinde bu moleküler orbitallerin yapısı atomun bileşenleri tarafından doğal olarak bozulmaya uğratılır. Farklı moleküller farklı bağ enerjilerine sahiptir ve bu enerjiler ligand atomları ve merkez atomlar arasındaki bağ mesafesi hakkında bize bilgi verir. Bundan dolayı enerjinin değişimiyle şiddet oranları da değişir. 3d elementlerine baktığımızda 3d kabuğu kısmen doldurulmuştur ve geçiş ihtimali atomun kimyasal çevresinden güçlü bir şekilde etkilenir. Çünkü K_{β} X-ışını şiddetini M kabuğu ve daha yüksek kabuklardan K kabuğuna geçişler oluşturur. K ve Ca elementlerinde N kabuğundan K kabuğuna geçişler güçlü bir şekilde engellenmiştir ve K_{β} şiddeti dağılımı çok düşüktür.

Bununla birlikte K X-ışınları ve yüksek atom numaralı elementlerin ikincil elektronları, düşük atom numaralı elementlerin X-ışını verimini şiddetlendirebilir. Compton elektronları ve Compton saçılma fotonları gibi elektronların ve fotonların düşük atom numaralı elementlerin K kabuğu elektronlarını iyonize ederek şiddetlendirme etkisi göstermesi de mümkündür. Ancak bu etki daha yüksek atom numaralıları iyonize etmeye yeterli değildir. Çalışmamızda K bileşikleri için K kabuğunda KBr, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 ,

K_2MnO_4 , $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $K_4(FeCN)_6$, KIO_3 , KI numunelerinde şiddetlendirme etkisi görülebilir. Fakat bu etkinin toplam şiddetin % 10-15'inden fazla olmadığı düşünülmektedir.

Tablo 9 ve Tablo 10'dan görülebileceği gibi Ca bileşiklerinde, K_β/K_α şiddet oranları üzerine kimyasal etki K bileşiklerine göre daha fazladır. Özellikle Ca için $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, CaO , $Ca_3(PO_4)_2$ ve K için KIO_3 , KI bileşikleri kimyasal çevreden güçlü bir şekilde etkilenmiştir.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada radyoizotop kaynak kullanılarak K ve Ca bileşiklerinin uyarılmasıyla K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları deneysel olarak ölçülmüş ve teorik değerlerle karşılaştırılarak kimyasal etkisi araştırılmıştır. Bu konudaki çalışmalar, başka element ve numunelere de uygulanarak periyodik cetvelin tamamına yayılabilir. Ayrıca çalıştığımız numunelerin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının yanısıra K tabakasına ait floresans verimleri, tesir kesitleri ve boşluk geçiş ihtimaliyetleri ölçülerek bunların üzerine kimyasal etki araştırılabilir.

Bununla birlikte EDXRF tekniğindeki gelişmelere paralel olarak farklı analizör veya dedektörler kullanılarak dedektör verimliliğinin şiddet oranlarına etkisi de araştırılabilir.

Çalışmamızda K tabakası üzerine kimyasal etki araştırılmıştır. Benzer şekilde başka numuneler için L ve M tabakaları üzerine kimyasal etkiler de araştırılarak bundan önce yapılan çalışmalara katkı sağlanabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. ve Arndt, E., Chemical Sensitivity of the K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratio for 3d Elements, At. Mol. Opt. Phys. 15 (1982) 4517-4522.
2. Mukoyama T., Taniguchi K. ve Adachi H., Chemical Effect on K_{β}/K_{α} x-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34 (1986).
3. Arndt E., Brunner G. ve Hartmann E., K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionisation and Electron Capture., J. Phys. B: At. Mol. Phys. 15 (1982) 887-889.
4. Küçükönder A., Şahin Y., Büyükkasap E. ve Kopya A., Chemical effect on K_{β} / K_{α} x-ray intensity ratios in coordination compounds of some 3d elements, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 (1993) 101-105.
5. Chang C. N., Chen C. T., Yen C. C., Wu Y. H., Su C. W. ve Chiou S. K., The Vanadium K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 27 (1994) 5251-5256.
6. Raj S., Padhi H. C. ve Polasik M., Influence of Chemical Effect on K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB, Nucl. Instrum. Methods B 145 (1998) 485-491.
7. Raj S., Padhi H. C. ve Polasik M., Influence of Chemical Effect on K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS and CoS, Nucl. Instrum. Methods B 160 (2000) 443-448.
8. Mukoyama T., Taniguchi K. ve Adachi H., Variation of K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-Ray Spectrom. 29 (2000) 426-429.
9. Söğüt Ö., Büyükkasap E. ve Erdoğan H., Chemical Effect Variation of K_{β} / K_{α} X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, Radiation Physics and Chemistry 64 (2002) 343-348.
10. Semend, F., Schaupp, D., Czerwinski, H., Schumacher, M., Large angle Rayleigh Scattering of Lineary Polarized, Hard Synchrotron X-Rays by Kr and Xe, Physical Review A, 36 (1987) 5189-5199.
11. Shahi, J.S., Kumar, A., Mehta, D., Puri, S., Garg, M.L., Sing, N., Inelastic Scattering of 59.5 keV Photons by Elements with $13 \leq Z \leq 82$, Nucl. Instr. Meth. B, 179 (2001) 15-23.
12. Van Gerieken, R. E., Markowicz, A. A., Handbook of X-ray Spectrometry (1992) 9-10.

13. Öz, E., Atom Numarası $59 \leq Z \leq 92$ Arasında Olan Bazı Elementler için L Tabakasına ait Coster-Kronig Şiddetlendirme Faktörlerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst., Erzurum (Yayımlanmamış), 2000.
14. Baştuğ, A., Si(Li) Dedektörü ile Ölçülen Karakteristik L X-Işınlarının Flüoresans Üretim Tesir Kesitlerinin Uyarma Enerjisine Bağlı Olarak Değişimi, Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst. Erzurum (Yayımlanmamış), 1998.
15. Apaydın G., $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Fluoresans Verimlerinin ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, (Yayımlanmamış) 2002.
16. Jenkins, R., Manne, R., Robin, R. ve Senemaud, C., Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis, Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy, X-Ray Spect., 20 (1991) 149.
17. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayını 1806, (1972) 564.
18. Tunalı, N. K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayını 185, (1993) 572.
19. Ertuğrul, M., Si (Li) Dedektörü ile Karakteristik X ışınlarının Açısal Dağılımlarının, Polarizasyonlarının, Tesir Kesitlerinin ve Şiddet Oranlarının Ölçülmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üni., Erzurum, (Yayımlanmamış) (1994).
20. Harwood, P., Genel Kimya, Palme Yayıncılık, (1994) 416
21. Mortimer, C. E., Chemistry, Published by D. Van Nostrand Company, (1986) 66-72
22. Söğüt, Ö., K ve L X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etkiler Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış) 1995.
23. Baştuğ, A., Si(Li) Dedektörü ile Ölçülen Karakteristik L X-Işınlarının Flüoresans Üretim Tesir Kesitlerinin Uyarma Enerjisine Bağlı Olarak Değişimi, Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst. Erzurum (Yayımlanmamış), 1998.
24. Tıraşoğlu, E., Enerji Dispersiv x-ışını Flüoresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst., Erzurum (Yayımlanmamış), 1994.
25. Espen, P.V., A Generalized Approach to Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis Using Fundamental Parameters, Antwerpen, 1991.
26. Ortec Analytical Systems Inc., Experiment 8: High-Resolution X-ray Spectroscopy, (<http://www.ortec-online.com>).
27. Scofield, J. H., Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), (1973) No: 513626.

28. Ertuğral, B., $52 \leq Z \leq 68$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Ün., Trabzon , (Yayımlanmamış) 1999.
29. Bambynek, W., X-Ray and Shell Processes in Atoms, Molecular and Solids A. Meisel, Leipzig, DDR, (1984).
30. Broll, N., Qantitative X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15 (1986) 271-285.
31. Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J.S. ve Zucker, D. S.. XCOM Photon Cross Sections Database, NIST Standart Reference Database 8 (XGAM), (1998).
32. Ertuğral, B., K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi İçin Bir Metot, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Ün., Trabzon , (Yayımlanmamış) 2004.
33. Scofield, J. H., Relativistic Hartree-Slater Values For K and L Shell X-Ray Emission Rates, At. Data and Nucl. Data Tab., 14 (1974) 121-137.
34. Söğüt, Ö., Coster Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Ün., Erzurum, (Yayımlanmamış) 2000.
35. Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., Dependence of the K_{β}/K_{α} Intensity Ratio on the Oxidation State, J. of Radio. and Nucl. Chem., 170 (1993) 125-132.
36. Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., The Effect of the Chemical Environment on the K_{β}/K_{α} Intensity Ratio, IL Nuovo Cimento, 15D, (1993) 1295-1300.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Osmaniye’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Osmaniye’de tamamladıktan sonra 1998 yılında K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2002 yılında bu bölümden başarı ile mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladı. İlk yıl İngilizce Hazırlık Okuluna devan etti. 2003 yılı Aralık ayında K.T.Ü Rize Eğitim Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu fakültede görevini sürdürmekte ve yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

Ahmet TEKBIYIK evlidir ve İngilizce bilmektedir.

