

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Hf ELEMENTİ BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI FLOURESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Volkan AYLIKCI

TEMMUZ 2006

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Hf ELEMETİ BİLEŞİKLERİNİN X-IŞINI FLUORESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ**

Volkan AYLIKCI

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15.06.2006
Tezin Savunma Tarihi : 05.07.2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KARAL
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof.Dr.Engin TIRAŞOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı 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 sayın Doç.Dr.Uğur ÇEVİK'e, Öğr.Gör.Gökhan APAYDIN'a ve Öğr.Gör.Dr.Ali ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve ağabeyim Murat AYLIKCI'ya en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Volkan AYLIKCI

Trabzon 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. X-Işınlarnın Maddeyle Etkileşmesi.....	3
1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması.....	4
1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı.....	4
1.2.1.2. Çift Oluşumu.....	5
1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması	6
1.2.2. Koherent Saçılma	6
1.2.3. İnkohherent Saçılma.....	7
1.2.3.1. Compton Saçılması.....	8
1.3. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kıyıları.....	10
1.4. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri.....	13
1.5. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri.....	17
1.6. Auger Geçişleri	18
1.7. ⁵⁷ Co Radyoizotop Kaynağı	20
1.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri.....	21
1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar.....	22
1.9.1. Bağ Karakteristikleri	22
1.9.1.1. Bağ Enerjisi.....	22
1.9.1.2. Bağ Uzunlukları	23
1.9.1.3. Bağ açıları	23
1.9.2. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri	23

1.9.2.1. İyonik Bağ.....	24
1.9.2.2. Kovalent Bağ.....	24
1.9.2.3. Metalik Bağ.....	24
1.9.2.4. Hidrojen Bağı.....	25
1.9.3. Bağ Teorileri	25
1.9.3.1. Valans Bağ Teorisi (VBT).....	25
1.9.3.2. Kristal Alan Teorisi (KAT).....	26
1.9.3.3. Ligand Alan Teorisi (LAT).....	26
1.9.3.4. Moleküler Orbital Teori (MOT).....	27
1.9.4. Elektronegatiflik.....	27
1.9.5. Elektron İlgisi.....	28
1.9.6. İyonlaşma Enerjisi.....	28
1.9.7. Koordinasyon Sayısı.....	28
1.9.8. Oksidasyon Sayısı	28
1.9.9. Hibritleşme.....	29
1.10. Karakteristik X-Işını şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki.....	29
1.11. Floresans Tesir Kesiti ve Floresans Verim Üzerine Kimyasal Etkiler.....	30
1.12. Hafniyum	31
1.12.1. Üretilmesi.....	32
1.12.2. Kullanım Alanları.....	33
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
2.1. Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri	34
2.2. Yarıiletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri.....	36
2.3. Rezolüsyon (Ayırma Gücü)	39
2.4. Sayma Sistemi.....	44
2.4.1. Yüksek Voltaj Kaynağı.....	45
2.4.2. Ön Yükseltici	45
2.4.3. Yükseltici.....	45
2.4.4. Analog Dijital Dönüştürücü.....	46
2.4.5. Çok Kanallı Analizör (MCA)	46
2.5. Dedektör Verimi.....	46
2.5.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi.....	47
2.5.2. $I_0G\epsilon$ 'nin Tayini.....	49
2.6. Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	50

2.7.	Numunelerin Hazırlanması	51
2.8.	Deney Geometrisi, Numunelerin Uyarılması ve Karakteristik X-ışınlarının Sayılması.....	53
2.9.	Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi.....	54
2.10.	K ve L X-ışını Şiddet Oranları, Floresans Verimleri ve Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması	57
3.	BULGULAR.....	62
3.1.	Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-ışınları ve Spektrumları	62
3.2.	Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri	65
3.3.	Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini	66
3.4.	K ve L X-ışını Şiddet Oranları, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verim Değerleri	70
4.	SONUÇLAR	83
5.	ÖNERİLER.....	86
6.	KAYNAKLAR	87
	ÖZGEÇMİŞ	93

ÖZET

Bu çalışmada Hf bileşiklerinde K ve L tabakasına ait floresans tesir kesitleri ve verimleri, K X-ışını ve L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler araştırılmıştır.

Numuneler ^{57}Co radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 123,6 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılmıştır. Numunelerden yayımlanan karakteristik K ve L X-ışınları rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayılmıştır.

Şiddet oranlarında kimyasal yapıdan en fazla L_{γ}/L_{α} şiddet oranı ifadesinin etkilendiği gözlenmiştir. Ayrıca K ve L tabakası floresans verimleri ve tesir kesitlerinin kimyasal yapıdan etkilendiği tespit edilmiştir.

Elde edilen değerler diğer araştırmacıların teorik ve deneysel değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Floresans Tesir Kesiti, Floresans Verim, K, L X-ışını Şiddet Oranı, Kimyasal Etki.

SUMMARY

Chemical Effect on the X-Ray Fluorescence Parameters of Hf Compounds

In this study, chemical effects on K and L shell fluorescence cross-sections and yields, K, L X-rays intensity ratios of Hf compounds were investigated.

The samples were excited by 123,6 keV γ -rays emitted from ^{57}Co radioisotope source. K and L X-rays emitted from samples were counted by means of Ultra-LEGe detector which has the resolution 150 eV at 5,9 keV.

In intensity ratios, it was observed that L_{γ}/L_{α} intensity ratio was affected mostly due to chemical structure. In addition, it was determined K and L shells fluorescence yields and cross-sections are affected by chemical structure.

Measured results are comparatively given with the theoretical and experimental results of the other researchers.

Key Words: Fluorescence Cross-section, Fluorescence Yield, K, L X-ray Intensity Ratios, Chemical Effect.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi.....	3
Şekil 2. Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra.....	4
Şekil 3. Çift oluşumu olayı.....	6
Şekil 4. Compton Saçılması	9
Şekil 5. Hf Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları	12
Şekil 6. X-ışınlarının oluşumu.....	14
Şekil 7. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi	15
Şekil 8. Auger olayının meydana gelişi	18
Şekil 9. ⁵⁷ Co radyoizotopunun bozunma şeması	20
Şekil 10. Düzlem Ge(Li) dedektör	38
Şekil 11. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör.....	39
Şekil 12. Dedektörlerin ayırma güçleri.....	41
Şekil 13. Dedektör ve bölümleri	43
Şekil 14. X-ışınları floresans ölçüm sistemi diyagramı.....	44
Şekil 15. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	54
Şekil 16. Hf elementinin K X-ışını spektrumları	55
Şekil 17. Hf elementinin L X-ışını spektrumları.....	56
Şekil 18. Hf elementinin K X-ışını spektrumları	62
Şekil 19. Hf elementinin L X-ışını spektrumları.....	63
Şekil 20. HfCl ₂ O.8H ₂ O bileşiğinin K X-ışını spektrumları.....	63
Şekil 21. HfCl ₂ O.8H ₂ O bileşiğinin L X-ışınları spektrumu	64
Şekil 22. Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2C ₂ H ₅ OH bileşiğinin K X-ışını spektrumları	64
Şekil 23. Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2C ₂ H ₅ OH bileşiğinin L X-ışını spektrumları	65
Şekil 24. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ Gε'nin enerji ile değişimi ..	68
Şekil 25. ⁵⁷ Co radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ Gε'nin enerji ile değişimi	69

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri	10
Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri	16
Tablo 3. Hafniyum elementinin bazı fiziksel özellikleri.....	32
Tablo 4. Si ve Ge kristallerinin bazı özellikleri.....	37
Tablo 5. Dedektör çeşitleri ve enerji rezülosyonu	41
Tablo 6. ^{57}Co kaynağı ile dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri.....	52
Tablo 7. ^{241}Am kaynağı ile dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri.....	52
Tablo 8. K ve L X-ışını şiddet oranları, K ve L tabakalarının fluoresans tesir kesitleri, K ve L tabakalarının fluoresans verimlerinin ölçülmesi için kullanılan numuneler ve özellikleri	53
Tablo 9. ^{241}Am kaynağı kullanılarak dedektör verimi için kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörü (β) değerleri	67
Tablo 10. 59,543 keV'de foton yayımlayan ^{241}Am kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri.....	67
Tablo 11. ^{57}Co kaynağı kullanılarak dedektör verimi için kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörü (β) değerleri	68
Tablo 12. 123,6 keV'de foton yayımlayan ^{57}Co kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri	69
Tablo 13. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	70
Tablo 14. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	71
Tablo 15. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	71
Tablo 16. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	72
Tablo 17. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	72
Tablo 18. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	73
Tablo 19. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	73

Tablo 20. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	74
Tablo 21. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	74
Tablo 22. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri	75
Tablo 23. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	75
Tablo 24. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	76
Tablo 25. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması	76
Tablo 26. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	77
Tablo 27. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	77
Tablo 28. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	78
Tablo 29. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	78
Tablo 30. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	79
Tablo 31. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	79
Tablo 32. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	80
Tablo 33. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması	80
Tablo 34. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	81
Tablo 35. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	81
Tablo 36. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	82
Tablo 37. Hf elementi bileşiklerinin bazı kimyasal özellikleri	85

SEMBOLLER DİZİNİ

a_K	: K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali
\bar{a}_x	: Ortalama Auger verimi
E	: Gelen fotonun enerjisi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_e	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
$F(x,Z)$: Atomik form faktörü
F_{ij}	: X-ışınlarının yayımlanma kesri
$f_{ij}(A,R)$: Işımalı-ışınmasız Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
I	: Geçen ışımın şiddeti
I_0	: Gelen ışımın şiddeti
I_{K_i}/I_{K_j}	: K X-ışını şiddet oranları ($i=\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta$)
I_{L_i}/I_{L_α}	: L X-ışını şiddet oranları ($i=l, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$)
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
\bar{P}	: Dipol moment
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
R	: Dedektör rezölasyonu
r_e	: Klasik elektron çapı
t	: Maddenin kalınlığı
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
μ	: Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	: Toplam soğurma katsayısı
ϕ/ρ	: Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
κ/ρ	: Çift oluşum kütle soğurma katsayısı
Φ	: Koherent saçılma açısı
σ_R	: Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti

σ_K	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
$\sigma_K(E)$: Toplam K kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
σ_L	: L kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
$\sigma_L(E)$: Toplam L kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
σ_C	: İnkohherent saçılma tesir kesiti
σ_c^Z	: Z atom numaralı element için tesir kesiti
$\sigma(x,Z)$: Atomik saçılma tesir kesiti
σ/ρ	: Saçılma kütle soğurma katsayısı
ω_i	: L alt kabuğu floresans verimi
ω_K	: K tabakasına ait floresans verim
$\bar{\omega}_x$: Ortalama floresans verim
$\bar{\omega}_L$: Ortalama L tabakası floresans verimi
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
$\varepsilon(E)$: E enerjili bir foton için dedektör verimi
Ω	: Katı açısı
$\beta(E)$: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
Γ_i	: L_i alt kabuğunun toplam genişliği
$\Gamma(X_i-Y_j)$: Kısmi genişlik
$\Gamma_R(L_iX)$: Işımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı)
$\Gamma(L_i)$: L_i seviyesi için toplam seviye genişliği
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı

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 (Brunner vd., 1982). Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir. Atomun en iç kabukları bile bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır ve bu elementler için K 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 fazla olduğu gözlenmektedir. n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. $L\alpha$, $L\beta$ ve $L\gamma$ X-ışınları atomun kimyasal yapısından farklı derecelerde etkilenir. 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 (Brunner vd.,1982; Mukoyama vd., 1986; Arndt vd., 1982; Küçükönder vd., 1993; Chang vd., 1994; Raj vd., 1998; Raj vd., 2000; Mukoyama vd., 2000; Söğüt vd., 2002) . L X-ışını fluoresans tesir kesiti ve L X-ışını şiddet oranlarının kimyasal etkisi üzerine değişik metot, farklı numuneler ve farklı enerji tabakaları üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Küçükönder vd., 1993; Söğüt, 1995; Söğüt, 2000).

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri, fluoresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda, elementlerin farklı kimyasal

bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırılmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır. K X-ışınları ile ilgili olarak, K_{β}/K_{α} şiddet oranlarına kimyasal etki çalışılmış (Mukoyama vd., 1986; Arndt vd., 1982; Küçükönder vd., 1993) ve sonuçları bileşiklerin simetrisine, oksidasyon sayısına ve atomun perdeleme etkisine göre yorumlanmıştır (Mukoyama vd., 1986). Ayrıca K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etki bazı araştırmacılar tarafından incelenmiş ve sonuçlar değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlanmışlardır (Küçükönder vd., 1993; Küçükönder vd., 1993; Küçükönder vd., 1993). Arseniğin X-ışını yayma spektrumunda çizgi şiddetlerine kimyasal bağ etkisini arseniğin çeşitli kimyasal bileşiklerini kullanılarak incelenmiştir (Kupriyanova vd., 2003). K X-ışınlarını deneysel olarak çalışan araştırmacılar numunelerini uyararak 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 (Sögüt, 1995).

L X-ışınlarıyla ilgili olarak, Fe, Pt ve U bileşiklerinde L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi incelenmiş, sonuçlar oksidasyon sayısı, kimyasal etki ve katihal etkisine göre yorumlanmıştır (Sawhney vd., 2000). L_{α}/L_{β} şiddet oranlarına kimyasal etki çalışılmış, sonuçlar elementlerin kimyasal bağ ve moleküllerin kristal yapılarına göre yorumlanmıştır (Baydaş vd., 1998). Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde L_i/L_{α} X-ışını şiddet oranlarında kimyasal etki araştırılmış, elde edilen veriler kristal alan teorisi, valans elektronu konfigürasyonu ve kimyasal bağlar bakımından incelenmiştir (Tıraşoğlu vd., 2003). Bazı ağır atom numaralı elementlerde L kabuğu X-ışını şiddet oranları incelenmiş ve teorik değerlerle karşılaştırılmıştır (İsmail ve Malhi, 2000). Atom numaraları $72 \leq Z \leq 92$ arasında olan elementler için L alt kabuğu şiddet oranları ve fluoresans tesir kesitleri deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır (Gürol ve Karabulut, 2003). Re, W ve Ta elementlerinin L X-ışını tesir kesitleri ve L alt kabuğu fluoresans verimleri incelenmiştir (Ertuğrul, 2001).

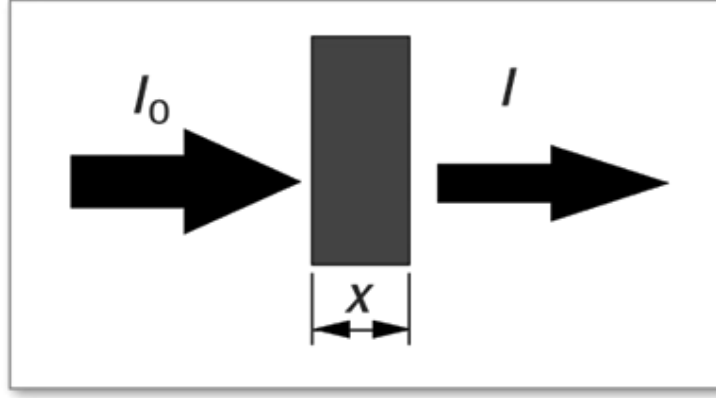
Çalışmamızda Hf elementinin bileşiklerinde K ve L X-ışınlarının şiddet oranları, tesir kesitleri ve fluoresans verimleri üzerine kimyasal etkiler incelenmiştir.

Bu çalışmamızda filtre edilmiş 123,6 keV enerjili foton yayınlayan 25 mCi'lik ^{57}Co radyoaktif halka kaynağı kullanılarak numuneler uyarılmış ve Hf elementi ve bileşikleri için K ve L X-ışını şiddet oranları, fluoresans verimleri ve fluoresans tesir kesitleri deneysel olarak hesaplanmıştır.

Karakteristik X-ışınlarının sayılmasında rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe katihal dedektörü kullanılmıştır. Ayrıca 123.6 keV enerjili foton yayımlayan 25 mCi'lik ^{57}Co radyoaktif kaynağı ve 59.543 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif kaynakları için Ultra-LEGe dedektörünün verim eğrileri tespit edilmiştir.

1.2. X-ışınlarının Maddeyle Etkileşmesi

Monokromatik bir x-ışını demeti, sonsuz kalınlığa sahip olmayan bir maddeyle etkileştiğinde, çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Şekil 1'de elektromagnetik radyasyonun şiddetinin azalmasının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

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

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

bağıntısı ile verilmektedir ve bu bağıntı Lambert-Beer kanunu olarak bilinir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromagnetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir. Burada, I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddeti, μ lineer soğurma katsayısı ve t ise maddenin kalınlığıdır. Maddenin içerisine gelen radyasyon, maddenin atomlarının; bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşir.

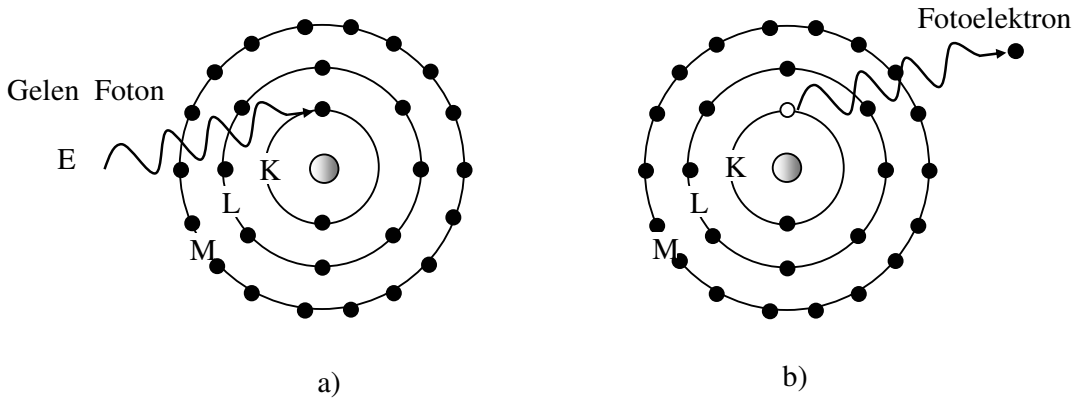
Elektromagnetik radyasyonun maddeyle etkileşmesi genel olarak, soğurma ve saçılma olarak iki gurup altında toplanabilir (Tertian ve Claisse, 1982; Tıraşoğlu, 1994).

1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması

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

1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı

Gelen fotonun enerjisi atoma bağlı bir elektronun bağlanma enerjisinden fazlaysa, söz konusu elektronla etkileştiğinde fotonun enerjisi soğurulacak ve E_c enerjisiyle atomdan fırlatılacaktır. Bu olaya fotoelektrik olay, fırlatılan elektrona da fotoelektron denir. K tabakası elektronlarından birinin fırlatılmasıyla sonuçlanan bir fotoelektrik olay Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra

K tabakasından sökülen elektronun enerjisi E_c ,

$$E_c = E_\gamma - E_b \quad (2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_γ , gelen fotonun enerjisi, E_b ise K tabakasının bağlanma enerjisidir. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun

soğurulma ihtimaliyeti o kadar büyüktür. Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olduğunda fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı azalır.

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

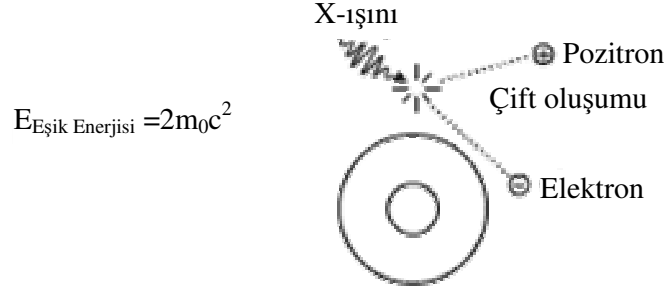
Meydana gelen bu karakteristik X-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen enerjisini atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisine verir ve elektronu atomdan sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk başına X-ışını yayımlama 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 göre daha büyüktür. Bunun nedeni, küçük atom numaralı elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisi dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden daha yakın olmasıdır. Büyük atom numaralı elementler içinse karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali küçük atom numaralı elementlere göre daha büyüktür (Apaydın, 2002).

1.2.1.2. Çift Oluşumu

Birkaç MeV'lik aralıktaki γ ışını enerjileri için çift oluşumu önde gelen bir etkileşme mekanizmasıdır. Bu olayda fotonun enerjisi çekirdeğin Coulomb alanında bir pozitron elektron çiftine dönüşür. Bundan dolayı foton enerjisi, elektronun durgun kütle enerjisinin iki katından daha büyük yani 1022 keV olmalıdır. Fazla enerji, $E_\gamma - 2m_0c^2$, kinetik enerji olarak iki parçacık arasında paylaşılacaktır. Şekil 3'te bir X-ışını fotonunun çekirdeğin etki alanında bir pozitron ile bir elektrona dönüşmesi olayı verilmektedir. Hem elektron hem de pozitron komşu atomda yavaşlatılacaktır. Pozitron son olarak bir elektronla reaksiyona girecek ve yok olacaktır. Eğer bu olay, pozitronun kinetik enerjisinin tümü tamamen kaybolduktan sonra meydana gelirse yaklaşık $m_0c^2 = 511$ keV enerjili iki foton üretilecektir. Bu iki foton, momentumun korunumu için hemen hemen zıt yönde yayımlanacaktır. Elektron genellikle zayıf bir şekilde atoma bağlı olduğu için, küçük bir miktar enerji uygun bir momentumla birlikte atoma transfer edilebilir. Bu enerji kaybının sonucu olarak iki fotonun enerjisi m_0c^2 'den biraz daha az olacaktır. Yok olma noktasında elektronun

hareketinden kaynaklanan Doppler etkisinden dolayı, foton çizgisinin doğal genişliği yaklaşık 2 keV'dir.

X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1.02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayının meydana gelmesi çalışmamızda söz konusu değildir (Debertin ve Helmer, 1988).



Şekil 3. Çift oluşumu olayı

1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması

Elektromagnetik radyasyonun madde ile etkileşmesi olaylarından bir diğeri de saçılmadır. Saçılma olayını saçılan ışının enerjisine göre koherent saçılma ve inkoherent saçılma olmak üzere iki guruba ayırabiliriz. Koherent saçılmada elektronlar ve fotonlar arasındaki çarpışma rastgeledir. Bu tip saçılma serbest veya bağlı elektronlarla meydana gelir ve elektronların zayıf bir şekilde bağlı olduğu düşük atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelir. İnkoherent saçılma ise inelastik saçılmanın bir sonucudur ve elektronların sıkıca bağlı olduğu yüksek atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelir (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.2. Koherent Saçılma

Koherent saçılma gelen fotonun enerjisinde ve fazında bir değişiklik olmadan meydana gelen saçılma olarak tanımlanır. Koherent saçılmada gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir ilişki vardır. Atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti her bir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamından yararlanılarak bulunur. Koherent saçılmaya örnek olarak Thomson, Delbrück, Rayleigh ve Nükleer

Rezonans saçılmalar verilebilir. Atom tarafından saçılan radyasyonun şiddetini bulmak için her bir bağlı elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamı alınır.

Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti,

$$\sigma_R = \pi r_e^2 \int_0^\pi [F(x, Z)]^2 (1 + \cos^2 \Phi) \sin \Phi d\Phi \quad (3)$$

ile verilmektedir. Burada $F(x, Z)$, teorik elektron dağılımları (Hartree-fock veya Thomas-Fermi modelleri) kullanılarak teorik olarak hesaplanan ve saçılan dalga ile Z orbital elektronları arasındaki faz farkını ifade eden atomik form faktörü; Φ , koherent saçılma açısı; x ise dalga boyu ve açığa bağlı bir parametredir (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.3. İnkohherent Saçılma

İnkohherent saçılma, gelen foton ile saçılan fotonun enerjilerinin birbirinden farklı olduğu saçılmadır. Bu saçılmada gelen foton ile saçılan foton arasında faz farkı vardır. Atomlar arası etkileşimi dikkate almadan herhangi bir yönde ortalama saçılma şiddetini hesaplayabiliriz. Ortalama şiddet;

- 1) Gelen fotonun $h\nu$ enerjisine,
- 2) Saçılma açısı Φ 'ye; ve
- 3) Elementin Z atom numarasına

bağlıdır.

Φ açısında serbest bir elektronun inkohherent saçılma tesir kesiti Klein-Nishina denklemiyle verilir.

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} - \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2 \phi \right) \quad (4)$$

Burada σ_c , inkohherent saçılma için tesir kesiti; Ω , katı açıdır.

Toplam saçılma tesir kesiti ise;

$$\sigma_c^Z = \pi r_e^2 \int_0^\pi S(x, Z) H(\alpha, \phi) \sin \phi d\phi \quad (5)$$

olarak verilir. Burada σ_c^Z , Z atom numaralı element için tesir kesiti; S(x,Z), atomik saçılma tesir kesiti; $r_e = e^2/mc^2$ klasik elektron çapı; H(α , ϕ) ise;

$$H(\alpha, \phi) = [1 + \alpha(1 - \cos \phi)]^{-2} \left[1 + \cos^2 \phi + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \phi)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \right] \quad (6)$$

formülü ile verilir.

İnkoherent saçılma ; Compton saçılması, Nükleer saçılma ve Raman saçılması olmak üzere üç guruba ayrılır. Bu saçılmaların en etkin olanı Compton saçılmasıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.3.1. Compton Saçılması

Compton saçılması olayında, foton enerjisinin yalnızca bir kısmı elektrona transfer edilir ve artan enerji ikincil bir foton olarak yayınlanır. Compton saçılmasında saçılan foton ve elektronun enerjileri, enerji ve momentum korunumu gereği, saçılma açlarına bağlıdır. Saçılma açıları Şekil 4'teki gibi tanımlanır. Burada E gelen fotonun enerjisi, E' ve E_e sırasıyla çıkan fotonun ve elektronun enerjileri ve α inceyapı sabiti, m_0c^2 elektronun durgun kütle enerjisidir (511 keV). O halde ikincil fotonun enerjisi;

$$E' = E[1 + \alpha(1 - \cos \theta)]^{-1} \quad (7)$$

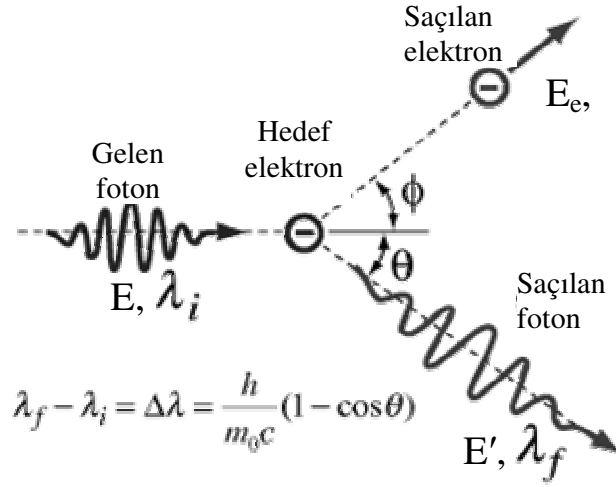
ve saçılan elektronun enerjisi;

$$E_e = E \left[1 - \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right] \quad (8)$$

ile verilir. Elektronun saçılma açısı ise;

$$\tan \phi = \frac{1}{[1 + \alpha \tan(\theta/2)]} \quad (9)$$

bağıntısıyla verilir. Çok küçük foton saçılma açıları için elektron enerjisi sıfıra gider ve bundan dolayı ikincil foton yaklaşık olarak gelen fotonla aynı enerjiye sahiptir. Fakat 180° 'lik saçılma açısı için saçılan foton $E/(1+2\alpha)$ olan büyük bir enerjiye sahiptir. Gelen fotonun farklı enerjileri için saçılma açısı θ 'nın fonksiyonu olarak saçılan fotonun E' enerjileri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 4. Compton Saçılması

Tablo 1. Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri

Açı (derece)	Saçılan Foton Enerjisi (keV)				
	E=10	E=100	E=300	E=1000	E=3000
0	10	100	300	1000	3000
2	10	100	300	999	2989
5	10	99.9	299	993	2934
10	10	99.7	297	971	2754
22.5	9.99	98.5	287	871	2074
45	9.94	94.6	256	636	1103
67.5	9.88	89.2	220	453	649
90	9.80	83.6	189	338	437
112.5	9.73	78.7	166	270	329
135	9.67	74.9	150	230	272
157.5	9.63	72.6	141	210	244
180	9.62	71.8	138	204	235

Gelen fotonun enerjisini hangi etkileşmelerle kaybettiğini bulmak için, saçılan fotonun etkileşme olayları incelenir. Yüksek enerjili (1 MeV gibi) bir foton için, bir dizi fotoelektrik soğurma olayı ile enerjisini vermeden önce her biri ikincil bir foton enerjisi üreten bir dizi Compton saçılması olayı meydana gelebilir. Bundan dolayı gelen foton enerjisi maddenin büyük bir kısmıyla etkileşebilir.

Compton olayı fotoelektrik olayın aksine dış tabaka elektronlarında daha baskındır ve compton saçılması gelen fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden çok büyük olduğunda, ihmal edilecek kadar, baskın olarak meydana gelir (Debertin ve Helmer, 1988).

1.3. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kısılları

Maddeye ait lineer soğurma (μ) katsayısından başka atomik soğurma katsayısı (μ_a), kütle soğurma katsayısı (μ/ρ) ve molar soğurma katsayısı (μ_{mol}) olmak üzere üç farklı soğurma katsayısı vardır. Üzerine X-ışını demeti gönderilen maddenin atomlarıyla gönderilen ışın arasında başlıca fotoelektrik, saçılma ve elektron çifti oluşumu meydana

gelir ve bu olaylar demetin şiddetinde bir azalmaya neden olduğu için bunların tesir kesitlerinin toplamı, toplam soğurma katsayısını verir. Toplam soğurma katsayısı;

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

şeklinde ifade edilir. (10) denkleminde (φ/ρ) fotoelektrik kütle soğurma katsayısı, (σ/ρ) saçılma kütle soğurma katsayısı, (κ/ρ) da çift oluşum kütle soğurma katsayılarıdır. Toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısı (φ/ρ) , atomun enerji seviyelerine bağlı olarak;

$$\left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_E = \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,K} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_I} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_{II}} + \left(\frac{\varphi}{\rho}\right)_{E,L_{III}} + \dots \quad (11)$$

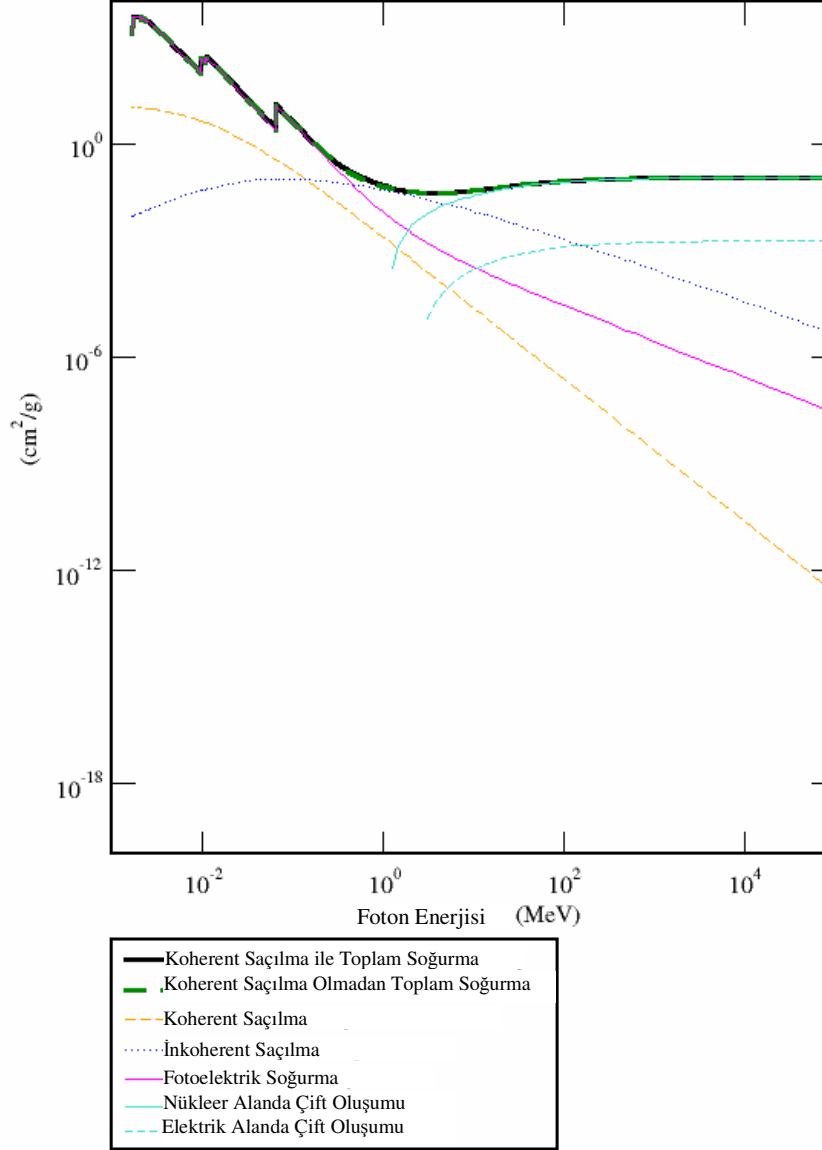
şeklinde ifade edilebilir. En genel olarak bu ifade;

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

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

Bir element atomunun bir seviyesinden bir elektron koparmak için gerekli minimum foton enerjisi, o element atomunun o seviyesinin soğurma kıyısı olarak bilinir. Her elementin seviyelerinin değişik uyarılma enerjileri olduğu gibi değişik 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 element için soğurma kıyısı enerjisi, dış yörüngelerden iç yörüngelere gittikçe artar. Şekil 5'te Hf elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları verilmiştir. Anlaşılacağı gibi bir soğurma kıyısından sonra uyarıcı foton enerjisi devamlı düşürülecek olursa soğurma katsayısında ani bir düşme

meydana gelir ve bir sonraki soğurma kıyısına doğru soğurma katsayında tekrardan düzenli bir artış meydana gelir (Apaydın, 2002).



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

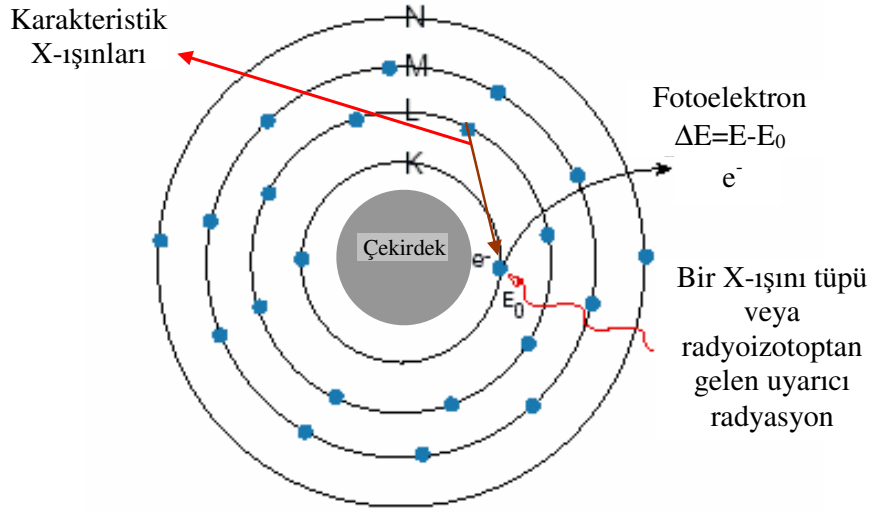
1.4. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

Elektromagnetik spektrumda X-ışınları bölgesi, yüksek frekanslı gama ışınları bölgesiyle düşük frekanslı ultraviyole ışınları bölgesi arasında bulunur ve frekansı yaklaşık 10^{18} Hz civarındadır. X-ışınları oldukça kısa dalga boylu, yüksek frekanslı ve yüksek enerjili ışınlardır ve bu özelliklerinden dolayı, kurşun muhafaza hariç, birçok materyale nüfuz edebilir. X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomlardaki farklı seviyeler arasında elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların bir hedefe gönderilerek bu hedef madde içinde adım adım yavaşlatılmasıyla oluşan X-ışınlarına, sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilmektedir. Sürekli X-ışını spektrumu veren olaylara örnek olarak iç dönüşüm elektronları, β ışınları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronlarını verebiliriz.

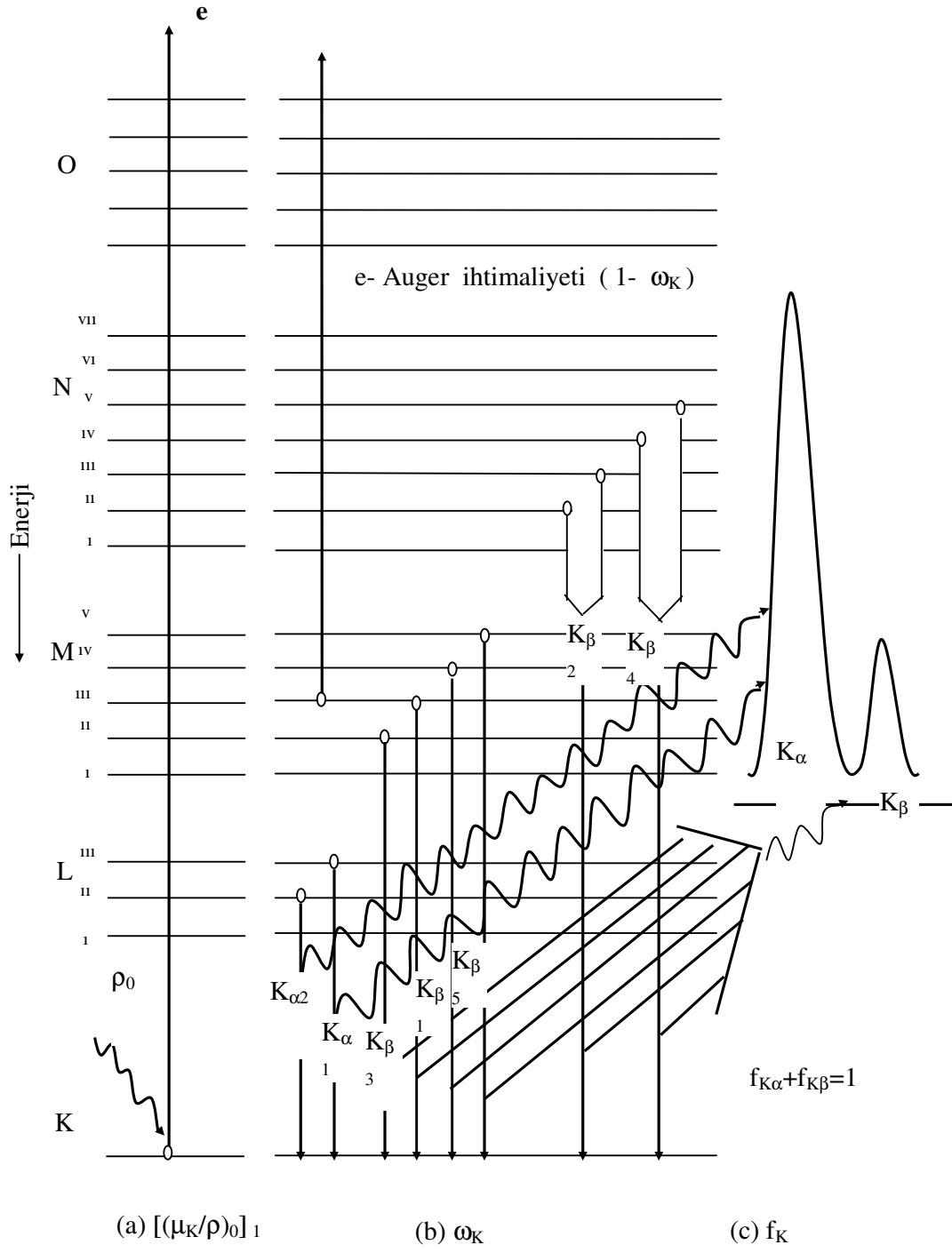
Bir atom K,L,M,... olarak adlandırılan ana kabuklara ayrılmıştır ve bu ana kabuklar K kabuğu hariç hemen hemen aynı aralıklı seviyelerle alt kabuklara ayrılmıştır. Bu şekilde elektronlar mümkün en düşük uygun enerji seviyelerinde bulunurlar. Yani atom temel haldedir. Elektromagnetik radyasyonla, materyalden geçen yüklü parçacıkla veya nükleer işlemlerle enerji atomun bir veya daha çok elektronuna transfer edilebilir ve uyarılmış bir duruma yükselir. Elektron ne kadar güçlü bir şekilde atoma bağlıysa, onu uyarmak için o kadar büyük bir enerji transferi gereklidir. K kabuğunda oluşan bir boşluğa üst kabuktan bir elektron geçişi, atomun enerjisini azaltabilir ve böylece temel hal durumuna geri dönmeye yardım eder. Esas itibarıyla bu atom, bağımsız bir elektronun K kabuğuna transfer edildiği bir geçişle temel hale geri döner. Ancak, böyle bir doğrudan yeniden uyarma çok muhtemel değildir. Daha yaygın bir bozunma şekli, ardaşık yeniden uyarılmış geçişleridir. Bu geçişlerin her birinde, iki atomik seviyenin enerji farkına yaklaşık olarak eşit bir enerjiyle bir X-ışını yayımı meydana gelir (yayım sürecinde enerji ve momentum korunması gerektiğinden, küçük bir miktar enerji geri tepen atoma aktarılabilir).

Bir atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışını $K\alpha$, diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışınına $K\beta$ X-ışını adı verilir. L karakteristik X-ışını çizgileride buna benzer olarak meydana gelir. Şekil 6'da atomun bağlı iç yörünge elektronlarının dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluğun daha dış kabuklardaki elektronlarca doldurulmasıyla

karakteristik X-ışınlarının oluşumu gösterilmiştir. K kabuğunda oluşan bir boşluğun diğer üst kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulmasıyla yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 2’de gösterilmiştir (Jerkins vd., 1991). Şekil 7’de ise atomlardaki elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada; a) Soğurulmayı, b) Karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, c) Herhangi bir karakteristlik X-ışını yayımlanma yüzdesini göstermektedir (Debertin ve Helmer, 1988; Apaydın, 2002).



Şekil 6. X-ışınlarının oluşumu



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

Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	$L_{\beta 17}$	L _{II} -M _{III}
$K_{\alpha 2}$	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
$K_{\beta 2}'$	K-N _{III}	$L_{\gamma 3}$	L _I -N _{III}
$K_{\beta 2}''$	K-N _{II}	$L_{\gamma 4}$	L _I -O _{III}
$K_{\beta 3}$	K-M _{II}	$L_{\gamma 4}'$	L _I -O _{II}
$K_{\beta 4}'$	K-N _V	$L_{\gamma 5}$	L _{II} -N _I
$K_{\beta 4}''$	K-N _{IV}	$L_{\gamma 6}$	L _{II} -O _{IV}
$K_{\beta 5}'$	K-M _V	$L_{\gamma 8}$	L _{II} -O _I
$K_{\beta 5}''$	K-M _{IV}	$L_{\gamma 8}'$	L _{II} -O ₆
$K_{\beta 5}'''$	K-N _{III}	$L_{\gamma 13}$	L _I -P _{II}
L_1	L _{III} -M _I	$L_{\gamma 13}'$	L _I -P _{III}
$L_{\alpha 1}$	L _{III} -M _V	L_{η}	L _{II} -M _I
$L_{\alpha 2}$	L _{III} -M _{IV}	L_{λ}	L _{III} -M _I
$L_{\beta 1}$	L _{II} -M _{IV}	L_S	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	L_t	L _{III} -M _{II}
$L_{\beta 3}$	L _I -M _{III}	L_U	L _{II} -N _{IV}
$L_{\beta 4}$	L _I -M _{II}	L_v	L _{II} -N _{V1}
$L_{\beta 5}$	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 _{V1}
$L_{\beta 7}'$	L _{III} -N _{VI,vII}	M_{γ}	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L _I -M _V	$M_{\xi 1}$	M _V -N _{III}
$L_{\beta 10}$	L _I -M _{IV}	$M_{\xi 2}$	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L _{III} -N _{V1}		

1.5. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomda herhangi bir yolla K tabakasında meydana getirilen bir boşluğun bir karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline, K tabakasına ait floresans verim denir ve

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

bağıntısıyla verilir. Burada I_K numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının sayısı; η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Floresans verim seviye genişlikleri vasıtasıyla

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (14)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada $\Gamma_R(L_i X)$ L_i ($i=1, 2, 3$) alt tabakaları arasındaki geçişlere göre ışımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı); $\Gamma(L_i)$, L_i seviyesi için toplam seviye genişliğidir. X ise X= L_j, M, N, O ; $j>i$ ile verilir. Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı iki sebepten dolayı daha karışıktır:

- 1) K tabakası haricindeki diğer tabakalar birden fazla alt tabakalara ayrılmıştır. Ortalama floresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna kuvvetlice bağlıdır.
- 2) Ayrıca L, M, N, O, ... tabakalarının alt tabakaları arasında meydana gelen geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster-Kronig geçişlerde mevcuttur.

Herhangi bir yolla x tabakasının x_i alt tabakasında meydana getirilmiş boşluğun daha yüksek x_j alt tabakasına geçme ihtimali f_{ij} ile gösterilir. Coster-Kronig geçişler ışımalı ve ışımasız olarak iki kısımda ifade edilir. Buna göre f_{ij} 'nin ışımalı kısmı $f_{ij}(R)$ ile, ışımasız kısmı $f_{ij}(A)$ ile gösterilir. $f_{ij}(R) \ll f_{ij}(A)$ olup, x tabakasının i ve j alt tabakaları arasında meydana gelen Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij} = f_{ij}(R) + f_{ij}(A) \quad (15)$$

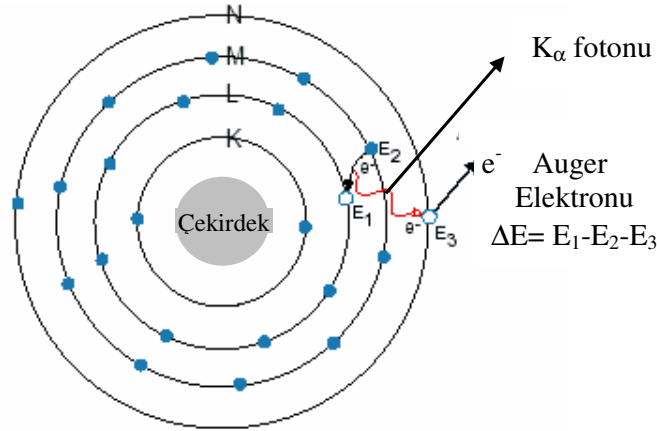
olarak yazılabilir. $f_{ij}(R)$, $f_{ij}(A)$ 'nın yanında ihmal edilirse,

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)}; X = M, N, O \text{ ve } j > i \quad (16)$$

olur. Burada Γ_A Auger kısmi genişliğidir (Auger geçiş hızlarının toplamı) (Apaydın, 2002).

1.6. Auger Geçişleri

Bir atomda iç yörüngelerin uyarılmasıyla meydana getirilen bir boşluk üst tabakalardan elektron geçişi ile doldurulur. Bu işlem sırasında açığa çıkan enerji genellikle X-ışını fotonu şeklinde yayımlanır. Bununla birlikte, uyarılan atom fazla enerjisini bir elektronunu yayımlayarak serbest bırakabilir. Bu olay ışımsız geçişler, iç dönüşüm ve Auger olayı gibi adlarla bilinmektedir. X-ışını fotonu gibi, Auger elektron enerjiside yayımlayıcı elemente ait bir karakteristiktir. Şekil 8'de Auger olayının meydana gelişi gösterilmiştir.



Şekil 8. Auger olayının meydana gelişi

Auger olayı küçük atom numaralı elementlerde elektronlar atoma daha gevşek bağlı olduğu ve karakteristik fotonlar daha kolay soğurulduğu için daha yaygın görülür. Aynı şekilde elektronlar daha gevşek bağlı olduğundan dolayı Auger olayı K serisine göre L serisi için daha baskındır.

K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali a_K , ışımaz geçişlerin sayısı I_{KA} ve meydana getirilen boşluk sayısı η_K olmak üzere

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (17)$$

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

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij} = 1 \quad (18)$$

bağıntısı yazılabilir. Yazdığımız bu bağıntıdan faydalanarak bir atomun L tabakası için aşağıdaki bağıntıları yazabiliriz.

$$\omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1 \quad (19)$$

$$\omega_2 + a_2 + f_{23} = 1 \quad (20)$$

$$\omega_3 + a_3 = 1 \quad (21)$$

.
.
.

Belli bir tabakanın boşluk dağılımı için ortalama floresans verimi ($\bar{\omega}_x$) ve ortalama Auger verimi (\bar{a}_x) toplamı bire eşittir; yani,

$$(\bar{\omega}_x) + (\bar{a}_x) = 1 \quad (22)$$

şeklinde yazılabilir.

X-ışını olayı ve Auger olayı, ışımaz Auger olayı terimiyle birleştirilebilir. Bu durumda bir boşluk doldurulur ve bir X-ışını ve bir elektronun her ikisi birlikte yayımlanır. Yariletken dedektörlerle ölçülen spektrumlarda bu, ana X-ışını piklerinin düşük enerji kenarında satellite piklerinin görülmesine neden olur (Debertin ve Helmer, 1988; Ertuğral, 2004).

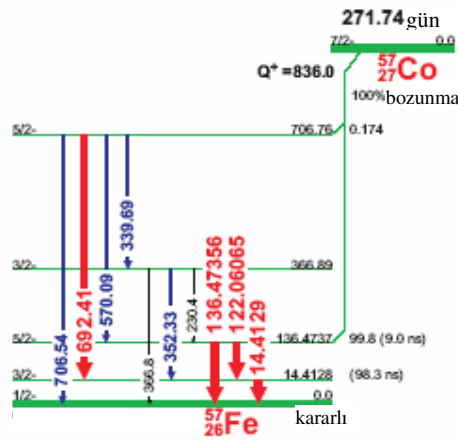
1.7. ^{57}Co Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda kullanılan ^{57}Co radyoizotopu elektron yakalama prensibi ile bozunuma uğramaktadır. Elektron yakalama mekanizmasında çekirdekteki proton atomun çevresindeki yörüngeden bir elektronu yakalayıp nötrona dönüşür.



Bu geçiş için bozunma enerjisi, yakalanan elektronun bağlanma enerjisi hariç, yayımlanan nötrino tarafından alınır. K kabuğu bağlanma enerjisinden iki kez daha fazla olan bozunma enerjileri için yakalanan elektronun %90'ı K kabuğundan gelecektir. Geri kalan %10'u ise L kabuğu ve daha yüksek kabuklardan gelecektir. Bozunma enerjisi azaldığında, yokolma ihtimaliyeti yüksek kabuklara kayar. Bozunma enerjisi K kabuğu bağlanma enerjisinin altında olduğunda tüm yokolma yüksek elektron kabuklarından olacaktır. Elektron yakalama olayı atomik seviyede bir delik bıraktığından, X-ışınları ve Auger elektronları atomun ardaşık yeniden uyarılmasıyla yayımlanacaktır ve bu olaylar elektron yakalama olayının belirtisi olarak kullanılabilir. Bu olayda çekirdekteki bir proton atomun çevresindeki yörüngeden bir elektronu yakalayıp nötrona dönüştüğü için atom nötr kalacaktır. Şekil 9'da ^{57}Co radyoizotopunun bozularak ^{57}Fe radyoizotopuna dönüşüm şeması verilmektedir (Debertin ve Helmer, 1988).

^{57}Co Bozunma Şeması



Şekil 9. ^{57}Co radyoizotopunun bozunma şeması

1.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri

Geçiş elementleri periyotlar çizelgesinin d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu elementlerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[\text{Ar}]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş elementleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri sırasıyla $[\text{Kr}]4d^n5s^2$ ve $[\text{Xe}]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş elementleri göre ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin bileşiklerinde metallere arası bağlara daha sık rastlanır.

Geçiş elementleri sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş elementlerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş elementlerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinde yüksek değerlikler daha karardır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin düşük değerliğe sahip olan bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır.

Geçiş elementlerinin bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleriyle ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerindeyse ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun içinde ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma

yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere neden olur.

Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddelerde iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş elementlerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş element bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı ve Özkar, 1999).

1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

1.9.1. Bağ Karakteristikleri

1.9.1.1. Bağ Enerjisi

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluştururlar. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağın koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir.

Kimyasal bağlar söz konusu molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere bağlıdır.

Bağ enerjisi, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar σ bağlarıdır.

Çift bağlar bir σ ve bir π bağından oluşur. π simetrisindeki orbitallerin çakışmasından oluşan π bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur.

Bağ enerjisi, bağın kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bağ ne kadar kuvvetli ise, bağ enerjisi o kadar büyüktür. Bağın kuvveti ise kendini bağ uzunluğunda gösterir. Bağ uzunluğu bağ kuvveti ile ters orantılıdır. Yani kuvvetli bağlar kısa, zayıf bağlar ise uzundur (Baydaş, 2000).

1.9.1.2. Bağ Uzunlukları

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

1.9.1.3. Bağ açıları

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

1.9.2. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri

Her türlü kimyasal bağ, iki veya ikiden çok atom çekirdeğinin, elektronlarına yaptıkları çekim etkilerinin sonucu olarak meydana gelir. Kimyasal bağlar, bağlanma özelliklerine bakılarak dört ana gurup altında toplanabilir.

1.9.2.1. İyonik Bağ

Elektropozitif olan alkali metallere elektronegatif olan halojenlerin elektron paylaşımı sonucu oluşturdukları bağa iyonik bağ denilmektedir. İyonik bağ, iki zıt yüklü iyon arasındaki karşılıklı Coulomb etkileşmesinden oluşmaktadır. I. Grup alkallerin en dış yörüngelerinde bir elektron fazlalığı, VII. grup halojenlerde ise en dış yörüngede bir elektron eksikliği vardır. Bu nedenle alkali atomu bir elektronunu halojen atomuna vererek bağ yapar ve kararlı duruma geçer. İyonik bağlı moleküller aynı zamanda elektrik dipolar moleküllerdir. NaCl molekülünde Na^+ ile Cl^- iyonları minimum uzaklıkta iken dipol moment;

$$\vec{P} = e\vec{r}_0 = 3,84 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} \quad (25)$$

dir (URL-1, 2006).

1.9.2.2. Kovalent Bağ

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

1.9.2.3. Metalik Bağ

Metallerin en karakteristik özelliği iyonizasyon potansiyellerinin ve elektronegatifliklerinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni metal atomlarının dış elektronlarının çekirdeğe oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olmalarıdır. Metalik bir kristalde,

pozitif iyonlar kristal kafesindeki pozisyonlara yerleşir. Dış elektronlar kafes boyunca serbestçe hareket eder ve kristali bir arada tutar (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

Metal atomlarının valans elektronlarını bir elektron bulutuna vermesi ile oluşan bağıdır. Kristal yapısı (-) elektron bulutu ile (+) metal iyonları arasındaki elektrostatik çekim ile bağlanır. Elektronlar küçük bir potansiyel farkının etkisi ile serbestçe hareket ederler. Bu metallerdeki yüksek ısı ve elektrik iletkenliğe neden olur. Metallerde görülen iletkenlik, metalik parlaklık, opaklık vb. gibi fiziksel özelliklerin nedeni metalik bağıdır (URL-2, 2006).

1.9.2.4. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, flor, oksijen ve azot gibi elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlaşma nedeniyle kısmi bir artı yük kazanır. Diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, artı yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağını oluşturur (Tunalı ve Özkar, 1999).

1.9.3. Bağ Teorileri

1.9.3.1. Valans Bağ Teorisi (VBT)

Bu teoriye göre, bağ her atomdan bir orbital alınarak bunların birleşmesiyle oluşur. Buna göre bağ veya elektronlar lokalize edilmiş ve yönsel özelliklere sahiptir. Örnek olarak hidrojen molekülünü ele alırsak, bu yapıda orbitaller birleşerek elektron çiftleşmesi olur. Elektronlar iki çekirdek arasında lokalize edilmiştir.

Buna göre; potansiyel enerjiyi azaltan iki neden vardır:

- 1) Küçük bir hacim elektronun enerjisini yükseltir. Geniş bir hacme yayılması (molekül orbitali) ise enerjiyi düşürür.
- 2) İki hidrojen atomu bir araya gelince her elektron diğer çekirdeğin (+) yük çekimini hisseder. Bu çekim elektronların birbirini itmesini karşılar. Fakat çekirdekler arası uzaklık azaldıkça elektron itmeleri hakim olur ve potansiyel enerji yükselir.

Valans bağ teorisinin genel karakterleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Bağ elektron çifti, bağ alanında lokalizedir.
- 2) Rezonans vasıtasıyla molekül daha iyi açıklanır. Genellikle kullanılan elektron nokta formülleri Valans bağ yapıları veya Lewis yapıları olarak adlandırılır.
- 3) Hibridleşmeye ihtiyaç vardır (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

1.9.3.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kompleks iyonlarda bağ oluşumunu açıklamada Valans bağ teorisi bazı yönlerden yetersiz kalmaktadır. Örneğin; kompleks iyonların karakteristik renklerini bu teori açıklayamamaktadır. Aynı zamanda i orbital ve dış orbital komplekslerinin oluşum nedenleri de bu teori ile izah edilemez.

Kristal alan teorisinde her ligand bir noktasal yükle temsil edilir. Bu negatif yükler, merkez metal atomuna yönlenen liganda ait ortaklanmamış elektron çiftini gösterir. Kompleksin elektronik yapısı, bu noktasal yüklerle merkez metal iyonunun elektronları arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanır (Atkins ve Jones, 1999).

1.9.3.3. Ligand Alan Teorisi (LAT)

Kristal alan teorisi komplekslerin bazı özelliklerini tam olarak açıklayamamıştır. Bu durum ligand alan teorisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Ligand alan teorisi, kristal alan teorisinin geliştirilmiş şeklidir. Kristal alan teorisinde, sadece ligandlar tarafından meydana getirilen alan dikkate alınırken, ligand atomlarının etkileri ihmal edilir. Ligand alan teorisinde, merkez atomu ile ligand atomu arasında π bağı söz konusudur. Bu bağ, merkez atomunun bir d orbitali ile ligand atomunun belirli bir orbitali arasında meydana gelir ve bağın elektronları merkez atomu tarafından sağlanır. Ligand atomlarında bulunan her orbital, geometrisinden dolayı böyle bir bağ veremez. Bu bağın oluşabilmesi için ligand orbitallerinin simetrisi merkez atomunun orbitallerinin simetrisine uygun olmalıdır (Söğüt, 2000).

1.9.3.4. Moleküler Orbital Teori (MOT)

Moleküler orbital metodu, orbitallerin bir bütün olarak molekülle birlikte olduğu ve daha sonra elektronların bu orbitallere Aufbau kuralına ve atom numaralarına göre sıraya dizilmiş elementlerde orbitallerin elektronlarla doluşu aynı seviyedeki orbitallerden birisi iki elektron almadan ötekilerin birer elektronla dolmuş olması gereken bir yaklaşımdır. Moleküler orbitaller σ ve π v.s. ile gösterilir.

Moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonudur. Kimyasal bağlanmanın izahında moleküler orbital teorisinin kullanılması için önce bazı kuralların ortaya konulması gerekir:

- 1) Oluşan moleküller orbital sayısı atomik orbitallerin sayısına eşittir.
- 2) İki atomik orbital birleştiğinde oluşan iki moleküler orbitalden birisi bağ yapan moleküler orbital olup atomik orbitallerden daha düşük enerjilidir. İkinci moleküler orbital anti bağ orbitali olup daha yüksek enerjilidir.
- 3) Molekülde normal olarak elektronlar en düşük enerjili orbitali aralar
- 4) Verilen bir moleküler orbitalin alabileceği maksimum elektron sayısı ikidir.
- 5) Elektronlar, aynı enerjili moleküler orbitallere çift oluşturmadan önce birer birer girer.
- 6) Atomlar arasında bir bağ formasyonu, bağ yapan moleküler elektron sayısının antibağ orbitallerindeki aşmasını gerektirir (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

1.9.4. Elektronegatiflik

Bir molekül yada bir atom gurubu içindeki tek bir atomun, elektronlarla yaptığı çekimin ölçüsü, o atomun elektronegatifliği olarak bilinir. Elektronegatiflik atomların bileşiklerinde birbirlerine ne şekilde bağlanmış olduklarını, yani kimyasal bağların cinsini ve bileşiklerin diğer bazı karakteristik yanlarını anlamamıza yardım eder. Periyodik sistemde aynı grupta aşağı doğru, genellikle elektronegatifliğin azaldığı görülür. Bu gözlem, aynı grupta aşağı doğru atom numarası artarken atom yarıçapının arttığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Mademki bir atomun çekirdeği ile başka bir atomun bir elektronu arasındaki çekim kuvveti, ikisi arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır, o halde hacmi büyük olan bir atomun, elektron çekim gücünün, küçük hacme sahip olan atomdan çok daha az olması gerekir (Bayın, 1982).

1.9.5. Elektron İlgisi

Bir atomun elektron ilgisi, o atomun negatif iyon haline gelme yatkınlığıdır. Bir atom, bir başka atomdan daha kolay elektron alarak, negatif iyon haline geliyorsa, bu atomun elektron ilgisi, öteki atomun elektron ilgisinden fazladır. İyonlaşma enerjileri yüksek olan elementlerin, elektron ilgileri fazladır. Pozitif iyon yerine daha kolaylıkla negatif iyon teşkil ederler. Elektron ilgisi fazla olan elementler, elektron alıp, negatif iyon teşkil ederek, elektron dağılımlarını soygazların elektron dağılımlarına benzetirler (Bayın, 1982).

1.9.6. İyonlaşma Enerjisi

Bir atomun pozitif iyon haline gelme yatkınlığı iyonlaşma enerjisi ile bağıntılıdır. Bir atomun en dış enerji seviyesinden, bir elektron koparabilmek için verilmesi gereken enerji miktarına iyonlaşma enerjisi denir (Bayın, 1982).

1.9.7. Koordinasyon Sayısı

Yüklü veya yüksüz bir atomu en yakından saran tanecikler sayısına koordinasyon sayısı adı verilir. Bu tanecikler atoma metalik bağlar, kimyasal bağlar, iyon bağları, Van Der Waals bağları veya bunların bir karması ile tutunmuşlardır. Bir atomun koordinasyon sayısı bileşik çeşidine göre değişebilir (Saracoğlu, 1983).

1.9.8. Oksidasyon Sayısı

Oksidasyon sayısı bir bileşikteki atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve işaretidir. Reaksiyon sırasında her bir bileşiği oluşturan atomların Oksidasyon sayılarına bakarak meydana gelen kimyasal reaksiyonlar için sık sık kullanılmaktadır. Oksidasyon sayısı kimyasal bileşikler adlandırılmada önemli rol oynamaktadır (URL-3, 2006).

1.9.9. Hibritleşme

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla Hibritleşme kavramı geliştirilmiştir. Hibrit kelimesi melez anlamındadır. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok sayıda atom orbitalinin birbiriyle karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına Hibritleşme ile oluşturulan melez orbitallere hibrit orbitalleri denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller (2s ve 2p gibi) hibritleşir. Ama bazı hallerde baş kuantum sayısı bir farklı olan orbitaller de (örneğin d orbitalleri) hibritleşmeye katılır (Tunalı ve Özkar, 1999).

1.10. Karakteristik X-Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki

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

Kimyasal yapının değişmesi K_{β}/K_{α} şiddet oranını değiştirir. K_{β}/K_{α} şiddet oranı, değerliğin artmasıyla artar. K_{β} X-ışını şiddeti değerlik elektronlarının sayısı ile yani elektron yoğunluğuyla ilgilidir. Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand etkileşmeleri artacak ve K_{β} 'lerin 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.

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır (Yamoto vd., 1986). Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını çizgisinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup elementi için farklıdır. Genellikle; kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve valans

elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Yapılan bir çok çalışmada, karakteristik X-ışını yayımlanmasının, elementin fiziksel durumuna yada kimyasal bağlanmasına bağlı olduğu görülmüştür. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler (Yamoto vd., 1986). Kimyasal etkiler, özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarına çok hassastır. Buna ek olarak atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimaliyetlerini değiştirir. Bir atomun kimyasal bağına katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronunun yoğunluğu önemli derecede değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır.

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

Karakteristik L X-ışını şiddet oranı üzerine kimyasal etkiler, K X-ışını şiddet oranı kimyasal etkilerden daha büyüktür (Lihara vd., 1993). Ancak bu oranların her ikisinde de sistematik bir ilişki yoktur. Dış yörünge orbitallerinden, iç yörünge orbitallerin değerlik elektronlarının geçişlerinden en fazla L_{γ} X-ışını yayımlanma ihtimali etkilenmektedir. Ayrıca n baş kuantum sayısı büyüdükçe, enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından, değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyelerde, bu geçişlerden etkilenir. Bunun için, değerlik elektronlarının geçişleri az da olsa L_{α} ve L_{β} X-ışını yayımlanma ihtimalini de etkiler. Bundan dolayı karakteristik L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve zordur (Söğüt, 1995).

1.11. Floresans Tesir Kesiti ve Floresans Verim Üzerine Kimyasal Etkiler

Floresans verim atomun tabaka veya alt tabakasında herhangi bir yolla oluşturulan bir boşluğun ışıklı yada ışımsız geçişle doldurulması ihtimalidir. Floresans verim değerleri, radyoizotopların standardizasyonunda, radyasyon sayımının planında, sayaçların

kalibre edilmesinde ve birçok uygulamalı mühendislik alanlarında bilinmesi çok önemlidir. X-ışını floresans metodu kalite ve miktar analizlerinin tahribatsız olarak yapılmasını mümkün kıldığından geniş bir uygulama alanı vardır. Bu yöntemle yapılan numune analizlerinde, eser element tayininde, kimyasal analizlerde ve tıbbi araştırmalardaki analizler gibi bir çok araştırma alanlarında floresans verimin bilinmesi gereklidir. Floresans tesir kesiti ise, X-ışını üretim ihtimali ile orantılı olan bir büyüklüktür. Tesir kesitinin net olarak bilinmesi, reaktör zırhlama, endüstriyel radiografi, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolama konularında ve radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında önemli bir faktördür. Karakteristik X-ışını tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırt edici bir özelliktir. Karakteristik X-ışını tesir kesitinin deneysel olarak hesaplanması, atomların yapısı, yaş tayini ve miktar analizleri gibi birçok alanlarda kullanılır. Farklı moleküller farklı enerjilere sahiptir ve bunların enerjileri ligandların ve merkez atomlarının arasındaki bağ mesafeleri hakkında bize bilgi verir. Bundan dolayı, L_{α} , L_{β} ve L_{γ} floresans tesir kesitleri değişen bağ enerjileriyle değişir (Jitschin vd., 1995). L, M, N, O ve P kabuklarının orbital enerji seviyelerinin artan n baş kuantum sayısı ile birbirlerine daha da yaklaşması, dış enerji seviyelerini kimyasal çevre daha hassas yapar. Kristal alan teorisine göre dış enerji seviyeleri ligandlar tarafından güçlü olarak etkilenir. Bu etkiler, L_{α} , L_{β} ve L_{γ} X-ışını geçişlerinde önemli rol oynarlar (Söğüt, 1995; Söğüt, 2000). Kimyasal bağ oluşumuna valans elektronlarının katılması elektronik perdeleme ve daha dış kabukların bağ enerjilerinde bir değişime neden olur. Bundan dolayı, daha dış L kabuğu elektronları bağ enerjileri kimyasal çevre tarafından güçlü olarak etkilenir. Dış L kabuğu elektronlarının farklı bileşiklerde farklı bağ enerjilerine sahip olduğu için, bu elektronların sökülme ihtimalide farklı olacak ve ortalama L kabuğu floresans verimi (ω_L) farklı bileşikler için farklı değerler alacaktır (Kylli, 1999).

1.12. Hafniyum

Hafniyum periyodik tablonun IVB gurubunda bulunan 72 atom numaralı bir geçiş elementidir. Hafniyum %1 ile %5 oranında doğada zirkonyum metaliyle birlikte bulunur. Asal gazlar hariç hafniyum ile zirkonyum arasındaki benzerlik bilinen herhangi iki elementten daha fazladır. Hafniyum ile zirkonyum arasındaki bu benzerlik bu iki elementi birbirinden ayırt edilmesini son derece zorlaştırmaktadır. Zirkonyumla beraber hafniyum

alkali metaller ve bazı alkinler hariç çoğu elementlerle metalik bağ yapar. Hafniyum metali zirkonyum üretiminde ayırma işlemiyle (extraction process) üretilir. Ticari hafniyum %0.2 ile %4.5 arasında zirkonyum içermektedir. %99.99 saflıkta hafniyum van Arkel-de Boer işlemiyle elde edilir. Yüksek saflıkta hafniyum metali üretmek için kullanılan bu yöntem hafniyum tetraiyod buharının ısıtılmış hafniyum flaman üzerinden geçirilmesi esasına dayanır. Yüksek kimyasal reaktifliği hafniyum kimyasallara maruz kaldığında üzerinde ince, koruyucu bir oksit tabakası meydana gelir. Oksit tabakası basınçlı buhar kaplarında veya havada sıcaklığı yükselterek oluşturulabilir. En genel oksit formu hafniyum dioksit (HfO_2) tir. Hafniyum elementinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3'te verilmiştir (URL-4, 2006).

Tablo 3. Hafniyum elementinin bazı fiziksel özellikleri

Atom Numarası	72
Elektron Konfigürasyonu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$
Atom Ağırlığı	178.49
Yoğunluğu	13.31 g/cm^3
Termal Nötron Soğurma Tesir Kesiti	104 barns
Erime Noktası	2500 K
Kaynama Noktası	4875 K
Elektriksel Direnci	$3.51 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$

1.12.1.Üretilmesi

Hafniyum metalinin daima zirkonyumla birlikte olmasından dolayı hafniyumu zirkonyumdan ayırmak iki ana işlem uygulanır. Bunlardan biri Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılan Kroll metodu ve diğeri Avrupa'da kullanılan elektrolitik maden elde etme (electrowinning) metodudur.

Kroll metodunda hafniyum malzeme ve iyot, silindirik bir Ni-Cr-Fe kabın içine konularak buharlaşana kadar ısıtılır. Gaz haline gelen hafniyum tetraiyot $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ den $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtılan hafniyum flamana difüze eder. Tetraiyot termal olarak sıcak flamandan ayrılır ve kaba konulan hafniyum malzemeyle tekrar tekrar reaksiyona girer. Bu döngü verim azalana kadar devam eder. Bu işlem esnasında azot, karbon ve oksijen gibi arayer atomu ve bazı metal safsızlıkları bu koşullar altında ortadan kaldırılır.

Elektron ışını eritme işlemi (elektron beam melting process) hafniyumu saflaştırmak için en etkili yöntemdir. Bu yöntemde hafniyum yüksek vakum altında erime sıcaklığının

iki katı sıcaklığa maruz bırakılır. Bu işlem erimiş hafniyumun yüzeyine uygulanan basınçla (2500 K sıcaklıkta 0.1 Pa) safsızlıklar ortadan kaldırılır. Bu metodla demir, mangan, aliminyum gibi metalik safsızlıklar hafniyumdan uzaklaştırılır. Sadece tantalyum, tungsten gibi yüksek erime sıcaklığına sahip metaller geride kalır. Yüksek saflıkta hafniyum elde etmek için Arkel-de Boer metoduyla elektron ışını eritme metodu birlikte kullanılır (URL-4, 2006).

1.12.2. Kullanım Alanları

Hafniyum yüksek nötron soğurma tesir kesiti, yüksek dayanıklılığı, iyi esnekliği, kolay işlenebilir olması nedeniyle reaktörlerde kontrol çubuğu olarak, nükleer izomerleri (örnek olarak $^{178}\text{Hf}^{m2}$) nükleer bomba üretiminde, hafniyum oksit elektronikte transistörlerde, hafniyum karbit çok yüksek sıcaklıklara (erime noktası 3890 °C) dayanıklı olduğundan bazı kaplamalarda kullanılmaktadır. Gelecekte yeni nesil uçak teknolojisinde hafniyum karbit, hafniyum diborid, hafniyum nitrit gibi yüksek sıcaklıklara dayanıklı, düşük termal genleşme katsayılı ve diğer etmenlere karşı yüksek dirence sahip olmaları nedeniyle kullanılmaları düşünülmektedir. Hafniyumun tantalyum ve niyobyumla olan alaşımları yüksek sıcaklığa dayanıklıları sebebiyle jet motorlarında, füze sistemlerinde, gaz türbinlerinde ve uzay çalışmalarında kullanılmaktadır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri

Bir çok foton dedektörünün ölçüm esnasındaki çalışma aşamaları birbirine benzemektedir. Burada inceleyeceğimiz dedektörler, gaz dedektörleri. NaI(Tl) sintilatörleri, Ge(Li), HpGe ve Si(Li) yarıiletken dedektörleridir. Bu dedektörlerin çoğu aynı zamanda, elektronları ve ağır yüklü parçacıkları saymakta da kullanılır. Bu dedektörlerin çalışması aşağıdaki alanları içerir.

- 1) Fotoelektrik soğurma, Compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü.
- 2) Elektronlarla uyarma sonucunda, uyarılmış moleküler seviyelerin, elektron-delik çiftlerinin veya elektron-iyon çiftlerinin oluşumu.
- 3) Moleküler seviyelerin yeniden uyarılma ile yayımlanan fotonların veya yük taşıyıcılarının ölçümü ve toplanması.

Bir kaynaktan yayılan bir foton spektrumu genellikle her biri tek enerjili olan foton grupları tarafından oluşturulur. Bir dedektör böyle bir çizgi spektrumunu çizgi ve sürekli spektrumun bir bileşimine dönüştürecektir. Çizgi spektrumları gözlenebildiği sürece, bu çizgi spektrumları orijinal fotonların şiddetlerini ve enerjilerini tayin etmede kullanılabilir. Tek enerjili fotonlar için pik üretmede dedektörün kabiliyeti pik verimi ve pik genişliğiyle karakterize edilir. Genişlik genellikle KeV biriminde FWHM olarak tanımlanır. Aynı zamanda rezolüsyon (ayırma gücü) olarak da adlandırılır. Dedektörün pik verimi, tüm foton enerjisi soğurulduğunda uygun pikteki (tam enerji piki) sayımların sayısının kaynaktan yayılan o enerjideki fotonların sayısına oranıdır. Hem pik genişliği hem de pik verimi foton enerjisinin fonksiyonudur.

Yukarıdaki ilk maddede, dedektör materyalinin yoğunluğu, atom numarası ve hacmi önemlidir. Eğer materyal düşük yoğunluk, düşük atom numarası ve küçük hacimdeyse, dedektöre gelen fotonun etkileşme ihtimaliyeti düşük olacak ve eğer dedektörle foton arasında bir etkileşme olursa dedektörde fotonun tüm enerjisinin soğurulma ihtimaliyeti de düşük olacaktır. Bunda dolayı bir çizgi spektrumunu ölçmek için böyle bir dedektörün kullanımı düşük enerjili fotonlarla sınırlandırılabilir. Yüksek enerjili fotonlar için, tek enerjili çizgi spektrumları gözlenmeyebilir ve bunun yerine sadece sürekli bir spektrum

gözlenir. Bu nedenle, böyle bir dedektör gelen fotonları saymak için kullanılışı olabilir. Fakat bir enerji spektrumunun değerini ölçmede sınırlı kalacaktır.

İyonizasyon odası olarak tanımlanan bir gaz sayıcı, elektrik alan uygulanmış bir gaz hacminden oluşur. Genellikle gaz hacmi, yüzeyin dışında olan bir elektrotla silindirik ekseni boyunca olan bir telden ibarettir. Tipik dedektör çapı 2 veya 3 cm ve dedektör gazı metan veya argon-metan karışımı olabilir. Bu dedektörler düşük yoğunluklu materyalden oluşur ve uygun küçük bir kalınlığa sahiptir. Bunun anlamı, bu sayaçların foton saymak için düşük verime sahip olması ve orta enerji bölgesinde (örneğin 200 keV) foton enerji spektrumunda çizgi spektrumlarının bileşenlerini oluşturma ve foton enerjisinin tümünün soğurulması ihtimalinin çok düşük olmasıdır. Bu sistemler için özel ve kantitatif kullanım alanları vardır. Eğer aynı çekirdeğin iki kaynağının aktivitesini kıyaslamak istenirse, bu dedektörlerin değişik biçimleriyle bu iş doğru olarak yapılabilir.

Gaz dedektörlerine kıyasla Na(Tl) sintilasyon dedektörleri yüksek yoğunluklu yüksek atom numaralı materyallerden oluşur ve genellikle büyük bir kalınlığa sahiptir (tipik olarak 8 cm). Yani bunların fotonları dedekte etme ve tüm foton enerjisini soğurma ihtimaliyetleri daha yüksektir. Bu dedektörler birkaç MeV enerjilerde oldukça kullanışlıdır.

Si ve Ge yarıiletken dedektörleri, NaI(Tl) dedektörleri gibi dedektörler gaz dedektörlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptirler. Fakat bu dedektörlerin kristalleri NaI(Tl) dedektörlerinininkinden daha düşük atom numarasına sahiptirler ve boyut bakımından da daha küçüktürler. Bundan dolayı yukarıda maddeler halinde bahsedilen adımların ilkindeki işleme göre bu dedektörler, NaI(Tl) dedektörlerine kıyasla bazı dezavantajlara sahiptirler. Si ve Ge dedektörlerini kendi aralarında karşılaştırsak germanyumun hem atom numarası hem de yoğunluğu silisyumun atom numarası ve yoğunluğundan daha büyük olduğu için daha fazla avantaja sahiptir.

İşıktan ziyade yükün toplandığı bu dedektörler için en önemli nicelik kaç tane elektron-delik çifti veya yük taşıyıcısının oluşacağıdır. Bu işlemde istatistiksel değişimler meydana gelebilir. Öyle ki oluşan elektron-delik çiftlerinin sayısı ne kadar büyükse bu değişim o kadar sabit kalacaktır. Yani tek enerjili radyasyondan gelen çizgi spektrumlarının genişliği daha dar olacaktır.

Gazlı sayıcılar ile yarıiletken dedektörler arasındaki en büyük fark, bir yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gerekli ortalama enerjidir. Gazlı dedektörler için bu yaklaşık 30 eV, yarıiletken dedektörler için ise yaklaşık 3 eV'tur. Bu değerlerden yarıiletken dedektörlerde

oluşan spektrumların çok daha az istatistiksel genişlemeyle piklere sahip olacağını söyleyebiliriz (Debertin ve Helmer, 1988).

2.2. Yarıiletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri

Silisyum ve germanyum gibi yarıiletken malzemelerin bir tek kristalinde tanımlanan atomik elektron durumları, bütün olarak kristalin karakteristiği olan enerji bantlarına genişletilebilir. Herhangi bir uyarma yokken, en dış yörüngede bulunan elektronlar valans bandı olarak adlandırılan bir enerji bandında bulunurlar. Sonraki daha yüksek durum, yasak enerji aralığı olarak bilinen bir enerjiyle valans bandından ayrılan iletim bandına bağlıdır. Tablo 4'te görüldüğü gibi bu kristallerin bant aralığı 1eV mertebesinde. Eğer safsızlıklar mevcut değilse, yasak enerji aralığı izin verilmeyen enerji durumlarını içermez. Bir elektron, en az yasak bant aralığınıninkine eşit olan bir enerjinin ona verilmesiyle, valans bandından iletim bandına geçebilir. İletim bandındaki elektron, uygulanan dış elektrik alanın etkisi altında hareket etmek için serbesttir ve bir elektrotta toplanabilir. Elektronun uyarılmasından kaynaklanan valans bandındaki boşluk veya delik, elektronun yönüne zıt yönde uygulanan elektrik alanının yardımıyla hareket eder. Elektronların ve deliklerin hareket mekanizmaları farklı olduğu için, kristalin içinde hareket eden iki yükün hızı (mobiliteleri) farklı olacaktır. Tablo 4'te gösterildiği gibi, bu dedektörlerin genellikle ortak olarak çalıştırıldığı sıcaklık olan 77 K'de bu fark Si için yaklaşık iki kat, Ge için ise yalnızca %15'dir. Hem elektron hem de delik yükleri puls şeklinde toplanır. Bundan dolayı puls şekli farklı mobiliteleri yansıtacaktır.

Bir foton kristalle etkileştiğinde, valans bandında bulunan elektronlar gelen fotonlarla etkileşerek iletim bandına uyarılırlar. Bu birincil elektronlar, eğer yeterince enerjik ise, ilave ikincil elektronlar oluşabilir. Bu ardaşık işlemler boyunca birincil elektron enerjisi, aygıtın elektrotlarında toplanmak için serbest olan bir çok elektron-delik çifti üretiminde tüketilir. Bu yükü toplamak için yaklaşık 1000 V/cm'lik bir elektrik alan gereklidir. Her bir dedektör için farklı bir besleme voltajı olabilir. Bu voltaj, bir voltaj düşmesi ihtimalini minimize etmede yeterince küçük, iyi bir yük toplanması ve dolayısıyla iyi bir pik şekillenimini sağlamak için yeterince büyük seçilir.

Pratikte yarıiletken materyal kristal kusursuz veya safsızlıklardan yoksun olmadığından foton dedektörünün işlemesi daha karışıktır. Bor, alüminyum, galyum veya indiyum gibi üç değerlikli elektronlarla safsızlığın bir etkisi, kristal yapının içine serbest

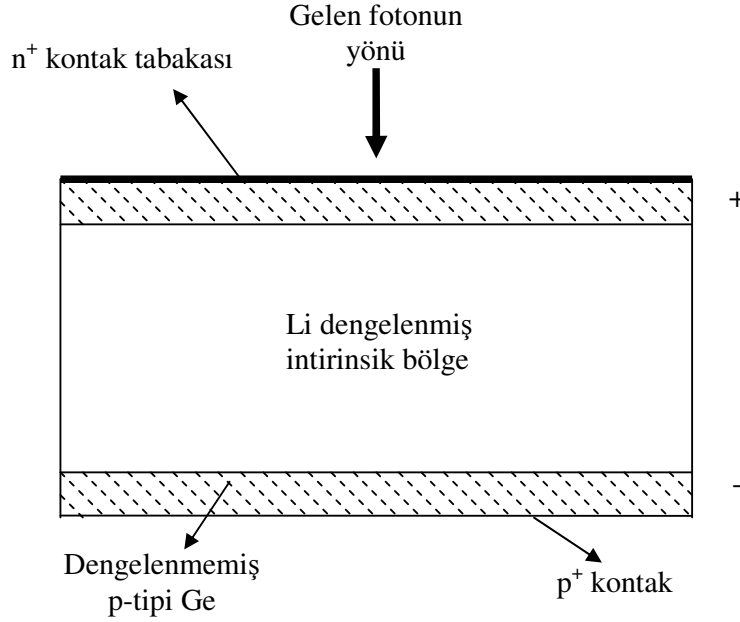
deliklerin girmesidir. Bunlar elektronları alabildiğinden akseptör (alıcı) safsızlıkları olarak adlandırılır. Benzer şekilde, fosfor, arsenik, antimon gibi beş değerlikli elektronlarla safsızlıklar serbest elektronları yapıya sokar. Bunlar elektron verebildiğinden donör (verici) safsızlığı olarak adlandırılır.

Tablo 4. Si ve Ge kristallerinin bazı özellikleri

Özellikler	Si	Ge
Atom numarası	14	32
Atomik ağırlığı	28,09	72,60
Yoğunluk, g.cm^{-3} (300 K'de)	2,33	5,33
Dielektrik sabiti	12	16
Yasak enerji aralığı, eV (300 K'de)	1,115	0,665
Yasak enerji aralığı, eV (0 K'de)	1,165	0,746
Özden taşıyıcı yoğunluğu, g.cm^{-3} (300 K'de)	$1,5 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{13}$
Özden direnç, ohm.cm (300 K'de)	$2,3 \cdot 10^5$	47
Elektron mobilitesi, $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (300 K'de)	1350	3900
Elektron mobilitesi, $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77 K'de)	$2,1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$
Delik mobilitesi, $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (300 K'de)	480	1900
Delik mobilitesi, $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (77 K'de)	$1,1 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$
Elektron-delik çifti başına enerji, eV (300 K'de)	3,62	-
Elektron-delik çifti başına enerji, eV (77 K'de)	3,76	2,96
Fano faktörü (77 K'de)	0,084 0,085-0,137	0,08 0,58 0,057; 0,064

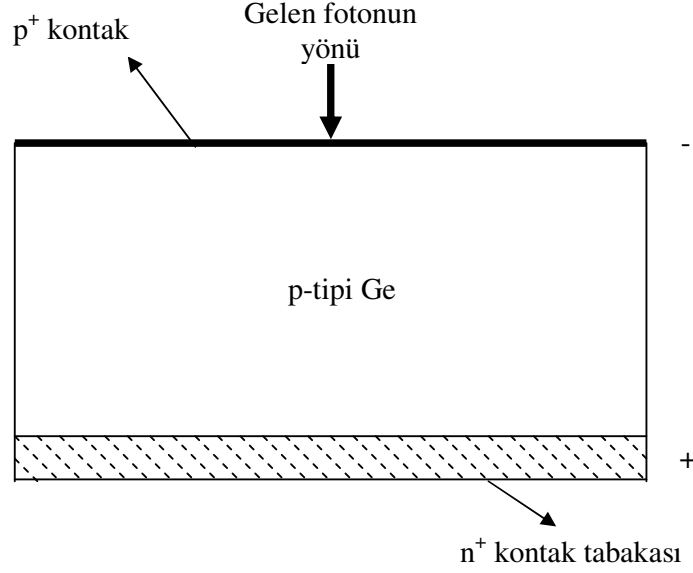
Böyle bir kristale uygulanan elektrik alanı, bu deliklerin veya elektronların varlığına dayanan bir elektrik akımıyla sonuçlanır. Bu akımdaki istatistiksel değişimler, foton etkileşimleri için pulsların dedekte edilebildiği seviyenin altında bir gürültü seviyesine neden olur. Yarı iletken dedektörler ilk üretildiği zamanlarda , akseptör safsızlıklarının varlığından dolayı meydana gelen gürültü seviyesi herhangi bir fotondan meydana gelen pulsları görülmesini tamamen engelleyebilirdi. Bu kararlı durum akımını kabul edilebilir bir seviyeye indirmek için kristalin içinde serbest yük taşıyıcılarından yoksun bir intrinsik bölge oluşturmak gerekliydi. Bu germanyum materyaline lityum iyonlarının sürüklenmesiyle yapıldı. Lityum p-tipi kristalin üst yüzeyine bırakıldı ve germanyum kristalinin hacminin tamamına sürüklendi. Arayer donör safsızlığı olan lityum, bir intrinsik bölge oluşturmasıyla akseptör safsızlıklarını dengeleyecektir. Bu Ge(Li) dedektörü olarak adlandırılır. Bu tipin bir düzlem dedektörünün yapısı şekil 10'da gösterilmektedir. Üst yüzeydeki fazla lityum bir elektrik kontağı gibi görev yapan n^+

tabaka ile sonuçlanır ve karşı yüzeyde dengelenmemiş ince bir tabaka kalır. Böyle bir dedektörde lityum oda sıcaklığında sürüklenmeye devam edecektir. Dedektörün bu özelliğinden dolayı, nakliye sürecinde dahil olmak üzere, daima soğuk (genellikle sıvı azot sıcaklığı) saklanmalıdır.



Şekil 10. Düzlem Ge(Li) dedektör

Yeterince saf germanyum materyali için arzulanan intrinsik bölge doğrudan oluşturulabilir. Bu yapı p-tipi germanyumun bir yüzeyine lityum buharlaştırılmasıyla elde edilir ve kısa bir zaman periyodu için germanyumun içine difüz edilmesine izin verilir. Bu n^+ -p kavşağına uygulanan bir ters besleme, bir intrinsik bölge oluşturmak için her iki yüzeydeki kavşaktan çoğunluk taşıyıcılarını iter. Serbest taşıyıcıların gerileme işlemi, yüklü atomlar tarafından indüklenen elektrostatik alanın uygulanan dış elektrik potansiyelden kaynaklanan alanı dengeleyene kadar kavşağın her iki tarafında da devam eder. Elektron-delik çiftinin olduğu bölgenin kalınlığı uygulanan alan ve materyaldeki safsızlık konsantrasyonu ile ilgilidir. Şekil 11'de gösterilen bu dedektör, intrinsik veya yüksek saflıkta Ge dedektörü olarak adlandırılır, bunlar Ge(Li) dedektörlerinin aksine oda sıcaklığında saklanabilir ve taşınabilir.



Şekil 11. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör

Foton etkileşmeleriyle iletim bandına uyarılan elektronlara ilave olarak, burada termal olarak uyarılan elektronlarda vardır. Uyarmanın bu şekli istatistiksel gürültü (temel sayma) meydana getirir. Bu gürültüyü azaltmak için yarıiletken foton dedektörleri düşük sıcaklıklarda çalıştırılmalıdır. Bu işlemin mümkün olduğu en yüksek sıcaklık, kristal safsızlıklarının ve kusurlarının çokluğu ve tipine bağlıdır ve pratik işlem sıcaklığı sıvı azot sıcaklığıdır (Debertin ve Helmer, 1988).

2.3. Rezolüsyon (Ayırma Gücü)

Dedektörün ayırma gücünü veya pik genişliğini (FWHM) etkileyen faktörler şunlardır:

- Yük oluşma işleminin istatistiği
- Her bir dedektörün kendisine ait özellikler ve buna ek olarak yük toplama işleminin tamamlanabilirliği
- Elektronik gürültü

Pik genişliğine bu katkıların ilki, her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektron-delik çifti oluşturmak için $e = 2,96$ eV'luk bir ortalama enerji gerekmektedir. Bu Si için $e = 3,76$ eV'tur. Ekstra enerji örgü fononlarının oluşumunda harcanır. Her ne kadar çiftlerin ortalama sayısı $N = E_\gamma / e$ olsa da, farklı uyarma tipleri arasındaki foton enerjisinin

bölünmesi, çiftlerin sayısında bir istatistik dağılıma neden olur. Böylece pulsların genliklerinin istatistiksel bir dağılımı dedektör hacminde tamamen soğurulan tek enerjili foton grupları tarafından üretilir. Eğer her bir çift bağımsız olarak oluşturulursa, Poisson istatistiği uygulanabilir ve N 'nin dağılımının standart sapması $N^{1/2}$ olur. Buna karşın elektron-delik çiftlerinin oluşumunun istatistiği Poisson değildir. Fano tarafından sunulan teoriye göre çiftlerin sayısında gözlenen ortalama karekök sapma $(F.N)^{1/2}$ olarak tanımlanır. Burada F Fano faktörüdür. Bu ifadeden gözlenen pik genişliğine katkı aşağıdaki gibi olur.

$$w_i = 2,355(F \cdot E_\gamma \cdot e)^{1/2} \quad (26)$$

Fano faktörü her bir dedektör materyali için ölçülmelidir ve bu faktör materyalin kendine has bir özelliğidir. Germanyum ve silisyum için Fano faktörü sırasıyla 0,06 ve 0,08'dir. Yarıiletken dedektörlerin iyi rezolüsyonu F 'nin değerinin 1'den küçük olması gerçeğine direkt olarak bağlıdır. Pik genişliğine bu katkı $E_\gamma^{1/2}$ ile artar. Pik genişliğine bir sonraki katkı birincil olarak yük taşıyıcılarının kaybına bağlıdır ve her bir dedektörün karakteristiğidir. Serbest elektronlar ve deliklerin eksik toplanmasından sorumlu olan en önemli işlem yük tuzaklanmasıdır. Bir yük taşıyıcı, safsızlıklar ve kristal kusurlarıyla enerji aralığına giren durumların birine yakalandığında tuzaklanma meydana gelir. Ayrıca uyarma tuzaklanmış yükün serbest kalması için gereklidir ve böylece yükün toplanmasına izin verir. Bir yük taşıyıcısının tuzaklanması, tuzak durumunun enerjisinin, sıcaklığın ve elektrik alanının bir fonksiyonudur. Tuzak durumunun enerjisi ve sıcaklık, kristal ve standart soğutma metodunun karakteristiği ile sabittir. Elektrik alan ise besleme voltajı ile ilgilidir ve besleme voltajı ayarlanabilir bir büyüklüktür. Artan voltaj yük toplamayı iyileştirdiğinden, dedektör normal olarak maksimum voltaj yakınlarına ayarlanabilir. Yük taşıyıcılarının her bir tipinin yakalanabildiği, hem akseptör hem de donör tuzakları kristalin içinde mevcuttur.

Toplam pik genişliğinin karesi

$$w^2 = w_i^2 + w_x^2 + w_e^2 \quad (27)$$

ile verilir. Burada w_i her bir dedektör materyaline özgü olan ve yük oluşma istatistiğinden gelen katkıdır. w_x tuzaklanma gibi dedektör etkilerinden gelen katkıdır. w_e elektronik

devrelerden gelen katkıdır. Bu üç terimin her biri Gussian dağılımına sahiptir. Gözlenen pik genişliklerinin bazı tipik değerleri Tablo 5’te verilmektedir.

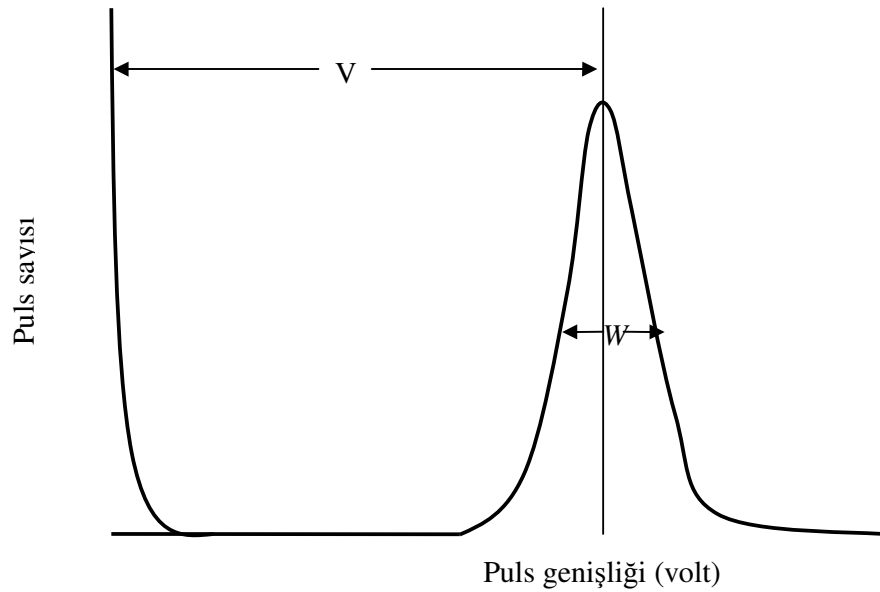
Tablo 5. Dedektör çeşitleri ve enerji rezülosyonu

Enerji (keV)	5.9	122	133.2
Orantılı sayaçlar	1.2
X-ray NaI(Tl)	3.0	12.0
3x3 NaI(Tl)	12.0	60
Si(Li)	0.16-0.17
Planar Ge	0.24-0.18	0.57-0.49
Coaxial Ge			
n-tipi	0.66-0.74	0.8-1.0	1.8-2.0
p-tipi	0.82-1.0	1.7-2.0

Şekil 12’de gösterildiği gibi dedektör rezülosyonu R ile verilir ve,

$$R = \frac{W}{V} \quad (28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada W yarı maksimumdaki puls genişliği ve V ise ortalama genişliktir.



Şekil 12. Dedektörlerin ayırma güçleri

Pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ise;

$$\text{FWHM}=\text{W}\times\text{E} \quad (29)$$

şeklinde verilmektedir.

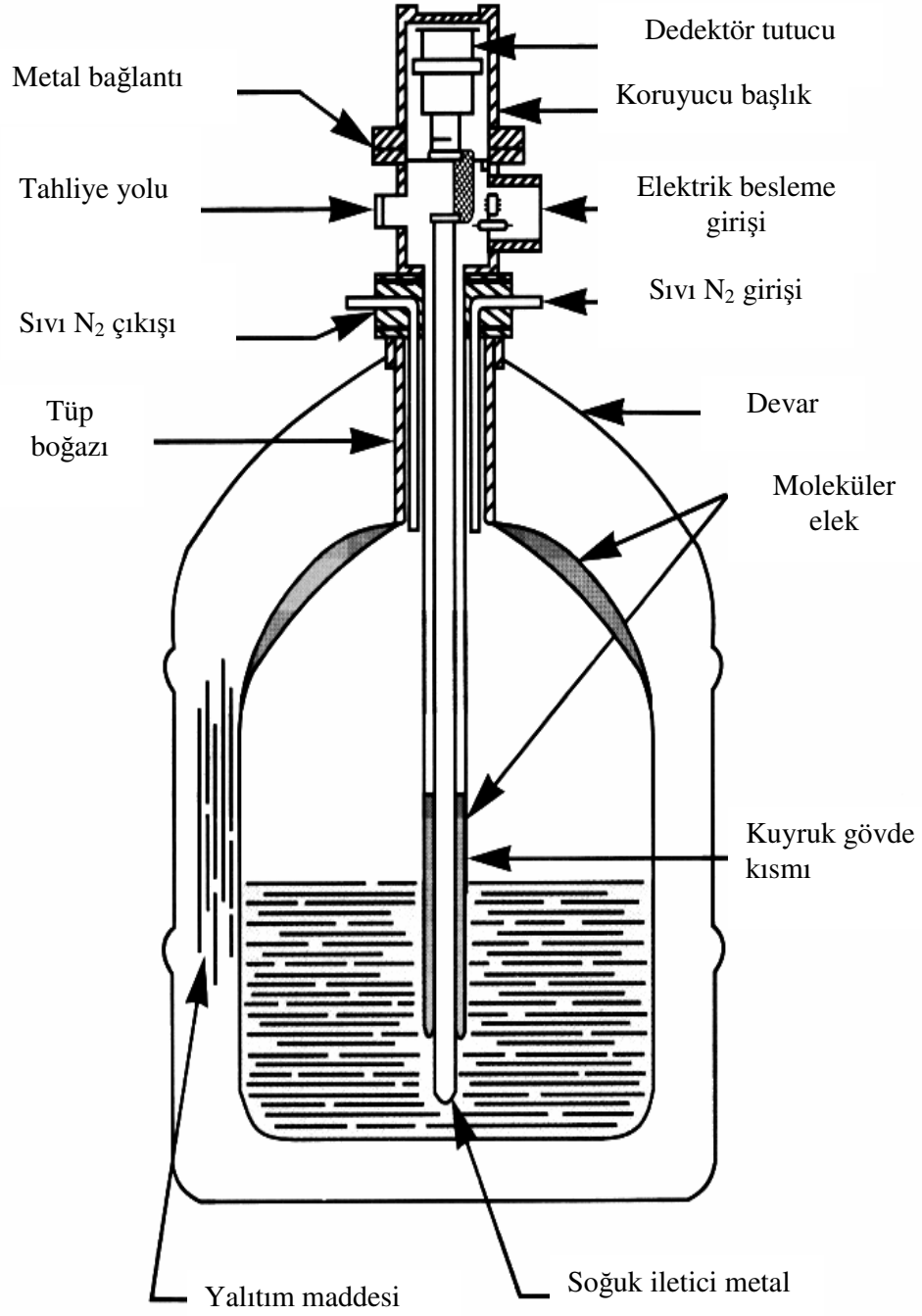
Rezölasyonu en iyi olan dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Yarı iletken dedektörlerden en çok Si ve Ge dedektörleri kullanılmaktadır.

Yaptığımız çalışmada, karakteristik X-ışınlarının şiddetleri ölçülmektedir. İncelenen element ve bileşiklerine ait spektrumlar Ultra-LEGe dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılarak elde edilmiştir. Ultra-LEGe dedektörleri, yaklaşık 200 eV'tan 500-600 keV'a kadar olan enerji bölgesini içine almaktadır. Dedektörün iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız sayacın aktif alanı 30mm² ve kalınlığı 5 mm'dir. Dedektör, en uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında (-196 °C) tutulmalıdır. Bunun için dedektör, 30 lt sıvı azot alabilecek bir devar kabına yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 30 micron kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

E enerjili bir foton sayacın aktif bölgesine düştüğünde germanyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek dedektör içinde hareket eder.

Ultra-LEGe dedektöre yaklaşık 500 Volt'luk ters besleme gerilimi uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-boşluk çiftlerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye yönelirler.

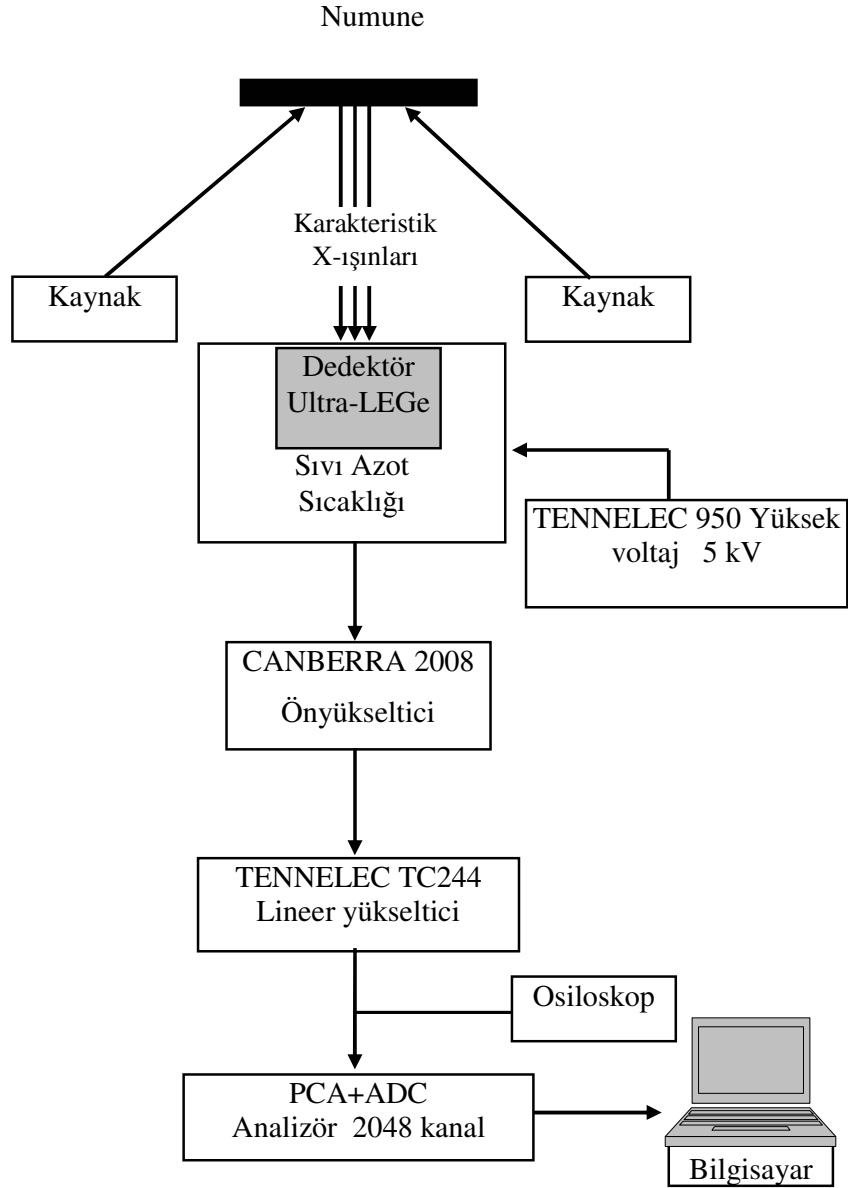
p-tipi ve n-tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik düzenek vasıtasıyla potansiyel puls, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör, Şekil 13'te görüldüğü gibi sıvı azot kabının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur (Debertin ve Helmer, 1988; Ertuğral, 2004).



Şekil 13. Dedektör ve bölümleri

2.4. Sayma Sistemi

Sayma sistemi; bir dedektör, ön yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağından oluşmaktadır. Şekil 14'te sayma sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 14. X-ışınları floresans ölçüm sistemi diyagramı

2.4.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Dedektörde meydana gelen yükleri toplamak için bir yüksek voltaj dedektör üzerine uygulanmalıdır. En iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafında belirlenir ve X ışınları dedektörü için birkaç yüz volt ve γ -ışınları dedektörü için 3000 V'un üstüne çıkabilir (Debertin ve Helmer, 1988).

2.4.2. Ön Yükseltici

Modern bir yarıiletken dedektör sistemi ile birlikte yüke hassas ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü minimuma indirmek için, genellikle bir alan etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi dedektörle aynı şekilde soğutulur, yani sıvı azot sıcaklığında muhafaza edilir. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı transferine izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici, dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür ve buradan çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı ile orantılı olmalıdır. Dolayısıyla eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır.

2.4.3. Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevinden ilki ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerini yükseltmek, ikincisi ise pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir forma sokmaktır.

Modern sistemler için çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem unipolar çıkış (yani, sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hemde bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hemde negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezülasyon genellikle sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun

zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2.000 s^{-1} 'lik sayma hızlarında çalıştırılacaksa daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

2.4.4. Analog Dijital Dönüştürücü

Analog sayısal dönüştürücünün (ADC) amacı yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliği ile ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işleme analogu sayısala dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında biriktirilir. Sonuçta bu bilinen bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

2.4.5. Çok Kanallı Analizör (MCA)

Bir çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklar kullanılarak ölçüme başlamadan önce yapılır.

2.5. 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 yada 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.

2.5.1. 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);

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \quad (30)$$

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

$$I_{Ex} = [I_0 \exp(-\lambda t)] \cdot W_{Ex} \quad (31)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayımlanan fotonların kesridir. (34) denkleminde bulunan şiddet, 360° 'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (32)$$

ile verilir. Burada I_d , dedektörün ilgili enerjide saydığı foton sayısıdır. Deneysel olarak E enerjisindeki fotopik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (33)$$

bağıntısından hesaplanabilir . Burada N_E , T zamanı içinde dedektörde sayılan foton sayısı, R ve P_E ise sırasıyla kaynağın bozunma hızı ve E enerjili fotonun kaynaktan yayınlanma ihtimaliyetidir. Sayma için etkin katı açısı Ω_0 ise

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{(d + Z)^2} \quad (34)$$

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

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (35)$$

şeklinde yazılabilir.

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

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

2.5.2. $I_0G\varepsilon$ 'nin Tayini

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

$$N=I_0.G.\varepsilon.m_i.\beta.\sigma \quad (36)$$

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 faktörüdür. m_i ise numune içindeki analitik madde miktarı olup,

$$m_i=m.w_i \quad (37)$$

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

$I_0G\varepsilon$ değeri çeşitli aralıktaki elementlerin uyarılması sonucu elde edilen bu elementlere ait karakteristik K X-ışınları yardımıyla (38) bağıntısından ölçülmüştür. Deney süresince I_0G faktörünü sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. $I_0G\varepsilon_K$ değerinin tayininde

$$IG\varepsilon_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{\beta_{K_i}.m_i.\sigma_{K_i}} \quad (38)$$

ifadesinden faydalanılmıştır. Bu ifadede i, α ve β 'ya karşılık gelmektedir. σ_{K_i} tesir kesiti ise,

$$\sigma_{K_i}=\sigma_K.\omega_K.f_{K_i} \quad (39)$$

bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Burada σ_K , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır. ω_{Ki} , K tabakası için floresans verim olup Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan ve f_{Ki} ($i=\alpha,\beta$) ise K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyeti olup Broll'un makalesinden alınmıştır (Broll, 1986).

2.6. 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,

$$N_{ölç.} = N_{yay.} \cdot \beta \quad (40)$$

şeklinde bir ifade olmalıdır. Burada 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;

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D} \quad (i=K,L) \quad (41)$$

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

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (42)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Bu ifadede w_i , i. elementin konsantrasyonu (ağırlık yüzdesi), $(\mu/\rho)_i$ ise i. elementin E enerjisindeki kütle azaltma katsayısıdır.

Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle azaltma katsayılarının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından (Berger vd., 1998) 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 azaltma katsayılarını hesaplamak için kullanılır. XCOM hem standart hem de kullanıma bağlı olarak istenilen enerjide, tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını verir. Ayrıca fotoelektrik, koherent ile inkoherent saçılma ve çift oluşum gibi kısmi kütle azaltma katsayılarının hesaplamalarını da içerir.

2.7. Numunelerin Hazırlanması

İncelemek istediğimiz numuneler toz olarak temin edilmiş mylar film üzerine 1.44 cm^2 'lik bir alana mümkün olduğunca homojen olarak dağıtılarak radyoaktif kaynaklarla uyarılmak ve meydana gelen karakteristik X-ışınlarının sayılması için deney geometrisine yerleştirilmişlerdir. Bu numunelerin kütlelerinin tartılması için 10^{-4} hassasiyete sahip Sartorius Bp 110 s terazisi kullanılmıştır.

Çalışmamızda ^{241}Am ve ^{57}Co kaynakları için dedektör verimi ayrı ayrı hesaplanmıştır. ^{57}Co kaynağı kullanılarak dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri ise Tablo 6'da, ^{241}Am kaynağı ile dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri Tablo 7'de verilmiştir.

Bununla birlikte çalışmamızın temelini oluşturan K ve L X-ışını şiddet oranları, K ve L tabakalarının floresans tesir kesitleri, K ve L tabakalarının floresans verimlerinin ölçülmesi için kullanılan numuneler ve özellikleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 6. ⁵⁷Co kaynağı ile dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	Cinsi	Kütlesi (gr)	Alanı (cm ²)	Safılığı (%)
26	Fe	Fe	Toz	0.034200	1.44	99.00
33	As	As ₂ O ₃	Toz	0.007499	1.44	99.00
40	Zr	ZrC	Toz	0.006500	1.44	99.00
48	Cd	Cd	Toz	0.003699	1.44	99.50
52	Te	Te	Toz	0.016590	1.44	99.80
56	Ba	BaCl ₂ .2H ₂ O	Toz	0.011700	1.44	99.00
60	Nd	Nd ₂ O ₃	Toz	0.001800	1.44	99.00
68	Er	Er ₂ O ₃	Toz	0.009600	1.44	99.90
80	Hg	Hg(NO ₃) ₂	Toz	0.009799	1.44	99.00

Tablo 7. ²⁴¹Am kaynağı ile dedektör veriminin hesaplanmasında kullanılan numuneler ve özellikleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	Cinsi	Kütlesi (gr)	Alanı (cm ²)	Safılığı (%)
26	Fe	Fe	Toz	0.0417	1.44	99.00
29	Cu	Cu ₂ O	Toz	0.0127	1.44	99.00
33	As	As ₂ O ₃	Toz	0.0166	1.44	99.00
35	Br	KBr	Toz	0.0108	1.44	99.00
38	Sr	SrCO ₃	Toz	0.0097	1.44	99.00
40	Zr	ZrC	Toz	0.0114	1.44	99.00
42	Mo	Mo	Toz	0.0170	1.44	99.00
44	Ru	Ru	Toz	0.0166	1.44	99.90
48	Cd	Cd	Toz	0.0109	1.44	99.50
50	Sn	Sn	Toz	0.0115	1.44	99.00
52	Te	Te	Toz	0.0192	1.44	99.80
59	Pr	Pr ₃ O ₄	Toz	0.0127	1.44	99.00
62	Sm	Sm ₂ O ₃	Toz	0.0134	1.44	99.00
64	Gd	Gd ₂ O ₃	Toz	0.0127	1.44	99.90

Tablo 8. K ve L X-ışını şiddet oranları, K ve L tabakalarının fluoerans tesir kesitleri, K ve L tabakalarının fluoerans verimlerinin ölçülmesi için kullanılan numuneler ve özellikleri

Kimyasal Formülü	Cinsi	Kütlesi (gr)	Alanı (cm ²)	Safılığı (%)	Bileşik İçinde Bulunma Yüzdesi
HfI ₄	Toz	0.0118	1.44	99.00	%26.015 Hf %73.985 I
HfBr ₄	Toz	0.0112	1.44	99.99	%35.834 Hf %64.166 Br
HfCl ₂ O.8H ₂ O	Toz	0.0118	1.44	98.00	%59.993 Hf %10.755 O %5.422 H
HfCl ₄	Toz	0.0113	1.44	98.00	%55.726 Hf %44.274 Cl
HfSi ₂	Toz	0.0154	1.44	99.00	%76.063 Hf %23.937 Si
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ . 2C ₂ H ₅ OH	Toz	0.0069	1.44	99.00	%49.139 Hf %18.720 O %26.453 C %5.688 H
Hf	Toz	0.0510	1.44	99.60	%100 Hf
HfB ₂	Toz	0.0116	1.44	99.00	%89.195 Hf %10.805 B
HfO ₂	Toz	0.0143	1.44	99.90	%84.798 Hf %15.202 O
HfC	Toz	0.0120	1.44	99.50	%93.695 Hf %6.305 C

2.8. Deney Geometrisi, Numunelerin Uyarılması ve Karakteristik X-ışınlarının Sayılması

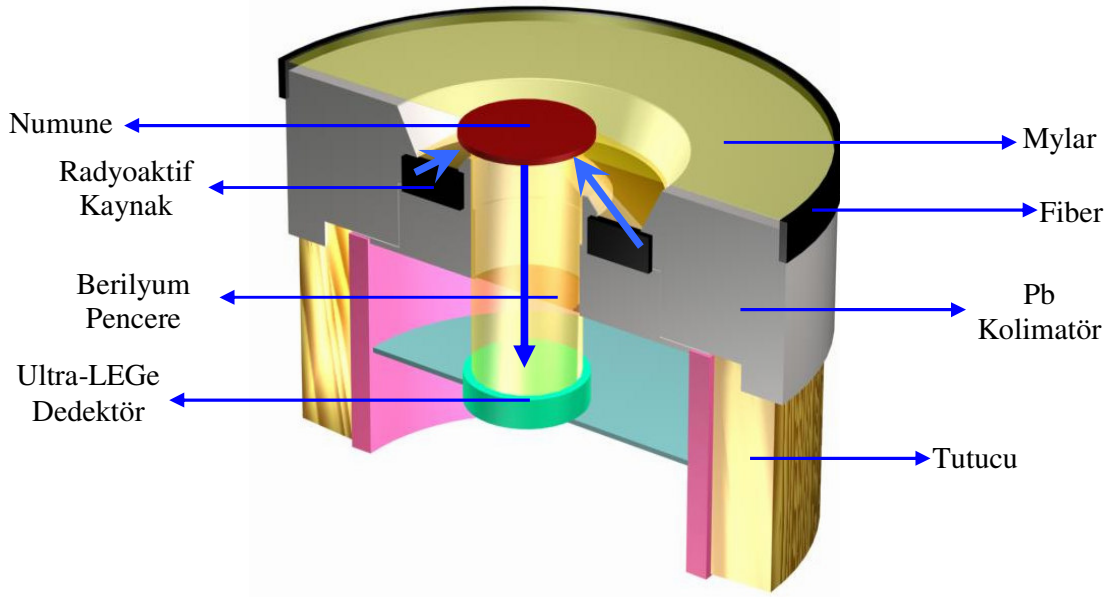
Deney geometrisi, sayma ve uyarma bakımından karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini etkileyen faktörlerden birisidir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için atomların uyarılması gerekmektedir.

Numuneler deneye hazır hale getirildikten sonra filtre edilmiş 25 mCi ⁵⁷Co halka kaynağından yayımlanan 123,6 keV enerjili fotonlarla uyarılmışlardır. Radyoizotop halka kaynak seçilirken, kaynağın enerjisinin, numunenin K tabakası soğurma kıyısından büyük olmasına ve aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının, spektrumdaki temiz bölgelere düşmesine dikkat edilmiştir.

Sayma istatistiğinden gelebilecek hataları azaltmak için K X-ışını sayımları 5000 saniyelik gerçek sayma zamanı süresince yapılmıştır.

Uyarma sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği (rezolüsyonu) 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü

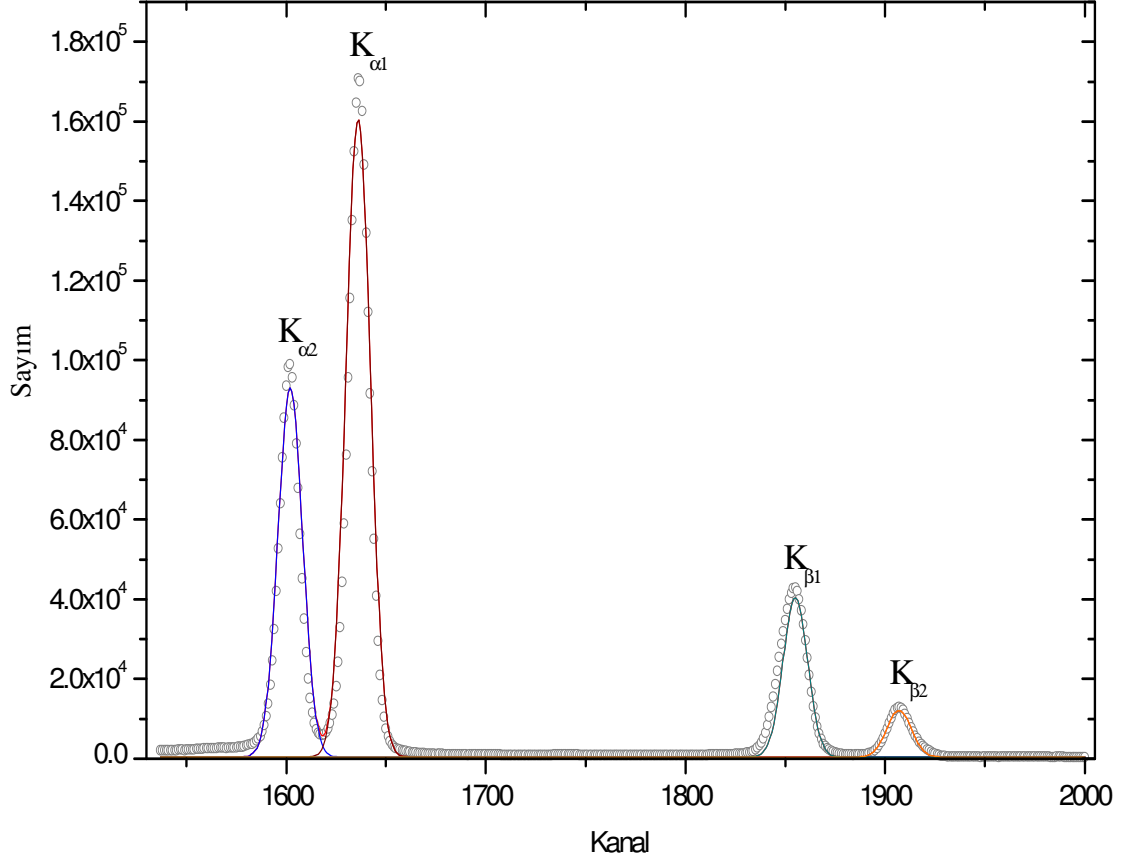
kullanılmıştır. Şekil 15'te ölçümlerin alındığı X-ışınları fluoresans (EDXRF) sistemi için deney geometrisi verilmiştir.



Şekil 15. X-ışınları fluoresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi

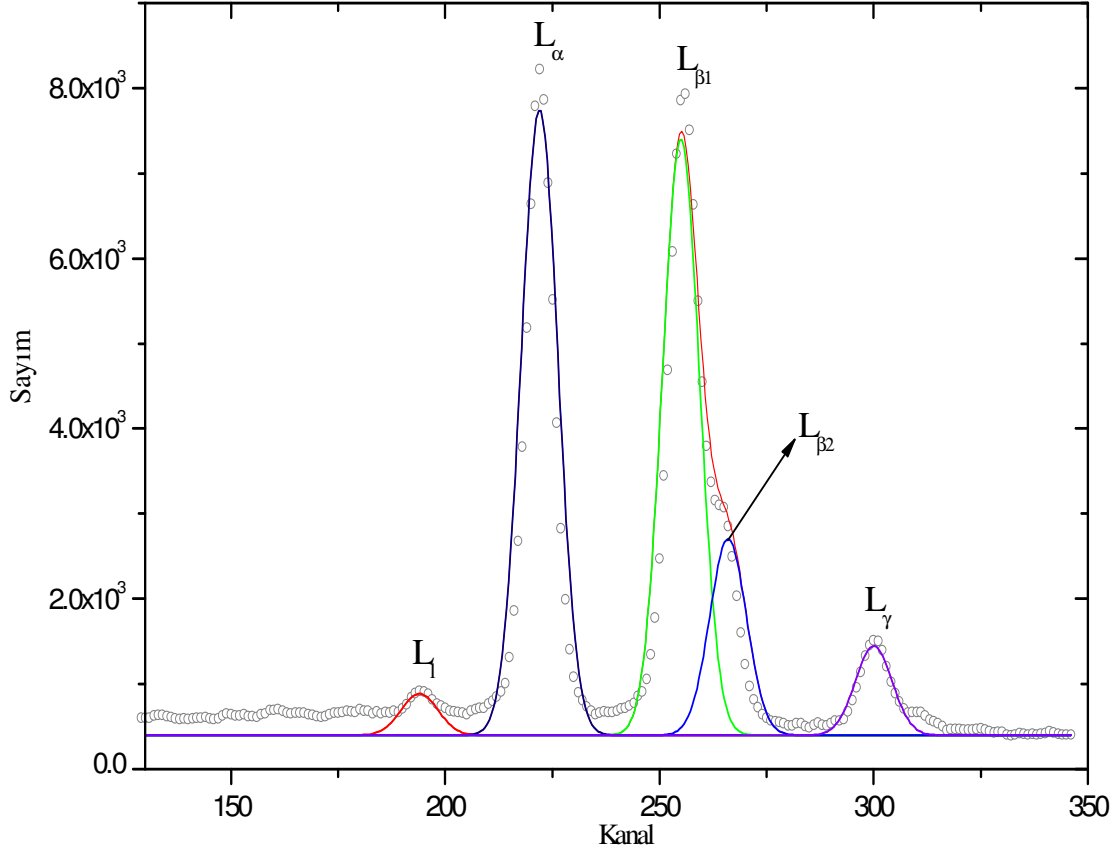
2.9. Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi

Karakteristik X-ışınları ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. İncelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satallite pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikleri, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi pikler spektrumda gözlenebilir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin ayırt edilmesi gerekmektedir. Pikler, grafik ve veri analizleri için hazırlanan bir yazılım programı kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 16 ve Şekil 17'de bu programın kullanılması sonucu analizi yapılmış Hf elementine ait K ve L X-ışınlarına ait grafikler ve veriler verilmiştir.



Pik	Pik Tipi	Alan	FWHM	Max.Yükseklik	Merkez Kanal No.
1	Gaussian	962000.10949	14.45977	92682.0367	1602
2	Gaussian	1662266.0847	14.45977	160147.80534	1636
3	Gaussian	415337.37369	14.45977	40014.87456	1855
4	Gaussian	121467.14239	14.45977	11702.51649	1907

Şekil 16. Hf elementinin K X-ışını spektrumları



Pik	Pik Tipi	Alan	FWHM	Max.Yükseklik	Merkez Kanal No.
1	Gaussian	3569.33824	10.11537	489.17841	194
2	Gaussian	53632.51378	10.11537	7350.34515	222
3	Gaussian	51146.60925	10.11537	7009.65151	255
4	Gaussian	16844.92623	10.11537	2308.60001	266
5	Gaussian	7660.22091	10.11537	1049.83458	300

Şekil 17. Hf elementinin L X-ışını spektrumları

Deney boyunca 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 spektrumlar elde edilmiştir. Bu işlem her numune için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Hf elementinin ve bazı bileşiklerinin ^{57}Co radyoaktif kaynağının kullanılmasıyla elde edilen karakteristik K X-ışını spektrumları Bölüm 3.1'de verilmiştir.

2.10. K ve L X-ışını Şiddet Oranları, Floresans Verimleri ve Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Bir elementin karakteristik X-ışını şiddeti genel olarak,

$$I = \frac{N}{\varepsilon \cdot \beta} \quad (43)$$

bağıntısıyla ifade edilebilir. Burada N, ilgilenilen karakteristik X-ışınına ait pikin net alanı, ε , karakteristik X-ışını enerjisinde dedektör verimi ve β aynı enerjide numuneye ait soğurma düzeltmesi faktörüdür. Denklem 43'te verilen şiddet ifadesinden yola çıkılarak K ve L X-ışını şiddet oranlarının deneysel olarak hesaplanmasında (44), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52) ve (53) bağıntıları kullanılmıştır.

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \quad (44)$$

$$\frac{I_{K\beta_1}}{I_{K\alpha_1}} = \frac{N_{K\beta_1}}{N_{K\alpha_1}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha_1}}{\varepsilon_{K\beta_1}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha_1}}{\beta_{K\beta_1}} \quad (45)$$

$$\frac{I_{K\beta_2}}{I_{K\alpha_2}} = \frac{N_{K\beta_2}}{N_{K\alpha_2}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha_2}}{\varepsilon_{K\beta_2}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha_2}}{\beta_{K\beta_2}} \quad (46)$$

$$\frac{I_{K\beta_2}}{I_{K\beta_1}} = \frac{N_{K\beta_2}}{N_{K\beta_1}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\beta_1}}{\varepsilon_{K\beta_2}} \cdot \frac{\beta_{K\beta_1}}{\beta_{K\beta_2}} \quad (47)$$

$$\frac{I_{K\alpha_2}}{I_{K\alpha_1}} = \frac{N_{K\alpha_2}}{N_{K\alpha_1}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha_1}}{\varepsilon_{K\alpha_2}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha_1}}{\beta_{K\alpha_2}} \quad (48)$$

$$\frac{I_{Ll}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{Ll}}{N_{L\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{Ll}} \cdot \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{Ll}} \quad (49)$$

$$\frac{I_{L\beta_1}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{L\beta_1}}{N_{L\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{L\beta_1}} \cdot \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{L\beta_1}} \quad (50)$$

$$\frac{I_{L\beta_2}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{L\beta_2}}{N_{L\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{L\beta_2}} \cdot \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{L\beta_2}} \quad (51)$$

$$\frac{I_{L\beta}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{L\beta}}{N_{L\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{L\beta}} \cdot \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{L\beta}} \quad (52)$$

$$\frac{I_{L\gamma}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{L\gamma}}{N_{L\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{L\gamma}} \cdot \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{L\gamma}} \quad (53)$$

Burada N_{Ki} ($i=\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1, \beta_2$), N_{Li} ($i=1, \alpha, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$), karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleridir. β_{Ki} ($i=\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1, \beta_2$), β_{Li} ($i=1, \alpha, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$), karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup (41) bağıntısından hesaplanmıştır. ε_{Ki} ($i=\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1, \beta_2$), ε_{Li} ($i=1, \alpha, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$), ise karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup I_0Ge 'nin enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir.

Çalışmamızda ölçülen K x-ışını şiddet oranları Scofield'ın (Scofield, 1974) teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır. L X-ışını şiddet oranları ise hesapladığımız teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan teorik değerlerin bulunmasında;

$$\frac{I_{Lx}}{I_{Ly}} = \frac{\sigma_{Lx}}{\sigma_{Ly}} \quad (54)$$

denklemini kullanılmıştır. Burada $x, y=1, \alpha, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$ 'ya karşılık gelmektedir. σ_{Lx}, σ_{Ly} L X-ışını fluoresans tesir kesitidir ve teorik olarak,

$$\sigma_{L\alpha} = [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) (f_{13} + f_{12}f_{23}) + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_{L3} + \sigma_K \eta_{KL3})] \omega_3 F_{3\alpha} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta} = & (\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\beta} + [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12} + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2})] \omega_2 F_{2\beta} + \\ & [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) (f_{13} + f_{12}f_{23}) + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_{L3} + \sigma_K \eta_{KL3})] \omega_3 F_{3\beta} \end{aligned} \quad (56)$$

$$\sigma_{L\beta 1} = [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12} + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2})] \omega_2 F_{2\beta 1} \quad (57)$$

$$\sigma_{L\beta 2} = [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) (f_{13} + f_{12} f_{23}) + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_{L3} + \sigma_K \eta_{KL3})] \omega_3 F_{3\beta 2} \quad (58)$$

$$\sigma_{L1} = [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) (f_{13} + f_{12} f_{23}) + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_{L3} + \sigma_K \eta_{KL3})] \omega_3 F_{31} \quad (59)$$

$$\sigma_{L\gamma} = (\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\gamma} + [(\sigma_{L1} + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12} + (\sigma_{L2} + \sigma_K \eta_{KL2})] \omega_2 F_{3\beta} \quad (60)$$

denklemleri yardımıyla hesaplanmıştır. Burada σ_K ve σ_{Li} ($i=1, 2, 3$) K kabuğu ve L alt kabukları fotoelektrik tesir kesitleridir ve Scofield'ın (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır; $\omega_i L_i$ ($i=1, 2, 3$) alt kabuğu fluoresans verimleridir ve Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan alınmıştır; f_{ij} i alt kabuğundan j alt kabuğuna Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetidir ve Krause'nin tablosundan alınmıştır; η_{KLi} K kabuğundan L_i alt kabuğuna ışımalı ($\eta_{KLi}(R)$) ve ışısız ($\eta_{KLi}(A)$) olarak geçen boşlukların geçme ihtimaliyetlerinin,

$$\eta_{KLi} = \eta_{KLi}(R) + \eta_{KLi}(A) \quad (61)$$

toplamıdır ve $\eta_{KLi}(R)$, $\eta_{KLi}(A)$ değerleri Rao ve Chen'nin tablosundan (Rao vd., 1972) alınmıştır; F_{ij} X-ışınlarının yayılma kesridir ve Scofield'in tablosu (Scofield, 1974) ve,

$$F_{3\alpha} = \frac{[\Gamma(M_4 - L_3) + \Gamma(M_5 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (62)$$

$$F_{3l} = \frac{[\Gamma(M_1 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (63)$$

$$F_{2\beta} = \frac{[\Gamma(M_4 - L_2) + \Gamma(M_3 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (64)$$

$$F_{2\beta 1} = \frac{[\Gamma(M_4 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (65)$$

$$F_{3\beta} = \frac{[\Gamma(N_1 - L_3) + \Gamma(N_4 - L_3) + \Gamma(N_5 - L_3) + \Gamma(O_1 - L_3) + \Gamma(O_{4,5} - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (66)$$

$$F_{3\beta_2} = \frac{[\Gamma(N_5 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (67)$$

$$F_{1\beta} = \frac{[\Gamma(M_{2,3} - L_1) + \Gamma(M_{4,5} - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (68)$$

$$F_{1\gamma} = \frac{[\Gamma(N_2 - L_1) + \Gamma(N_3 - L_1) + \Gamma(O_2 - L_1) + \Gamma(O_3 - L_1) + \Gamma(P_{2,3} - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (69)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada Γ_i ($i=1, 2, 3$) L_i alt kabuğunun toplam genişliğini ve $\Gamma(X_i - Y_j)$ kısmi genişliktir.

K tabakası fluoresans verim ve fluoresans tesir kesiti verilerinin değerlendirilmesinde,

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K \cdot \omega_K \cdot f_{Ki} \quad (i=\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2) \quad (70)$$

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \epsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \quad (i=\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2) \quad (71)$$

$$\omega_K = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \epsilon_{Ki} \sigma_K \beta_{Ki} t_i} \quad (72)$$

bağıntılarından yararlanılmıştır. Bu ifadelerde $i=\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ 'ya karşılık gelmektedir. Burada σ_K , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır. (70) bağıntısındaki ω_K , K tabakası için fluoresans verim olup Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan, f_{Ki} ($i= \alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$) K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyeti olup Broll'un makalesinden alınmıştır (Broll, 1986). N_{Ki} ilgili enerjideki piklerin net alanları; I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti; G geometrik faktörü; ϵ_{Ki} , K x-ışınlarının enerjisinde dedektör verimi; β_{Ki} soğurma

düzeltilme faktörü; ω_K , K tabakasının deneysel fluoresans verimi ve t_i (g.cm^{-1}) numunenin kalınlığıdır.

σ_{Li} deneysel fluoresans tesir kesitlerinin elde edilmesinde

$$\sigma_{Li} = \frac{N_{Li}}{I_0 G \epsilon_{Li} \beta_{Li} t_i} \quad (73)$$

bağıntısından faydalanılmıştır. Bu ifadede $i=1, \alpha, \beta, \beta_1, \beta_2, \gamma$ 'ya karşılık gelmektedir. σ_{Li} , L tabakasının deneysel fluoresans tesir kesiti; N_{Li} ilgili enerjideki piklerin net alanları; I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti; G geometrik faktör; ϵ_{Li} L X-ışınlarının enerjisinde dedektör verimi; β_{Li} soğurma düzeltilme faktörü ve t_i (g.cm^{-2}) numunenin kalınlığıdır. σ_{Li} teorik değerleri (55)-(60) bağıntıları kullanılarak hesaplanmıştır.

L tabakası ortalama fluoresans verimi ise,

$$\bar{\omega}_L = \frac{\sum \sigma_{Li}}{\sum \sigma_L^t} \quad (74)$$

olarak tanımlanır. Bu ifadede $i=1, \alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma$ 'ya karşılık gelmektedir; σ_{Li} deneysel toplam L tabakası fluoresans tesir kesiti; σ_L^t teorik olarak hesaplanmış tesir kesitleridir. Çalışmamızda Hf elementi ve bileşikleri 123,6 keV'lik enerjiye sahip fotonlarla uyarıldığında, hedef atomlarının hem K hem de L tabakaları uyarılmaktaydı, K tabakasının uyarılması sonucu yayımlanan K X-ışınları, atomun L tabakasını da uyarmaktadır. Kaynağın L tabakasını uyarmasına ilave olarak gelen katkı hesaba katıldığında bu ifade,

$$\bar{\omega}_L = \frac{\sum \sigma_{Li}}{\sigma_L(E) + \eta_{KL} \sigma_K(E)} \quad (75)$$

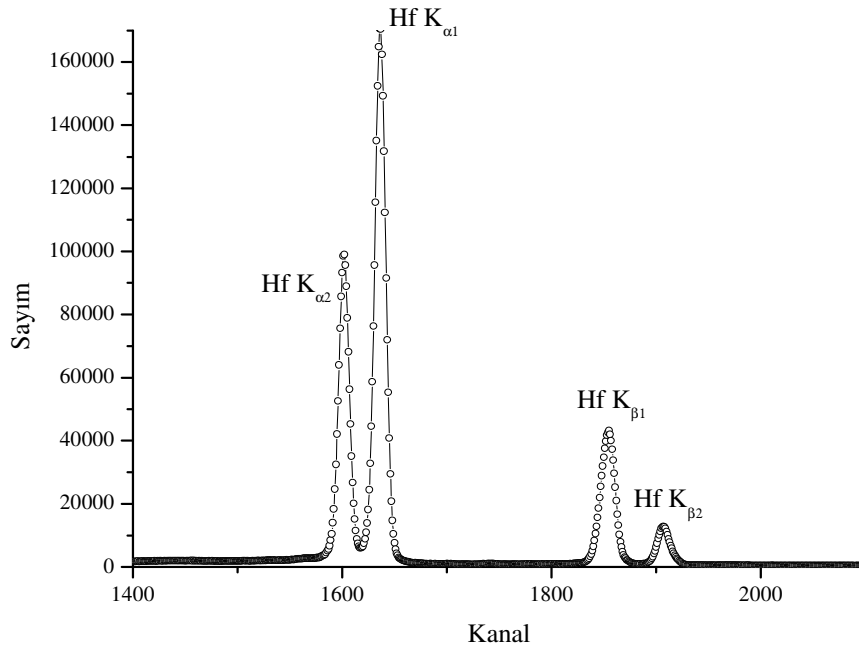
haline gelir. Burada, $\bar{\omega}_L$ L tabakasının ortalama fluoresans verimidir. σ_{Li} deneysel toplam L X-ışını fluoresans tesir kesiti; $\sigma_K(E)$ ve $\sigma_L(E)$ toplam K ve L kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesitidir ve Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır; η_{KL} K tabakasından L alt tabakalarına boşluk geçişleridir ve Rao'nun (Rao vd., 1972) tablosundan alınmıştır.

3. BULGULAR

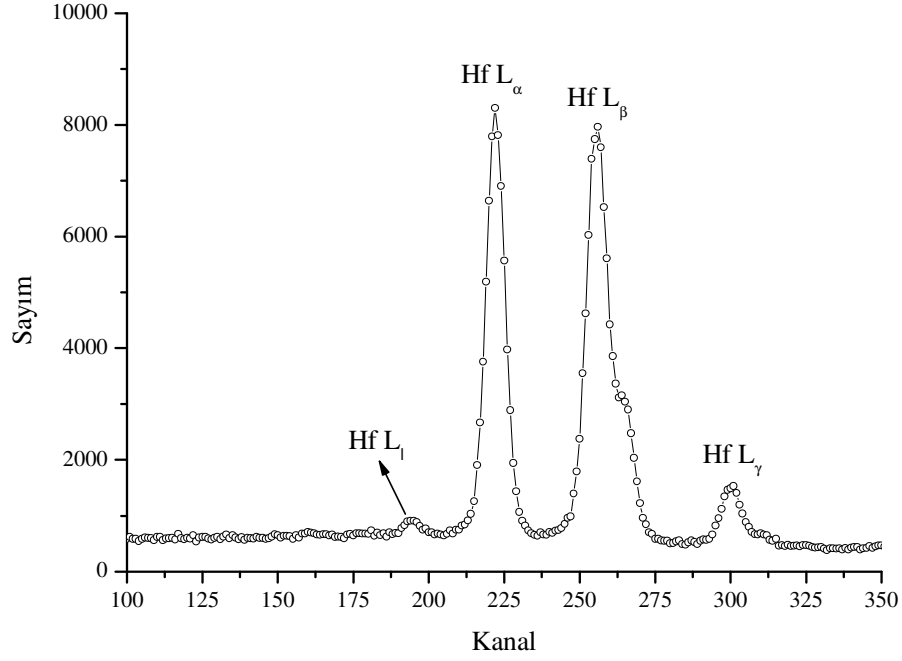
3.1. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-ışınları ve Spektrumları

Numuneler deneye hazır hale getirildikten sonra, şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerinin hesaplanması için 123,6 keV enerjili foton yayımlayan 25 mCi'lik ^{57}Co radyoaktif halka kaynağı ve dedektör veriminin hesaplanması için 59,543 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{241}Am ve 123,6 keV enerjili foton yayımlayan 25 mCi'lik ^{57}Co radyoaktif halka kaynaklarından çıkan ışınlarla numuneler uyarılmışlardır. Numuneler 5000 saniyelik gerçek sayma zamanı ile sayıldılar. Numunelerin uyarılması sonucunda meydana gelen K ve L X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanıldı.

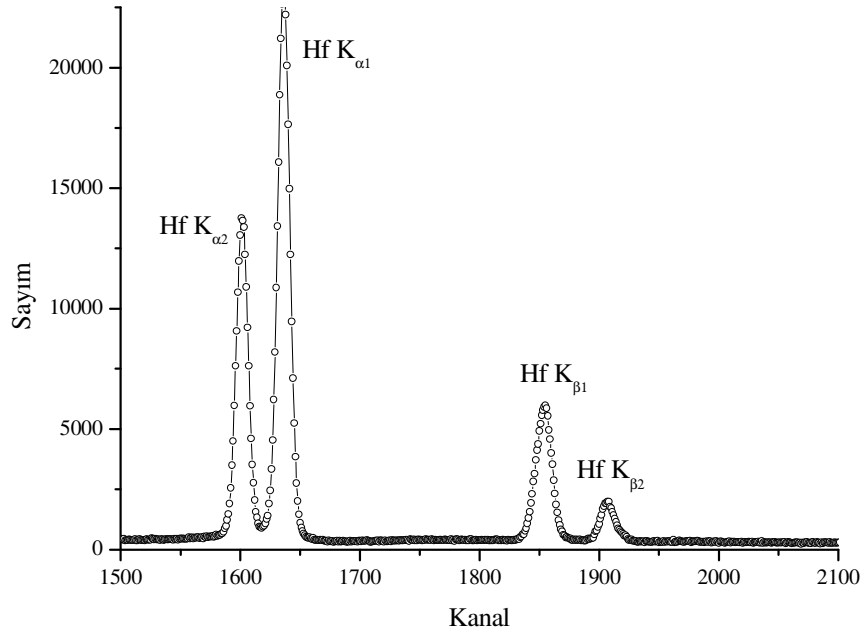
Sayılan X-ışınlarından bazıları Şekil 18, 19, 20, 21, 22 ve 23'te verilmiştir.



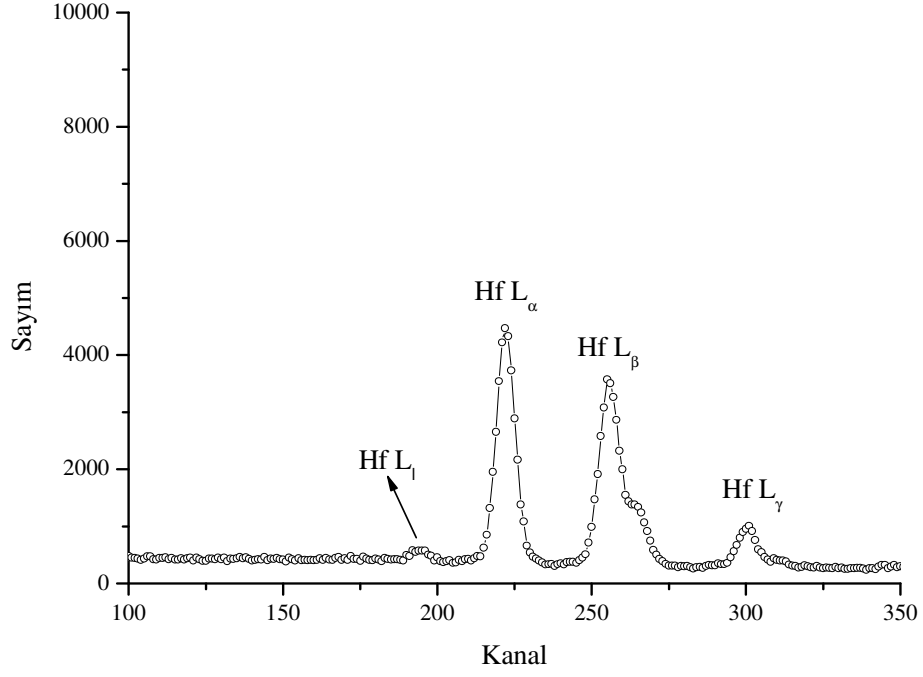
Şekil 18. Hf elementinin K X-ışını spektrumları



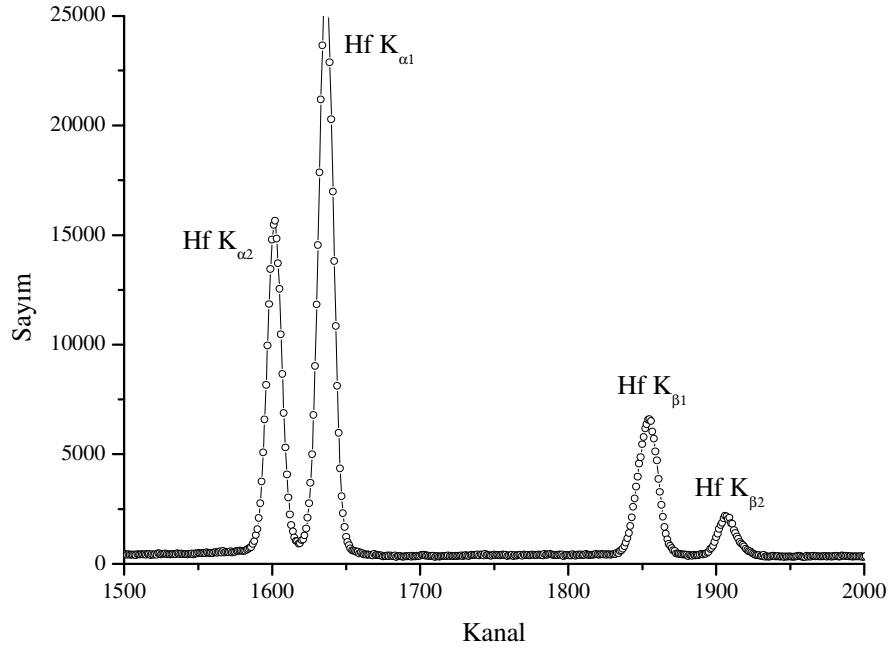
Şekil 19. Hf elementinin L X-ışını spektrumları



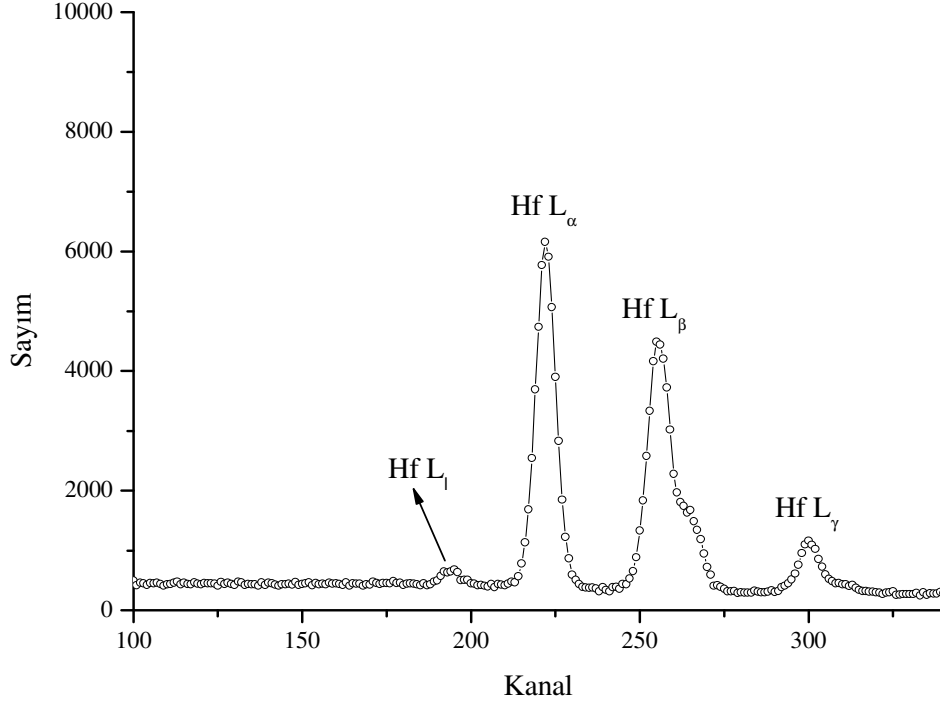
Şekil 20. $HfCl_2O \cdot 8H_2O$ bileşiğinin K X-ışını spektrumları



Şekil 21. $\text{HfCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin L X-ışınları spektrumu



Şekil 22. $\text{Hf}_4\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{14} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bileşiğinin K X-ışını spektrumları



Şekil 23. Hf₄O(OC₂H₅)₁₄.2C₂H₅OH bileşiğinin L X-ışını spektrumları

3.2. Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri

Şiddet ölçümlerine dayalı tüm çalışmalarda yayımlanan ile ölçülen X-ışını şiddetleri farklıdır. Bu farklılığın nedeni numune içerisinde oluşturulan karakteristik X-ışınlarının numune atomları tarafından soğurulmasıdır ve bu ölçülen X-ışını şiddetinin β faktörüne bölünmesiyle ortadan kalkmaktadır. β soğurma düzeltmesi faktörü ise enerjiye ve ilgili enerjideki kütle azaltma katsayısına (μ/ρ), numune atomlarına, X-ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açıları ile numune kalınlığına bağlıdır.

Bu çalışmamızda dedektör verimi, şiddet oranları, X-ışını fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerinin ölçülmesinde β soğurma düzeltmesi faktörü her bir element ve enerji için ayrı ayrı hesaplandı. Dedektör verimi için hesaplanan kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve β soğurma düzeltmesi faktörü ile ilgili sonuçlar Tablo 9, 11'de verilmiştir. Aynı zamanda Tablo 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22'de şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimleri ölçülecek numunelere ait kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve β soğurma düzeltmesi faktörü ile ilgili sonuçlar verilmiştir.

3.3. Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini

Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerin değerleri bulunabilir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada 59,543 keV enerjili foton yayımlayan ^{241}Am radyoaktif halka kaynağı için dedektör verimi $I_0G\varepsilon$ ve alt değerleri Tablo 11’de, 123,6 keV enerjili foton yayımlayan ^{57}Co radyoaktif kaynağı için $I_0G\varepsilon$ ve alt değerleri ise Tablo 12’de verilmektedir.

^{241}Am , ^{57}Co radyoaktif kaynaklarının kullanılmasıyla elde edilen $I_0G\varepsilon$ değerlerinin ortalama karakteristik K X-ışını enerjilerine karşı elde edilen grafikleri sırasıyla Şekil 24 ve Şekil 25’te verilmiştir. Bununla birlikte bu grafiklerin regrasyonu sonucu elde edilen Fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak $I_0G\varepsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\varepsilon = A_0 + B_1E_x + B_2E_x^2 + B_3E_x^3 + B_4E_x^4 + B_5E_x^5 + \dots \quad (76)$$

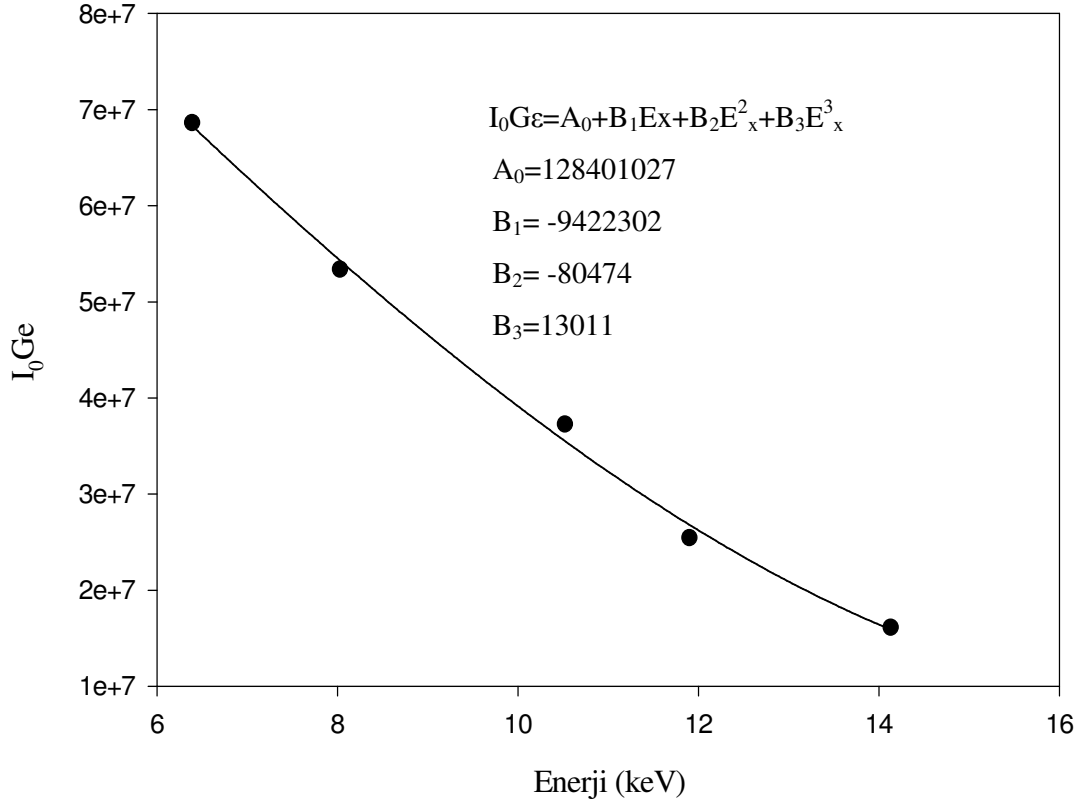
Bu denklemlerdeki E_x , K_i ($i=\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$) ve L_j ($j=l, \alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma$) X-ışınlarının enerjileri olup $A_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 \dots$ katsayıları ise sabit değerlerdir.

Tablo 9. ^{241}Am kaynağı kullanılarak dedektör verimi için kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörü (β) değerleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	E_0 için	$E_{K\alpha}$ için		$\beta_{K\alpha}$
			(MeV)	$E_{K\alpha}$	$\Sigma(\mu/\rho)_e$	
			$\Sigma(\mu/\rho)_p$	(MeV)	(cm^2/gr)	
26	Fe	Fe	1,23	0,006396	71,4	0,415372
29	Cu	Cu_2O	1,47	0,008037	47,4	0,810474
33	As	As_2O_3	1,75	0,010525	28,3	0,841838
35	Br	KBr	1,96	0,011900	36,4	0,866406
38	Sr	SrCO_3	2,02	0,014130	15,3	0,941227
40	Zr	ZrC	3,40	0,015732	19,2	0,910613
42	Mo	Mo	4,36	0,017425	18,9	0,865370
44	Ru	Ru	4,92	0,019213	16,7	0,874971
48	Cd	Cd	6,10	0,023077	13	0,922233
50	Sn	Sn	6,70	0,025156	11,6	0,920089
52	Te	Te	7,19	0,027471	9,96	0,876504
59	Pr	Pr_3O_4	8,87	0,036023	6,40	0,920504
62	Sm	Sm_2O_3	9,77	0,040124	5,48	0,914826
64	Gd	Gd_2O_3	10,40	0,042983	5	0,917415

Tablo 10. 59,543 keV’de foton yayımlayan ^{241}Am kaynağı için $\text{I}_0\text{G}\epsilon_{K\alpha}$ ve alt değerleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	m_i (gr/cm^2) Ana. Mad. Miktarı	σ_K (59.543 keV) Fotoelektrik Tesis Kesiti (cm^2/gr)	ω_k Floresans Verim	f_{K_i} K_α Yay. İht.	σ_{K_i} Tesis Kesiti (cm^2/gr)	$\text{I}_0\text{G}\epsilon_{K\alpha}$
26	Fe	Fe	0,028950	0.89984	0,355	0,892	0,2849	68609364
29	Cu	Cu_2O	0,008810	1.24093	0,454	0,892	0,5025	53364851
33	As	As_2O_3	0,011520	1.77312	0,575	0,878	0,8951	37256954
35	Br	KBr	0,007500	2.09990	0,628	0,870	1,1473	25449503
38	Sr	SrCO_3	0,006730	2.64124	0,696	0,859	1,5791	16136738
40	Zr	ZrC	0,007910	3.09076	0,734	0,854	1,9373	35225556
42	Mo	Mo	0,011800	3.53978	0,767	0,847	2,2996	59277710
44	Ru	Ru	0,011520	4.00171	0,796	0,842	2,6820	65649111
48	Cd	Cd	0,007560	4.96200	0,842	0,833	3,4802	46075215
50	Sn	Sn	0,007980	5.44550	0,860	0,829	3,8823	47733702
52	Te	Te	0,013330	5.83185	0,875	0,824	4,2047	56089334
59	Pr	Pr_3O_4	0,008810	8.17854	0,914	0,810	6,0549	38555136
62	Sm	Sm_2O_3	0,009300	9.01814	0,926	0,806	6,7307	43894269
64	Gd	Gd_2O_3	0,008810	9.52347	0,932	0,805	7,1450	48253055



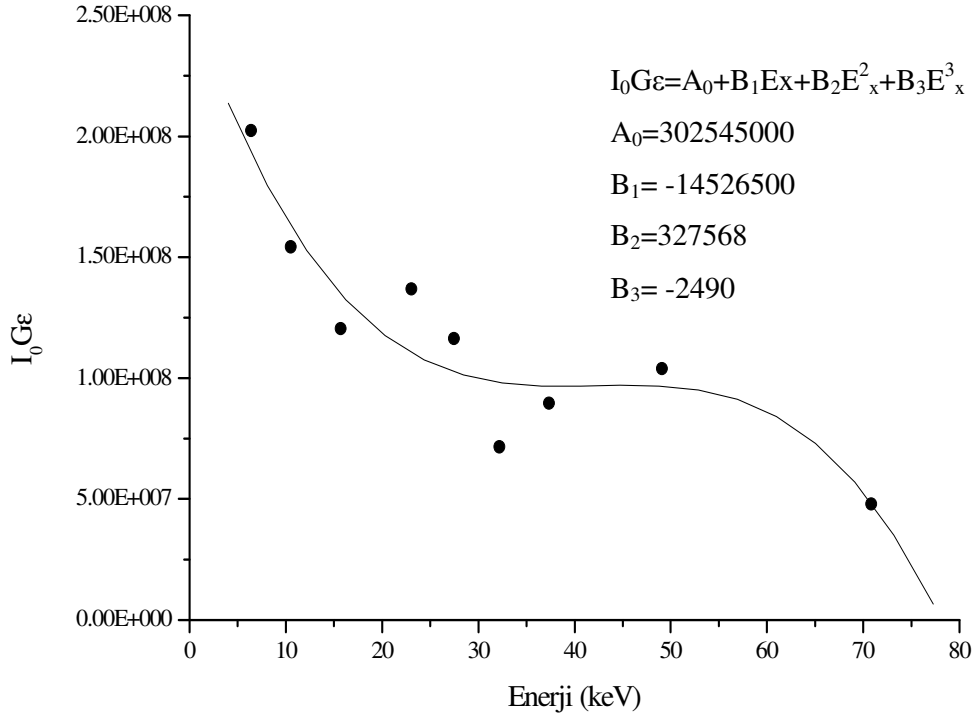
Şekil 24. ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I_0Ge 'nin enerji ile değişimi

Tablo 11. ^{57}Co kaynağı kullanılarak dedektör verimi için kütle azaltma katsayısı (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi faktörü (β) değerleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	$E_0=0.1236$ MeV için (MeV)	$E_{K\alpha}$ için		$\beta_{K\alpha}$
				$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	$E_{K\alpha}$ (MeV)	
26	Fe	Fe	0,257	0,006396	71	0,4817
33	As	As ₂ O ₃	0,320	0,010525	28,3	0,9285
40	Zr	ZrC	0,528	0,015732	19,2	0,9566
48	Cd	Cd	0,888	0,023077	13	0,9836
52	Te	Te	1,040	0,027471	9,96	0,9175
56	Ba	BaCl ₂ .2H ₂ O	0,785	0,032191	5,24	0,9748
60	Nd	Nd ₂ O ₃	1,35	0,037359	6	0,9989
68	Er	Er ₂ O ₃	1,85	0,049099	4,27	0,9782
80	Hg	Hg(NO ₃) ₂	1,97	0,070821	1,96	0,9845

Tablo 12. 123,6 keV'de foton yayımlayan ^{57}Co kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	m_i (gr/cm ²) Ana. Mad. Miktarı	σ_K (123.6 keV) Fotoelektrik Tesir Kesiti (cm ² /gr)	ω_k Floresans Verim	$f_{K\alpha}$ K _{α} Yay. İht.	$\sigma_{K\alpha}$ Tesir Kesiti (cm ² /gr)	$I_0G\epsilon_{K\alpha}$
26	Fe	Fe	0,02375	0,095	0,350	0,892	0,0296	202335788
33	As	As ₂ O ₃	0,0052083	0,199	0,585	0,878	0,1022	154167197
40	Zr	ZrC	0,004514	0,364	0,735	0,854	0,2284	11536623
48	Cd	Cd	0,002569	0,619	0,837	0,833	0,4315	146770232
52	Te	Te	0,011527	0,748	0,872	0,824	0,5374	116344094
56	Ba	BaCl ₂ . 2H ₂ O	0,008125	0,926	0,900	0,815	0,6792	71489493
60	Nd	Nd ₂ O ₃	0,00125	1,146	0,922	0,809	0,8547	89618540
68	Er	Er ₂ O ₃	0,006667	1,568	0,946	0,801	1,1881	103896509
80	Hg	Hg(NO ₃) ₂	0,0068055	2,289	0,960	0,796	1,7491	47954279

Şekil 25. ^{57}Co radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen $I_0G\epsilon$ 'nin enerji ile değişimi

3.4. K ve L X-ışını Şiddet Oranları, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verim Değerleri

Yaptığımız bu çalışmada, Hf elementi ve bu elementin bazı bileşiklerinde K ve L X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri ve floresans verimleri deneysel olarak 123,6 keV enerjili foton yayımlayan ⁵⁷Co radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Aynı zamanda hesaplamalarımızda kullanılan kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma faktörleri (β) Tablo 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22’de verilmiştir.

Hf elementi ve bileşikleri için deneysel olarak bulunan K ve L X-ışını şiddet oranları, teorik değerler ile karşılaştırmalı olarak Tablo 26, 27, 28, 34, 35 ve 36’da, deneysel olarak bulunan K ve L X-ışını floresans tesir kesitleri ve floresans verim değerleri teorikleriyle beraber Tablo 23, 24, 25, 29, 30, 31, 32 ve 33’te verilmiştir.

Tablo 13. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için	E _{Kα1} için		$\beta_{K\alpha 1}$
			(MeV)	E _{Kα1}	$\Sigma(\mu/\rho)_e$	
			$\Sigma(\mu/\rho)_p$	(MeV)	(cm ² /gr)	
72	Hf	HfI ₄	1,46	0,055757	7,9	0,9608
72	Hf	HfBr ₄	1,14	0055757	3,51	0,9824
72	Hf	HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,055757	1,97	0,9863
72	Hf	HfCl ₄	1,42	0,055757	2,53	0,9831
72	Hf	HfSi ₂	1,87	0,055757	3,23	0,9698
72	Hf	Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,055757	2,13	0,9946
72	Hf	Hf	2,41	0,055757	4,13	0,8773
72	Hf	HfB ₂	2,17	0,055757	3,7	0,9744
72	Hf	HfO ₂	2,07	0,055757	3,53	0,9689
72	Hf	HfC	2,27	0,055757	3,88	0,9713

Tablo 14. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{K\alpha 2}$ için		$\beta_{K\alpha 2}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\alpha 2}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	
HfI ₄	1,46	0,054579	8,36	0,9583
HfBr ₄	1,14	0,054579	3,71	0,9795
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,054579	2,08	0,9849
HfCl ₄	1,42	0,054579	2,67	0,9817
HfSi ₂	1,87	0,054579	3,41	0,9681
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,054579	2,25	0,9903
Hf	2,41	0,054579	4,36	0,8737
HfB ₂	2,17	0,054579	3,91	0,9722
HfO ₂	2,07	0,054579	3,73	0,9675
HfC	2,27	0,054579	4,10	0,9700

Tablo 15. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{K\beta 1}$ için		$\beta_{K\beta 1}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\beta 1}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	
HfI ₄	1,46	0,063209	5,65	0,9608
HfBr ₄	1,14	0,063209	2,51	0,9824
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,063209	1,45	0,9863
HfCl ₄	1,42	0,063209	1,84	0,9831
HfSi ₂	1,87	0,063209	2,35	0,9698
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,063209	1,57	0,9946
Hf	2,41	0,063209	2,99	0,8773
HfB ₂	2,17	0,063209	2,69	0,9744
HfO ₂	2,07	0,063209	2,57	0,9689
HfC	2,27	0,063209	2,82	0,9713

Tablo 16. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{K\beta 2}$ için		$\beta_{K\beta 2}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\beta 2}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	
HfI ₄	1,46	0,064936	5,26	0,9704
HfBr ₄	1,14	0,064936	2,34	0,9847
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,064936	1,36	0,9878
HfCl ₄	1,42	0,064936	1,73	0,9853
HfSi ₂	1,87	0,064936	2,19	0,9744
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,064936	1,47	0,9921
Hf	2,41	0,064936	2,80	0,8971
HfB ₂	2,17	0,064936	2,51	0,9777
HfO ₂	2,07	0,064936	2,40	0,9738
HfC	2,27	0,064936	2,63	0,9759

Tablo 17. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{L\alpha}$ için		$\beta_{L\alpha}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{L\alpha}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	
HfI ₄	1,46	0,00787	268	0,4024
HfBr ₄	1,14	0,00787	119	0,6487
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,00787	95.1	0,6905
HfCl ₄	1,42	0,00787	141	0,6009
HfSi ₂	1,87	0,00787	141	0,5108
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,00787	84	0,8199
Hf	2,41	0,00787	164	0,1681
HfB ₂	2,17	0,00787	146	0,5821
HfO ₂	2,07	0,00787	141	0,5320
HfC	2,27	0,00787	154	0,5573

Tablo 18. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{L\beta_1}$ için		$\beta_{L\beta_1}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	$E_{L\beta_1}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm ² /gr)	
HfI ₄	1,46	0,009021	188	0,5067
HfBr ₄	1,14	0,009021	83,2	0,7321
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,009021	66,6	0,7660
HfCl ₄	1,42	0,009021	98,5	0,6916
HfSi ₂	1,87	0,009021	99	0,6096
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,009021	59,3	0,8668
Hf	2,41	0,009021	116	0,2329
HfB ₂	2,17	0,009021	103	0,6722
HfO ₂	2,07	0,009021	99,4	0,6277
HfC	2,27	0,009021	109	0,6495

Tablo 19. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{L\beta_2}$ için		$\beta_{L\beta_2}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	$E_{L\beta_2}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm ² /gr)	
HfI ₄	1,46	0,009346	171	0,5343
HfBr ₄	1,14	0,009346	75,8	0,7512
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,009346	60,7	0,7830
HfCl ₄	1,42	0,009346	89,7	0,7129
HfSi ₂	1,87	0,009346	90,4	0,6333
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,009346	54,2	0,8770
Hf	2,41	0,009346	106	0,2526
HfB ₂	2,17	0,009346	94,6	0,6922
HfO ₂	2,07	0,009346	90,9	0,6504
HfC	2,27	0,009346	99,4	0,6720

Tablo 20. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{L\beta}$ için		$\beta_{L\beta}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	$E_{L\beta}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm ² /gr)	
HfI ₄	1,46	0,009183	179	0,521094
HfBr ₄	1,14	0,009183	79,4	0,741838
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,009183	63,6	0,774632
HfCl ₄	1,42	0,009183	94	0,702423
HfSi ₂	1,87	0,009183	94,6	0,621621
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,009183	56,7	0,872044
Hf	2,41	0,009183	111	0,242433
HfB ₂	2,17	0,009183	98,9	0,681926
HfO ₂	2,07	0,009183	95	0,639378
HfC	2,27	0,009183	104	0,661153

Tablo 21. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	$E_{L\gamma}$ için		$\beta_{L\gamma}$
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	$E_{L\gamma}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm ² /gr)	
HfI ₄	1,46	0,010514	157	0,5587
HfBr ₄	1,14	0,010514	99,4	0,6926
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,010514	98	0,6834
HfCl ₄	1,42	0,010514	134	0,3146
HfSi ₂	1,87	0,010514	160	0,4739
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,010514	41,5	0,9030
Hf	2,41	0,010514	201	0,1380
HfB ₂	2,17	0,010514	179	0,5244
HfO ₂	2,07	0,010514	171	0,4759
HfC	2,27	0,010514	188	0,5

Tablo 22. Hf elementi ve bileşiklerinin kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Kimyasal Formülü	E_0 için (MeV)	E_{L1} için		β_{L1}
	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	E_{L1} (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	
HfI ₄	1,46	0,0069	377	0,307508
HfBr ₄	1,14	0,0069	168	0,555338
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,14	0,0069	134	0,60367
HfCl ₄	1,42	0,0069	199	0,503022
HfSi ₂	1,87	0,0069	197	0,412961
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,27	0,0069	117	0,762474
Hf	2,41	0,0069	228	0,121962
HfB ₂	2,17	0,0069	204	0,486402
HfO ₂	2,07	0,0069	196	0,435958
HfC	2,27	0,0069	214	0,462023

Tablo 23. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$\sigma_{K\alpha1}$ Deneysel (cm^2/gr)	$\sigma_{K\alpha1}$ Teorik (cm^2/gr)	$\sigma_{K\alpha2}$ Deneysel (cm^2/gr)	$\sigma_{K\alpha2}$ Teorik (cm^2/gr)
Hf	0,88982±0,0400	0,863	0,51698±0,0233	0,493
HfBr ₄	0,34047±0,0153		0,19547±0,0088	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,45655±0,0205		0,26344±0,0119	
HfCl ₄	0,57687±0,0259		0,33221±0,0149	
HfSi ₂	0,77972±0,0351		0,45059±0,0203	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,86969±0,0391		0,50442±0,0227	
HfI ₄	0,33696±0,0152		0,19329±0,0087	
HfB ₂	0,96863±0,0436		0,55964±0,0252	
HfO ₂	0,97553±0,0439		0,56368±0,0254	
HfC	1,01719±0,0458		0,59001±0,0266	

Tablo 24. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$\sigma_{K\beta 1}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{K\beta 1}$ Teorik (cm ² /gr)	$\sigma_{K\beta 2}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{K\beta 2}$ Teorik (cm ² /gr)
Hf	0,35787±0,0161	0,285	0,10459±0,0047	0,0756
HfBr ₄	0,1368±0,0062		0,04127±0,0086	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,1827±0,0082		0,05518±0,0025	
HfCl ₄	0,2316±0,0104		0,07038±0,0032	
HfSi ₂	0,3114±0,0140		0,09178±0,0041	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,3480±0,0157		0,10442±0,0047	
HfI ₄	0,1355±0,0061		0,04055±0,0182	
HfB ₂	0,38581±0,0174		0,1138±0,0051	
HfO ₂	0,38669±0,0174		0,11531±0,0052	
HfC	0,4059±0,0183		0,1198±0,0054	

Tablo 25. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışını fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	ω_K Deneysel (barns/atom)	ω_K Teorik ^a (barns/atom)
Hf	1,037±0,0467	0,950
HfBr ₄	0,396±0,0178	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,531±0,0239	
HfCl ₄	0,672±0,0302	
HfSi ₂	0,906±0,0408	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,013±0,0456	
HfI ₄	0,392±0,0176	
HfB ₂	1,125±0,0506	
HfO ₂	1,133±0,0510	
HfC	1,183±0,0532	

Teorik^a (Krause, 1979)

Tablo 26. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$K_{\alpha 2} / K_{\alpha 1}$ Deneysel	$K_{\alpha 2} / K_{\alpha 1}$ Teorik*	$K_{\beta 2} / K_{\beta 1}$ Deneysel	$K_{\beta 2} / K_{\beta 1}$ Teorik*
Hf	0,580±0,0261	0,572	0,291±0,0131	0,342
HfBr ₄	0,573±0,0258		0,300±0,0135	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,575±0,0259		0,300±0,0135	
HfCl ₄	0,574±0,0258		0,303±0,0136	
HfSi ₂	0,576±0,0259		0,294±0,0132	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,579±0,0261		0,298±0,0134	
HfI ₄	0,572±0,0257		0,298±0,0134	
HfB ₂	0,577±0,0260		0,294±0,0132	
HfO ₂	0,576±0,0259		0,297±0,0134	
HfC	0,580±0,0261		0,294±0,0132	

Teorik* (Scofield, 1974)

Tablo 27. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$K_{\beta 2} / K_{\alpha 2}$ Deneysel	$K_{\beta 2} / K_{\alpha 2}$ Teorik	$K_{\beta 1} / K_{\alpha 1}$ Deneysel	$K_{\beta 1} / K_{\alpha 1}$ Teorik*
Hf	0,200±0,0090		0,401±0,0180	0,317
HfBr ₄	0,210±0,0095		0,400±0,0180	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,208±0,0094		0,399±0,0180	
HfCl ₄	0,211±0,0095		0,318±0,0143	
HfSi ₂	0,202±0,0091		0,398±0,0143	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,205±0,0092		0,398±0,0143	
HfI ₄	0,209±0,0094		0,401±0,0180	
HfB ₂	0,202±0,0091		0,398±0,0143	
HfO ₂	0,203±0,0091		0,394±0,0177	
HfC	0,202±0,0091		0,398±0,0143	

Teorik* (Scofield, 1974)

Tablo 28. Hf elementi ve bileşiklerinin K X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	K_{β}/K_{α} Deneysel	K_{β}/K_{α} Teorik*
Hf	0,327±0,0147	0,2534
HfBr ₄	0,330±0,0149	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,328±0,0148	
HfCl ₄	0,330±0,0149	
HfSi ₂	0,326±0,0147	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,326±0,0147	
HfI ₄	0,330±0,0149	
HfB ₂	0,325±0,0146	
HfO ₂	0,324±0,0146	
HfC	0,325±0,0146	

Teorik* (Scofield, 1974)

Tablo 29. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	σ_{L1} Deneysel (cm ² /gr)	σ_{L1} Teorik (cm ² /gr)	σ_{La} Deneysel (cm ² /gr)	σ_{La} Teorik (cm ² /gr)
Hf	0,01252±0,0006	0,00953	0,15664±0,0070	0,20932
HfBr ₄	0,00505±0,0002		0,07472±0,0033	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,00637±0,0003		0,08384±0,0038	
HfCl ₄	0,00825±0,0004		0,11824±0,0053	
HfSi ₂	0,00935±0,0004		0,1518±0,0068	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,0104±0,0005		0,16609±0,0075	
HfI ₄	0,01017±0,0005		0,0679±0,0031	
HfB ₂	0,01245±0,0006		0,18174±0,0082	
HfO ₂	0,01132±0,0005		0,17046±0,0077	
HfC	0,01205±0,0005		0,19114±0,0086	

Tablo 30. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$\sigma_{L\beta 1}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{L\beta 1}$ Teorik (cm ² /gr)	$\sigma_{L\beta 2}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{L\beta 2}$ Teorik (cm ² /gr)
Hf	0,12923±0,0058	0,12681	0,04145±0,0019	0,03266
HfBr ₄	0,06028±0,0027		0,0184±0,00083	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,0693±0,0031		0,0215±0,00097	
HfCl ₄	0,09329±0,0042		0,0287±0,0013	
HfSi ₂	0,12697±0,0057		0,03922±0,0018	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,1349±0,0061		0,04192±0,0019	
HfI ₄	0,0556±0,0025		0,0164±0,00074	
HfB ₂	0,15037±0,0068		0,04675±0,0021	
HfO ₂	0,14389±0,0065		0,047±0,0021	
HfC	0,15791±0,0071		0,04913±0,0022	

Tablo 31. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$\sigma_{L\beta}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{L\beta}$ Teorik (cm ² /gr)	$\sigma_{L\gamma}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{L\gamma}$ Teorik (cm ² /gr)
Hf	0,1696±0,0076	0,188533	0,03329±0,0015	0,030463
HfBr ₄	0,07921±0,0036		0,013±0,0006	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,09154±0,0041		0,01479±0,0007	
HfCl ₄	0,12272±0,0055		0,0212±0,001	
HfSi ₂	0,16682±0,0075		0,02865±0,0013	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,17879±0,0080		0,02497±0,0011	
HfI ₄	0,07191±0,0032		0,01624±0,0007	
HfB ₂	0,19848±0,0089		0,03073±0,0014	
HfO ₂	0,19167±0,0086		0,03101±0,0014	
HfC	0,20798±0,0094		0,03591±0,0016	

Tablo 32. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	$\sigma_{L\gamma}$ Deneysel (cm ² /gr)	$\sigma_{L\gamma}$ Teorik (cm ² /gr)
Hf	0,37205±0,0167	0,437849
HfBr ₄	0,17198±0,0077	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,19654±0,0088	
HfCl ₄	0,27041±0,0122	
HfSi ₂	0,35662±0,0160	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,38025±0,0171	
HfI ₄	0,16622±0,0075	
HfB ₂	0,4234±0,0191	
HfO ₂	0,40446±0,0182	
HfC	0,44708±0,0201	

Tablo 33. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışını fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	ω_L Deneysel (barns/atom)	ω_L Teorik ^a (barns/atom)	ω_L Teorik ^b (barns/atom)
Hf	0,208274±0,0094	0,242	0,245
HfBr ₄	0,096275±0,0043		
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,110023±0,0050		
HfCl ₄	0,151376±0,0068		
HfSi ₂	0,199636±0,0090		
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,212864±0,0096		
HfI ₄	0,09305±0,0041		
HfB ₂	0,23702±0,0107		
HfO ₂	0,226417±0,0102		
HfC	0,250276±0,0113		

Teorik^a (Cohen, 1987)

Teorik^b (Hubbel, 1989)

Tablo 34. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	L_{L1}/L_{α} DeneySEL	L_{L1}/L_{α} Teorik
Hf	0,0799±0,0036	0,046
HfBr ₄	0,0675±0,0030	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,0759±0,0034	
HfCl ₄	0,0697±0,0031	
HfSi ₂	0,0615±0,0028	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,0626±0,0028	
HfI ₄	0,0781±0,0067	
HfB ₂	0,0684±0,0031	
HfO ₂	0,0664±0,0030	
HfC	0,0630±0,0028	

Tablo 35. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	L_{β}/L_{α} DeneySEL	L_{β}/L_{α} Teorik
Hf	1,0826±0,0487	0,901
HfBr ₄	1,0601±0,0477	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	1,0919±0,0491	
HfCl ₄	1,0378±0,0467	
HfSi ₂	1,0989±0,0495	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	1,0764±0,0484	
HfI ₄	1,0591±0,0477	
HfB ₂	1,1227±0,0505	
HfO ₂	1,1244±0,0506	
HfC	1,0881±0,0490	

Tablo 36. Hf elementi ve bileşiklerinin L X-ışınları şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Kimyasal Formülü	L_{γ}/L_{α} Deneysel	L_{γ}/L_{α} Teorik
Hf	0,2125±0,0096	0,146
HfBr ₄	0,1740±0,0078	
HfCl ₂ O.8H ₂ O	0,1584±0,0071	
HfCl ₄	0,1792±0,0081	
HfSi ₂	0,1639±0,0074	
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2 C ₂ H ₅ OH	0,1503±0,0068	
HfI ₄	0,2392±0,0108	
HfB ₂	0,1690±0,0076	
HfO ₂	0,1819±0,0082	
HfC	0,1878±0,0085	

4. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda, Hf elementinin ve bileşiklerinin K ve L kabuğu fluoresans tesir kesitlerinin, verimlerinin ve şiddet oranlarının belirlenmesi ile bunlar üzerine kimyasal etki olup olmadığı araştırılmıştır. K ve L X-ışınları fluoresans tesir kesitleri, verimleri, ve şiddet oranları deneysel veriler dikkate alınarak hesaplanmış, gerek literatürde bulunan gerekse bizim hesapladığımız teorik değerlerle birlikte Tablo 23-36'da verilmiştir.

Hf bileşiklerinin K X-ışını fluoresans tesir kesitleri Bölüm 2.10'daki [70] bağıntısına göre teorik olarak hesaplandı. Deneysel veriler kullanılarak hesaplanan değerler ile teorik olarak hesapladığımız değerler karşılaştırıldı. Hf bileşiklerinde K X-ışını fluoresans tesir kesitleri için deneysel olarak hesaplanan değerler ile teorik değerler arasında $\sigma_{K\alpha_1}$ için %0.77-60.9, $\sigma_{K\alpha_2}$ için %2.3-60.7, $\sigma_{K\beta_1}$ için %9.2-52.4, $\sigma_{K\beta_2}$ için %6.9-46.2 fark bulunmaktadır. Ayrıca K X-ışını fluoresans verim değerleri için Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan alınan değerler ile deneysel olarak hesaplanan değerler karşılaştırıldı. Hf bileşiklerinde ω_K değerleri için deneysel değerler ile teorik değer arasında %4.6-58.7 fark bulunmaktadır. K X-ışını şiddet oranları için Scofield'ın (Scofield, 1974) teorik değerleri ile deneysel verileri kullanarak yaptığımız hesaplar sonucunda elde ettiğimiz sonuçların karşılaştırılmasıyla $K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1}$ için %0-1.3, K_{β_2}/K_{β_1} için %11.4-14, K_{β_1}/K_{α_1} için %0.31-26.4 ve K_{β}/K_{α} için %17.8-30.2 fark bulunduğu görülmektedir.

Hf bileşiklerinin L X-ışını fluoresans tesir kesitleri için Bölüm 2.10'da verilen [55-60] bağıntılarını kullanarak hesapladığımız teorik değerler ile deneysel veriler kullanılarak hesaplanan değerler karşılaştırıldı. Hf bileşiklerinde σ_{L_1} için %9.1-47, $\sigma_{L\alpha}$ için %8.68-67.5, $\sigma_{L\beta_1}$ için %0.12-56.1, $\sigma_{L\beta_2}$ için %12.1-50.4, $\sigma_{L\beta}$ için %1.6-61.8, $\sigma_{L\gamma}$ için %2.1-47.2 fark bulunduğu gözlemlenmiştir. L X-ışını fluoresans verimleri için Cohen (Cohen, 1987) ve Hubbell'in (Hubbell, 1989) tablolarından alınan değerler ile deneysel olarak hesaplanan değerler karşılaştırıldı. Hf bileşiklerinde ω_L için Cohen'in değerleri ile deneysel değerler arasında %2-61.5, Hubbell'in değerleri ile deneysel değerler arasında %2.1-62 fark bulunmaktadır. L X-ışını şiddet oranları için Bölüm 2.10'da verilen [54] bağıntısını kullanarak hesapladığımız teorik değerler ile deneysel veriler kullanılarak hesaplanan değerler karşılaştırıldı ve L_{L_1}/L_{α} için %33.6-73.6, L_{β}/L_{α} için %15.1-24.7, L_{γ}/L_{α} için %2.9-63.8 fark bulunduğu gözlemlendi.

K ve L X-ışını şiddet oranlarının deneysel sonuçlarına bakıldığında, L_{γ}/L_{α} şiddet oranı hariç, kimyasal etkinin çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilebileceğini görmekteyiz. Çünkü 5d elementlerinin valans bandı 5d, 6s ve 6p elektronlarından meydana gelmektedir ve daha alt kabuklarda meydana gelen geçişlere kimyasal etki ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır. Ancak L X-ışınlarına baktığımızda L_{γ} 'nın kimyasal yapıya daha çok bağlı olduğunu görmekteyiz. Bu kimyasal etkileşme moleküler orbitalde bağa katılan elektronların oluşturduğu yük dağılımından ve ligandların meydana getirdiği alandan en fazla L_1 , L_2 alt kabuk dalga fonksiyonlarının etkilenmesi olarak yorumlayabiliriz. K tabakası fluoresans tesir kesitlerine ve verimlerine bakıldığında genel olarak K tabakası fluoresans tesir kesiti üzerine kimyasal etki fluoresans verim üzerine kimyasal etkiden daha fazladır. Çünkü fluoresans verim uyarılmış atomun karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali iken; fluoresans tesir kesiti, hem atomun uyarılmasının hem de karakteristik X-ışını yayımlama ihtimalinin bir ölçüsüdür. Dolayısıyla fluoresans tesir kesitinin kimyasal yapıdan daha fazla etkilenmesini bekleyebiliriz. L tabakası ortalama fluoresans verimi ve tesir kesitindeki farklılığın nedeni bileşikteki atomların daha üst seviyelerdeki elektronların bağlanma enerjilerinin değişmesine bağlı olarak açıklanabilir. Bütün bunlara ek olarak yapı farklılığının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Merkez atom ile ligand bileşik meydana getirirken bunların bağ yapan orbitalleri arasında meydana gelen etkileşmeler (örnek olarak spin-spin etkileşmesi) meydana gelir ve bu etkileşmelerin sonucunda orbitallerin alt kabuklarının enerji seviyelerinde kaymalar meydana gelir. Enerji seviyelerinde meydana gelen kaymalar bu orbitallerden olan geçişleri önemli ölçüde etkileyecektir. Yapısı farklı olan bileşiklerde merkez atom ile ligand arasındaki etkileşmelerinde farklı olmasını bekleyebiliriz. Bileşiklerimizde kristal örgü yapısı farklı olanların deneysel değerleri arasındaki fark örgü yapısı aynı olan bileşiklere göre daha fazladır. Yapısı aynı olan bileşiklerin deneysel değerleri arasında ise küçük bir fark göze çarpmaktadır. Bu farkın nedenini ise yapısı aynı olan bileşiklerde bağa katılan ligandların etkisi olarak açıklayabiliriz.

Deneysel sonuçlarla teorik sonuçların farklı çıkmasının diğer bir nedeni de HfI_4 ve $HfBr_4$ gibi numunelerde hafniyum elementinin dışında mevcut olan elementlerin özellikle kütle numaralarının büyük olması ve bileşik içinde bulunma yüzdelerinin büyük olması neticesinde gelen ışınların soğurulması ve saçılması olaylarının meydana gelmesidir. Ölçümlerimizde kullandığımız bileşiklerin kimyasal yapıları, kristal yapıları ve kullandığımız bileşikleri oluşturan elementlerin bileşik içinde bulunma yüzdeleri

Tablo 37’de verilmiştir. Ayrıca çalışmamızda incelediğimiz parametrelerin ölçümlerinden kaynaklanan hatalar sırasıyla karakteristik piklerin altındaki alanlardan ($\leq\%3$), soğurma düzeltmesi faktörü oranından ($\leq\%2$), $I_0G\epsilon$ faktöründen ($\leq\%5-7$) ve diğer sistematik hatalardan ($\leq\%2-3$) kaynaklanmaktadır.

Tablo 37. Hf elementi bileşiklerinin bazı kimyasal özellikleri

Kimyasal Formül	Bağ Yapısı	Oksidasyon Sayısı	Kristal Yapısı	Elementlerin Kimyasal İçinde Bulunma Yüzdesi
HfI ₄ Hafnium (IV) Iodide	İyonik Bağ	+4	Kübik	%26.01485 Hf %73.98515 I
HfBr ₄ Hafnium Bromide	İyonik Bağ	+4	Kübik	%35.83374 Hf %64.16626 Br
HfCl ₂ O.8H ₂ O Hafnium Dichloride Oxide	İyonik Bağ	+4	%59.99236 Hf %10.75513 O %5.42025 H
HfCl ₄ Hafnium(IV)Chloride	İyonik Bağ	+4	Monoklinik Tetrahedral	%55.72553 Hf %44.27447 Cl
HfSi ₂ Afnium Silicide	İyonik Bağ	+4	%76.06292 Hf %23.93708 Si
Hf ₄ O(OC ₂ H ₅) ₁₄ .2C ₂ H ₅ OH Hafnium (IV) Ethoxide	İyonik Bağ	+4	%49.13899 Hf %18.71996 O %26.45274 C %5.68831 H
Hf Hafnium Powder	Metalik Bağ	0	Hekzogonal	%100 Hf
HfB ₂ Hafnium Boride	İyonik Bağ	+6	Hekzogonal	%89.19505 Hf %10.80495 B
HfO ₂ Hafnium Oxide	İyonik Bağ	+4	Kübik	%84.7978 Hf %15.202140 O
HfC Hafnium Carbide	İyonik Bağ	+4	Kübik	%93.69519 Hf %6.30481C

Çalışmamızda, özellikle numunelerin hava hassasiyeti olması ve numunelerin büyük tanecikli olması nedeniyle sayım için numunelerin hazırlanması esnasında da bazı güçlüklerle karşılaşmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu tezde ^{57}Co radyoizotop kaynağı kullanılarak Hf elementinin bileşiklerinin K ve L tabakaları uyarılmasıyla K ve L tabakası fluoresans tesir kesiti, verimi ve K ve L X-ışını şiddet oranları deneysel ve teorik olarak ölçülmüş ve bu parametreler üzerine kimyasal etkinin varlığı araştırılmıştır.

Aynı radyoizotop kaynak kullanılarak aynı bileşikler için M tabakası fluoresans tesir kesiti, verimi ve M X-ışını şiddet oranı deneysel ve teorik olarak ölçülebilir. Farklı enerjiye sahip radyoizotop kaynaklar kullanılarak K, L ve M tabakası için enerjiye bağlı fluoresans tesir kesiti, verimi ve X-ışını şiddet oranları ölçülebilir. Bunun yanı sıra aynı bileşikler için M tabakasına boşluk geçişi ihtimaliyeti üzerine kimyasal etki çalışılabilir.

Bu konudaki çalışmaların XRF tekniğinde gelişen analizör ve dedektör teknolojisine paralel olarak yinelenmesini tavsiye etmekteyiz.

6. KAYNAKLAR

- Apaydın, G., 2002. $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Floresans Verimlerinin Ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Arndt, E., Brunner, G. ve Hartman, E., 1982. $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionization and Electron Capture, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15, 887-889
- Atkins, P. ve Jones, L., 1999. Temel Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2. Cilt, Third Edition, W. H. Freeman and Company, New York, U.S.A., 832-837.
- Baydaş, E., 2000. Atom Numarası $22 \leq Z \leq 29$ Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı olarak K tabakası Floresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Baydaş, E., Ekinci, N., Büyükkasap, E. ve Şahin, Y., 1998. Chemical Effects on $L\alpha/L\beta$ X-ray Intensity Ratios of Ba, La and Ce, Spectrochim Acta B, 53, 151-154.
- Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya, 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipaş Dağıtımcılık, İstanbul.
- Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J. S. ve Zucker, D. S., 1998. XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST Standart Reference Database, 8, (XGAM)
- Broll, N., 1986. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15, 271-285.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. ve Arndt, E., 1982. Chemical Sensitivity of the $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratio for 3d Elements, At. Mol. Opt. Phys., 15, 4517-4522
- Chang, C. N., Chen, C. T., Yen, C. C., Wu, Y. H., Su, C. W. ve Chiou, S. K., 1994. The Vanadium $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27, 5251-5256
- Cohen, D. D., 1987. Average L Shell Fluorescence Yields, Nucl. Instr. Meth. B, 22, 55-58.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ertuğrul, M., 2001. Measurements of $L3\beta$, $L3\alpha$, $L3\beta$, $L2\beta$, $L2\gamma$, $L1\beta$, $L1\gamma$, $L\beta$, $L\gamma$ $L1x$, $L2x$ and $L3x$ X-ray Production Cross-Sections and L Subshell Fluorescence Yields for Re, W and Ta at 59.5 keV, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 34, 2081-2088.
- Gürol, A. ve Karabulut, A., 2003. L Subshell Fluorescence Cross-Sections and Relative Intensity Ratios of Some Elements in the Atomic Range $72 \leq Z \leq 92$, Spectrochim Acta B, 58, 1473-1480.

- Hubbel, J. H., 1989. Bibliography and Current Status of K, L and Higher Shell Fluorescence Yields for Computations of Photon Energy Absorption Coefficients, NISTIR, 89-4144
- İsmail, M. A. ve Malhi, B. N., 2000. L-shell X-ray Relative Intensities of Some Heavy Elements Excited by 20.48 keV X-rays, X-Ray Spectrom., 29, 317-319.
- Jerkins, R., Manne, R., Robin, R. ve Senemaud, C., 1991. Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis, Nomenclature System for X-ray Spectroscopy, X-Ray Spect., 20, 149.
- Jitschin, W., Stotzel, R., Papp, T., Sarkar, M. ve Doolen, G. D., 1995. Coster-Kronig Yields of the ^{54}Xe L Subshells Measured Through Synchrotron Photoionization, Phys. Rev. A, 52, 2, 977-983.
- Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiotionless Yields for K and L Shells, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 307-327.
- Kupriyanova, T. A., Filippov, M. N. ve Lyamina, O. I., 2003. Chemical Bond Effect on Line Intensities in Arsenic X-ray Emission Spectrum, Journal of Structural Chemistry, 44, 410-419.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. Dependence of the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio on the Oxidation State, J. of Radio. and Nucl. Chem., 170, 125-132.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Byükkasap, E., 1993. The Effect of the Chemical Environment on The $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio, IL Nuovo Cimento, 15D, 1295-1300.
- Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. ve Kopya, A., 1993. Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray ntensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26, 101-105
- Kylli, T., Karvonen, J., Aksela, H., Kivimaki, A., Aksela, S., Camilloni, R., Avaldi, L., Coreno, M., de Simone, M., Richter, R., Prince, K. C. ve Stranges, S., 1999. $L_{1-2,3}M$ Coster-Kronig Transitions in Argon, Phys. Rev. A, 59, 4071.
- Lihara, J., Omori, T., Yoshihara, K. ve Ishii, K., 1993. Chemical Effects in Chromium L X-rays, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B75, 32-24.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 3710-3716.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-Ray Spectrom., 29, 426-429.
- Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB, Nucl. Instrum. Methods B, 145, 485-491.
- Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 2000. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe MnS and CoS, Nucl. Instrum. Methods B, 160, 443-448.
- Rao, P. V., Chen, M. H. ve Crasemann, B., 1972. Atomic Vacany Distributions Produced by Inner-Shell Ionization, Physical Review A, 5, 997-1012.
- Saracoğlu, A. S., 1983. Temel Kimya, 3. Baskı, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 110-111.

- Sawhney, K. J. S., Lodha, G. S., Kataria, S. K. ve Kulshreshtha, S. K., 2000. Chemical Effects in X-ray Fluorescence by Study of Fe, Pt and U Compounds, X-Ray Spectrom., 29, 173-177.
- Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), No: 513626.
- Scofield, J. H., 1974. Relativistic Hartree-Slater Values for K and L Shell X-ray Emission Rates, At. Data and Nucl. Data Tab., 14, 121-137.
- Söğüt, Ö., 1995. K ve L X-ışını Şiddet oranları üzerine Kimyasal Etkiler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Söğüt, Ö., 2000. Coster Kronig Geçiş İhtimaliyetleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, Radiation Physics and Chemistry, 64, 343-348.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, U.K., 3-24.
- Tıraşoğlu, E., 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Tıraşoğlu, E., Çevik, U., Ertuğral, B., Apaydın, G., Ertuğrul, M. ve Kobya, A. İ., 2003, Chemical Effects on L_{α} L_{β} L_{γ} L_{δ} and L_{η} X-ray Production Cross-Section and L_{δ}/L_{α} Eur. Phys. J. D., 26, 231-236.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1999. Anorganik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- URL-1, www.mhtaskan68.sitemynet.com/Desktop/k5.pdf Molekül Fiziği. 10 Şubat 2006.
- URL-2, www.mines.itu.edu.tr/mineral/Kimy_ozl2.htm Metalik Bağ. 15 Şubat 2006.
- URL-3, www.scientia.org/cadonline/Chemistry/stoichiometry/oxnumber.ASP Oksidasyon Sayısı. 16 Şubat 2006.
- URL-4, www.asminternational.org/Template.cfm?Section=BrowsebyTopic&template=Ecommerce/FileDisplay.cfm&file=6508_02G5_WEB.pdf. Corrosion of Hafnium and Hafnium Alloys. 11 Şubat 2006.
- Yamoto, I., Kaji, H. ve Yoshihara, K., 1986. Studies on Chemical Effects on X-ray Intensity Ratios of $K\beta/K\alpha$ in Nuclear Decay of Technetium Nuclides ^{99m}Tc , ^{97m}Tc , and ^{95m}Tc , J. Chem. Phys., 84, 1, 522-526.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'un Çatalca ve Büyükçekmece ilçelerinde tamamladı. 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2003 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Volkan AYLIKCI İngilizce bilmektedir.