

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Co, Ni, Cu, Zn KOMPLEKSLERİNİN K X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meltem SAYDAM

**TEMMUZ 2009
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Co, Ni, Cu, Zn KOMPLEKSLERİNİN K X-IŞINI FLORESANS
PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLER**

Meltem SAYDAM

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans Fizik”**

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 06.07.2009

Tezin Savunma Tarihi : 24.07.2009

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırlamış olduğum çalışmamda görüş ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam ve aynı zamanda danışmanım olan sayın Yrd.Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkanı sağlayan sayın Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA ve Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Fizik bölümünde gerekli yardım ve desteği esirgemeyen Arş. Gör. Nuray AYLIKÇI'ya, Arş. Gör. Volkan AYLIKÇI'ya ve Arş. Gör. Erhan CENGİZ'e teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme, özellikle annem Yaşar SAYDAM 'a en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Meltem SAYDAM
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. X – Işınları.....	6
1.2.1. X – Işınlının Oluşumu.....	7
1.2.2. Sürekli X – Işınları	7
1.2.3. Karakteristik X - Işınları	9
1.3. X-ışını Floresans Terimleri	13
1.3.1. Floresans Verim ve Coster - Kroning Geçişler	13
1.3.2. Tesir Kesiti	14
1.3.3. Auger Olayı.....	16
1.4. ²⁴¹ Am Radyoizotop Kaynağı.....	18
1.5. Geçiş Elementlerinin Özellikleri.....	19
1.6. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler	20
1.6.1. Bağ Karakteristikleri	20
1.6.1.1. Bağ Enerjileri	20
1.6.1.2. Bağ Uzunlukları	21
1.6.1.3. Bağ Açılırları	21
1.6.2. Kimyasal Bağ Çeşitleri.....	21

1.6.2.1.	İyonik Bağ.....	22
1.6.2.2.	Kovalent Bağ.....	22
1.6.2.3.	Metalik Bağ.....	23
1.7.	Bağ Teorileri	24
1.7.1.1.	Valans Bağ Teorisi (VBT)	24
1.7.1.2.	Kristal Alan Teorisi (KAT).....	24
1.7.1.3.	Ligand Alan Teorisi (LAT).....	25
1.7.1.4.	Moleküler Orbital Teori (MOT).....	25
1.7.2.	Koordinasyon Sayısı	26
1.7.3.	Koordinasyon Bileşikleri.....	26
1.7.4.	Hibritleşme	27
2.	YAPILAN ÇALIŞMA	30
2.1.	Deney Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması	30
2.1.1.	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (EDXRF).....	30
2.2.	Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri	31
2.1.3.	Dedektör Verimi	35
2.1.3.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi.....	35
2.2.	Deney Geometrisi.....	37
2.3.	Numunelerin Hazırlanışı	38
2.3.1.	Kobalt (II) Ftalosiyanın (7) Kompleksinin Sentezi	38
2.3.2.	Nikel (II) Ftalosiyanın (5) Kompleksinin Sentezi	39
2.2. 3.	Bakır (II) Ftalosiyanın (8) Kompleksinin Sentezi.....	40
2.3. 4.	Çinko (II) Ftalosiyanın (5) Kompleksinin Sentezi	41
2.4.	$I_0G\epsilon$ 'nin Tayini.....	42
2.5.	Soğurma Düzeltmesi Faktörü.....	43
2.6.	K X –Işını Tesir Kesitinin ve Floresans Verim Hesaplanması:	44

2.7.	K X-Işını Şiddet Oranlarının Hesaplanması.....	46
2.8.	Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Hesaplanması	46
2.9.	K_{β} Enerji Kaymasının Hesaplanması	47
3.	BULGULAR	48
3.1.	Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X ışınları ve Spektrumları.....	48
3.2.	Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri....	49
3.3.	Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini.....	50
3.4.	K X-ışını Şiddet Oranları, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verim Değerleri.....	52
3.5.	K-L Boşluk Geçiş İhtimaliyetleri	54
3.6.	K_{β} Enerji Kayması	55
4.	SONUÇLAR	56
5.	ÖNERİLER	60
6.	KAYNAKLAR.....	61
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada Co, Ni, Cu, Zn element ve komplekslerinde K tabakasına ait floresans tesir kesitleri ve verimleri, K X- ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler, boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve K β enerji değişimleri araştırılmıştır.

Numuneler ²⁴¹Am radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59,543 keV enerjisinde uyarılmıştır. Numuneden yayımlanan karakteristik K X – ışınları rezolüsyonu 5,9 keV’ de 150 eV olan Ultra – LEGe dedektörü ile sayılmıştır.

Saf ve komplekslerdeki şiddet oranlarındaki değişimin kimyasal etkiden kaynaklandığı gözlenmiştir. K tabakası floresans verimleri ve tesir kesitlerinin kimyasal yapıdan etkilendiği gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmamızda K kabuğundan üst tabakalara boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve enerji değişimleri çalışılmış kimyasal olarak etkilendiği tespit edilmiştir.

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

Anahtar Kelimeler: Floresans Tesir Kesiti, Floresans Verim, K X- ışını Şiddet Oranı, Kimyasal Etki, Boşluk Geçiş İhtimaliyeti, Enerji Değişimi (Kimyasal Kayma)

SUMMARY

Chemical Effect on the X- Ray Fluorescence Parameters of Co, Ni, Cu, and Zn Complexes

In this study, chemical effects on K shell fluorescence cross- sections and yields, K X-rays intensity ratios, vacancy transfer probabilities and K_{β} energy shifts of Co, Ni, Cu, Zn and complex were investigated.

The samples were excited by 59,543 keV γ -rays emitted from ^{241}Am radioisotope source. K X-rays emitted from samples were counted by means of Ultra-LEGe detector which has the resolution 150 eV at 5,9 keV.

In intensity ratios, it was observed that affected chemical structure. In addition, it was determined K shells fluorescence yields, cross- section, vacancy transfer probabilities and energy shifts are affected by chemical structure.

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

Key Words : Fluorescence yield, Cross- Section, Vacancy Transfer Probabilities, Energy Shifts, Chemical Effect.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Karakteristik KveL X-ışınlarını oluşturan bazı geçişler ...	1
Şekil 2. X-ışınlarının oluşumu	8
Şekil 3. Sürekli X-ışınları.....	8
Şekil 4. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi	11
Şekil 5. Auger olayının meydana gelişi	16
Şekil 6. ²⁴¹ Am izotop atomunun bozunma şeması	18
Şekil 7. Li ve F atomlarının iyonik bağ oluşumu.....	22
Şekil 8. Kovalent bağ oluşumu	23
Şekil 9. Zn atomunda metalik bağ yapısı	23
Şekil 10. Dedektör çalışma şeması.....	31
Şekil 11. ¹⁰⁹ Cd radyoaktif kaynağından elde edilen Ag 'nin K spektrumunun üç tip X-ışını dedektörlerindeki ayırma kapasiteleri	32
Şekil 12. Yarıiletken dedektörün şematik gösterimi	33
Şekil 13. X-ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı	35
Şekil 14. X-ışınları floresans(EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	38
Şekil 15. Co kompleksinin elde edilme reaksiyonu... ..	39
Şekil 16. Ni kompleksinin elde edilme reaksiyonu... ..	40
Şekil 17. Cu bileşiğinin elde edilme reaksiyonu	41
Şekil 18. Zn kompleksinin elde edilme reaksiyonu.....	42
Şekil 19. Co ve Ni element ve komplekslerine ait K α ve K β X-ışını geçişleri.....	48
Şekil 20. Cu ve Zn element ve komplekslerine ait K α ve K β X-ışını geçişleri.. ..	49
Şekil 21. ²⁴¹ Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ G ϵ 'nin enerji ile değişimi	51

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. X-ışınlarının genel özellikleri ve madde etkileşimi	6
Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri .	12
Tablo 3. Numunelerin K_{α} soğurma düzeltme değerleri.....	50
Tablo 4. Numunelerin K_{β} soğurma düzeltme değerleri	50
Tablo 5. Numunelerin tesir kesitleri ve verim değerleri.....	52
Tablo 6. Numunelerin deneysel ve teorik tesir kesitleri	53
Tablo 7. Numunelerin deneysel ve teorik floresans verim değerleri.....	53
Tablo 8. Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oran değerleri.....	54
Tablo 9. Numunelerin $K \rightarrow L$ kabuğuna boşluk geçiş ihtimaliyetleri	55
Tablo 10. Numunelerin K_{β} enerji kayması değerleri.....	55
Tablo 11. Deneysel hata payı	59

SEMBOLLER DİZİNİ

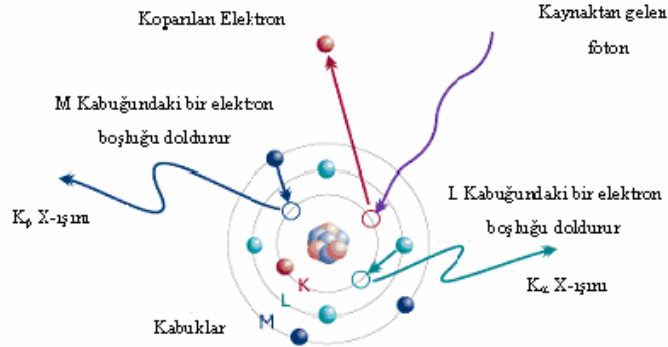
a_K	: K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali
\bar{a}_x	: Ortalama Auger verimi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_e	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
F_{ij}	: X-ışınlarının yayımlanma kesri
$f_{ij}(A,R)$: Işımalı-ışımatsız Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
f_{Ki}	: K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyeti
I	: Geçen ışının şiddeti
I_0	: Gelen ışının şiddeti
I_{Ki}/I_{Kj}	: K X-ışını şiddet oranları ($i=\alpha,\beta$)
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
Q	: Yük miktarı
R	: Dedektör rezölasyonu
t	: Maddenin kalınlığı
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
λ	: Işığın dalga boyu
μ	: Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	: Toplam soğurma katsayısı
σ_K	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
ω_K	: K tabakasına ait floresans verimi
$\varepsilon(E)$: 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
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı
ΔE	: Enerji değişimi
Γ	: Toplam seviye genişliği

Γ_R : Işımalı kısmın toplam seviye genişliği
 τ : Yarı ömür.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Atomların üzerine düşürülen foton, proton, elektron veya iyon demetleri atom tarafından soğurulması ve yayımlanması esnasında iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda yeniden bir elektron düzenlenmesi gerçekleşir ve bazı kabuklarda boşluk oluşur. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk ya L kabuğundan ya da M, N ve O kabuklarından geçişler ile doldurulabilir (Şekil1). Bu geçişler sırasında karakteristik X ışınları yayımlanır. Yayımlanan bu ışınlar kabuklar arası geçişlere bakılarak K_{α} [K-L_{1,2,3}], K_{β} [K- M_{1,2,3}] gibi sembollerle ifade edilir (Apaydın, 2006). K_{α} X- ışınları ve K_{β} X ışınları bir atomun K X - ışını emisyon çizgilerinin iki ana bileşenidir (Söğüt vd., 1995). Bu bileşenler üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmaların başında, floresans verim, tesir kesiti, şiddet oranları boşluk geçiş ihtimaliyetleri gelmektedir.



Şekil 1. Karakteristik K ve L X-ışınlarını oluşturan bazı geçişler

K kabuğuna ait X- ışını parametreleri, özellikle tesir kesiti ve floresans verim ifadeleri, farklı dedektör, uyarıcı ve yöntem kullanılmak suretiyle günümüze kadar pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. X-ışını spektroskopisi alanındaki bazı araştırmacıların çalışmalarına bakarsak; Gowda ve Sanjeevaiah, bir kuyu tipi plastik sintilasyon sayacı yardımıyla Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au ve Pb elementleri için K kabuğu fotoelektrik tesir kesitleri 145 (60mCi -¹⁴¹Ce), 279.1 (20 mCi -²⁰³Hg) ve 411.8 (100 mCi –¹⁹⁸Au) keV'lik

gama ışınları altında ölçmüşlerdir. Çalışmalarında hemen hemen 4π ye yakın bir geometri seçmişler ve background spektrum düzeltmesi yapabilmek için fotoelektrik katsayısı az olan alüminyum elementinin piklerinden faydalanmışlardır (Gowda ve Sanjeevaiah, 1973, 1974). Kumar ve arkadaşları, $34 \leq Z \leq 46$ arası atom numaralı bazı elementlerin K kabuğu fotoelektrik tesir kesitlerini, NaI(Tl) dedektörü kullanarak ölçmüşlerdir. Çalışmada ^{241}Am kaynağıyla Sn foyili uyarılmış, bundan yayımlanan 26 keV 'lik Sn'nin K X- ışınları enerjisi kullanılmıştır (Kumar vd., 1986). Pious ve arkadaşları, Fe, Cu, Zn, Ge ve Mo elementlerinin toplam K kabuğu floresans verim değerlerini, 59,5 (300mCi ^{241}Am) keV'lik gama ışınları ve bir Xe doldurulmuş gazlı sayaç ile ölçmüşlerdir (Pious vd.,1992). Balarishna ve arkadaşları, bazı nadir toprak elementleri ve ağır elementlerin K kabuğu floresans verimlerini 59.5 ve 279.2 keV'lik gama ışınları yardımıyla, bir HPGe dedektörü kullanarak ölçmüşlerdir(Balarishna vd., 1994). Bhan ve arkadaşları, yaptığı çalışmada $11 \leq Z \leq 69$ aralığındaki bazı elementlerin K X – ışını floresans tesir kesitlerini, ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{125}I , ^{241}Am radyoaktif kaynaklarını kullanarak ölçmüştür (Bhan vd., 1981). Durak ve Özdemir, Özdemir ve arkadaşları, Şimşek ve arkadaşları, Söğüt ve arkadaşları, çalışmalarında 59.5 keV'lik fotonlar ile periyodik tablodaki bazı elementleri uyararak, Si(Li) ve Ge (Li) dedektörleri yardımıyla K kabuğuna ait floresans tesir kesitlerini ve floresans verimlerini ölçmüşlerdir (Durak ve Özdemir (2001), Özdemir vd., (2002), Şimşek vd., (2002), Söğüt vd., (2003). Tıraşoğlu, ve arkadaşları 5,96 keV enerjili fotonlarla K ve Ca bileşikleri için K kabuğu tesir kesitleri ölçmüştür (Tıraşoğlu, vd., 2007). Apaydın ve Tıraşoğlu, atom numarası $65 \leq Z \leq 92$ arasında yer alan elementlerin K kabuğu üretim tesir kesiti ve floresans verimlerini 123,6 keV'li fotonlarla uyararak ölçmüştür (Apaydın ve Tıraşoğlu, 2006).

Elementlerin şiddet oranlarının doğru bir şekilde bilinmesi EDXRF elementel analizler için büyük öneme sahiptir. $\text{IK}_\beta / \text{IK}_\alpha$ şiddet oranlarının sistematik olarak ölçümü 1969 da başlamıştır (Slivinsky ve Elbert, 1969). Bu çalışmaların birkaçında kimyasal etkinin şiddet oranı üzerine bir etkisi olmadığı düşünülmüştür (Söğüt, vd., 1995) ve bu çalışmalarda elementlerin farklı kimyasal bileşenleri için genellikle teoriksel atomik değerler referans olarak alınmıştır.

Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise $\text{IK}_\beta / \text{IK}_\alpha$ şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler olduğu gösterilmiştir. Bunlar arasında Lazzarini ve arkadaşları, Paci - Mazzilli ve Urch; ve Collins ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmalarda elektron yakalama metodu ve fotoiyonizasyon metoduyla X - ışını saçılma çizgileri üzerine kimyasal etkinin varlığını

göstermişlerdir (Lazzarini vd., 1978; Paci - Mazzilli ve Urch, 1981 ; Collins vd., 1981). Brunner, ve arkadaşları, M. Nagel ve E. Arndt iyi tanımlanmış uyarılma şartları altında bazı 3d geçiş elementlerinin bileşiklerinin IK_{β} / IK_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etkinin varlığı deneysel olarak gözlemlenmiştir (Brunner, vd., 1982., M. Nagel ve E. Arndt 1982). Mukoyama ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada Mn ve Cr bileşikleri için IK_{β} / IK_{α} tetrahedral simetrideki bileşiklerin, oktahedral bileşiklerinden daha büyük olduklarını göstermişlerdir (Mukoyama vd., 1986). Küçükönder, ve arkadaşları, Ge(Li) X-ışını dedektörü, ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanarak Ti, V, Fe, Se, Br, Zr ve Ce elementlerinin IK_{β} / IK_{α} şiddet oranları üzerine kimyasal etkiyi gözlemlemişlerdir (Küçükönder, vd., 1993). 1999 yılında 59,54keV enerjili 200mCi ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılarak Cr, Mn ve Co saf numuneleri ve bileşikleri üzerine yapılan incelemelerde Mn elementinin MnSe bileşiğinde 3d elektronu sayısının azalmasına rağmen IK_{β} / IK_{α} şiddet oranlarının arttığı gözlemlenmiştir bunun sebebi olarak da metalden ligand atomlara elektron geçişi olduğu gösterilmiştir (Raj, vd., 1999). Raj ve arkadaşları, 59,54keV enerjili 200mCi ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılarak V, Ni ve V_xNi_{1-x} alaşımlarında IK_{β} / IK_{α} şiddet oranları üzerine alaşım etkilerinin de varlığını göstermişlerdir (Raj, vd., 1999). Mukoyama ve arkadaşları,yapmış oldukları çalışmada 3d geçiş elementleri üzerine moleküler orbital teorisiyle kimyasal etkinin varlığını göstermişlerdir (Mukoyama vd., 2000). Çevik ve arkadaşları, çalışmalarında Mn, Ni ve Cu komplekslerinin IK_{β} / IK_{α} şiddet oranlarını 59,543 keV enerjili ^{241}Am radyoizotop kaynağı ve Si(Li) dedektör kullanarak ölçmüşler ve komplekslerle birlikte bileşiklerinin şiddet oranları genel olarak saf elementlerin şiddet oranlarından daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir (Çevik vd., 2005). Aylıkçı ve arkadaşları, çalışmalarında 123,6 keV ^{57}Co radyo izotop kaynağını kullanarak numuneleri uyarılmışlar ve Ultra-LEGe dedektörü kullanarak Hf elementinin bileşiklerinin K ve L kabuklarının şiddet oranları üzerine çalışmışlar ve kimyasal etkinin olduğunu gözlemlemişlerdir (Aylıkçı vd., 2006).

Atomdan elektron söküp, iyonlaşma meydana getiren her olay bir uyarımadır. Atomun bağlı iç yörünge elektronları, hızlandırılmış elektronlarla, protonlarla, nötron ve α -parçacıklarıyla, X - ışını tüpünden yayınlanan X-ışınları ile radyoizotop kaynak tarafından yayımlanan fotonlarla ve sekonder X ışınları gibi uyarıcılarla dış yörüngelere uyarılması sonucunda atomun K tabakasında boşluk oluşur. Bu olay ışımalı geçiş denilen karakteristik X ışınlarının meydana gelmesi ve ışımaz geçişler (Auger) şeklinde sonuçlanabilir. Her iki olayda da atomun birinci iç tabakasında meydana gelen boşluklar kendisinden yüksek olan

iç tabakalara veya bir dış tabakaya transfer edilerek, dış tabakalarda veya yüksek iç tabakalarda ilave boşluklar meydana getirirler. Tüm bu olaylar göz önüne alınarak alt tabakadaki bir boşluğun üst tabakaya geçmesi olayı boşluk transferi olarak adlandırılır. Böylece alt tabakalardan üst tabakalara olan boşluk transferi dıştaki tabakanın boşluk bakımından zenginleşmesine kadar kademeli bir şekilde devam eder (Ertuğral, 1999).

Boşluk geçiş ihtimaliyeti ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda başlamış, 1990'lı yıllarda hız kazanarak günümüze kadar sürmüştür ve bugün hala güncelliğini korumaktadır. Rao ve arkadaşları, iç tabaka iyonlaşması ile üretilen ortalama L ve M tabakalarına ait atomik boşluk dağılımlarını deneysel ve teorik olarak ölçmüşlerdir. Puri ve arkadaşları, $37 \leq Z \leq 42$ aralığındaki 6 element için K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetlerini (η_{KL}) ve $70 \leq Z \leq 92$ aralığında 15 element için L tabakasından M tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetini farklı iki radyoizotop kaynak kullanarak ölçmüşlerdir (Puri vd.1993). Schönfeld ve arkadaşları literatürden tüm deneysel ve teorik verileri toplayarak K tabakasından L tabakasına olan boşluk geçiş ihtimaliyetlerini (η_{KL}) tablo halinde vermişlerdir (Schönfeld vd,1996). Ertuğral ve arkadaşları, ^{241}Am halka kaynağından elde edilen 59,543 keV enerjili fotonlarla $52 \leq Z \leq 68$ aralığındaki elementlerin uyarılması sonucu oluşan karakteristik $K\alpha$ ve $L\alpha$ X-ışınları şiddet oranlarını kullanarak K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi ihtimaliyetlerini ölçtüler (Ertuğral vd,2003). Doğan Si(Li) katı hal detektörüyle $73 \leq Z \leq 92$ elementler bölgesinde K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimallerini incelemiştir (Doğan, 1995). Söğüt ise doktora tezinde Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde Coster-Kronig geçiş ihtimallerini incelemiş ve Ba, La ile Ce bileşiklerinde K ve L tabakası floresans tesir kesitleri ve floresans verimlerini ele almıştır. Bu çalışmada Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag ve Cd element ve bileşiklerinde K tabakası floresans verimleri ve tesir kesitleri üzerine kimyasal etkileri araştırmıştır (Söğüt 2000). Karagöz doktora çalışmasında $46 \leq Z \leq 55$ atom numarası aralığındaki dokuz elementin K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimallerini ölçmüştür (Karagöz 2001). Ayrıca üniversitemizde 2004 yılında Ertuğral tarafından hazırlanan doktora tezinde Co, Fe ve Am radyoizotop kaynakları kullanılarak numuneler uyarılmış ve $16 \leq Z \leq 92$ aralığındaki bazı elementlerin IK_{β} / IK_{α} şiddet oranları ile K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetleri, η_{KL} , deneysel olarak hesaplanmıştır (Ertuğral, 2004).

Fotoelektronun enerji kayması ya da X- ışını çizgileri arasındaki enerji kayması bağlanmadaki serbest atom ve komşu atom etkileri tarafından tanımlanır. X - ışını spektrasi üzerine kimyasal kombinasyonun etkisini ilk önce Lindh ve Lundquist, gözlemlemişlerdir (Agarwal, 1991). Çekirdek bölgesinde valans yükün etkisi elektron çekirdek etkileşimini perdelemektir. Bu perdeleme etkisi (valans yükün etkisi) çekirdek seviyelerinin bağlanma enerjilerini azaltır. Bağ formasyonunda bazı valans yükleri, atomdan ya uzaklaştırılır ya da transfer ettirilir. Sonuç olarak; K ve L kabukları gibi çekirdekle güçlü etkileşimde olan kabuklar tarafından perdeleme azaltılır ve bağlanma enerjileri negatif olur. Bağlanma enerjilerindeki bu değişiklik valans elektronların bağ içindeki sayıları arttıkça büyük olacaktır. Çoklu elektron yaklaşımına bağlı olan detaylı hesaplamalar K, L_{II,III} çekirdek seviyelerinin hepsinin aynı yönde (yüksek bağlanma enerjisine doğru) kaydığını göstermiştir.(Fahlman vd., 1966; Gianturco vd., 1968).

Böylece atomun tüm iç dereceleri, bağlanmadaki valans elektron konfigürasyonu değiştiğinde kayar. Bağlanma enerjisi elektron verilmesiyle artarken, elektron alınmasıyla azalır. İlk bakışta tüm seviyeler için bu kaymalar aynıdır ama küçük farklılıklar her zaman vardır. Kimyasal kayma ile ilgili çalışmalar satalite çizgilerinde olmuştur.Moshe Deutsch tarafından küçük atom numaralı elementler için K_α X-ışını satalite çizgileri incelenmiştir (Agarwal,1991). Finn Folkmann tarafından yapılan çalışmada, Cr elementi ve çeşitli bileşikler için şiddet oranları ve K_β enerji kayması Si(Li) dedektörü kullanılarak 2,5 MeV proton bombardıman edilerek çalışılmıştır ve sonuçta K_β enerji kayması hesaplanmıştır (Folkmann, 1996). Apaydın ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerinin şiddet oranları üzerine kimyasal etki ve K_β enerji kayması 59,5 keV ²⁴¹Am radyoizotop halka kaynağı kullanmışlar saçılan X-ışınları ise Ultra-LEGe dedektörü kullanarak dedekte edilmiştir. Sonuçta K_β enerji kaymaları gözlenmiştir(Apaydın vd., 2008). Yine grubumuz tarafından, element, bileşik ve kompleks örneklerde benzer çalışmalar yapılmıştır (Aylıkçı vd., 2007; 2008).

Çalışmamızda ise Co, Ni, Cu ve Zn saf elementleri ve üniversitemizin Kimya bölümü hocalarından olan Prof. Dr. Halit KANTEKİN ve ekibi tarafından Anarorganik laboratuvarında hazırlanan kompleksleri için K kabuğuna ait şiddet oranları, floresans verimi, floresans tesir kesiti, boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve enerji kayması deneysel olarak ölçülmüştür.

1.2. X - Işınları

X - ışınları Roentgen tarafından 1895 yılında bulunmuştur. Hago ile Wind 1899 yılında bir X - ışını demetini dar bir yarıktan geçirirler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarırlar fakat gözlenen desen oldukça küçüktür kabul görmez. X - ışınlarının dalgalı yapıda oldukları 1912 yılında Laoe'nin kristallerdeki kırınım deneyleri ile ortaya konulmuştur. Barkla deneyi ile X - ışınlarının polarize edilebilmesi, bunların ışık ışınları gibi enine dalgalar olduğunu ortaya koymuştur (Semat, 1967).

X - ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ışık ile gama ışınları arasında yer alır. X ışınları dalga boylarına göre; dalga boyu $\lambda < 0,1 \text{ \AA}$ ise çok sert, $\lambda = 0,1 - 1 \text{ \AA}$ ise sert, $\lambda = 1- 10 \text{ \AA}$ ise yumuşak, $\lambda > 10 \text{ \AA}$ ise çok yumuşak olarak isimlendirilir. X-ışınlarının en genel kaynağı bir metal atomu bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X-ışınları çekirdek içinde değil, elektronlar seviyesinde meydana gelen bir kısım hadiselerin ürünüdür (Şahin, 1989).

Elektromanyetik ışımadan dolayı X - ışınları çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik, Compton saçılması, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri, hız, polarizasyon ve Koharent saçılma dalga özellikleridir (Bertin ve Eugene., 1975).

Tablo 1. X-ışınlarının genel özellikleri ve madde etkileşimi(Bertin,1975).

Genel özellikler	Etkileşme sonucu maddeden çıkan tanecik
<ul style="list-style-type: none"> - Sürekli spektrum verir - Çizgi spektrum verir. - Işık hızı ile yayılır, - Doğrular halinde yayılır. - Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler. 	<ul style="list-style-type: none"> - İyon - Fotoelektron - Auger elektronu - Geri tepme elektronu - Elektron pozitron çifti
Yapabileceği fiziksel olaylar	X ışını soğurmasının kalıcı sonuçları
<ul style="list-style-type: none"> - Tranmisyon - Kırılma - Yansıma - Polarizasyon - Koharent saçılma - İnkoharent saçılma - Fotoelektrik olay 	<ul style="list-style-type: none"> - Radyasyon tahribatı - Sıcaklı artması - Fotoelektrik iyonizasyon - Genetik değişme - Hücrenin ölümü

1.2.1. X – Işınlarnn Oluşumu

X-ışınları, doğal ve yapay X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir;

Doğal X-ışınları: Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalaması, α bozunumu, iç dönüşüm ve β bozunumu olaylarıyla meydana gelir.

Elektron yakalamada, elektron yörüngede dolarken, eğer çekirdeğe çok yaklaşırsa Coulomb yasası gereği çekirdek tarafından yakalanabilir. Bu olay genelde atom numarası yüksek olan atomların K kabuğundaki elektronların yakalanması şeklindedir. Bu olay sonrası, atom numarası ($Z - 1$) olan yeni elemente dönüşürken, atom ağırlığında bir değişiklik olmaz.

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

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

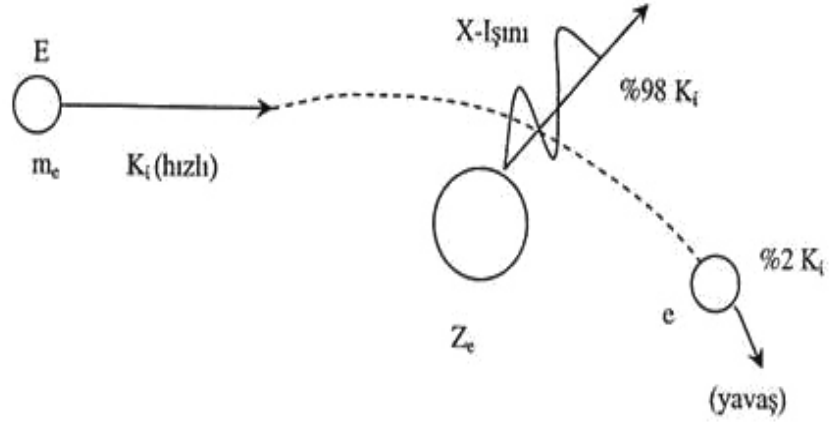
Yapay X-ışınları: Maddenin; elektron, proton parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya a X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir (Eisberg, 1961).

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

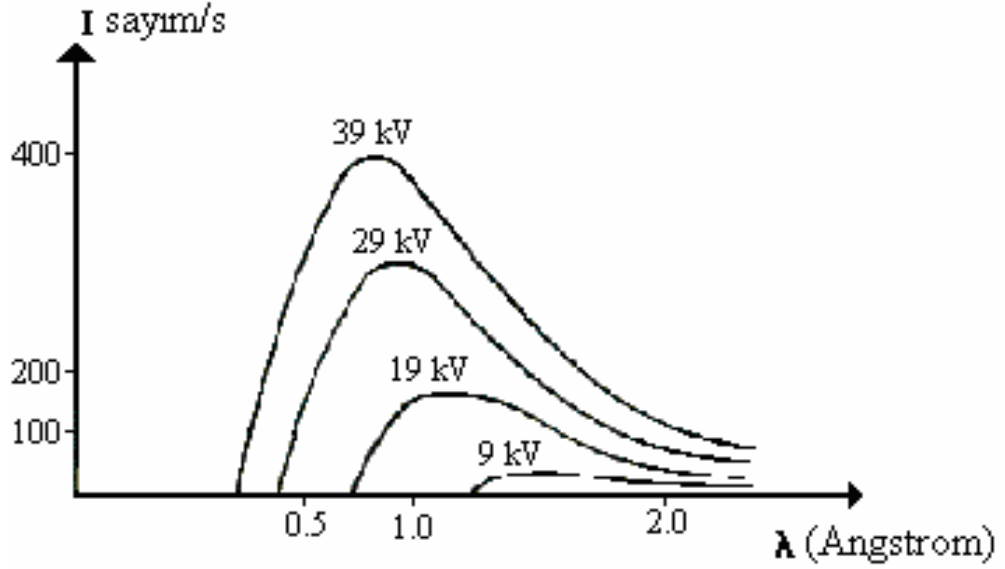
1.2.2. Sürekli X – Işınlarn

Sürekli X-ışınları, hızlandırılmış elektronların, ağır çekirdek yakınından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını X-ışınlarına dönüştürmesi ile oluşur (Aygün ve Zengin, 1998). Bu ışınlara sürekli denmesinin nedeni ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen hemen sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır (Tuzluca, 2007).

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



Şekil 2. X- ışınlarının oluşumu (Aygün ve Zengin, 1998)



Şekil 3. Sürekli X- ışınlar (Gündüz, 1995).

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

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

1.2.3. Karakteristik X - Işınları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron yörüngede bulunan bir elektronla çarpışabilir. Bu çarpışma sonucunda yüksek hızlı elektrondan yörünge elektronuna uyarılma enerjisi aktarılır. Yörünge elektronuna aktarılan bu uyarılma enerjisi ya elektronu atomdan dışarı atacak ya da bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye çıkaracaktır. Her iki durumda da yüksek hızlı elektron, enerjisinin bir kısmını orbital elektronuna verir. Orbital elektronu aldığı bu fazla enerjiyi X radyasyonu olarak verir. Bu şekilde iki elektronun çarpışmasından meydana gelen radyasyona karakteristik radyasyon adı verilir. Bu ad orbitalin karakteristik enerji seviyelerinden gelmektedir.

Diğer yandan, eğer elektron atomdan dışarı çıkamazsa sadece geçici olarak orbitalini değiştirecektir. Bunun nedeni bombardıman elektronunun enerjisinin orbital elektronunu atomdan tamamen atacak kadar olmamasıdır. Bu durumda elektron, enerjiye bağlı olarak üst yörüngelerden birine geçer ve yerinde bir boşluk bırakır. Bu boşluk bir üst seviyedeki elektron tarafından doldurulmalıdır. Fakat bu durumda fazla enerji elektromanyetik dalga, yani X-ışını olarak verilmelidir.

Karakteristik X radyasyonu enerjisi bombardıman elektronunun enerjisi ile tayin edilemez. Karakteristik X-ışınlarının enerjisi, bir orbital elektronunun bir yörüngede bulunan boşluğu doldururken verdiği enerjidir.

Karakteristik X-ışınlarının oluşması için altı yol vardır;

- Hedefi, elektronlarla bombardıman etmek.
- Protonlar, alfa parçacıkları veya hızlandırıcılardan gelen diğer iyonlar ile bombardıman etmek.
- Xışını tüplerinde oluşan birincil X ışınlarıyla bombardıman etmek
- Radyoizotoplardan yayımlanan alfa, beta, gama parçacıkları ile bombardıman etmek.
- Doğal (iç dönüşüm, K yakalama, β bozunumu) radyoaktif oluşum.
- Hedef elementten yayımlanan ikincil X ışınları ile bombardıman etmek

Bu yöntemlerden biriyle atomun herhangi bir tabakasından sökülen elektronun yerine çok kısa bir zaman içerisinde (10^{-8} ~ 10^{-9} sn. arasında) üst tabakalardan bir elektron geçişi olur. Bu geçiş sırasında bir foton yayımlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişinden yayımlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu denilir (Şahin,1989).

Yayımlanan tüm X-ışını fotonlarının enerjileri elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi

karakterize ederler. Karakteristik X-ışını fotonlarının dalga boyu ile uyarılan elementin Z atom numarası arasındaki ilişki:

$$\frac{1}{\lambda} = K (Z - \sigma) \quad (1)$$

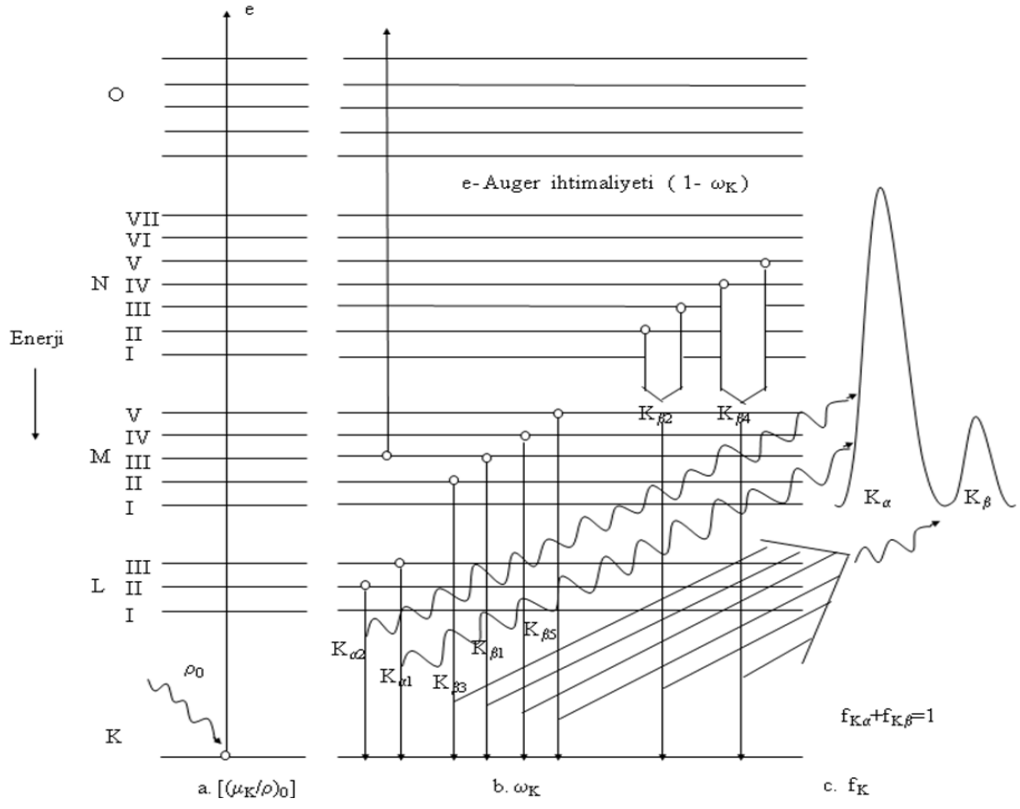
şeklindedir ve bu ilişkiye Moseley Kanunu denir. Burada K her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir. σ perdeleme sabitidir ve atomdaki diğer elektronlardan dolayı meydana gelen itme için bir düzeltme katsayısıdır. λ ise X ışını fotonunun dalga boyudur. Diğer bir değişle karakteristik radyasyonun enerjisi ile atom numarası arasındaki ilişki;

$$\sqrt{E} = C_1(Z - C_2) \quad (2)$$

E verilen X ışını serilerinin soğurma enerjisi, Z saçılan atomun atom numarası, C_1 ve C_2 sabit sayılardır.

Bir foton tarafından atomun K seviyesi uyarılırsa, K tabakasında oluşan boşluk atomun üst L, M, N, ... tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulabilir. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik X ışını K_α , diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa K_β karakteristik fotonları ortaya çıkar (Şekil 4). Bu fotonların saçılmasıyla K karakteristik çizgileri elde edilir. L ve M karakteristik çizgileride benzer şekilde elde edilir (Şahin, 1989). Verilen kabukta bağlanma etkileri nedeniyle bir orbitalde aynı enerjiye sahip olmayan elektronlar bulunabilir. Dolayısıyla aralarında küçükte olsa enerji farkı yüzünden değişimler oluşur. Enerji içindeki küçük değişimler kimyasal kayma olarak adlandırılır.

K kabuğu boşlukları L kabuğundan kolaylıkla doldurulabilir çünkü K ve L kabukları bitişik enerji kabuklarıdır. Bunun anlamı K_α geçişleri K_β geçişlerinden daha yoğundur. Ancak atom numarası artıkça K_α geçiş ihtimaliyeti gözlemlenmesi azalır çünkü çekirdekte uzaklaştıkça bitişik elektron kabukları arasındaki enerji farkı azalır.



Şekil 4. 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 _{VI}
$L_{\beta 5}$	L _{III} -O _{IV,V}	$M_{\alpha 1}$	M _V -N _{VII}
$L_{\beta 6}$	L _{III} -N _I	$M_{\alpha 2}$	M _V -N _{VI}
$L_{\beta 7}$	L _{III} -O _I	M_{β}	M _{IV} -N _{VI}
$L_{\beta 7}'$	L _{III} -N _{VI,VII}	M_{γ}	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L _I -M _V	$M_{\xi 1}$	M _V -N _{III}
$L_{\beta 10}$	L _I -M _{IV}	$M_{\xi 2}$	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L _{III} -N _{VI}		

1.3 X-ışını Floresans Terimleri

1.3. 1. Floresans Verim ve Coster - Kroning Geçişler

Atomun tabaka veya alt tabakalarında herhangi bir yolla meydana gelmiş bir boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline ilgili tabakanın veya alt tabakanın floresans verimi denir.

Uyarılmış bir atomun ortalama ömrü τ ve uyarılmış halin toplam seviye genişliği;

$$\Gamma = \frac{h}{\tau} \quad (3)$$

olarak yazılır. Işımalı kısmın toplam genişliği Γ_R ve toplam seviye genişliği Γ ise floresans verimi;

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(Lix)}{\Gamma(Li)} \quad (X= Li,M,N,O j > 1) \quad (4)$$

olarak ifade edilir(Bambynek,vd.,1972).

Ayrıca K tabakasına ait floresans verim;

$$\omega = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (5)$$

olmak üzere, η_K , K tabakasında oluşan boşluk sayısını ve I_K toplam yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayısıdır(Bambynek vd.,1972). Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı iki nedenden dolayı daha karmaşıktır.

a) K tabakası üzerindeki tabakalar birden fazla alt tabakadan meydana gelmiştir. Ortalama floresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna bağlıdır.

b) Ayrıca alt tabakalara sahip tabakalarda tabaka içi geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster – Kroning geçişlerde mevcuttur.(Apaydın, 2006).

Bir atomda kabuklar arası geçiş $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$ ve $\Delta j = \pm 1,0$ şartlarına bağlıdır. Bunlar dışındaki geçişlere yasak geçişler denir. Alt tabakalar arasında $\Delta n = 0$ şartını

sağlayarak yapılan geçişlere Coster- Kronig geçişleri denir.

Coster –Kronig geçiş ihtimali, herhangi bir x tabakasının x_i alt tabakasında meydana gelen bir boşluğun daha yüksek x_j alt tabakasına kaymasına denir ve f_{ij}^x ile gösterilir. Coster – Kronig geçişleri ışıklı ve ışısız olmak üzere iki kısımdan oluşur. Işıklı kısım $f_{ij}^x(R)$ ve ışısız kısım $f_{ij}^x(A)$ ile gösterilir ve $f_{ij}^x(R) \ll f_{ij}^x(A)$ dir. X kabuğunun i ve j alt tabakaları arasında meydana gelen Coster –Kronig geçişi için;

$$f_{ij}^x = f_{ij}^x(R) + f_{ij}^x(A) \quad (6)$$

ifadesi yazılır.

Coster – Kronig geçişlerinin oluşmadığı bir x kabuğu için ortalama floresans verimi;

$$\bar{\omega} = \sum_{i=1}^k N_i^x \omega_i^x \quad (7)$$

şeklinde yazılır. Burada N_i^k , x tabakasının i. Alt tabakasından sökülen elektronlardan dolayı oluşan boşlukların relatif sayısı ve ω_i^k x tabakasının i. Alt tabakasının floresans verimidir. Bu iki değerın çarpım ifadesi de i. Alt tabakasından bir foton salınma ihtimalidir (Bambynek vd.,1972).

1.3.2. Tesir Kesiti

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

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

biridir. Tesir kesiti deneysel olarak ölçülebilen ve teorik değerlerle karşılaştırılabilen bir ifade olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesinde kolaylık sağlar. Suni radyoizotopların üretilmesinde, soğurmada, saçılmada veya herhangi bir nükleer reaksiyonda gelen ısınlardaki parçacıklar hedef çekirdeğe çarptığı zaman neler olabileceği ihtimaliyetini ifade etmek için tesir kesitine ihtiyaç duyulmuştur. Ayrıca tesir kesitinin tam olarak bilinmesi, reaktör zırlama, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolamada gibi alanlarda önemli rol oynar. Radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında, farklı elementlerin değişik foto-iyonizasyon enerjilerinde, karakteristik K, L ve M tabaka ve alt-tabaka X-ışını floresans tesir kesitlerinin deneysel olarak ölçülmesinde, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizlerinde, ilaç sanayi gibi fiziksel ve kimyasal birçok alanda da kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu ölçümler, foto-iyonizasyon tesir kesitleri, sıçrama oranı, X-ışını yayınlanma hızları ve floresans verim gibi fiziksel parametrelerin doğrudan kontrolünü sağlar (Hubbell, 1989; 1994).

A yüzeyine ve t kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde n tane atom varsa ve herhangi bir olayın meydana gelmesiyle orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, maddede işlem gören yüzey $A.n.t.\sigma$ olur. $n.\sigma.t = f$ etkin alan kesri adını alır ve levha üzerine düşürülen radyasyonun levhadan geçerkenki şiddetindeki değişimin kesrini temsil eder. Madde üzerine gelen N radyasyondan N_s tanesi s türündeki olayı gerçekleştiriyorsa tesir kesiti klasik olarak,

$$\sigma = \frac{N_s}{n.N.t} \quad (8)$$

ifadesiyle verilir (Çolak, 1992).

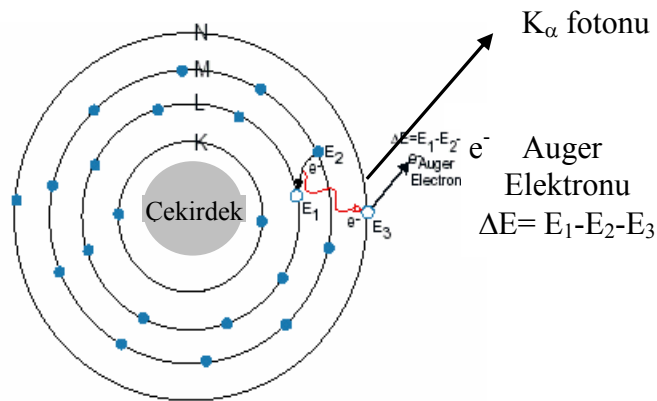
Karakteristik X-ışını tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırt edici bir özelliktir. Farklı moleküller farklı enerjilere sahiptir ve bunların enerjileri ligandların ve merkez atomlarının arasındaki bağ mesafeleri hakkında bize bilgi verir. Bundan dolayı, L_α , L_β 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).

1.3.3. Auger Olayı

Atomda herhangi bir sebeple dış kabukta oluşan boşluk daha iç bir kabuktaki elektronla doldurulur. Salınan foton üst kabuktaki bir elektronu daha söker. Sökülen elektrona Auger elektronu denir. Bu olaya da Auger Olayı denir (Ferreira, 1987).

Auger olayı ışıklı ve ışısız olmak üzere ikiye ayrılır. Işıklı Auger olayında fotoelektronun fırlatılmasıyla K kabuğunda boşluk oluşur. Atom taban durumuna çeşitli metotlarla geri dönebilir. İki önemli metot vardır. Biricisi, ışıklı metot olarak bilinir, bu metotta boşluk üst derecelerden dolar ve karakteristik saçılma çizgileri yayımlanır. İkinci metot ise ışısız metottur ve L kabuğundan K kabuğuna elektronik geçiş içinde $K\alpha$ çizgisinin emisyonu yerine, enerji $E_K - E_L$ enerjisi alınarak L kabuğundan M kabuğuna ikinci elektronu fırlatır. Sonuç olarak atom iki kere iyonize olmuştur. $K \rightarrow LM$ olarak gösterimi vardır.



Şekil 5. Auger olayının gerçekleşmesi

Auger olayı küçük atom numaralı elementlerde 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:

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (9)$$

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

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij} = 1 \quad (10)$$

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

$$\omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1 \quad (11)$$

$$\omega_2 + a_2 + f_{23} = 1 \quad (12)$$

$$\omega_3 + a_3 = 1 \quad (13)$$

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

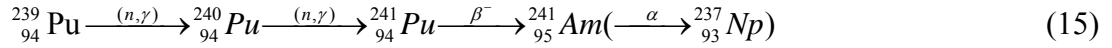
$$(\overline{\omega}_x) + (\overline{a}_x) = 1 \quad (14)$$

şeklinde yazılabilir (Debertin ve Helmer, 1988; Ertuğral, 2004).

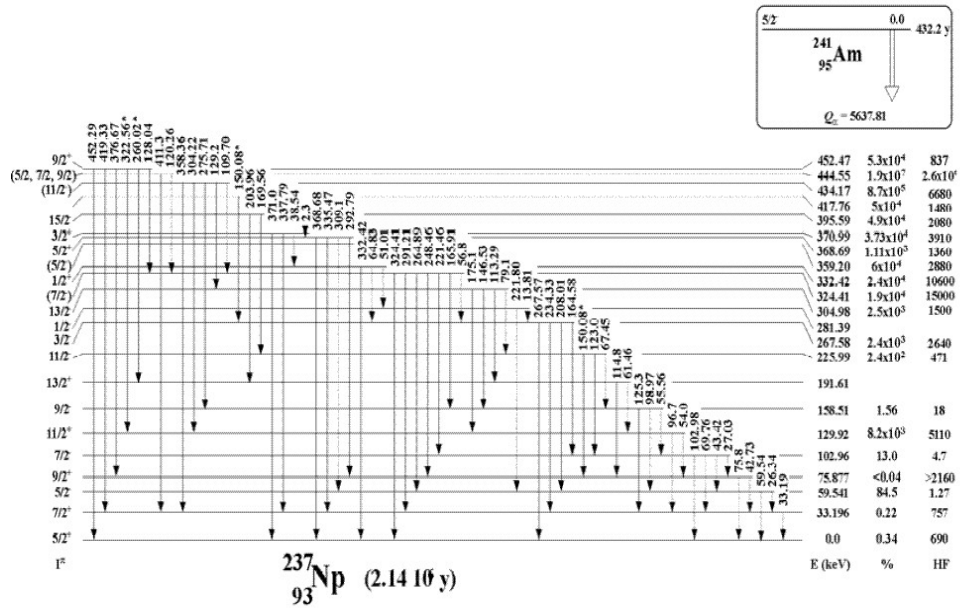
Auger olayının X-ışını spektrasında üç önemli sonucu vardır. Atomun tekrar uyarılması, ışımalı metotla tamamlanırsa Auger olayı, X-ışınları emisyon çizgilerinin genişliğini etkiler. Boşluk bir kabuktan diğerine taşınırsa, Auger olayı X-ışını emisyon çizgilerinin yoğunluklarını etkiler. Auger olayı, atom içinde çift iyonizasyon durumuna neden olur ve böylece; X-ışını spektrasında satellite çizgilerinin oluşumuna neden olur (Agarwal, 1991).

1.4. ^{241}Am Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda kullandığımız 59.543 keV'lik enerjisi ve 50 mCi lik aktivitesi olan ^{241}Am radyoaktif kaynağı, ilk önce Seabarg, James ve Morgan tarafından β^- beta bozunması yapan ^{241}Pu izotoplarının karışımında saf izotop olarak gözlemlenmiştir. ^{239}Pu 'un ardışık nötron yakalama reaksiyonlarından oluşan ^{241}Pu ve ^{241}Am oluşumu:



şeklindedir. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilir ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıl olan kararsız bir izotoptur. Daha sonra ^{241}Am elementi α bozunumuna uğrayarak neptünyum radyoaktif çekirdeğine dönüşür ve kararlı bizmut oluşana kadar bozunma süreci devam eder. Neptünyum ile başlayıp bizmuta kadar devam eden bozunma süreci neptünyum serisi olarak adlandırılır. Şekil 6'da ^{241}Am kaynağının enerji düzeyleri ve emisyon çizgileri gösterilmiştir.



Şekil 6. ^{241}Am radyoizotop atomunun bozunma şeması

1.5. Geçiş Elementlerinin 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 metaller 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).

1.6. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Terimler

1.6.1. Bağ Karakteristikleri

1.6.1.1. Bağ Enerjileri

Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluştururlar. Tepkimeye giren moleküllerdeki kimyasal bağlar kopar, farklı kimyasal bağlar oluşarak yeni moleküller meydana gelir. Kimyasal bağın koparılması için gereken enerjiye bağ enerjisi denir. Kimyasal bağlar söz konusu molekülün geometrisine, diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflikleri gibi özelliklere bağlıdır.

Bağ enerjisi, bağların tek, çift veya üçlü bağ olmasına göre değişir. Bağ sayısı arttıkça bağ kuvveti artar. Çoklu bağlar tek bağdan daha kuvvetlidir. Böyle bağların bağ uzunlukları daha kısadır. Tek bağlar σ bağlarıdır. Çift bağlar bir σ ve bir π bağından oluşur. π simetrisindeki orbitallerin çakışmasından oluşan π bağı daha zayıftır. Üçlü bağlar ise bir σ ve iki π bağından oluşur.

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

1.6.1.2. 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).

1.6.1.3. Bağ Açıları

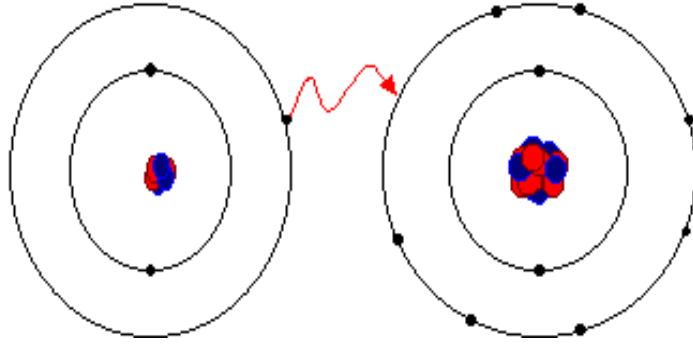
Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ açısından da söz edilemez. Fakat belirli bir molekül yapısı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

1.6.2. Kimyasal Bağ Çeşitleri

Asal gazlar dışındaki çoğu atomlar karasız yapıya sahiptirler. Ancak, bu atomlar kimyasal bağ oluşumu ile dış seviyelerinde bulunan s ve p orbitallerini doldururlar ve böylece çekirdek etrafındaki elektronları küresel yük dağılımına kavuşmuş olur. Bu durumda atom, kararlı bir yapıya ulaşır. Kimyasal bağlanma, atomların asal gaz yapısını kazanma çabalarının doğal bir sonucudur. Kimyasal bağlar, bağlanma özelliklerine bakılarak dört ana grupta toplanabilir.

1.6.2.1. İyonik Bağ

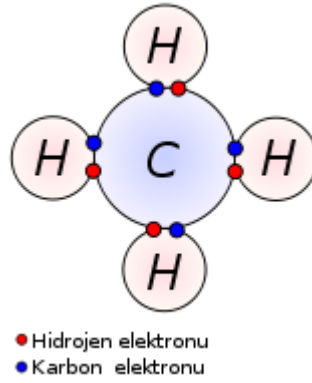
Zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetlere dayanan bir kimyasal bağ türüdür. Elektron verme eğiliminde olan bir atomla elektron alma eğiliminde olan bir atom reaksiyon alanına girdiklerinde, aralarında bir elektron alışverişi olur. Bunun sonucunda elektron alan negatif iyon, elektron veren pozitif iyon haline gelecektir. Bu şekilde aralarında elektrostatik çekme kuvveti oluşan atomlar iyonik bağla bir bileşik oluştururlar. İyon bağına elektro valans bağ da denilmektedir (URL_1 2009).



Şekil 7. Li ve F atomlarının iyonik bağ oluşumu

1.6.2.2. Kovalent Bağ

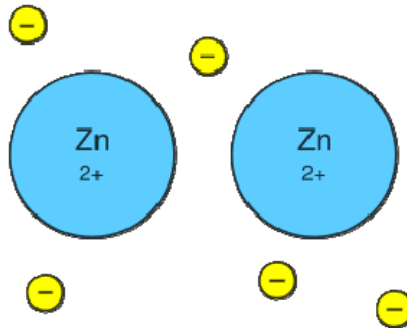
İki atom, çekirdeklerinin etkileştiği bölgede karşılıklı birer elektronlarını ortaklaşa kullanırlarsa, bir kovalent bağ oluşur. Oluşan kovalent bağ, iki atomu bir molekül içinde bir arada tutar. Kovalent bağ, çekirdekle ortaklaşa kullanılan elektron bulutu arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin bir 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).



Şekil 8. Kovalent bağ oluşumu

1.6.2.3. Metalik Bağ

Esas olarak metaller arasındaki, bir ya da daha çok atomu bir arada tutan bir kimyasal bağ türüdür (URL-2, 2009). Metallerin en karakteristik özelliği iyonizasyon potansiyellerinin ve elektronegatifliklerinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni metal atomlarının dış elektronlarının çekirdeğe oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olmalarıdır. Metalik bir kristalde, pozitif iyonlar kristal kafesindeki pozisyonlara yerleşir. Dış elektronlar kafes boyunca serbestçe hareket eder ve kristali bir arada tutar (Bekaroğlu ve Tan, 1986). Burada, kovalent ve iyonik bağlardaki gibi merkezi bir bağ söz konusu değildir. Metalik bağ, düzgün pozitif iyon yığını ile bu yığını kuşatan elektron gazı arasında ortaya çıkar (URL-2, 2009). Şekilde metalik bağ örneği gösterilmiştir.



Şekil 9. Zn atomunda metalik bağ yapısı

1.7. Bağ Teorileri

1.7.1.1. 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. rnek olarak hidrojen molekülünü ele alırsak, bu yapıda orbitaller birleşerek elektron çiftleşmesi olur. Elektronlar iki çekirdek arasında lokalize edilmiştir (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

Valans bağ teori koordinasyon bileşiklerinin stereokimyalarını açıklayabilmek için ortaya atılmıştır. Bu sayede koordinasyon bileşiklerinin stereokimyaları ve manyetik özellikleri açıklanabilmektedir. zet olarak, s,p,d orbitallerinden meydana gelen hibrit orbitaller yardımıyla koordinasyon bileşiklerinin stereokimyalarını ve manyetik özelliklerini açıklamak, valans bağ teorisinin temelini teşkil eder. Valens bağ teoride birtakım kabuller yapılmıştır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

1. Merkez atomu (genellikle katyon) ligandlarla koordine kovalent bağ (bağ oluşurken bağı oluşturacak olan elektronlar tek bir atom tarafından veriliyorsa oluşur) verir. Bunun için merkez atom elektron düzenini değiştirir ve bağlayacağı ligandlara boş hibrit orbitali hazırlar. Bu boş hibrit orbitaller, ligandlarda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerini ligand orbitalleriyle paylaşır.
2. Merkez atomu boş orbital hazırlarken üzerinde elektron çiftlenmeleri olur ve alçak spinli katyonlar meydana gelir.
3. Hibritleşmede s,p,d orbitalleri kullanılır.

Değerlik orbitallerinde ortaklanmamış elektron bulunduran kompleksler paramanyetik, ortaklanmamış elektron çifti bulundurmayan kompleksler ise diyamanyetik özellik gösterir.

1.7.1.2. 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 yükü temsil edilir. Bu negatif yükler, merkez metal atomuna yönelen liganda ait ortaklanmamış elektron çiftini gösterir. Kompleksin elektronik yapısı, bu noktasal yüklerle merkez metal iyonunun elektronları arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanır (Atkins ve Jones, 1999).

1.7.1.3. 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).

1.7.1.4. 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.

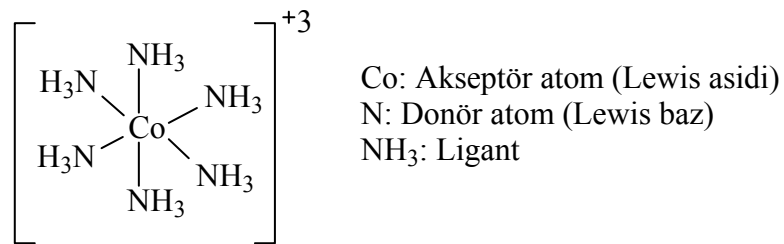
- 3) Molekülde normal olarak elektronlar en düşük enerjili orbitali aralar
- 4) Verilen bir moleküler orbitalin alabileceği maksimum elektron sayısı ikidir.
- 5) Elektronlar, aynı enerjili moleküler orbitallere çift oluşturmadan önce birer birer girer.
- 6) Atomlar arasında bir bağ formasyonu, bağ yapan moleküler elektron sayısının antibağ orbitallerindeki aşmasını gerektirir (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

1.7.2. Koordinasyon Sayısı

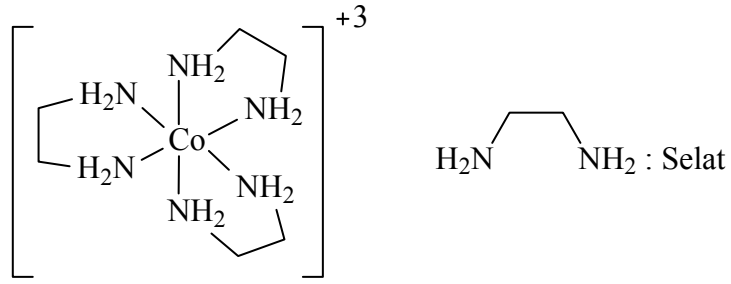
Yüklü veya yüksüz bir atomu en yakından saran tanecikler sayısına koordinasyon sayısı adı verilir. Bu tanecikler atoma metalik bağlar, kimyasal bağlar, iyon bağları, Van Der Waals bağları veya bunların bir karması ile tutunmuşlardır. Bir atomun koordinasyon sayısı bileşik çeşidine göre değişebilir (Saracoğlu,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

1.7.3. Koordinasyon Bileşikleri

Bir metal atomu veya iyonun elektron verici gruplarla oluşturduğu bileşiğe kompleks veya koordinasyon bileşiği denir. Kompleksleşme olayı Lewis asit-baz olayıdır. Bu reaksiyonda elektron veren atoma donör atom veya Lewis bazı, elektron alan atoma ise akseptör atom veya Lewis asidi denir.



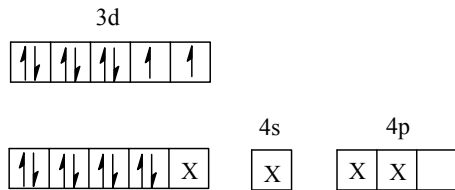
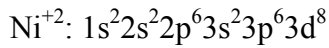
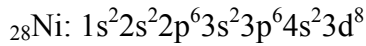
Merkez atom veya iyonla bağlanan ligant bir donör atomla bağlanmış ise bu tür ligantlara tek dişli ligant, iki veya daha fazla donör atomla bağlanmış ise bu tür ligantlara da şelat denir.



1.7.4. 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). Numunelerin hibritleşmeleri;

Ni(II) Ftalosiyanın:

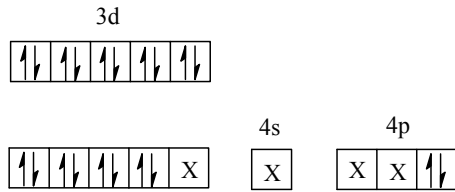
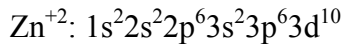
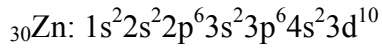


- dsp^2 hibritleşmesi

-Diyamanyetik

-Kare düzlem

Zn(II) Ftalosiyenin:

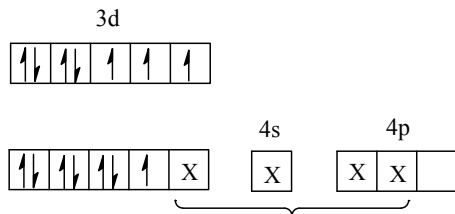
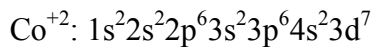
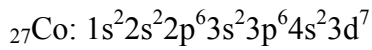


- dsp^2 hibritlesmesi

-Diyamanyetik

-Kare düzlem

Co(II) Ftalosiyenin:

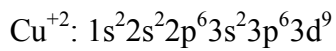
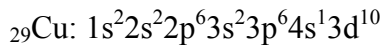


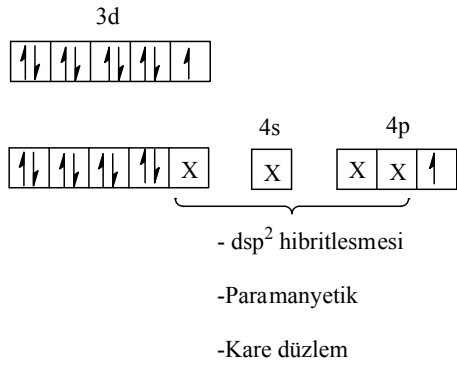
- dsp^2 hibritlesmesi

-Paramanyetik

-Kare düzlem

Cu(II) Ftalosiyenin:





2. YAPILAN ÇALIŞMA

2.1. Deney Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması

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

1895’de Röntgen’in X-ışınlarını keşfinden sonra, materyal karakterizasyonu tekniklerinin temelinde X-ışınları birçok bilimsel kurallar içinde yaygınlaştı. X- ışınları kullanılarak, elementel bileşiklere ait bilgilerin, kimyasal bağların elektronik yapılarının ve katıların atomik yapılarının elde edilebilmesine imkan sağlandı. Günümüze bu ilkeye dayanan enerji ayrımlı X-ışını floresans (EDXRF) tekniği, katı ve sıvı numunelerdeki elementlerin nicel ve nitel özelliklerini belirleyen bir kimyasal analiz metodudur. EDXRF sistemi periyodik cetvelde atom numarası 11 (sodyum) ve 92 (uranyum) arasındaki elementleri bulabilir. Bu yöntemle numuneler tahribata uğramadan ve çok kısa zaman içinde analiz edilebilir. Tekniğin daha geniş bir dinamik oluşum altında yeteneği daha da artırılabilir. Elementlerin konsantrasyonu milyonda birden yüzde yüze kadar miktarlarda olanlar aynı numunede eşzamanda analiz edilebilir. Ve hata payı yüzde birden daha aşağıdadır (Espan. P.V. 1991).

EDXRF sisteminin diğer analitik sistemlere göre avantajları;

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

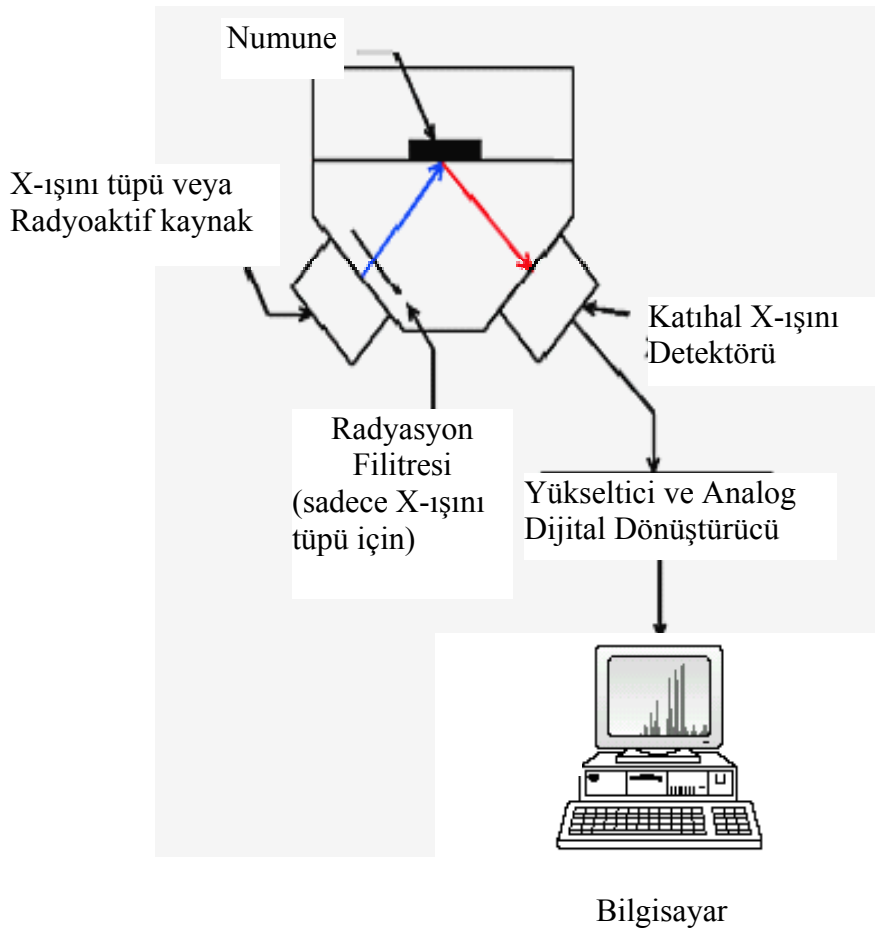
2-) Numunelerin kolay hazırlanması: Çoğu numune miktarının az olması veya ön hazırlık yapılması gibi durumlara gerek duyulmaksızın incelenebilir. Hatta hemen hemen bütün antik eserler bile. Diğer alternatif yöntemlerde ise asit veya diğer ayrıştırıcılara ihtiyaç duyulacağından hem zaman hem de maliyet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

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

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

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

Genelde X-ışını floresans sistemi, bir radyasyon uyarıcı kaynak (bir X-ışını tüpü veya bir radyoaktif kaynak), numuneden gelen radyasyonu bulmak için bir radyasyon detektörü, spektrum çıkışlarını düzenleyici ve görüntüleyici birimlerinden oluşur (Apaydın 2002).



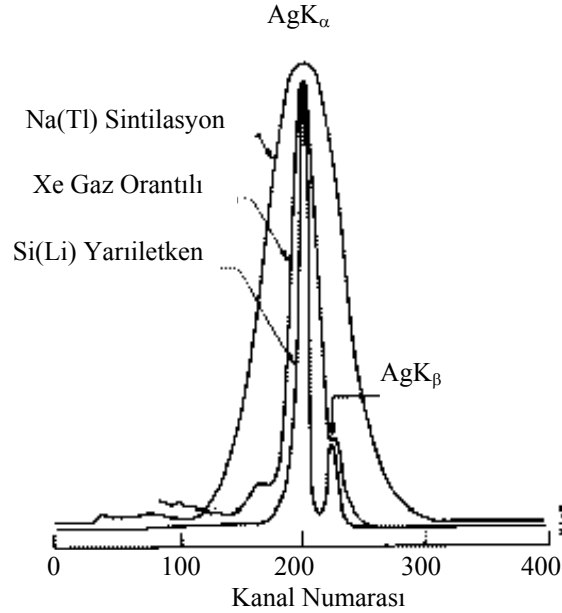
Şekil. 10. Dedektör çalışma şeması

2.2. Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemleri

Radyasyonu ölçmek için yapılan tüm dedektör çeşitlerinin çalışma prensipleri benzer özelliklere sahiptir. Radyasyon (ışınım) dedektöre girer, dedektör materyalin atomlarıyla etkileşir. Bu etkileşimde enerjisini tamamını ya da bir kısmını kaybeder ve atom

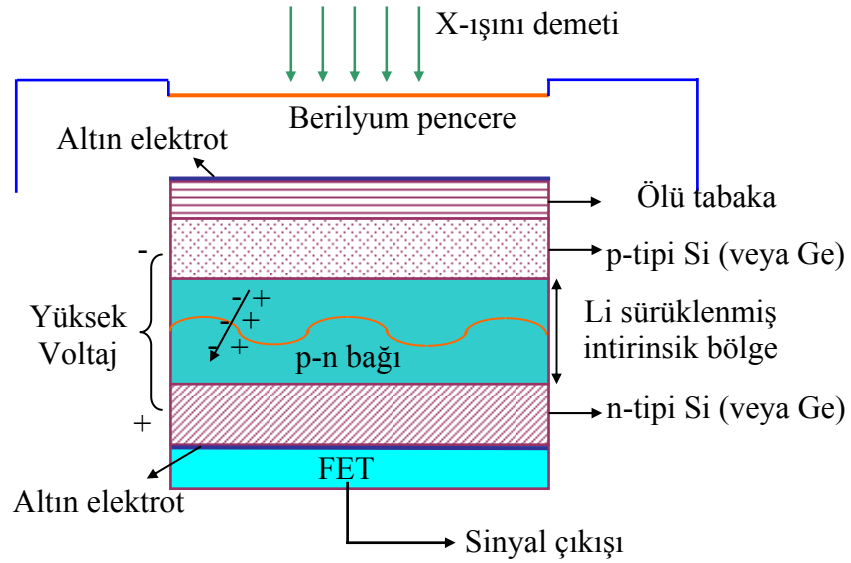
yörüngelerinden daha düşük enerjili elektronların salınmasına neden olur. Bu elektronlar toplanır ve analiz edilmek üzere, elektronik devre tarafından ya akım pulsu ya da voltaj şekline dönüştürülür. Yani radyasyonun dedeksiyonu; dedektörün yapıldığı maddenin içinde depo edilen enerjiye ve dedektörle etkileşimine bağlıdır. Bunun amacı dedektörün çalışma hacminin içinde elektron iyon çizgisini görüntülemektir, çünkü sadece yüklü parçacıklar kaydedilir. Zıt yüklü parçacıklar uygulanan voltaj ya da akım yüzünden elektrotlarda toplanır. Radyasyonlar maddeyle etkileşirken çeşitli olaylar meydana gelir kimyasal, iyonizasyon, floresans, fosforesans gibi ve sonuç olarak enerjilerini kaybederler (Krane, 2002).

X-ışını spektrumlarının sayılması için araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli detektörler kullanılmaktadır. Detektörlerin ayırma güçlerinin (rezolüsyon) yüksek olmaları, duyarlı olduğu enerji bölgeleri ve kararlı olmaları gibi özellikleri ön planda tutulur. Bu sebeple Si(Li) ve Ge(Li) yarıiletken detektörleri yaygın biçimde kullanılmaktadır. Şekil 11’ de görüldüğü gibi enerji ayrımlı X-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek detektörler yarıiletken detektörlerdir.



Şekil 11. ^{109}Cd radyoaktif kaynağından elde edilen Ag' nin K spektrumunun üç tip X-ışını detektörlerindeki ayırma kapasiteleri (URL_3)

Lityum katkılı yarıiletken dedektör, bir silikon veya germanyum kristalinden ibarettir. Lityum sürüklenmiş katihal dedektör pozitif ve negatif (p-tipi ve n-tipi) bölgeleri arasında intrinsik (i-tipi) bölgesine sahip bir kristalden ibarettir. Dolayısıyla böyle bir dedektör p-i-n tipi bir diyottur. Sürüklenme bölgesi p-tipi silisyuma (veya germanyuma) uygun şartlar altında lityum sürüklenerek elde edilmiştir. Dedektör yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Dedeksiyon işlemine katkısı olmayan bu tabakaya ölü tabaka denir. Dedektörün iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız dedektörün aktif alanı 30 mm^2 ve kalınlığı 3 mm 'dir. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş silisyum yüzeyine yaklaşık 200 \AA kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilir. Dedektör, en uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ($-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$) tutulmalıdır. Bunun için dedektör, 30 lt sıvı azot alabilecek bir devara yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için $30 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. Enerjili bir foton sayacın aktif bölgesine düştüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içinde hareket eder. Şekil 12'de hole hareketi ve dedektörün şematik gösterimi görülmektedir (Çevik, 1994).



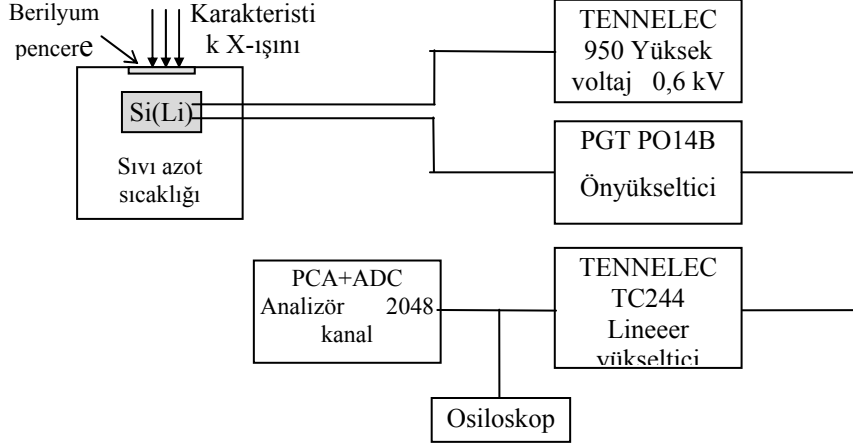
Şekil 12. Yarıiletken dedektörün şematik gösterimi

Şekilde görüldüğü gibi intiristik bölgeye girebilen iyonlaştırıcı parçacık veya foton, bu bölgede elektron ve boşluklar meydana getirir. Detektöre 300-1000 V' luk bir ters besleme potansiyeli uygulandığında meydana gelen elektrik alanı, sayaca giren radyasyonun ortaya çıkardığı bu elektron boşluk serbest yüklerini süpürür. Elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye sürüklenirler.

Detektörün aktif bölgesine bunun algılayabileceği enerjide bir foton gelsin. Bu foton silikon ve germanyum atomu tarafından fotoelektrik soğurulmaya maruz kalır ve enerjisini fotoelektrona aktarır. Fotoelektron, yolu boyunca ve enerjisi bitinceye kadar elektron-boşluk çifti meydana getirerek detektör içerisinde hareket eder. Si(Li) detektörde her bir iyon çifti hasıl etmek için fotoelektrondan yaklaşık 3.8 eV harcanırken Ge(Li) detektörde yaklaşık 2.9 eV harcanır. Fotoelektronun enerjisi, foton enerjisinden elektronun bağlanma enerjisi kadar eksiktir. Bununla beraber, germanyumun karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin detektör içerisinde tekrar fotoelektrik yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükünün detektöre giren karakteristik X-ışınının E_x enerjisi ile orantılı olduğu anlaşılır. Yani,

$$Q = \left(\frac{E_x}{2.9} \right) 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \quad (16)$$

yazılabilir. Katıhal dedektörlerinde, detektör içi bir yükseltme olmadığından alçak gürültülü ve yüksek kazançlı ön yükselticilere ihtiyaç vardır. Dedektörün gürültü seviyesi, sistem sıvı azot sıcaklığında tutularak azaltılmaktadır. Dedektörün yüksek kazançlı olması için FET (field-effect- transistör) kullanılmaktadır. FET akım pulsunu büyülterek potansiyel pulsuna dönüştürmektedir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyütüldükten sonra ADC (analog digital converter) gönderilir. ADC' de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre (MCA) gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu, dedektörün ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili bir karakteristik X-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizdiği şekiller, yani spektrumlar oluşur. Kullandığımız sistemin blok diyagramı Şekil 13' da, sistemin genel görünüşü verilmektedir.



Şekil 13. X-ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı

2.1.3. 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.

2.1.3.1. 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);

$$I=I_0 \exp(-\lambda t) \quad (17)$$

bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın imalatından ölçüm alınıncaya 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}),

$$I_{Ex}=[I_0 \exp(-\lambda t)].W_{Ex} \quad (18)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayımlanan fotonların kesridir. [18] denkleminde bulunan şiddet, 360° 'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi ;

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (19)$$

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

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (20)$$

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 yayımlanma ihtimaliyetidir. Sayma için etkin katı açısı Ω_0 ise

$$\Omega_0 = \frac{\pi \cdot d^2}{(d + Z)^2} \quad (21)$$

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

mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (22)$$

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).

Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.

İntirinsik verimlilik: Sayacın intirinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.

Bağıl verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.

Fotopik (Sayma) verimliliği: Sayaçta, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.

Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide sayaç verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

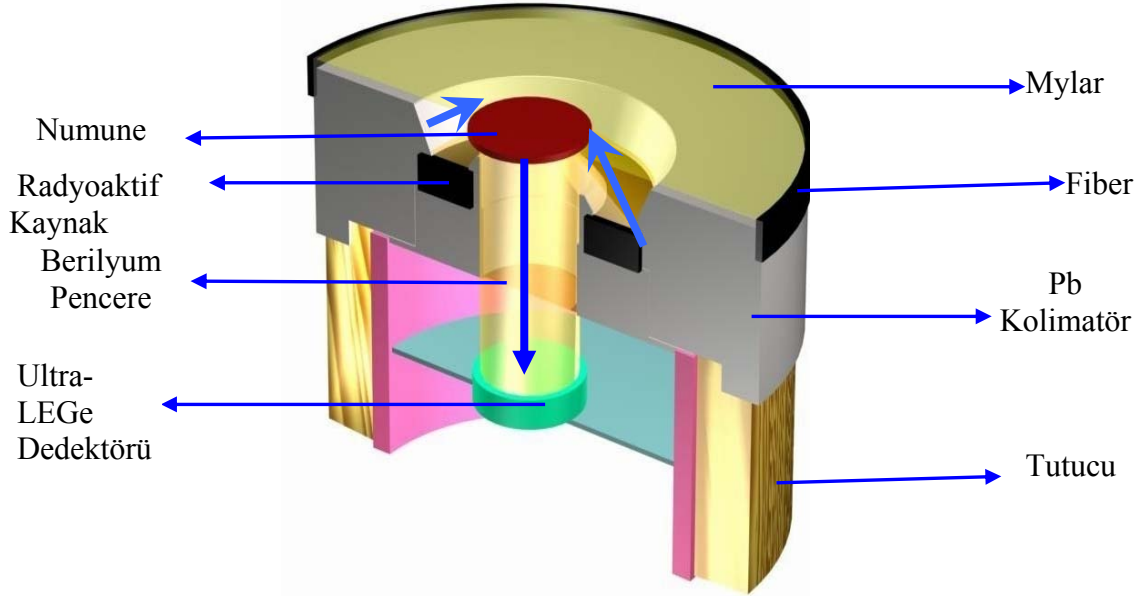
2.2. Deney Geometrisi

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 50 mCi Am-241 halka kaynağından yayımlanan 59,543 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 160 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanılmıştır. Şekil 14’ te ölçümlerin alındığı X-ışınları floresans (EDXRF) sistemi için deney geometrisi verilmiştir.



Şekil 14. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi

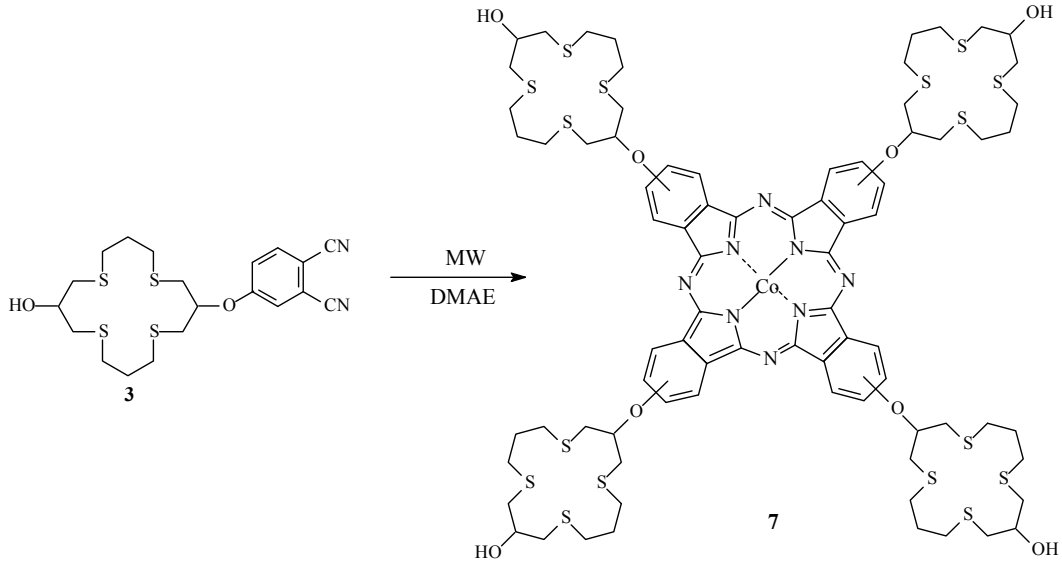
2.3. Numunelerin Hazırlanışı

İncelediğimiz numuneler periyodik cetvelin d bloğunda yer alan Co, Ni, Cu ve Zn saf elementleri ve kompleksleridir. Bu numuneler toz olarak temin edilmiş mylar film üzerine $1,44 \text{ cm}^2$ lik bir alana mümkün olduğunca homojen olarak dağıtılmıştır. Radyoaktif kaynakla uyarılarak ve meydana gelen karakteristik X ışınlarının sayılması için uygun geometride dedektör üzerine yerleştirilmiştir. Bu elementlerin komplekslerinin hazırlanmasında üniversitemizin Kimya bölümünden yararlanılmıştır. Komplekslerin hazırlanışı hakkında ki bilgiler ve şekiller aşağıda görülmektedir.

2.3.1. Kobalt (II) Ftalosiyanın (7) Kompleksinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml’lik bir balona, (3) nolu bileşik (350 mg, 0.76 mmol), kuru CoCl_2 (25 mg, 0.19 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondü. Balon içeriği mikrodalga fırında $175 \text{ }^\circ\text{C}$, 350 W’da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu.

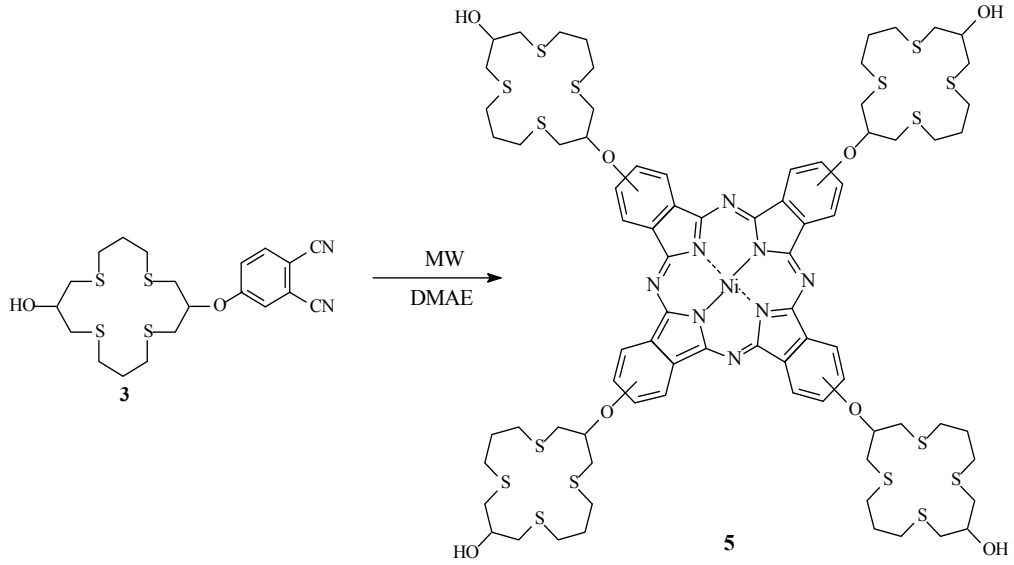
Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi. Çöken ürün süzüldü ve sırası ile etanol, su, dietil eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform:petrol eteri:metanol 8.5:1.5:1) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. E. N: 260-262 °C. Verim: 246 mg (%69).



Şekil 15. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.3.2. Nikel (II) Ftalosiyenin (5) Kompleksinin Sentezi

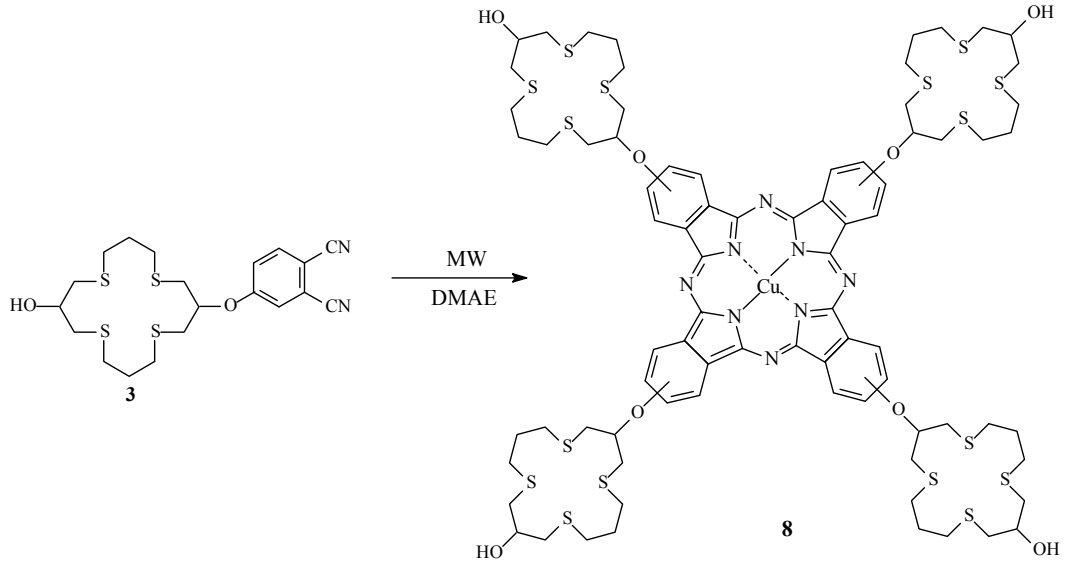
Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, (3) nolu bileşik (350 mg, 0.76 mmol), kuru NiCl₂ (25 mg, 0.19 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi. Çöken ürün süzüldü ve sırası ile etanol, su, dietil eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform:metanol 9:1) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. E. N: 255-257 °C. Verim: 231 mg (%64)



Şekil 16. (**5**) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.2. 3. Bakır (II) Ftalosiyanın (**8**) Kompleksinin Sentezi

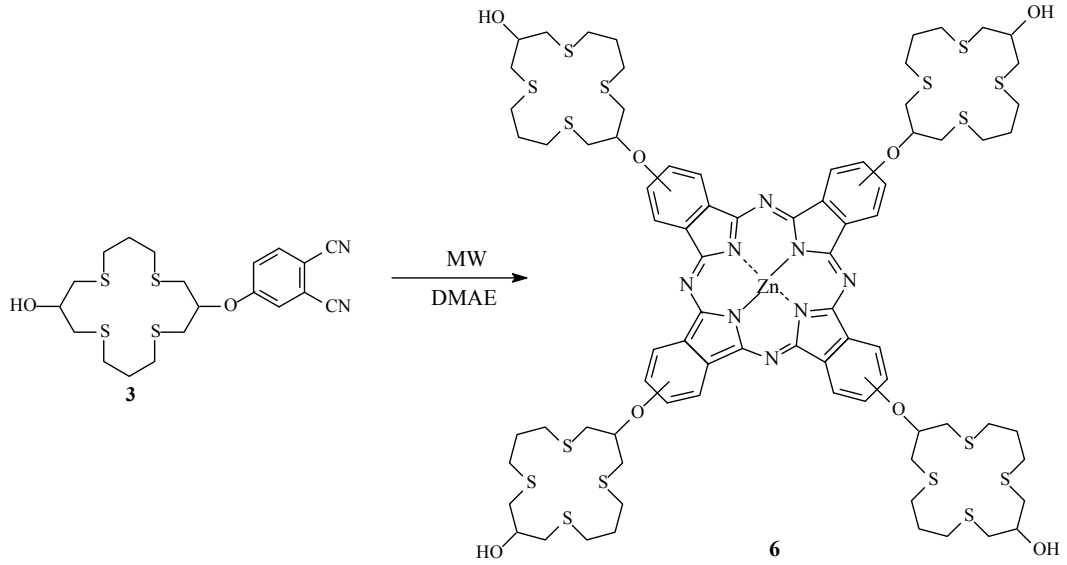
Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, (**3**) nolu bileşik (350 mg, 0.76 mmol), kuru CuCl₂ (26 mg, 0.19 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi. Çöken ürün süzüldü ve sırası ile etanol, su, dietil eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform:petrol eteri:metanol 7:2:1) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. E. N: 218-220 °C. Verim: 225 mg (%63)



Şekil 17. (**8**) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.3. 4. Çinko (II) Ftalosiyanın (**5**) Kompleksinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, (**3**) nolu bileşik (350 mg, 0.76 mmol), kuru $Zn(CH_3COO)_2$ (35 mg, 0.19 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi. Çöken ürün süzüldü ve sırası ile etanol, su, dietil eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform:petrol eteri:metanol 8:1:1) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. E. N: 230-232 °C. Verim: 215 mg (%60) .



Şekil 18 . (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu (Bıyıklıoğlu, vd., 2008).

2.4. $I_0G\varepsilon$ '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,

$$N=I_0.G.\varepsilon.m_i.\beta.\sigma \quad (23)$$

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,

$$m_i=m.w_i \quad (24)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada m, numunenin toplam külesini, 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

$$IG\varepsilon_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{\beta_{K_i} \cdot m_i \cdot \sigma_{K_i}} \quad (25)$$

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

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K \cdot \omega_K \cdot f_{K_i} \quad (26)$$

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

2.5. 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,

$$N_{ölç.} = N_{yay.} \cdot \beta \quad (27)$$

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;

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D} \quad (i=K,L) \quad (28)$$

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.

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (29)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Bu ifadeye 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 (Aylıkçı 2006).

2.6. K X –Işım Tesir Kesitinin ve Floresans Verim Hesaplanması:

Floresans tesir kesiti X ışını üretim ihtimali ile orantılı olan bir büyüklüktür. 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. (Jitschin vd., 1995).

K tabakası floresans verim ve floresans tesir kesiti verilerinin değerlendirilmesinde,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \quad (i=\alpha, \beta) \quad (30)$$

$$\sigma_{Ki} = \sigma_K \cdot \omega_K \cdot f_{Ki} \quad (i=\alpha, \beta) \quad (31)$$

bağıntılarından yararlanılmıştır. Bu ifadelerde $i=\alpha, \beta$ 'ya karşılık gelmektedir. Burada σ_K , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır. (31) bağıntısındaki ω_K , K tabakası için floresans verim Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan, f_{Ki} ($i= \alpha, \beta$) K tabakasından yayımlanan K_α veya K_β X-ışını ihtimaliyetidir ve

$$f_{K\alpha} = \left(1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}\right)^{-1} \quad (32)$$

$$f_{K\beta} = \left(1 + \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}\right)^{-1} \quad (33)$$

bağıntılarından bulunur. 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 düzeltme faktörü; ω_K , K tabakasının deneysel floresans verimi ve t_i (g.cm^{-1}) numunenin kalınlığıdır.

2.7. K X-Işını Şiddet Oranlarının Hesaplanması

Bir elementin karakteristik X ışını şiddeti genel olarak,

$$I = \frac{N}{\varepsilon\beta} \quad (34)$$

bağıntısıyla hesaplanır. 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(34)den yararlanılarak K X-ışını şiddet oranlarının deneysel olarak hesaplanmasında aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \quad (35)$$

Burada $N_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleridir. $\beta_{K\alpha,\beta}$, karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup (denklem) bağıntısından hesaplanmıştır. ε_K ($i=\alpha,\beta$), ise karakteristik X-ışınları için dedektör verimliliği olup $I_0G\varepsilon$ 'nin enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir.

Çalışmamızda kullanılan numunelerin K X-ışını şiddet oranları Scofield'ın (Scofield, 1974) teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır.

2.8. Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Hesaplanması

Çalışmamızda K kabuğundan L kabuğuna boşluk geçişleri ihtimaliyetide çalışılmıştır. Bu boşluk geçiş ihtimaliyetleri hesaplamaları:

$$\eta_K = \frac{2 - \omega_K}{1 + I_{K\beta}/I_{K\alpha}} \quad (36)$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır(Schönfeld et al.,1996) burada η_K ; toplam boşluk geçişleri, ω_K ; floresans verim olup Krause'nin makalesinden alınmıştır (Krause, 1979).

2.9. K_β Enerji Kaymasının Hesaplanması

Çalışmamızda kullandığımız numunelerin K_β ve K_α X- ışını pikleri Genie 2000 ve Origin 6.0 programları bilgisayar programında belirlenerek K_β enerji kayması;

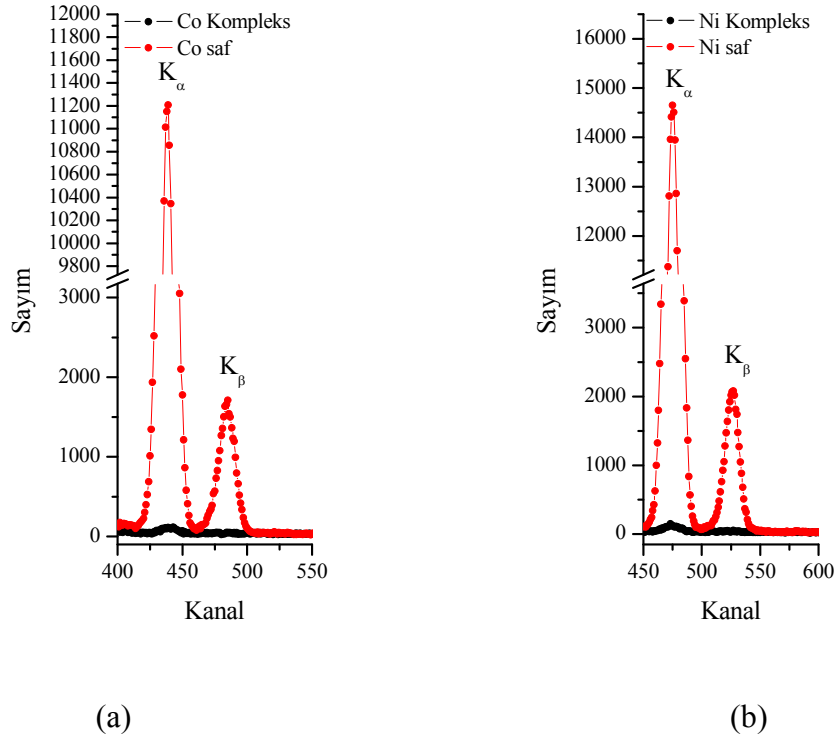
$$\Delta E = EK_\beta - EK_\alpha \quad (37)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

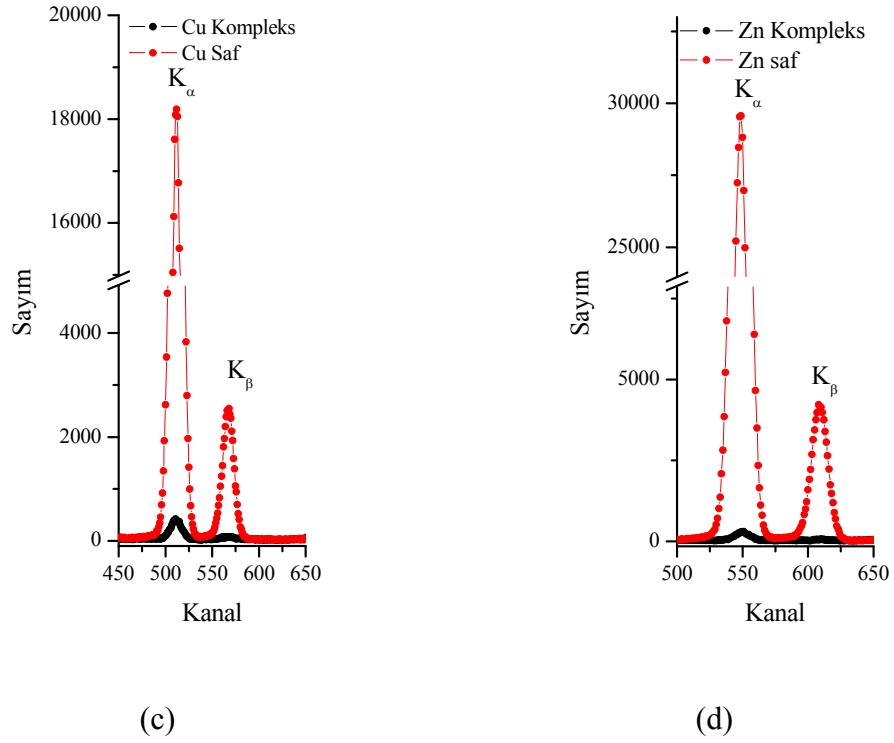
3. BULGULAR

3.1. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X ışınları ve Spektrumları

Numuneler deneye hazır hale getirildikten sonra, X-ışını floresans parametrelerinin hesaplanması için 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif halka kaynaklarından yayımlayan 59,543 keV enerjili fotonlarla uyarılmışlardır. Numuneler 5000 saniyelik gerçek sayma zamanı ile sayıldılar. Numunelerin uyarılması sonucunda meydana gelen K X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanıldı. Numunelere ait K_{α} ve K_{β} X-ışını pikleri Şekil 18-19'da verilmektedir.



Şekil 19. Co ve Ni, element ve komplekslerine ait K_{α} ve K_{β} X-ışını geçişleri



Şekil 20. Cu ve Zn element ve komplekslerine ait K_{α} ve K_{β} X-ışını geçişleri

3.2. Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri

Şiddet ölçümlerine dayalı tüm çalışmalarda yayımlanan ile ölçülen X ışını şiddetleri arasında farklılık oluşur. Oluşan bu farklılığın nedeni numune içerisinde oluşturulan karakteristik X ışınlarının numune atomları tarafından soğurulmasıdır. Bu ölçülen X-ışını şiddetinin β faktörüne bölünmesiyle ortadan kalkmaktadır. β soğurma düzeltmesi faktörü ise enerjiye ve ilgili enerjideki kütle azaltma katsayısına (μ/ρ), numune atomlarına, X ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açıları ile numune kalınlığına bağlıdır. Bu çalışmamızda dedektör verimi, şiddet oranları, X ışını floresans tesir kesitlerinin ölçülmesinde β soğurma düzeltmesi faktörü her bir element ve enerji için ayrı ayrı hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 3 ve 4 te gösterilmiştir.

Tablo 3. Numunelerin K_{α} soğurma düzeltme değerleri

Kimyasal Formülü	$E_0(\text{MeV})$	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\alpha}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	$\beta_{K\alpha}$
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{CoO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.286	0.00692	46.4	0.998
Co	0.05954	1.341	0.00692	63.3	0.900
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{NiO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.293	0.00747	37.7	0.993
Ni	0.05954	1.540	0.00747	59.7	0.952
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{CuO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.299	0.00803	30.8	0.977
Cu	0.05954	1.472	0.00803	47.5	0.962
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{ZnO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.306	0.00863	25.3	0.981
Zn	0.05954	1.801	0.00863	47.7	0.993

Tablo 4. Numunelerin K_{β} soğurma düzeltme değerleri

Kimyasal Formülü	$E_0(\text{MeV})$	$\Sigma(\mu/\rho)_p$ (cm^2/gr)	$E_{K\beta}$ (MeV)	$\Sigma(\mu/\rho)_e$ (cm^2/gr)	$\beta_{K\beta}$
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{CoO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.286	0.007649	35.2	0.999
Co	0.05954	1.341	0.007649	48.1	0.923
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{NiO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.293	0.008265	28.3	0.995
Ni	0.05954	1.540	0.008265	45.3	0.963
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{CuO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.299	0.008905	23.4	0.983
Cu	0.05954	1.472	0.008905	35.7	0.971
$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{ZnO}_8\text{S}_{16}$	0.05954	0.306	0.009572	18.8	0.986
Zn	0.05954	1.801	0.009572	35.9	0.995

3.3. Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini

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

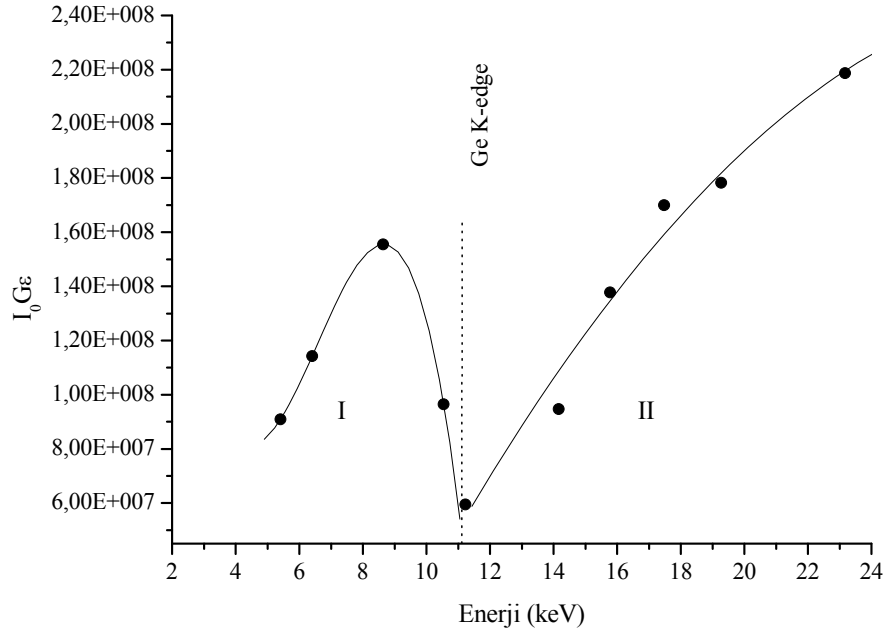
Çalışmamızda 59.543 keV enerjili foton yayımlayan ^{241}Am radyoaktif halka kaynağı için dedektör verimi $I_0G\epsilon$ değerleri Tabloda verilmiştir.

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

$$I_0G\epsilon_{K_i} = A_0 + A_1E_x + A_2E_x^2 + A_3E_x^3 \quad (1. \text{ kısım}) \quad (38)$$

$$I_0G\epsilon_{K_i} = B_0 + B_1E_x + B_2E_x^2 \quad (2. kısım) \quad (39)$$

Bu denklemlerdeki E_x , $K_{\alpha,\beta}$ X-ışınlarının enerjileri olup $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, B_1, B_2 \dots$ katsayıları ise sabit değerlerdir.



Şekil 21. ^{241}Am kaynağı için dedektör verim eğrisi

Tablo 5. Numunelerin tesir kesiti ve verim değerleri

Z	Element	σ_K (cm ² /gr) (59.543 keV)	ω_{Ki}	σ_K^* (barns/atom)	$I_0 G_{\epsilon_{K\alpha}}$	$I_0 G_{\epsilon_{K\beta}}$
27	Co	97.608	0.388	33.759	$1.29 \cdot 10^8$	$1.45 \cdot 10^8$
28	Ni	113.391	0.421	42.520	$1.42 \cdot 10^8$	$1.54 \cdot 10^8$
29	Cu	130.927	0.454	52.997	$1.52 \cdot 10^8$	$1.55 \cdot 10^8$
30	Zn	150.434	0.486	65.041	$1.56 \cdot 10^8$	$1.43 \cdot 10^8$

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

Yaptığımız bu çalışmada, Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bu elementlerin bileşiklerinde K X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri ve floresans verimleri deneysel olarak 59,543 keV enerjili foton yayımlayan ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 6-8'de gösterilmiştir.

Tablo 6. Numunelerin deneysel ve teorik tesir kesitleri

Kimyasal formül	Deneysel (barns /atom)			Teorik (barns/atom)
	$\sigma_{K\alpha}$	$\sigma_{K\beta}$	$\sigma_{K\text{ toplam}}$	σ_K
Co	32.899	3.735	36.634±1.685	33.756
C₈₀H₁₀₄N₈CoO₈S₁₆	35.222	3.985	39.207±2.156	–
Ni	39.871	5.165	45.036±2.027	42.520
C₈₀H₁₀₄N₈NiO₈S₁₆	44.007	7.377	51.384±2.929	–
Cu	50.249	6.883	57.132±3.199	52.990
C₈₀H₁₀₄N₈CuO₈S₁₆	48.249	4.318	52.567±2.102	–
Zn	60.222	7.509	67.731±3.793	65.039
C₈₀H₁₀₄N₈ZnO₈S₁₆	69.236	5.931	75.167±4.359	-

Tablo 7. Numunelerin deneysel ve teorik floresans verim değerleri

Kimyasal Formülü	ω_K	
	Deneysel	Teorik (Krause, 1979)
Co	0.375 ± 0.015	0.388
C₈₀H₁₀₄N₈CoO₈S₁₆	0.402 ± 0.020	–
Ni	0.397 ± 0.019	0.421
C₈₀H₁₀₄N₈NiO₈S₁₆	0.453 ± 0.025	–
Cu	0.436 ± 0.021	0.454
C₈₀H₁₀₄N₈CuO₈S₁₆	0.401 ± 0.023	–
Zn	0.450 ± 0.022	0.486
C₈₀H₁₀₄N₈ZnO₈S₁₆	0.499 ± 0.029	–

Tablo 8. Numunelerin deneysel ve teorik şiddet oranları değerleri

Kimyasal Formülü	K_{β}/K_{α}	
	Deneysel	Teorik (Scofield 1974)
Co	0.1141 ± 0.006	0.1218
C₈₀H₁₀₄N₈CoO₈S₁₆	0.1130 ± 0.007	–
Ni	0.1293 ± 0.006	0.1227
C₈₀H₁₀₄N₈NiO₈S₁₆	0.1681 ± 0.008	–
Cu	0.1377 ± 0.007	0.1216
C₈₀H₁₀₄N₈CuO₈S₁₆	0.0902 ± 0.005	–
Zn	0.1251 ± 0.006	0.1241
C₈₀H₁₀₄N₈ZnO₈S₁₆	0.0868 ± 0.005	–

3.5. K-L Boşluk Geçiş İhtimaliyetleri

Çalışmamızda yapılan deneyler sonucunda elementlerin ve komplekslerinin K'dan L'ye boşluk geçiş olasılıkları hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla saf elementlerin teorik değerleri arasında karşılaştırma yapmak amacı ile Tablo 9'da verilmiştir

Tablo 9. Numunelerin K → L kabuğuna boşluk geçiş ihtimaliyeti

Kimyasal Formül	η_{KL}		
	Deneysel	Deneysel Ertuğral vd.. 2006	Teorik Puri vd.. 1993
Co	1.448±0.064	1.415	1.416
C₈₀H₁₀₄N₈CoO₈S₁₆	1.448±0.078	-	-
Ni	1.398±0.063	1.394	1.384
C₈₀H₁₀₄N₈NiO₈S₁₆	1.352±0.076	-	-
Cu	1.361±0.064	1.361	1.354
C₈₀H₁₀₄N₈CuO₈S₁₆	1.419±0.082	-	-
Zn	1.346±0.066	1.330	1.324
C₈₀H₁₀₄N₈ZnO₈S₁₆	1.395±0.081	-	-

3.6. K_β Enerji Kayması

Yaptığımız deneyler sonucunda K_β enerji kayması grubumuz tarafından daha önce aynı elementlerle yapılan benzer çalışma ile karşılaştırılması Tablo10.'da verilmiştir.

Tablo 10. Numunelerin K_β enerji kayması değerleri

Kimyasal Formül	Deneysel (eV)	
	ΔE	ΔE*
Co	734	694.4
C₈₀H₁₀₄N₈CoO₈S₁₆	644	
Ni	800	778.5
C₈₀H₁₀₄N₈NiO₈S₁₆	738	
Cu₂O	938	837.3
C₈₀H₁₀₄N₈CuO₈S₁₆	835	
Zn	942	938.9
C₈₀H₁₀₄N₈ZnO₈S₁₆	926	

*(Apaydın, vd., 2008)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda. Co, Ni, Cu ve Zn element ve komplekslerinin K kabuğu floresans tesir kesiti. floresans verimi. şiddet oranları. K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve K_{β} enerji kaymaları belirlenmesi ve bunlar üzerine kimyasal etki olup olmadığı araştırılmıştır. K X-ışınları floresans tesir kesitleri. floresans verimleri. şiddet oranları. boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve enerji kayması deneysel veriler dikkate alınarak hesaplanmış. gerek literatürde bulunan gerekse bizim hesapladığımız teorik değerlerle birlikte Tablo 3-11’de verilmiştir.

Çalıştığımız Co, Ni, Cu ve Zn element ve komplekslerinin K X-ışını floresans tesir kesitleri Bölüm 2.6’da verilen [25] bağıntısına göre teorik olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler kullanılarak hesaplanan değerler ile teorik olarak hesapladığımız değerler karşılaştırılmıştır. Element ve komplekslerinin K X-ışını floresans tesir kesitleri. verimleri. şiddet oranları. boşluk geçiş ihtimaliyetleri ve enerji kayması Bölüm 2’de konu başlıklarıyla anlatılmış ve hesaplanma formülleri verilmiştir. Deneysel verilerde kullanılarak hesaplanan değerler ile teorik olarak hesapladığımız değerler karşılaştırılmıştır. Çalıştığımız elementlerin saf ve kompleks hallerinin floresans tesir kesitleri için deneysel olarak hesaplanan değerler ve teorik değerler arasında $\sigma_{K\alpha}$ için % 2.5 (Co). % 4 (Co-kompleks), % 6 (Ni), %3,5 (Ni-kompleks) , % 5 (Cu), % 9 (Cu-kompleks), % 7 (Zn), %6 (Zn –kompleks) fark bulunmaktadır. $\sigma_{K\beta}$ için % 8 (Co), % 2,5 (Co-kompleks), % 0.4 (Ni), % 43 (Ni-kompleks), % 7 (Cu), %33 (Cu-kompleks), % 7 (Zn), % 26 (Zn-kompleks) fark gözlemlenmiştir. K X-ışını floresans verim değerleri için Krause’nin (Krause, 1979) tablosundan alınan değerler ile deneysel olarak hesaplanan değerler karşılaştırılmıştır. Co. Ni. Cu ve Zn saf elementleri ve kompleksleri için deneysel değerler ile teorik değerler arasında % 3 (Co), % 3,5 (Co-kompleks), % 6 (Ni), %8 (Ni-kompleks), % 4 (Cu), %12 (Cu-kompleks), % 7 (Zn), % 3 (Zn-kompleks) fark bulunmaktadır. K X-ışını şiddet oranları için Scofield’in (Scofield. 1974) teorik değerleri ile deneysel verileri kullanarak yaptığımız hesaplar sonucunda elde ettiğimiz sonuçların karşılaştırılmasıyla K_{β} / K_{α} için % 7 (Co), %7 (Co-kompleks), % 6 (Ni), %36 (Ni-kompleks), % 13 (Cu), % 26 (Cu-kompleks), % 0,5 (Zn), % 30 (Zn-kompleks) fark olduğu gözlemlenmiştir. $K \rightarrow L$ kabuğuna boşluk geçiş ihtimaliyetleri deneysel olarak hesaplanmış ve Puri vd.’nin (Puri vd.. 1993) yapmış oldukları çalışmadaki teorik değerleri ile deneysel

verilerimiz karşılaştırılmıştır ve aralarında % 2 (Co), %2 (Co-kompleks), % 1 (Ni), %2 (Ni-kompleks), % 0.4 (Cu), % 5 (Cu-kompleks), % 2 (Zn), % 5 (Zn-kompleks) fark olduğu bulunmuştur. Ayrıca çalışmamıza ek olarak K_{β} enerji kaymaları hesaplanmış bulunan değerler grubumuzun daha önceden yapmış oldukları çalışmalarıyla beraber Tablo 10'da belirtilmiştir. Bu enerji kayması değerlerinin literatürde teorik değerlerine rastlanamadığı için teorik değerler ile karşılaştırılma yapılamamıştır.

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

- Kompleksi oluşturan her bir elementin valans bandının yeniden düzenlenmesi (yük transferi, perdeleme etkisi)

- Auger etkisi (ışımali ve ışımsız Coster-Kroning geçişleri (alt kabuklar arası), süper Coster-Kroning geçişleri (tabakalar arası)) gibi temel etkilerle açıklanabilir.

K X-ışını üretim tesir kesiti üzerine kimyasal etki en çok en belirgin olarak K_{β} üretim tesir kesitinde görülmektedir. Bunun nedeni K_{β} geçişlerinin 3p3d ile 1s seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşmasıdır. Bunun anlamı dış yörüngelerdeki en ufak bir değişimden bile çok etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. K_{α} X-ışını geçişleri üzerine kimyasal etkiden söz edemeyiz çünkü, K_{α} X-ışını geçişleri 2p seviyesi ile 1s seviyeleri arasında olmaktadır K_{β} geçişlerine göre daha iç seviyede olduğu için yani çekirdeğe daha yakın olduğu için bu geçişler fazla etkilenmemiştir. Komplekste ilgilenilen elementin 3d elektron yoğunluğu liganlarla etkileşim içindedir. Kristal Alan Teorisi' ne göre merkez atomla ligandlar arasındaki çiftlenmemiş elektronlar arasında elektrostatik bir etkileşme vardır. Ligand varlığından dolayı 3d elektron yoğunluğundaki değişim, 2p orbitallerinden çok 3d orbitallerini etkilemektedir yani en dış yörüngedeki elektronlar daha çok etkilenmektedir.

K tabakası floresans tesir kesitlerine ve verimlerine bakıldığında genel olarak K tabakası floresans tesir kesiti üzerine kimyasal etki floresans verim üzerine kimyasal etkiden daha fazladır. Çünkü K_{β} üretim tesir kesitinin toplam K kabuğu tesir kesiti üzerine katkısı K_{α} üretim tesir kesitinden daha küçüktür. Böylece deneysel ölçümlerimizle teorik floresans verimleri arasında fazla farklılık yoktur. Çünkü floresans verim uyarılmış atomun karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali iken; floresans tesir kesiti, hem atomun

uyarılmasının hem de karakteristik X-ışını yayımlama ihtimalinin bir ölçüsüdür. Dolayısıyla floresans tesir kesitinin kimyasal yapıdan daha fazla etkilenmesini bekleyebiliriz. Floresans tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırt edici bir özelliktir (Jitschin vd., 1995). L, M, N, O ve P kabuklarının orbital enerji seviyelerinin artan n baş kuantum sayısı ile birbirlerine daha da yaklaşması, dış enerji seviyelerini kimyasal çevre daha hassas yapar. Kristal alan teorisine göre dış enerji seviyeleri ligandlar tarafından güçlü olarak etkilenir. (Söğüt, 1995; Söğüt, 2000).

Boşluk geçişleri değerlerimizi incelediğimizde teorik değerler ile deneysel değerler arasında yine Co-kompleks, Cu-kompleks, Zn-komplekslerinin $K \rightarrow L$ ye boşluk transferi ihtimaliyeti değerlerinin teorik değerlerine göre artmış olduğu bu da yukarıda yapılan yorumumuzu desteklediğini göstermektedir. Yani merkez atomlar elektron aldığı ölçüde üst tabakalara boşluk geçme ihtimaliyeti artmaktadır. Başka bir deyişle üst enerjili L kabuğundan K kabuğuna elektron geçişi Z^* (etkin çekirdek yükü) artmasıyla azalır. Yani incelenen elektron daha yüksek çekirdek çekim kuvveti etkisindedir Buna karşın küçük Z^* 'nin ilgilene elektronun daha büyük hacimde olması onun kolaylıkla salınmasına neden olmaktadır. Böylece elektronun üst enerjili L kabuğundan K kabuğuna geçmesi kolaylaşmaktadır. Ne kadar çok elektron alt kabuğa geçerse, üst tabakalarda o kadar çok boşluk oluşma ihtimaliyeti artacaktır. Atom numarası arttıkça atomun dış tabakalarının sayısı artmakta, dolayısıyla dış tabakalarda bulunan elektron sayısı artmakta ve böylece K tabakasındaki bir boşluğun L tabakasına geçme ihtimaliyeti azalmaktadır.

Son olarak çalışmamızda K_{β} enerji değişimlerini inceledik bu değerlerin teorik değerleri literatürde bulunmadığı için karşılaştırmamızı saf elementler ile kompleksleri arasında yaparsak Tablo 11'de görüldüğü gibi saf elementler ile kompleksleri arasında enerjinin azaldığı görülmektedir. Bu konuda serbest moleküllerin katyonlarla bağlanması ile oluşan kompleks moleküllerde metal-ligand bağının kuvvetine bağlı olarak kimyasal kayma değeri saf halinden farklı olmaktadır. Genellikle serbest haldeki moleküllerinin daha yüksek enerjiye karşılık gelen ancak kararlılık adına enerjinin düşmesi beklenmektedir. Bu durumda K_{β} X-ışını K_{α} X-ışınına yaklaşmaktadır.

Şu ana kadar hep kimyasal etkiden bahsettik bizim çalışmalarımızda Auger etkisinin de azımsanmayacak ölçüde olduğu görülmektedir Bunu Tablo 7'deki floresans verim değerlerine bakıldığında görmekteyiz. Tablomuzdaki Co-kompleks ve Ni-kompleks floresans verim değerlerindeki azalmanın bu elementler üzerine Auger etkisinin artışından

kaynaklandığını söyleyebiliriz. Aynı şekilde Cu-kompleks ve Zn-kompleks değerlerimizdeki azalmanın da bu elementler üzerine Auger etkisinin az olmasından dolayı gerçekleştiğini söyleyebiliriz .Çünkü Auger verimi denilen ifade ile floresans verim ifadeleri arasındaki ilişki Denklem [14] verilmektedir. Denklem [14]' te görüldüğü gibi Auger verimindeki artış, floresans verimindeki azalma ile sonuçlanmaktadır. Ölçümlerimiz de pek çok ışımaz geçişler (Auger, Coster-Kronig, Super Coster-Kronig) yaşam zamanını değiştirmesi sebebiyle önemlidir. ışımaz ve ışımaz geçiş ihtimaliyetleri pik şekil ve şiddetinin düzenlenmesiyle değişir. Copeer, 1944 yılındaki yaptığı çalışmada Auger ihtimaliyetleri ile ilgili periyodik cetveldeki elementler için bir tablo oluşturmuştur. Tablo incelendiğinde çalışılan numuneler içinde bu etkilerin göz ardı edilemeyeceği düşünülmektedir.

Çalışmamızda deneysel ölçümlerde tüm hatanın %5-6 arasında olduğunu görmekteyiz. Bu hataların K X-ışını parametrelerinin ölçülen değerlerinde farklılıklar meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu hata parametrelerinin nereden geldiği ve miktarı Tablo 11'de verilmiştir. Bu sistematik hatalar minimuma indirilmeye çalışılmıştır.

Tablo 11. Deneysel hata kaynağı

Nicelik	Hatanın kaynağı	Hata %
$N_{Ki} = \alpha \cdot \beta$	Pik sayımı	≤ 4
$I_0 G_{\epsilon_{Ki}}$	İfadede bulunan parametrelerden gelen hatalar	≤ 4
B	Saçılan ve soğrulan foton enerjilerinde soğurma düzeltmesi hatası	≤ 3
m_i	Numune ağırlığı ve kalınlığından kaynaklanan hatalar	≤ 2

5. ÖNERİLER

Tezde radyoaktif ^{241}Am kaynağı kullanılarak 3d grubunda bulunan bazı elementlerin X-ışını floresans parametreleri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda oluşan değişimler temelini elektron geçişlerinin oluşturduğu düşünülmüştür. Bu nedenle çalışmada kullanılan numune çeşitliliği artırılarak değişim sonuçlarının yorumları daha sağlıklı yapılabilecektir.

X-ışını floresans parametrelerde önem arz eden ve etkiletirinin sürekli göz önünde tutulması gereken Auger, Coster Kronig, floresans verim gibi ifadeler daha detaylı incelenebilir ve teorisi yardımıyla karşılatılmalar yapılabilir. Dedektör teknolojisinin gelişmesi ile rezülasyonu daha iyi olan dedektörler kullanılarak ölçümler yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, B. K., 1991. X Ray Spectroscopy, Shimoda, K., Tamir, T., Siegmann, A. E., MacAdam, D. L., 2nd Editions. Springer- Verlag, New York, LLC.
- Apaydın, G., 2002. $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Floresans Verimlerinin ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., Aylıkçı, V., Bıyıklıoğlu, Z., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin, H., 2008. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios and $K\beta$ Energy Shift of Co, Ni, Cu, Zn Complexes., Chinese Journal of Chemical Physics, 21, 6.
- Aygün, E. ve Zengin, M., 1998. Atom ve Molekül Fiziği, Ankara Üniversitesi, Ankara, 273 s.
- Aylıkçı, V., 2006. Hf Elementi Bileşiklerinin X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aylıkçı, V., Tıraşoğlu, E., Apaydın, G., Kaya, N. ve Cengiz, E., 2007. Chemical Effect on the K and L Shell Intensity Ratios of Hf Compounds Physica Scripta, 76, 31-36.
- Aylıkçı, V., Cengiz, E., Apaydın, G., Ünver, Y., Sancak, K. ve Tıraşoğlu, E., 2008. Influence of Functional Group Effect on the K Shell X- Ray Production Cross-Sections And Average Fluorescence Yields of Sulphur in 1.2.4-triazol-5-one Compounds Containing Thiophene. Chemical Physics Letters, 461,332-337.
- Balakrishna, K. M., Nayak, N. G., Lingappa, N. ve Siddappa, K., 1994. K Fluorescence Yield Measurements in Rare Earth and Heavy Elements. J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys., 27, 715-720.
- Bhan, C., Chaturvedi, S. N. ve Nath, N., 1981. Measurement of K X- Ray Fluorescence Cross- Sections. X- Ray Spectrom, 10, 128-130.
- Baydaş, E., 2000. Atom Numarası $22 \leq Z \leq 29$ Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı olarak K tabakası Floresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya. 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul.
- Bambynek, W., Craseman, B., Fink, R. W., Freund, H.U., Mark, H., Swift, C. D., Price, R. E. and Raol, P. W., 1977. Review Mod. Phys., 44, 716.
- Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipaş Dağıtımçılık, 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 Databas, 8, (XGAM).
- Bertin, E., 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Bıyıklıoğlu, Z., Acar, İ. ve Kantekin, H., 2008. Microwave- Assisted Synthesis and Characterization of New Soluble Metal- Free and Metallophalocyanines Substituted with Four Tetrahiamacrocycles Through Oxy Bridges Inorganic Chemistry Communications, 11, 630-632.

- Broll, N., 1986. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. X-Ray Spect., 15, 271-285.
- Brundle, C. R., Robin, M. B., Basch. H., 1971. J. Chem. Phys., 53,2196.
- 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.
- Büyükkasap, E., $55 \leq Z \leq 67$ Elementler Bölgesinde Karakteristik X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Bir Çalışma, Doktora Tezi, Atatürk Üni, Fen Bil, Enst., Erzurum .
- Copper, J. N., Auger Transitions and Widths of X-ray Energy, Physical Review, 65, 155-161.
- Çevik, U., Değirmencioglu, İ., Ertuğral, B., Apaydın, G.ve Baltaş, H., 2005. Chemical Effects on $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of Mn, Ni, and Cu Complexes The European Physical Journal D ,36, 29-32.
- Çevik, U., 1994. Doğu Karadeniz Dip Tortularının X- ışını Floresans Yöntemiyle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X- Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Doğan, O., 1995. Si(Li) Dedektörü ile Karakteristik X- Işımlarının Floresans Tesir Kesitlerinin ve Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Durak, R. ve Özdemir, Y., 2001a. Measurement of K Shell Fluorescence Cross Sections and Yields of 14 Elements in the Atomic Number range $25 \leq Z \leq 47$ Using Photoionization, Radiat. Phys. Chem., 61,19-25.
- Eisberg, J. L., 1961. Fundamental of Modern Physic John Wiley ve Sons Inc. New York, 256-290.
- Ertuğral, B., Çevik, U., Tıraşoğlu, E., Kobyay, A. İ., Ertuğrul, M. ve Doğan, O., 2003.Measurement of K to L Shell Vacancy Transfer Probabilities for the Elements $52 \leq Z \leq 68$, J. Of Quantitative Spectroscopy & Radiat. Transfer., 163- 169.
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ertuğral, B., Apaydın, G., Tekbıyık, A., Tıraşoğlu, E., Çevik, U., Kobyay, A. İ.ve Ertuğrul, M., 2006. Determination of Probabilities of Vacancy Transfer From K To L Shell Using K-X Ray Intensity Ratios, The European Physical Journal D , 37,371-375.
- Espen, P. V., 1991. A Generalized Approach to Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis Using Fundamental Parameters. Antwerpen.
- Fahlman, A., Hamrin, K., Hedman, J., Nordberg, R., Nordling, C., and Siegbahn, K., 1966. Nature 210, 4.
- Ferreira, J. G., 1987. X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid Physics, Plenum Press, New York, 423s.
- Folkmann, F., 1996. Chemical Effect in Cr Containing Samples Measured by the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio and the $K\beta$ Energy Shift.Nuclear Instruments and Methods in

- Physics Research. B. 109-110, 39-41.
- Gianturco, F.A. ve Coulson, C.A., 1968. Mol. Phys., 14, 223.
- Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1973. K Shell Photoelectric Cross Sections for 145 keV Gamma Rays, PHYS. Rev. A. 8,2425-2428.
- Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1974. K Shell Photoelectric Cross Sections of Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au, and Pb for 279.1 and 411.8 keV gamma rays. Phys. Rev. A. 10,1188-1191.
- Gündüz, E., 1995. Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, İzmir.
- Gürol, A., 2004. Bazı Ferromanyetik Elementler ve Bileşiklerinde X- Işını Floresans Tesir Kesitlerine Manyetik Alanın Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üni, Fen Bil, Ens., Erzurum.
- Hubbel, J. H., 1989. Bibliography and Current Status of K, L and Higher Shell Fluorescence Yields for Computations of Photon Energy Absorption Coefficients, NISTIR. 89-414.
- Jitschin, W., Stotzel, R., Papp, T., Sarkar, M. ve Doolen, G. D., 1995. Coster-Kronig Yields of the ⁵⁴Xe L Subshells Measured Through Synchrotron Photoionization, Phys. Rev. A. 52, 2, 977-983.
- Karagöz, D., 2001. Bazı Elementlerin K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum.
- Kraine, S. K., 2002. Nükleer Fizik, Şarer. B., 2. Cilt, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiotless Yields for K and L Shells, J. Phys. Chem. Ref. Data. 8, 307-327.
- Kumar, S., Singh, N., Allawadhi, K. L. ve Sood, B. S., 1986. K Shell Photoelectric Cross Sections for Intermediate Z Elements at 26 keV, Phys.Rev.A., 34,1571
- Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. Dependence of the K β /K α Intensity Ratio on the Oxidation State. J. of Radio. and Nucl. Chem., 170, 125-132.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1993. The Effect of the Chemical Environment on The K β /K α Intensity Ratio, IL Nuovo Cimento, 15D, 1295-1300.
- Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. ve Kopya, A., 1993. Chemical Effect on K β /K α X-ray Intensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26, 101-105.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. and Büyükkasap, E., 1993. The Effect of the Chemical Environment on the K β :K α X- Ray Intensity Ratio IL Nuovo Cimento, 15 D, N.10.
- Kylli, T., Karvonen, J., Aksela, H., Kivimaki, A., Aksela, S., Camilloni, R., Avaldi, L., Coreno, M., de Simone, M., Richter, R., Prince, K. C. and Stranges, S.,1999. L₁-L_{2,3}M Coster-Kronig Transitions in Argon, Phys. Rev. A. 59, 4071.
- Lazzarini, E., Lazzarini- Fantola, A. L. and Mandelli Bettoni, M., 1978. Radiochim. Acta 25, 81-4.
- Lihara, J., Omori, T., Yoshihara, K. ve Ishii, K., 1993. Chemical Effects in Chromium L X-rays, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,75, 32-24.

- Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., 1986. Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 3710-3716.
- Mukoyama, T., Adachi, H. and Taniguchi, K., 2000. Single - Atom Approximation for $K\beta/K\alpha$ X - Ray Intensity Ratios in Chemical Compounds of 3d Elements, Physical Review A, 63, 042514
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., 1986. Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 6.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-Ray Spectrom., 29, 426-429.
- Özdemir, Y., Durak, R. ve Öz, E., 2002. K Shell X- ray Production Cross Sections and Fluorescence Yields in Some Medium Z Elements, Radiat. Phys. Chem., 65, 199-204.
- Paci - Mazilli, B. and Urch, D. S., 1981. Inner Shell and X- Ray Physics of Atoms and Solids (New York: Plenum) pp 741- 3
- Pious, J. K., Balakrishna K. M., Lingappa, N. and Siddappa, K., 1992. Total K Fluorescence Yields for Fe, Cu, Zn, Ge and Mo, J. Phys. B. AT. Mol. Opt. Phys., 25, 1155-11160.
- Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N. and Trehan, P. N., 1993. Measurements of K to L Shell Vacancy Transfer Probabilites for the Elements $37 \leq Z \leq 47$, Nucl. Inst. And Meth. B., 73, 443-446.
- Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N. and Trehan, P. N., 1993. Measurements of L to M Shell Vacancy Transfer Probabilites for the Elements in the Atomic Region $70 \leq Z \leq 92$, Nucl. Inst. And Meth. B., 74, 347-351.
- Raj, S., Padhi, H. C., Polastik, M., 1999. Influence of Chemical Effect on the $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS, and CoS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 160, 443-448 .
- 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.
- 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.
- Schönfeld, E. ve Janßen. H., 1996. Evaluation of Atomic Shell Data, Nucl. Inst. And Meth. A., 369, 527-5303.
- Semat, H., 1967. Atom ve Çekirdek Fiziğinin Temelleri, Ankara Üniversitesi.
- Siegbahn, K., 1974. Alpha- Beta and Gamma- Ray Spectrometry, North- Hollan Publishing Company, Netherlands, s:38-39.
- Semend, F., Schaupp, D., Czerwinski, H., Schumacher, M., 1987. Large Angle Rayleigh Scattering of Lineary Polarized, Hard Synchrotron X- Rays by Kr and Xe, Physical Review A, 36, 5189-5199.

- Söğüt, Ö., 1995. K ve L X-ışını Şiddet oranları üzerine Kimyasal Etkiler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M. ve Şimşek, Ö., 1995. Alloying Effect on $K\beta / K\alpha$ Intensity Ratios in Cr_xNi_{1-x} and Cr_xAl_{1-x} Alloys, Applied Spectroscopy Reviews, 30(3), 175-180.
- Söğüt, Ö., 2000. Coster-Kroning Geçiş İhtimaliyetleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of $K\beta / K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios in 3d Elements, Radiation Physics and Chemistry, 64, 343-348.
- Söğüt, Ö., Küçükönder, A., Büyükkasap, E., Küçükönder, E., Durdu, B. G. ve Çam, H., 2003. Measurement of K Shell Fluorescence Yields for Br and I Compounds Using Radioisotope XRF, J. Quant. Spectrosc. RA, 76, 17-21.
- Şahin, Y., 1994. Çekirdek Fiziğinin Esasları, İkinci Baskı, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum.
- Şahin, Y., 1989. Çekirdek Fiziğinin Esasları, Çeviri, Atatürk Üni., Fen-Edebiyat Fak. Yay., Erzurum.
- Şimşek, Ö., Ertuğrul, M., Karagöz, D., Budak, G., Karabulut, A., Yılmaz, S., Doğan, O., Turgut, Ü., Söğüt, Ö., Polat, R. ve Gürol, A., 2002a K Shell Fluorescence Yields for Elements with $33 \leq Z \leq 53$ Using 59.5 keV photons, Radiat. Phys. Chem., 65, 27-31.
- Tarakçıoğlu, M. T., 2005. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni., Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London. U.K., 3-24.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1999. Anorganik Kimya, 4. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Tuzluca, F., 2007. Bazı Elementlerin L tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- URL-1. www.wikipedia.com. 1 Mart 2009.
- URL-2. www.wikipedia.com. 1 Mart 2009.
- URL-3 Ortec Analytical Systems Inc.. Experiment8:High- Resolution Xray Spectroscopy.(<http://www.ortec-online.com>).

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Ankara 'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladıktan sonra 2002 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2006 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'ni bitirdi. Aynı yılda Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlayan Meltem SAYDAM iyi derecede İngilizce bilmektedir.