

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ELEMENTLERİN BİLEŞİKLERİNİN K VE M X-IŞINI FLORESANS
PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ**

DOKTORA TEZİ

Volkan AYLIKCI

MAYIS 2012
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ELEMENTLERİN BİLEŞİKLERİNİN K VE M X-IŞINI FLORESANS
PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ**

Fizikçi Volkan AYLIKCI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (FİZİK)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16.04.2012
Tezin Savunma Tarihi : 18.05.2012**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalında

Volkan Aylıkcı Tarafından Hazırlanan

**BAZI ELEMENTLERİN BİLEŞİKLERİNİN K VE M X-IŞINI FLORESANS
PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 17 / 04 / 2012 gün ve 1453 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA

Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

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

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

Fizik Bölümünde gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ali İhsan Kobyay, Doç. Dr Gökhan APAYDIN'a ve Yrd. Doç. Erhan Cengiz'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır ve K.T.Ü. Araştırma Fonu'nun 2007.111.001.2. nolu projesi ile desteklenmiştir.

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

Volkan AYLIKCI

Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Bazı Elementlerin Bileşiklerinin K ve M X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU ‘nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 11/04/2012

Volkan AYLIKCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. X-Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi.....	5
1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması	6
1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı.....	6
1.2.1.2. Çift Oluşumu	8
1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması	9
1.2.2. Koherent Saçılma	9
1.2.3. İnkohherent Saçılma	10
1.2.3.1. Compton Saçılması.....	11
1.3. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri	13
1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri	17
1.5. Auger Geçişleri.....	18
1.6. Tesir Kesiti	20
1.7. Atomun Uyarılması	20
1.7.1. Radyoizotop Kaynaklar	20
1.7.2. ⁵⁵ Fe Radyoizotop Kaynağı	22
1.7.3. ²⁴¹ Am Radyoizotop Kaynağı	23
1.8. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar	24
1.8.1. Bağ Karakteristikleri	24
1.8.1.1. Bağ Enerjisi	24

1.8.1.2.	Bağ Uzunlukları.....	25
1.8.1.3.	Bağ Açılıları.....	25
1.8.2.	Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri	26
1.8.2.1.	İyonik Bağ	26
1.8.2.2.	Kovalent Bağ	26
1.8.2.3.	Metalik Bağ	27
1.8.2.4.	Hidrojen Bağı	27
1.8.3.	Bağ Teorileri.....	28
1.8.3.1.	Valans Bağ Teorisi (VBT).....	28
1.8.3.2.	Kristal Alan Teorisi (KAT)	28
1.8.3.3.	Ligand Alan Teorisi (LAT)	29
1.8.3.4.	Moleküler Orbital Teori (MOT).....	29
1.8.4.	Elektronegatiflik	30
1.8.5.	Elektron İlgisi	30
1.8.6.	İyonlaşma Enerjisi	30
1.8.7.	Koordinasyon Sayısı.....	31
1.8.8.	Oksidasyon Sayısı	31
1.8.9.	Hibritleşme	31
1.9.	Karakteristik X-Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki.....	31
1.10.	Floresans Tesir Kesiti ve Floresans Verim Üzerine Kimyasal Etkiler.....	33
1.11.	K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı	34
1.12.	K X-ışını Şiddet Oranı Teorik Hesabı	35
1.13.	M _{4,5} Alt Kabukları Üretim Tesir Kesitlerinin ve M _{4,5} Alt Kabukları Ortalama Floresans Veriminin Teorik Olarak Hesaplanması	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
2.1.	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF)	38
2.1.1.	Ultra-LEGe Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi	40
2.1.2.	Sayma Sistemi	47
2.1.2.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı	47
2.1.2.2.	Ön Yükseltici	47
2.1.2.3.	Yükseltici.....	47
2.1.2.4.	Analog Dijital Dönüştürücü	48
2.1.2.5.	Çok Kanallı Analizör (MCA).....	48
2.2.	Dedektör Verimi	48
2.2.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi.....	49

2.3.	Deney Geometrisi	51
2.4.	Numunelerin Temini	52
2.5.	Numunelerin Hazırlanması.....	58
2.6.	Numunelerin Uyarılması ve Sayılması.....	58
2.7.	K Kabuğu ve $M_{4,5}$ Alt Kabukları X-Işını Üretim Tesir Kesiti Deneysel Hesabı..	62
2.7.1.	Soğurma Düzeltmesi Faktörü	63
2.7.2.	I_0Ge 'nin Tayini	64
2.8.	K Kabuğu Floresans Verimi ve M Kabuğu Ortalama Floresans Verimi Deneysel Hesabı	66
2.9.	K X-ışını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı.....	67
3.	BULGULAR	68
3.1.	Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular.....	68
3.2.	Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular	71
3.3.	K_β/K_α Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular.....	74
4.	SONUÇLAR.....	76
5.	ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKLAR.....	82
7.	EKLER	89
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

BAZI ELEMENTLERİN BİLEŞİKLERİNİN K VE M X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE KİMYASAL ETKİ

Volkan AYLIKCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU
2012, 87 Sayfa, 12 Ek Sayfalar

Bu çalışmada S, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin bileşiklerinde üretim tesir kesitleri, floresans verimleri ve Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin bileşiklerinde K X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler incelenmiştir. Ayrıca Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerinde toplam M_{4,5} X-ışını üretim tesir kesitleri ve ortalama floresans verimleri üzerine de kimyasal etkiler araştırılmıştır.

Numuneler ⁵⁵Fe ve ²⁴¹Am radyoizotop halka kaynaklarından yayımlanan sırasıyla 5,96 keV ve 59,5 keV'lik enerjilerle uyarılmıştır. Numunelerden yayınlanan karakteristik K ve M X-ışınları rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayılmıştır.

Kimyasal etki belirgin olarak K_β/K_α X-ışını şiddet oranları, $\sigma_{K\alpha\beta}$, $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{M\alpha\beta}$ tesir kesitleri, ω_K ve $\omega_{M4,5}$ floresans verimlerinde gözlemlendi. Ayrıca kimyasal etkiyi açıklamada kullanılan elektron yoğunluğundaki değişim bileşiği meydana getiren ligandlarla merkez atom arasında olan elektron transferi mekanizmalarıyla açıklandı.

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

PhD. Thesis

SUMMARY

CHEMICAL EFFECT ON THE K AND M X-RAY FLUORESCENCE PARAMETERS OF SOME ELEMENT COMPOUNDS

Volkan AYLIKCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Engin TIRAŞOĞLU
2012, 87 Pages, 12 Pages Appendix

In this study, chemical effects on K X-ray production cross-sections, fluorescence yields of S, Co, Ni, Cu and Zn compounds and K X-ray intensity ratios were investigated. Also chemical effects on $\sigma_{M\alpha\beta}$ production cross-sections and $M_{4,5}$ average fluorescence yields of Pt, Au and Tl were investigated.

The samples were excited by 5.96 keV and 59.543 keV photon energies emitted by ^{55}Fe and ^{241}Am radioisotope sources, respectively. The emitted characteristic X-rays were counted by means of Ultra-LEGe detector which has the resolution 150 eV at 5,9 keV.

The chemical effect was observed clearly in K_{β}/K_{α} intensity ratios, $\sigma_{K\alpha\beta}$, $\sigma_{K\beta}$, $\sigma_{M\alpha\beta}$ cross-sections and ω_K , $\omega_{M4,5}$ fluorescence yields. Also the change in the electron density of valance bands which is used for explanation of chemical effect is the result of electron transfer between the ligands and central element atom.

Key Words: Cross-section, Fluorescence Yield, X-ray Intensity Ratio, Chemical Effect.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi	5
Şekil 2. Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra	7
Şekil 3. Çift oluşumu olayı	8
Şekil 4. Compton Saçılması	12
Şekil 5. X-ışınlarının oluşumu	14
Şekil 6. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi	15
Şekil 7. Auger olayının meydana gelişi	18
Şekil 8. Fe-55 radyoizotopunun bozunma şeması	23
Şekil 9. Am-241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)	24
Şekil 10. ED-XRF sisteminin bölümleri	39
Şekil 11. Dedektör ve bölümleri	42
Şekil 12. Dedektörlerin ayırma güçleri	45
Şekil 13. Ge Yarıiletken diyotunun basit görünümü ve diğer kısımlar	46
Şekil 14. X-ışınları fluoresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi	51
Şekil 15. 2B-Ni bileşiğinin yapısal formülü	53
Şekil 16. 2B-Co bileşiğinin yapısal formülü	53
Şekil 17. Cyc-A-Pc bileşiklerinin yapısal formülü	54
Şekil 18. 2B-B-Pc bileşiklerinin yapısal formülü	55
Şekil 19. Py-C-Pc bileşiklerinin yapısal formülü	56
Şekil 20. 1. grup bileşiklerinin yapısal formülleri	57
Şekil 21. 2. grup bileşiğinin yapısal formülü	58
Şekil 22. Cyc-Zn-Pc bileşiğindeki Zn elementinin K X-ışını ve kuyruklanma pikleri	59
Şekil 23. Cyc-Zn-Pc bileşiğinin K X-ışını spektrumuna ait rezidü spektrumu	60
Şekil 24. 1a bileşiğine ait K X-ışını pikleri	60
Şekil 25. PtO ₂ bileşiğine ait M X-ışını pikleri	61
Şekil 26. AuBr ₃ bileşiğine ait M X-ışını pikleri	61
Şekil 27. TiO ₂ bileşiğine ait M X-ışını pikleri	62
Şekil 28. ⁵⁵ Fe radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ Ge'nin enerji ile değişimi	65

Şekil 29. ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I_0Ge 'nin enerji ile değişimi.. 66

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri	12
Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.....	16
Tablo 3. Radyasyon tip ve özellikleri.....	21
Tablo 4. Dedektör çeşitleri ve enerji rezölasyonu.....	44
Tablo 5. S elementi ve bileşiklerine ait $K_{\alpha\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr)	69
Tablo 6. Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşiklerine ait K_{α} ve K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr).....	70
Tablo 7. Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerine ait $M_{\alpha\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr)	71
Tablo 8. S elementi ve bileşiklerine ait ω_K fluoresans verimi.....	72
Tablo 9. Co, Ni, Cu ve Zn elementlerine ve bileşiklerine ait ω_K fluoresans verimi.....	73
Tablo 10. Pt, Au ve Tl elementlerine ve bileşiklerine ait $\omega_{M4,5}$ ortalama fluoresans verimi.....	74
Tablo 11. K_{β}/K_{α} şiddet oranı	75

SEMBOLLER DİZİNİ

a_K	: K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali
\bar{a}_x	: Ortalama Auger verimi
c	: Işık hızı
E	: Gelen fotonun enerjisi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_e	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
$F(x,Z)$: Atomik form faktörü
F_{ij}	: X-ışınlarının yayımlanma kesri
$f_{ij}(A,R)$: Işımalı-ışınmasız Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
G	: Geometrik faktör
h	: Planck sabiti
I	: Geçen ışının şiddeti
I_0	: Gelen ışının şiddeti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$: K X-ışını şiddet oranları
m_0	: Durgun kütle
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
R	: Dedektör rezülosyonu
$S(x,Z)$: İnkoherent saçılma fonksiyonu
$T_{1/2}$: Radyoizotop için yarı ömür
r_e	: Klasik elektron çapı
t	: Maddenin kalınlığı
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
μ	: Lineer soğurma katsayısı
ν	: Foton frekansı

Φ	: Koherent saçılma açısı
σ_R	: Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti
σ_K	: K kabuğu için üretim tesir kesiti
$\sigma_K(E)$: Toplam K kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
$\sigma_{M\alpha\beta}$: $M_{4,5}$ alt kabukları üretim tesir kesiti
$\sigma_{Mi}(E)$: ($i=1-5$) M alt kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
σ_C	: İnkohherent saçılma tesir kesiti
σ_C^Z	: Z atom numaralı element için tesir kesiti
$\sigma(x,Z)$: Atomik saçılma tesir kesiti
ω_{Mi}	: ($i=1-5$) M alt kabuğu floresans verimi
ω_K	: K tabakasına ait floresans verim
$\bar{\omega}_x$: Ortalama floresans verim
$\bar{\omega}_{M4,5}$: $M_{4,5}$ alt kabukları ortalama floresans verimi
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
$\varepsilon(E)$: E enerjili bir foton için dedektör verimi
Ω	: Katı açı
$\beta(E)$: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
Γ_i	: L_i alt kabuğunun toplam genişliği
$\Gamma(X_i-Y_j)$: Kısmi genişlik
$\Gamma_R(L_iX)$: Işımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı)
$\Gamma(L_i)$: L_i seviyesi için toplam seviye genişliği
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bir moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır (Brunner vd., 1982). Kimyasal etki, valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun valans elektronun birinin atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur, bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir. Atomun en iç kabukları bile bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim seviyeler arasındaki elektronik geçişlerde dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır ve bu elementler için K X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir. n baş kuantum sayısı büyüdükçe enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan daha çok etkilenirler. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d gurubu elementlerinde çalışılmış ve gözlenmiştir (Brunner vd., 1982; Mukoyama vd., 1986; Arndt vd., 1982; Küçükönder vd., 1993; Chang vd., 1994; Raj vd., 1998; Raj vd., 2000; Mukoyama vd., 2000; Söğüt vd., 2002). X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri, fluoresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda, elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırılmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır. K X-ışınları ile ilgili olarak, K_{β}/K_{α} şiddet oranlarına kimyasal etki çalışılmış (Mukoyama vd., 1986; Arndt vd., 1982; Küçükönder vd., 1993; Küçükönder vd., 1993; Küçükönder vd., 1993) ve sonuçları bileşiklerin simetrisine, oksidasyon sayısına, atomun perdeleme etkisine, değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlanmıştır. Arseniğin X-ışını yayma spektrumunda çizgi şiddetlerine kimyasal bağ etkisini arseniğin çeşitli kimyasal bileşikleri kullanılarak incelenmiştir (Kupriyanova

vd., 2003). Mangan bileşiklerinde K_{β}/K_{α} şiddet oranı üzerine kimyasal etki çalışılmış ve sonuçlar manganın valans bandının bileşiklerinde aldığı değerlere göre yorumlanmıştır (Kataria vd., 1986). Sülfür bileşiklerinde K_{α} X-ışını uydu spektrumları ölçülmüş ve uydu piklerinin bağıl şiddet dağılımlarına göre merkez atomun uydu spektrumlarının kimyasal çevreden etkilendiği gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu etki L kabuğunda oluşturulan boşlukların yaşam ömürlerindeki değişimlere göre yorumlanmıştır (Watson vd., 1975). Krom bileşiklerinde K_{β} spektrumunun doğal çizgi genişliği, şiddeti ve geçiş enerjilerinin oksidasyon durumuna bağımlılığı çalışılmıştır (Deluigi vd., 2006). Sülfür bileşiklerinde K X-ışını floresans verimi üzerine kimyasal etki çalışılmış ve sonuçlar moleküler çevredeki değişime göre yorumlanmıştır (Quarles vd., 1986). K_{α} spektrumu saf nikel elementi ve kompleks bileşikleri için ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar kimyasal durumdaki değişime ile paralel olarak meydana gelen yük transfer etkisiyle açıklanmıştır (Kawai vd., 2005). K kabuğu soğurma kıyısındaki kimyasal kayma (ΔE) mangan, demir ve kobalt oksitlerinde +2 ile +4 arasındaki oksidasyon durumları için incelenmiş ve kimyasal kaymanın oksidasyon durumuna bağlı olduğu görülmüştür (Sarode vd., 1979). X-ışını floresans ölçümleri gümüş metali ve bileşikleri için yapılmış ve sonuçlar merkez atom ve ligandlar arasındaki yük transfer etkisiyle açıklanmıştır (Kulshreshtha vd., 2005). $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$ X-ışını şiddet oranı üzerine kimyasal etki Mo ve Tc bileşikleri için DV- X_{α} moleküler orbital yöntemiyle hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Mukoyama vd., 1997). $K_{\beta 2}/K_{\beta 1,3}$ X-ışını şiddet oranı arsenik, selenyum ve bromun değişik kimyasal durumları için ölçülmüş ve sonuçların atom numarasına, oksidasyon durumuna, merkez atoma bağlı olan ligandların özelliklerine ve numunelerin fiziksel özelliklerine bağlı oldukları görülmüştür (Iwatsuki vd., 1987). K_{β}/K_{α} şiddet oranı saf 3d elementleri ve bileşikleri için çalışılmış ve şiddet oranındaki artış oksidasyon sayısındaki artışa bağlı olarak yorumlanmıştır (Rebohle vd., 1996). Nikel K-L (K_{α}) X-ışını floresans spektrumu 32 nikel bileşiği için ölçülmüş ve nikelin bu bileşiklerdeki kimyasal durumu spektrumlardaki kayma, asimetri ve spin-orbital yarılmalarına bağlı olarak araştırılmıştır (Konishi vd., 1999). Saf demir elementi ve bileşikleri için K_{α} çizgi genişliği üzerine yük transfer etkisi incelenmiş ve demirin oksijenli bileşiklerinde çoklu yarılmalardan dolayı beklenen çizgi genişliklerinden daha dar olduğu gözlenmiştir (Kawai vd., 1994). Nikel ve bakırın silisyum ile yaptığı bileşiklerde K_{β}/K_{α} şiddet oranı üzerine katı hal etkisi çalışılmış ve sonuçlar nikel ve bakırın valans elektronik konfigürasyonları üzerine MCDF hesaplamalarına göre yorumlanmıştır (Raj vd., 1998). 3d gurubu elementleri için K_{β}/K_{α} şiddet oranı üzerine kimyasal etki deneysel olarak

incelenmiş ve sonuçlar kimyasal bağ çeşitlerine ve simetrideki değişimlere göre yorumlanmıştır (Söğüt vd., 2002). Fotoelektron spektroskopisinde kükürt, nitrojen ve karbon bileşiklerinde çizgi genişliklerine üzerine kimyasal etki deneysel olarak çalışılmış ve valans kabuğunu hemen altında meydana getirilen boşlukların kimyasal çevreden etkilendiği aynı zamanda çizgi genişliklerindeki değişimin boşluk yaşam süresine bağlı olduğu görülmüştür (Friedman vd., 1972). $K\alpha$ X-ışını fluoresans spektrumu flüorür ve bileşikleri için ölçülmüş ve florun bu bileşiklerdeki kimyasal durumu incelenmiştir. Florun $K\alpha_{1,2}$ pikinin konumu ve $K\alpha_{3,4}$ pikine katkıda bulunan uydu pikinin bağıl şiddeti araştırılmış ve sonuçların başlangıç malzemenin kimyasal durumundan tamamen farklı olduğu görülmüştür (Nishibu vd., 2005). Fe, Pt ve U bileşiklerinin K ve L X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve demir için $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını verim değerlerinin demirin oksidasyon basamağına önemli ölçüde bağlı olduğu fakat $K\beta/K\alpha$ şiddet oranının demirin kimyasal durumuna bağlı olmadığı gözlenmiştir. Pt ve U için ise platinin $L\gamma/L\alpha$ şiddet oranı hariç diğer L X-ışını şiddet oranı değerlerinin kimyasal durumdan etkilenmediği görülmüştür (Sawhney vd., 2000). $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı değerleri 3d gurubu elementleri için ölçülmüş ve MCDF hesaplarının sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerlerinin 3d elementlerinin valans elektronik yapısına kuvvetle bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Raj vd., 2002). $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları üzerine kimyasal etki bazı 3d elementlerinin koordinasyon bileşikleri için çalışılmış ve sonuçların bileşiklerin simetri yapısına bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Küçükönder vd., 1993). V, Cr, Mn, Co, ve Ni bileşiklerinin toplam kütle soğuma katsayıları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve 3d elementlerinde soğurma kıyılarının moleküler orbital teori ve kristal alan teorisine göre kimyasal çevreye kuvvetli olarak bağlı olduğu rapor edilmiştir (Söğüt vd., 2002). K kabuğu fluoresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etki Ca ve K bileşikleri incelenmiş ve sonuçlar oksidasyon basamağındaki değişime ve kimyasal bağ türüne göre açıklanmıştır (Tıraşoğlu vd., 2007). Periyodik tablonun 3d gurubunda bulunan elementlerin meydana getirdiği bileşiklerin ve alaşımların çok sayıdaki uygulamaları, bu elementlerin valans elektronik yapısı üzerine kimyasal etki ve alaşım etkisi ile ilgili teorik ve deneysel yöntemlerin gelişimini sağlamıştır. 3d gurubu elementlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar valans bandının elektronik yapısındaki değişim ile doğrudan ilişkilidir (Pawłowski vd., 2002). Atom numarası $25 \leq Z \leq 47$ arası elementler için K kabuğu fluoresans tesir kesitleri ve verimleri 59.54 keV enerjili γ ışınları altında ölçülmüş ve sonuçlar literatürdeki teorik, deneysel ve yarı deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Durak

ve Özdemir, 2001). Mo, Ag, Cd, Ba, La ve Ce bileşiklerinde K_{β}/K_{α} şiddet oranları ve Fe ve Cu bileşiklerinde toplam kütle soğurma katsayıları üzerine kimyasal etki çalışılmıştır. Sonuçlar oksidasyon basamağındaki değişime, atom numarasına ve kimyasal bağın türüne göre yorumlanmıştır (Söğüt vd., 2001). Ti, V, Cr ve Co bileşiklerinin valans elektronik yapısındaki değişimle deneysel K_{β}/K_{α} şiddet oranlarındaki değişim arasındaki ilişki incelenmiş ve 3d elektron yoğunluğundaki artış incelenen elementlerin 3d ve 4s valans bandının yeniden düzenlenmesinin sonucu olduğu görülmüştür (Raj vd., 1999). K X-ışınlarını deneysel olarak çalışan araştırmacılar numunelerini uyarmak için çeşitli metotlar kullanmışlardır. Numuneler X-ışını tüpüyle, γ -ışınlarıyla, α -parçacıklarıyla, elektronlarla, protonlarla ve ağır iyonlarla bombardıman edilerek K tabakası karakteristik X-ışınları ölçülmüştür (Söğüt, 1995).

M kabuğu X-ışını spektrumunun karmaşık bir duruma sahip olması nedeniyle, üst kabuklardan bir M kabuğunun boşluklarını doldurabilecek geçişlerin sayısı, K ve L kabuklarının boşluklarını doldurabilecek geçişlerin sayıdan daha fazladır. Sonuç olarak da M kabuğunu karakteristik X-ışınları K ve L kabuklarının karakteristik X-ışınlarından daha fazladır. Böylece M kabuğunun boşlukları üzerindeki yüksek enerjili dolu kabuklardan birçok geçiş mümkündür.

Bu alandaki ilk deneysel çalışmalar radyoizotop kullanılarak tek yayımlı foton enerjisiyle gerçekleştirildi. 5,96 keV'lik fotonlar (^{55}Fe izotopu) (Garg vd., 1991; Puri vd., 1993; Ertuğrul vd., 1996; Durak ve Özdemir, 2001), 59,57 keV'lik fotonlar (^{241}Am izotopu) (Allawadhi vd., 1994) ve sonraları radyoizotop yerine bir ikincil hedefle düzenlenmiş X-ışını tüpü (Rao vd., 1997; Öz vd., 1999) kullanılarak $70 \leq Z \leq 92$ arasında atom numarasına sahip bazı elementler için floresans verim ve tesir kesitleri değerleri birçok araştırmacı tarafından deneysel olarak yapıldı. Yapılan bu çalışmaların sonuçlarının, M kabuğu floresans verimi ve tesir kesitinin teorik değerleri (Bambynek vd., 1972; Chen vd., 1980; Shatendra vd., 1984; Allawadhi vd., 1994; Rao vd., 1997; Rao vd., 1997; Öz vd., 1999; McGuire, 1975; Tıraşoğlu, 2006) ile karşılaştırıldıkları görüldü. Ayrıca diferansiyel tesir kesiti çalışmaları M kabuğu için 5.96 keV'lik enerjili fotonlar (Demir vd., 2000; Apaydın vd., 2008) ile yapıldı. $20 \leq Z \leq 90$ arasında atom numarasına sahip elementler için M alt kabuğu floresans verimleri ve Koster-Kronig geçişleri için fit değerleri literatürdeki teorik değerler (McGuire, 1975) kullanılarak atom numarasının bir fonksiyonu olarak belirlendi (Söğüt vd., 2002).

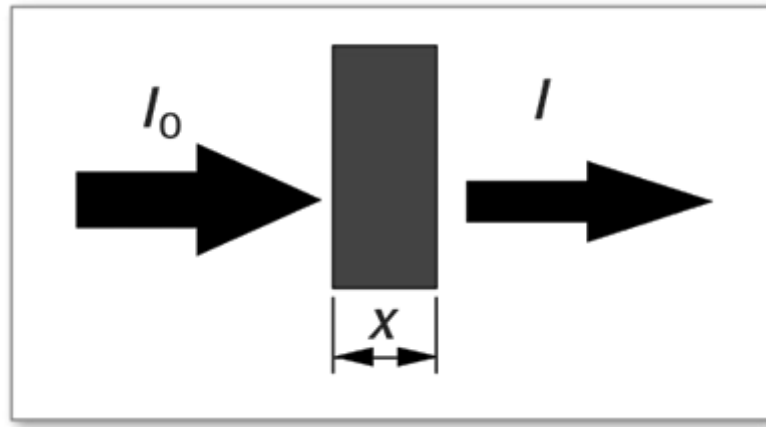
Çalışmamızda S, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin bileşiklerinde K X-ışını şiddet oranları, üretim tesir kesitleri ve floresans verimleri üzerine kimyasal etkiler incelenmiştir. Ayrıca Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerinde toplam $M_{4,5}$ X-ışını üretim tesir kesitleri ve ortalama floresans verimleri üzerine de kimyasal etkiler araştırılmıştır.

Bu çalışmamızda filtre edilmiş 5.96 keV enerjili foton yayınlayan 50 mCi'lik ^{55}Fe ve 59.543 keV enerjili foton yayınlayan 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif halka kaynakları kullanılarak numuneler uyarılmış ve S, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin bileşiklerinde K X-ışını şiddet oranları, üretim tesir kesitleri, floresans verimleri ayrıca Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerinde toplam $M_{4,5}$ X-ışını üretim tesir kesitleri ve ortalama floresans verimleri deneysel olarak hesaplanmıştır.

Karakteristik X-ışınlarının sayılmasında rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe katihal dedektörü kullanılmıştır. Ayrıca 5.96 keV enerjili foton yayınlayan 50 mCi'lik ^{55}Fe radyoaktif kaynağı ve 59.543 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif kaynakları için Ultra-LEGe dedektörünün verim eğrileri tespit edilmiştir.

1.2. X-Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi

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



Şekil 1. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

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

$$I=I_0e^{-\mu t} \quad (1)$$

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

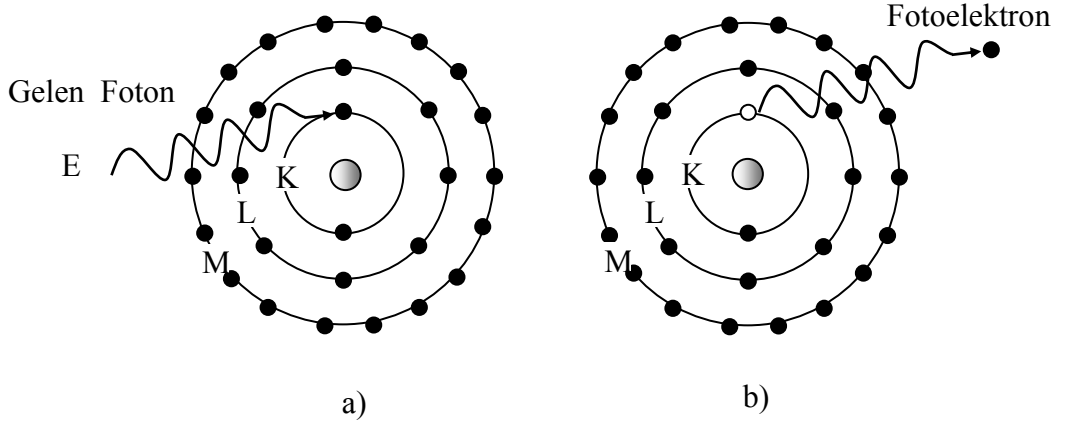
Elektromagnetik radyasyonun maddeyle etkileşmesi genel olarak, soğurma ve saçılma olarak iki gurup altında toplanabilir (Tertian ve Claisse, 1982; Tıraşoğlu, 1994).

1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması

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

1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı

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



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

K tabakasından sökülen elektronun enerjisi E_e ,

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

şeklinde ifade edilir. Burada E_γ , gelen fotonun enerjisi, E_b ise K tabakasının bağlanma enerjisidir. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimaliyeti o kadar büyüktür. Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olduğunda fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı azalır.

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

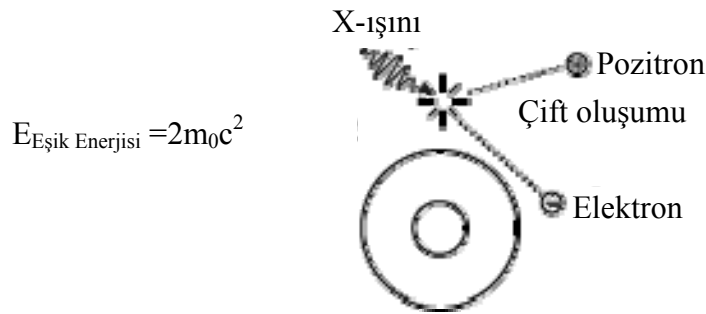
Meydana gelen bu karakteristik X-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen enerjisini atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisine verir ve elektronu atomdan sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk başına X-ışını yayımlama ihtimali floresans verim (ω) olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayımlanma ihtimali, büyük atom numaralı elementlerinkine göre daha büyüktür. Bunun nedeni, küçük atom numaralı elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisi dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden daha yakın olmasıdır. Büyük atom

numaralı elementler içinse karakteristik X-ışını yayınlama ihtimali küçük atom numaralılara göre daha büyüktür (Apaydın, 2002).

1.2.1.2. Çift Oluşumu

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

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



Şekil 3. Çift oluşumu olayı

1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması

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

1.2.2. Koherent Saçılma

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

Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti,

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

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

1.2.3. İnkohherent Saçılma

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

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

bağlıdır.

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

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

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

Toplam saçılma tesir kesiti ise;

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

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

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

formülü ile verilir.

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

1.2.3.1. Compton Saçılması

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

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

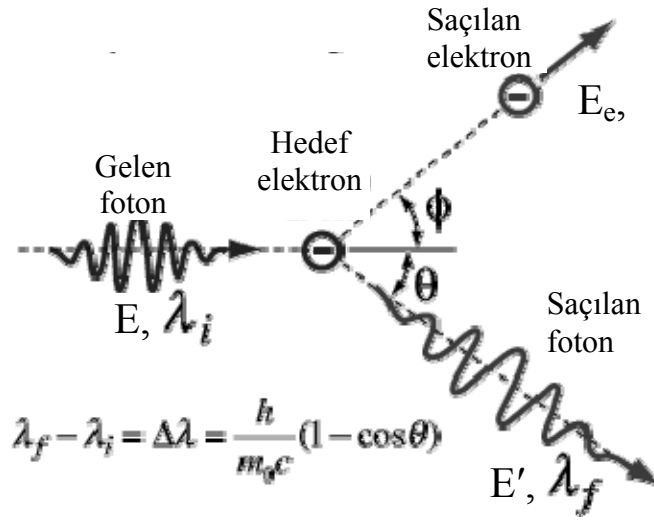
ve saçılan elektronun enerjisi;

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

ile verilir. Elektronun saçılma açısı ise;

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

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



Şekil 4. Compton Saçılması

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

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

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

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

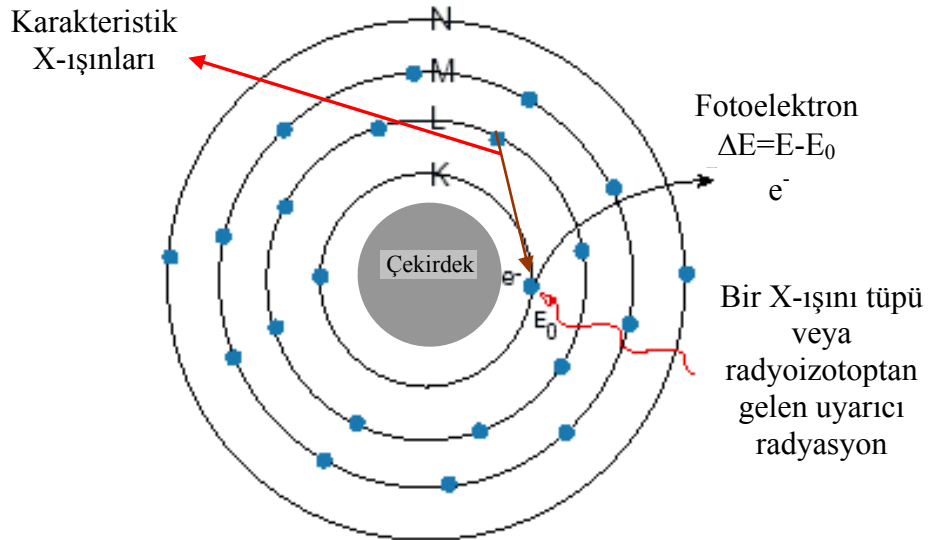
1.3. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

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

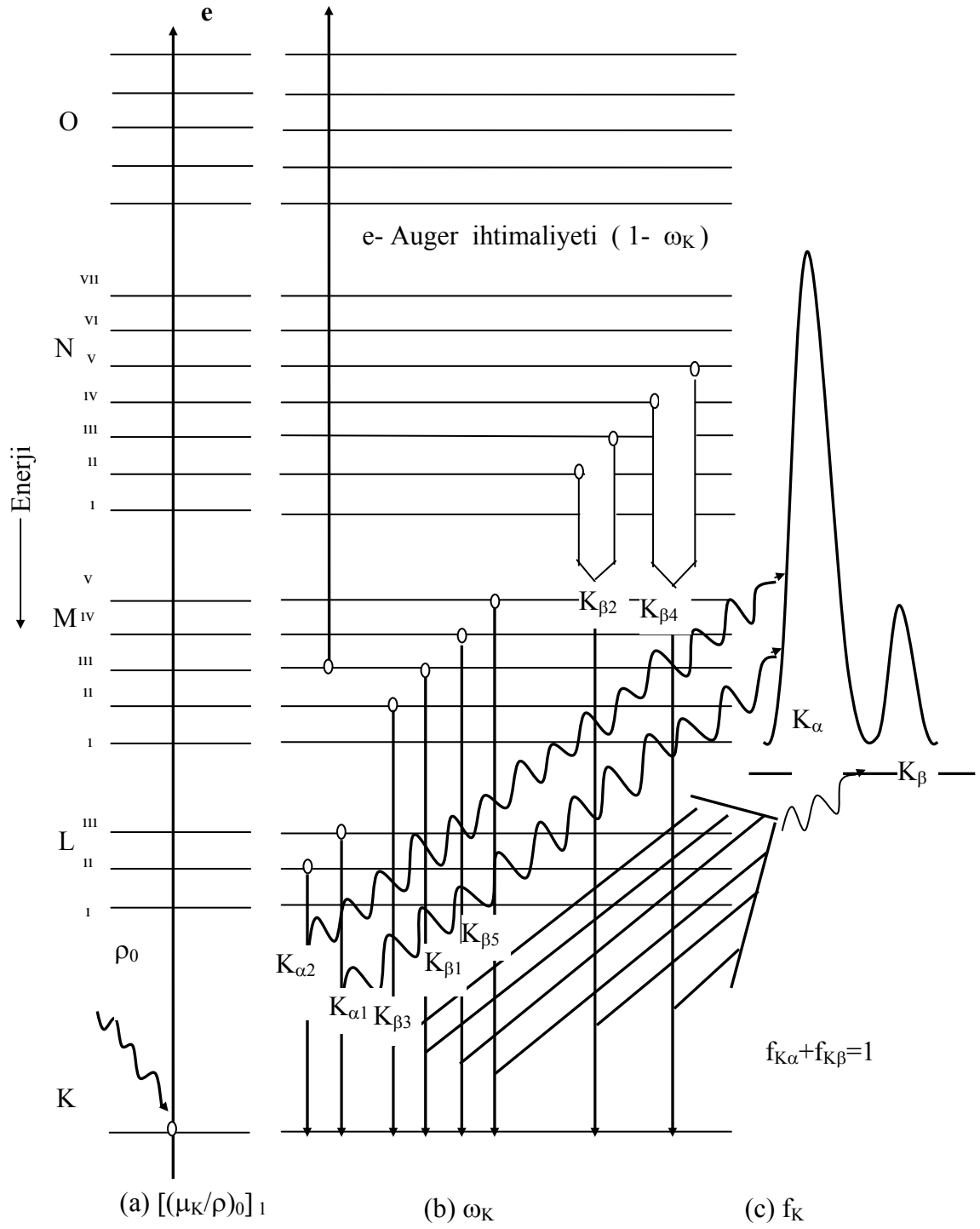
Bir atom K,L,M,... olarak adlandırılan ana kabuklara ayrılmıştır ve bu ana kabuklar K kabuğu hariç hemen hemen aynı aralıklı seviyelerle alt kabuklara ayrılmıştır. Bu şekilde elektronlar mümkün en düşük uygun enerji seviyelerinde bulunurlar. Yani atom temel haldedir. Elektromagnetik radyasyonla, materyalden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

eşit bir enerjiyle bir X-ışını yayımı meydana gelir (yayım sürecinde enerji ve momentum korunması gerektiğinden, küçük bir miktar enerji geri tepen atoma aktarılabilir).

Bir atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışını $K\alpha$, diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışınına $K\beta$ X-ışını adı verilir. L karakteristik X-ışını çizgileri de buna benzer olarak meydana gelir. Şekil 5'te atomun bağlı iç yörünge elektronlarının dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluğun daha dış kabuklardaki elektronlarca doldurulmasıyla karakteristik X-ışınlarının oluşumu gösterilmiştir. K kabuğunda oluşan bir boşluğun diğer üst kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulmasıyla yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 2'de gösterilmiştir Şekil 6'da ise atomlardaki elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada; a) Soğurulmayı, b) Karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, c) Herhangi bir karakteristik X-ışını yayımlanma yüzdesini göstermektedir (Debertin ve Helmer, 1988; Apaydın, 2002).



Şekil 5. X-ışınlarının oluşumu



Şekil 6. 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}		

1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

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

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (10)$$

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

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (11)$$

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

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

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

$$f_{ij} = f_{ij}(R) + f_{ij}(A) \quad (12)$$

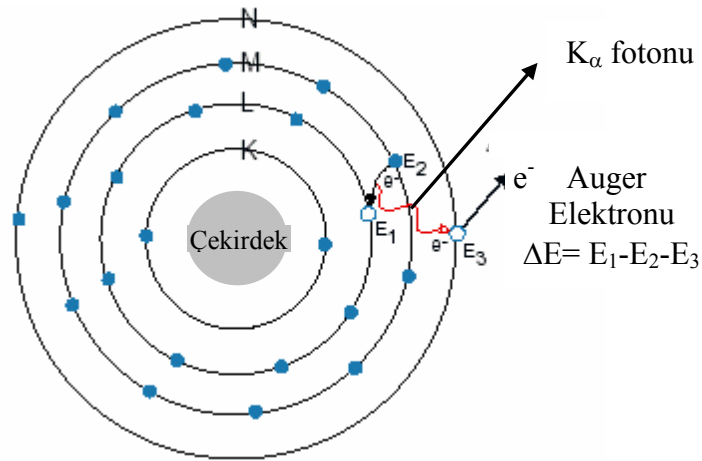
olarak yazılabilir. $f_{ij}(R)$, $f_{ij}(A)$ 'nın yanında ihmal edilirse,

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)}; X = M, N, O \text{ ve } j > i \quad (13)$$

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

1.5. Auger Geçişleri

Bir atomda iç yörüngelerin uyarılmasıyla meydana getirilen bir boşluk üst tabakalardan elektron geçişi ile doldurulur. Bu işlem sırasında açığa çıkan enerji genellikle X-ışını fotonu şeklinde yayımlanır. Bununla birlikte, uyarılan atom fazla enerjisini bir elektronunu yayımlayarak serbest bırakabilir. Bu olay ışısız geçişler, iç dönüşüm ve Auger olayı gibi adlarla bilinmektedir. X-ışını fotonu gibi, Auger elektron enerjisi de yayımlayıcı elemente ait bir karakteristiktir. Şekil 7'de Auger olayının meydana gelişi gösterilmiştir.



Şekil 7. Auger olayının meydana gelişi

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

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

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (14)$$

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

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij} = 1 \quad (15)$$

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

$$\omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1 \quad (16)$$

$$\omega_2 + a_2 + f_{23} = 1 \quad (17)$$

$$\omega_3 + a_3 = 1 \quad (18)$$

.

.

.

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

$$(\bar{\omega}_x) + (\bar{a}_x) = 1 \quad (19)$$

şeklinde yazılabilir.

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

1.6. Tesir Kesiti

Tesir kesiti verilen bir olayın meydana gelme ihtimaliyetinin ölçüsüdür. Bu nicelik deneysel olarak ölçülebilir bir nicelik olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesini mümkün kılar.

A yüzeyine ve t kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde n tane atom varsa ve herhangi bir olayın meydana gelmesiyle orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, maddede işlem gören yüzey $A.n.t.\sigma$ olur. $n.\sigma.t=f$ etkin alan kesri adımı 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,

$$\sigma = \frac{N_s}{n.N.t} \quad (20)$$

ifadesiyle verilir (Çolak, 1992).

1.7. Atomun Uyarılması

Uyarma, atomdan elektron söküp, iyonlaşma meydana getiren olaylara denir. Uyarılan atom yörünge elektronlarının yeniden düzenlenmesinde genellikle bir foton salar, bu fotona karakteristik X-ışını floresans fotonu denir ve her element için enerjileri farklıdır. Bu ışınların spektrumlarına X-ışını floresans spektrumu denir. Bilinmeyen bir numune içindeki elementlerin analizinde en iyi vasıta bu karakteristik ışınımlardır. Eğer bir madde X-ışınları ile bombardıman edilip uyarılıyorsa bu ışınlar primer ışınlar, atom tarafından yayınlanan floresans ışınlar ise sekonder veya karakteristik X-ışınları denir. Çalışmalarımızda uyarma işlemi için ^{55}Fe ve ^{241}Am radyoizotop kaynakları kullanılmıştır.

1.7.1. Radyoizotop Kaynaklar

X-ışını analizinde genellikle radyoizotop kaynaklar kullanılır. Radyoizotop kaynaklar, X-ışını spektrometrik uygulamalarında dört temel özellikleri ile karakterize edilebilirler:

- a) Radyoaktif bozunma ve yayımlanan radyasyonun tipi, (α , β , γ yayımlama, K veya L elektronu yakalama)
- b) Yayımlanan radyasyonun enerjisi,
- c) Kaynak aktivitesi,
- d) Kaynağın yarı-ömrü,

Radyoaktif bozunma, radyoaktivite özelliğine sahip olan atomların kararsız çekirdeklerinin parçalanmasıyla yeni bir çekirdek oluşması ve atom çekirdeklerindeki bu değişiklikler sonucu radyasyon yayımlanması olayıdır.

Sonuç olarak kararsız bir atom, kararlı hale gelinceye kadar bir seri dönüşüme uğrar ve böylece meydana gelen seriye bozunma zinciri denir. Bu bozunma sırasında dışarı radyoaktif parçacıklar (α , β) ve γ -ışını yayımlanır. Tablo 3.'te bozunma sonucu yayımlanan radyasyon tipleri ve özellikleri verilmiştir.

Radyoizotopların aktivitesi, radyoaktif atomların bozunması (parçalanması) ile orantılıdır. Bir kaynağın aktivitesi, saniyedeki bozunma sayısı olarak tanımlanır ve bu Bekerel olarak ta isimlendirilir. Bekerel (Bq) yerine SI birim sisteminde Curie (Ci) kullanılır. Bir Curie $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq'dir.

Tablo 3. Radyasyon tip ve özellikleri

Radyasyon Tipleri	Özellikleri
Gamma ışınımı	Atom çekirdeğinden fotonlar şeklinde yayılan elektromagnetik dalgalarıdır.
Beta ışınımı	Atom çekirdeğinden yayılan ve elektron olarak da adlandırılan çok yüksek hızlı taneciklerdir.
Alfa ışınımı	Atom çekirdeğinden yayılır, iki proton ve iki nötron içermektedir. En iyi örnek elektronsuz Helyum atomu verilebilir.
Nötronlar	Atomun çekirdeğinden kollüzyon ve fisyon tepkimeleri sonucunda yayılan nötr taneciklerdir.
X-ışınları	Elektronların enerji seviyelerindeki değişimden yayımlanan elektromagnetik dalgalarıdır. Atom çekirdeğinden yayılmazlar.

Yayımlanan ışınların sayısı zamanla azalır. Bir radyoizotop atomun t süre sonundaki bozunanlarının sayısı;

$$N = N_0 e^{-0.693t/T_{1/2}} \quad (21)$$

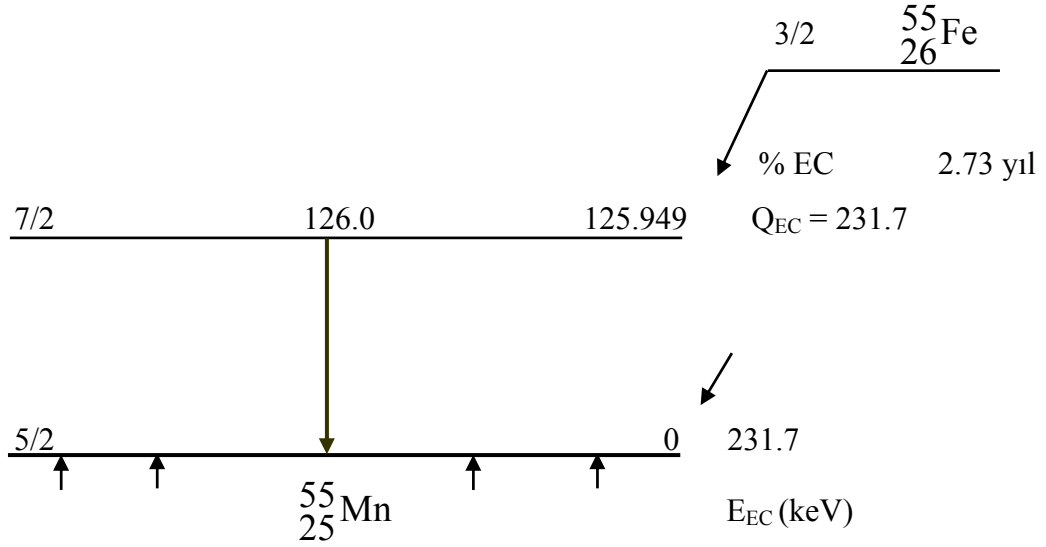
eşitliği ile bulunur. Burada $T_{1/2}$ radyoizotop için yarı ömürdür ve bu yarı ömür süresi sonunda kaynaktaki esas yayımlanmaların sayısı yarıya iner. Radyo izotop kaynak bir, iki yarı ömürlük süreden sonra genellikle yenilenir. Radyoizotop kaynakların fiziksel boyutları küçüktür. Radyoizotopların emniyetli kullanımı için uluslar arası standartlar vardır. Birçok ülkede sağlık bakanlığı veya atom enerjisi yetkilileri bu işi yürütmektedir. Her bir organizasyonun radyoaktif maddeleri kullanabilmek için bir lisansa sahip olması gerekir. Uluslar arası Radyoloji Komisyonu insanın sağlıklı yaşayabilmesi için alabileceği yıllık radyasyon dozunu $3,6 \cdot 10^{15}$ Bq olarak belirlemiştir (Küp Aylıkçı, 2009).

1.7.2. ^{55}Fe Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda kullandığımız Fe-55 radyoizotopu elektron yakalama prensibi ile bozunuma uğramaktadır. Bu durum çekirdekdeki protonlardan bir tanesinin, elektron tabakalarından (büyük bir ihtimal ile K tabakası) bir elektron yakalayarak nötron haline dönüşmesiyle izah edilebilir.



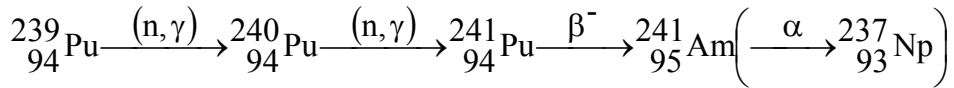
Bu durumda atom numarası Z olan bir element Z-1 atom numaralı element haline bozular. Bu olay β^+ yayımlanmasının (pozitron bozunmasının) benzeridir. K yakalama olayı ile bozunmaya uğrayan ve reaktörlerde bol miktarda elde edilebilen bazı suni radyoizotoplardan faydalanılarak, Fe-55 gibi keskin çizgili X-ışını spektrumu kaynakları elde edilebilmektedir. Şekil 8’de Fe-55’in bozunarak Mn’ a dönüşüm şeması verilmektedir (Apaydın, 2002).



Şekil 8. Fe-55 radyoizotopunun bozunma şeması

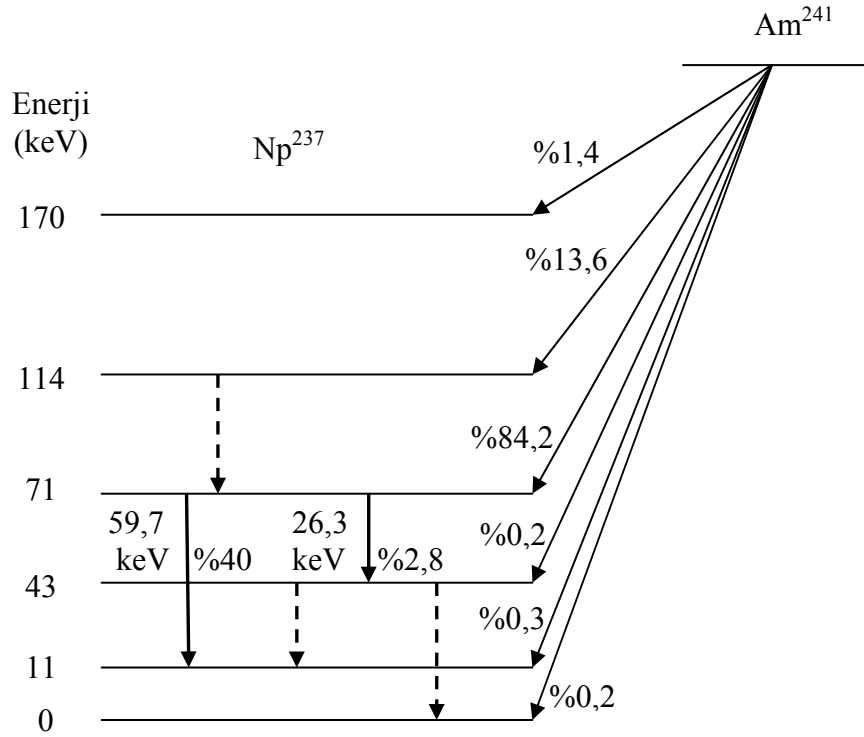
1.7.3. ^{241}Am Radyoizotop Kaynağı

Am-241 radyoizotopu, Pu-239 'un ardışık nötron yakalama reaksiyonlarından oluşan Pu-241 'in beta bozunumundan sonra meydana gelmektedir. Ardışık nötron yakalama ve β bozunumundan oluşan ürünler;



şeklinde. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıldır. Daha sonra Am-241 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. Nötron yakalama, atomik çekirdeğin bir veya daha fazla nötronla çarpıştığı nükleer bir reaksiyon çeşididir ve ağır bir çekirdek oluşturmak için bir araya gelirler. Nötronlar elektriksel yükü olmadığı için, yüklü parçacıklara göre çekirdeğin içine kolaylıkla girer. β^- bozunumunda zayıf etkileşme bir nötronu, bir protona dönüştürürken bir elektron ve bir tane antinötrino yayımlanır. Alfa bozunumu ise bir atomik çekirdeğin bir alfa parçacığı yayımladığı bozunma çeşididir ve alfa bozunumuna uğrayan çekirdeğin atom numarası 2 ve kütle numarası 4 azalır. Gama

bozunumunda da bir çekirdek yüksek enerji durumundan düşük enerji durumuna elektromanyetik radyasyon yayımlayarak geçer ve çekirdeğin içindeki protonların ve nötronların sayısı değişmez. Şekil 9'da Am-241 radyoizotopunun Np-237 izotopuna dönüşümünü göstermektedir (Küp Aylıkçı, 2009).



Şekil 9. Am-241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)

1.8. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

1.8.1. Bağ Karakteristikleri

1.8.1.1. Bağ Enerjisi

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

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

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

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

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

1.8.1.2. 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).

1.8.1.3. Bağ Açıları

Bir molekülde 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).

1.8.2. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri

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

1.8.2.1. İyonik Bağ

Elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı atomlar arasında elektron aktarımının tam olduğu ve sonuçta iyonların oluştuğu varsayılır. Bu şekilde oluşan artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekme kuvvetine iyon bağı denir. Elektrik yüklü taneciklerin çevresindeki alan her yönde aynı etkiyi gösterdiğinden, iyon bağları yöne bağlı değildir. Kovalent bağların kimyasal bağ doğrultusunda etkili olduğu düşünülecek olursa, bu özelliğin iyon bağlarını kovalent bağlardan ayıran en önemli özellik olduğu söylenebilir. İyonik katıların elektrik iletkenliği çok düşüktür. Katılarda elektrik, elektronların göçü ile iletilir. Akışkanlarda (sıvılar ve gazlar) elektrik, iyonların karşıt yönde göçü ile iletilir. Artı ve eksi yüklü iyonlarda elektronlar, çekirdekler tarafından kuvvetle çekildiklerinden, katı içinde bir bölgeden diğerine kolaylıkla göç edemezler. Ancak iyonik katı, eritildiğinde veya bir çözücüde çözüldüğünde iyonlar hareket serbestliği kazanır ve madde elektriği iletir. Her yöne doğru elektrostatik çekme kuvveti oldukça büyüktür. İyonlararası çekme kuvvetini yenmek kolay olmadığından, düzenli örgü yapısından, düzensiz sıvı haline geçiş güçlülükte olur. Dolayısıyla iyonik kristallerin erime sıcaklıkları oldukça yüksektir. İyon bağlarının oluşması için atomlardan birinin kolaylıkla elektron vermesi, diğerinin de bu elektronu kuvvetle çekmesi gerekir (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.8.2.2. Kovalent Bağ

Moleküllerde atomları bir arada tutan, atomlar arasındaki kovalent bağlardır. Kovalent bağ, atomların değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanmasıyla oluşur. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomların hiçbirine tamamen ait değildir. Atomlar bağ elektronlarını ortaklaşa kullanarak, kararlı bir asal gazın elektron dizilişini kazanabilmek için gerekli elektron eksikliklerini giderirler. Elektronlar atomun

orbitallerinde bulunduğuna göre, bir kovalent bağda elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılabilmesi için, elektronları içeren atom orbitallerinin örtüşmesi gerekir. Bu ise atomların birbirine yeterince yaklaşması ile sağlanır.

Kovalent bağları açıklamak üzere önerilmiş iki kuram vardır. Bunlardan biri değerlik bağı (DB) kuramı, diğeri molekül orbitali (MO) kuramıdır. Değerlik bağı kuramına göre moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir. Kimyasal bağlar bu elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşmaktadır. Molekül orbitali kuramında ise molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin denge konumlarında buldukları hal ele alınmakta ve bu durumda iken farklı atomların orbitallerinin birbiri üzerine çakışması sonucunda kovalent bağın oluştuğu düşünülmektedir. Molekül orbitali kuramına göre bağ oluşurken atomun bütün orbitalindeki değişim dikkate alınmalıdır. Ancak atom çekirdeğine yakın olan elektronlardaki değişim, az olduğu düşünülerek çoğu kez ihmal edilmektedir (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.8.2.3. Metalik Bağ

Metallerin en karakteristik özelliği iyonizasyon potansiyellerinin ve elektronegatifliklerinin düşük olmasıdır. Bunun nedeni metal atomlarının dış elektronlarının çekirdeğe oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olmalarıdır. Metalik bir kristalde, pozitif iyonlar kristal kafesindeki pozisyonlara yerleşir. Dış elektronlar kafes boyunca serbestçe hareket eder ve kristali bir arada tutar (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

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

1.8.2.4. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, flor, oksijen ve azot gibi

elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlaşma nedeniyle kısmi bir artı yük kazanır. Diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, artı yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturur (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.8.3. Bağ Teorileri

1.8.3.1. Valans Bağ Teorisi (VBT)

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

Buna göre; potansiyel enerjiyi azaltan iki neden vardır:

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

Valans bağ teorisinin genel karakterleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

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

1.8.3.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kompleks iyonlarda bağ oluşumunu açıklamada Valans bağ teorisi bazı yönlerden yetersiz kalmaktadır. Örneğin; kompleks iyonların karakteristik renklerini bu teori açıklayamamaktadır. Aynı zamanda iç 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).

1.8.3.3. Ligand Alan Teorisi (LAT)

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

1.8.3.4. Moleküler Orbital Teori (MOT)

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

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

- 1) Oluşan moleküller orbital sayısı atomik orbitallerin sayısına eşittir.
- 2) İki atomik orbital birleştiğinde oluşan iki moleküler orbitalden birisi bağ yapan moleküler orbital olup atomik orbitallerden daha düşük enerjilidir. İkinci moleküler orbital anti bağ orbitali olup daha yüksek enerjilidir.
- 3) Molekülde normal olarak elektronlar en düşük enerjili orbitali aralar
- 4) Verilen bir moleküler orbitalin alabileceği maksimum elektron sayısı ikidir.

- 5) Elektronlar, aynı enerjili moleküler orbitallere çift oluşturmada önce birer birer girer.
- 6) Atomlar arasında bir bağ formasyonu, bağ yapan moleküler elektron sayısının antibağ orbitallerindeki aşmasını gerektirir (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

1.8.4. Elektronegatiflik

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

1.8.5. Elektron İlgisi

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

1.8.6. İyonlaşma Enerjisi

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

1.8.7. Koordinasyon Sayısı

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

1.8.8. Oksidasyon Sayısı

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

1.8.9. Hibritleşme

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla Hibritleşme kavramı geliştirilmiştir. Hibrit kelimesi melez anlamındadır. Bu öneriye göre molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok sayıda atom orbitalinin birbiriyle karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Böyle atom orbitallerinin karıştırılarak amaca uygun orbitaller oluşturulmasına Hibritleşme ile oluşturulan melez orbitallere hibrit orbitalleri denir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Hibritleşmenin olabilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu nedenle genellikle baş kuantum sayıları aynı olan orbitaller (2s ve 2p gibi) hibritleşir. Ama bazı hallerde baş kuantum sayısı bir farklı olan orbitaller de (örneğin d orbitalleri) hibritleşmeye katılır (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.9. Karakteristik X-Işını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etki

Kimyasal etki maddenin durumuna bağlı olarak, analitin X-ışını çizgisinin enerjisinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir. Kimyasal etki, her ana grup

elementi için farklıdır ve kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ile çitlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir.

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

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır (Yamoto vd., 1986). Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını çizgisinin mutlak ve relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup elementi için farklıdır. Genellikle; kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Yapılan bir çok çalışmada, karakteristik X-ışını yayımlanmasının, elementin fiziksel durumuna yada kimyasal bağlanmasına bağlı olduğu görülmüştür. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler (Yamoto vd., 1986). Kimyasal etkiler, özellikle geçiş metallere simetrik yapılarına çok hassastır. Buna ek olarak atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimaliyetlerini değiştirir. Bir atomun kimyasal bağa katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronunun yoğunluğu önemli derecede değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır.

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

Bir bileşiği oluşturan ligandan merkez atoma veya merkez atomdan liganda olan yük transferi bileşikteki her bir elementin şiddet oranlarını saf metal değerlerine göre farklı yönde değiştirecektir. Bileşikte ligandan merkez atoma elektronlar transfer edildiğinde, elektronların transfer edildiği elementin valans bandı elektronları üzerine perdelene etkisi artacağından dış elektronların bağlanma enerjisi azalır ve bu durum geçiş oranlarını etkiler. Benzer şekilde valans elektronlarının bir kısmını komşu liganda veren elementin valans elektronları daha az perdeleneceğinden dolayı çekirdeğin etkin yükünü daha fazla hissedecek ve bu valans elektronlarının bağlanma enerjisi artacaktır. Valans elektronlarının bağlanma enerjisindeki değişim böylece X-ışını geçişlerini ve buna paralel olarak karakteristik X-ışını oranları, floresans verimleri ve Auger oranlarını etkileyecektir. Bundan başka K_{α} X-ışını pikleri 2p-1s seviyeleri arasındaki geçişlerden, K_{β} X-ışını pikleri ise 3d-1s seviyeleri arasındaki geçişlerden ortaya çıkar. Geçiş elementlerinde valans bandı 3d4s seviyelerinden oluşmaktadır ve kimyasal etki en çok K_{β} geçişlerini etkilemektedir. Elektron yoğunluğundaki artış, çekirdeğin perdeleneğini artıracağı için elektronların kabuğa bağlanma enerjisi azalır fakat elektron yoğunluğundaki azalış etkin çekirdek yükünün artmasına yol açacağından elektronların kabuğa bağlanma enerjisi artacaktır. Bağlanma enerjisindeki değişim X-ışınları şiddetini etkileyeceği için, bileşikteki herhangi bir elemente ait X-ışını şiddetinde saf metale göre gözlenen farklılıklar geçiş elementlerinin valans elektronik yapısı hakkında önemli bilgiler verir. Merkez atoma transfer edilen elektronlar, geçiş elementlerinin 3d ve 4s elektronları üzerine perdeleme etkisine yol açar. Bu etkinin sonucunda 3d ve 4s enerji seviyeleri çekirdekten dışa doğru kayar ve 3d ile 4s elektronların bağlanma enerjileri azalır. 3d ve 4s enerji seviyelerine elektronların düşük enerjilerle bağlı oluşu Auger olayının gerçekleşme ihtimaliyetlerini artırırken X-ışını geçişlerinin ihtimaliyetlerini azaltır. Elektronların bağlanma enerjilerindeki azalma ışımali olayların gerçekleşme ihtimaliyetlerini azaltırken ışımaz olayların gerçekleşme ihtimaliyetlerini artırır (Küp Aylıkçı, 2009).

1.10. Floresans Tesir Kesiti ve Floresans Verim Üzerine Kimyasal Etkiler

Floresans verim atomun tabaka veya alt tabakasinda herhangi bir yolla oluşturulan bir boşluğun ışımali yada ışımaz geçişle doldurulması ihtimalidir. Floresans verim değerleri, radyoizotopların standardizasyonunda, radyasyon sayımının planında, sayaçların kalibre edilmesinde ve birçok uygulamalı mühendislik alanlarında bilinmesi çok önemlidir.

X-ışını floresans metodu kalite ve miktar analizlerinin tahribatsız olarak yapılmasını mümkün kıldığından geniş bir uygulama alanı vardır. Bu yöntemle yapılan numune analizlerinde, eser element tayininde, kimyasal analizlerde ve tıbbi araştırmalardaki analizler gibi bir çok araştırma alanlarında floresans verimin bilinmesi gereklidir. Floresans tesir kesiti ise, X-ışını üretim ihtimali ile orantılı olan bir büyüklüktür. Tesir kesitinin net olarak bilinmesi, reaktör zırlama, endüstriyel radiografi, tıbbi fizikte, enerji taşıma ve depolama konularında ve radyasyon soğurma katsayılarının hesaplanmasında önemli bir faktördür. Karakteristik X-ışını tesir kesiti, her element için ayrı uyarıcı radyasyon tipi ve enerjisinde ayırt edici bir özelliştir. 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. 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. Kimyasal bağ oluşumuna valans elektronlarının katılması elektronik perdeleme ve daha dış kabukların bağ enerjilerinde bir değişime neden olur. Bundan dolayı, K ve M kabuğu floresans verimleri (ω_K and ω_M) farklı bileşikler için farklı olacaktır.

1.11. K Kabuğu X-ışını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı

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

$$\sigma_{K\alpha,\beta} = \sigma_K^P(E)\omega_K F_{K\alpha,\beta} \quad (23)$$

burada $\sigma_K^P(E)$ bir elementin E uyarma enerjisindeki K kabuğu fotoiyonizasyon tesir kesiti (Scofield, 1973), ω_K K kabuğu floresans verimi (Krause, 1979), $F_{K\alpha,\beta}$ $K_{\alpha,\beta}$ X-ışını gurubunun kısmi emisyon hızı olup aşağıda gösterilmiştir.

$$F_{K\alpha} = \left(1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}\right)^{-1} \quad (24)$$

$$F_{K\beta} = 1 - F_{K\alpha} \quad (25)$$

burada $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ K_β ve K_α çizgilerinin K_β/K_α şiddet oranıdır. $F_{K\alpha}$ değerleri Broll'un makalesinden alınmıştır (Broll, 1986).

1.12. K X-ışını Şiddet Oranı Teorik Hesabı

Çalışmamızda $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranı teorik ifadesi K X-ışını tesir kesitlerinin oranı yardımıyla hesaplanmıştır. Bu da,

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{\sigma_{K\beta}}{\sigma_{K\alpha}} \quad (26)$$

şeklinde verilir. Burada $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesitleri olup denklem (23)' ten hesaplanmıştır.

1.13. $M_{4,5}$ Alt Kabukları Üretim Tesir Kesitlerinin ve $M_{4,5}$ Alt Kabukları Ortalama Floresans Veriminin Teorik Olarak Hesaplanması

$M_{4,5}$ X-ışınlarının teorik tesir kesitleri aşağıda verilen bağıntılardan hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} \sigma_{M4}^x = & [\sigma_{M1}(S_{14} + S_{12}S_{24} + S_{13}S_{34} + S_{12}S_{23}S_{34}) + \\ & \sigma_{M2}(S_{24} + S_{23}S_{34}) + \sigma_{M3}S_{34} + \sigma_{M4}] \omega_4 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M5}^x = & [\sigma_{M1}(S_{15} + S_{12}S_{25} + S_{13}S_{35} + S_{14}S_{23}f_{45} + S_{12}S_{23}S_{35} + S_{12}S_{24}f_{45} + \\ & S_{13}S_{34}f_{45} + S_{12}S_{23}S_{34}f_{45} + \sigma_{M2}(S_{25} + S_{24}f_{45} + S_{23}S_{35} + S_{23}S_{34}f_{45}) + \\ & \sigma_{M3}(S_{35} + S_{34}f_{45}) + \sigma_{M4}f_{45} + \sigma_{M5}] \omega_5 \end{aligned} \quad (28)$$

Toplam tesir kesiti ifadesi de;

$$\sigma_M^x = \sum_{i=4-5} \sigma_{M_i}^x \quad (29)$$

dir. Burada σ_{M_i} ($i=1-5$) M alt kabuklarının tesir kesitleri, ω_{M_i} ($i=1-5$) floresans verimleri, S_{ij} ($i=1-3, j=2-5$) süper Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri ve f_{45} ise Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetidir.

Denklemden verilen σ_{M_i} değerleri Scofield'in tablosundan, ω_i , S_{ij} ve f_{45} değerleri ise McGuire ve Chen ve arkadaşlarının makalelerinden alınmıştır (Scofield, 1973; McGuire, 1975; Chen vd., 1980).

Teorik M_α ve M_β X-ışını üretim tesir kesiti ifadeleri aşağıda verilen bağıntılardan hesaplanmıştır.

$$\sigma_{M_\alpha}^x = \sigma_{M_5}^x F_{5\alpha} \quad (30)$$

$$\sigma_{M_\beta}^x = \sigma_{M_4}^x F_{4\beta} \quad (31)$$

Burada F_{ij} ($F_{5\alpha}$ and $F_{4\beta}$) M_i ($i= 4$ ve 5) alt kabuğunun ışımali geçişlerinin kesridir ve,

$$F_{5\alpha} = \frac{\Gamma(M_5 - N_6) + \Gamma(M_5 - N_7)}{\Gamma_5} \quad (32)$$

$$F_{4\beta} = \frac{\Gamma(M_4 - N_6)}{\Gamma_4} \quad (33)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada Γ_i ($i= 4$ ve 5) M_i alt kabuğunun toplam genişliği ve $\Gamma(M_i - N_j)$ ($i=4,5$ ve $j=6,7$) ise kısmi genişliktir (Bhalla, 1970).

Talyum için teorik ortalama $M_{4,5}$ alt kabukları floresans verimleri,

$$\omega_{M_{4,5}} = 0.4(\omega_4 + f_{45}\omega_5) + 0.6\omega_5 \quad (34)$$

İfadesinden hesaplanmıştır. Bu ifade M_4 ve M_5 alt kabuklarının toplam M X-ışını üretim tesir kesitlerine katkısı yaklaşık %80 olmasına dayanmaktadır (Braich vd., 1997).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

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

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) , atom numarası $Z >4$ büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik yöntemlerden biridir. XRF yönteminin en önemli avantajları; geniş aralık (ppm' den % (m/m)), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeoloji de demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, maden cevheri, minareler gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (Lemberge, 2000). Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında ED-XRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP' nin yerini ED-XRF' nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında ED-XRF' nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir (Schramm, 2000).

Oda sıcaklıklarında radyasyonun tespiti için sayısız katıhal malzeme mevcuttur. Bu sıcaklıklarda dedektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi yüzünden, kullanılan malzeme geniş enerji aralıklığına sahip olmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin yük transfer özellikleri de yüksek olmalıdır. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellur (CdTe) ve Civa iyodür (HgI_2) 'dür. Bunlar içerisinde HgI_2 dedektörleri, ED-XRF cihazlarında kullanımı ve ticari şeklinin olması sebebiyle en uygun olanıdır. CdTe dedektörleri yüksek durdurucu gücü sebebiyle oda sıcaklıklarında gama spektroskopisinde kullanılır. Bu dedektörlerde son yıllarda enerji rezolüsyonundaki iyileşme sebebiyle ED-XRF için tercih edilmeye başlamıştır. GaAs dedektörleri 1973'lerden sonra pek fazla gelişim göstermemişlerdir.

ED-XRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970' lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Daha önceleri ED-XRF cihazlar yalnızca sınırlı rezülasyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu detektörler yalnızca üs üste binmiş 2 veya 3 elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üs üste binmiş pikleri ayırmada katıhal dedektörlerinde daha az

problemlerle karşılaşıldı. Yinede analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümüleme çalışmaları hala devam etmektedir.

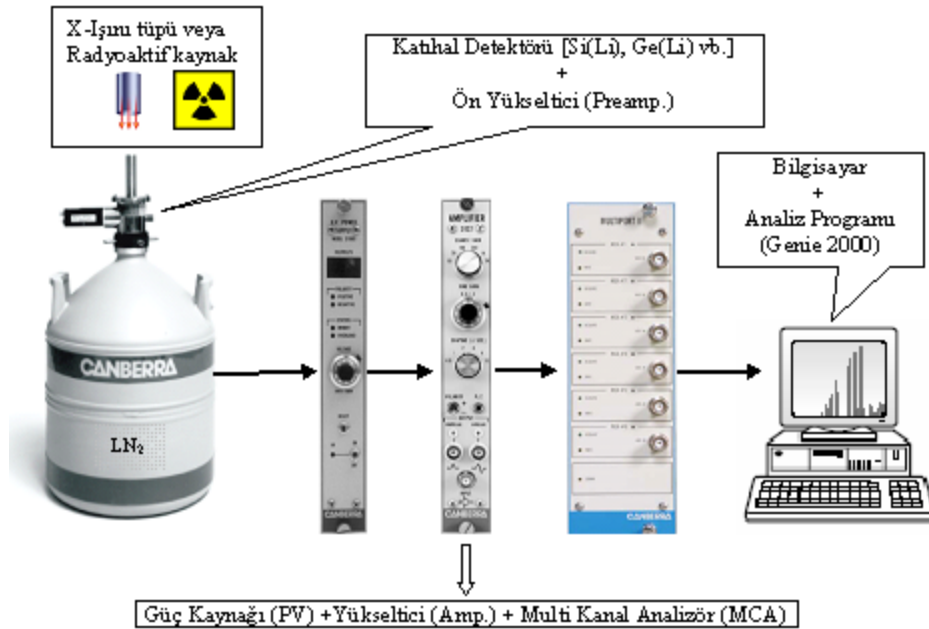
Günümüzde ED-XRF cihazlarını temel alan birçok laboratuarlarda, katıhal dedektör tipi olarak Si(Li) veya yüksek saflıkta HPGe dedektörleri tercih edilmektedir. Genel olarak ED-XRF spektrometreleri;

X-ışını kaynağı (X-ışını tüpü veya radyoaktif kaynak),

Katıhal dedektörü (Si(Li), HpGe, Ge(Li), vb.),

Destekleyici elektronik kısım (PV, Amplifer , PC vb.),

olmak üzere temel üç kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. ED-XRF sisteminin bölümleri

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

arasındaki fark kadar bir enerjide karakteristik X-ışınları yayımlanır. Yayımlanmış X-ışınlarının üretimine “X-ışını floresans” veya XRF adı verilir. X-ışınları yardımıyla yapılan bulma ve analiz işlemi X-ışını floresans analiz olarak adlandırılır. Analiz işlemlerinde genellikle en içteki K ve L kabukları dikkate alınır.

XRF alanındaki analiz çalışmalarında büyük bir kısmında kimyasal yapı analizleri için “yumuşak” (soft) X-ışını spektrumları kullanılır. Yumuşak X-ışını pikleri, salınmış atomun etrafındaki elektronik yapıyı (veya kimyasal bağlanmayı) direkt belirleyen ince yapının sıkça görünümünü sağlar. Böylece pik pozisyonundaki kayma, şiddet dağılımındaki değişim veya ekstra piklerin görünümü durumları, oksidasyon durumu, koordinasyon sayısı ve kovalent bağlı ligandların doğası gibi çeşitli kimyasal faktörlerle ilişkilendirilir (Brundle vd., 1992; Apaydın, 2006).

2.1.1. Ultra-LEGe Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi

Ultra-LEGe yarıiletken dedektörü, p ve n tipi bölge arasında germanyum yarıiletken tek kristalinden oluşan ve yalnızca bir yönde akım geçiren bir diyottur. Yeterince saf olan germanyum metali için intrinsik bölge doğrudan oluşturulabilir. Bu yapı p-tipi germanyumun bir yüzeyine lityum buharlaştırılmasıyla elde edilir ve kısa bir zaman için germanyumun içine difüz edilmesine izin verilir. Bu n⁺-p kavşağına uygulanan bir ters besleme, bir intrinsik bölge oluşturmak için her iki yüzeydeki kavşaktan çoğunluk taşıyıcılarını iter. Serbest taşıyıcıların gerileme işlemi, yüklü atomlar tarafından indüklenen elektrostatik alanın uygulanan dış elektrik potansiyelden kaynaklanan alanı dengeleyene kadar kavşağın her iki tarafında da devam eder. Elektron-delik çiftinin oluşturduğu bölgenin kalınlığı uygulanan alan ve materyaldeki safsızlık konsantrasyonu ile ilgilidir.

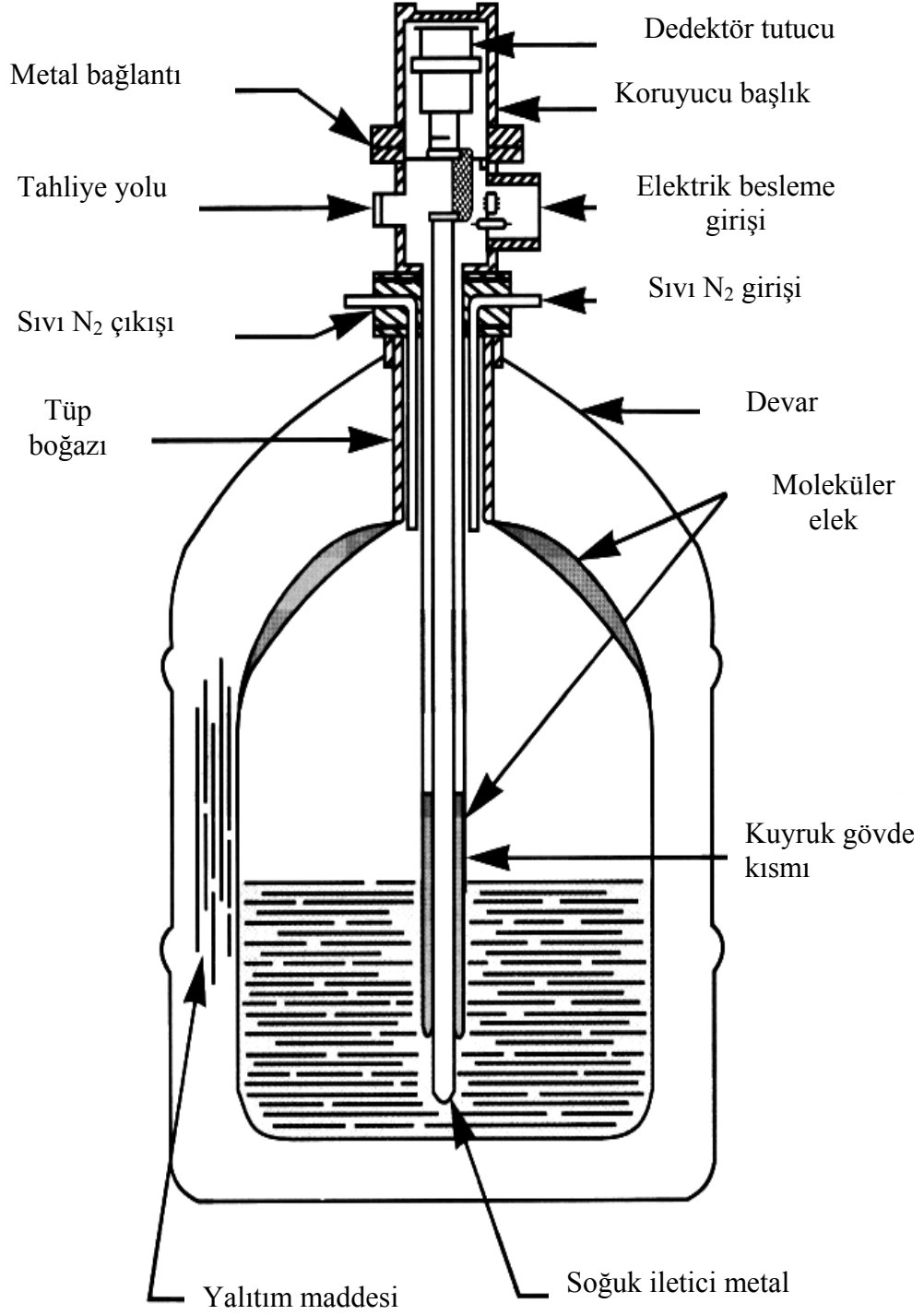
Yaptığımız çalışmada, karakteristik X-ışınlarının şiddetleri ölçülmektedir. İncelenen element ve bileşiklerine ait spektrumlar Ultra-LEGe dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılarak elde edilmiştir. Ultra-LEGe dedektörleri, yaklaşık 200 eV'tan 500-600 keV'a kadar olan enerji bölgesini içine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

yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 30 micron kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

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

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

p-tipi ve n-tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik düzenek vasıtasıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör, Şekil 11'de görüldüğü gibi sıvı azot kabının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur (Debertin ve Helmer, 1988; Ertuğral, 2004).



Şekil 11. Dedektör ve bölümleri

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

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

Pik genişliğine bu katkıların ilki, her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektron-delik çifti oluşturmak için $e=2,96$ eV'luk bir ortalama enerji gerekmektedir. Bu Si için $e=3,76$ eV'tur. Ekstra enerji örgü fononlarının oluşumunda harcanır. Her ne kadar çiftlerin ortalama sayısı $N=E_\gamma/e$ olsa da, farklı uyarma tipleri arasındaki foton enerjisinin bölünmesi, çiftlerin sayısında bir istatistik dağılıma neden olur. Böylece pulsların genliklerinin istatistiksel bir dağılımı dedektör hacminde tamamen söğürülen tek enerjili foton grupları tarafından üretilir. Eğer her bir çift bağımsız olarak oluşturulursa, Poisson istatistiği uygulanabilir ve N 'nin dağılımının standart sapması $N^{1/2}$ olur. Buna karşın elektron-delik çiftlerinin oluşumunun istatistiği Poisson değildir. Fano tarafından sunulan teoriye göre çiftlerin sayısında gözlenen ortalama karekök sapma $(F.N)^{1/2}$ olarak tanımlanır. Burada F Fano faktörüdür. Bu ifadeden gözlenen pik genişliğine katkı aşağıdaki gibi olur.

$$w_i=2,355(F \cdot E_\gamma \cdot e)^{1/2} \quad (35)$$

Fano faktörü her bir dedektör materyali için ölçülmelidir ve bu faktör materyalin kendine has bir özelliğidir. Germanyum ve silisyum için Fano faktörü sırasıyla 0,06 ve 0,08'dir. Yarıiletken dedektörlerin iyi rezolüsyonu F 'nin değerinin 1'den küçük olması gerçeğine direkt olarak bağlıdır. Pik genişliğine bu katkı $E_\gamma^{1/2}$ ile artar. Pik genişliğine bir sonraki katkı birincil olarak yük taşıyıcılarının kaybına bağlıdır ve her bir dedektörün karakteristiğidir. Serbest elektronlar ve deliklerin eksik toplanmasından sorumlu olan en önemli işlem yük tuzaklanmasıdır. Bir yük taşıyıcı, safsızlıklar ve kristal kusurlarıyla enerji aralığına giren durumların birine yakalandığında tuzaklanma meydana gelir. Ayrıca uyarma tuzaklanmış yükün serbest kalması için gereklidir ve böylece yükün toplanmasına izin verir. Bir yük taşıyıcısının tuzaklanması, tuzak durumunun enerjisinin, sıcaklığın ve

elektrik alanın bir fonksiyonudur. Tuzak durumunun enerjisi ve sıcaklık, kristal ve standart soğutma metodunun karakteristiği ile sabittir. Elektrik alan ise besleme voltajı ile ilgilidir ve besleme voltajı ayarlanabilir bir büyüklüktür. Artan voltaj yük toplamayı iyileştirdiğinden, dedektör normal olarak maksimum voltaj yakınlıklarına ayarlanabilir. Yük taşıyıcılarının her bir tipinin yakalanabildiği, hem akseptör hem de donör tuzakları kristalin içinde mevcuttur.

Toplam pik genişliğinin karesi

$$w^2 = w_i^2 + w_x^2 + w_e^2 \quad (36)$$

ile verilir. Burada w_i her bir dedektör materyaline özgü olan ve yük oluşma istatistiğinden gelen katkıdır. w_x tuzaklanma gibi dedektör etkilerinden gelen katkıdır. w_e elektronik devrelerden gelen katkıdır. Bu üç terimin her biri Gaussian dağılımına sahiptir. Gözlenen pik genişliklerinin bazı tipik değerleri Tablo 4'te verilmektedir.

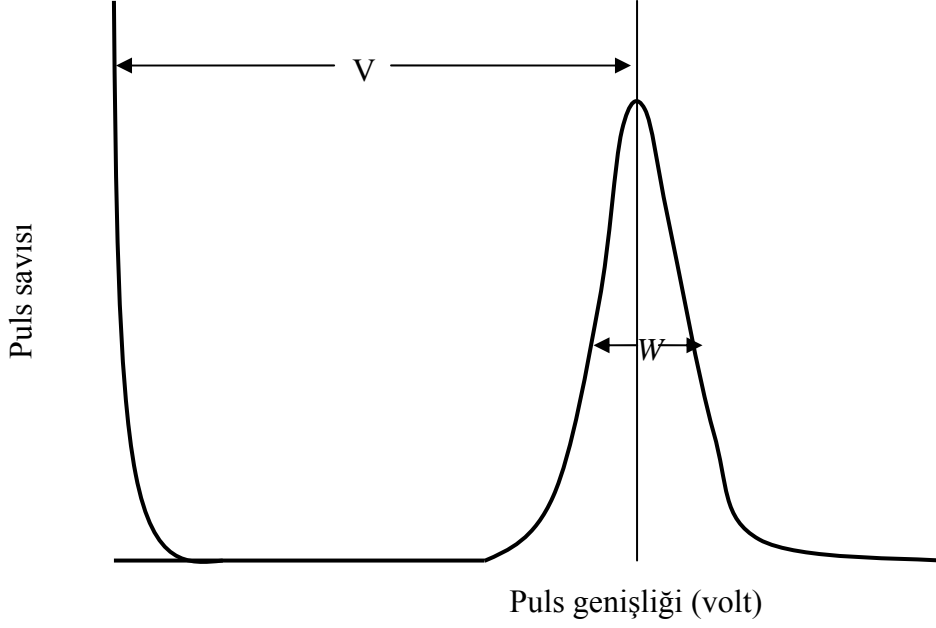
Tablo 4. Dedektör çeşitleri ve enerji rezölasyonu

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

Şekil 12'de gösterildiği gibi dedektör rezölasyonu R ile verilir ve,

$$R = \frac{W}{V} \quad (37)$$

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



Şekil 12. Dedektörlerin ayırma güçleri

Pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ise;

$$\text{FWHM} = W \times E \quad (38)$$

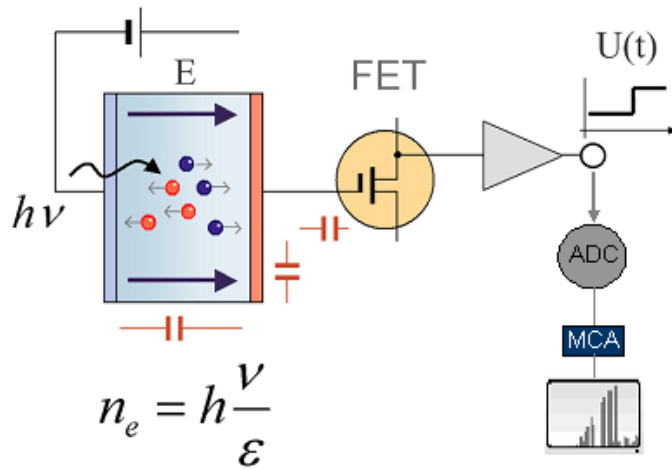
şeklinde verilmektedir.

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

Bir X-ışını fotonu intiristik bölgeye girdiği zaman bu bölgedeki germanyum atomlarını iyonlaştırır (Şekil 13). Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içinde hareket eder. Ultra-LEGE detektöründe her bir iyon çiftini oluşturmak için fotoelektrondan yaklaşık 2,96 eV harcanır. Akıma karşı yüksek bir voltaj uygulandığı esnada iletim bandına uyarılır. X-ışını tespiti için, gelen bir X-ışını fotonu ile ilişkili her bir akım pulsu bir bir ölçülmektedir. Tek bir pulsun ani akım değeri, gelen X-ışınının enerjisi ile ilgilidir. Dolayısıyla X-ışınının enerjisi, akım pulsunun dalga boyu ölçülerek bulunabilir. Germanyumun karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin detektör içerisinde fotoelektrik yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükünün detektöre giren karakteristik X-ışınının E_x enerjisi ile orantılı olduğu anlaşılır. Yani,

$$Q = \left(\frac{E_x}{2.96} \right) 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \quad (39)$$

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



Şekil 13. Ge Yarıiletken diyotunun basit görünümü ve diğer kısımlar

2.1.2. Sayma Sistemi

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

2.1.2.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

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

2.1.2.2. Ön Yükseltici

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

2.1.2.3. Yükseltici

Bir yükselticinin iki ana görevinden ilki ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerini yükseltmek, ikincisi ise pulsları, puls genliği ve

X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir forma sokmaktır.

Modern sistemler için çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem unipolar çıkış (yani, sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hemde bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hemde negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezülasyon genellikle sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2.000 s^{-1} 'lik sayma hızlarında çalıştırılacaksa daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

2.1.2.4. Analog Dijital Dönüştürücü

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

2.1.2.5. Çok Kanallı Analizör (MCA)

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

2.2. Dedektör Verimi

EDXRF sistemi ile yapılan çalışmalarda dedektör veriminin bilinmesi gerekir. Dedektör verimi, dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının,

dedektöre gelen fotonların sayısına oranı 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.

2.2.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Verim tayini için genelde nokta kaynaklar kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynak homojen olarak foton yayımlayamayacağından bu durum dedektör verimini etkiler. Bunun için kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi dedektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

Bir dedektörün bir enerjideki verimi, dedektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelen ve sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır.

Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddeti (I);

$$I=I_0 \exp(-\lambda t) \quad (40)$$

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}),

$$I_{Ex}=[I_0 \exp(-\lambda t)].W_{Ex} \quad (41)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayınlanan fotonların kesridir. (44) denkleminde bulunan şiddet, 360° lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (42)$$

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

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (43)$$

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

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{(d + Z)^2} \quad (44)$$

bağıntısıyla verilebilir. Mutlak verimlilik tayininde katı açı düzeltmesi yoktur. Bu nedenle mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (45)$$

şeklinde yazılabilir.

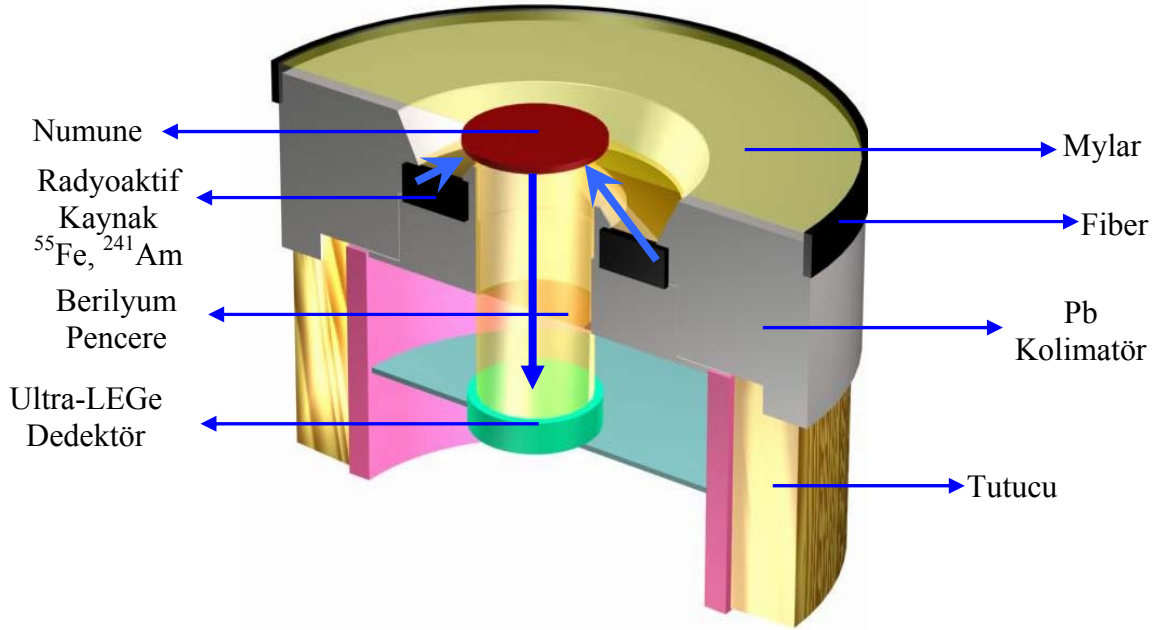
Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için, bağıl verimlilik tayininin yapılması daha uygundur. Dedektör yapısının bozulmasından dolayı verimliliğin zamanla değişeceği de dikkate alınmalıdır. Ultra-LEGe dedektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir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

- 1) Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.
- 2) İntirinsik verimlilik: Sayacın intirinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- 3) Bağıl verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.

- 4) Fotopik (Sayma) verimliliği: Sayaçta, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.
- 5) Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide sayaç verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

2.3. Deneysel Geometri

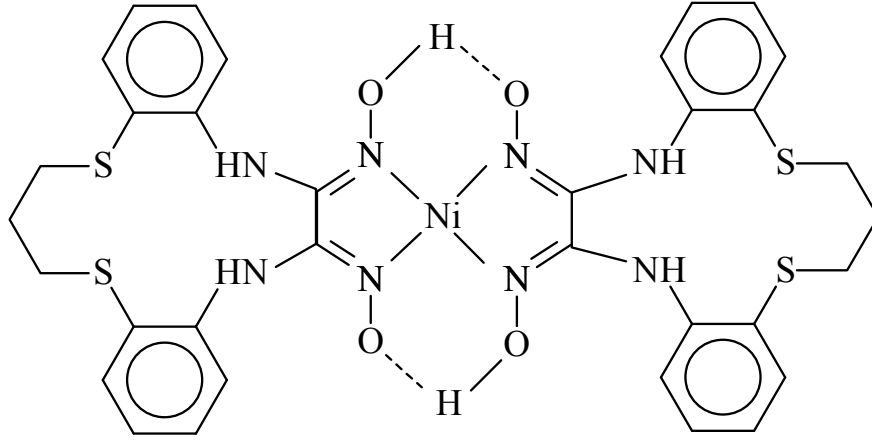
Deneysel geometri, sayma ve uyarma bakımından karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini etkileyen faktörlerden birisidir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için atomların uyarılması gerekmektedir. Çalışmamızda dedektör, radyoaktif kaynak ve numune arasındaki ölçüm geometrisi Şekil 14’te gösterildiği gibidir. Bu geometri uyarı radyasyonunun numune yüzeyi ile yaptığı açı 45° ve numuneden yayımlanan X-ışını fluoresans radyasyonunun da numune yüzeyi ile yaptığı açı 90° olacak biçimde hazırlanmıştır.



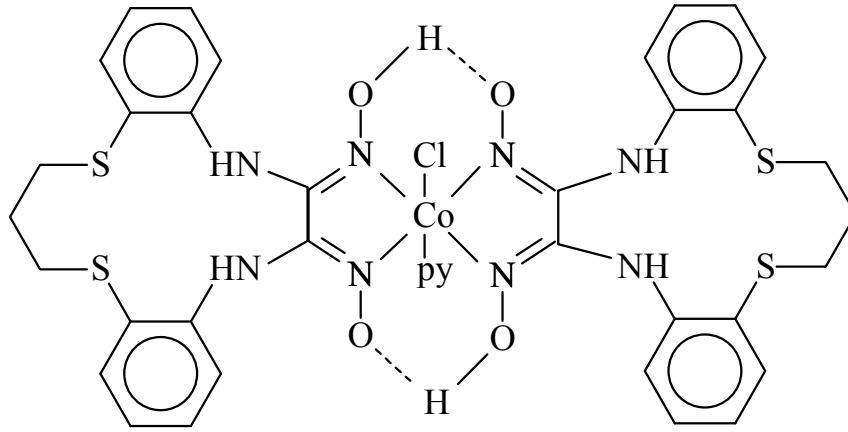
Şekil 14. X-ışınları fluoresans (EDXRF) ölçümleri için deneysel geometrisi

2.4. Numunelerin Temini

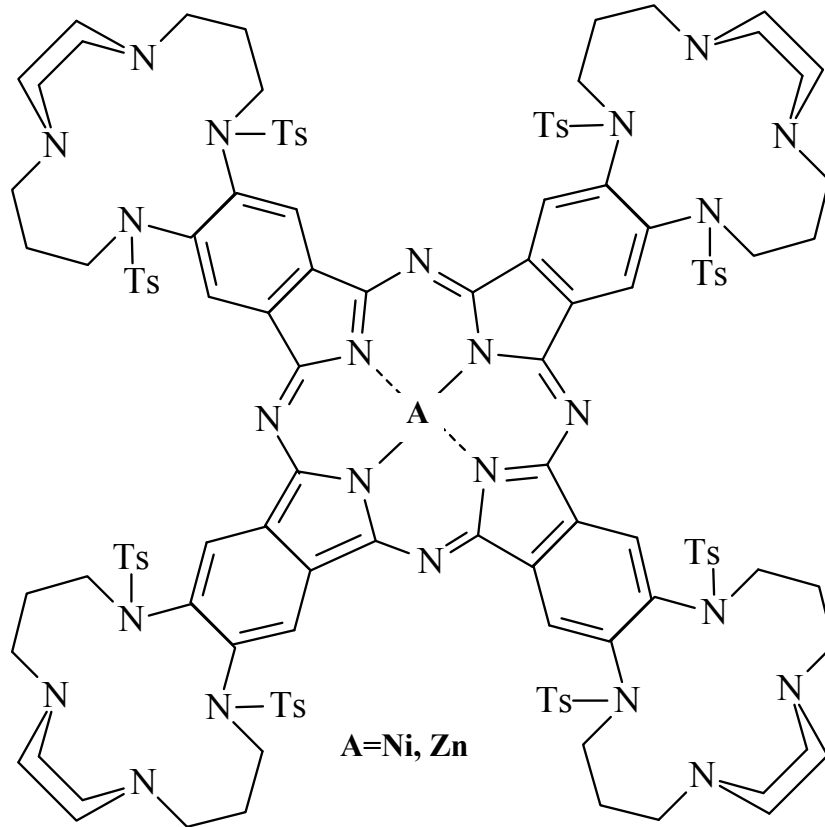
İncelemek istediğimiz numunelerden talyum elementinin bileşikleri ticari olarak temin edilmiş ve diğer kısmı da Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof.Dr. Halit Kantekin ve diğer bir kısmı da Doç.Dr. Kemal Sancak tarafından sentezi yapılmıştır. İncelenilen bileşiklerin sentezi literatürde verilmiştir. İncelenen numuneler kobalt, nikel, bakır ve çinko içeren 2B-Co (Kantekin vd., 2007), 2B-Ni (Kantekin vd., 2007), Cyc-Ni-Pc (Bıyıklıoğlu vd., 2007), Cyc-Zn-Pc (Bıyıklıoğlu vd., 2007), 2B-Co-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), 2B-Ni-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), 2B-Cu-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), 2B-Zn-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), Py-Co-Pc (Bıyıklıoğlu ve Kantekin, 2007), Py-Ni-Pc (Bıyıklıoğlu ve Kantekin, 2007), Py-Cu-Pc (Bıyıklıoğlu ve Kantekin, 2007), Py-Zn-Pc (Bıyıklıoğlu ve Kantekin, 2007), Poly-Co-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), Poly-Ni-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), Poly-Cu-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008), Poly-Zn-Pc (Kantekin ve Bıyıklıoğlu, 2008) bileşikleri ile sülfür içeren 1a (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(propane-1,3-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1b (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(pentane-1,5-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1c (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(hegsane-1,6-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1d (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1e (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(octane-1,8-diyl)bis(4,5dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1f (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(nonane-1,9-diyl)bis(4,5 dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 1g (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(decane-1,10-diyl) bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)) (Ünver vd., 2006), 2 (4-amino-3-(2thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one) (Sancak vd., 2007) bileşiklerinden oluşmaktadır. Çalışılan Co, Ni, Cu ve Zn bileşikleri Şekil 15, Şekil 16, Şekil 17, Şekil 18, Şekil 19 ve S bileşikleri Şekil 20 ve Şekil 21'de verilmiştir.



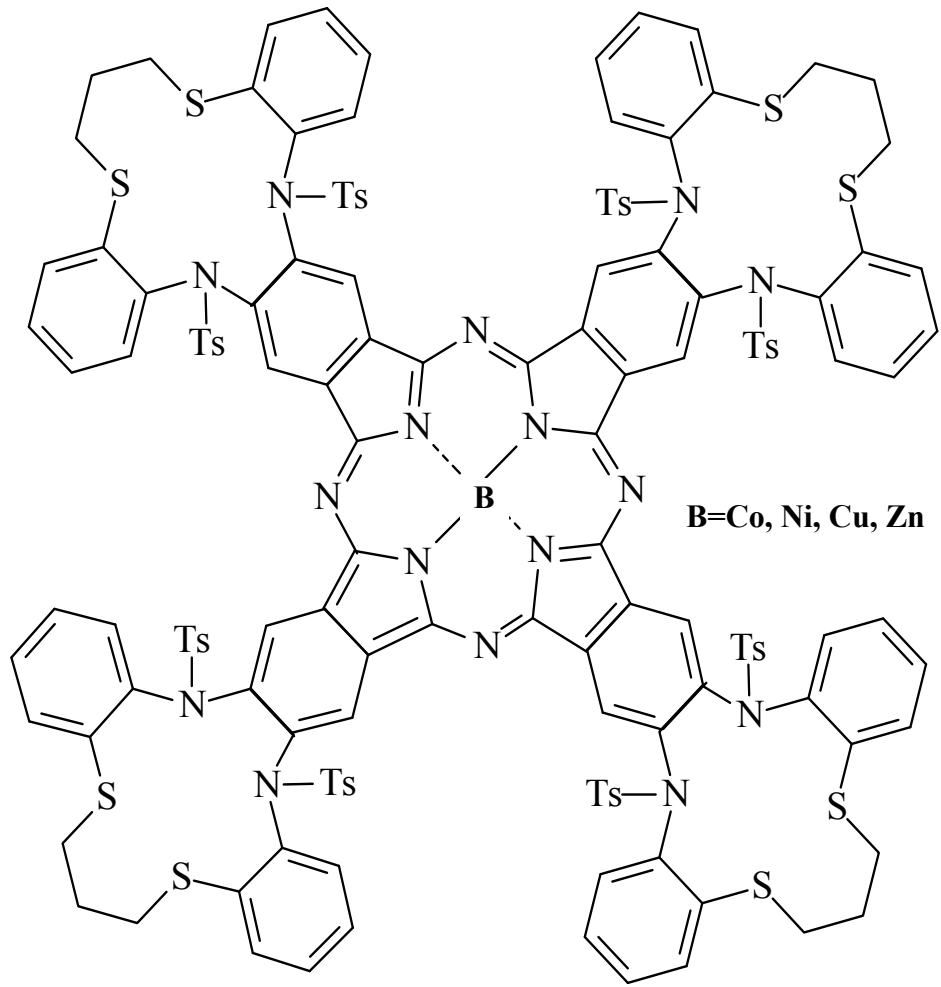
Şekil 15. 2B-Ni bileşiğinin yapısal formülü



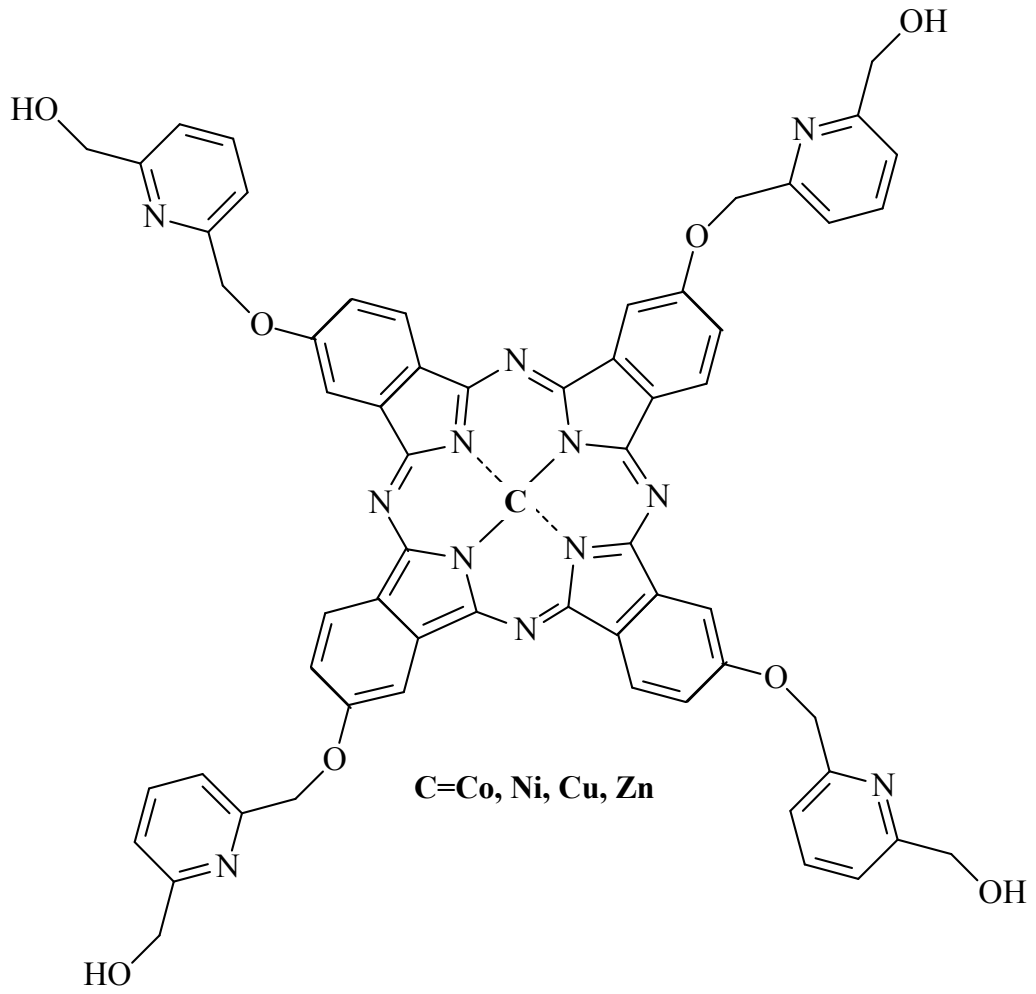
Şekil 16. 2B-Co bileşiğinin yapısal formülü



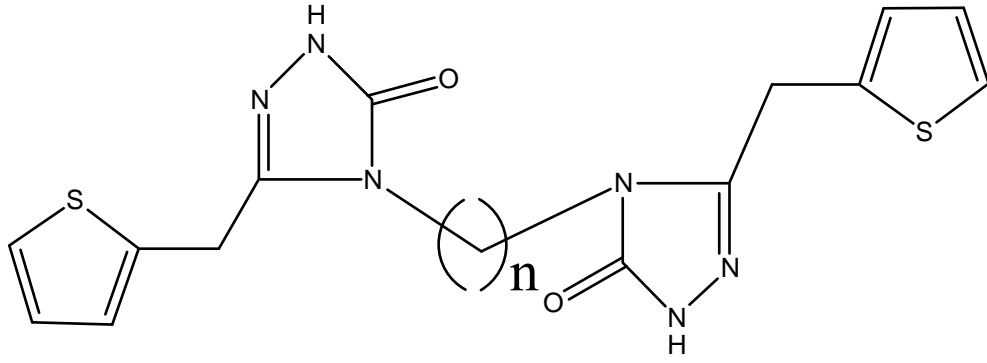
Şekil 17. Cyc-A-Pc bileşiklerinin yapısal formülü



Şekil 18. 2B-B-Pc bileşiklerinin yapısal formülü



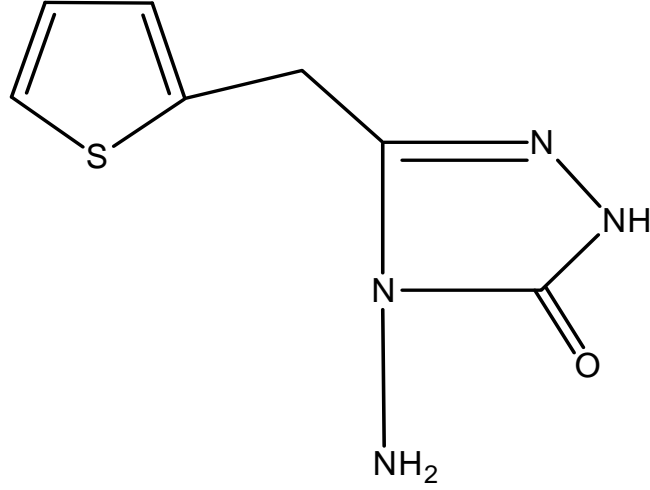
Şekil 19. Py-C-Pc bileşiklerinin yapısal formülü



Bileşik 1

Bileşik	CH ₂ sayısı n: (-CH ₂)
1a (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(propane-1,3-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	3
1b (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(pentane-1,5-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	5
1c (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heksane-1,6-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	6
1d (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	7
1e (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(octane-1,8-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	8
1f (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(nonane-1,9-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	9
1g (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(decane-1,10-diyl)bis (4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one))	10

Şekil 20. 1. grup bileşiklerinin yapısal formülleri



Şekil 21. 2. grup bileşiğinin yapısal formülü

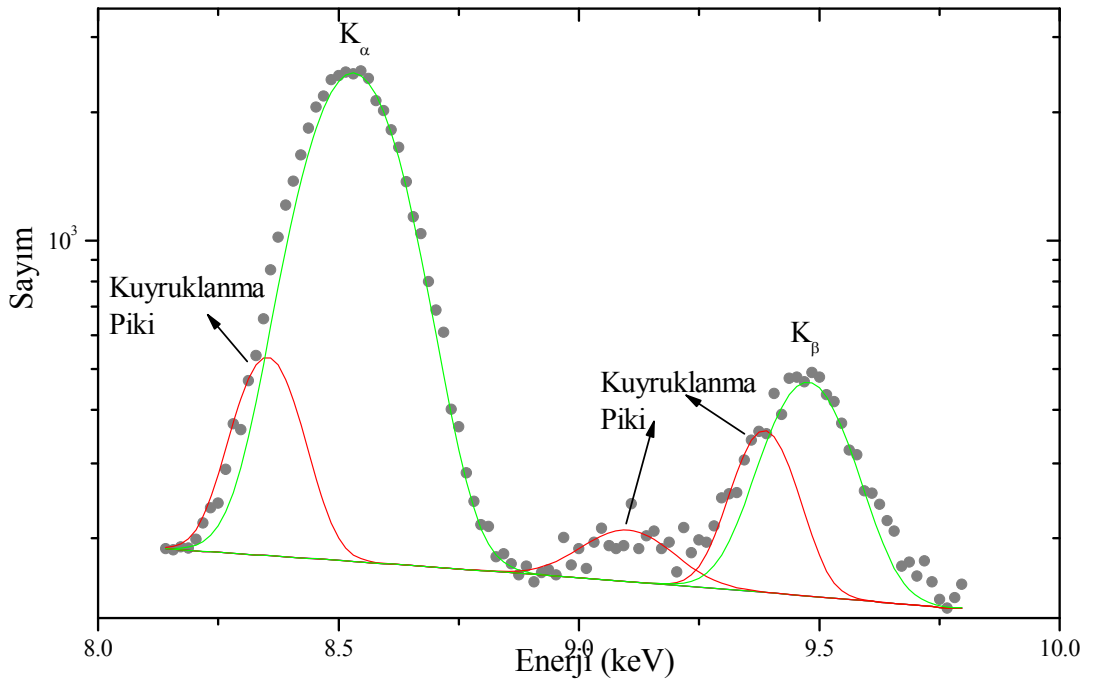
2.5. Numunelerin Hazırlanması

İncelemek istediğimiz numuneler toz olarak temin edilmiş mylar film üzerine 1.44 cm²'lik bir alana mümkün olduğunca homojen olarak dağıtılarak radyoaktif kaynaklarla uyarılmak ve meydana gelen karakteristik X-ışınlarının sayılması için deney geometrisine yerleştirilmişlerdir. Bu numunelerin kütlelerinin tartılması için 10⁻⁴ hassasiyete sahip Sartorius Bp 110 s terazisi kullanılmıştır.

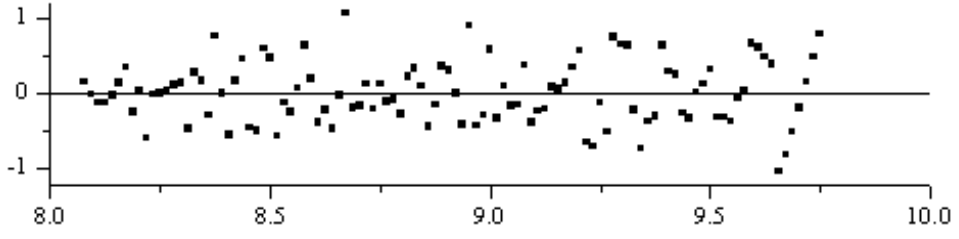
2.6. Numunelerin Uyarılması ve Sayılması

Çalışmamızda, numunelerimiz filtre edilmiş 50mCi'lik bir ⁵⁵Fe ve 50mCi'lik ²⁴¹Am radyoaktif kaynaklarından yayımlanan 5.96 keV enerjili X-ışınları ve 59.543 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılmıştır. Bu sayede elementlerin K ve M tabakası soğurma kıyısından büyük bir enerjiyle uyarılması sağlanmıştır. Aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K ve M X-ışınlarının, spektrumdaki temiz bölgelere düşmesine dikkat edilmiştir. Uyarma sonucunda numunelerden gelen karakteristik X-ışınları yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 5.9 keV'de 150eV, aktif alanı 30mm², kalınlığı 5mm ve Berilyum pencere kalınlığı 30 μ m olan Canberra marka bir Ultra-LEGe dedektörle sayılmıştır.

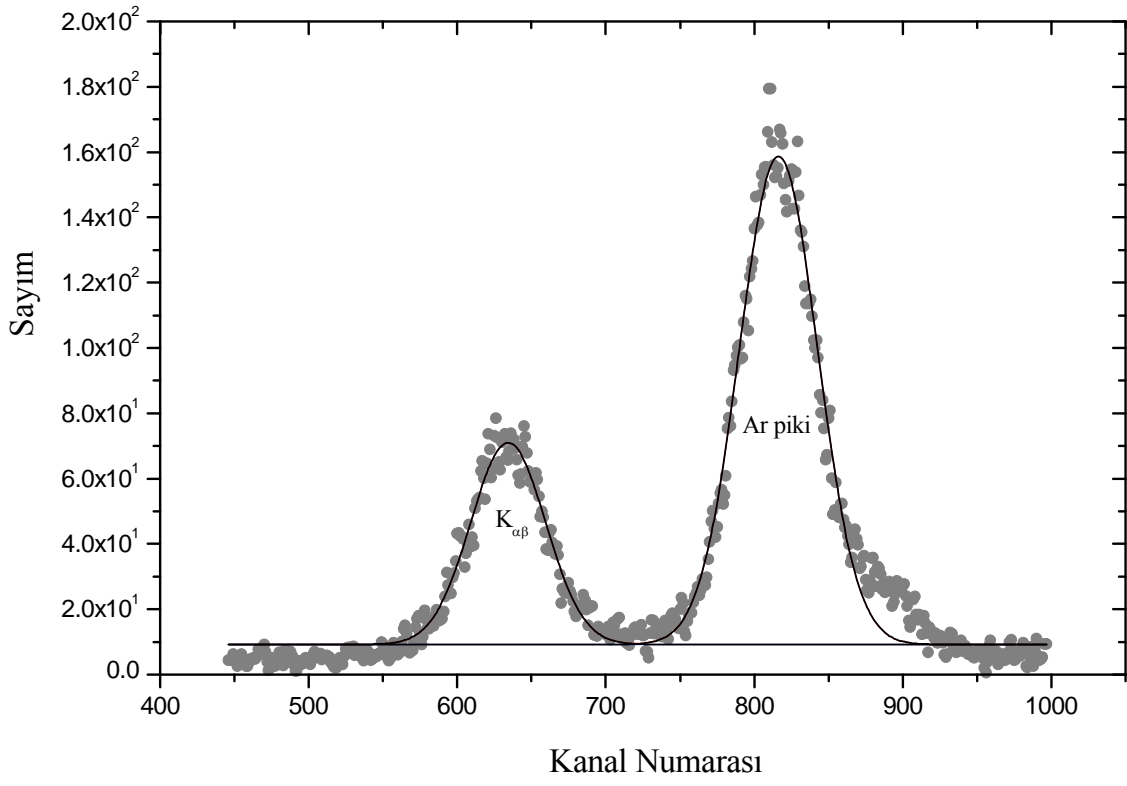
Karakteristik X-ışınları ölçümü ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. İncelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satallite pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikler, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir. Çalışmamızda bu tip pikleri ayırt edebilmek için OriginPro 7.5 SR0 (Demo Version) programı ve bu program içerisinde bulunan, PFM (Peak Fitting Module) modülü yardımıyla K ve M X-ışını pikleri analiz edilmiştir. Bu programın tercih edilmesinin amacı Genie 2000 programının pikleri net olarak ayırmamasıdır. Bu program yardımıyla pik alanlarını kolaylıkla ayırabildiğimizi gösteren Cyc-Zn-Pc bileşiğindeki K_{α} , K_{β} ve kuyruklanma pikleri Şekil 22’te verilmektedir. Aynı bileşiğin K X-ışını spektrumuna göre çizilen rezidü spektrumu Şekil 23’da gösterilmektedir. Yine program yardımıyla analiz edilmiş 1a (3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4’-(propane-1,3-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)), PtO_2 , $AuBr_3$ ve TiO_2 bileşiklerine ait K ve M X-ışını pikleri sırasıyla Şekil 24, 25, 26 ve 27’de verilmiştir.



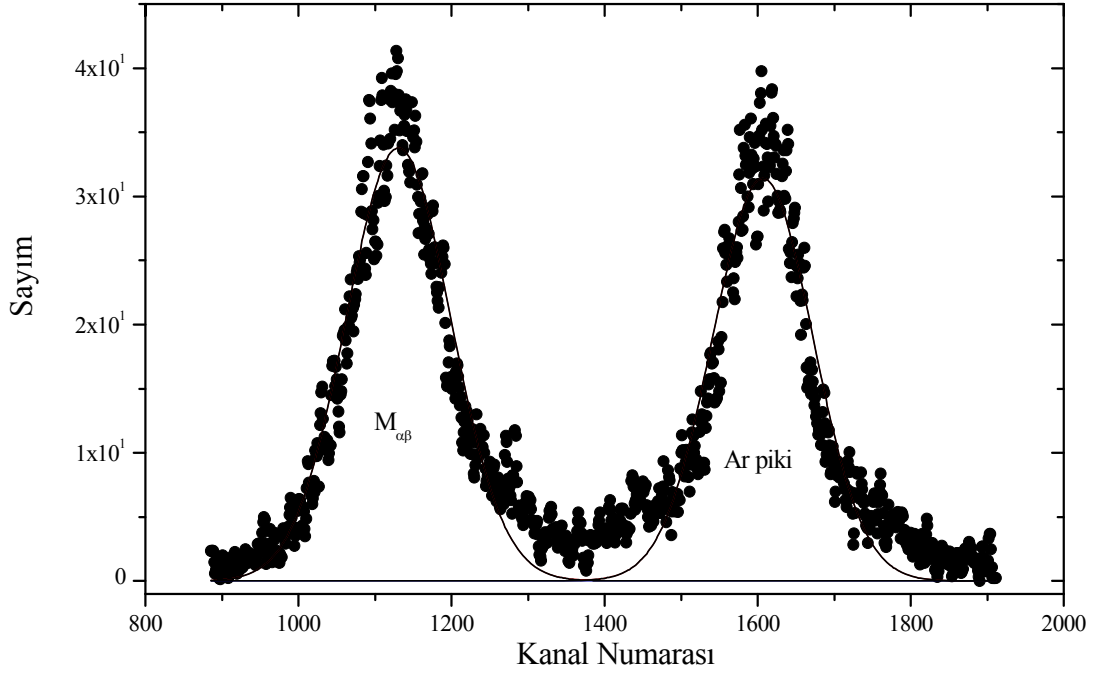
Şekil 22. Cyc-Zn-Pc bileşiğindeki Zn elementinin K X-ışını ve kuyruklanma pikleri



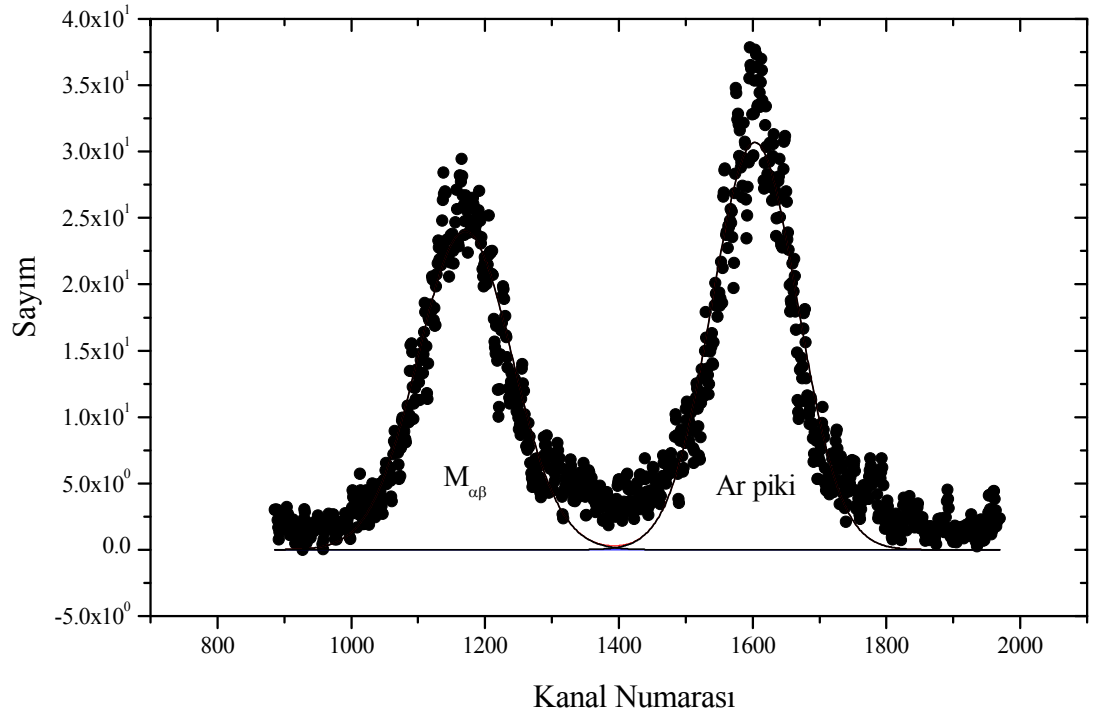
Şekil 23. Cyc-Zn-Pc bileşiğinin K X-ışını spektrumuna ait rezidü spektrumu



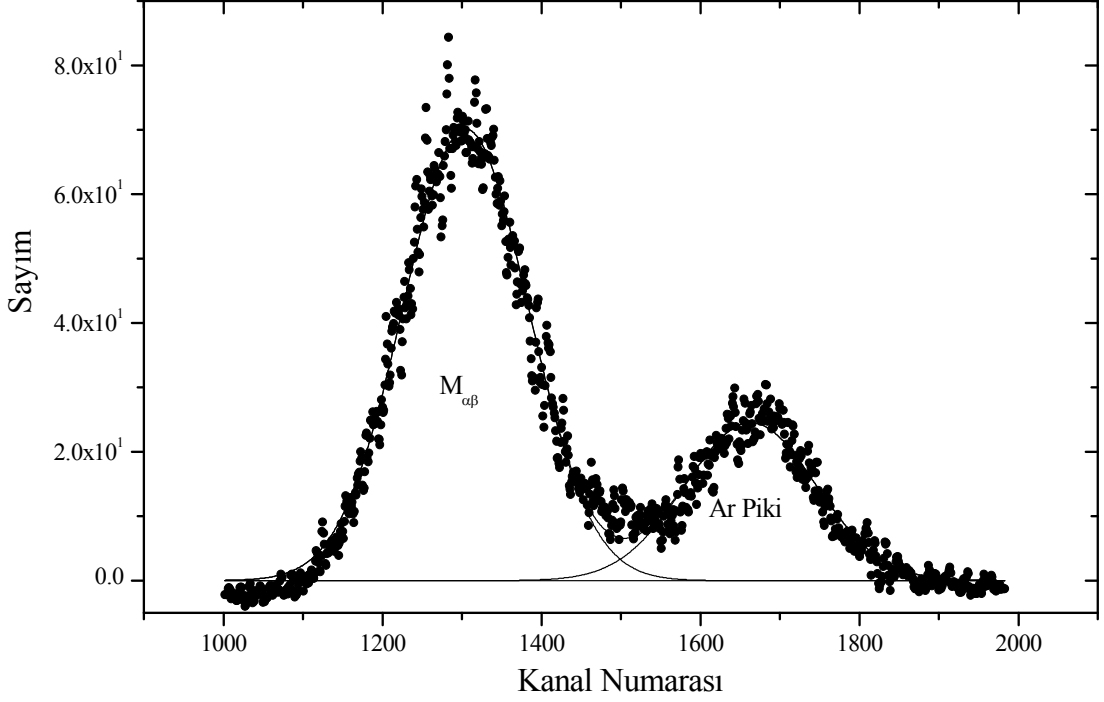
Şekil 24. 1a bileşiğine ait K X-ışını pikleri



Şekil 25. PtO₂ bileşiğine ait M X-ışını pikleri



Şekil 26. AuBr₃ bileşiğine ait M X-ışını pikleri



Şekil 27. TlO₂ bileşiğine ait M X-ışını pikleri

2.7. K Kabuğu ve M_{4,5} Alt Kabukları X-Işını Üretim Tesir Kesiti Deneysel Hesabı

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

$$N = I_0 G \varepsilon m_i \beta \sigma \quad (46)$$

ile verilir (Tıraşoğlu, 1994). Buradan hareketle K X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} m} \quad [i = \alpha, \beta, \alpha\beta] \quad (47)$$

ve M X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{M\alpha\beta} = \frac{N_{K\alpha+\beta}}{I_0 G \varepsilon_{M\alpha\beta} \beta_{\alpha\beta i} m} \quad (48)$$

olarak verilir. Burada N birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışını şiddeti, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, β soğurma düzeltme faktörü ve m numune içindeki analitin madde miktarıdır (g/cm^2).

2.7.1. 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 ($N_{\text{yay.}}$) ile ölçülen X-ışını şiddeti ($N_{\text{ölç.}}$) arasında,

$$N_{\text{ölç.}} = N_{\text{yay.}} \cdot \beta \quad (49)$$

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;

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos\theta_2}\right)\rho D} \quad (i=K,L) \quad (50)$$

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 $\text{Cos}(\theta_2)=1$ alınmıştır. ρD (g/cm^2) ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur.

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (51)$$

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

Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle azaltma katsayılarının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından (Berger vd., 1998) geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın veri tabanı, 1-100 GeV enerji aralığında karışım, bileşik veya herhangi bir element için tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını hesaplamak için kullanılır. XCOM hem standart hem de kullanıma bağlı olarak istenilen enerjide, tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını verir. Ayrıca fotoelektrik, koherent ile inkoherent saçılma ve çift oluşum gibi kısmi kütle azaltma katsayılarının hesaplamalarını da içerir.

2.7.2. $I_0 G \varepsilon$ 'nin Tayini

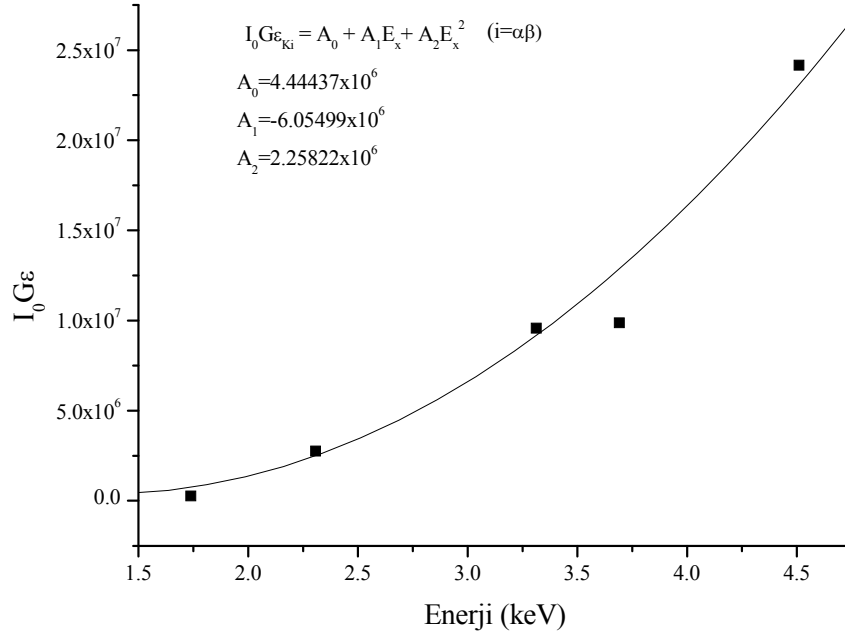
Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerin değerleri bulunabilir. Foton şiddeti, geometrik faktör ve X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi ifadelerini içeren $I_0 G \varepsilon$ değeri çalışmamızda deneysel olarak hesaplanmıştır. ^{55}Fe radyoaktif kaynağı ile Si, S, K, Ca, Ti ve ^{241}Am radyoaktif kaynağı ile Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru ve Cd elementlerinin uyarılması sonucunda elde edilen K_α ve K_β X-ışınları yardımıyla,

$$I_0 G \varepsilon = \frac{N_{Ki}}{\sigma_{Ki} \beta_{Ki} m_i} \quad [i = \alpha, \beta] \quad (52)$$

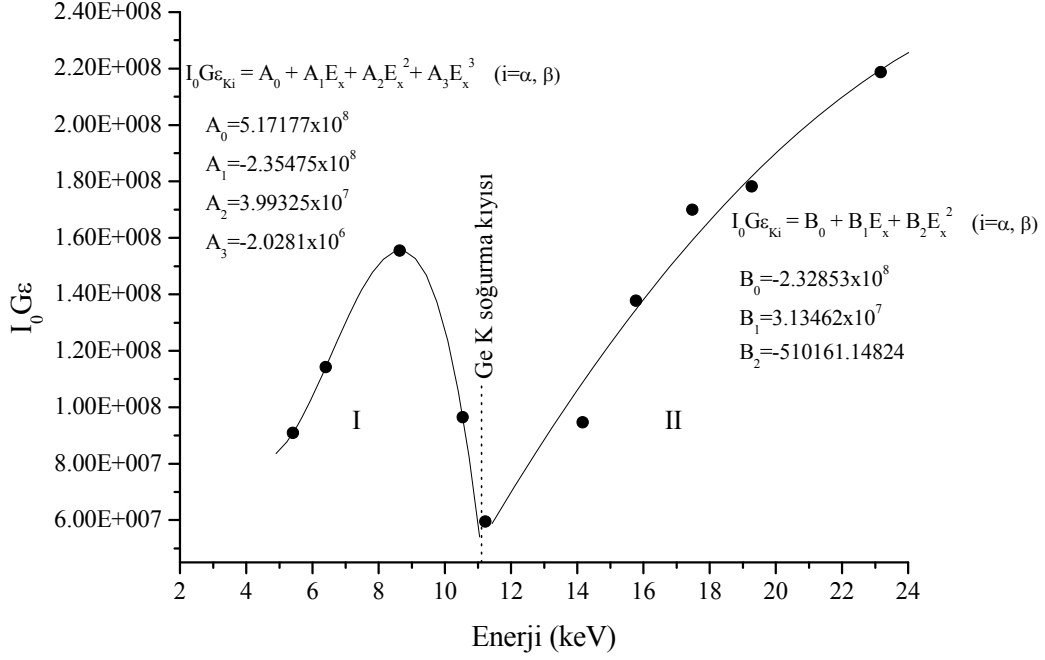
bağıntısından bulunmuştur. $N_{Ki}, \sigma_{Ki}, \beta_{Ki}, m_i$ ifadeleri denklem (47) de izah edildiği gibidir. Bulunan ^{55}Fe ve ^{241}Am için $I_0G\varepsilon$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği Şekil 28 ve Şekil 29’da çizilmiştir. Bununla birlikte bu grafiklerin regrasyonu sonucu elde edilen Fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak $I_0G\varepsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\varepsilon = A_0 + B_1E_x + B_2E_x^2 + B_3E_x^3 + B_4E_x^4 + B_5E_x^5 + \dots \quad (53)$$

Bu denklemlerdeki E_x, K_i ($i=\alpha, \beta, \alpha\beta$) X-ışınlarının enerjileri olup $A_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 \dots$ katsayıları ise sabit değerlerdir.



Şekil 28. ^{55}Fe radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen $I_0G\varepsilon$ 'nin enerji ile değişimi



Şekil 29. ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I_0Ge 'nin enerji ile değişimi

2.8. K Kabuğu Floresans Verimi ve M Kabuğu Ortalama Floresans Verimi Deneysel Hesabı

Herhangi bir tabakaya ait toplam fotoiyonizasyon tesir kesitleri $\sigma_K^P(E)$, $\sigma_4^P(E) + \sigma_5^P(E)$ ve floresans verimleri ω_K ve $\omega_{M4,5}$ olmak üzere, karakteristik X-ışını tesir kesitinin bu iki değer in çarpımından oluşacağı bilinmektedir. Bu düşünceden hareketle K kabuğuna ait floresans verim,

$$\omega_K = \frac{\Sigma \sigma_K}{\sigma_K^P(E)} \quad (54)$$

ve $M_{4,5}$ alt kabuklarına ait ortalama floresans verim,

$$\omega_{M4,5} = \frac{\sigma_{M4,5}}{\sigma_4^P(E) + \sigma_5^P(E)} \quad (55)$$

bağıntılarıyla elde edilir. Burada $\Sigma\sigma_K$ ve $\sigma_{M4,5}$ incelenen elementlerin sırasıyla K ve M kabuğuna ait toplam X-ışını tesir kesitidir. $\sigma_K^P(E)$ ise bir elementin E uyarma enerjisindeki K kabuğu fotoiyonizasyon tesir kesiti ve $\sigma_4^P(E)+\sigma_5^P(E)$ ise M kabuğu fotoiyonizasyon tesir kesitidir (Scofield, 1973).

2.9. K X-ışını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı

Bir elementin herhangi bir karakteristik X-ışını şiddeti

$$I = \frac{N}{\varepsilon\beta} \quad (56)$$

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

$$\frac{I(K_\beta)}{I(K_\alpha)} = \frac{N(K_\beta)}{N(K_\alpha)} \times \frac{\varepsilon(K_\alpha)}{\varepsilon(K_\beta)} \times \frac{\beta(K_\alpha)}{\beta(K_\beta)} \quad (57)$$

Bu bağıntıda N_{Ki} ($i= \alpha, \beta$) karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleridir. β_{Ki} ($i= \alpha, \beta$) karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem (50) den hesaplanmıştır. ε_{Ki} ($i= \alpha, \beta$) 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.

3. BULGULAR

3.1. Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular

Çalışmamızda S, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin bileşiklerinde K kabuğuna ait $K_{\alpha\beta}$, K_{α} ve K_{β} üretim tesir kesiti ifadeleri, teorik (23) ve deneysel (47) denklemleri yardımıyla hesaplanarak Tablo 5 ve Tablo 6'da ve Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerinde M kabuğuna ait $M_{\alpha\beta}$ üretim tesir kesiti ifadeleri teorik (30), (31) ve deneysel (48) denklemleri yardımıyla hesaplanarak Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 5. S elementi ve bileşiklerine ait $K_{\alpha\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr)

Numune	$\sigma_{K\alpha\beta}$ Tesir Kesitleri			
	$\sigma_{K\alpha\beta}$ Deneysel	Teorik		
		$\sigma_{K\alpha}$	$\sigma_{K\beta}$	$\sigma_{K\alpha} + \sigma_{K\beta}$
S	15.249±0.778	14.987	0.706	15.693
1a: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(propane-1,3-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	12.245±0.624	--	--	--
1b: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(pentane-1,5-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	11.960±0.610	--	--	--
1c: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heksane-1,6-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	7.031±0.359	--	--	--
1d: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	6.258±0.319	--	--	--
1e: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(octane-1,8-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	6.046±0.308	--	--	--
1f: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(nonane-1,9-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	4.212±0.215	--	--	--
1g: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(decane-1,10-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	2.774±0.141	--	--	--
2: 4-amino-3-(2thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one	8.893±0.453	--	--	--

Tablo 6. Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşiklerine ait K_{α} ve K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr)

Numune	$\sigma_{K_{\alpha}}$		$\sigma_{K_{\beta}}$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Co	0.325±0.017	0.345	0.0398±0.0020	0.0418
2B-Co-Pc	0.366±0.019	--	0.0462±0.0024	--
2B-Co	0.325±0.017	--	0.0543±0.0028	--
Poly-Co-Pc	0.357±0.018	--	0.0455±0.0023	--
Py-Co-Pc	0.349±0.018	--	0.0355±0.0018	--
Ni	0.459±0.023	0.437	0.0516±0.0026	0.0528
2B-Ni-Pc	0.450±0.023	--	0.0473±0.0024	--
2B-Ni	0.464±0.024	--	0.0453±0.0023	--
Cyc-Ni-Pc	0.461±0.024	--	0.0327±0.0017	--
Poly-Ni-Pc	0.462±0.024	--	0.0461±0.0024	--
Py-Ni-Pc	0.465±0.024	--	0.0420±0.0021	--
Cu	0.471±0.024	0.502	0.0619±0.0032	0.0608
2B-Cu-Pc	0.535±0.027	--	0.0529±0.0027	--
Poly-Cu-Pc	0.476±0.024	--	0.0548±0.0028	--
Py-Cu-Pc	0.475±0.024	--	0.0518±0.0026	--
Zn	0.601±0.031	0.606	0.0765±0.0039	0.0806
2B-Zn-Pc	0.618±0.032	--	0.0845±0.0043	--
Cyc-Zn-Pc	0.567±0.028	--	0.0514±0.0026	--
Poly-Zn-Pc	0.572±0.029	--	0.0646±0.0033	--
Py-Zn-Pc	0.634±0.032	--	0.0611±0.0031	--

Tablo 7. Pt, Au ve Tl elementlerinin bileşiklerine ait $M_{\alpha\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti deneysel ve teorik değerleri (cm^2/gr)

Numune	$\sigma_{M\alpha\beta}$		
	Deneysel	Teorik ^a	Teorik ^b
Pt	7.008±0.357	6.58	6.41
PtO ₂	8.811±0.449	--	--
PtBr ₂	8.461±0.432	--	--
Au	7.731±0.394	7.22	7.28
Au ₂ O ₃	9.856±0.503	--	--
AuBr ₃	9.626±0.491	--	--
Tl	--	8.47	8.67
TlO ₂	10.376±0.529	--	--
Tl ₂ O ₃	10.588±0.540	--	--
TlNO ₃	10.108±0.516	--	--
Tl ₂ CO ₃	10.277±0.524	--	--

Teorik^a (Chen vd., 1980)

Teorik^b (McGuire, 1975)

3.2. Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular

Çalışmamızda K kabuğuna ait floresans verim deneysel olarak (54) denklemi ve $M_{4,5}$ alt kabuklarına ait ortalama floresans verim deneysel olarak (55) yardımıyla hesaplanmıştır. Bulunan ifade Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'da diğer araştırmacıların yaptığı deneysel, teorik ve yarı-deneysel değerler karşılaştırılmıştır.

Tablo 8. S elementi ve bileşiklerine ait ω_K floresans verimi

Numune	ω_K					
	Yapılan Çalışma	Deneysel ^a	Yarı Deneysel ^b	Yarı Deneysel ^c	Teorik ^d	Teorik ^e
S	0.0777±0.0040	0.0788	0.080	0.0803	0.0727	0.0818
1a	0.0624±0.0032	--	--	--	--	--
1b	0.0609±0.0031	--	--	--	--	--
1c	0.0358±0.0018	--	--	--	--	--
1d	0.0319±0.0016	--	--	--	--	--
1e	0.0308±0.0016	--	--	--	--	--
1f	0.0214±0.0011	--	--	--	--	--
1g	0.0141±0.0007	--	--	--	--	--
2	0.0453±0.0023	--	--	--	--	--

Deneysel^a (Şahin vd., 2005)

Yarı Deneysel^b (Krause, 1979)

Yarı Deneysel^c (Hubbell vd., 1994)

Teorik^d (Kostroun vd., 1971)

Teorik^e (Walters and Bhalla, 1971)

Tablo 9. Co, Ni, Cu ve Zn elementlerine ve bileşiklerine ait ω_K fluoresans verimi

Numune	ω_K			
	Yapılan Çalışma	Yarı Deneysel ^a	Teorik ^b	Teorik ^c
Co	0.366±0.019	0.388	0.344	0.3624
2B-Co-Pc	0.413±0.021	--	--	--
2B-Co	0.381±0.019	--	--	--
Poly-Co-Pc	0.404±0.021	--	--	--
Py-Co-Pc	0.386±0.020	--	--	--
Ni	0.440±0.022	0.421	0.379	0.3977
2B-Ni-Pc	0.427±0.021	--	--	--
2B-Ni	0.438±0.022	--	--	--
Cyc-Ni-Pc	0.425±0.021	--	--	--
Poly-Ni-Pc	0.436±0.022	--	--	--
Py-Ni-Pc	0.436±0.022	--	--	--
Cu	0.430±0.022	0.454	0.414	0.4329
2B-Cu-Pc	0.474±0.024	--	--	--
Poly-Cu-Pc	0.428±0.022	--	--	--
Py-Cu-Pc	0.425±0.021	--	--	--
Zn	0.489±0.025	0.486	0.482	0.5014
2B-Zn-Pc	0.508±0.026	--	--	--
Cyc-Zn-Pc	0.447±0.023	--	--	--
Poly-Zn-Pc	0.459±0.023	--	--	--
Py-Zn-Pc	0.502±0.026	--	--	--

Yarı Deneysel^a (Krause, 1979)Teorik^b (Kostroun vd., 1971)Teorik^c (Walters and Bhalla, 1971)

Tablo 10. Pt, Au ve Tl elementlerine ve bileşiklerine ait $\omega_{M4,5}$ ortalama fluoresans verimi

Numune	$\omega_{M4,5}$		
	Deneysel	Teorik ^a	Teorik ^b
Pt	0.0211±0.0011	0.0252	0.0309
PtO ₂	0.0265±0.0014	--	--
PtBr ₂	0.0254±0.0013	--	--
Au	0.0229±0.0012	0.0267	0.0292
Au ₂ O ₃	0.0286±0.0015	--	--
AuBr ₃	0.0279±0.0014	--	--
Tl	--	0.0298	0.0324
TlO ₂	0.0284±0.0014	--	--
Tl ₂ O ₃	0.0290±0.0015	--	--
TlNO ₃	0.0277±0.0014	--	--
Tl ₂ CO ₃	0.0282±0.0014	--	--

Teorik^a (Chen vd., 1980)Teorik^b (McGuire, 1975)

3.3. K_{β}/K_{α} Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular

K kabuğuna ait X-ışını şiddet oranı (K_{α}/K_{β}) Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşikleri için teorik (26) ve deneysel (57) denklemleri kullanılarak hesaplandı. K_{α}/K_{β} şiddet oranı değerleri teorik çalışma sonuçları ile birlikte sırasıyla Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. K_{β}/K_{α} şiddet oranı

Numune	K_{β}/K_{α} Şiddet Oranı		
	Deneysel	Teorik ^a	Teorik ^b
Co	0.1227±0.0063	0.1218	0.1219
2B-Co-Pc	0.1261±0.0064	--	--
2B-Co	0.1669±0.0085	--	--
Poly-Co-Pc	0.1273±0.0065	--	--
Py-Co-Pc	0.1015±0.0052	--	--
Ni	0.1122±0.0057	0.1227	0.1221
2B-Ni-Pc	0.0976±0.0050	--	--
2B-Ni	0.1050±0.0054	--	--
Cyc-Ni-Pc	0.0710±0.0036	--	--
Poly-Ni-Pc	0.1000±0.0051	--	--
Py-Ni-Pc	0.0902±0.0046	--	--
Cu	0.1314±0.0067	0.1216	0.1208
2B-Cu-Pc	0.0989±0.0050	--	--
Poly-Cu-Pc	0.1151±0.0059	--	--
Py-Cu-Pc	0.1090±0.0056	--	--
Zn	0.1197±0.0061	0.1241	0.1233
2B-Zn-Pc	0.1365±0.0070	--	--
Cyc-Zn-Pc	0.0905±0.0046	--	--
Poly-Zn-Pc	0.1130±0.0058	--	--
Py-Zn-Pc	0.0858±0.0044	--	--

Teorik^a (Scofield, 1974)Teorik^b (Manson ve Kennedy, 1974)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda, S elementinin ve bileşiklerinin K kabuğu floresans tesir kesitlerinin, verimlerinin ve şiddet oranlarının ayrıca Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin ve bileşiklerinin K kabuğu floresans tesir kesitlerinin, verimlerinin ve şiddet oranları ile Pt, Au ve Tl elementlerinin ve bileşiklerinin tesir kesitlerinin ve ortalama floresans verimlerinin belirlenmesi ile bunlar üzerine kimyasal etki olup olmadığı araştırılmıştır. K X-ışını floresans tesir kesitleri, verimleri, şiddet oranları ve $M_{4,5}$ alt kabukları tesir kesitleri ve ortalama floresans verimleri deneysel olarak hesaplanmış, gerek literatürde bulunan gerekse bizim hesapladığımız teorik değerlerle birlikte Tablo 5-11'de verilmiştir.

İyi bilinmektedir ki, orbital enerji seviyeleri, örneğin L, M, N, O ve P kabukları, n kuantum sayısının artmasıyla birbirlerine yaklaşırlar. Bu yüzden dış enerji seviyeleri kimyasal çevreye daha duyarlı hale gelirler ve Kristal Alan Teorisine göre ligandlardan daha fazla etkilenirler. Bileşikte, incelenen atomun valans durumu spektrumun ilgili parametreleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Bu etkiler, örnek olarak relatif şiddet, kuyruklanma etkisi ve pikin konumudur. Kimyasal bileşiklerde valans kabuğunun elektron yoğunluğunun değişimi,

a) Merkez atomun valans bandının yeniden düzenlenmesi

b) Merkez atomla ligandlar arasında meydana gelen elektron transferi

mekanizmalarıyla açıklanmaktadır. Sonuç olarak, incelenen bileşikte ilgilenilen elementin elektron yoğunluğundaki değişim valans bandını meydana getiren orbitaller ile valans bandına yakın olan orbitallerin yapısını iç kabuk orbitallerinin yapısından daha fazla etkileyecektir. Buna ek olarak, valans kabuğu elektronlarının transferi perdeleme etkisini değiştireceğinden, dış kabuk elektronlarının bağlanma enerjilerinde de bir değişime sebep olacaktır ve bu durum geçiş oranlarını etkileyecektir. İncelenen bileşikte merkez atomun valans kabuğuna elektron transferi olduğunda bu elementin valans kabuğu elektronları üzerine perdeleme etkisi artacağından dış kabuk elektronlarının bağlanma enerjisi azalır ve bu durum geçiş oranlarını etkiler. Benzer şekilde valans elektronlarının bir kısmını komşu liganda veren elementin dış kabuk elektronları daha az perdeleneceğinden çekirdeğin etkin yükünü daha fazla hissedecek ve bu durumda valans elektronlarının bağlanma enerjisi artacaktır. Valans elektronlarının bağlanma enerjisindeki değişim X-ışını geçişlerini ve buna paralel olarak karakteristik X-ışını oranları ile floresans verimlerini etkileyecektir.

Merkez atom ve ligandlar arasındaki etkileşim sülfür atomunun M_1 , M_2 ve M_3 alt kabuklarında bulunan 3s ve 3p valans elektronlarında meydana gelir. Bu elektronlar aromatik tiofen halkasında bulunan sülfür atomunun kimyasal özelliklerini tayin eder.

Kimyada indüktif etki bir molekülü meydana getiren atomlar boyunca yükün transfer edilmesine dayanan deneysel olarak gözlemlenebilir bir etkidir. Birbirinden farklı iki atom arasındaki bir σ bağındaki elektron bulutu iki atomdan elektronegatifliği fazla olan atoma doğru bir miktar yer değiştirir. Bu durum bağ polarizasyonunda kalıcı bir duruma sebep olur daha fazla elektronegatif olan atom diğer atoma göre bir miktar daha negatif yüke sahip olur. Eğer elektronegatif bir atom diğer atomların oluşturduğu bir yapıya dahil olursa diğer atomlardaki elektronları çekecektir. Bu elektron çekici indüktif etki (-I) olarak bilinir. Bazı guruplar ise dahil oldukları yapıda atomlar üzerine elektron salma özelliğine sahiptirler. Bu elektron salıcı karakter (+I) etkisi olarak bilinir. Mezomerik etki veya rezonans etkisi bir kimyasal bileşikte fonksiyonel gurupların veya substituentlerin bir özelliğidir. Bu etki substituentlerin elektron salma veya çekme özelliklerini tarif etmek için kullanılır ve M harfi ile gösterilir. Eğer substituent elektron çekici bir gurupsa (-M) ile elektron salıcı bir gurupsa (+M) ile ifade edilir. Mezomerik etki p orbitallerinin üst üste binmesinin bir sonucudur.

K X-ışını tesir kesitleri ($\sigma_{K\alpha\beta}$) ve ortalama floresans verim ($\varpi_{K\alpha\beta}$) 1,2,4-triazol-5-one konumunda $N^{4'}$ e bağlı olan CH_2 guruplarının sayısına bağlıdır. İncelenen bileşiklerdeki sülfür atomunun K X-ışını üretim tesir kesitleri ve ortalama floresans verimlerindeki değişimin en önemli sebebinin 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g bileşiklerinde indüktif etki ve 2 bileşiminde mezomerik etki olduğu söylenebilir. İncelenen bileşiklerde sülfür atomu, bileşimin yapısında bulunan diğer atomlardan daha büyük olduğundan daha fazla polarize olabilir. Tablo 5 ve Tablo 8'e bakıldığında K X-ışını üretim tesiri ve ortalama floresans verim değerleri CH_2 guruplarının sayısının artmasıyla azalmaktadır. CH_2 guruplarının sayısındaki değişim aromatik tiofen halkasındaki sülfür atomlarının valans bandının elektron yoğunluğunu değiştirmekte ve bu değişim CH_2 guruplarının sayısı ile orantılı olarak artmaktadır. Sülfür atomundaki elektronlar aromatik halkanın oluşması için kullanıldığından bu elektronlar artık serbest elektron değillerdir. Aynı zamanda bu elektronlar p orbitalleriyle girişim yapmakta ve halkada delokalize olmaktadır. Eğer 1,2,4-triazol-5-one konumunda $N^{4'}$ e bağlı gurup NH_2 olursa K X-ışını üretim tesiri ve ortalama floresans verim değerleri 1b ve 1c için bulunan deneysel değerler arasında çıkmıştır. Burada NH_2 gurubu hem elektron salıcı hemde elektron çekici özellik

göstermektedir. Söz konusu durumdan elektron salma özelliğinin çekme özelliğine daha baskın olduğu gözlenmiştir. Sülfür elementinin K kabuğuna ait X-ışını üretim tesir kesitleri deneysel ve teorik sonuçları Tablo 5'te görülmektedir. Hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerimiz arasında S elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\alpha\beta}$ değerleri için %2.8-82.3 arasında fark bulunmuştur. K kabuğu fluoresans verim değerleri Tablo 8'de verilmiştir. Deneysel değerler, diğer araştırmacıların yaptığı deneysel, yarı-deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır. S elementi ve bileşikleri için deneysel değerlerimizin, Krause (1979)'nin yarı deneysel değerleri ile arasında %2.8-82.4 ve Kostroun vd., (1971)'nin teorik değerleri ile arasında %6-80.6 farklılıklar gözlenmiştir.

Merkez geçiş elementleri ve ligandlar arasındaki etkileşim 3d gurubu elementlerinin M_4 , M_5 ve N_1 alt kabuklarındaki 3d ve 4s elektronları arasında meydana gelir. Bu elektronlar Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin kimyasal özelliklerini belirler. K_β geçişleri 3p elektronlarından ve K_α geçişleri 2p elektronlarından meydana gelmektedir. Dolayısıyla K_β geçişleri K_α geçişlerinden daha fazla kimyasal çevreden etkilenir. İncelenen bileşiklerde merkezi Co, Ni, Cu ve Zn atomlarına 4 çeşit ligand gurubu bağlıdır. Bu tür bileşikler indüktif etki ve konjugasyon göz önüne alındığında, konjugasyon metal-ligand merkezindeki π bağlarından dolayı artmaktadır. Bundan dolayı merkez halka üzerindeki elektron delokalizasyonu artmakta ve bu ise metal-ligand etkileşimindeki değişimleri arttırmaktadır.

Birinci ligand gurubunda, konjugasyon zayıf ve indüktif etki diğer dört ligand gurubuna göre daha kuvvetlidir. Bu ligand gurubunda, oksijen atomu nitrojen atomunun birinci derece komşuluğundadır ve bu nedenle nitrojen atomunun elektron yoğunluğu (-I) etkisine göre azalmakta ve N-(merkez atom) koordinasyon bağı zayıflamaktadır. Diğer ligand gurupları metalofotosiyenin merkez halkasında substitue olmuşlardır ve merkez halka üzerinde indüktif etki meydana getirirler. Bu etki halkadaki π elektronlarının konjugasyonuna göre oldukça zayıftır. Merkez halka üzerindeki 18π elektronunun kuvvetli konjugasyonu fotosiyenin ve metalofotosiyenin metal-ligand etkileşimini değiştirir. Bu etkileşim Co, Ni, Cu ve Zn atomlarının valans band yapısını ve merkez atom ve ligandlar arasındaki yük transferini etkiler. Üçüncü ligand gurubunda, benzen halkaları mezomerik olarak elektron çekici etki göstermektedir. İyi bilinmektedir ki mezomerik etki substituentlerin $\sigma_{K\alpha}$ üretim tesir kesiti değerleri dikkate alındığında kimyasal çevrenin bu değerlere etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Başka bir ifadeyle K_α X-ışını geçişleri $L_{II,III}$ alt kabukları ile K kabuğu arasında meydana gelir ve $L_{II,III}$ alt kabukları valans bandından

uzak olduğundan bu geçişlerin üzerine kimyasal çevrenin etkisi ihmal edilebilir. İncelenen bileşikte merkez atomun elektron yoğunluğundaki artış çekirdeğin perdelemesini arttıracığı için elektronların kabuğa bağlanma enerjisi azalır ve valans elektronları kabuğa daha gevşek bağlı olur ve valans tabakaları dış seviyelere doğru kayar. Elektron yoğunluğundaki azalış etkin çekirdek yükünün artmasına yol açacağından elektronların kabuğa bağlanma enerjisi artacak bunun sonucunda enerji seviyeleri çekirdeğe doğru yaklaşacaktır. Bu durumda elektron veren elementin X-ışını şiddeti artarken elektron alan elementinki ise azalacaktır. Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin K kabuğuna ait X-ışını üretim tesir kesitleri deneysel ve teorik sonuçları Tablo 6'da görülmektedir. Co elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerleri için %1.2-5.8, Ni elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerleri için %3-6.4, Cu elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerleri için %5.2-6.6, Zn elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\alpha}$ değerleri için %1-6.4, Co elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\beta}$ değerleri için %4.8-29.9, Ni elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\beta}$ değerleri için %2.2-38.1, Cu elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\beta}$ değerleri için %2-14.8, Zn elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{K\beta}$ değerleri için %4.8-36.2 kadar fark bulunmaktadır. K kabuğu floresans verim değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Deneysel değerler, diğer araştırmacıların yaptığı deneysel, yarı-deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır. Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşikleri için deneysel değerlerimizin, Krause (1979)'nin yarı deneysel değerleri ile arasında sırasıyla %1-6.4, %1-4.5, %4.4-6.4, %1-8 ve Kostroun vd., (1971)'nin teorik değerleri ile arasında sırasıyla %6.3-20.1, %12-16, %3.9-14.5, %1.3-7.3 farklılıklar bulunmuştur.

Kimyasal çevrenin etkisi aynı zamanda K X-ışını şiddet oranlarında da gözlenmiştir. İncelenen Co, Ni, Cu ve Zn bileşiklerinde merkez atomun valans kabuğuna ligandlardan elektron transferinin olması dış kabuk elektronları üzerine perdelemenin artmasına yol açar. Bu etkinin sonucunda valans kabuğu enerji seviyeleri dışa doğru kayar ve valans elektronlarının bağlanma enerjisi azalır. Valans kabuğu elektronlarının düşük enerjilerle bağlı oluşu X-ışını geçişlerinin ihtimaliyetlerini azaltır. Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşiklerinin K kabuğuna ait X-ışını şiddet oranlarının deneysel ve teorik değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Co, Ni, Cu ve Zn elementleri ve bileşikleri için deneysel K X-ışını şiddet oranı değerlerinin Scofield (1974)'in teorik değerleri arasında sırasıyla %1-37, %8-26.4, %8-18.6 ve %3.5-30.8 fark bulunmuştur.

Her atom ayrı enerji seviyelerinin bir setine sahiptir. N tane serbest atomun bileşimi düşünüldüğünde, bu sistemin kuantum durumlarının dağılımı bir atomun N kere tekrarlanması gibidir. Atomlar bir bileşik oluşturmak için bir araya getirildiklerinde komşu

atomların dış elektronlarının dalga fonksiyonları örtüşmeye başlar. Yani, gerçekte çekirdeğe bağlı olan bu dış elektronlar komşu atomun çekirdeğinin potansiyelini hissetmeye başlar. Dolayısıyla bir kabukta veya alt kabukta bir boşluk meydana getirildiğinde M kabuğu X-ışınlarının yayımlanmasında yer alan dış orbital elektronları komşu ligand atomlarından etkilenmektedir. Dolayısıyla bu etkileşme sonucunda meydana gelen elektron transferi veya elektronların bağlanma enerjilerindeki değişim ışımali ve ışımsız geçiş oranlarını etkiler. Yani, valans elektronlarının perdelenmesindeki artış bağlanma enerjilerini azaltacağından ışımsız geçişlerin gerçekleşme ihtimaliyeti artar ve ışımali geçişlerin gerçekleşme ihtimali azalır. Bunun sonucunda elektronların geçiş olasılıkları, $M_{4,5}$ X-ışını üretim tesir kesiti ve $M_{4,5}$ ortalama floresans verim değerleri değişir. $M_{4,5}$ alt kabuklarına ait X-ışını üretim tesir kesiti değerleri Tablo 7’de verilmektedir. Diğer araştırmacıların yaptığı teorik ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Pt elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{M\alpha\beta}$ deneysel değerlerimiz ile Chen vd., (1980)’nin teorik değerleri ile arasında %6.5-33.9 ve McGuire (1975)’in teorik değerleri arasında %9.3-37.5, Au elementi ve bileşiklerinin $\sigma_{M\alpha\beta}$ deneysel değerlerimiz ile Chen vd., (1980)’nin teorik değerleri arasında %7-36.5 ve McGuire (1975)’in teorik değerleri arasında %6.2-35.4, Tl elementinin bileşiklerinin $\sigma_{M\alpha\beta}$ deneysel değerleri ile Chen vd., (1980)’nin teorik değerleri arasında %19.3-25 ve McGuire (1975)’in teorik değerleri arasında %16.6-22.1 arasında farklılıklar bulunmuştur. $M_{4,5}$ alt kabuklarına ait ortalama floresans verim değerleri Tablo 10’da verilmektedir. Elde edilen deneysel değerler, diğer araştırmacıların teorik değerleri kullanılarak hesaplanan ortalama floresans verim sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Pt, Au ve Tl elementleri ve bileşiklerinin deneysel değerlerinin, Chen vd., (1980)’nin teorik değerleri kullanılarak hesaplanan ortalama $M_{4,5}$ floresans verim değerleri ile arasında sırasıyla %1-16, %4.5-14 ve %2.7-7, McGuire (1975)’in teorik değerleri kullanılarak hesaplanan ortalama $M_{4,5}$ floresans verim değerleri ile arasında sırasıyla %14.2-31, %4.5-21.5 ve %10.5-14.5 farklılıklar bulunmuştur.

S, Co, N, Cu ve Zn elementleri ve bileşiklerinin K X-ışını floresans parametreleri deneysel değerleri uluslar arası dergilerde yayınlanmıştır [Aylıkçı vd., 2008; Aylıkçı vd., 2008].

5. ÖNERİLER

Çalışmamıza ilaveten aynı radyoizotop kaynak kullanılarak aynı elementlerin farklı türdeki bileşiklerinde K tabakası üretim tesir kesiti, floresans verimi ve K X-ışını şiddet oranı deneysel olarak ölçülebilir. Aynı zamanda farklı radyoizotop kaynaklar kullanılarak bu parametrelerin enerjiye bağıllığı incelenebilir.

M kabuğu floresans parametreleri için M_i ($i=1,2,3,4,5$) alt kabuklarının bağlanma enerjileri civarında enerjiler uygulanarak Coster-Kronig ve boşluk transferinden gelen etkiler minimuma indirilebilir. Ayrıca enerjiye bağıl tesir kesiti ve açığa bağıl diferansiyel tesir kesiti deneysel olarak ölçülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Allawadhi, K.L., Sood, B.S., Raj Mittal, Sing, N. ve Mann, K.S, 1994. Production of M X – Rays on Decay of L3 Subshell Vacancies to M Shell in Pb, Th and U, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 27, 15-18.
- 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., 2006. $65 \leq Z \leq 92$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-Işını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., Aylıkçı, V., Bıyıklıoğlu, Z., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin, H., 2008. Influence of Chemical Effect on the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios and $K\beta$ Energy Shift of Co, Ni, Cu, and Zn Complexes, Chinese J. Chem. Phys., 21, 591-595.
- Apaydın, G., Tıraşoğlu, E. ve Söğüt, Ö., 2008. Measurement of Angular Dependence of M X-ray Production Cross-Sections in Re, Bi and U at 5.96 keV, Eur. Phys. J. D, 46, 487-492.
- Arndt, E., Brunner, G. ve Hartman, E., 1982. $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionization and Electron Capture, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15, 887-889
- Atkins, P. ve Jones, L., 1999. Temel Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2. Cilt, Third Edition, W. H. Freeman and Company, New York, U.S.A., 832-837.
- Aylıkçı Küp, N., 2009. Zn ve Co Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Alaşım Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aylıkçı, V., 2006. Hf Elementi Bileşiklerinin X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- 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-triazole-5-one Compounds Containing Thiophene, Chem. Phys. Lett., 461, 332-337.
- Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R.W., Freund, H.U, Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E. ve Rao, P.V., 1972. X-Ray Fluorescence Yields Auger and Coster-Kroning Transition Probabilities, Rev. Mod. Phys., 44, 716-813.
- Baydaş, E., 2000. Atom Numarası $22 \leq Z \leq 29$ Olan Elementlerin Halojenli Bileşiklerinde Uyarma Enerjisine Bağlı olarak K tabakası Floresans Tesir Kesitleri Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya, 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul.

- Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipaş Dağıtımcılık, İstanbul.
- Beling, J.K., Newton, J.O. ve Rose, B., 1952. The Decay of ^{241}Am , Phys. Rev., 87, 670-671.
- Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J. S. ve Zucker, D. S., 1998. XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST Standart Reference Database, 8, (XGAM).
- Bhalla, C. P., 1970. Radiative Transition Probabilities for Vacancies in M Subshells, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 3, 916-924.
- Biyikoğlu, Z. ve Kantekin, H., 2007. Microwave assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines containing four pyridyl groups, Trans. Met. Chem., 32, 851-856.
- Biyikoğlu, Z., Kantekin, H. ve Özil, M., 2007. Microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines containing four 14-membered tetraaza macrocycles, J. Organomet. Chem., 692, 2436-2440.
- Braich, J. S., Verma, P. ve Verma, H. R., 1997. M-shell x-ray production cross section measurements in Pb and Bi due to the impact of protons and nickel ions, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 30, 2359-2373.
- Broll, N., 1986. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15, 271-285.
- Brundle, C.R., Evens, C.A. ve Wilson Jr. S., Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, New York, 1992.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. ve Arndt, E., 1982. Chemical Sensitivity of the $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratio for 3d Elements, At. Mol. Opt. Phys., 15, 4517-4522
- Chang, C. N., Chen, C. T., Yen, C. C., Wu, Y. H., Su, C. W. ve Chiou, S. K., 1994. The Vanadium $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27, 5251-5256
- Chen, M.H., Crasemann, B. ve Mark, H., 1980. Relativistic M-shell Radiationless Transitions, Phys. Rev. A, 21, 449-453.
- Çolak, S., 1992. Zr ve Nb'a ait K Tabakası Floresans Tesir Kesitlerinin Enerji ile Değişiminin Araştırılması, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst., Erzurum.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Deluigi, M. T., Tirao, G., Stutz, G., Cusatis, C. ve Riveros, J. A., 2006. Dependence with the Oxidation State of X-ray Transition Energies, Intensities and Natural Line Widths of Cr $K\beta$ Spectra, Chem. Phys., 325, 477-484.
- Demir, L., Şahin, M., Söğüt, Ö. ve Şahin, Y., 2000. Measurement of Angular Dependence of Photon-Induced Differential Cross-Sections of M X-Rays from Pt, Au and Hg at 5.96 keV, Rad. Phys. Chem., 59, 355-359.
- Durak, R. ve Özdemir, Y., 2001. 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.
- Durak, R. ve Özdemir, Y., 2001. Photon-induced M Shell X-ray Production Cross-Sections and Fluorescence Yield in Heavy Elements at 5.96 keV, Spectrochim. Acta Part B, 56, 455-464.

- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ertuğrul, M., Traşoğlu E., Kurucu, Y. Erzeneoğlu, S., Durak, R. ve Şahin, Y., 1996. Measurement of M Shell X-Ray Production Cross-Sections and Fluorescence Yield for The Elements in Atomic Range $70 \leq Z \leq 92$ at 5.96 keV, Nucl. Instr. Meth. B, 108, 18-22
- Friedman, R.M., Hudis, J. ve Perlman, L., 1972. Chemical Effects on Linewidths Observed in Photoelectron Spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 29, 692-695.
- Garg, R.R., Singh S., Shahi, J.S., Metha, D., Singh N., Trehan, P.N., Kumar, S., Garg, M.L. ve Mangal P.C., 1991. Measurement of M-Shell X-Ray Production Cross-Section Using 5.96 keV Photons, X-Ray Spectrom., 20, 91-95.
- Hubbell, J.H., Trehan, P.N., Singh, N., Chand, B., Mehta, D., Garg, M.L., Garg, R.R., Singh, S. ve Puri, S., 1994. A review, bibliography, and tabulation of K, L, and higher atomic shell X-ray fluorescence yields. J. Phys. Chem. Ref. Data, 23, 339-363.
- Iwatsuki, M. ve Fukasawa, T., 1987. $K\beta_2/K\beta_{1,3}$ X-ray Intensity Ratios of Arsenic, Selenium and Bromine in Various Chemical States (Chemical State Analyses of As, Se and Br by X-ray Method. 4*), X-Ray Spect., 16, 73-79.
- Kantekin, H., Bakaray, A. ve Bıyıklıoğlu, Z., 2007. The synthesis and characterization of a new (E,E)-dioxime containing 13-membered dithiadiazamacrocyclic moieties and its mononuclear complexes, Trans. Met. Chem., 32, 209-213.
- Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., 2008. Microwave-assisted synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines containing four 13-membered dithiadiaza macrocycles, Dyes and Pigments, 77, 98-102.
- Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., 2008. Synthesis and characterization of new polymeric phthalocyanines substituted with pyridine through methyleneoxy bridges by microwave irradiation, Dyes and Pigments, 77, 432-436.
- Kataria, S. K., Govil, R., Saxena, A. ve Bajpei, H. N., 1986. Chemical Effects in X-ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15, 49-53.
- Kawai, J., Ohta, M. ve Konishi, T., 2005. Chemical Effects in High Resolution Nickel $K\alpha$ X-ray Fluorescence Spectra, Anal. Sci., 21, 865-868.
- Kawai, J., Suzuki, C., Adachi, H., Konishi, T. ve Gohshi, Y., 1994. Charge-Transfer Effect on the Linewidth of Fe K X-Ray Fluorescence Spectra, Phys. Rev. B, 50, 11347-11354.
- Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H. ve Gohshi, Y., 1999. Chemical Shift and Lineshape of High-Resolution Ni $K\alpha$ X-ray Fluorescence Spectra, X-Ray Spect., 28, 470-477.
- Kostroun, V.O., Chen, M.H. ve Crasemann, B., 1971. Atomic Radiation Transition Probabilities to 1s state and Theoretical K Sshell Fluorescence Yields. Phys. Rev. A, 3, 533-545.
- Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 307-327.

- Kulshreshtha, S. K., Wagh, D. N. ve Bajpei, H. N., 2005. Chemical Effects on X-ray Fluorescence Yield of Ag⁺ Compounds, X-Ray Spect., 34, 200-202.
- Kupriyanova, T. A., Filippov, M. N. ve Lyamina, O. I., 2003. Chemical Bond Effect on Line Intensities in Arsenic X-ray Emission Spectrum, J. Struct. Chem., 44, 410-419.
- 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
- Lemberge, P., 2000. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations, Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde, Phd Thesis.
- Manson, S.T. ve Kennedy, D.J., 1974. X-ray emission rates in the Hartree- Slater approximation. At. Data Nucl. Data Tab., 14, 111-120.
- McGuire, E.J., 1975. Atomic M-Shell Coster-Kronig , Auger and Radiative Rates and Fluorescence Yields for Ca-Th, Phys. Rev. A, 5, 1043.
- Mukoyama, T., Kaji, H., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1997. Theoretical Estimation of the Chemical Effect on K X-ray Intensity Ratios for 4d Elements, X-Ray Spect., 26, 269-271.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on K β /K α X-ray Intensity Ratios, Physical Review B, 34, 3710-3716.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of K β /K α X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-Ray Spectrom., 29, 426-429.
- Nishibu, S., Yonezawa, S. ve Takashima, M., 2005. Chemical State Analysis of Fluorine in Various Compounds Using X-ray Fluorescence Spectra, J. Fluorine Chem., 126, 1048-1053.
- Öz, E., Erdoğan, H. ve Ertuğrul, M., 1999. Calculation of Average M Shell Fluorescence Yield for Elements with $29 \leq Z \leq 100$, X-Ray Spectrom., 28, 198-202.
- Pawłowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C. ve Basa, D.K., 2002. Valence Electronic Structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from K β -to-K α X-Ray Intensity Ratio Studies, Nucl. Instr. Meth. B, 195, 367-373.
- Puri, S., Metha, D., Chand B., Singh N., Mangal P.C. ve Trehan P.N., 1993. M Shell X-Ray Production Cross-Section and Fluorescence Yields for The Elements with $71 \leq Z \leq 92$ Using 5.96 keV Photons, Nucl. Instr. Meth., B., 73, 319-323.
- Quarles, C. A. ve Estep, L., 1986. Chemical Effects in the K X-ray Yield of Sulfur, Phys. Rev. A, 34, 2488-2491.
- Raj, S., Dhal, B. B., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Solid-State Effects on the K β -to-K α X-ray Intensity Ratios of Ni and Cu in Various Silicide Compounds, Phys. Rev. A, 58, 9025-9029.

- Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 1998. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB, Nucl. Instrum. Methods B, 145, 485-491.
- Raj, S., Padhi, H. C. ve Polasik, M., 2000. Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe MnS and CoS, Nucl. Instrum. Methods B, 160, 443-448.
- Raj, S., Padhi, H. C., Basa, D. K., Polasik, M. ve Pawlowski, F., 1999. $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray Intensity Ratio Studies on the Changes of Valence Electronic Structures of Ti, V, Cr and Co in their Disilicide Compounds, Nucl. Instrum. Meth. B, 152, 417-424.
- Raj, S., Padhi, H.C., Palit, P., Basa, D.K., Polasik, M. ve Pawlowski, F., 2002. Relative K X-Ray Intensity Studies of The Valence Electronic Structure of 3d Transition Metals, Phys. Rev. B, 65, 193105
- Rao, D.V., Cesareo, R. ve Gigante, G.E., 1997. Average M-Shell Fluorescence Yields (ω_M) for Pt, Au and Pb, Radiat. Phys. Chem., 49, 503-504.
- Rao, D.V., Cesareo, R. ve Gigante, G.E., 1997. Total M X-Ray Fluorescence Cross-Sections and Fluorescence Yields for Pt, Au and Pb in The Energy Region $5.47 \leq E \leq 9.39$ keV, Nucl. Instr. Meth. B, 108, 227-232.
- Rebohle, L., Lehmert, U. ve Zschornack, G., 1996. $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratios and Chemical Effects of Some 3d Elements, X-Ray Spect., 25, 295-300.
- Sancak, K., Er, M., Ünver, Y., Yildirim, M., Değirmencioğlu, İ. ve Serbest, K., 2007. Cu(II), Ni(II) and Fe(II) complexes with a new substituted [1,2,4] triazole Schiff base derived from 4-amino-5-(thien-2-yl ethyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: synthesis, characterization and a comparison of theoretical and experimental results by Ab initio calculation, Trans. Met. Chem., 32, 16-22.
- Saracoğlu, A. S., 1983. Temel Kimya, 3. Baskı, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 110-111.
- Sarode, P. R., Ramasesha, S., Madhusudan, W. H. ve Rao, C. N. R., 1979. Relation Between Effective Atomic Charge and Chemical Shifts in X-ray Absorption Spectra of Transition-Metal Compounds, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 2439-2445.
- Sawhney, K. J. S., Lodha, G. S., Kataria, S. K. ve Kulshreshtha, S. K., 2000. Chemical Effects in X-ray Fluorescence by Study of Fe, Pt and U Compounds, X-Ray Spectrom., 29, 173-177.
- Schramm, R., Why Using XRF for Analysis?, Spectro Analytical Instruments, 2000.
- 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.
- Shatendra, K., Allawadhi, K.L. ve Sood, B.S, 1984. Measurement of Average M-Shell Fluorescence Yields in Some High Z Elements, Physica C, 124, 279-281.
- Söğüt, Ö., 1995. K ve L X-ışını Şiddet oranları üzerine Kimyasal Etkiler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).

- Sögüt, Ö., 2000. Coster Kronig Geçiş İhtimaliyetleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Sögüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, Radiat. Phys. and Chem., 64, 343-348.
- Sögüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M., Doğan, O., Erdoğan, H. ve Şimşek, Ö., 2002. Fit Values of M Subshell Fluorescence Yields and Coster-Kronig Transitions for Elements with $20 \leq Z \leq 90$, X-Ray Spectr., 31, 62-70.
- Sögüt, Ö., Çolak, S., Büyükkasap, E. ve Küçükönder, A., 2002. Chemical Effect on Total Mass Attenuation Coefficients of V, Cr, Mn, Co and Ni, J. Radioanal. Nucl. CH, 251, 135-138.
- Sögüt, Ö., Seven, S., Baydaş, E., Büyükkasap, E. ve Küçükönder, A., 2001. Chemical Effects on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce Compounds and Total Mass Attenuation Coefficients of Fe and Cu, Spectrochim. Acta B, 56, 1367-1374.
- Şahin, M., Demir, L. ve Budak, G., 2005. Measurement of K X-ray Fluorescence Cross-Sections and Yields for 5.96 keV Photons, Appl. Radiat. Isotopes, 63, 141-145.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, U.K., 3-24.
- Tıraşoğlu, E., 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Tıraşoğlu, E., 2006. Average Fluorescence Yields of M_{4,5} Subshells for Thorium and Uranium, Eur. Phys. J. D, 37, 177-180.
- Tıraşoğlu, E., Sögüt, Ö., Tekbıyık, A., Apaydın, G. ve Ertuğrul, B., 2007. Measurement of K Shell Fluorescence Cross-Section of Ca and K Compounds, J. Quant. Spectrosc. RA, 103, 275-280.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Ünver, Y., Ustabaş, R., Çoryh, U., Sancak, K. ve Vazquez-Lopez, E. M., 2006. 3,3'-Diisopropyl-4,4'-(hexane-1,6-diyl)bis-[1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one] dihydrate, Acta Crystallogr. E, 62, 3938-3939.
- Walters, D.L. ve Bhalla, C.P., 1971. Z Dependence of the K-LL Auger Rates. Phys. Rev. A, 3, 519-520.
- Watson, R. L., Chiao, T. ve Jenson, F. E., 1975. Chemical Effect on $K\alpha$ X-ray Stallites: New Evidence for Interatomic Transitions, Phys. Rev. Lett., 35, 254-257.
- Yamoto, I., Kaji, H. ve Yoshihara, K., 1986. Studies on Chemical Effects on X-ray Intensity Ratios of $K\beta/K\alpha$ in Nuclear Decay of Technetium Nuclides ^{99m}Tc , ^{97m}Tc , and ^{95m}Tc , J. Chem. Phys., 84, 1, 522-526.

7. EKLER

Ek 1. Doktora Tez Çalışmasından Yayınlanan SCI İndeksli Makaleler



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

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

V. Aylıkci^{a,*}, E. Cengiz^a, G. Apaydın^a, Y. Ünver^b, K. Sancak^b, E. Tıraşoğlu^a

^a Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Turkey

^b Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2008

In final form 2 July 2008

Available online 8 July 2008

ABSTRACT

The influence of the inductive and mesomeric effects on the K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) of sulphur atoms in aromatic thiophene ring was investigated. The samples were excited by 5.96 keV photons from a ⁵⁵Fe annular radioactive source. K X-rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGe detector with a resolution of 150 eV at 5.96 keV. It was observed the effects of the changing the number of CH₃ groups bound to N⁴ at position of 1,2,4-triazol-5-one on the K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) of sulphur in aromatic thiophene ring.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

X-ray emission spectra are known to be influenced by the chemical combination of X-ray emitting atoms with different ligands. The effects of the chemical structure are not large and a theoretical interpretation of these effects has not been established completely. Therefore, these effects have rarely been utilized in the characterization of materials. Moreover, the process of particle size effects, vacancy production, data analysis procedures to acquire the areas under peaks, detector efficiency, and self-absorption in the specimen have to be well controlled. On the contrary, the measured cross-sections and fluorescence yields can be erratic because of the effect of these conditions.

When an electron was excited by photons, electrons, protons and heavy ions vacancy occurs in K shell, either the K_α[K-L_{1,2,3}] from the L-shell transition or K_β[K-M_{2,3}N_{2,3}] from the M and N shells transition may follow. Knowledge of K X-ray production cross-sections (σ_K) and average fluorescence yields (ω_K) are important parameter in atomic and molecular physics, qualitative element analysis using XRF technique and medical physics.

1,2,4-Triazole compounds possess important pharmacological properties such as antifungal and antiviral activities. Examples of such compounds bearing the 1,2,4-triazole residue are fluconazole [1], the powerful azole antifungal agent, and the potent antiviral N-nucleoside ribavirin [2]. Furthermore, various 1,2,4-triazole derivatives have been reported as showing fungicidal [3], antimicrobial [4] and antitumor activity [5], as well as having applications as

anticonvulsants [6], antidepressants [7] and plant growth regulator anticoagulants [8]. Furthermore, in many compounds, the thiophene unit is associated with high anticancer and antifungal activity [9,10].

Chemical effects on K-shell fluorescence parameters of sulphur and 3d transition elements and their compounds were generally investigated and interpreted by a number of researchers using oxidation numbers, valance band structure, chemical bonding type and symmetry. It is also well known that X-ray spectra depend on the chemical surroundings of the atom. Some researchers investigated the chemicals effects on the satellite lines of sulphur K_β emission spectra in several sulphur compounds [11]. K_α X-ray satellite spectra of sulphur compounds were measured and the effect of chemical environment was interpreted with regard to the lifetimes of L-shell vacancies and the transitions between the ligand and central atom [12]. Effect of L- and M-shell ionization on the shapes and parameters of the K X-ray spectra of sulphur were investigated and Dirac-Fock (DF) calculations were performed to explain the influence of removing electrons from L and M shells on the shapes and parameters of its K X-ray spectra [13]. Several studies [14–18] concerned with chemical effect on the K_β/K_α intensity ratios of 3d transition elements and their chemical compounds were conducted. Chemical shifts and main absorption peak in eight manganese compounds were reported and the molecular orbital theory was employed to interpret the shifts observed with the change in the oxidation state and in the ligands of the manganese atom. As a result, it was shown that the most important factor causing the chemical shifts was the valency [19]. A large number of investigations of K X-ray production/fluorescence cross-sections and fluorescence yields for different pure elements and chemical

* Corresponding author. Fax: +90 462 3253195.
E-mail address: v.aylikci@ktu.edu.tr (V. Aylıkci).

effect on the K-shell fluorescence yield of different element compounds have been reported by workers [20–36]. Chemical effects on the K_{β}/K_{α} and I_i/I_{α} ($i = \alpha, \beta, \ell, \eta$) X-ray intensity ratios, L-shell cross-sections and fluorescence parameters were investigated by our group [37–41].

The main purpose of this work is to investigate how the values of K X-ray production cross-section and average fluorescence yield change with the number of CH_2 and NH_2 group bound to N^4 at position of 1,2,4-triazol-5-one.

2. Experimental procedure

2.1. Sample preparation

2.1.1. General procedure: 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g

To a solution of *N*-(1-ethoxy-2-thiophen-2-yl-ethylidene)hydrazine carboxylic acid ethyl ester (0.02 mol) in water (100 ml), (1,3-1,5-1,6-1,7-1,8-1,9-1,10)-diaminoalkane (0.01 mol) was added and refluxed for 6 h. The resulting precipitate, (I), was cooled to room temperature and filtered off and washed with cold water. Crystals of (I) were grown from ethanol/water (1:1 v/v) solution by slow evaporation for 7 d at room temperature [42].

2.1.2. General procedure: 2

To a solution of 0.61 cm³ hydrazine hydrate (100%) (10 mmol) in 50 cm³ deionized water, *N*-(1-ethoxy-2-thiophen-2-yl-ethylidene)hydrazine carboxylic acid ethyl ester (10 mmol) was added over 2 h. The reaction mixture was refluxed for 6 h under N_2 . At the end of this period, the reaction medium was cooled to room temperature and the crude product precipitated was filtered, and recrystallized from water to give (2) as a white crystalline powder [43].

2.2. X-ray fluorescence analysis

The studied compounds were illustrated in Fig. 1. The geometry of the experimental set-up for our annular source used in the X-ray fluorescence analysis is shown in Fig. 2 and the live time was selected as 5000 s for each sample. In this experimental set-up, 5.96 keV photons emitted by an annular 50 mCi (1.85 GBq) ⁵⁵Fe radioactive source were used. The fluorescence K X-rays from the sample were detected by a collimated Ultra-LEGe detector having a thickness of 5 mm and an energy resolution of 150 eV at 5.96 keV. The output from the preamplifier, with a pulse pile-up rejection capability, was fed to a multi-channel analyzer interfaced with a personal computer provided with suitable software for data acquisition and peak analysis. Spectra were analyzed using the Nucleus program (Tennelec PCA II). In order to reduce the statistical error in the experimental measurements, the measurements were repeated three times on the same target and the spectra were analyzed by using ORIGIN software program.

In the present study, Fig. 3 shows the spectra of K X-rays for compound 1a.

The experimental K-shell X-ray production cross-sections $\sigma_{K\alpha\beta}$ (cm²/gr) were evaluated using the equation:

$$\sigma_{K\alpha\beta} = \frac{N_{K\alpha\beta}}{I_0 G \varepsilon_{K\alpha\beta} \beta_{K\alpha\beta} t} \quad (1)$$

where $N_{K\alpha\beta}$ is the net counts per unit time under the associated elemental photopeak; $I_0 G$, the intensity of exciting radiation falling on sample; ε , the detector efficiency for the K X-rays of the element; t , the thickness of target in g/cm² and $\beta_{K\alpha\beta}$, the self-absorption given by

$$\beta = \frac{1 - \exp\{[-(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{em}} \csc \theta_2) m_i]\}}{(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{em}} \csc \theta_2) m_i} \quad (2)$$

where μ_{inc} and μ_{em} are the mass attenuation coefficients (cm²/gr) of incident photons and emitted characteristic X-rays respectively [44]; the angles of incident photons and emitted X-rays with respect to the surface of the samples θ_1 and θ_2 , were equal to 45° and 90° in the present experimental set-up, respectively. The product $I_0 G \varepsilon$, containing the terms related to the incident photon flux, geometrical factor and absolute efficiency of the X-ray detector, was determined by collecting the K_{α} and K_{β} X-ray spectra of samples of Si, S, K, Ca and Ti for ⁵⁵Fe in the same geometry using the equation:

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = \frac{I_{K_i}}{\sigma_{K_i}^x \beta_{K_i} m_i} \quad (3)$$

where I_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i group of X-rays, I_0 is the intensity of the incident radiation, G is a geometrical factor, ε_{K_i} is the detection efficiency for the K_i group of X-rays, β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic X-rays.

Theoretical values of σ_{K_i} X-ray production cross-sections were calculated using the equation:

$$\sigma_{K_i}^x = \sigma_K^x(E) \omega_K f_{K_i} \quad (4)$$

where $\sigma_K^x(E)$ is the K-shell photoionization cross-section of the given element for the excitation energy E [45], ω_K is the K-shell fluorescence yield [46], and f_{K_i} is the emission rate of the fractional X-ray for K_{α} and K_{β} X-rays [47]. The factor $I_0 G \varepsilon_{K_i}$ was fitted as a function of energy using the equations:

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = A_0 + A_1 E_x + A_2 E_x^2 \quad (5)$$

where E_x is the K_{α} and K_{β} X-ray energy and A_0 , A_1 and A_2 are constants evaluated from a fitting polynomial. The variation of the factor $I_0 G \varepsilon_{K_i}$ as a function of the mean K X-ray energy is shown in Fig. 4.

The theoretical K X-ray production cross-sections were evaluated by using Eq. (4).

The average K-shell fluorescence yields ($\bar{\omega}_K$) have been determined semi-empirically using the equation:

$$\bar{\omega}_K = \frac{\sum \sigma_{K_i}^x}{\sigma_K^x(E)} \quad (6)$$

where $\sum \sigma_{K_i}^x$ ($i = \alpha$ and β) is the total K X-ray fluorescence cross-section, $\sigma_K^x(E)$ the K-shell photoionization cross-section of given element for the excitation energy E [45].

3. Results and discussion

The measured values of K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\bar{\omega}_{K\alpha\beta}$) of sulphur in aromatic thiophene ring excited with 5.96 keV energy are given in Tables 1 and 2, respectively.

The results of the measurements shown in Tables 1 and 2 indicate that K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\bar{\omega}_{K\alpha\beta}$) are affected by the chemical environment of the emitting atom. The interaction between the central atom and ligands come into existence in valance state and outermost 3s and 3p electrons in the close lying M_1 , M_2 , and M_3 subshells. These electrons determine the chemical properties of sulphur in aromatic thiophene ring. It is well known that orbital energy levels, such as L, M, N, O, and P shells, are close to each other with increasing quantum number n . Therefore, outer energy levels are sensitive to the chemical environment with this effect and they are strongly influenced by ligands in terms of crystal field theory. In the bond formation, valance state of the atom has an important effect on the related parameters of the spectrum such

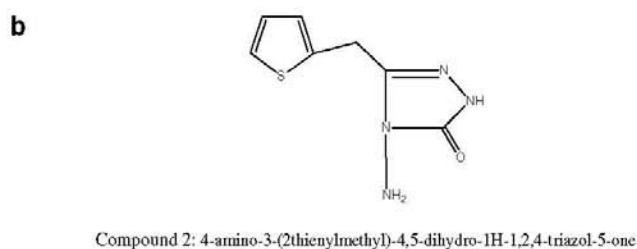
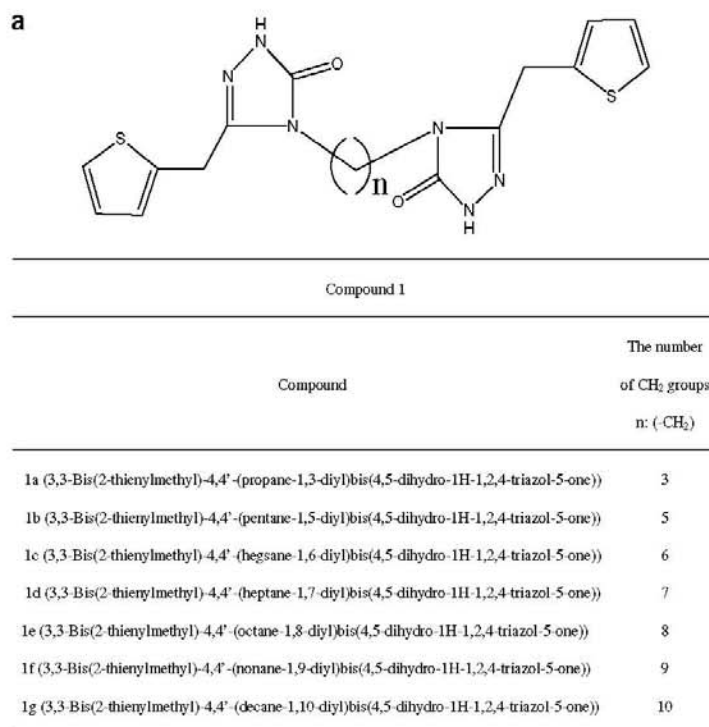


Fig. 1. The structural formula of compounds 1 and 2.

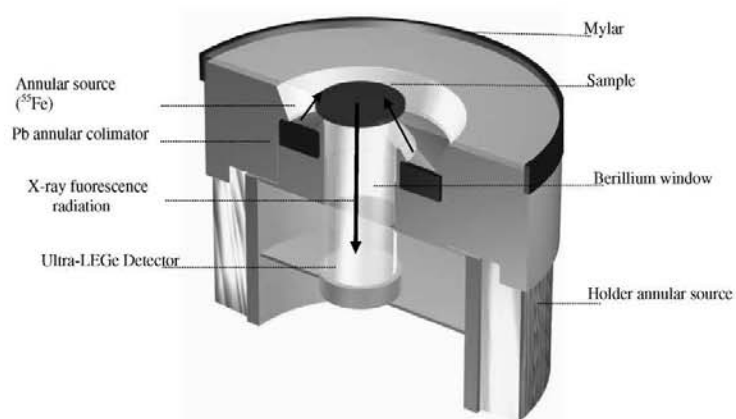


Fig. 2. Geometry of the experimental set-up.

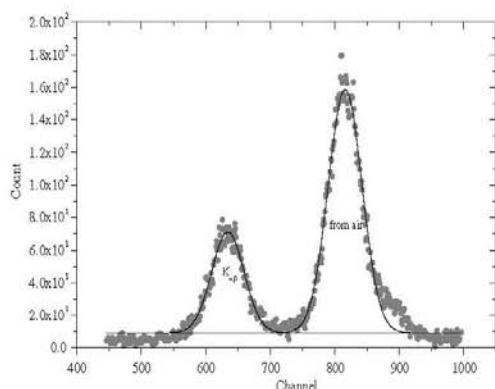


Fig. 3. Typical KX-ray spectrum for compound: 1a.

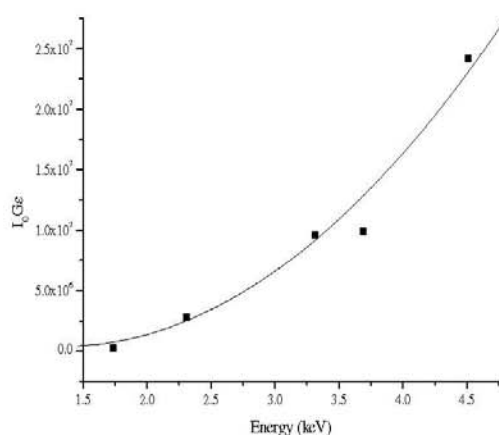


Fig. 4. The variation of the factor $I_0 G_e$ as a function of the mean KX-ray energy.

as relative intensity, Auger effect and peak position. In the chemical compounds, some valance charge is removed (or transferred) from the atom. Consequently, the electronic screening is reduced and binding energies of the outer shells are changed. Thus, binding energies of outer shell electrons are affected by the changed valance charge.

The inductive effect in chemistry is an experimentally observable effect of the transmission of charge through a chain of atoms in a molecule by electrostatic induction. The net polar effect exerted by a substituent is a combination of this inductive effect and the mesomeric effect. If the electronegative atom is then joined to atoms or groups, the positive charge is relayed to the other atoms in the chain. This is the electron-releasing inductive effect, also known as the $+I$ effect such as $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups. Some groups are electron-withdrawing. This is electron-withdrawing character is indicated by the $-I$ effect such as $-\text{NO}_2$ group.

The mesomeric effect or resonance effect in chemistry is a property of substituents or functional groups in a chemical compound. The effect is used in a qualitative way and describes the electron-withdrawing or releasing properties of substituents based on relevant resonance structures and $-\text{NH}_2$ group shows not only $-I$ effect but also $+M$ effect. Inductive effect is effective on σ -bonds and mesomeric effect is effective on π -bonds.

The inductive effect on KX-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) depend on the number of $-\text{CH}_2$ groups bound to N^4 at position of 1,2,4-triazol-5-one. In our study, it is possible to say that one of the most important factors causing the changes in the KX-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) are the inductive effect in compound 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g and mesomeric effect in compound 2. 3s and 3p orbitals of sulphur atom are part of the valance state and the distribution of electronic population of the valance band varies according to inductive and mesomeric effects.

In this work, sulphur is bigger than the other atoms in the investigated compounds so sulphur can be polarized than the others. As seen from Tables 1 and 2, the values of K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields decrease with the increasing the number of CH_2 groups bound to N^4 at position of 1,2,4-triazol-5-one. The CH_2 groups bound to N^4 at position of 1,2,4-triazol-5-one, which have the inductive effect, only vary in aromatic thiophene ring investigated in the present work. Therefore, the changing in the number of CH_2 groups (namely the length of CH_2 groups) changes the electron density of sulphur atoms in aromatic thiophene ring and this variation increases proportionally with the increasing in the number of CH_2 groups. The concept of inductive effect $+I$ express that one group which releases the electron can affect along the three bonds in the compounds. After the three bonds, the inductive effect dramatically reduces. When the experimental results are taken into consideration in investigated compounds, this decrease in the inductive effect is clearly shown. In addition, because the electrons which are on the sulphur atom are utilized to build the aromatic ring, these electrons are not

Table 1
The K shell X ray production cross-sections of studied compounds

Compounds	$\sigma_{K\alpha\beta}$ (g/cm^2)	Theoretical ^a		
		Experimental	$\sigma_{K\alpha}$	$\sigma_{K\beta}$
S (pure)	15.249 ± 0.778	14.987	0.7062	15.6935
1a: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(propane-1,3-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	12.245 ± 0.624	–	–	–
1b: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(pentane-1,5-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	11.960 ± 0.610	–	–	–
1c: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,6-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	7.031 ± 0.359	–	–	–
1d: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	6.258 ± 0.319	–	–	–
1e: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(octane-1,8-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	6.046 ± 0.308	–	–	–
1f: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(nonane-1,9-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	4.212 ± 0.215	–	–	–
1g: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(decane-1,10-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	2.774 ± 0.141	–	–	–
2: 4-Amino-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one	8.893 ± 0.453	–	–	–

^a Calculated.

Table 2
The K-shell X-ray average fluorescence yields of studied compounds

Compounds	$\omega_{K\alpha\beta}$			
	Experimental	Theoretical		
		[49]	[46]	[50]
S (pure)	0.0777 ± 0.0040	0.0788	0.080	0.0803
1a: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(propane-1,3-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0624 ± 0.0032	–	–	–
1b: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(pentane-1,5-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0609 ± 0.0031	–	–	–
1c: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,6-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0358 ± 0.0018	–	–	–
1d: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0319 ± 0.0016	–	–	–
1e: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(octane-1,8-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0308 ± 0.0016	–	–	–
1f: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(nonane-1,9-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0214 ± 0.0011	–	–	–
1g: 3,3-Bis(2-thienylmethyl)-4,4'-(decane-1,10-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one)	0.0141 ± 0.0007	–	–	–
2: 4-Amino-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one	0.0453 ± 0.0023	–	–	–

called to be free electrons. The electrons also create interference with p-orbitals of the ring and these electrons delocalize in the ring. Because of this reason; it is thought that since the number of CH₂ groups change, the all additions to K_α and K_β transitions are because of the electron-releasing (+I effect) to sulphur atom in the aromatic thiophene ring.

If NH₂ group bound to N⁴ at position of 1,2,4-triazol-5-one are set in place of CH₂ group, the experimental results show that the value of K X-ray production cross-section and average fluorescence yields are found between the **1b** and **1c**. Because NH₂ group has not only –I effect but also +M effect or resonance effect. It is shown from the results that +M effect predominates more than –I effect [48].

A plot of K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields versus the number of CH₂ groups is shown in Fig. 5a and b, respectively. As shown in Fig. 5a and b, there are deviations from linearity in some experimental results. The reason of these deviations is that the inductive electron-releasing significantly reduces when the number of CH₂ groups increase in the compounds.

As seen from Tables 1 and 2, K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) of sulphur in aromatic thiophene ring are different from the appropriate values for pure element. Therefore, these statements about the inductive and mesomeric effects cannot be only used to explain the changes

in the K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields. That is why, it have to be discussed the influence of removing electrons from L and M shells on the K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields by photons. In addition to the ionization of the K shell, the ionization of the L and M shells, especially 2p (2p⁻¹, 2p⁻², 2p⁻³, 2p⁻⁴, 2p⁻⁵) and 3p (3p⁻¹, 3p⁻², 3p⁻³) subshells, can be caused extreme effect on the K-shell cross-sections and fluorescence yields. Because the valance state of sulphur consists of the 3s and 3p electrons, electron-withdrawing or electron-releasing processes can be affected on the electron removing process especially from M shell. Because of this effect, the number of transitions from 3p subshell to 1s subshell can be changed and the transitions from the 3p subshell to 1s subshell are directly related to the K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields. In the literature, The K_β/K_α intensity ratios and energy shifts are interpreted and well explained with the use of the results of the extensive single-configuration Dirac–Fock (DF) calculations (within the multiconfiguration DF method) carried out for sulphur [13].

In the present work, the K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\omega_{K\alpha\beta}$) were measured. It was especially chosen these compounds because inductive and mesomeric effects are very important to understand for the explanation of physical and chemical data of chemical compounds.

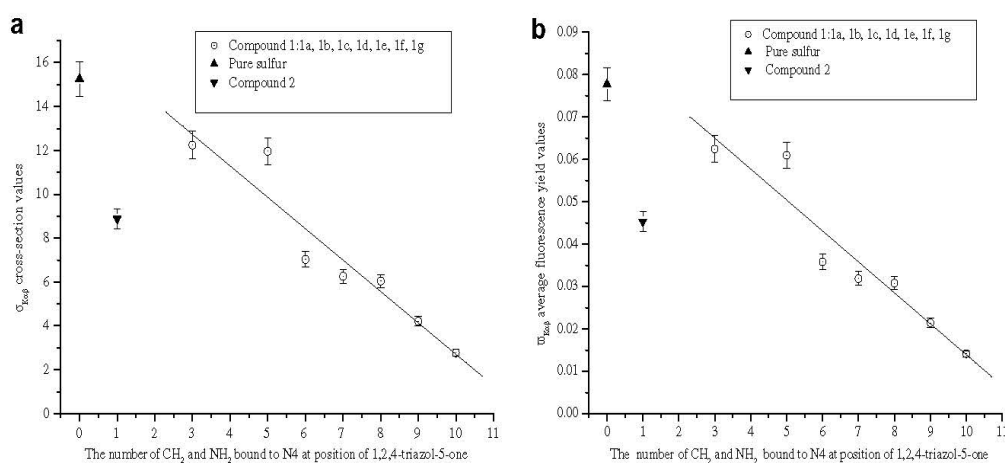


Fig. 5. The variation of (a) $\sigma_{K\alpha\beta}$ cross-sections and (b) $\omega_{K\alpha\beta}$ fluorescence yields as a function of a number of CH₂ groups.

Therefore, it was tried to explain the influence of the inductive and mesomeric effects on the K X-ray production cross-sections ($\sigma_{K\alpha\beta}$) and average fluorescence yields ($\overline{W}_{K\alpha\beta}$) values.

To obtain more absolute results about inductive and mesomeric effects on the K X-ray production cross-sections and average fluorescence yields, it is planned to extend these measurements for both various elements and various compounds.

Acknowledgement

This work was done with the support of the Karadeniz Technical University Research Fund under Project No(s). 2007.111.001.2.

References

- [1] T. Tsukuda, Y. Shiratori, M. Watanabe, H. Ohtsuka, K. Hattori, M. Shirai, N. Shimma, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8 (1998) 1819.
- [2] J.T. Witkoaski, R.K. Robins, R.W. Sidwell, L.N. Simon, *J. Med. Chem.* 15 (1972) 1150.
- [3] G. Heubach, B. Sachse, H. Buerstell, *Ger. Off. 2* (1979) 826.
- [4] D.A. Griffin, S.K. Mannion, European Patent Application No. EP 199, 1986, 474.
- [5] N.B. Hanna, S.D. Dimitrijevic, S.B. Larson, R.K. Robsin, G.R. Revankar, *J. Heterocycl. Chem.* 25 (1988) 1857.
- [6] M.I. Husain, M. Amir, *J. Indian Chem. Soc.* 63 (1986) 317.
- [7] S.-H.L. Chiu, S.-E.W. Huskey, *Drug. Metab. Dispos.* 26 (1998) 838.
- [8] R. Elliott, R.L. Sunley, D.A. Griffin, UK Patent Application GB 2 175, 1986, 301.
- [9] R.A. Smith, J. Barbosa, C.L. Blum, M.A. Bobko, *Bioorg. Med. Chem.* 11 (2001) 2775.
- [10] A.T. Nakib, J.M. Megan, L.M. Burke, *J. Chem. Res. (S)* (1994) 170.
- [11] M.T. Deluigi, J.A. Riveros, *Chem. Phys.* 325 (2006) 472.
- [12] R.L. Watson, T. Chiao, F.E. Jenson, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 254.
- [13] K. Slabkowska, M. Polasik, *Nucl. Instrum. Meth. B* 205 (2003) 123.
- [14] Ö. Söğüt, S. Seven, E. Baydaş, E. Büyükkasap, A. Küçükönder, *X-ray Spectrom.* 56 (2001) 1367.
- [15] S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, *Nucl. Instrum. Meth. B* 160 (2000) 443.
- [16] L. Rebohle, U. Lehnert, G. Zschornack, *X-ray Spectrom.* 25 (1996) 295.
- [17] G. Brunner, M. Nagel, E. Hartmann, E. Arndt, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 15 (1982) 4517.
- [18] T. Mukoyama, K. Taniguchi, H. Adachi, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3710.
- [19] M.Y. Apte, C. Mande, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982) 607.
- [20] R. Gowda, B. Sanjeevaiah, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 2425.
- [21] R. Gowda, B. Sanjeevaiah, *Phys. Rev. A* 10 (1974) 1188.
- [22] K.L. Allawadhi, B.S. Sood, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1928.
- [23] S. Kumar, N. Singh, K.L. Allawadhi, B.S. Sood, *Phys. Rev. A* 34 (1986) 1571.
- [24] L.D. Horakeri, B. Hanumaiah, S.R. Thontadarya, *X-ray Spectrom.* 26 (1997) 69.
- [25] L.D. Horakeri, B. Hanumaiah, S.R. Thontadarya, *X-ray Spectrom.* 27 (1998) 344.
- [26] R.S. Prakhya, K. Parthasaradhi, V. Lakshminarayana, K.L. Narasimham, K.V. Ramanaih, S.B. Reddy, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 2440.
- [27] J.K. Pious, K.M. Balakrishna, L. Ligappa, K. Siddappa, *J. Phys. B* 25 (1992) 1155.
- [28] K.M. Balakrishna, N.G. Nayak, L. Ligappa, K. Siddappa, *J. Phys. B* 27 (1994) 715.
- [29] O. Simsek, S. Yilmaz, D. Karagoz, M. Ertugrul, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (2002) 143.
- [30] Y. Ozdemir, R. Durak, E. Oz, *Radiat. Phys. Chem.* 65 (2002) 199.
- [31] A. Karabulut, A. Gurok, G. Budak, M. Ertugrul, *Nucl. Instrum. Meth. B* 227 (2005) 485.
- [32] M. Hajivaliei, S. Puri, M.L. Garg, D. Mehta, A. Kumar, S.K. Chamoli, D.K. Avasthi, A. Mandal, T.K. Nandi, K.P. Singh, N. Singh, I.M. Govil, *Nucl. Instrum. Meth. B* 160 (2000) 203.
- [33] R. Durak, Y. Sahin, *Phys. Rev. A* 57 (1998) 2578.
- [34] A.S. Bernal, P.D. Shidling, N.M. Badiger, S.R. Thontadarya, B. Hanumaiah, *Am. J. Phys.* 73 (2005) 883.
- [35] R. Durak, Y. Ozdemir, *Radiat. Phys. Chem.* 61 (2001) 19.
- [36] G. Apaydin, E. Tirasoglu, *Nucl. Instrum. Meth. B* 246 (2006) 303.
- [37] E. Tirasoglu, A. Tekbilyk, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 549.
- [38] V. Aylikci, G. Apaydin, E. Tirasoglu, N. Kaya, E. Cengiz, *Chem. Phys.* 332 (2007) 348.
- [39] V. Aylikci, E. Tirasoglu, G. Apaydin, N. Kaya, E. Cengiz, *Phys. Scripta* 76 (2007) 31.
- [40] E. Tirasoglu, U. Çevik, B. Ertugral, G. Apaydin, M. Ertugrul, A.I. Koby, *Eur. Phys. J. D* 26 (2003) 231.
- [41] U. Çevik, I. Degirmencioğlu, B. Ertugral, G. Apaydin, H. Baltas, *Eur. Phys. J. D* 36 (2005) 29.
- [42] Y. Ünver, R. Ustabas, U. Çoruh, K. Sancak, E.M. Vazquez-Lopez, *Acta Crystallogr. E* 62 (2006) 3938.
- [43] K. Sancak, M. Er, Y. Ünver, M. Yildirim, I. Degirmencioğlu, K. Serbest, *Trans. Met. Chem.* 32 (2007) 16.
- [44] E. Storm, I.H. Israel, *Nucl. Data Tables A* 7 (1970) 565.
- [45] J.H. Scofield, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL 51326, Livermore, California, 1973.
- [46] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 307.
- [47] N. Broll, *X-ray Spectrom.* 15 (1986) 271.
- [48] F.A. Corey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- [49] M. Sahin, L. Demir, G. Budak, *Appl. Radiat. Isotopes* 63 (2005) 141.
- [50] J.H. Hubbel et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994) 339.

ARTICLE

Influence of Chemical Effect on the K_{β}/K_{α} Intensity Ratios and K_{β} Energy Shift of Co, Ni, Cu, and Zn ComplexesG. Apaydın^a, V. Aylıkçı^{a*}, Z. Biyıklıoğlu^b, E. Tıraşoğlu^a, H. Kantekin^b^a Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey^b Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey

(Dated: Received on March 10, 2008; Accepted on June 16, 2008)

Chemical effects on the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences for Co, Ni, Cu, and Zn complexes were investigated. The samples were excited by 59.5 keV γ -rays from a ^{241}Am annular radioactive source. K X-rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGE detector with a resolution of 150 eV at 5.9 keV. We observed the effects of different ligands on the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences for Co, Ni, Cu, and Zn complexes. We tried to investigate chemical effects on central atoms using the behaviors of different ligands in these complexes. The experimental values of K_{β}/K_{α} were compared with the theoretical and other experimental values of pure Co, Ni, Cu, and Zn.

Key words: Chemical effect, K intensity ratio, ΔE energy difference, Ultra-LEGE detector, ^{241}Am annular radioactive source

I. INTRODUCTION

X-ray emission spectra are known to be influenced by the chemical combination of X-ray emitting atoms with different ligands. The effects of the chemical structure are not large and a theoretical interpretation of these effects has not been established completely. Therefore, chemical effects have rarely been utilized in the characterization of materials. Moreover, the process of particle size effects, vacancy production, data analysis procedures to acquire the areas under peaks, detector efficiency, and self-absorption in the specimen have to be well controlled. If not, the measured intensity ratios can be erratic because of the effect of these conditions. The chemical effects on K shell fluorescence parameters of 3d transition elements and their compounds have been generally investigated and interpreted by a number of researchers using oxidation numbers, valance band structure, chemical bonding type, and symmetry. It is also well known that X-ray spectra depend on the chemical surroundings of the atom. Several studies concerned with chemical effect on the K_{β}/K_{α} intensity ratios of 3d transition elements and their chemical compounds were conducted [1-7]. Chemical effects on the K_{β}/K_{α} intensity ratio and K energy shift of Cr compounds were investigated with 2.5 MeV protons [8]. Nickel K_{α} fluorescence spectra were measured for 32 nickel compounds and chemical effects of the spectra were evaluated and compared for High-spin divalent compounds, metals and semiconductors, square-planar

low-spin divalent complexes, and trivalent compounds [9]. Some researchers investigated the chemical effects on the satellite lines of sulfur K_{β} emission spectra in several sulfur compounds [10]. K_{α} X-ray satellite spectra of sulfur compounds were measured and the effect of chemical environment was interpreted with regard to the lifetimes of L-shell vacancies and the transitions between the ligand and central atom [11]. The nickel K_{α} spectra of oxides, halides, complex compounds, and metal were measured and the peak shifts and line width varies due to the changes in chemical states were reported [12]. Similarly, chemical shifts and main absorption peak in eight manganese compounds were reported and the molecular orbital theory was employed to interpret the shifts observed with the change in the oxidation state and in the ligands of the manganese atom. As a result, it was shown that the most important factor causing the chemical shifts was the valency [13]. Chemical effects on the K_{β}/K_{α} and L_i/L_{α} ($i=\alpha, \beta, l, \eta$) X-ray intensity ratios, L shell cross-sections and fluorescence parameters were investigated by our group [14-17].

In the present work, we measured the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences of Co, Ni, Cu, and Zn complexes, and investigated the effect of chemical environment and chemical structures using the nature of ligands and relationship between the central atoms and ligands in chemical complexes because these parameters depend on the physical and chemical environments of the elements in the sample.

II. EXPERIMENTS

The studied complexes are illustrated in Fig.1. Co, Ni, Cu, Zn, 2B-Co [18], 2B-Ni [18], Cyc-Ni-Pc [19], Cyc-Zn-Pc [19], 2B-Co-Pc [20], 2B-Ni-Pc [20], 2B-Cu-Pc [20], 2B-Zn-Pc [20], Py-Co-Pc [21], Py-Ni-Pc [21], Py-

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: v_aylikci@ktu.edu.tr; Tel: +90-462-377254; FAX: +90-462-3253195

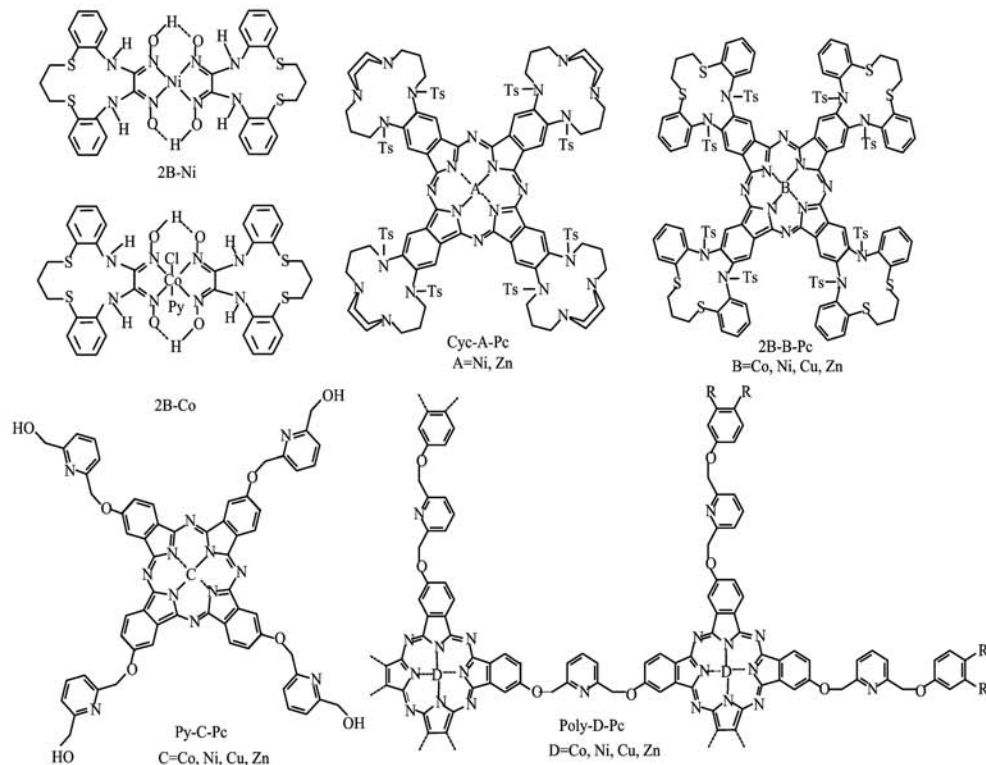


FIG. 1 The structural formula of studied complexes.

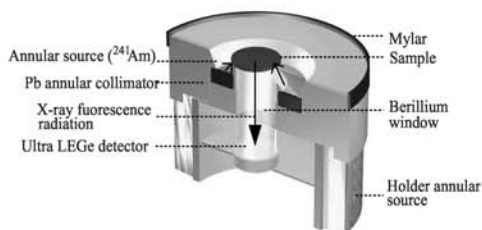


FIG. 2 Geometry of the experimental set-up.

Cu-Pc [21], Py-Zn-Pc [21], Poly-Co-Pc [22], Poly-Ni-Pc [22], Poly-Cu-Pc [22], and Poly-Zn-Pc [22] complexes were prepared according to published procedures. Pure samples were obtained commercially and the purity of the materials was >99%. Powder samples were sieved using 400 mesh and the particle sizes were so sufficiently small that there was no significant correction to the data. After that, these samples were prepared by supporting on a mylar film of 0.55-1.45 mg/cm² thickness.

The geometry of the experimental set-up is shown in Fig.2 and the live time was selected as 5000 s for each

sample. In order to reduce the statistical error in the experimental measurements, the measurements were repeated three times on the same target and the spectra were analysed by using Origin software program. In this experimental set-up, 59.5 keV gamma photons emitted by an annular 50 mCi ²⁴¹Am radioactive source were used. The fluorescence K X-ray from the sample was detected by a collimated Ultra-LEGe detector having a thickness of 5 mm and an energy resolution of 150 eV at 5.96 keV. The output from the preamplifier, with a pulse pile-up rejection capability, was fed to a multi-channel analyzer interfaced with a personal computer provided with suitable software for data acquisition and peak analysis. Spectra were analyzed using the Nucleus program (Tennelec PCA II).

In the present study, Figure 3 shows the spectra of K X-rays for Zn complexes. The studied complexes were listed in Table I with the symmetries, hybridizations, and oxidation states.

The experimental K-shell X-ray intensity ratios K_{β}/K_{α} were evaluated using the equation

$$\frac{I_{K_{\beta}}}{I_{K_{\alpha}}} = \frac{N_{K_{\beta}} \beta_{K_{\alpha}} \varepsilon_{K_{\alpha}}}{N_{K_{\alpha}} \beta_{K_{\beta}} \varepsilon_{K_{\beta}}} \quad (1)$$

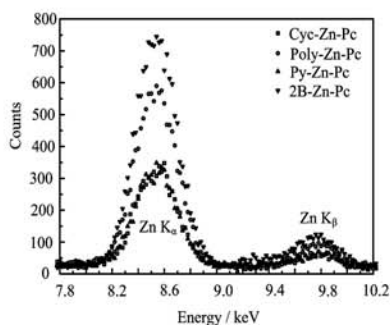


FIG. 3 Typical K X-ray spectrum for Zn complexes.

TABLE I The symmetries, hybridizations, and oxidation states for studied complexes.

Complexes	Symmetry	Hybridization	Oxidation state
Co			0
2B-Co-Pc	D _{4h}	sp ³	+2
2B-Co	O _h	d ² sp ³	+3
Poly-Co-Pc	D _{4h}	sp ³	+2
Py-Co-Pc	D _{4h}	sp ³	+2
Ni			0
2B-Ni-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
2B-Ni	D _{4h}	dsp ²	+2
Cyc-Ni-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Poly-Ni-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Py-Ni-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Cu			0
2B-Cu-Pc	D _{4h}	sp ³	+1
Poly-Cu-Pc	D _{4h}	sp ³	+1
Py-Cu-Pc	D _{4h}	sp ³	+1
Zn			0
2B-Zn-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Cyc-Zn-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Poly-Zn-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2
Py-Zn-Pc	D _{4h}	dsp ²	+2

where $N_{K_{\beta}}/N_{K_{\alpha}}$ represents the ratio of the counting rates under the K_{β} and K_{α} peak, $\beta_{K_{\alpha}}/\beta_{K_{\beta}}$ is the ratio of self-absorption correction factors of the target that accounts for the absorption of incident photons and emitted K X-ray photons, and $\varepsilon_{K_{\alpha}}/\varepsilon_{K_{\beta}}$ is the ratio of the detector efficiency values for K_{α} and K_{β} X-rays, respectively.

The experimental energy difference ΔE between the K_{β} and K_{α} line was evaluated using the following equation

$$\Delta E = E(K_{\beta}) - E(K_{\alpha}) \quad (2)$$

The ΔE energy differences are given in the first column of Table II. In order to reduce the statistical errors,

the positions of K_{α} and K_{β} lines for each sample were determined using the origin software program. The self absorption correction was calculated using the equation

$$\beta = \frac{1 - \exp\{[-(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2)m_i]\}}{(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2)m_i} \quad (3)$$

where μ_{inc} and μ_{emt} are the mass attenuation coefficients (cm^2/gr) of incident photons and emitted characteristic X-rays respectively [23]; the angles of incident photons and emitted X-rays with respect to the surface of the samples θ_1 and θ_2 , were equal to 45° and 90° in the present experimental set-up respectively. The product $I_0 G \varepsilon$, containing the terms related to the incident photon flux, geometrical factor and absolute efficiency of the X-ray detector, was determined by collecting the K_{α} and K_{β} X-ray spectra of samples of Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru, and Cd in the same geometry using the equation

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{\sigma_{K_i} \beta_{K_i} m_i} \quad (4)$$

where N_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i group of X-rays, I_0 is the intensity of the incident radiation, G is a geometrical factor, ε_{K_i} is the detection efficiency for the K_i group of X-rays, β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic X-rays.

Theoretical values of σ_{K_i} X-ray production cross-sections were calculated using the equation

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K(E) \omega_K f_{K_i} \quad (5)$$

where $\sigma_K(E)$ is the K-shell photoionization cross-section of the given element for the excitation energy E [24], ω_K is the K-shell fluorescence yield [25], and f_{K_i} is the emission rate of the fractional X-ray for K_{α} and K_{β} X-rays [26]. The factor $I_0 G \varepsilon_{K_i}$ was fitted as a function of energy using the equations

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = A_0 + A_1 E_x + A_2 E_x^2 + A_3 E_x^3 \quad (6)$$

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = B_0 + B_1 E_x + B_2 E_x^2 \quad (7)$$

where E_x is the K_{α} and K_{β} X-ray energy and A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , B_0 , B_1 , and B_2 are constants evaluated from a fitting polynomial. The variation of the factor $I_0 G \varepsilon_{K_i}$ as a function of the mean K X-ray energy is shown in Fig.4.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The measured values of K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences of Co, Ni, Cu, and Zn complexes excited 59.5 keV energy are given in Table II.

The results of the measurements shown in Table II indicate that K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy

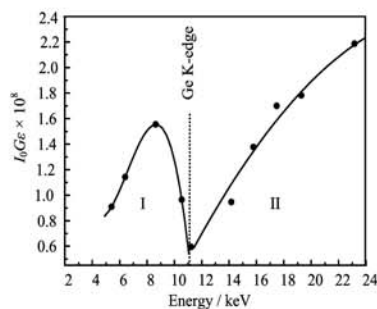


FIG. 4 The variation of the factor $I_0 G \varepsilon$ as a function of the mean K X-ray energy.

TABLE II ΔE differences and K_β/K_α intensity ratios.

Complexes	$\Delta E/eV$	K_β/K_α intensity ratios		
		Experimental	Ref.[27]	Ref.[28]
Co	694.4	0.1227	0.1218	0.1219
2B-Co-Pc	716.4	0.1261		
2B-Co	692.1	0.1669		
Poly-Co-Pc	698.1	0.1273		
Py-Co-Pc	708.6	0.1015		
Ni	778.5	0.1122	0.1227	0.1221
2B-Ni-Pc	784.8	0.0976		
2B-Ni	797.7	0.1050		
Cyc-Ni-Pc	759.4	0.0710		
Poly-Ni-Pc	865.4	0.1000		
Py-Ni-Pc	767.9	0.0902		
Cu	837.3	0.1314	0.1216	0.1208
2B-Cu-Pc	863.2	0.0989		
Poly-Cu-Pc	870.9	0.1151		
Py-Cu-Pc	869.6	0.1090		
Zn	938.9	0.1197	0.1241	0.1233
2B-Zn-Pc	922.6	0.1365		
Cyc-Zn-Pc	935.4	0.0905		
Poly-Zn-Pc	950.6	0.1130		
Py-Zn-Pc	940.9	0.0858		

differences are affected by the chemical environment of the emitting atom. The interaction between the central transition metal and ligands comes into existence in valance state and outermost 3d and 4s electrons in the close lying M_4 , M_5 , and N_1 subshells. These electrons determine the chemical properties of Co, Ni, Cu, and Zn. The intensity K_β group comes from the 3p electrons and the intensity K_α group comes from 2p electrons. Therefore, the K_β group feels the chemical effect of ligands more than the K_α group. It is well known that orbital energy levels, such as L, M, N, O, and P shells, are close to each other with increasing quantum number n . Therefore, outer energy levels are sensitive to the chemical environment with this effect

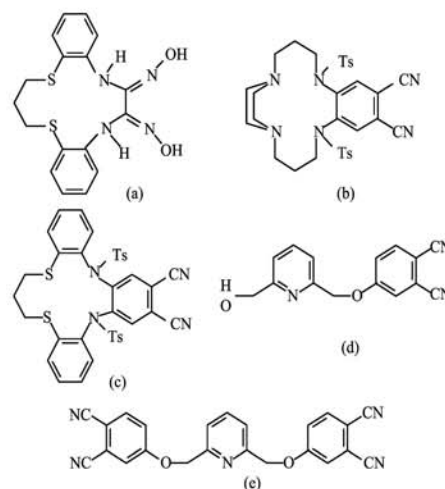


FIG. 5 The structural formula of ligand groups. (a) (6Z,7Z)-15,16-dihydro-14H-dibenzo[b,h][1,10,4,7]dithiadiazacyclotridecine-6,7(5H,8H)-dione-dioxime. (b) 1,12-Bis[(4-methyl)sulfonyl]-1,2,3,4,6,7,9,10,11,12-decahydro-5,8-ethano-1,5,8,12-benzotetraazacyclotetradecine-14,15-dicarbonitrile. (c) 5,19-Bis[(4-methyl)sulfonyl]-5,12,13,19-tetrahydro-11H-tribenzo[b,e,h][1,10,4,7]dithia-diazacyclotridecine-2,3-dicarbonitrile. (d) 4-[6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl]methoxy phthalonitrile. (e) 4,4'-[pyridine-2,6-diylbis(methyleneoxy)]diphthalonitrile.

and they are strongly influenced by ligands in terms of crystal field theory. In the bond formation, the valance state of the atom has an important effect on the related parameters of the spectrum such as relative intensity, Auger effect, and peak position. In the chemical compounds, some valance charge is removed (or transferred) from the atom. Consequently, the electronic screening is reduced and binding energies of the outer shells are changed. Thus, binding energies of outer shell electrons are affected by the changed valance charge.

In this study, there are four ligand groups binding the central Co, Ni, Cu, and Zn atoms and these groups are shown in Fig.5. When inductive effect and conjugation are taken into consideration in these kinds of complexes, conjugation increases because of the π bonds in the metal-ligand center. Therefore, electron delocalization on the center ring increases and this increase changes the metal-ligand interaction (increase or decrease). In addition to this, after the third degree of adjacent, the inductive effect decreases ($-I$) and this effect weakens according to the conjugation. (In the first group, the $-I$ effect of O atoms increases because of the O-N bonding).

In the first ligand group, conjugation is weaker and the inductive effect is stronger than the other ligand groups according to the centers binding the second, third, and fourth ligand groups. The oxygen atom is first degree adjacent to the nitrogen atom; hence, the

electron density on the nitrogen atom decreases according to the $-I$ effect and the coordination bonding of N-(central atom) weakens.

In the second, third, and fourth ligand groups, these groups substituted to the center ring of metallophthalocyanines create an inductive effect on the center ring and this effect is fairly weak according to the strong conjugation of π electron of ring. The strong conjugation of π electron changes the metal-ligand interaction in the metal-free phthalocyanines and the metallophthalocyanines (18 π electrons conjugate on the center ring).

The chemical effect on K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences depends on valence states, coordination numbers, bond structures, nature of ligands, binding energies, crystal structures, interatomic distances and charge transfer effects. In this study, it is possible to say that the most important factors causing the changes in the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences are the valence state-ligand interaction, nature of ligands, and the charge transfer effect. 3d and 4s orbitals of Co, Ni, Cu, and Zn metals are part of the valence state and the distribution of electronic population of the valence band varies according to the central metal atom and ligand interaction. At the same time, this interaction and nature of ligands change the charge transfer between the central atom and ligand. On the other hand, when the conjugation and inductive effect vary according to the changing ligand groups, the charge transfer is affected according to the $-I$ effect. Therefore, these effects can change the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences.

In the present work, the chemical effect on the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences were measured and interpreted without the oxidation number and chemical bond dependence, because we especially chose these complexes which have the same oxidation number and chemical bond between them. Therefore, we tried to interpret chemical effect on the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences in terms of the nature of ligands.

IV. CONCLUSION

The present study demonstrates the existence of chemical effects on Co, Ni, Cu, and Zn complexes. Comparing our experimental K_{β}/K_{α} intensity ratios with available theoretical values and experimental ΔE energy differences with experimental values of pure metals, we found good agreement for the ligand types. Ligand-central metal interaction affects outer shell electrons and this interaction changes the charge transfer between the ligand and central metal atom. Results show that the same ligand type creates almost the same effect on the central metals. To obtain more absolute results about chemical effects on the K_{β}/K_{α} intensity ratios and ΔE energy differences, we plan to extend these measurements for both various elements and var-

ious complexes.

V. ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Karadeniz Technical University Research Fund (No.2007.111.001.2).

- [1] Ö. Söğüt, S. Seven, E. Baydaş, E. Büyükkasap, and A. Küçükönder, X-Ray Spectrom. **56**, 1367 (2001).
- [2] S. Raj, H. C. Padhi, and M. Polasik, Nucl. Instrum. Methods B **160**, 443 (2000).
- [3] L. Rebohle, U. Lehnert, and G. Zschornack, X-Ray Spectrom. **25**, 295 (1996).
- [4] O. Söğüt, E. Büyükkasap, and H. Erdoğan, Radiat. Phys. Chem. **64**, 343 (2002).
- [5] A. Küçükönder, Y. Şahin, E. Büyükkasap, and A. Kopya, J. Phys. B **26**, 101 (1993).
- [6] G. Brunner, M. Nagel, E. Hartmann, and E. Arndt, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15**, 4517 (1982).
- [7] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi, Phys. Rev. B **34**, 3710 (1986).
- [8] F. Folkmann, Nucl. Instrum. Methods B **109/110**, 39 (1996).
- [9] T. Konishi, J. Kawai, M. Fujiwara, T. Kurisaki, H. Wakita, and Y. Gohshi, X-Ray Spectrom. **28**, 470 (1999).
- [10] M. T. Delnigi and J. A. Riveros, Chem. Phys. **325**, 472 (2006).
- [11] R. L. Watson, T. Chiao, and F. E. Jenson, Phys. Rev. Lett. **35**, 254 (1975).
- [12] J. Kawai, M. Ohta, and T. Konishi, Anal. Sci. **21**, 865 (2005).
- [13] M. Y. Apte and C. Mande, J. Phys. C **15**, 607 (1982).
- [14] E. Tıraşoğlu and A. Tekbıyık, Spectrochim. Acta Part B **60**, 549 (2005).
- [15] V. Aylikci, G. Apaydin, E. Tıraşoğlu, N. Kaya, and E. Cengiz, Chem. Phys. **332**, 348 (2007).
- [16] E. Tıraşoğlu, U. Çevik, B. Ertuğral, G. Apaydin, M. Ertuğrul, and A. İ. Kobya, Eur. Phys. J. D **26**, 231 (2003).
- [17] U. Çevik, İ. Degirmencioğlu, B. Ertuğral, G. Apaydin, and H. Baltas, Eur. Phys. J. D **36**, 29 (2005).
- [18] H. Kantekin, A. Bakaray, and Z. Bıyıkhoğlu, Transition Met. Chem. **32**, 209 (2007).
- [19] Z. Bıyıkhoğlu, H. Kantekin, and M. Özil, J. Organomet. Chem. **692**, 2436 (2007).
- [20] H. Kantekin and Z. Bıyıkhoğlu, Dyes and Pigments **77**, 98 (2008).
- [21] Z. Bıyıkhoğlu and H. Kantekin, Transition Met. Chem. **32**, 851 (2007).
- [22] H. Kantekin and Z. Bıyıkhoğlu, Dyes and Pigments **77**, 432 (2008).
- [23] E. Storm and I. H. Israel, Nucl. Data Tables A **7**, 565 (1970).
- [24] J. H. Scofield, Lawrence Livermore Lab. Rep. UCRL-51326, (1973).
- [25] M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).
- [26] N. Broll, X-Ray Spectrom. **15**, 271 (1986).
- [27] J. H. Scofield, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 121 (1974).
- [28] S. T. Manson and D. J. Kennedy, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 111 (1974).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'un Çatalca ve Büyükçekmece ilçelerinde tamamladı. 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2003 yılında birincilikle mezun oldu.

2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU yönetiminde hazırladığı "Hf Elementi Bileşiklerinin X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Kimyasal Etki" isimli teziyle 2006 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2006 yılında aynı Ana Bilim Dalında Doktora eğitimine başladı. SCI kapsamında yer alan uluslararası dergilerde 26 makalesi mevcuttur. Ayrıca uluslararası sempozyumlarda sunulmuş 9 bildirisi vardır.

Evli olan Volkan AYLIKCI halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır ve Volkan AYLIKCI çok iyi derecede İngilizce bilmektedir.