# KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# FİZİK ANABİLİM DALI

## 3. SIRA GEÇİŞ ELEMENTİ BİLEŞİKLERİNİN K VE L X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ

DOKTORA TEZİ

Erhan CENGİZ

KASIM 2011 TRABZON

## KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## FİZİK ANABİLİM DALI

### 3. SIRA GEÇİŞ ELEMENTİ BİLEŞİKLERİNİN K VE L X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ

Fizikçi Erhan CENGİZ

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11.10.2011Tezin Savunma Tarihi: 04.11.2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Trabzon 2011

# Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Erhan CENGİZ Tarafından Hazırlanan

### 3. SIRA GEÇİŞ ELEMENTİ BİLEŞİKLERİNİN K ve L X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ

### başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 18 / 10 / 2011 gün ve 1426 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. Gökhan BUDAK	
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 KOBYA'ya, Doç. Dr. Gökhan APAYDIN'a ve Arş. Gör. Volkan AYLIKCI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yurt dışında tezimle ilgili inceleme ve araştırma yapmak üzere burs imkânı sağlayan Yüksek Öğretim Kurumu'na teşekkür eder, burada bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Lund Üniversitesi Kimyasal Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Villy Sundstrom'a ve Jens Uhlig'e teşekkürlerimi sunarım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde yapılan bu tez K.T.Ü. Araştırma Fonu'nun 2008.111.001.5 nolu proje ile desteklenmiştir.

Maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve sevgili eşime en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Erhan CENGİZ Trabzon 2011

### TEZ BEYANNAMESİ

Doktora tezi olarak sunduğum "3. Sıra Geçiş Elementi Bileşiklerinin K ve L X-ışını Floresans Parametreleri" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda 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. 10/10/2011

Erhan CENGİZ

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ÖNSÖZIII				
TEZ BEYANNAMESİIV					
İÇİNDE	ÇİNDEKİLERV				
ÖZET		VIII			
SUMM	ARY	IX			
ŞEKİLL	ER DİZİNİ	X			
TABLO	LAR DİZİNİ	XI			
SEMBC	DLLER DİZİNİ	XII			
1.	GENEL BİLGİLER	1			
1.1.	Giriş	1			
1.2.	Gama Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi				
1.2.1.	Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	9			
1.2.1.1.	Fotoelektrik Olayı	9			
1.2.1.2.	Çift Oluşumu				
1.2.1.3.	Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması				
1.2.2.	Koherent Saçılma				
1.2.3.	İnkoherent Saçılma				
1.2.3.1.	Compton Saçılması				
1.3.	Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu				
1.4.	Floresans Verim	16			
1.5.	Auger ve Coster-Kronig Geçişleri				
1.6.	Tesir Kesiti				
1.7.	Atomun Uyarılması				
1.7.1.	Radyoizotop Kaynaklar				
1.7.2.	<sup>241</sup> Am Radyoizotop Kaynağı				
1.7.3.	<sup>57</sup> Co Radyoizotop Kaynağı				
1.8.	Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri				
1.9.	Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar				
1.9.1.	Bağ Karakteristikleri				
1.9.2.	Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri				
1.9.3.	Bağ Teorileri				
1.9.3.1.	Valans Bağ Teorisi (VBT)				
1.9.3.2.	.9.3.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)				
1.9.3.3.	.9.3.3. Ligand Alan Teorisi (LAT)				

1.9.3.4.	Moleküler Orbital Teori (MOT)	32
1.9.4.	Elektronegatiflik	33
1.9.5.	Elektron İlgisi	33
1.9.6.	İyonlaşma Enerjisi	33
1.9.7.	Koordinasyon Sayısı	34
1.9.8.	Oksidasyon Sayısı	34
1.9.9.	Hibritleşme	34
1.10.	K ve L Kabukları X-Işını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı	35
1.11.	K ve L X-ışını Şiddet Oranı Teorik Hesabı	38
1.12.	Boşluk Geçişlerinin Teorik Hesapları	38
1.12.1.	K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçişinin Teorik Hesabı	38
1.12.2.	L Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Geçişinin Hesabı	Teorik 39
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
2.1.	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF)	40
2.1.1.	Ultra-LEGe Yarıiletken Dedektörü ve Çalışma Prensibi	42
2.1.2.	Sayma Sistemi	46
2.1.2.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı	46
2.1.2.2.	Ön Yükseltici	46
2.1.2.3.	Yükseltici	47
2.1.2.4.	Analog Dijital Dönüştürücü	47
2.1.2.5.	Çok Kanallı Analizör	47
2.2.	Dedektör Verimi	48
2.2.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi	48
2.3.	Deney Geometrisi	50
2.4.	Numunelerin Hazırlanması	50
2.5.	Numunelerin Uyarılması ve Sayılması	51
2.6.	K ve L Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesitinin Deneysel Hesabı	55
2.6.1.	Soğurma Düzeltmesi Faktörü	55
2.6.2.	I <sub>0</sub> Gε'nin Tayini	56
2.7.	K ve L Kabuğu Floresans Veriminin Deneysel Hesabı	59
2.8.	K ve L X-ışını Şiddet Oranının Deneysel Hesabı	60
2.9.	Deneysel Boşluk Geçişi Olasılıkları	61
2.9.1.	K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçişi Olasılığı	61
2.9.2.	L <sub>3</sub> Alt Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Olasılıkları	Geçişi 61
3.	BULGULAR	63

3.1.	Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular	. 63
3.2.	Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular	. 67
3.3.	Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular	. 69
3.4.	Boşluk Geçişi İfadesi ile İlgili Bulgular	. 73
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	.77
5.	ÖNERİLER	. 83
6.	KAYNAKLAR	. 84
7.	EKLER	. 99
ÖZGEÇMİŞ		

### **Doktora Tezi**

### ÖZET

### 3. SIRA GEÇİŞ ELEMENTİ BİLEŞİKLERİNİN K ve L X-IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ

### Erhan CENGİZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU 2011, 98 Sayfa, 20 Ek Sayfalar

Bu çalışmada  $73 \le Z \le 79$  arasındaki atom numarasına sahip elementler ve bu elementlere ait bazı bileşikler için K ve L kabuğuna ait X-ışını floresans tesir kesitleri, floresans verim, şiddet oranları ve boşluk geçiş ihtimaliyetleri deneysel olarak ölçüldü.

Numunelerin K kabuğunu uyarmak için 25 mCi'lik bir <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağından yayımlanan 123,6 keV'lik gama ışınları ve L kabuğunu uyarmak için 50 mCi'lik bir <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağından yayımlanan 59,543 keV'lik gama ışınları kullanıldı. Numunelerden yayımlanan karakteristik K ve L X-ışınları, rezolüsyonu 5,9 keV'da 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayıldı.

Elde edilen deneysel değerler, hesapladığımız teorik değerler ve literatürde mevcut diğer teorik, yarı-deneysel ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Bu değerler arasında gözlemlenen farklılıklar, kimyasal etkiye ve çoklu iyonizasyon etkisine göre açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Floresans Tesir Kesiti, Floresans Verim, Şiddet Oranı, Boşluk Geçişi Olasılığı, Kimyasal Etki, Çoklu İyonizasyon Etkisi.

### Phd. Thesis

### SUMMARY

### The K and L X-RAY FLUORESCENCE PARAMETERS of COMPOUNDS of THIRD ROW TRANSATION ELEMENTS

Erhan CENGİZ

Karadeniz Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciencies Physics Graduate Program Supervisor: Prof. Engin TIRAŞOĞLU 2011, 98 Pages, 20 Pages Appendix

In this study, K and L X-ray production cross sections, fluorescence yields, intensity ratios and vacancy transfer probabilities were measured for the element and their compounds in the atomic range  $73 \le Z \le 79$ .

123.6 keV and 59.543 keV gamma photons emitted by an annular 25 mCi <sup>57</sup>Co and 50 mCi <sup>241</sup>Am radioactive sources were used to excite the K and L shells of the sample, respectively. The K and L X-ray emitted from the samples were counted by an Ultra-LEGe detector with a resolution of 150 eV at 5.9 keV.

The obtained values were compared with theoretically calculated values and the other theoretic, semi-empirical and empirical values in the literature. The differences between these values were explained according to chemical effect and multiply ionization effect.

**Key Words:** Fluorescence Cross-section, Fluorescence Yield, Intensity Ratio, Vacancy Transfer Probability, Chemical Effect, Multiply Ionization Effect.

# ŞEKİLLER DİZİNİ

# <u>Sayfa No</u>

Şekil 1.1.	Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi
Şekil 1.2.	Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra9
Şekil 1.3.	Çift oluşum olayı 11
Şekil 1.4.	Compton saçılması14
Şekil 1.5.	Karakteristik X-ışınlarının oluşumu15
Şekil 1.6.	Auger olayının meydana gelişi17
Şekil 1.7.	<sup>241</sup> Am elementinin deneysel bozunma şeması
Şekil 1.8.	<sup>57</sup> Co Radyoaktif kaynağının bozunma şeması25
Şekil 2.1.	ED-XRF sisteminin bölümleri
Şekil 2.2.	Ge yarıiletken diyotunun basit görünümü ve diğer kısımlar
Şekil 2.3.	X-ışınları fluoresans (XRF) ölçümleri için deney geometrisi
Şekil 2.4.	Ta elementine ait K X-ışını pikleri
Şekil 2.5.	W elementine ait L X-ışını pikleri
Şekil 2.6.	Au elementine ait a) K X-ışını pikleri b) L X-ışını pikleri
Şekil 2.7.	<ul> <li><sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I<sub>0</sub>Gɛ'nin enerji ile değişimi (Au bileşikleri için)</li></ul>
Şekil 2.8.	$^{57}\text{Co}$ radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I_0Gɛ'nin enerji ile değişimi. 58
Şekil 2.9.	$^{241}$ Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I <sub>0</sub> Gɛ'nin enerji ile değişimi

# TABLOLAR DİZİNİ

# <u>Sayfa No</u>

Tablo 1.1.	X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri .	16
Tablo 1.2.	Radyasyon tipleri ve özellikleri	22
Tablo 1.3.	Atom numarasına göre $F_{Ki}$ değerleri	36
Tablo 1.4.	Atom numarasına göre F <sub>ij</sub> değerleri	38
Tablo 2.1.	Çalışmada kullanılan numuneler ve özellikleri	52
Tablo 3.1.	$\sigma_{Ki}  (i=\alpha_1,\alpha_2,\beta_1^{'},\beta_2^{'})   \mbox{iretim tesir kesiti değerleri } (cm^2/g)  \label{eq:scalar}$	64
Tablo 3.2.	$\sigma_{Ki}(i=\alpha,\beta)$ üretim tesir kesiti değerleri (cm²/g)	65
Tablo 3.3.	$\sigma_{Li}(i{=}l,\alpha,\beta,\gamma_1ve\gamma_{2,3})$ üretim tesir kesiti değerleri $(cm^2/g)$	66
Tablo 3.4.	K kabuğu floresans verim değerleri	67
Tablo 3.5.	L3 alt kabuğu floresans verim değerleri	68
Tablo 3.6.	Ortalama L kabuğu floresans verim değerleri	69
Tablo 3.7.	$K\beta/K\alpha$ ve $K\alpha_2/K\alpha_1$ şiddet oranı değerleri	70
Tablo 3.8.	$K\beta_1'/K\alpha_1$ ve $K\beta_2'/K\alpha_1$ şiddet oranı değerleri	71
Tablo 3.9.	$Li/L\alpha$ (i=l, $\beta$ , $\gamma_1$ ve $\gamma_{2,3}$ ) şiddet oranı değerleri	72
Tablo 3.10	. K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi olasılıkları	73
Tablo 3.11	. L $_3$ alt tabakasından M alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları	74
Tablo 3.12	. L $_3$ alt tabakasından N alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları	75
Tablo 3.13	. L3 alt tabakasından O alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları	76
Tablo 4.1.	Deneysel hata kaynağı ve hata değerleri	82

# SEMBOLLER DİZİNİ

a	: Auger olayının meydana gelme ihtimaliyeti
Be	: Bağlanma enerjisi
с	: Işık hızı
dΩ	: Katı açı
Eg	: Bant genişliği enerjisi
Eγ	: Gelen foton enerjisi
$E_{\gamma'}$	: Saçılan fotonun enerjisi
$\mathbf{f}_{ij}$	: Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
F	: Fano faktör
F <sub>Ki</sub>	: K <sub>i</sub> (i = $\alpha$ , $\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\beta$ , $\beta_1^{'}$ , $\beta_2^{'}$ ) X ışınlarının kısmi yayılım hızı
F <sub>ij</sub>	: L X-Işını emisyon hızı (i=1, 2, 3 ve j= l, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma_1$ , $\gamma_{2,3}$ )
F(x, Z)	: Atomik form faktörü
G	: Geometrik faktör
h	: Planck sabiti
Ι	: Numuneden çıkan ışının şiddeti
$I_{Ki}/I_{Kj}$	: K X-ışını şiddet oranları (i= $\alpha_2$ , $\beta_1'$ , $\beta_2'$ ve $\beta$ ; j= $\alpha_1$ ve $\alpha$ )
$I_{Li}/I_{L\alpha}$	: L X-ışını şiddet oranları (i = l, $\beta$ , $\gamma_1$ ve $\gamma_{2,3}$ )
I <sub>0</sub>	: Numuneye gelen ışının şiddeti
m <sub>i</sub>	: Numune içindeki analit madde miktarı
$m_0$	: Elektronun durgun kütlesi
Ν	: Karakteristik X-ışını şiddeti
Q	: Yük
r <sub>e</sub>	: Klasik elektron çapı
S(x, Z)	: İnkohorent saçılma fonksiyonu
T <sub>c</sub>	: Compton elektronuna verilen enerji
$T_e$ -	<sup>:</sup> Elektronun kinetik enerjisi
T <sub>fe</sub>	: Sökülen elektronun enerjisi
$T_{e}$ +	<sup>·</sup> Pozitronun kinetik enerjisi
T <sub>1/2</sub>	: Radyoizotop için yarı ömür
W	: Yarı maksimumdaki pik genişliği
3	: Elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji

$\epsilon(E)$	: E enerjili bir foton için dedektör verimi	
ω <sub>i</sub>	: L <sub>i</sub> (i=1, 2, 3) alt kabuk floresans verimi	
ω <sub>K</sub>	: K tabakası floresans verimi	
${\pmb \sigma}_{\scriptscriptstyle L}$	: Ortalama L tabakası floresans verimi	
μ	: Lineer soğurma katsayısı	
μ/ρ	: Kütle soğurma katsayısı	
ρ	: Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	
ρD	: Numune kalınlığı	
ν	: Foton frekansı	
λ	: Bozunma sabiti	
φ	: Saçılma açısı	
θ	: Saçılma açısı	
$\Omega_0$	: Katı açı	
β(E)	: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma faktörü	
σ	: Standart sapma	
$\sigma_R$	: Kohorent saçılma tesir kesiti	
$\sigma_{\rm C}$	: İnkohorent saçılma tesir kesiti	
$\sigma_{K_i}$	: $K_i (i = \alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1', \beta_2')$ üretim tesir kesiti	
$\sigma_K^P(E)$	: K kabuğu fotoelektrik tesir kesiti	
$\sigma_{L_i}$	: $L_i$ (i = l, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma_1$ , $\gamma_{2,3}$ ) üretim tesir kesiti	
$\sigma_{Li}^P(E)$	: L <sub>i</sub> (i=1, 2, 3) alt kabuk fotoelektrik tesir kesiti	
$\sigma_{L3}^{x}$	: L <sub>3</sub> alt kabuk floresans tesir kesiti	
$\eta_K$	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı	
$\eta_{KL\dot{I}}$	: K tabakasından $L_i$ (i=1, 2, 3) tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyeti	
$\eta L_3 X_k(R)$	: L <sub>3</sub> tabakasından X <sub>k</sub> (X=M, N ve O; k=1, 4 ve 5) alt kabuklarına ışımalı	
	geçiş olasılıkları	
$\Gamma_{i}$	: L <sub>i</sub> (i=1, 2, 3) alt kabuğunun toplam genişliği	
Г(К)	: K kabuğu toplam genişliği	
$\Gamma_{\rm A}$	: Işımasız seviye genişliği (geçiş hızı)	
Г <sub>СК</sub>	: Coster-Kronig seviye genişliği (geçiş hızı)	
$\Gamma_{R}$	: Işımalı seviye genişliği (geçiş hızı)	
$\Gamma(X_i - Y_j)$	: Kısmi genişlik	

### 1. GENEL BİLGİLER

### **1.1.** Giriş

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi, atomların ve moleküllerin yapılarını belirlemede kullanılan en etkili spektroskopik yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntem hızlı, çok elementli ve yıkıcı olmayan analizler için güçlü bir araçtır. Ayrıca, çok küçük miktarlarda bile olsa bir sıvıda ya da katıda yüksek dedeksiyon duyarlılığı ile elementlerin eş zamanlı dedekte edilmesini imkân kılar. X-ışını floresans spektroskopinin temel prensibi, atomun iç kabuğundan bir elektron sökülmesi ve daha üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurarak arkasında bir boşluk bırakması gerçeğine dayanır (Verma, 2007). Yeteri kadar enerjik fotonlar, elektronlar veya yüklü parçacıklar bir atomun üzerine düşürüldüğü zaman atomun iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda elektronlar yeniden düzenlenir ve bazı kabuklarda boşluklar meydana gelir. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur (K-L<sub>II</sub>, K-L<sub>III</sub>, K-M<sub>III</sub> vb.). Bu işlem sonucu, iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır ve bu foton karakteristik X-ışını fotonu olarak adlandırılır.

Karakteristik X-ışınlarının her elementte farklı özellik göstermesi sebebiyle atomik parametre ölçümlerinde farklılıklar arz edecektir. Elementlere ait atomik parametrelerin, özellikle de tesir kesiti parametresinin ( $\sigma_{K,L}$ ) doğru olarak tespit edilmesi, başta atom ve molekül fiziği, medikal fizik ve XRF yöntemi kullanılarak örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oldukça önemlidir. Ayrıca, elementlerin K, L ve M kabuklarına ait floresans tesir kesitleri ve floresans verim değerlerinin bilinmesi; bilimsel araştırmalarda özellikle nükleer santrallerde ve diğer nükleer tesislerde radyasyondan korunma, radyoaktif maddelerin muhafazası, uzay çalışmalarında, hatta cep telefonlarının kullanımı ve üretilmesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte atom ve moleküllerde elektron ve kütle yoğunluğu, kütle soğurma katsayısı azalması gibi sabitlerin elde edilmesinde ve buna benzer birçok alanda kullanılmaktadır (Apaydın, 2006).

K ve L kabuğuna ait X-ışını floresans parametreleri, özellikle de tesir kesiti, şiddet oranı ve floresans verim ifadeleri farklı dedektörler, uyarıcılar ve yöntemler kullanmak suretiyle pek çok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır.

Gowda ve Sanjeevaiah (1974) Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au ve Pb için 279,1 ve 411,8 keV gama ışınlarını kullanarak K kabuğu fotoelektrik tesir kesiti değerlerini hesapladı. Sn, Ta, Au, Pb ve Th elementlerinin K kabuğu fotoiyonizasyon tesir kesitleri Ranganathaiah vd. (1979) tarafından rastlaşma metodu ve 514; 661,6; 785,8 ve 111,5 keV gama enerjileri kullanılarak belirlendi. Sonuçların diğer araştırmacıların teorik değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. K kabuğu fotoelektrik tesir kesitleri Prakhya vd., (1986) tarafından 84,26 keV'ta Tb, Ho, Er ve Pt elementleri için HPGe dedektör kullanılarak ölçüldü. Ayrıca Konishi vd., (1999) nikel içeren 32 çeşit materyalin K<sub>a</sub> floresans spektrumlarını inceleyerek kimyasal kayma, asimetri ve spin-yörünge yarılma enerjisi hakkında bilgi elde etti. Hajivaliei vd., (2000) K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$ , K $\beta_1$ , K $\beta_2$  ve Ll, L $\alpha$ , L $\beta$  ve L $\gamma$  X-ışını üretim tesir kesitlerini ve şiddet oranlarını 60≤Z≤70 atom numarasındaki elementler için 20-25 MeV proton etkisi kullanarak hesapladı. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin K kabuğu üretim tesir kesitlerinin ölçümü ve analizi Zhou vd., (2001) tarafından elektron etkisi kullanılarak yapıldı. Baydaş vd., (2003) Ka ve Kß floresans tesir kesitlerini ve K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranlarını 22 $\leq$ Z $\leq$ 29 atom numarasındaki elementler için ikinci uyarıcı metot kullanarak 10 keV enerjili fotonlar yardımıyla deneysel olarak belirledi. K kabuğu üretim tesir kesiti, floresans verim ve Auger geçişi genişlikleri ile ışımalı geçiş genişliği arasındaki oran Gudennavar vd., (2003) tarafından bazı yüksek atom numaralı elementler için  $2\pi$  geometri konfigürasyon kullanarak ölçüldü. K kabuğu üretim tesir kesitleri ve floresans verimler Apaydın ve Tıraşoğlu (2006) tarafından 65≤Z≤92 atom numarasındaki elementler için 123,6 keV enerjili <sup>57</sup>Co kaynağı ve Si(Li) dedektör kullanılarak ölçüldü. Sonuçların literatürdeki mevcut deneysel ve teorik değerlerle uyumlu olduğu gözlemlendi. Aromatik thiophene halkasındaki sülfür atomlarının K X-ışını üretim tesir kesitleri üzerine mezomerik ve indüktif etki Aylıkcı vd., (2008) tarafından araştırıldı. Nb bileşiklerinin K ve L üretim tesir kesitlerinin ve boşluk geçiş olasılıklarının üzerine kimyasal etki Cengiz vd., (2008) tarafından araştırıldı. Sonuçlardaki sapmalar, valans elektronlarının farklı bağ uzunluklarına ve bağlanma enerjilerini sahip olmasına göre yorumlandı. Ayrıca birçok araştırmacı (Bhan vd., 1981; Saleh vd., 1988; Cipollo, 1999; Llovet vd., 2000; Durak ve Özdemir, 2001; Küçükönder, 2001; Özdemir vd., 2002; Yu vd., 2005; Şahin vd., 2005; Tıraşoğlu vd., 2007; Aylıkcı vd., 2009; Cengiz vd., 2010; Kup Aylıkcı vd., 2010) K X-ışını

L kabuğu tesir kesiti ile ilgili olarak, Ertuğrul (2002) W, Au ve Bi elementlerinin  $L_i$ (i=1, 2, 3) alt kabuklarının fotoiyonizasyon tesir kesitlerini 31,6 keV enerjili Cs K $\alpha$  X-

tesir kesiti üzerine araştırma yapmıştır.

ışınlarını ve Si(Li) katıhal dedektörünü kullanılarak belirledi. Sonuçların teori ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Oksijen iyonları ile ağır atomların L alt kabuk iyonizasyon tesir kesitleri üzerine çoklu iyonizasyon etkisi, Pajek vd., (2003) tarafından L X-ışını üretim tesir kesitleri ölçülerek incelendi. Çoklu iyonizeye uğrayan atomların L kabuğu floresans ve Coster-Kronig verimlerinde köklü değişikliklerin olduğu sonucuna varıldı. Özellikle çoklu iyonize olmuş atomlarda güçlü L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>M<sub>4.5</sub> Coster-Kronig geçişlerin kapanma etkisi kanıtlandı. Hf bileşiklerinin L X-ışını tesir kesitleri üzerine kimyasal etki Aylıkcı vd., (2007) tarafından araştırıldı. Sonuçtaki sapmalar bileşiklerin kristal formlarına ve örgü yapılarına göre yorumlandı. Literatür incelendiği zaman L kabuğu tesir kesitleri üzerine yapılan birçok çalışma ile karşılaşılabilir (Fast vd., 1982; Singh vd., 1989; Rao vd., 1996; Orlic vd., 1998; Baydaş vd., 1999; Durak ve Özdemir, 2000; Kennedy vd., 2000; Kumar vd., 2001; Barrea ve Bonzi, 2001; Miranda vd., 2002; Tıraşoğlu vd., 2003; Demir vd., 2003; Lugo-Licona ve Miranda; 2004; Küçükönder vd., 2004; Salah ve Al-Jundi, 2005; Mandal vd., 2005; Goudarzi vd., 2006; Nagashima vd., 2007; Jones ve Campbell, 2007; Sharma vd., 2008; Apaydin vd., 2008; Baştuğ, 2008; Ouziane vd., 2009; Han vd., 2010; Wu vd., 2011).

Fink vd., (1966) 6≤Z≤93 atom aralığındaki elementler için K-, L-, ve M-kabuğu floresans verimlerin mevcut tüm deneysel değerlerini toplayarak mevcut teorik değerlerle karşılaştırmıştır. Bambynek vd., (1972) literatürdeki mevcut K kabuğu floresans verim deneysel değerleri bir araya getirerek tablo haline getirmiştir. Rölativistik teorik K kabuğu floresans verimi atom numarası  $18 \le Z \le 96$  arasındaki bazı elementler için Chen vd., (1980) tarafından hesaplandı. Sonuçların deneysel ile uyumlu olduğu gözlemlendi. 11≤Z≤99 atom aralığındaki elementler için 1978-1993 yılları arasında yayınlanan deneysel K kabuğu floresans verim değerleri Hubbell vd., (1994) tarafından toplanarak atom numarasına bağlı olarak fit değerleri elde edilmiştir. Ayrıca Kahoul vd., (2011) 6≤Z≤99 atom aralığındaki elementlerin deneysel K kabuğu floresans verim değerlerini bir araya getirerek ( $\omega_{\rm K}/(1 (\omega_K)$ )<sup>1/q</sup> denklemine göre fit etmiştir. Burada q=3; 3,5 ve 4 değerlerini alır. En iyi fit değeri q=3 olduğu zaman gözlemlenmiştir. Argon atomunun değişik atomik konfigürasyonları için K kabuğu floresans verimleri Larkins (1971) tarafından hesaplanmıştır. Larkins farklı kabuklardaki çoklu boşlukların floresans verimi etkilediğini gözlemlemiştir. Bazı 3d bileşiklerinin K kabuğu floresans parametreleri üzerine kimyasal etki Turgut (2004) tarafından 59,5 keV enerjili fotonlar ve rezolüsyonu 5,9 keV'ta 160 eV olan bir Si(Li) dedektör kullanılarak araştırılmıştır. Literatür araştırıldığı zaman birçok deneysel çalışma ile karşılaşılmaktadır (Dick ve Lucas, 1970; Casnati vd., 1984; Brunner, 1987; Pious vd., 1992; Durak ve Şahin, 1997; Horakeri vd., 1998; Campbell vd., 1998; Balakrishna vd., 1994; Şimşek vd., 2002; Gudennavar vd., 2003; Söğüt vd., 2003; Yashoda vd., 2005; Kalaycı vd., 2005; Bennal ve Badiger, 2007; Han vd., 2007; Menesguen ve Lepy, 2010; Horakeri vd., 2011).

Cohen (1987) Ni'den Cm'ye kadar olan tüm elementlerin ortalama floresans verim değerlerini hesaplayarak Z atom numarasına bağlı bir fit denklemi elde etmiştir. L kabuğu floresans verimleri Puri vd., (2003) tarafından 25≤Z≤96 aralığındaki elementler için rölativistik Dirac-Hartree-Slater modeline dayanan ışımalı ve ışımasız geçiş oranlarını kullanarak değerlendirmiştir. Elde edilen sonuçlar atom numarasının fonksiyonu olarak fit edilmiştir. Özdemir (2003) 55≤Z≤92 atom aralığındaki bazı elementlerin L alt kabuk floresans verim değerlerini 59.54 keV gama ışınları ve ayırma gücü 5,9 keV'ta 188 eV olan bir Si(Li) dedektör kullanarak hesaplamıştır. Literatüre bakıldığı zaman L kabuğu floresans verimi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Bambynek vd., 1974; Chen vd., 1981; Jitschin vd., 1985; Xu, 1991; Stötzel vd., 1992; Hubbell vd., 1994; Şimşek vd., 1999; Barrea vd., 2002; Söğüt vd., 2003; Campbell, 2003; Kaya ve Ertuğrul, 2003; Barrea vd., 2004; Küçükönder vd., 2004; Sharma vd., 2005; Badiger ve Bonzi, 2006; Puri ve Singh, 2006; Apaydın vd., 2008; Söğüt vd., 2009).

K X-ışınları şiddet oranları ile ilgili olarak, Nelson ve Saunders (1969)  $51 \le Z \le 95$ atom aralığındaki 36 element için K $\alpha_2$ /K $\alpha_1$  X-ışını şiddet oranlarını Cauchois-tipi eğrikristal spektrometresi ve Ge(Li) dedektör kullanarak belirledi. McCrary vd., (1971) Ca ve Pu arasındaki elementler için K bağıl şiddetleri ölçtü.  $39 \le Z \le 68$  atom aralığında K X-ışını bağıl geçiş olasılıklarının ölçümü Xiemeng vd., (2001) tarafından 3 MeV enerjisindeki protonlar kullanılarak yapıldı. Ayrıca birçok araştırmacı (Salem and Wimmer, 1970; de Pinho, 1971; Chang vd., 1993; Lepy vd.; 1994, Campbell, 2001; Ertugrul and Simsek, 2002; Ertugral vd., 2007; Apaydın vd., 2008) K kabuğu şiddet oranları üzerine çalışmalar yaptılar.

X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları, floresans tesir kesitleri, floresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri üzerine kimyasal etki yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valens elektronlarının sayısıyla ilgili olduğu için genellikle çalışmalar 3d elementlerinin K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranları üzerine yapılmıştır. Cr, Mn, Fe ve Cu bileşiklerinin K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranları üzerine kimyasal etki çalışılmış ve bu etkinin 3d valans yükünün değişmesi ile 3p elektronlarının perdelemesinin değişimden kaynaklanabileceği söylenmiştir (Brunner vd., 1982). Mn ve Cr bileşiklerinin Kβ/Kα şiddet oranları üzerine kimyasal etki hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır. Bu calismanin sonucunda genellikle tetrahedral simetriye sahip bilesiklerin K $\beta$ /K $\alpha$  siddet orani değerlerinin oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerin değerlerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir (Mukoyama, 1986). Krom, mangan ve bakırın tetrahedral ve oktahedral simetriye sahip bileşikleri için K $\beta/K\alpha$  şiddet oranları üzerine koordinasyon sayısındaki değişimin etkileri incelenmiş ve genellikle tetrahedral simetriye sahip bileşiklerin K $\beta/K\alpha$ siddet oranı değerlerinin oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerin değerlerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir (Küçükönder vd., 1993). Bazı vanadyum bileşiklerinin K\u00f3/Ka şiddet oranları bir X-ışını Si(Li) spektrometresi kullanılarak belirlendi. Sonuçlar gösterdi ki genellikle güçlü kovalent bileşikler daha büyük şiddet oranı değerlerine sahiptirler (Chang vd., 1994). Bazı 3d elementleri ve onların bileşikleri için Kβ/Kα şiddet oranları yüksek çözünürlüklü bir Si(Li) dedektör ile bir X-ışını tüpü kullanılarak hesaplanmıştır. K\beta/Ka şiddet oranı değerlerinin genellikle oksidasyon sayısının artması ile arttığı görülmüştür (Rebohle vd., 1996). Krom, mangan ve kobalt bileşikleri için K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranları ölçüldü. Elde edilen değerler teorik olarak hesaplanan multiconfiguration Dirac-Fock (MCDF) tahminleri ile karşılaştırıldı ve Kβ/Kα şiddet oranlarındaki değişimin 3d elektron popülasyonundan kaynaklandığı sonucuna varıldı (Raj vd., 2000). Vanadyum ve krom bileşiklerinin K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranları discrete-variational X $\alpha$  (DV-X $\alpha$ ) moleküler orbital metodu ile hesaplandı. Sonuçlar incelendiği zaman şiddet oranı değerlerinin güçlü bir şekilde 3d elektronlarının etkin sayısı ile ilişkili olduğu görüldü. Ayrıca T<sub>d</sub> simetrili bileşiklerin şiddet oranı değerlerinin, genellikle Oh simetrili bileşiklerin şiddet oranı değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir (Mukoyama vd., 2000). Atom numarası  $22 \le Z \le 30$  arasında olan elementlere ait bileşiklerin K $\beta/K\alpha$  şiddet oranları üzerine kimyasal etki bir Si(Li) dedektör ile <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağı yardımıyla çalışıldı. Elde edilen sonuclardan tetrahedral simetriye sahip olan bilesiklerin K $\beta$ /K $\alpha$  siddet oranı değerlerinin genellikle oktahedral simetriye sahip olan bileşiklerden daha büyük olduğu görülmüştür (Söğüt vd., 2002). Ti, V ve Cr elementinin halojenlerle yaptığı bileşikler için Kβ/Kα şiddet oranları 5,5 keV-12,1 keV enerjileri arasındaki on farklı enerji için hesaplandı. Uyarılma enerjisi arttıkça ölçülen değerlerin Ti ve V bileşikleri için teorik olarak ölçülen sonuçlara daha belirlenirken Cr bileşiklerinde çok yaklaştığı benzer bir durumla karşılaşılmamaktadır. Ayrıca ligand ve merkez atom arasındaki etkileşim, elektronegativite

değerinin değişmesi ile değiştiği için bu değişikliğin Kß ve Ka geçişlerinin ihtimaliyetini dolayısı ile Kβ/Kα şiddet oranı etkilediği görülmüştür (Baydaş vd., 2003). Gümüş iyonu içeren bileşiklerin K $\beta/K\alpha$  şiddet oranı değerleri bir Si(Li) dedektör ile bir <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edildi. Elde elden sonuçlar Ag<sup>+</sup> katyonu ve koordinasyon anyonları arasındaki yük transferi olayı ile açıklandı (Kulshreshtha vd., 2005). Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce elementleri ve bu elementlere ait bileşiklerin K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranları ile Fe, Cu elementleri ve bu elementlere ait bileşiklerin toplam kütle soğurma katsayıları üzerine kimyasal etki araştırıldı. Kalsiyum ve potasyum bileşiklerinin Kβ/Kα şiddet oranları üzerine kimyasal etki bir Si(Li) dedektör ile bir <sup>55</sup>Fe kaynağı yardımıyla çalışıldı. Elde edilen sonuçlar K ve Ca teorik olarak hesaplanan sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve KB/Ka şiddet oranları üzerine kimyasal etkisi gözlemlendi (Tıraşoğlu ve Tekbıyık, 2005). Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerinin Kβ enerji kaymaları ve Kβ/Kα şiddet oranları üzerine kimyasal etkisi araştırıldı. Bu etkinin ligand ile merkez atomu arasındaki yük transferinden kaynaklandığı sonucuna varıldı (Apaydın vd., 2008). Porikli vd., (2011) 4d geçiş metallerinin K şiddet oranları üzerine kimyasal etkisini araştırmışlardır. Kß/Ka şiddet oranı değerlerinin oksidasyon sayısına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir.

L X-ışını şiddetleri ile ilgili olarak, Shatendra vd., (1983)  $15 \le E \le 60$  aralığındaki değişik enerji değerlerinde Au, Pb, Th ve U elementlerinin L kabuğu şiddet oranlarını hesaplayarak bu değerlerin foton enerjisine bağımlılığını araştırmışlardır. Ba, La ve Ce elementlerinin L $\alpha$ /L $\beta$  şiddet oranları üzerine kimyasal etkisi Baydaş vd., (1998) tarafından <sup>241</sup>Am radyoizotop kaynağı ve Si(Li) dedektör kullanılarak incelendi. Bağ enerjilerindeki değişimin şiddet oranı değerlerini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Ramakrishna vd., (2002) Ta elementinin L X-ışını şiddet oranı değerleri üzerine çoklu iyonizasyon etkisini incelemiştir. Farklı iyon bombardımanından dolayı farklı L X-ışını bileşenlerinin enerjilerinin kaydığını ve ölçülen şiddet oranı değerlerinin teorik değerlerden yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca Kumar vd., (2010) L X-ışını şiddet oranı değerlerinin enerjiye ve atom numarasına bağlılığını araştırmışlar ve bunları tablo haline getirmişlerdir. L şiddet oranı değerleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Verma vd., 1985; Raghavaiah vd., 1987; Bogdanovic vd., 1997; Ismail ve Malhi, 2000; Liu vd., 2004; Turgut ve Ertugrul, 2004; Kurmaev vd., 2005; Salah ve Al-Jundi, 2005; Thakkar vd., 2006; Karabulut ve Gürol, 2006; Cipolla, 2007; Demir ve Şahin, 2008; Kaçal vd., 2011).

Rao vd., (1972) atom numarası 20≤Z≤94 arasında olan elementler için K tabakasından L tabakasına olan boşluk geçiş ihtimaliyetlerini tablo haline getirmişlerdir.

6

Literatürdeki mevcut olan deneysel ve teorik  $\eta_{KL}$  boşluk transfer olasılıkları Schönfeld ve JanBen (1996) tarafından toplanarak fit değerleri elde edilmiştir. Ayrıca K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetleri deneysel olarak birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Ertuğrul, 2002; Şimşek vd., 2003; Puri vd., 2003; Ertuğral; 2005; Santra vd., 2005; Baydaş, 2005; Bennal ve Badiger, 2006; Öz, 2006; Ertuğral, 2006; Demir ve Şahin, 2007; Reyes-Herrera ve Miranda, 2008; Cengiz vd., 2008; Söğüt vd., 2009; Han ve Demir, 2010; Bennal vd., 2010).

İç kabuk iyonizasyonu ile üretilen ortalama L ve M kabuğu boşluk dağılımları Rao vd., (1972) tarafından mevcut deneysel ve teorik ışımalı ve Auger geçiş oranlarını kullanarak türetildi. Doğan ve Ertuğrul (2004)  $73 \le Z \le 92$  aralığındaki elementler için L<sub>3</sub>'den M<sub>i</sub>, N<sub>i</sub> ve O<sub>i</sub>'ye (i=3-5) olan boşluk geçiş olasılıklarını hesapladı. Sharma vd., (2005) Ir'dan U'a kadar olan elementler için L<sub>i</sub> (i=1, 2 and 3) alt kabuklarından M, N ve daha yüksek kabuklara olan boşluk geçiş ihtimaliyetlerini hesapladı. Ayrıca bazı araştırmacılar da L alt kabuklarından daha yüksek kabuklara olan boşluk geçiş Özdemir vd., 2005; Bonzi, 2006; Özdemir ve Durak, 2008; Tuzluca vd., 2008).

Bu çalışmada 25 mCi'lik bir <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağından yayımlanan 122 ve 136 keV'lik enerjiler yardımıyla Tantalyum (73) ve Platin (79) arasındaki 7 element ve bu elementlere ait bileşikler uyarılmış ve rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan bir Ultra-LEGe katıhal dedektörü ile numunelerden gelen karakteristik K X-ışını pikleri elde edilmiştir. Bu pikler yardımıyla K X-ışını üretim tesir kesitleri, floresans verimleri, şiddet oranları ve K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş olasılıkları deneysel olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 59,543 keV enerjili foton yayınlayan 50 mCi'lik <sup>241</sup>Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak bu numuneler tekrar uyarıldı ve numunelerden yayınlanan karakteristik L X-ışını yardımıyla L kabuğu üretim tesir kesitleri, ortalama floresans verimleri, L<sub>3</sub> alt kabuk floresans verimleri, şiddet oranları ve L<sub>3</sub> tabakasından M, N ve O alt tabakalara olan boşluk geçiş olasılıkları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki bazı teorik, yarı deneysel ve deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Sonuçlar arasındaki sapmalar kimyasal etki ve çoklu iyonizasyon etkisine göre yorumlandı.

### 1.2. Gama Işınlarının Maddeyle Etkileşmesi

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi  $I_0$  şiddetli monokromatik bir  $\gamma$ -ışını demeti, x kalınlığına ve  $\rho$  yoğunluğuna sahip bir madde ile etkileştiği zaman çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir.



Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

Maddeyi geçen demetin şiddeti

$$I = I_o e^{-\mu \alpha} \tag{1.1}$$

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

Elektromanyetik radyasyon maddeyle etkileştiği zaman soğurma ya da saçılmaya maruz kalır (Bertin, 1975).

### 1.2.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

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

#### 1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı

Fotoelektrik etki, bir foton ile atomun bağlı bir elektronu arasındaki etkileşimdir. Bu etkileşimin sonucu olarak fotonun tüm enerjisi elektron tarafından soğurulur ve elektron serbest hale geçer. Bu olaya fotoelektrik olay, serbest hale geçen elektrona da fotoelektron denir. K tabakası elektronlarından birinin fırlatılmasıyla sonuçlanan bir fotoelektrik olay Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra

K tabakasından sökülen elektronun enerjisi T<sub>fe</sub>,

$$T_{fe} = E_{\gamma} - B_e \tag{1.2}$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E_{\gamma}$ , gelen fotonun enerjisi,  $B_e$  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 meydana gelen 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. Bu karakteristik X-ışını, tüm enerjisini kaybedinceye kadar tekrar fotoelektrik etkileşme yapabilir ya da enerjisini atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisine verir ve elektronu atomdan sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir.

### 1.2.1.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, bir çekirdek ile bir foton arasındaki etkileşimdir. Çekirdeğin etki alanına giren foton yok olur ve bir elektron-pozitron çifti oluşur. Bu etkileşimin sonucu olarak çekirdek herhangi bir değişikliğe maruz kalmamasına rağmen, onun varlığı çift oluşumunu gerçekleştirmek için gereklidir (Tsoulfanidis, 1995). Elektron ve pozitronun kütleleri birbirine eşit fakat zıt işaretlidir. Aynı zamanda bu olay çekirdek etrafında oluştuğundan hiçbir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Yani, hem yük hem çizgisel momentum ve hem de toplam enerji korunmuş olur. Çift oluşumu olayının gerçekleştirilebilmesi için fotonun enerjisi, elektronun durgun enerjisinin (1,022 MeV) iki katından daha büyük olmalıdır.

$$T_{e^{-}} + T_{e^{+}} = E_{\gamma} - (m_0 c^2)_{e^{-}} - (m_0 c^2)_{e^{+}} = E_{\gamma} - 1,022MeV$$
(1.3)

Fazla enerji,  $E_{\gamma}$ -2m<sub>0</sub>c<sup>2</sup>, kinetik enerji olarak iki parçacık arasında paylaşılacaktır.

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

Hem elektron hem de pozitron komşu atomda yavaşlatılacaktır. Pozitron son olarak bir elektronla reaksiyona girecek ve yok olacaktır. Eğer bu olay, pozitronun kinetik enerjisinin tümü tamamen kaybolduktan sonra meydana gelirse yaklaşık  $m_0c^2=511$  keV enerjili iki foton üretilecektir. Bu iki foton, momentumun korunumu için hemen hemen zıt yönde yayımlanacaktır. (Debertin ve Helmer, 1988). Şekil 1.3'te bir fotonun çekirdeğin etki alanında bir pozitron ile bir elektrona dönüşmesi olayı verilmektedir.



Şekil 1.3. Çift oluşum olayı

X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,022 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayının meydana gelmesi çalışmamızda söz konusu değildir.

### 1.2.1.3. Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması

Elektromanyetik 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 esnek olmayan 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,

$$\sigma_{\rm R} = \pi r^2 \int_{0}^{\Pi} [F(x,Z)]^2 (1 + \cos^2 \Phi) \sin \Phi d\Phi$$
(1.5)

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; Ø, koherent saçılma açısı; x ise dalga boyu ve açıya bağlı bir parametredir (Tertian ve Claisse, 1982).

### 1.2.3. İnkoherent Saçılma

İnkoherent 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 hv enerjisine,
- 2) Saçılma açısı  $\Phi$ 'ye; ve
- 3) Elementin Z atom numarasına

bağlıdır.

 $\Phi$  açısında serbest bir elektronun inkoherent saçılma tesir kesiti Klein-Nishina denklemiyle verilir:

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 \left(\frac{h\nu'}{h\nu}\right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} - \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2\phi\right)$$
(1.6)

Burada  $\sigma_C$ , inkoherent saçılma için tesir kesiti;  $\Omega$  ise katı açıdır.

Toplam saçılma tesir kesiti ise;

$$\sigma_C^{\ Z} = \pi r_e^2 \int_0^{\pi} S(x, Z) H(\alpha, \phi) \sin \phi d\phi$$
(1.7)

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

$$H(\alpha, \phi) = \left[1 + \alpha(1 - \cos\phi)\right]^{-2} \left[1 + \cos^2\phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos\phi)^2}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)}\right]$$
(1.8)

formülü ile verilir.

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

### 1.2.3.1. Compton Saçılması

Compton saçılması bir elektron ile bir foton arasındaki direk etkileşimdir. Foton enerjisinin bir kısmını elektrona transfer eder ve geliş doğrultusundan sapar. Bu sırada gelen fotonla etkileşen elektron yörüngesinden koparak belli bir açıyla saçılır. Saçılan elektrona geri tepen elektron veya Compton elektronu denir. Compton saçılması, fotoelektrik olayın aksine dış tabaka elektronlarında daha baskındır ve Compton saçılması, elektronun bağlanma enerjisinin gelen fotonun enerjisi yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda etkili olarak gözlenir. Compton elektronun verilen enerji

$$T_c = E_{\gamma} - E_{\gamma'} \tag{1.9}$$

bağıntısından elde edilir. Burada  $E_{\gamma}$  gelen fotonun enerjisi,  $E_{\gamma}$  saçılan fotonun enerjisidir. (1.9) denkleminde momentum ve enerjinin korunumu ile ilgili eşitlikler kullanılarak saçılma açısı  $\theta$ ' nın fonksiyonu olarak saçılan fotonun enerjisi hesaplanır.

$$E_{\gamma} = \frac{E_{\gamma}}{1 + (1 - \cos\theta)E_{\gamma}/m_0c^2}$$
(1.10)

Burada  $m_0c^2$  elektronun durgun kütle enerjisidir (511 keV). (1.9) ve (1.10) denklemlerini kullanarak elektronun kinetik enerjisi elde edilir:

$$T = \frac{(1 - \cos\theta)E_{\gamma}/m_0c^2}{1 + (1 - \cos\theta)E_{\gamma}/m_0c^2}E_{\gamma}$$
(1.11)

Çarpışmadan sonra elektronun ve fotonun, maksimum ve minimum enerjisi radyasyon ölçümleri için önemlidir.  $\theta = \pi$  olduğu zaman saçılan foton minimum enerjiye, elektron maksimum enerjiye sahip olur.  $\theta = 0$  olduğu zaman ise saçılan foton maksimum enerjiye, elektron minimum enerjiye sahip olur ve bu saçılmanın olmadığını gösterir. Buradan saçılan fotonun minimum enerjisinin sıfırdan büyük olduğu sonucuna varılır. Dolayısıyla, Compton saçılmasında gelen fotonun bütün enerjisini elektrona vermesi imkânsızdır (Tsoulfanidis, 1995). Şekil 1.4'te Compton olayı verilmektedir.



Şekil 1.4. Compton saçılması

### 1.3. Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu

Klasik atom modeli; orbitallerde veya kabuklarda gruplanmış elektronlarla, pozitif yüklü protonlar ve yüksüz nötronlardan oluşmaktadır. En içteki kabuk K kabuğu olarak adlandırılır ve dışarı doğru gidildikçe sırasıyla L kabuğu, M kabuğu ve benzeri olarak adlandırılır. L kabuğunun L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> ve L<sub>III</sub> olmak üzere 3 alt kabuğu vardır. M kabuğunun M<sub>I</sub>, M<sub>II</sub>, M<sub>III</sub>, M<sub>IV</sub> ve M<sub>V</sub> olarak 5 alt kabuğu vardır. K kabuğu 2, L kabuğu 8 ve M kabuğu 18 elektron içerebilir. Bir elektronun enerjisi bulunduğu kabuğa ve ait olduğu elemente bağlıdır. Bir atom yeteri kadar enerjiye sahip elektronlar ve X-ışını fotonlarıyla etkilestiği zaman atomdan bir elektron koparılabilir. Bir kabuk içerisinde örneğin K kabuğunda, bir boşluk meydana getirilerek, atom daha yüksek enerjili kararsız bir duruma getirilir. Atom orijinal konfigürasyonlu eski haline geri dönmeyi ister ve bunu K kabuğundaki bir boşluğun L kabuğundaki elektronlarla doldurulduğu gibi, daha dışarıdaki kabuklardan bir elektron geçişiyle de yapılabilir. L kabuğundaki bir elektron K kabuğuna geçtiği zaman enerji fazlalığı X-ışınları olarak yayımlanır. Yayımlanan X-ışınlarının enerjisi, boşluğun bulunduğu kabuğun enerjisi ile boşluğu dolduran elektronun bulunduğu kabuğun enerji farkına bağlıdır. Her bir atom kendine özgü bir enerji seviyesine sahiptir. Bu nedenle yayımlanan radyasyon atom için ayırt edeci bir özelliktir. Bir atom, bir enerjiden (veya çizgiden) daha çok enerji yayımlar, çünkü farklı boşluklar oluşturulabilir ve bu boşluklar farklı kabuklarda bulunan elektronlarla doldurulabilir. Yayımlanan çizgilerin toplamı element için karakteristiktir ve aşağı yukarı elementin parmak izidir (Brouwer, 2003). Karakteristik X-ışınlarının oluşumu Şekil 1.5' de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Karakteristik X-Işınlarının oluşumu

K ve L X-ışınlarının Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
Κα <sub>2</sub>	K-L <sub>II</sub>	Lγ <sub>2</sub>	L <sub>I</sub> -N <sub>II</sub>	La <sub>2</sub>	L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>
$K\alpha_1$	K-L <sub>III</sub>	Lγ <sub>3</sub>	$L_{I}-N_{III}$	$L\alpha_1$	$L_{III}$ - $M_V$
$K\beta_3$	K-M <sub>II</sub>	Ĺγ <sub>4</sub> ΄	L <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	$L\beta_6$	$L_{III}$ - $N_I$
$K\beta_1$	$K-M_{III}$	$L\gamma_4$	L <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	$L\beta_{15}$	$L_{III}$ - $N_{IV}$
$K\beta_5$	$K-M_{IV,V}$	$L\gamma_{13}$	$L_{I}$ - $P_{II,III}$	$L\beta_2$	$L_{III}$ - $N_V$
$K\beta_2$	K-N <sub>II,III</sub>	Lη	$L_{II}$ - $M_I$	$L\beta_7$	L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>
Kβ5	K-N <sub>III</sub>	$L\beta_1$	$L_{II}$ - $M_{IV}$	$L\beta_5$	L <sub>III</sub> -O <sub>IV,V</sub>
$K\beta_4$	K-N <sub>IV,V</sub>	$L\gamma_5$	$L_{II}-N_{I}$		
$L\beta_4$	$L_{I}$ - $M_{II}$	$L\gamma_1$	$L_{II}$ - $N_{IV}$		
$L\beta_3$	$L_{I}$ - $M_{III}$	$L\gamma_8$	L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>		
$L\beta_{10}$	$L_{I}$ - $M_{IV}$	$L\gamma_6$	L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>		
Lβ <sub>9</sub>	$L_{I}-M_{V}$	Ll	L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>		

Tablo1.1. X-Işını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

#### **1.4.** Floresans Verim

Bir atomik kabuğun ya da alt kabuğun floresans verimi, dikkate alınan kabuktaki ya da alt kabuktaki bir boşluğun ışımalı elektron geçişi ile doldurulma ihtimaliyetidir.

$$\omega = \frac{\Gamma_R}{\Gamma} \tag{1.12}$$

Burada  $\Gamma_R$  ilgilenilen kabuğun ya da alt kabuğun ışımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı);  $\Gamma$ , ilgilenilen kabuğun ya da alt kabuğun toplam seviye genişliğidir.

Floresans verimin tanımından K tabakasına ait floresans verim

$$\omega_{K} = \frac{I_{K}}{\eta_{K}}$$
(1.13)

bağıntıyla elde edilir. Burada  $I_K$  numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının sayısı;  $\eta_K$  ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır.

Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı daha karışıktır. Bunun sebepleri:

- K kabuğunun üzerindeki diğer kabuklar birden fazla alt kabuklara sahiptir. Ortalama floresans verim bu kabukların nasıl iyonize olduğuna kuvvetlice bağlıdır.
- 2) K kabuğunun üzerindeki kabukların alt kabukları arasında Coster-Kronig geçişleri meydana gelebilir (Zschornack, 2007).

### 1.5. Auger ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomik kabukta bir boşluğun meydana getirilmesi, oldukça karmaşık olabilen yeniden düzenlenme olaylarını başlatır. Fotonlarla, elektronlarla veya yüklü parçacıklarla meydana getirilen bir boşluk daha üst kabuklardan ya da alt kabuklardan gelen bir elektronla hızlı bir şekilde doldurulabilir. Bu olayın sonucu olarak üç farklı süreç oluşur. Bu süreçlerden ilki bir tek elektron süreci olan ışımalı geçiştir. Diğer geçişler ise ışımasız geçişler olan Auger ve Coster-Kronig geçişleridir ki bu süreçlerde en az iki elektrondan söz edilir. Auger süreçlerinde, bir iç kabuk boşluğu bir dış kabuk elektronu ile doldurulur ve fazla enerji aynı kabuktaki veya daha dış kabuktaki zayıf bağlı bir elektrona transfer edilebilir. Auger geçiş enerjisi çıkartılan elektronun bağlanma enerjisine eşittir. Coster-Kronig geçişler, özel bir Auger geçişidir. Bu süreçte bir iç kabuk boşluğu bir alt kabuktan aynı kabuğun daha yüksek bir alt kabuğuna transfer edilir (Fink, 1966). Şekil 1.6'da Auger olayının meydana gelişi gösterilmiştir.



Şekil 1.6. 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.

Auger olayının meydana gelme ihtimaliyeti

$$a = \frac{\Gamma_A}{\Gamma} \tag{1.14}$$

bağıntısı ile elde edilir.  $\Gamma_A$ , Auger seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı);  $\Gamma$ , ilgilenilen kabuğun ya da alt kabuğun toplam seviye genişliğidir.

Coster-Kronig olayının meydana gelme ihtimaliyeti

$$f = \frac{\Gamma_{CK}}{\Gamma} \tag{1.15}$$

bağıntısı ile elde edilir.  $\Gamma_{CK}$ , Coster-Kronig seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı);  $\Gamma$ , ilgilenilen kabuğun ya da alt kabuğun toplam seviye genişliğidir.

Floresans verim, Auger verimi ve Coster-Kronig verim arasında

$$\omega_i^{x} + a_i^{x} + \sum_{j=i+1}^{k} f_{ij} = 1$$
(1.16)

bağıntısı yazılabilir. Burada i ve j birer tam sayı olup,  $i \neq j$  ve j > i'dir.

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

$$(\overline{\omega}_{\mathbf{x}}) + (\overline{\mathbf{a}}_{\mathbf{x}}) = 1 \tag{1.17}$$

şeklinde yazılabilir (Zschornack, 2007).

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 kavramı, bir numune üzerine gelen radyasyonun hedef parçacıkla belli bir biçimde etkileşme olasılığını ifade etmenin en kullanışlı yoludur. Tesir kesiti, bu etkileşimlerin gerçekleşme olasılığının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bir hedef parçacığın tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlıdır. Bu aynı zamanda parçacığın geometrik kesitinden daha büyük veya daha küçük olabilir (Beiser, 2008).

Belli bir malzemeden yapılmış, yüz ölçümü A ve kalınlığı dx olan yassı bir levha düşünelim. Malzeme, birim hacimde n atom içeriyorsa, hacmi Adx olduğundan levhadaki toplam atom sayısı nAdx' dir. Her atom belirli bir etkileşme için bir  $\sigma$  tesir kesitine sahipse, plakadaki bütün çekirdeklerin toplam tesir kesiti nA $\sigma$ dx olur. Bombalayan huzmedeki parçacık sayısı N ise, plakadaki atomlarla etkileşenlerin dN sayısı şöyle belirlenir:

 $\frac{dN}{N} = \frac{Toplam \ etkin \ alan}{Hedef}$ 

Bu durumda,

$$\frac{dN}{N} = n\sigma dt \tag{1.18}$$

elde edilir. Belirli bir kalınlıkta, bir dilimdeki atomlar ile etkileşerek gelen parçacıkların oranını bulmak için dN/N'nin integralinin alınması gerekir. Eğer gelen her parçacığın yalnız bir etkileşme oluşturduğu kabul edilirse, dilimin ilk dt kalınlığı içinden geçerken dN adet parçacığın demetten ayrılmış olduğu düşünülebilir. Böylece ifade (-) işareti alır:

$$-\frac{dN}{N} = n\sigma dt \tag{1.19}$$

Bunun integrali alınırsa,

$$N = N_0 e^{-n\sigma t} \tag{1.20}$$

elde edilir. Burada N<sub>0</sub> ince levhaya gelen parçacıkların sayısı ve N, levhanın t kalınlığını geçen parçacıkların sayısıdır. Tesir kesiti  $\sigma$  ile gösterilir ve birimi barn' dır (1b=10<sup>-24</sup>cm<sup>2</sup>). n $\sigma$ t yeterince küçük olduğu zaman,

$$N = N_0 (1 - n\sigma t) \tag{1.21}$$

yazılabilir. Bu durumda t kalınlığını geçerken soğurulan (ilgilenilen etkileşmeye giren) parçacıkların sayısı

$$dN = N_0 n \sigma t \tag{1.22}$$

ifadesi ile verilir. Buradan tesir kesiti için

$$\sigma = \frac{dN}{N_0 nt} \tag{1.23}$$

genel ifadesi çıkarılır.

### **1.7.** Atomun Uyarılması

Uyarma, atomun düşük enerji seviyesindeki bir elektronunun yüksek enerji seviyesine çıkartılması olayıdır. X-ışını spektrumları, atomun iç yörüngelerinde boşluklar meydana geldiğinde ortaya çıkar. Karakteristik X-ışınları üretmek için atomun uyarılması aşağıdaki kaynaklardan biri yardımıyla yapılabilir.

- Radyoizotop kaynaklardan yayımlanan X- veya γ-ışınları ile
- Elektronlarla
- Protonlar, döteronlar, α-parçacıkları ve iyonlarla
- Hedef elementten yayınlanan ikincil X-ışınlarıyla
- X-ışını tüplerinden yayımlanan primer X-ışınlarıyla
- Synchrotron (Sinkrotron) kaynaklarla
- Doğal (iç dönüşüm, elektron yakalama, β bozunumu) radyoaktif oluşum

Bu çalışmada uyarma işlemi için <sup>57</sup>Co ve <sup>241</sup>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,

( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yayımlama, K veya L elektronu yakalama)

b) Yayımlanan radyasyonun enerjisi,

c) Kaynak aktivitesi,

d) Kaynağın yarı-ömürü,

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 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) ve  $\gamma$ -ışını yayınlanır. Tablo 1.2'de 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 3,7.10<sup>10</sup> Bq'dir.

Tablo1.2.	Radvasvon	tipleri ve	özellikleri

Radyasyon Tipleri	Özellikleri
Gama Işınımı	Atom çekirdeğindeki fotonlar tarafından yayılan elektromanyetik
Beta parcaciăi	Atom çekirdeğinden yayılan ve elektron olarak da adlandırılan
Deta parçaeigi	çok yüksek hızlı taneciklerdir.
Alfo noroooiči	Atom çekirdeğinden yayılır, iki proton ve 2 nötron içermektedir.
Alla parçacığı	En iyi örnek elektronsuz Helyum atomu verilebilir.
Nätnan nanaaatõt	Atomun çekirdeğinden kollüzyon ve fisyon tepkimeleri
Notron parçacığı	sonucunda yayılan nötr taneciklerdir.
Viginlari	Elektronların enerji seviyelerindeki değişimden yayımlanan
A-IŞIIIIATI	elektromanyetik dalgalardır. Atom çekirdeğinden yayılmazlar.

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

$$N = N_0 e^{-0.693 t / T_{1/2}}$$
(1.24)

eşitliği ile bulunur. Burada  $T_{1/2}$  radyoizotop için yarı ömürdür ve bu yarı ömür süresi sonunda kaynaktaki esas yayımlanmaların sayısı yarıya iner. Radyoizotop kaynak bir, iki yarı ömürlük süreden sonra genellikle yenilenir. Radyoizotop kaynakların fiziksel boyutları küçüktür. Radyoizotopların emniyetli kullanımı için uluslararası standartlar vardır. Birçok ülkede sağlık bakanlığı veya atom enerjisi yetkilileri bu işi yürütmektedir. Her bir organizasyonun radyoaktif maddeleri kullanabilmek için bir lisansa sahip olması gerekir. Uluslararası Radyoloji Komisyonu insanın sağlıklı yaşayabilmesi için alabileceği yıllık radyasyon dozunu 3,6.10<sup>15</sup> Bq olarak belirlemiştir (Ertuğral, 2004).
# 1.7.2. <sup>241</sup>Am Radyoizotop Kaynağı

 $^{241}$ Am radyoizotopu,  $^{239}$ Pu'un ardışık nötron yakalama reaksiyonlarından oluşan  $^{241}$ Pu'in beta bozunumundan sonra meydana gelmektedir. Ardışık nötron yakalama ve  $\beta$  bozunumundan oluşan ürünler;

$$\overset{239}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} \overset{240}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} \overset{241}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{\beta} \overset{241}{95} \operatorname{Am} \left( \xrightarrow{\alpha} \overset{237}{93} \operatorname{Np} \right)$$

şeklindedir. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıldır. Daha sonra <sup>241</sup>Am elementi  $\alpha$  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.  $\beta$  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 bozunumunda da bir çekirdek yüksek enerji durumundan düşük enerji durumuna elektromanyetik radyasyon yayımlayarak geçer ve çekirdeğin içindeki protonların ve nötronların sayısı değişmez. Şekil 1.7 <sup>241</sup>Am radyoizotopunun <sup>237</sup>Np izotopuna dönüşümünü göstermektedir (Küp Aylıkcı, 2009).



Şekil 1.7. 241 Am elementinin deneysel bozunma şeması (Beling vd., 1952)

# 1.7.3. <sup>57</sup>Co Radyoizotop Kaynağı

Çalışmamızda yarı ömrü 271,79 gün olan 25 Ci'lik <sup>57</sup>Co halka tipi radyoaktif kaynak kullanılmıştır. <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı elektron yakalama işlemi ile <sup>57</sup>Fe seviyesine bozunur (Şekil 1.8). Bu durum çekirdekteki protonlardan bir tanesinin, elektron tabakalarından (büyük bir ihtimal ile K tabakası) bir elektron yakalayarak (EC) nötron haline dönüşmesiyle izah edilebilir:

 $_{1}p^{1}+_{-1}e^{0} \Rightarrow_{0}n^{1}+v$  (1.25)

Bu durumda atom numarası Z olan bir element Z–1 atom numaralı element haline bozulur. Çekirdeğin yükü elektron yakalamayla bir azaldığı için atom hala nötürdür. Bu olay  $\beta^+$ yayımlanmasının (pozitron bozunmasının) benzeridir. Bu bozunma esnasında 122,0 keV (%85), 136,4 keV (%11) ve 14,39 keV (%8,5)'lik enerjilerde  $\gamma$ - fotonları salınır. 122 keV enerjili fotonlar, 136 keV'lik fotonlara nazaran daha baskın olması ve her birine daha yakın olması sebebiyle 122 keV ve 136 keV ağırlıklı ortalamasını alarak, [(122,0×0,85+136,4×0,11)/0,96] 123,6 keV'lik enerji değeri çalışmamızda kaynaktan gelen uyarıcı enerji olarak kabul edilmiştir (Apaydın, 2006).



Şekil 1.8. <sup>57</sup>Co Radyoaktif kaynağının bozunma şeması (Kistner ve Sunyar, 1965)

# 1.8. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri

Periyotlu çizelgede IIA grubu ile IIIA grubu arasında kalan ve on alt grup oluşturan elementlere geçiş elementleri veya geçiş metalleri deniyor (Zeren, 2008). Geçiş metallerinin çoğu iyi elektriksel iletkendir, dövülebilir, çekilebilir, parlaktır ve gümüş beyazı renktedir, ana grup elementlerine kıyasla genel olarak daha yüksek erime ve kaynama noktalıdır. Birkaç dikkate değer istisna, oda sıcaklığında sıvı olacak kadar düşük erime noktalı civa, kırmızı-kahverengi bakır ve sarı renkli altındır (Atkins ve Jones, 1999). Geçiş metalleri, birinci sıra, ikinci sıra ve üçüncü sıra elementleri olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilir. Birinci sıra elementleri Skandiyum (Sc) ve Çinko (Zn) arasında kalan, ikinci sıra elementleri Yitriyum (Y) ve Kadmiyum (Cd) arasında kalan, üçüncü sıra elementleri ise Lantanyum (La) ve Civa (Hg) elementleri arasında kalan geçiş metalleridir. Birinci sıra geçiş elementleri için [Ar]3d<sup>n</sup>4s<sup>2</sup> genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş elementleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri sırasıyla  $[Kr]4d^{n}5s^{2}$  ve  $[Xe]4f^{14}5d^{n}6s^{2}$  elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri birinci sıra elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş elementlerine göre ikinci ve üçüncü sıra elementlerinin bileşiklerinde metaller

arası bağlara daha sık rastlanır. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabili1ir:

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

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

Geçiş elementlerinin bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleriyle ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türlüdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale  $(M \rightarrow L)$  elektron geçişi olur. Diğerindeyse ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale  $(L \rightarrow M)$  elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun içinde ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere neden olur.

Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker, diyamanyetik maddelerde iter. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş elementlerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş element bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı ve Özkar, 2009).

#### 1.9. Kimyasal Etkiyi Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

#### 1.9.1. Bağ Karakteristikleri

Kimyasal bağ kuramı geliştirilirken denel verilerden yararlanılmış ve bunlar kuantum mekaniğinin kavramlarıyla bağdaşlaştırılmıştır. Bu nedenle, bağ kuramını iyice anlamak için önce denel olarak belirlenebilen ve bağların yapısıyla ilgili ipuçlarını veren, onları farklandıran karakteristiklerin üzerinde durmak gerekir. Bunlar bağ enerjileri, bağ uzunlukları ve bağ açılarıdır (Zeren, 2008).

### 1.9.1.1. Bağ Enerjisi

Kimyasal bağ oluşturulurken açığa çıkan enerji, bu bağı kırmak için bağa verilmesi gereken enerjiye eşittir. Bu enerjiye bağ enerjisi denir. Bağ enerjisi ne kadar büyükse oluşan bileşik o kadar sağlamdır. Moleküllerde iki atom arasındaki bağ sayısı arttıkça bağ uzunlukları azalır ve bağ enerjileri artar. Bağın iyon karakteri arttıkça, iyonlar arasındaki çekme kuvvetleri artacağından bağı koparmak daha çok enerji ister (URL-1, 2010).

#### 1.9.1.2. Bağ Uzunlukları

Bir kimyasal bağ ile birbirine bağlı iki atomun çekirdekleri arasındaki mesafe bağ uzunluğudur (Atkins ve Jones, 1999). Bir bileşiği oluşturan atomların arasındaki uzaklık,

atomların titreşme hareketleri nedeniyle sürekli olarak değişir. Ama belirli bir bileşikte tam olarak belirli olan ortalama bir bağ uzunluğundan söz edilebilir (Zeren, 2008). Bağ uzunlukları, molekülün bir bütün olarak şeklinin belirlenmesine yardımcı olurlar. Ağır atomların yarıçapları hafif olanlardan daha büyük olduğundan, ağır atomlar arasındaki bağlar hafif atomlar arasındakinden daha uzun olma eğilimindedir (Atkins ve Jones, 1999). 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 (Zeren, 2008).

# 1.9.1.3. Bağ açıları

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

Aynı bir merkez atomuna çeşitli atomların bağlanmasıyla oluşan moleküllerde bağ açısının hemen hemen aynı olması, bağ açısının yalnızca merkez atomun elektron düzeniyle ilişkili olduğunu ve bağlanan diğer atomların özelliklerinin açıyı pek etkilemediğini göstermektedir. Periyotlu çizelgede aynı grupta bulunan elementlerin benzer bileşiklerindeki bağ açılarının da birbirine yakın olması, açının, merkez atomunun elektron düzeniyle, daha açık söylenirse değerlik elektronlarının sayısıyla ilişkili olduğu düşüncesini doğrulamaktadır (Zeren, 2008).

## 1.9.2. Kimyasal Bağlar ve Bağ Çeşitleri

Atomlar bir araya gelirken (element molekülleri veya kimyasal bileşikleri oluştururken) her bir atomun elektron düzeninde bazı değişikler olur ve daha düşük enerjili bir elektron düzeni ortaya çıkar. Bu yeni düzen atomların bir arada durabilmesini sağlar. Kimyasal bağ olarak adlandırılan oluşumlar böylece ortaya çıkmaktadır. Bileşikleri oluşturan atomları bir arada tutan kimyasal bağlar, iyonik bağ, kovalent bağ ve metalik bağ olmak üzere üçe ayrılır (Zeren, 2008).

# 1.9.2.1. İyonik Bağ

Düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan, dolayısıyla elektronlarını kolayca kaybeden atomlar, elektron kapmaya eğimli diğer atomlarla etkileştiklerinde, iyon bağları oluşur. İlk türden atomlar elektronlarını ikinci türden atomlara verirler ve böylece sırasıyla pozitif ve negatif iyonlar oluşur (Beiser, 2008). 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 güçlükle olur. Dolayısıyla iyonik kristallerin erime sıcaklıkları oldukça yüksektir. Yarıçapları küçük, elektriksel yükleri büyük olan iyonlar arasında Coulomb çekme kuvveti büyük olacağından, böyle iyonlardan oluşan iyonik katıların erime noktaları çok yüksektir. İyon bağlarının oluşması için atomlardan birinin kolaylıkla elektron vermesi, diğerinin de bu elektronu kuvvetle çekmesi gerekir (Tunalı ve Özkar, 2009).

#### 1.9.2.2. 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 (Tunalı ve Özkar, 2009). Kovalent bağ, genellikle benzer elektronegatifliğe sahip atomlar arasında gerçekleşir. Bu nedenle ametaller, daha kolaylıkla kovalent bağı tercih eder ve metallerde kolayca yerinden oynatabilen elektronlardan daha serbestçe dolaşabildiği metalik bağ yaparlar. Ametallerde bir elektronun serbest kalması daha zordur, dolayısıyla benzer elektronegatifliğe sahip bir madde ile birleşme söz konusu olduğunda o elektronun paylaşılması tek seçenek haline gelir (URL-2, 2010).

Kovalent bağ, polar ve apolar kovalent bağ olmak üzere ikiye ayrılır. Farklı cins iki ametal arasında oluşan bağa polar kovalent bağ denir. Polar kovalent bağ oluşumunda atomlar arasında elektron alış-verişi olmaz. Son yörüngedeki elektronlar ortaklaşa kullanılır. Polar kovalent bağ sonucunda oluşan molekül bileşik molekülüdür. Aynı cins iki ametal atomu arasında oluşan bağa apolar kovalent bağ denir. Apolar kovalent bağ ile oluşan molekül element molekülüdür. Soygazlar hariç, diğer gaz halindeki elementlerin molekülleri arasındaki bağ apolar kovalent bağdır (URL-3, 2010).

# 1.9.2.3. Metalik Bağ

Metallerde, değerlik elektronlarının oluşturduğu elektron gazı (elektron denizi=elektron bulutu) içerisinde, pozitif yüklü metal iyonları yer alır. Metallerin iyonlaşma enerjileri çok küçük olduğundan, her bir metal atomu değerlik elektronlarını elektron gazına verir ve geriye kalan pozitif yüklü metal iyonları kristal örgü meydana getirecek şekilde istiflenirler. Negatif yüklü elektronlarını oluşturduğu elektron gazı pozitif yüklü iyonları bir arada tutar. Pozitif ve negatif yükler birbirine tam olarak denktir. Bu elektron gazı ile pozitif metal iyonları arası elektriksel çekime metalik bağ denir. Metallerin en önemli özellikleri, önemli derecede ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bu iletkenliğin sebebi, tüm kristal örgüsüne dağılan hareketli elektronlardır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

# 1.9.3. Bağ Teorileri

### **1.9.3.1.** Valans Bağ Teorisi (VBT)

Tek elektrona sahip atomlar, diğer tek elektronlu atomlarla birleşmeye eğilim gösterirler. Böylece eşleşmemiş elektronlar ortaklaşır ve atomlar kararlı elektron yapısına (soygaz yapısına) ulaşırlar. İki atom arasında ortaklaşan iki elektron bir kovalent bağ oluşturur. Bir atom tarafından oluşturulan bağ sayısı, genellikle, o atomun temel haldeki, yani en düşük enerjili durumundaki tek elektron sayısına eşittir. Bununla birlikte, bazen atomlar tek elektron sayısından daha çok sayıda bağ verebilirler. Bu olay, temel halde eşleşmemiş elektron çiftine sahip atomlar enerji verilerek uyarıldığı ve eşleşmemiş elektronlar uygun boş orbitallere tek elektron olarak geçtiği zaman gerçekleşir. Böylece eşleşmemiş (tek) elektron sayısı artar ve daha çok sayıda elektron çifti bağı oluşabilir.

Molekülün şekli, orbitallerin uzayda yönelmesiyle belirlenir. Her bir atomdan birer elektron katılmasıyla oluşan ortaklaşmamış elektron çifti bağına kovalent bağ denir. Kovalent bağı oluşturan iki elektron Pauli dışarlama ilkesine göre zıt spinli olmak zorundadır (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

# 1.9.3.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Valans bağ teorisiyle komplekslerin geometrileri, elektronik yapıları ve birçok özellikleri başarıyla açıklanabilmektedir. Ama bu kuramın bazı bakımlardan yetersiz kaldığı da görülmektedir. Örneğin, birçok koordinasyon bileşiğinde görülen parlak renklerin nedeni bu kuramla açıklanamaz. Ayrıca, aynı bir merkez iyonuyla kompleks oluşturan farklı ligandların meydana getirdiği komplekslerin niçin birbirinden farklı özelliklere sahip olabildikleri de valans bağ teoremi ile açıklanamaz.

Kristal alan teorisi, kompleksteki birimleri bir arada tutan şeyin kovalent bağlardan daha çok elektrostatik etkileşimler olduğu varsayımına dayanır (Zeren, 2008). Kristal alan kuramında ligandların içyapısı dikkate alınmaz. Onlar sadece noktasal eksi yüklerdir. Eksi yüklerin oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomun d orbitallerinde bulunan elektronlar arası itme, d orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir (Tunalı ve Özkar, 2009).

#### **1.9.3.3.** Ligand Alan Teorisi (LAT)

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

#### 1.9.3.4. Moleküler Orbital Teori (MOT)

Valans bağ teorisinde, molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin korunduğu ve elektronların, her bir atomun atomik orbitallerinde bulunduğu kabul edilir. Bu atomik orbitaller melezleşmiş de olabilir. Yani, valans bağ teorisi ile molekül yapıları açıklanıyorken, birim atom veya atomik orbital olarak alınır. Atom bir molekülü vermek üzere kimyasal bağ teşkil etmiş olsa bile, atomik orbitallerin veya melez orbitallerin korunmuş olduğu düşünülür. Moleküler orbital teorisinde ise değerlik elektronlarının, sadece kendi çekirdeklerini değil, moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir. Atomların atomik orbitallerinin girişimi ile çekirdeklerin tamamını kuşatan ve atoma değil moleküle ait olan molekül orbitalleri meydana gelir (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

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

- 1) Oluşan moleküller orbital sayısı atomik orbitallerin sayısına eşittir.
- 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 ararlar.
- 4) Verilen bir moleküler orbitalin alabileceği maksimum elektron sayısı ikidir.
- 5) Elektronlar, aynı enerjili moleküler orbitallere çift oluşturmadan önce birer birer girer.
- 6) Atomlar arasında bir bağ formasyonu, bağ yapan moleküler elektron sayısının antibağ orbitallerindekini aşmasını gerektirir (Bekaroğlu ve Tan, 1986).

# 1.9.4. Elektronegatiflik

Bir moleküldeki atomlar elektronları farklı derecede kendilerine çeker. Bazıları diğerlerine oranla bağ elektronlarını daha fazla kendine doğu çeker. Atomların elektronları kendine doğru çekme gücü elektronegatiflik kavramı ile belirlenir. Elektronegatiflik, bir atomun moleküldeki bağ elektronlarını kendine doğru çekme gücü olarak tanımlanır. Bu tanıma göre elektronegatiflik, bir atomun yalnız başına bulunduğu hale ait bir özelliği değildir. Aksine molekül içinde bulunan atomun özelliğidir. Bir atomun elektron kazanma eğilimi büyükse (tıpkı flora yakın elementler gibi), çok elektronegatif olduğu söylenir. Elektron kaybetme eğilimi varsa (alkali metaller gibi) elektropozitif olduğu söylenir (Tunalı ve Özkar, 2009). Genellikle küçük atomlar, elektronları büyük atomlara göre daha fazla çeker ve bu nedenle küçük atomlar daha elektronegatiftir. Değerlik orbitalleri tam dolu olmaya yakın atomlar, daha az elektron içerenlere göre daha yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Belli bir atom, farklı moleküllerde farklı çevre içinde olur. Bir atomun elektronegatifliği sabit kabul edilse de, atom, içinde bulunduğu atomdan etkilenir (Ölmez ve Yılmaz, 2004). Elektronegatifliğin kimyada birçok uygulaması vardır. Bu uygulamaların en önemlileri, bağ enerjisi irdelenmesi, bağ ve molekül polarlığının öngörülmesi ve elementlerin katıldığı tepkime türlerinin açıklanmasıdır (Tunalı ve Özkar, 2009).

# 1.9.5. Elektron İlgisi

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

# 1.9.6. İyonlaşma Enerjisi

Bir atoma az miktarda enerji verildiğinde, bir elektron daha yüksek enerji düzeyine uyarılabilir. Verilen enerji yeterli derecede büyük ise, elektron tamamen uzaklaştırılabilir.

Gaz haldeki yalın bir atomdan, en gevşek bağlı elektronu uzaklaştırmak için gerekli enerji, iyonlaşma enerjisi olarak adlandırılır (Ölmez ve Yılmaz, 2004). İyonlaşma olayında enerjisi en yüksek olan elektron koparılır. Çünkü bunu koparmak için gereken enerji en küçüktür. Bu açıklamaya göre elektronlar koparılırken elektron dizilişinde izlenen sıranın tam tersinin izlenmesi beklenir. Gerçekte iyonlaşma olayı, baş kuantum sayısı en büyük olan orbitaldeki elektronun kopartılmasıyla başlar (Tunalı ve Özkar, 2009).

### 1.9.7. Koordinasyon Sayısı

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyona merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu ya da katyonlardır. Merkez atoma bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligant denir. Merkez atomunda kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligant moleküllerinde merkez atoma bağlanan atoma verici atom (elektron veren atom) denir. Merkez atoma bağlı verici atomların sayısına koordinasyon sayısı denir (Tunalı ve Özkar, 2009).

#### 1.9.8. Oksidasyon Sayısı

Bir molekülde veya komplekste bir elementin oksidasyon sayısı, ligandların merkez atom ile paylaştığı elektronlarla beraber kaldırılması sonucu sahip olacağı yüktür. Yani oksidasyon sayısı eğer atom, iyonların oluşturduğu bir bileşikte ise onun sahip olacağı yüktür. Oksidasyon sayısı anorganik bileşiklerin anorganik terimlendirilmesinde kullanılır. Oksidasyon sayısındaki değişim bir kimyasal reaksiyonda kaybedilen veya kazanılan elektronların sayısını temsil eder (URL-4, 2010).

#### 1.9.9. Hibritleşme

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki uyuşmazlığı 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 ve oluşturulan melez orbitallere de 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. Bu (n-1)d orbitallerinin enerjisinin ns orbitalinin enerjisine oldukça yakın olduğu, bilinen bir gerçektir (Tunalı ve Özkar, 2009).

# 1.10. K ve L Kabukları X-Işını Üretim Tesir Kesiti Teorik Hesabı

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

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K^P(E)\omega_K F_{K_i} \tag{1.26}$$

burada  $\sigma_{K}^{P}(E)$ bir elementi E uyarma enerjisindeki K kabuğu iyonizasyon tesir kesiti (Scofield, 1973),  $\omega_{K}$  K kabuğu floresans verimi (Krause, 1979),  $F_{Ki}$  Ki X-ışını grubunun kısmi yayılım hızı olup aşağıda gösterilmiştir.

$$F_{K\alpha} = (1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}})^{-1}$$
(1.27)

$$F_{K\alpha_1} = \frac{I_{K\alpha_1}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta}}$$
(1.28)

$$F_{\kappa\alpha_2} = \frac{I_{\kappa\alpha_2}}{I_{\kappa\alpha_1}} F_{\kappa\alpha_1}$$
(1.29)

$$F_{K\beta} = 1 - F_{K\alpha} \tag{1.30}$$

$$F_{\kappa\beta_1^+} = \frac{I_{\kappa\beta_1^+}}{I_{\kappa\alpha_1}} F_{\kappa\alpha_1}$$
(1.31)

$$F_{\kappa\beta_2} = \frac{I_{\kappa\beta_2}}{I_{\kappa\alpha_1}} F_{\kappa\alpha_1}$$
(1.32)

 $I_{Ki}$  X-ışını şiddetidir (Scofield, 1974). Hesaplanan yayılım hızı değerleri Tablo 1.3'de verilmektedir.

Element	$F_{K_{\alpha 1}}$	$F_{K_{\alpha 2}}$	$F_{K_{\alpha}}$	$F_{K^{\cdot}_{\beta^{1}}}$	$F_{K_{\beta 2}}$	$F_{K_{\beta}}$
<sup>73</sup> Ta	0,5068	0,2909	0,7977	0.1617	0,0419	0,2023
$^{74}$ W	0,5048	0,2908	0,7957	0.1620	0,0424	0,2043
<sup>75</sup> Re	0,5028	0,2906	0,7937	0.1624	0,0429	0,2063
<sup>76</sup> Os	0,5019	0,2916	0,7936	0.1626	0,0436	0,2064
<sup>77</sup> Ir	0,5009	0,2920	0,7931	0.1633	0,0441	0,2069
<sup>78</sup> Pt	0,4998	0,2924	0,7926	0.1639	0,0448	0,2074
<sup>79</sup> Au	0,4976	0,2925	0,7900	0.1637	0,0450	0,2100

Tablo 1.3. Atom numarasına göre  $F_{Ki}$  değerleri

L kabuğu üretim tesir kesiti değerleri aşağıdaki denklemler kullanarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_{L\ell} = \left[\sigma_{L1}^{P} \left(f_{12} f_{23} + f_{13}\right) + \sigma_{L2}^{P} f_{23} + \sigma_{L3}^{P}\right] \omega_{3} F_{3l}$$
(1.33)

$$\sigma_{L\alpha} = \left[\sigma_{L1}^{P} (f_{12}f_{23} + f_{13}) + \sigma_{L2}^{P} f_{23} + \sigma_{L3}^{P}\right] \omega_{3} F_{3\alpha}$$
(1.34)

$$\sigma_{L\beta} = \sigma_{L1}^{P} \omega_{1} F_{1\beta} + \left[ (\sigma_{L1}^{P} f_{12}) + \sigma_{L2}^{P} \right] \omega_{2} F_{2\beta} + \left[ \sigma_{L1}^{P} (f_{12} f_{23} + f_{13}) + \sigma_{L2}^{P} f_{23} + \sigma_{L3}^{P} \right]$$

$$\omega_{3} F_{3\beta}$$
(1.35)

$$\sigma_{L\gamma_1} = \left[ (\sigma_{L1}^P f_{12}) + \sigma_{L2}^P \right] \omega_2 F_{2\gamma_1}$$
(1.36)

$$\sigma_{L_{\gamma_{2,3}}} = \sigma_{L_1}^P \omega_1 F_{1_{\gamma_{2,3}}}$$
(1.37)

Burada  $\sigma_{Li}^{p}$  (i=1, 2, 3) L alt kabukları fotoelektrik tesir kesitleridir (Scofield, 1973),  $\omega_{i}$  L<sub>i</sub> alt kabuğu fluoresans verimleridir (Krause, 1979), f<sub>ij</sub> i (i=1, 2) alt kabuğundan j (j=2, 3) alt kabuğuna Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetidir (Krause, 1979). F<sub>ij</sub> L X-ışını için geçiş hızı ihtimaliyetleri olup,

$$F_{3l} = \frac{\Gamma_{3l}}{\Gamma_3} \tag{1.38}$$

$$F_{3\alpha} = \frac{\Gamma_{3\alpha_1 +} \Gamma_{3\alpha_2}}{\Gamma_3} \tag{1.39}$$

$$F_{3\beta} = \frac{\Gamma_{3\beta_2 +} \Gamma_{3\beta_6} + \Gamma_{3\beta_7} + \Gamma_{3\beta_{15}}}{\Gamma_3}$$
(1.40)

$$F_{2\beta} = \frac{\Gamma_{2\beta_1}}{\Gamma_2} \tag{1.41}$$

$$F_{2\gamma_1} = \frac{\Gamma_{2\gamma_1}}{\Gamma_2} \tag{1.42}$$

$$F_{1\beta} = \frac{\Gamma_{1\beta_3} + \Gamma_{1\beta_4} + \Gamma_{1\beta_9} + \Gamma_{1\beta_{10}}}{\Gamma_1}$$
(1.43)

$$F_{1\gamma_{2,3}} = \frac{\Gamma_{1\gamma_{2}} + \Gamma_{1\gamma_{3}}}{\Gamma_{1}}$$
(1.44)

ile bulunabilir. Burada  $\Gamma_i$  (i=1,2,3) ise  $L_i$  alt tabakalar olan toplam ışımalı geçiş ihtimaliyetidir.  $\Gamma_{3\alpha_1}$  ise  $M_5$  alt tabakalarından  $L_3$  tabakasını doldurmak için meydana gelen  $L\alpha_1$ çizgilerinin ışımalı geçiş ihtimaliyetidir. Diğer geçişlerde

$$\Gamma_{3\alpha_1} = \Gamma_3(M_5 - L_3), \Gamma_{3\alpha_2} = \Gamma_3(M_4 - L_3), \Gamma_{3l} = \Gamma_3(M_1 - L_3)$$
(1.45)

$$\Gamma_{3\beta_2} = \Gamma_3(N_5 - L_3), \Gamma_{3\beta_{15}} = \Gamma_3(N_4 - L_3), \Gamma_{3\beta_6} = \Gamma_3(N_1 - L_3), \Gamma_{3\beta_7} = \Gamma_3(O_1 - L_3), \Gamma_{3\beta_5} = \Gamma_3(O_{4,5} - L_3)$$
(1.46)

$$\Gamma_{2\beta_1} = \Gamma_2(M_4 - L_2), \Gamma_{2\beta_{17}} = \Gamma_2(M_3 - L_2), \Gamma_{2\gamma_1} = \Gamma_2(N_4 - L_2)$$
(1.47)

$$\Gamma_{1\beta_{9}} = \Gamma_{1}(M_{5} - L_{1}), \Gamma_{1\beta_{10}} = \Gamma_{1}(M_{4} - L_{1}), \Gamma_{1\beta_{3}} = \Gamma_{1}(M_{3} - L_{1}), \Gamma_{1\beta_{4}} = \Gamma_{1}(M_{2} - L_{1})$$
(1.48)

$$\Gamma_{1\gamma_2} = \Gamma_1 (N_2 - L_1), \Gamma_{1\gamma_3} = \Gamma_1 (N_3 - L_1)$$
(1.49)

şeklindedir (Scofield, 1974).  $F_{ij}$ 'nin (i=1,2,3 ve j= l,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) atom numarasıyla değişimi aşağıda Tablo 1.4'te verilmiştir.

Element	$F_{1\beta}$	$F_{1\gamma_{2,3}}$	$F_{2\beta}$	$F_{2\gamma_1}$	$F_{3_l}$	$F_{3_{\alpha}}$	$F_{3\beta}$
<sup>73</sup> Ta	0,7641	0,1866	0,8177	0,1503	0,0372	0,8070	0,1544
$^{74}W$	0,7611	0,1870	0,8149	0,1516	0,0376	0,8037	0,1567
<sup>75</sup> Re	0,7585	0,1876	0,8119	0,1529	0,0380	0,8015	0,1594
<sup>76</sup> Os	0,7557	0,1880	0,8083	0,1541	0,0384	0,7977	0,1620
<sup>77</sup> Ir	0,7522	0,1886	0,8048	0,1551	0,0388	0,7941	0,1659
<sup>78</sup> Pt	0,7493	0,1889	0,8020	0,1564	0,0392	0,7909	0,1684
<sup>79</sup> Au	0,7467	0,1894	0,7980	0,1575	0,0396	0,7872	0,1739

Tablo1.4. Atom numarasına göre F<sub>ij</sub> değerleri

#### 1.11. K ve L X-ışını Şiddet Oranı Teorik Hesabı

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

$$\frac{I_{Ki}}{I_{Kj}} = \frac{\sigma_{Ki}}{\sigma_{Kj}} \qquad (i = \alpha_2, \beta_1', \beta_2' \text{ ve } \beta; j = \alpha_1 \text{ ve } \alpha)$$
(1.50)

$$\frac{I_{Li}}{I_{L\alpha}} = \frac{\sigma_{Li}}{\sigma_{L\alpha}} \qquad (i = l, \beta, \gamma_1 \text{ ve } \gamma_{2,3})$$
(1.51)

şeklinde verilir. Burada  $\sigma_{Ki}$  ve  $\sigma_{Kj}$  üretim tesir kesitleri denklem (1.26)'dan,  $\sigma_{Li}$  ve  $\sigma_{La}$  üretim tesir kesitleri ise (1.33)-(1.37) denklemlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

# 1.12. Boşluk Geçişlerinin Teorik Hesapları

#### 1.12.1. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçişinin Teorik Hesabı

K'dan L<sub>i</sub> (i=1, 2, 3) alt tabakalarına olan boşluk geçişi ihtimaliyeti,  $\eta_{KLi}$ , K tabakasındaki bir boşluğun ışımalı K-L<sub>i</sub> geçişleri ( $\eta_{KLi}$  (R)) veya ışımasız (Auger) KL<sub>i</sub>X (X=M, N, O,...) geçişleri ile ( $\eta_{KLi}$  (A)) doldurulması sonucunda L<sub>i</sub> alt tabakasında oluşturulan boşlukların sayısı olarak tanımlanır. O halde K tabakasından L<sub>i</sub> alt tabakasına toplam boşluk geçiş oranı

$$\eta_{\text{KLi}} = \eta_{\text{KLi}}(R) + \eta_{\text{KLi}}(A) \tag{1.52}$$

denklemi yardımıyla bulunur.

K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi ( $\eta_{KLi}$ ) değerleri aşağıda verilen denklemler yardımıyla elde edilmiştir (Rao vd., 1972).

$$\eta_{KL_{1}} = \frac{1}{\Gamma(K)} \Big[ \Gamma_{R}(KL_{1}) + 2\Gamma_{A}(KL_{1}L_{1}) + \Gamma_{A}(KL_{1}L_{2}) + \Gamma_{A}(KL_{1}L_{3}) + \Gamma_{A}(KL_{1}X) \Big]$$
(1.53)

$$\eta_{KL_2} = \frac{1}{\Gamma(K)} \Big[ \Gamma_R(KL_2) + 2\Gamma_A(KL_2L_2) + \Gamma_A(KL_1L_2) + \Gamma_A(KL_2L_3) + \Gamma_A(KL_2X) \Big] \quad (1.54)$$

$$\eta_{KL_3} = \frac{1}{\Gamma(K)} \left[ \Gamma_R(KL_3) + 2\Gamma_A(KL_3L_3) + \Gamma_A(KL_2L_3) + \Gamma_A(KL_1L_3) + \Gamma_A(KL_3X) \right]$$
(1.55)

Burada  $\Gamma_R(KL_i)$  ilgili ışımalı K kabuğu kısmi genişlikleri (Scofield, 1974),  $\Gamma_A$ sırısıyla ışımasız (Auger) kısmi genişlikleri (Chen vd., 1979) ve  $\Gamma(K)$  ise toplam tabaka genişliğini göstermektedir (Scofield, 1974).  $\eta_{KLI}(R)$  değeri, K tabakasından L<sub>1</sub> alt tabakasına olan geçişler yasak geçişler olduğu için ihmal edilebilir.

# 1.12.2. L Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Geçişinin Teorik Hesabı

 $L_3$ 'ten X<sub>k</sub> (X=M, N ve O; k=1, 4 and 5) alt kabuklarına ışımalı geçiş olasılıkları teorik olarak aşağıdaki denklem kullanarak hesaplanmıştır (Rao vd., 1972).

$$\eta L_3 X_k(R) = \frac{\Gamma L_3 X_k(R)}{\Gamma_3}$$
(1.56)

burada  $\Gamma L_3 X_k(R)$ ,  $L_3$ 'ten  $X_k$ 'ya olan ışımalı geçiş oranlarıdır (Scofield, 1974),  $\Gamma_3$  toplam  $L_3$  seviye genişliğidir (Krause ve Oliver, 1979).

#### 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

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

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), atom numarası Z>4 büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir (ppm) oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik metodlardan biridir. XRF metodunun en önemli avantajları; geniş dinamik aralık (ppm' den %' ye), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeolojide demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, maden cevheri, minaraller gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (Lemberge, 2000). Zaman içerisinde analitik laboratuarlarında ED-XRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP' nin verini 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<sub>2</sub>) 'dür. Bunlar içerisinde HgI<sub>2</sub> dedektörleri, ED-XRF cihazlarında kulanımı 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 rezolüsyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu dedektörler yalnızca üstüste binmiş 2 veya 3 elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Fakat katıhal yarıiletken dedektörleri ise çok daha iyi enerji çözünürlüğü gösterebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üstüste binmiş pikleri ayırmada katıhal dedektörlerinde daha az problemlerle karşılaşıldı. Yine de analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümleme çalışmaları hala devam etmektedir.

Günümüzde ED-XRF cihazlarını temel alan birçok 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 2.1).



Şekil 2.1. ED-XRF sisteminin bölümleri

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

kabuklardan iç kabuklara elektron transfer eder. Elektronun transferi sırasında kabukların bağlanma enerjilerinin arasındaki fark kadar bir enerjide karakteristik Xışınları 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

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

Germanyum oldukça düşük bant aralığına sahip olduğu için, bu dedektörler yük taşıyıcıların ısı üretimini kabul edilebilir bir seviyeye azaltmak için (böylece kaçak akımı engellemek için) soğultulmak zorundadırlar. Aksi takdirde gürültü üreten kaçak akım, dedektörün enerji rezolüsyonunu bozar. 77 <sup>°</sup>K sıcaklığına sahip olan sıvı azot, böyle dedektörleri soğutmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dedektör bir LN2 devarına yerleştirilen vakum çemberine bağlanır. Böylece duyarlı dedektör yüzeyi nemden ve diğer kirleticilerden korunur. Germanyum dedektörler kullanılmasalar bile sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Çünkü lityum yayılmış n+ kontak, oda sıcaklığında mükemmel bir istikrara sahip değildir (URL-5, 2011). Özellikle düşük enerji bölgesinde çalışmak için yapılan geleneksel Ge dedektörler, 3 keV'un altındaki enerjilerde verimden ve zayıf pik biçiminden muzdariptirler. Canberra Ultra-LEGe dedektörü üreterek düşük enerji bölgesinde iyi çözünürlük, pik biçimi ve pik temel sayım oranı sağlayarak, yarı iletken dedektörler için ulaşılamaz olduğu düşünülen bir kaç yüz elektron volt aşağı Ge dedektörlerin performans aralığını genişletti. Ultra-LEGe, yüksek atom numarasından dolayı germanyum dedektörlere yüksek enerjili bölgede de iyi bir verim sağlar ve böylece geniş bir enerji aralığını kaplar (URL-6, 2011).

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

- 1. Dedektörde üretilen yük taşıyıcıların sayısındaki istatiksel dalgalanmalar
- Dedektörün kendinden, yükselticiden ve ön yükselticiden kaynaklanan elektronik gürültü
- 3. Dedektörde üretilen yükün eksik toplanması

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

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

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

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

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

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

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

Toplam pik genişliğinin karesi

$$W^2 = W_f^2 + W_n^2 + W_r^2$$
(2.3)

ile verilir. Burada  $W_x$  eksik yük toplanmasından dolayı kaynaklanan pik genişlemesidir.

Bir X-ışını fotonu intiristik bölgeye girdiği zaman bu bölgedeki Germanyum atomlarını iyonlaştırır (Şekil 2.2). Foton, enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir. Fotoelektron, enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içinde hareket eder. Ultra-LEGe dedektöründe 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-ışının enerjisi, akım pulsunun dalga boyu ölçülerek bulunabilir. Germanyumun karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin dedektör içerisinde fotoelektrik yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükünün dedektöre giren karakteristik X-ışınının  $E_x$  enerjisi ile orantılı olduğu anlaşılır. Yani

$$Q = \left(\frac{E_x}{2,96}\right) \mathbf{1}, 6X10^{-19} \text{ Coulomb}$$
(2.4)

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



Şekil 2.2. 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

Dedektörün çalışması için gerekli olan pozitif veya negatif voltajı sağlar. En uygun voltaj üretici firmanın belirtiği katolog değerine uygun seçilir. Bu çalışmada kullanılan Canberra marka dedektörün çalışma voltajı yaklaşık olarak -500V olarak ayarlanmıştır.

### 2.1.2.2. Ön Yükseltici

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

# 2.1.2.3. Yükseltici

Ana yükseltme birimi yükselticidir. Sinyali 1000 kat veya daha fazla artırır. Modern ticari yükselticiler, giriş ve yükseltmeden bağımsız olarak maksimum 10V sinyal üretirler. Sinyal yükseltmeye ek olarak yükselticinin aynı derecede önemli bir fonksiyonu, ön yükseltici çıkışındaki sinyali istenilen ölçümler için uygun bir forma dönüştürmektir. Birçok yükseltici unipolar (yani, sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) ve bipolar (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) olarak adlandırılan iki çıkış tipine sahiptir (Tsaulfanidis, 1995). En iyi sinyal-gürültü oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen ''shaping time'' sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2,000 s<sup>-1</sup>'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

Çok kanallı analizör (MCA) pulsları onların boyuna göre depolar ve kaydeder. Her depolama birimi kanal olarak adlandırılır. Pulsun boyu dedektöre giren parçacığın enerjisi ile orantılıdır. Herbir puls belirli bir enerjiye göre belirli bir kanalda depolanır. Kanallarda pulsların dağılımı, parçacıkların enerjilerinin dağılımının bir şeklidir. Sayma periyodunun sonunda, kaydedilen spektrum çok kanallı analizör ekranı üzerinde görüntülenebilir. Yatay eksen kanal sayısı veya parçacık enerjisi, dikey eksen ise kanal başına kaydedilen parçaıkların sayısıdır (Tsaulfanidis, 1995).

#### 2.2. Dedektör Verimi

EDXRF sistemi ile yapılan çalışmalarda dedektör veriminin bilinmesi gerekir. Dedektör verimi, dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı ya da dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanır.

Dedektör verimliliğinin tayini için kalibre edilmiş kaynaklara ihtiyaç vardır. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlama ihtimali değerleri bilinmelidir. Dedektör verimliliğini etkileyen faktörleri kolimatör faktörü, dedektör maddesi, dedektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kıyılardan 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);

$$I=I_0 \exp(-\lambda t) \tag{2.5}$$

bağıntısı ile bulunur. Burada  $I_0$  kaynağın ilk şiddeti,  $\lambda$  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 ( $I_{Ex}$ ),

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

denklemi ile verilmektedir. Burada  $W_{Ex}$ ,  $E_x$  enerjisinde yayınlanan fotonların kesridir. (2.6) denkleminden bulunan şiddet, 360<sup>0</sup>'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

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

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

$$\varepsilon(E) = \frac{4\Pi N_E}{\Omega_0 T R P_E}$$
(2.8)

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  $\Omega_0$  ise

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

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

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

şeklinde yazılabilir.

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

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

# 2.3. Deney Geometrisi

Deney geometrisi, sayma ve uyarma bakımından karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini etkileyen faktörlerden birisidir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için atomların uyarılması gerekmektedir. Bu çalışmada dedektör, radyoaktif kaynak ve numune arasındaki ölçüm geometrisi Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir. Bu geometri, uyarıcı radyasyonun numune yüzeyi ile yaptığı açı 45° ve numuneden yayımlanan X-ışını floresans radyasyonun da numune yüzeyi ile yaptığı açı 90° olacak biçimde hazırlanmıştır.

#### 2.4. Numunelerin Hazırlanması

İncelemek istenilen numuneler toz olarak temin edilmiş (Tablo 2.1) mylar film üzerine 1,44 cm<sup>2</sup>'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<sup>-4</sup> hassasiyete sahip Sartorios Bp 110 s terazisi kullanılmıştır.



Şekil 2.3. X-ışınları fluoresans (XRF) ölçümleri için deney geometrisi

# 2.5. Numunelerin Uyarılması ve Sayılması

Numuneler filtre edilmiş 25 mCi'lik bir <sup>57</sup>Co ve 50 mCi'lik <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynaklarından yayımlanan 123,6 keV enerjili γ-ışınları ve 59,543 keV enerjili γışınları ile uyarılmıştır. <sup>57</sup>Co ve <sup>241</sup>Am kaynakları kullanılarak sırasıyla, numunelerin K tabakası ve L tabakası soğurma kıyılarından büyük bir enerjiyle uyarılması sağlanmıştır. Aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K ve L Xışınlarının, 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 30 mm<sup>2</sup>, kalınlığı 5 mm ve Berilyum pencere kalınlığı 30 μm 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. Bu tip pikleri ayırt edebilmek için OriginPro 7 SR0 (Demo Version) programı ve bu program içerisinde bulunan, PFM (Peak Fitting Module) modülü yardımıyla K X-ışını pikleri analiz edilmiştir. Bu programın tercih edilmesinin amacı Genie 2000 programının pikleri net olarak ayırmamasıdır. Bu program yardımıyla pik alanlarını kolaylıkla ayırabildiğimizi gösteren Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bileşiğindeki Ta elementinin K $\alpha$  ve K $\beta$  geçişleri Şekil 2.4'te verilmektedir. Yine program yardımıyla analiz edilmiş W elementinin L1, L $\alpha$ , L $\beta$ , L $\gamma_1$  ve L $\gamma_{2,3}$  geçişleri Şekil 2.5'te verilmektedir. Ayrıca Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğindeki Au elementine ait K ve L X-ışını pikleri sırasıyla Şekil 2.6a ve 2.6b'de gösterilmiştir.

	Numuneler	Cinsi	Saflığı (%)	Üretici Firma
1	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Toz	99,85	Alfa Aesar
2	W	Toz	99,9	Alfa Aesar
3	Re	Toz	99,99	Alfa Aesar
4	ReS <sub>2</sub>	Toz	99	Alfa Aesar
5	ReO <sub>3</sub>	Toz	99,9	Alfa Aesar
6	Os	Toz	99,8	Alfa Aesar
7	IrO <sub>2</sub>	Toz	99,99	Alfa Aesar
8	IrBr <sub>4</sub>	Toz	99,99	Alfa Aesar
9	IrCl <sub>4</sub>	Toz	99,95	Alfa Aesar
10	$IrI_4$	Toz	99,95	Alfa Aesar
11	Pt	Toz	99,98	Alfa Aesar
12	PtBr <sub>2</sub>	Toz	99,9	Alfa Aesar
13	PtCl <sub>2</sub>	Toz	99,99	Alfa Aesar
14	PtO <sub>2</sub>	Toz	99,9	Alfa Aesar
15	PtS <sub>2</sub>	Toz		Alfa Aesar
16	PtI <sub>4</sub>	Toz	99,95	Alfa Aesar
17	Au	Toz	99,96	Alfa Aesar
18	AuCl	Toz	99,99	Alfa Aesar
19	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toz	99,99	Alfa Aesar
20	AuBr <sub>3</sub>	Toz	99,99	Alfa Aesar

Tablo 2. 1 Kullanılan numuneler ve özellikleri



Şekil 2.4. Ta elementine ait K X-Işını pikleri



Şekil 2.5. W elementine ait L X-Işını pikleri



Şekil 2.6. Au elementine ait a) K X-Işını pikleri b) L X-Işını pikleri

# 2.6. K ve L Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesitinin Deneysel Hesabı

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

$$N = I_0 G \varepsilon m_i \beta \sigma \tag{2.11}$$

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

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} m_i} \qquad (i = \alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1', \beta_2')$$
(2.12)

$$\sigma_{Li} = \frac{N_{Li}}{I_0 G \varepsilon_{Li} \beta_{Li} m_i} \qquad (i = l, \alpha, \beta, \gamma_1, \gamma_{2,3})$$
(2.13)

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,  $\varepsilon$  X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi,  $\beta$  soğurma düzeltme faktörü ve  $m_i$  numune içindeki analitin madde miktarı (g/cm<sup>2</sup>) olup  $m_i = m.w_i$  bağıntısında bulunmuştur. Burada *m* toplam madde miktarı ve  $w_i$  ise analitin numune içindeki konsantrasyonunu göstermektedir.

# 2.6.1. 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 ( $N_{yay}$ .) ile ölçülen X-ışını şiddeti ( $N_{olç}$ .) arasında,

$$N_{\ddot{o}lc} = N_{yay}. \beta \tag{2.14}$$

şeklinde bir ifade olmalıdır. Burada  $\beta$  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  $\beta$  faktörüne bölünmelidir. Bu yüzden  $\beta$ 'ya soğurma düzeltmesi faktörü de denir ve;

$$\beta = \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{Cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{Cos\theta_2}\right)\rho D\right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{Cos\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{Cos\theta_2}\right)\rho D}$$
(2.15)

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.  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılardır. Deney geometrisinde  $\theta_1$  geliş açıları sürekli sabit tutularak 45<sup>0</sup>, numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı  $\cos(\theta_2)=1$  alınmıştır.  $\rho D$  (g/cm<sup>2</sup>) ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur.

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.

# 2.6.2. $I_0G\epsilon$ 'nin Tayini

Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla

ölçülmek istenen atomik floresans parametrelerin değerleri bulunabilir. Bu çalışmada foton şiddeti, geometrik faktör ve X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi ifadelerini içeren  $I_0G\varepsilon$  değeri deneysel olarak hesaplanmıştır. Au bileşiklerinin K X-ışını floresans parametrelerini hesaplamak için <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı kullanılarak As, Br, Zr, Ru, Te, Gd, Er, Hf, W, Pt, Hg ve Tl elementlerinin uyarılması sonucu elde edilen Kα ve Kβ X-ışınları yardımıyla (2.12) denkleminden hareketle,

$$I_0 G\varepsilon = \frac{N_{Ki}}{\sigma_{Ki} \beta_{Ki} m_i} \qquad (i = \alpha, \beta)$$
(2.16)

bağıntısından  $I_0G\varepsilon$  değerleri bulunmuştur.  $N_{Ki}, \sigma_{Ki}, \beta_{Ki}, m_i$  ifadeleri denklem (2.12, 2.13) da izah edildiği gibidir.

Au bileşikleri dışındaki diğer bileşiklerin K X-ışını floresans parametrelerini hesaplamak için yine <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı kullanılarak Ta, W, Re, Os, Au, Pb, Th ve U elementlerinin uyarılması sonucu elde edilen K $\alpha$  ve K $\beta$  X-ışını pikleri ve denklem (2.16) yardımıyla  $I_0G\varepsilon$  değerleri bulunmuştur.

Numunelerin L X-ışını floresans parametrelerini hesaplamak için <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağı ile Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru ve Cd elementlerinin uyarılması sonucunda elde dilen K $\alpha$  ve K $\beta$  X-ışınları ve denklem (2.16) kullanıldı. Bulunan <sup>57</sup>Co ve <sup>241</sup>Am için  $I_0G\varepsilon$  değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafikleri Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2,9'da çizilmiştir. Bununla birlikte bu grafiklerin regrasyonu sonucu elde edilen fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak I<sub>0</sub>G $\varepsilon$  enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir:

$$I_0G\varepsilon = A_0 + B_1E_x + B_2E_x^2 + B_3E_x^3 + B_4E_x^4 + B_5E_x^5 + \dots$$
(2.17)

Bu denklemlerdeki  $E_x$ ,  $K_i$  (i= $\alpha$ ,  $\beta$ ) X-ışınlarının enerjileri olup A<sub>0</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, .... katsayıları ise sabit değerlerdir.



Şekil 2.7. <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I<sub>0</sub>Gɛ'nin enerji ile değişimi (Au bileşikleri için)



Şekil 2.8. <sup>57</sup>Co radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I<sub>0</sub>Gε'nin enerji ile değişimi


Şekil 2.9. <sup>241</sup>Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I<sub>0</sub>Gɛ'nin enerji ile değişimi

### 2.7. K ve L Kabuğu Floresans Veriminin Deneysel Hesabı

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

$$\omega_{K} = \frac{\sum \sigma_{Ki}}{\sigma_{K}^{P}(E)} \quad (i = \alpha_{1}, \alpha_{2}, \beta_{1}^{'}, \beta_{2}^{'})$$
(2.18)

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

L kabuğuna ait ortalama verim deneysel olarak

$$\boldsymbol{\varpi}_{L} = \frac{\sum \boldsymbol{\sigma}_{Li}}{\boldsymbol{\sigma}_{L}^{P}(E)} \qquad (i = 1, \alpha, \beta, \gamma_{1}, \gamma_{2,3})$$
(2.19)

ile elde edilir. Burada  $\sum \sigma_{Li}$  deneysel olarak ölçebildiğimiz L<sub>i</sub> üretim tesir kesitlerinin toplamı,  $\sigma_L^P(E)$  L kabuğunun E enerjisindeki iyonizasyon tesir kesitidir (Scofield, 1973).

L<sub>3</sub> alt kabuk floresans verim ( $\omega_3$ ) için

$$\omega_3 = \frac{\sigma_{L3}^x}{\sigma_{L3}^p + \sigma_{L2}^p f_{23} + \sigma_{L1}^p (f_{13} + f_{12} f_{23})}$$
(2.20)

denklemi kullanıldı. Burada  $\sigma_{Li}^{p}$  (i=1,2,3) E enerjisindeki alt kabuk fotoiyonizasyon tesir kesitidir.  $f_{ij}$  (i $\neq$ j=1,2,3) Coster-Kronig geçiş olasılığıdır (Krause, 1979).  $\sigma_{L3}^{x}$  ise L<sub>3</sub> alt kabuk floresans tesir kesitidir ve aşağıdaki denklemden yararlanarak hesaplandı.

$$\sigma_{L3}^{x} = \frac{\sigma_{L\alpha}}{F_{3\alpha}}$$
(2.21)

Burada  $\sigma_{L\alpha}$  deneysel L<sub>a</sub> X-ışını üretim tesir kesitidir ve eşitlik (2.13) kullanılarak hesaplanmıştır. F<sub>3a</sub> L X-ışını geçiş hızı olup denklem (1.39)'dan yararlanarak hesaplanmıştır.

#### 2.8. K ve L X-ışını Şiddet Oranının Deneysel Hesabı

Bir elementin herhangi bir karakteristik X-ışını şiddeti

$$I = \frac{N}{\epsilon\beta}$$
(2.22)

ile ifade edilir. Burada N istenilen elementin karakteristik X-ışınına ait pikin net alanı,  $\varepsilon$ , karakteristik X-ışını enerjisinde dedektörün verimi ve  $\beta$  soğurma düzeltme faktörüdür. Bu ifade yardımıyla elementlerin karakteristik X-ışını şiddet oranları,

$$\frac{I_{Ki}}{I_{Kj}} = \frac{N_{Ki}}{N_{Kj}} \frac{\varepsilon_{Kj}}{\varepsilon_{Ki}} \frac{\beta_{Kj}}{\beta_{Ki}} \qquad (i = \alpha_2, \beta, \beta_1', \beta_2'; j = \alpha, \alpha_1)$$
(2.23)

$$\frac{I_{Li}}{I_{L\alpha}} = \frac{N_{Li}}{N_{L\alpha}} \frac{\varepsilon_{L\alpha}}{\varepsilon_{Li}} \frac{\beta_{L\alpha}}{\beta_{Li}} \qquad (i = 1, \beta, \gamma_1, \gamma_{2,3})$$
(2.24)

denklemleri ile hesaplanmıştır.

#### 2.9. Deneysel Boşluk Geçişi Olasılıkları

#### 2.9.1. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçişi Olasılığı

K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Schönfeld ve JanBen, 1996).

$$\eta_{KL} = \frac{2 - \omega_K}{1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}}$$
(2.25)

Burada  $\omega_K$ , K kabuğu floresans verimidir ve eşitlik (2.18) kullanılarak hesaplanmıştır.  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  eşitlik (2.23) kullanılarak hesaplanan K X-ışını şiddet oranı değerleridir.

## 2.9.2. L<sub>3</sub> Alt Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Geçişi Olasılıkları

 $L_3$  alt tabakasından  $X_k$  (X=M, N, O; k=1,4,5) alt kabuklarına ışımalı boşluk geçişi olasılıkları aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı (Doğan ve Ertuğrul, 2004).

$$\eta L_3 M_1(R) = \omega_3 \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{Ll}} + \frac{I_{L3\beta}}{I_{Ll}} \right]^{-1}$$
(2.26)

$$\eta L_3 M_4(R) = \omega_3 \frac{\Gamma_{L\alpha_2}}{\Gamma_{L\alpha}} \left[ 1 + \frac{I_{Ll}}{I_{L\alpha}} + \frac{I_{L3\beta}}{I_{L\alpha}} \right]^{-1}$$
(2.27)

$$\eta L_3 M_5(R) = \omega_3 \frac{\Gamma_{L\alpha_1}}{\Gamma_{L\alpha}} \left[ 1 + \frac{I_{Ll}}{I_{L\alpha}} + \frac{I_{L3\beta}}{I_{L\alpha}} \right]^{-1}$$
(2.28)

$$\eta L_{3}N_{1}(R) = \omega_{3} \frac{\Gamma_{L\beta_{6}}}{\Gamma_{L3\beta}} \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L3\beta}} + \frac{I_{Ll}}{I_{L3\beta}} \right]^{-1}$$
(2.29)

$$\eta L_{3}N_{4}(R) = \omega_{3} \frac{\Gamma_{L\beta_{15}}}{\Gamma_{L3\beta}} \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L3\beta}} + \frac{I_{Ll}}{I_{L3\beta}} \right]^{-1}$$
(2.30)

$$\eta L_{3}N_{5}(R) = \omega_{3} \frac{\Gamma_{L\beta_{2}}}{\Gamma_{L3\beta}} \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L3\beta}} + \frac{I_{Ll}}{I_{L3\beta}} \right]^{-1}$$
(2.31)

$$\eta L_{3}O_{1}(R) = \omega_{3} \frac{\Gamma_{L\beta_{7}}}{\Gamma_{L3\beta}} \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L3\beta}} + \frac{I_{Ll}}{I_{L3\beta}} \right]^{-1}$$
(2.32)

$$\eta L_{3}O_{4,5}(R) = \omega_{3} \frac{\Gamma_{L\beta_{5}}}{\Gamma_{L3\beta}} \left[ 1 + \frac{I_{L\alpha}}{I_{L3\beta}} + \frac{I_{Ll}}{I_{L3\beta}} \right]^{-1}$$
(2.33)

burada  $\omega_3$  deneysel olarak hesaplanan değerlerdir.  $I_{L\alpha}$  ve  $I_{Ll}$  değerleri eşitlik (2.13) kullanılarak belirlendi.  $I_{L\beta_2}$ ,  $I_{L\beta_5}$ ,  $I_{L\beta_6}$ ,  $I_{L\beta_7}$ ,  $I_{L\beta_{15}}$  ve  $I_{L3\beta}$  yarı deneysel olarak takip eden denklemler yardımıyla hesaplandı (Tuzluca vd., 2008).

$$\sigma_{L\beta_2} = \sigma_{L3}^x \frac{\Gamma L_3 N_5(R)}{\Gamma_3}$$
(2.34)

$$\sigma_{L\beta_5} = \sigma_{L3}^x \frac{\Gamma L_3 O_{3,4}(R)}{\Gamma_3}$$
(2.35)

$$\sigma_{L\beta_6} = \sigma_{L3}^x \frac{\Gamma L_3 N_1(R)}{\Gamma_3}$$
(2.36)

$$\sigma_{L\beta_7} = \sigma_{L3}^x \frac{\Gamma L_3 O_1(R)}{\Gamma_3}$$
(2.37)

$$\sigma_{L\beta_{15}} = \sigma_{L3}^{x} \frac{\Gamma L_{3} N_{4}(R)}{\Gamma_{3}}$$
(2.38)

$$\sigma_{L3\beta} = \sigma_{L\beta_2} + \sigma_{L\beta_5} + \sigma_{L\beta_6} + \sigma_{L\beta_7} + \sigma_{L\beta_{15}}$$

$$(2.39)$$

burada  $\Gamma L_3 X_k(R)$   $L_3$ 'ten  $X_k$ 'ya olan ışımalı geçiş oranlarıdır (Scofield, 1974),  $\Gamma_3$  toplam  $L_3$  seviye genişliğidir (Krause ve Oliver, 1979).

#### 3. BULGULAR

# 3.1. Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular

Çalışmamızda 73 $\leq$  Z  $\leq$ 79 arasında atom numarasına sahip olan 5d elementleri ve bileşikleri için K<sub>i</sub> (i =  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1'$ ,  $\beta_2'$ ) üretim tesir kesiti ifadeleri, teorik (1.26) ve deneysel olarak (2.12) hesaplanarak Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir. Benzer şekilde yine bu numuneler için L<sub>i</sub> (i = l,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{2,3}$ ) üretim tesir kesiti ifadeleri teorik (1.33-1.37) ve deneysel (2.13) olarak hesaplanarak Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

	$\sigma_{K\alpha_1}$		$\sigma_{K\alpha_2}$		$\sigma_{K\beta_1'}$		$\sigma_{Keta_2'}$	
Numunele	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,928±0,048	0,900	0,481±0,025	0,517	0,260±0,014	0,287	0,0702±0,0037	0,0744
W	0,912±0,047	0,927	0,500±0,026	0,534	0,301±0,016	0,298	0,0735±0,0038	0,0779
Re	$0,960 \pm 0,050$	0,955	0,588±0,031	0,552	0,311±0,016	0,309	0,0890±0,0046	0,0815
ReS <sub>2</sub>	$0,897 \pm 0,047$	-	0,517±0,027	-	0,287±0,015	-	0,0751±0,0039	-
ReO <sub>3</sub>	0,925±0,048	-	0,535±0,028	-	0,282±0,015	-	0,0851±0,0044	-
Os	$1,004\pm0,052$	0,978	0,579±0,030	0,568	0,344±0,018	0,317	0,0864±0,0045	0,0869
IrO <sub>2</sub>	$0,966 \pm 0,050$	1,011	$0,558 \pm 0,029$	0,589	0,313±0,016	0,329	0,0816±0,0042	0,0890
IrBr <sub>4</sub>	$1,002\pm0,052$	-	$0,562 \pm 0,029$	-	0,302±0,016	-	$0,0958 \pm 0,0050$	-
IrCl <sub>4</sub>	0,943±0,049	-	$0,549\pm0,029$	-	0,312±0,016	-	0,0945±0,0049	-
$IrI_4$	0,940±0,049	-	$0,552 \pm 0,029$	-	0,302±0,016	-	0,0811±0,0042	-
Pt	0,964±0,050	1,038	0,563±0,029	0,607	0,311±0,016	0,340	0,0854±0,0044	0,0930
PtBr <sub>2</sub>	0,960±0,050	-	$0,562 \pm 0,029$	-	0,317±0,016	-	0,0857±0,0045	-
PtCl <sub>2</sub>	$0,985 \pm 0,051$	-	$0,568 \pm 0,029$	-	0,318±0,017	-	0,0854±0,0044	-
PtO <sub>2</sub>	0,976±0,051	-	0,567±0,029	-	0,315±0,016	-	0,0854±0,0044	-
$PtS_2$	0,976±0,051	-	0,571±0,030	-	0,316±0,016	-	0,0853±0,0044	-
PtI <sub>4</sub>	0,975±0,051	-	0,578±0,030	-	0,316±0,016	-	0,0855±0,0044	-
Au	0,989±0,051	1,069	0,611±0,032	0,628	0,323±0,017	0,352	0,0900±0,0047	0,0970
AuCl	0,975±0,051	-	0,601±0,031	-	0,380±0,020	-	0,0902±0,0047	-
$Au_2O_3$	0,977±0,051	-	0,585±0,030	-	0,366±0,019	-	0,0881±0,0046	-
AuBr <sub>3</sub>	1,057±0,055	-	0,606±0,032	-	0,379±0,020	-	0,0882±0,0046	-

Tablo 3.1.  $\sigma_{Ki}$  (i =  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1', \beta_2'$ ) üretim tesir kesiti değerleri (cm<sup>2</sup>/g)

	$\sigma_{K\alpha}$		$\sigma_{Keta}$	
Numuneler	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
$Ta_2O_5$	1,408±0,073	1,417	0,330±0,017	0,359
W	1,410±0,073	1,461	0,374±0,019	0,375
Re	$1,548\pm0,080$	1,508	0,399±0,021	0,392
$ReS_2$	1,413±0,073	-	0,359±0,019	-
ReO <sub>3</sub>	1,459±0,076	-	0,366±0,019	-
Os	1,582±0,082	1,547	0,430±0,022	0,402
IrO <sub>2</sub>	1,524±0,079	1,600	0,395±0,021	0,417
IrBr <sub>4</sub>	1,564±0,081	-	0,396±0,021	-
IrCl <sub>4</sub>	1,491±0,078	-	$0,406\pm0,021$	-
IrI <sub>4</sub>	1,492±0,078	-	0,382±0,020	-
Pt	1,528±0,079	1,646	0,396±0,021	0,430
PtBr <sub>2</sub>	1,521±0,079	-	$0,402\pm0,021$	-
PtCl <sub>2</sub>	1,553±0,081	-	0,403±0,021	-
PtO <sub>2</sub>	1,543±0,080	-	$0,400\pm0,021$	-
$PtS_2$	1,547±0,080	-	$0,401\pm0,021$	-
PtI <sub>4</sub>	1,552±0,081	-	0,401±0,021	-
Au	1,595±0,083	1,697	0,447±0,023	0,451
AuCl	1,573±0,082	-	$0,474\pm0,025$	-
$Au_2O_3$	1,557±0,081	-	$0,458\pm0,024$	-
AuBr <sub>3</sub>	1,661±0,086	-	0,471±0,024	-

Tablo 3.2. $\sigma_{Ki}$ (i = $\alpha$ , $\beta$ ) üretim tesir kesiti değerleri (cm <sup>2</sup> /g)	Tablo 3.2	$\sigma_{Ki}$ (i = $\alpha$ , $\beta$ )	üretim tesir kesiti	değerleri (cm <sup>2</sup> /g)
---	-----------	---	---------------------	--------------------------------

	$\sigma_{Ll}$		$\sigma_{Llpha}$		$\sigma_{Leta}$		$\sigma_{L\gamma_1}$		$\sigma_{L\gamma_{2,3}}$	
Numuneler	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
$Ta_2O_5$	0,0095±0,0005	0,0100	0,199±0,010	0,217	0,268±0,014	0,330	0,0342±0,0017	0,0307	0,0271±0,0014	0,0298
W	0,0142±0,0007	0,0111	0,218±0,011	0,237	0,318±0,016	0,356	0,0365±0,0019	0,0336	0,0345±0,0018	0,0329
Re	0,0123±0,0006	0,0129	0,255±0,013	0,272	0,354±0,018	0,385	0,0394±0,0020	0,0370	0,0345±0,0018	0,0333
$ReS_2$	0,0119±0,0006	-	0,251±0,013	-	0,314±0,016	-	0,0336±0,0017	-	0,0373±0,0019	-
ReO <sub>3</sub>	0,0124±0,0006	-	0,250±0,013	-	0,310±0,016	-	0,0414±0,0021	-	0,0306±0,0016	-
Os	0,0140±0,0007	0,0149	0,285±0,015	0,311	0,369±0,019	0,400	0,0439±0,0022	0,0407	0,0291±0,0015	0,0306
IrO <sub>2</sub>	0,0163±0,0008	0,0174	0,333±0,017	0,357	0,499±0,025	0,423	0,0427±0,0022	0,0446	0,0260±0,0013	0,0292
IrBr <sub>4</sub>	0,0162±0,0008	-	0,330±0,017	-	0,507±0,026	-	0,0400±0,0020	-	0,0268±0,0014	-
IrCl <sub>4</sub>	$0,0160\pm0,0008$	-	0,329±0,017	-	0,482±0,025	-	0,0459±0,0023	-	0,0280±0,0014	-
$IrI_4$	0,0164±0,0008	-	0,333±0,017	-	0,483±0,025	-	$0,0409\pm0,0021$	-	0,0331±0,0017	-
Pt	0,0189±0,0010	0,0198	0,368±0,019	0,400	0,469±0,024	0,434	0,0457±0,0023	0,0487	0,0289±0,0015	0,0267
PtBr <sub>2</sub>	0,0183±0,0009	-	0,366±0,019	-	0,496±0,025	-	0,0514±0,0026	-	0,0306±0,0016	-
PtCl <sub>2</sub>	0,0188±0,0010	-	0,371±0,019	-	0,523±0,027	-	0,0473±0,0024	-	0,0284±0,0014	-
PtO <sub>2</sub>	0,0183±0,0009	-	0,368±0,019	-	0,476±0,024	-	0,0456±0,0023	-	0,0297±0,0015	-
$PtS_2$	0,0186±0,0009	-	0,374±0,019	-	0,494±0,025	-	0,0407±0,0021	-	0,0228±0,0012	-
$PtI_4$	0,0199±0,0010	-	0,367±0,019	-	0,534±0,027	-	0,0514±0,0026	-	0,0283±0,0014	-
Au	0,0228±0,0012	0,0226	0,428±0,022	0,444	0,516±0,027	0,479	0,0643±0,0033	0,0613	0,0344±0,0018	0,0324
AuCl	0,0235±0,0012	-	0,398±0,021	-	0,606±0,032	-	0,0646±0,0034	-	0,0399±0,0021	-
$Au_2O_3$	0,0208±0,011	-	0,403±0,021	-	0,551±0,029	-	0,0466±0,0024	-	0,0283±0,0015	-
AuBr <sub>3</sub>	0,0235±0,0012	-	0,412±0,021	-	0,665±0,035	-	0,0515±0,0027	-	0,0310±0,0016	-

# 3.2. Floresans Verim İfadesi ile İlgili Bulgular

Çalışmamızda K kabuğu floresans verim değerleri deneysel olarak (2.18) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 3.4'te diğer araştırmacıların yaptığı deneysel ve yarı-deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.  $L_3$  alt kabuk floresans verim değerleri ve ortalama L kabuğu floresans verim değerleri sırasıyla (2.20) ve (2.19) denklemleri ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar  $L_3$  alt kabuk floresans verim değerleri için Tablo 3.5'de ve ortalama L kabuğu floresans verim değerleri için Tablo 3.6'da gösterilmiş ve diğer araştırmacıların çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

Numuneler			ωĸ			
	Deneysel	Krause (1979)	Balakrishna vd., (1994)	Durak ve	Apaydin ve	Kahoul vd.,
				Şahın (1998)	Tirașoğlu (2006)	(2011)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,932±0,048	0,952	0,962	0,964	0,923	0,953
W	0,928±0,048	0,954	0,956	0,968	0,943	0,954
Re	0,979±0,051	0,955	-	-	0,874	0,956
ReS <sub>2</sub>	0,893±0,046	-	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,918±0,048	-	-	-	-	-
Os	0,989±0,051	0,957	-	-	0,911	0,957
IrO <sub>2</sub>	0,912±0,047	0,958	-	-	0,837	0,958
IrBr <sub>4</sub>	0,932±0,048	-	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,901±0,047	-	-	-	-	-
$IrI_4$	0,890±0,046	-	-	-	-	-
Pt	$0,888 \pm 0,046$	0,959	-	-	0,941	0,959
PtBr <sub>2</sub>	$0,888 \pm 0,046$	-	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,903±0,047	-	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	$0,897 \pm 0,047$	-	-	-	-	-
PtS <sub>2</sub>	$0,899 \pm 0,047$	-	-	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,902±0,047	-	-	-	-	-
Au	0,913±0,047	0,960	-	-	0,967	0,960
AuCl	0,914±0,047	-	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,901±0,047	-	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,952±0,050	-	-	-	-	-

Tablo 3.4. K kabuğu floresans verim değerleri

Numuneler	Deneysel	Krause (1979)	ω <sub>L3</sub> Puri vd., (1993)	Özdemir (1998)	Söğüt vd., (2006)
Ta	0.222+0.011	0.243	0.251	0.251	
$1a_2O_5$ W	$0,222\pm0,011$ 0.258±0.012	0,243	0,251	0,251	-
w Do	$0,238\pm0,013$	0,255	0,201	0,204	-
RC DoS	$0,251\pm0,013$	0,208	0,271	-	0,208
$\operatorname{ReS}_2$	$0,24/\pm0,013$	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,246±0,013	-	-	-	-
Os	$0,256\pm0,013$	0,281	0,282	0,285	0,273
IrO <sub>2</sub>	$0,275\pm0,014$	0,294	0,292	-	0,287
IrBr <sub>4</sub>	$0,272\pm0,014$	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,271±0,014	-	-	-	-
IrI <sub>4</sub>	0,274±0,014	-	-	-	-
Pt	0,281±0,014	0,306	0,303	0,290	0,294
PtBr <sub>2</sub>	0,280±0,014	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,284±0,014	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,281±0,014	-	-	-	-
$PtS_2$	0,286±0,015	-	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,281±0,014	-	-	-	-
Au	0,308±0,016	0,320	0,313	0,311	0,306
AuCl	0,287±0,015	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,290±0,015	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,296±0,015	-	-	-	-

Tablo 3.5.  $L_3$  alt kabuğu floresans verim değerleri

				$\varpi_L$			
Numuneler	Deneysel	Mitchell ve Barfoot (1981)	Cohen (1987)	Puri vd., (1993)	Hubbell vd., (1994)	Küçükönder vd., (2004)	Apaydın vd., (2008)
$Ta_2O_5$	0,221±0,011	0,284	0,255	0,276	0,269	0,277	-
W	0,245±0,012	0,296	0,267	0,288	0,280	0,316	-
Re	0,263±0,013	0,308	0,280	0,299	0,292	0,324	0,235
$ReS_2$	0,245±0,012	-	-	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,244±0,012	-	-	-	-	-	-
Os	0,271±0,014	0,320	0,293	0,311	-	-	0,252
IrO <sub>2</sub>	0,321±0,016	0,332	0,305	0,323	0,314	-	0,255
IrBr <sub>4</sub>	0,322±0,016	-	-	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,315±0,016	-	-	-	-	-	-
$IrI_4$	0,317±0,016	-	-	-	-	-	-
Pt	0,312±0,016	0,344	0,318	0,335	0,326	0,371	0,258
PtBr <sub>2</sub>	0,323±0,016	-	-	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,332±0,017	-	-	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,315±0,016	-	-	-	-	-	-
$PtS_2$	0,319±0,016	-	-	-	-	-	-
$PtI_4$	0,336±0,017	-	-	-	-	-	-
Au	0,343±0,018	0,356	0,332	0,347	0,331	0,387	0,272
AuCl	0,363±0,019	-	-	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,339±0,018	-	-	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,379±0,020	-	-	-	-	-	-

Tablo 3.6. Ortalama L kabuğu floresans verim değerleri

# 3.3. Şiddet Oranı İfadesi ile İlgili Bulgular

K ve L kabuğuna ait X-ışını şiddet oranları  $K_i/K_j$  ( $i = \alpha_2, \beta, \beta_1', \beta_2'; j = \alpha, \alpha_1$ ) ve  $L_i/L\alpha$ ( $i = l, \eta, \beta, \gamma_1, \gamma_{2,3}$ ) sırasıyla, teorik olarak (1.50-1.51) ve deneysel olarak (2.23-2.24) denklemleri kullanılarak hesaplandı. K kabuğuna ait deneysel şiddet oranları Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verilmiştir. L kabuğuna ait deneysel şiddet oranları Tablo 3.9'de gösterilmiştir.

r			$I_{K\beta}/I$	Κα				$I_{K\alpha_2}$	$I_{K\alpha_1}$		
Numunele	Deneysel	McCrary vd., (1971)	Scofield (1974)	Manson ve Kennedy (1974)	Salem vd., (1974)	Ertuğral vd., (2007)	Deneysel	Nelson ve Saunders (1969)	McCrary vd., (1971)	Scofield (1974)	Apaydın vd., (2008)
$Ta_2O_5$	0,234±0,012	0,264	0,255	0,249	-	0,270	0,519±0,030	0,554	0,575	0,574	0,601
W	0,265±0,014	-	0,257	0,251	0,269	0,271	0,548±0,031	0,578	-	0,576	0,617
Re	0,258±0,013	-	0,258	0,252	-	0,268	0,613±0,030	0,587	-	0,578	0,599
ReS <sub>2</sub>	0,254±0,013	-	-	-	-	-	0,577±0,030	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,251±0,013	-	-	-	-	-	0,579±0,030	-	-	-	-
Os	0,272±0,014	-	0,260	0,265	0,273	0,271	0,577±0,030	0,602	-	0,581	0,619
IrO <sub>2</sub>	0,259±0,013	0,273	0,262	0,255	-	0,272	0,578±0,030	0,577	0,578	0,583	0,588
IrBr <sub>4</sub>	0,253±0,013	-	-	-	-	-	0,561±0,029	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,272±0,014	-	-	-	-	-	0,582±0,030	-	-	-	-
IrI <sub>4</sub>	0,256±0,013	-	-	-	-	-	0,587±0,030	-	-	-	-
Pt	0,259±0,013	-	0,263	0,256	0,275	0,268	0,584±0,030	0,563	-	0,585	0,574
PtBr <sub>2</sub>	0,265±0,014	-	-	-	-	-	0,585±0,030	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,259±0,013	-	-	-	-	-	0,576±0,030	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,259±0,013	-	-	-	-	-	0,582±0,030	-	-	-	-
PtS <sub>2</sub>	0,259±0,013	-	-	-	-	-	0,585±0,030	-	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,259±0,013	-	-	-	-	-	0,593±0,031	-	-	-	-
Au	0,280±0,015	0,272	0,265	0,255	-	0,268	0,618±0,032	0,585	0,584	0,588	0,591
AuCl	0,301±0,016	-	-	-	-	-	0,616±0,032	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,294±0,015	-	-	-	-	-	0,599±0,031	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,283±0,015	-	-	-	-	-	0,573±0,030	-	-	-	-

Tablo 3.7. K $\beta$ / K $\alpha$  ve K $\alpha_2$ / K $\alpha_1$  şiddet oranı değerleri

	I <sub>k</sub>	$I_{\beta_1'}/I_{K\alpha_1}$			Ι <sub>Κβ</sub>	$\frac{1}{2}/I_{K\alpha_1}$		
nele	Deneysel	McCrary	Scofield	Deneysel	McCrary	Scofield	Ertugrul	Apaydın
nu		(1971)	(1974)		(1971)	(1974)	and	vd.,
IUN							Şimsek	(2008)
							(2002)	
$Ta_2O_5$	0,280±0,015	0,327	0,319	0,0757±0,0039	0,0900	0,0826	0,0862	0,0760
W	0,329±0,017	-	0,321	0,0806±0,0041	-	0,0840	0,0910	0,0820
Re	0,324±0,017	-	0,323	0,0927±0,0048	-	0,0854	0,0976	0,0880
$ReS_2$	0,321±0,017	-	-	0,0838±0,0044	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,305±0,016	-	-	0,0920±0,0048	-	-	-	-
Os	0,343±0,018	-	0,324	0,0861±0,0045	-	0,0869	-	0,0780
IrO <sub>2</sub>	0,325±0,017	0,336	0,326	0,0844±0,0044	0,0960	0,0881	-	0,0790
IrBr <sub>4</sub>	0,301±0,016	-	-	0,0956±0,0050	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,331±0,017	-	-	0,1002±0,0052	-	-	-	-
IrI <sub>4</sub>	0,321±0,017	-	-	0,0862±0,0045	-	-	-	-
Pt	0,322±0,017	-	0,328	0,0886±0,0046	-	0,0896	-	0,0840
PtBr <sub>2</sub>	0,331±0,017	-	-	0,0893±0,0046	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,323±0,017	-	-	0,0866±0,0045	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,323±0,017	-	-	0,0875±0,0046	-	-	-	-
$PtS_2$	0,324±0,017	-	-	0,0874±0,0046	-	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,325±0,017	-	-	0,0877±0,0046	-	-	-	-
Au	0,357±0,019	0,333	0,329	0,0910±0,0047	0,0980	0,0911	0,0976	0,0910
AuCl	0,390±0,020	-	-	0,0930±0,0048	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,375±0,020	-	-	0,0900±0,0047	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,359±0,019	-	-	0,0840±0,0044	-	-		-

Tablo 3.8.  $K\beta_1'/K\alpha_1$  ve  $K\beta_2'/K\alpha_1$  şiddet oranı değerleri

	$I_{Ll}/I_{L\alpha}$		$I_{L\beta}/I_{L\alpha}$		$I_{L\gamma_1}/I_{L\alpha}$		$I_{L\gamma_{2,3}}/I_{L\alpha}$	
Numuneler	Deneysel	Scofield (1974)	Deneysel	Scofield (1974)	Deneysel	Scofield (1974)	Deneysel	Scofield (1974)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0478±0,0024	0,0461	1,347±0,067	1,521	0,172±0,009	0,141	0,136±0,007	0,137
W	0,0524±0,0027	0,0468	1,461±0,075	1,507	0,167±0,009	0,142	$0,158\pm0,008$	0,139
Re	$0,0482 \pm 0,0025$	0,0474	1,390±0,071	1,414	$0,154{\pm}0,008$	0,136	0,135±0,007	0,122
$ReS_2$	0,0476±0,0024	-	1,253±0,064	-	$0,134\pm0,007$	-	$0,149\pm0,008$	-
$ReO_3$	0,0496±0,0025	-	1,241±0,063	-	$0,165\pm0,008$	-	0,123±0,006	-
Os	0,0491±0,0025	0,0481	1,288±0,066	1,285	$0,154{\pm}0,008$	0,131	0,101±0,005	0,099
$IrO_2$	$0,0488 \pm 0,0025$	0,0489	1,497±0,076	1,185	$0,128\pm0,007$	0,125	$0,078\pm0,004$	0,082
$IrBr_4$	0,0490±0,0025	-	1,540±0,079	-	0,121±0,006	-	0,081±0,004	-
IrCl <sub>4</sub>	0,0487±0,0025	-	1,467±0,075	-	$0,140\pm0,007$	-	$0,085\pm0,004$	-
$IrI_4$	0,0492±0,0025	-	$1,448\pm0,074$	-	0,123±0,006	-	0,099±0,005	-
Pt	0,0514±0,0026	0,0496	1,274±0,064	1,087	0,124±0,006	0,122	$0,078\pm0,004$	0,067
PtBr <sub>2</sub>	0,0499±0,0025	-	1,354±0,069	-	$0,140\pm0,007$	-	0,083±0,004	-
$PtCl_2$	0,0506±0,0026	-	$1,409\pm0,072$	-	0,127±0,006	-	0,076±0,004	-
$PtO_2$	0,0497±0,0025	-	1,294±0,066	-	0,124±0,006	-	$0,080\pm0,004$	-
$PtS_2$	0,0497±0,0025	-	1,320±0,067	-	0,109±0,006	-	0,061±0,003	-
PtI <sub>4</sub>	0,0543±0,0028	-	1,456±0,074	-	$0,140\pm0,007$	-	0,077±0,004	-
Au	0,0532±0,0028	0,0508	1,204±0,063	1,078	$0,150\pm0,008$	0,138	$0,080\pm0,004$	0,073
AuCl	0,0524±0,0027	-	1,520±0,079	-	0,162±0,008	-	$0,100\pm0,005$	-
$Au_2O_3$	0,0516±0,0027	-	1,365±0,071	-	0,116±0,006	-	0,070±0,004	-
AuBr <sub>3</sub>	0,0572±0,0030	-	1,614±0,084	-	0,125±0,007	-	0,075±0,004	-

Tablo 3.9. Li/La (i=l,  $\beta$ ,  $\gamma_1$  ve  $\gamma_{2,3}$ ) șiddet oranı değerleri

# 3.4. Boşluk Geçişi İfadesi ile İlgili Bulgular

K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi olasılıkları ve L<sub>3</sub> alt tabakasından X<sub>k</sub> (X=M, N, O; k=1,4,5) alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi olasılıkları hesaplanarak teorik olarak hesaplanan ve diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Elde edilen K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi olasılıkları sonuçları Tablo 3.10'da verilmiştir. L<sub>3</sub> alt tabakasından X<sub>k</sub> alt tabakalarına ışımalı boşluk geçiş olasılıkları sonuçları Tablo 3.10'da 3.11, Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'de gösterilmiştir.

			$\eta_{KL}$		
eler	Deneysel	Teorik	Rao vd.,	Schönfeld	Ertuğral
nne			(1972)	ve	vd.,
Im				JanBen	(2005)
z				(1996)	
$Ta_2O_5$	$0,865\pm0,045$	0,830	-	0,827	0,822
W	$0,847\pm0,044$	0,828	0,821	0,825	0,823
Re	0,811±0,042	0,826	-	0,823	0,824
$ReS_2$	0,883±0,046	-	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	$0,865\pm0,045$	-	-	-	-
Os	0,795±0,041	0,823	0,816	0,821	-
IrO <sub>2</sub>	$0,864{\pm}0,045$	0,821	-	0,819	0,819
IrBr <sub>4</sub>	0,852±0,044	-	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,863±0,045	-	-	-	-
$IrI_4$	0,883±0,046	-	-	-	-
Pt	0,883±0,046	0,819	0,813	0,818	-
PtBr <sub>2</sub>	0,879±0,046	-	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,871±0,045	-	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,876±0,046	-	-	-	-
PtS <sub>2</sub>	0,874±0,045	-	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,872±0,045	-	-	-	-
Au	0,849±0,044	0,817	-	0,816	0,820
AuCl	0,835±0,043	-	-	-	-
$Au_2O_3$	0,849±0,044	-	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,817±0,042	-	-	-	-

Tablo 3.10. K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi olasılıkları

		$\eta_{L3M1}(h)$	R)			$\eta_{{\scriptscriptstyle L}3M4}$	(R)			$\eta_{L3M5}(h)$	R)	
Numuneler	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0100±0,0005	0,0088	0,0087	0,009	0,018±0,001	0,019	0,020	0,021	0,161±0,008	0,172	0,176	0,188
W	0,0126±0,0006	0,0094	0,0096	0,009	0,021±0,001	0,020	0,021	0,024	$0,187\pm0,010$	0,180	0,184	0,210
Re	0,0114±0,0006	0,010	0,010	0,009	$0,020\pm 0,001$	0,022	0,022	0,021	$0,180\pm0,009$	0,189	0,192	0,188
$ReS_2$	0,0111±0,0006	-	-	-	$0,020\pm 0,001$	-	-	-	$0,177\pm0,009$	-	-	-
$ReO_3$	0,0114±0,0006	-	-	-	$0,020\pm 0,001$	-	-	-	$0,176\pm0,009$	-	-	-
Os	0,0112±0,0006	0,011	-	-	0,021±0,001	0,022	-	-	$0,184{\pm}0,009$	0,197	-	-
IrO <sub>2</sub>	0,0126±0,0006	0,011	-	-	$0,022\pm0,001$	0,023	-	-	0,196±0,010	0,205	-	-
$IrBr_4$	0,0125±0,0006	-	-	-	$0,022\pm0,001$	-	-	-	0,194±0,010	-	-	-
$IrCl_4$	0,0124±0,0006	-	-	-	$0,022\pm0,001$	-	-	-	0,194±0,010	-	-	-
$IrI_4$	0,0127±0,0006	-	-	-	$0,022\pm0,001$	-	-	-	0,196±0,010	-	-	-
Pt	0,0135±0,0007	0,0119	-	0,010	$0,018\pm0,001$	0,024	-	0,025	$0,158\pm0,008$	0,216	-	0,220
PtBr <sub>2</sub>	0,0132±0,0007	-	-	-	$0,018\pm0,001$	-	-	-	$0,158\pm0,008$	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,0135±0,0007	-	-	-	$0,018\pm0,001$	-	-	-	$0,160\pm0,008$	-	-	-
$PtO_2$	0,0132±0,0007	-	-	-	$0,018\pm0,001$	-	-	-	$0,158\pm0,008$	-	-	-
PtS <sub>2</sub>	0,0134±0,0007	-	-	-	$0,018\pm0,001$	-	-	-	0,161±0,008	-	-	-
$PtI_4$	0,0142±0,0007	-	-	-	$0,018\pm0,001$	-	-	-	0,157±0,008	-	-	-
Au	0,0154±0,0008	0,013	0,012	0,012	0,025±0,001	0,025	0,025	0,026	0,218±0,011	0,224	0,226	0,233
AuCl	0,0157±0,0008	-	-	-	0,023±0,001	-	-	-	0,202±0,011	-	-	-
$Au_2O_3$	0,0141±0,0007	-	-	-	0,023±0,001	-	-	-	0,205±0,011	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	$0,0158 \pm 0,0008$	-	-	-	0,024±0,001	-	-	-	0,209±0,011	-	-	-

Tablo 3.11.  $L_3$  alt tabakasından M alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları

	$\eta_{L3N1}(R)$				$\eta_{L3N4}(R)$				$\eta_{L3N5}(R)$			
Numuneler	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0020±0,0001	0,0021	0,0021	0,0023	0,0032±0,0002	0,0034	0,0034	0,0037	0,028±0,001	0,030	0,032	0,033
W	0,0023±0,0001	0,0022	0,0022	0,0026	0,0037±0,0002	0,0035	0,0035	0,0041	0,033±0,002	0,032	0,032	0,037
Re	0,0023±0,0001	0,0024	0,0024	0,0024	0,0036±0,0002	0,0038	0,0037	0,0038	0,032±0,002	0,034	0,034	0,034
$ReS_2$	0,0023±0,0001	-	-	-	0,0036±0,0002	-	-	-	0,032±0,002	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,0023±0,0001	-	-	-	0,0035±0,0002	-	-	-	0,032±0,002	-	-	-
Os	0,0023±0,0001	0,0025	-	-	0,0037±0,0002	0,0040	-	-	0,033±0,002	0,036	-	-
IrO <sub>2</sub>	0,0026±0,0001	0,0027	-	-	0,0040±0,0002	0,0042	-	-	0,036±0,002	0,038	-	-
IrBr <sub>4</sub>	0,0026±0,0001	-	-	-	0,0039±0,0002	-	-	-	0,035±0,002	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,0025±0,0001	-	-	-	0,0039±0,0002	-	-	-	0,035±0,002	-	-	-
$IrI_4$	0,0026±0,0001	-	-	-	0,0040±0,0002	-	-	-	0,036±0,002	-	-	-
Pt	0,0027±0,0001	0,0029	-	0,0030	0,0041±0,0002	0,0044	-	0,0045	0,037±0,002	0,040	-	0,041
PtBr <sub>2</sub>	0,0027±0,0001	-	-	-	0,0041±0,0002	-	-	-	0,037±0,002	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,0027±0,0001	-	-	-	0,0041±0,0002	-	-	-	0,037±0,002	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,0027±0,0001	-	-	-	0,0041±0,0002	-	-	-	0,037±0,002	-	-	-
$PtS_2$	0,0027±0,0001	-	-	-	0,0042±0,0002	-	-	-	0,038±0,002	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,0027±0,0001	-	-	-	0,0041±0,0002	-	-	-	0,037±0,002	-	-	-
Au	0,0030±0,0002	0,0030	0,0030	0,0032	0,0045±0,0002	0,0046	0,0046	0,0048	0,041±0,002	0,042	0,041	0,044
AuCl	0,0028±0,0002	-	-	-	0,0042±0,0002	-	-	-	0,038±0,002	-	-	-
$Au_2O_3$	0,0028±0,0002	-	-	-	0,0043±0,0002	-	-	-	0,038±0,002	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,0029±0,0002	-	-	-	0,0043±0,0002	-	-	-	0,039±0,002	-	-	-

Tablo 3.12.  $L_3$  alt tabakasından N alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları

		$\eta_{L304,5}(R)$						
Numuneler	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)	Deneysel	Teorik	Doğan ve Ertuğrul (1996)	Tuzluca vd., (2008)
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00038±0.00002	0.00037	0.00038	0.0004	0,00055±0,00003	0,00059	0,00094	0,0006
W	0,00042±0,00002	0,00040	0,00038	0,0005	0,00097±0,00005	0,00094	0,00094	0,0011
Re	0,00044±0,00002	0,00044	0,00042	0,0004	0,0017±0,00009	0,0014	0,0014	0,0014
$ReS_2$	0,00043±0,00002	-	-	-	0,0017±0,0001	-	-	-
ReO <sub>3</sub>	0,00043±0,00002	-	-	-	0,0017±0,0001	-	-	-
Os	0,00043±0,00002	0,00048	-	-	0,0013±0,0001	0,0019	-	-
IrO <sub>2</sub>	0,00050±0,00003	0,00052	-	-	0,0026±0,0001	0,0027	-	-
IrBr <sub>4</sub>	0,00049±0,00002	-	-	-	0,0026±0,0001	-	-	-
IrCl <sub>4</sub>	0,00049±0,00002	-	-	-	0,0026±0,0001	-	-	-
IrI <sub>4</sub>	0,00050±0,00003	-	-	-	0,0026±0,0001	-	-	-
Pt	0,00053±0,00003	0,00057	-	0,00060	0,0031±0,0002	0,0034	-	0,0034
PtBr <sub>2</sub>	0,00053±0,00003	-	-	-	0,0031±0,0002	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	0,00053±0,00003	-	-	-	0,0031±0,0002	-	-	-
PtO <sub>2</sub>	0,00053±0,00003	-	-	-	0,0031±0,0002	-	-	-
$PtS_2$	0,00054±0,00003	-	-	-	0,0032±0,0002	-	-	-
PtI <sub>4</sub>	0,00053±0,00003	-	-	-	0,0031±0,0002	-	-	-
Au	0,00060±0,00003	0,00062	0,00057	0,00060	0,0040±0,0002	0,0042	0,0041	0,0043
AuCl	0,00056±0,00003	-	-	-	0,0037±0,0002	-	-	-
$Au_2O_3$	0,00057±0,00003	-	-	-	0,0038±0,0002	-	-	-
AuBr <sub>3</sub>	0,00058±0,00003	-	-	-	0,0039±0,0002	-	-	-

Tablo 3.13.  $L_3$  alt tabakasından O alt tabakalarına boşluk geçişi olasılıkları

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada atom numarası  $73 \le Z \le 79$  arasında olan elementler ve bu elementlere ait bileşikler için K ve L kabuğu floresans parametreleri ölçülmüştür. Elde edilen deneysel değerler, hesapladığımız teorik değerler ve literatürde mevcut diğer teorik, yarı-deneysel ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır.

K ve L kabuğuna ait X-ışını üretim tesir kesitlerinin deneysel ve teorik sonuçları Tablo 3.1-3.3'de görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen sonuçların doğruluğunu tespit etmek için yapılan teorik hesaplamada, Scofield'in (1974) rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak hesapladığı yayılım oranlarından yararlanılmıştır. Deneysel olarak hesaplanan  $\sigma_{K\alpha_1}$ ,  $\sigma_{K\alpha_2}$ ,  $\sigma_{K\beta'_1}$ ,  $\sigma_{K\beta'_2}$ ,  $\sigma_{K\alpha}$  ve  $\sigma_{K\beta}$  üretim tesir kesiti değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerler sırası ile %1-9, %2-8, %0-9, %0-9, %1-7 ve %0-8 uyum içindedir.

L kabuğu üretim tesir kesitleri  $\sigma_{Ll}$ ,  $\sigma_{L\alpha}$ ,  $\sigma_{L\beta}$ ,  $\sigma_{L\gamma_1}$ ve  $\sigma_{L\gamma_{2,3}}$ teorik olarak hesaplanan değerler ile sırasıyla %1-8, %4-10, %8-39, %3-24 ve %4-23 aralıklarında farklılıklara sahiptir.

Elde edilen tesir kesiti sonuçlarına bakıldığı zaman, bazı değerlerin teorik hesaplanan değerlerle deneysel hata sınırları içinde uyumlu olduğu gözlemlenirken bazı değerler arasında sapmalar olduğu gözlemlenmektedir. Bu sapmaların iki sebepten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlardan ilki kimyasal etki, diğeri ise çoklu iyonizasyon etkisidir.

İyi bilinmektedir ki bir moleküldeki atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler, atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanabilir. Molekül yapılarının bireysel karakteristikleri (polarlık, valans, atomların elektronegativitesi, koordinasyon sayısı, bağ tipi vb.) atomik çizgilerin pozisyonlarını önemli derecede etkilemektedir. Kimyasal bağa atomun katılması, onun elektron yoğunluğunda özellikle valans elektron yoğunluğunda önemli bir değişikliğe neden olacaktır. Elektron yoğunluğu; molekülde, kristalde veya kompleksde komşu atomla bağlanmanın tipine bağlı olarak azalır veya artar. Ayrıca iç kabuk enerjileri de atomun elektron yoğunluğundaki değişime kuvvetli şekilde bağlıdır (Mazalov ve Treiger, 1983). Bağ oluşumunda atomun bir valans elektronunun uzaklaştırılması, hem valans elektronlarının yoğunluğunu hem de perdelemeyi değiştirecektir. Perdeleme etkisinde bir azalma gözlemlenecek ve geri kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanacaklardır. Dolayısı ile iç kabuk elektronlarının bağlanma enerjilerinde bir kayma gözlemlenecektir. Bu bağlanma enerjilerindeki değişim, bağ oluşumuna katılan valans elektronlarının sayısının artması ile artacak (Agarwal, 1979). Bu durum X-ışını pik şeklinde ve şiddetinde değişikliklere sebep olacaktır. Çalışmamıza baktığımız zaman, kullanılan elementlerin valans durumları 5d, 6s ve 6p elektronlarından oluşmaktadır. Elementlerin kimyasal özelliklerini bu elektronlar belirlemektedir. Kimyasal etkiden en çok L $\beta$  ve L $\gamma$  geçişlerinin etkilendiği gözlemlenmektedir. Çünkü bu geçişler valans kabuğundan ve ona yakın kabuklardan gerçekleşmektedir.

Üretim tesir kesiti değerlerinin deneysel ve teorik değerleri arasındaki farkın diğer bir sebebi, calışılan kabuğun üzerindeki kabuk veya alt kabuklardan elektron kaldırma etkisi olabilir. Çoklu iyonizasyon süreçleri, enerjik parçacıklarla atomların veya iyonların çarpışması sonucu veya bir ilk iç kabuk boşluğu doldurulduktan sonra atomik kabukların yeniden düzenlenmesi sonucu oluşur (Zchornack, 2007). İyonize olmuş atomlar için, farklı kabuk veya alt kabuklardan çıkartılan elektronların sayısına bağlı olarak çok farklı konfigürasyonlar mümkündür (Carlen vd., 1992). Atomların çoklu iyonizasyonu, gözlemlenen sapmaların bir kaynağı olabilir. Çünkü çalışılan kabuğun üzerinde meydana getirilen ek iyonizasyonlar Auger, Coster-Kronig, Süper Coster-Kronig ve ışımalı geçiş olasılıklarını değiştirebilir (Pajek vd., 2003). Çoklu iyonize olmuş atomlarda iç kabuk elektronların perdelemesi değiştirilir, dolayısı ile elektronların bağlanma enerjisi de değişmektedir. Bu, durumların yaşam zamanı değiştirir ve X-ışını pik şekli ve pik şiddeti modifiye edilir. Pik şiddetindeki ve pik şeklindeki değişim güçlü bir şekilde ışımasız geçişler ile bağlantılıdır. Banas vd., (2000) O, Si ve S iyonlarını ve bir Si(Li) dedektör kullanarak Ta, Os, Au, Bi, Th ve U elementleri üzerine çoklu iyonizasyon etkisini gözlemlediler. Onlar gösterdi ki N kabukları için çoklu iyonizasyon olasılıkları bu kabukta açık olan Süper Coster-Kronig geçişleri ile oldukça artmaktadır. Ayrıca; Banas vd., (2003) yaptıkları diğer bir çalışmada çoklu iyonize olmuş altın atomunda bazı L ve M Coster-Kronig geçişlerinin kapanma etkilerini açıklamıştır. Bu etkinin, L<sub>1</sub> alt kabuğu için güçlü L1-L3M4,5 geçişlerinde ve sırasıyla M4 ve M5 alt kabukları için M3-M5N6,7 ve için M4-M<sub>5</sub>O<sub>3.4</sub> geçişlerinde gözlemlemiştir. Slabkowska ve Polasik (2003) yürüttükleri çalışmada sülfür için, geniş tek konfigürasyon Dirac-Fock metodunu kullanarak L ve M tabakasından elektron kaldırma etkisini incelemiştir. Onlar, bu metodun fotonlarla veya yüklü paçacıklarla uyarılan numunelerin X-ışını spektrumlarını yorumlamak için kullanılabileceğini önerdiler. Mevcut çalışmada Ta ve Pt arasındaki element ve bileşikler için X-ışını floresans parametreleri hesaplanmıştır. Cooper (1944) gösterdi ki bu atom aralığında birçok ışımasız geçiş mevcuttur. Dolayısı ile deneysel sonuçlarla teorik değerler arasındaki farkların, çoklu iyonizasyonun sebep olduğu ışımasız geçiş olasılıklarındaki değişikliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

K kabuğu, L<sub>3</sub> alt kabuğu ve L kabuğu ortalama floresans verim değerleri sırasıyla Tablo 3.4-3.6'de verilmiştir. Deneysel değerler, diğer araştırmacıların yaptığı teorik, yarıdeneysel ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Deneysel K kabuğu floresans verim değerleri Krause (1979)'nin yarı-deneysel değerler ile %1-7, Balakrishna vd., (1994)'nin deneysel değerleri ile %3, Durak ve Şahin (1998)'in deneysel değerleri ile %3-4, Apaydın ve Tıraşoğlu (2006)'nun değerleri ile %1-12 ve Kahoul vd., (2011)'nin mevcut deneysel dataları kullanarak yaptıkları fit değerleri ile %1-7 arasında farklılıklar gözlemlenmiştir.

Deneysel L<sub>3</sub> alt kabuğu floresans verim değerleri sırasıyla Krause (1979)'nin yarıdeneysel değerler ile %1-10, Puri vd., (1993)'nin rölativistik Hartree-Slater metodunu (RHDS) kullanarak hesapladığı teorik değerler arasında %1-12, Özdemir (2003)'in deneysel değerleri ile %1-12 ve Söğüt vd., (2009)'nin deneysel değerleri ile %1-8 hata fark bulunmuştur.

Mevcut L kabuğu ortalama floresans verim değerleri, Mitchell ve Barfoot (1981)'un teorik değerleri ile %2-21, Cohen (1987)'nin hedef alt kabuk elektronların yapısı üzerine perturbe kararlı hal durumu ve rölativistik etkinin yanı sıra uyarıcı iyonun Coulomb sapmasını ve enerji kaybı etkisini de içine katan metodu (ECPSSR) kullanarak hesapladığı değerler ile %0-14, Puri vd., (1993)'nin rölativistik Hartree-Slater metodunu (RHDS) kullanarak hesapladığı teorik değerler ile %0-20, Hubbell vd., (1994)'nin bazı teorik sonuçları fit ederek elde ettikleri değerler ile %0-18, Küçükönder vd., (2004)'nin deneysel değerleri ile %2-25 ve Apaydın vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %4-39 hata farklılıkları gözlemlenmiştir.

Floresans verim değerlerine bakıldığı zaman mevcut değerlerle diğer araştırmacıların teorik, yarı-deneysel ve deneysel değerleri arasında sapmalar gözlemlenmektedir. Bu sapmaların en önemli sebeplerinden biri eşitlik (2.18-2.20)'dan anlaşılacağı gibi floresans verim değerlerini hesaplarken tesir kesiti değerlerini kullanmaktır. Dolayısı ile tesir kesitlerinden kaynaklanan hatalar floresans verimde de gözlemlenmektedir. Teorik hesaplarla farklı olmasının sebebi ise kullanılan teorik metotlardan kaynaklanabilir. Diğer araştırmacıların deneysel sonuçları ile mevcut sonuçlar arasındaki sapma, farklı dedektör tipi, uyarma enerjisi, dedektör verimi ve spektrometre tipinden kaynaklanabilir. Ayrıca bu

çalışmada kullanılan numuneler saf elementlerden ve bileşiklerden oluşmasına rağmen, diğer araştırmacıların çalışmaları saf elementlerden oluşmaktadır.

K ve L kabuklarına ait X-ışını siddet oranlarının deneysel değerleri başka araştırmacıların teorik ve deneysel değerleri ile birlikte Tablo 3.7-3.9'da verilmektedir. Deneysel K $\beta$ /K $\alpha$  şiddet oranı değerleri sırasıyla McCrary vd., (1971)'nin deneysel değerleri %0-11, Scofield (1974)'in rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak yaptığı hesaplamalarla %0-14, Manson ve Kennedy (1974)'nin rölativistik olmayan Hartree-Slater metoduna göre yaptıkları hesaplamalarla %0-18, Salem vd., (1974)'nin deneysel değerleri ile %0-6 ve Ertuğral vd., (2007)'nin deneysel değerleri ile %0-13 hata farklılıklarına sahiptir.

Elde edilen K $\alpha_2$ /K $\alpha_1$  şiddet oranı değerleri ile Nelson ve Saunders (1969)'in deneysel değerleri arasında %0-6, McCrary vd., (1971)'nin deneysel değerleri arasında %0-10, Scofield (1974)'in rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak yaptığı hesaplamalarla arasında %0-14 ve Apaydın vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile arasında %0-14 hata farkı hesaplanmıştır.

Mevcut K $\beta_1$ /K $\alpha_1$  şiddet oranı değerleri, McCrary vd., (1971)'nin deneysel değerleri ile %1-17, Scofield (1974)'in rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak yaptığı hesaplamalarla %0-14 hata farklılıklarına sahiptir.

 $IK_{\beta2}$  /  $IK_{\alpha1}$  şiddet oranı değerleri sırasıyla McCrary vd., (1971)'nin deneysel değerleri ile %0-16, Scofield (1974)'in rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak yaptığı hesaplamalar arasında %0-14, Ertuğrul ve Şimşek (2002)'in deneysel değerleri arasında %5-14 ve Apaydın vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile arasında %0-27 hata farkı hesaplanmıştır.

Deneysel Ll/La, L $\beta$ /La, L $\gamma_1$ /La ve L $\gamma_{2,3}$ /L<sub>a</sub> şiddet oranı değerleri ile Scofield (1974)'in rölativistik Hartree-Slater metodunu kullanarak yaptığı hesaplamalar arasında sırasıyla %0-12, %0-50, %1-22 ve %1-37 hata farkı hesaplanmıştır.

İyi bilinmektedir ki  $X_i/X_j$  şiddet oranı değeri  $\sigma_{Xi}/\sigma_{Xj}$ 'ye eşittir. Dolayısı ile floresans verim değerlerinde olduğu gibi şiddet oranı değerleri de tesir kesiti değerleri ile ilişkilidir. Ayrıca şiddet oranını hesaplarken pay ve paydadaki tesir kesitlerinin yüzde farklarındaki artış ya da azalış aynı yönde ise şiddet oranlarındaki sapmalar önemsizdir. Ama artış ya da azalış bir birine zıt yönde ise şiddet oranındaki sapmalar büyük olabilir. Ayrıca diğer araştırmacılarla mevcut çalışmalar arasındaki sapmalar farklı teorik metotlardan, dedektör tipi, uyarma enerjisi, dedektör verimi, spektrometre tipinden ve numune türünden kaynaklanabilir.

K tabakasından L tabakasına boşluk geçişi ihtimaliyetleri ve L<sub>3</sub> alt tabakasından X<sub>k</sub> (X=M, N ve O; k=1, 4 ve 5) alt tabakalarına ışımalı geçiş ihtimaliyetleri, teorik olarak hesaplanan değerlerle, diğer araştırmacıların yarı-deneysel ve deneysel değerleri ile birlikte Tablo 3.10-3.13'de gösterilmektedir. K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetleri sırası ile teorik olarak hesaplanan değerler ile %0-8, Rao vd., (1972)'nin deneysel değerleri ile %3-9, Schönfeld ve JanBen (2006)'in yarı-deneysel değerleri ile %0-8 ve Ertuğral vd., (2005)'nin deneysel değerleri ile %0-8 hata farklılıklarına sahiptir.

 $L_3$  alt tabakasından  $M_1$  alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri teorik olarak hesaplanan değerler ile %8-35, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %11-35 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %11-43 hata sınırları içinde uyumludur. Elde edilen  $L_3$  alt tabakasından  $M_4$  alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri ise teorik olarak hesaplanan değerler ile %3-27, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %1-9 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %3-29 arasında farklılıklara sahiptir. Mevcut  $L_3$  alt tabakasından  $M_5$  alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri ile sırasıyla teorik olarak hesaplanan değerler arasında %3-27, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri arasında %1-11 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri arasında %4-28 hata farkı hesaplanmıştır.

 $L_3$  alt tabakasından N<sub>1</sub> alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri teorik olarak hesaplanan değerler ile %3-10, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %1-9 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %4-14 hata sınırları içinde uyumludur. Elde edilen  $L_3$  alt tabakasından N<sub>4</sub> alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri ise teorik olarak hesaplanan değerler ile %3-10, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %2-9 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %6-15 arasında farklılıklara sahiptir. Mevcut  $L_3$  alt tabakasından N<sub>5</sub> alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri ile sırasıyla teorik olarak hesaplanan değerler arasında %3-10, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri arasında %1-12 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri arasında %4-14 hata farkı hesaplanmıştır.

 $L_3$  alt tabakasından  $O_1$  alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri teorik olarak hesaplanan değerler ile %0-10, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %1-10 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %0-17 hata sınırları içinde uyumludur. Elde edilen  $L_3$  alt tabakasından  $O_{4,5}$  alt tabakasına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyeti değerleri ise teorik olarak hesaplanan değerler ile %3-30, Doğan ve Ertuğrul (2004)'un deneysel değerleri ile %1-41 ve Tuzluca vd., (2008)'nin deneysel değerleri ile %6-22 arasında farklılıklara sahiptir.

Boşluk transferi olasılıklarını hesaplarken, şiddet oranı ve floresans verim değerlerinden yararlanılır. Bu değerlerdeki sapmalar boşluk transferi olasılık değerlerini de etkilemektedir. K tabakasından L tabakasına olan boşluk geçişi değerleri hem teorik olarak hesaplanan değerlerle hem de diğer araştırmacıların yarı deneysel ve deneysel değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlenirken,  $L_3$  alt tabakasından  $X_k$  (X=M, N ve O; k=1, 4 ve 5) alt tabakalarına ışımalı geçişi ihtimaliyetlerinin teorik olarak hesaplanan değerlerle ve diğer araştırmacıların deneysel değerleri eve diğer araştırmacıların deneysel değerleri ile farklılıklara sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu dış kabuk atomlarının kimyasal etkiden daha çok etkilenmesinden ve çoklu iyonizasyon etkisinden kaynaklanabilir. Ayrıca deneysel çalışan araştırmacıların değerleri ile olan farklılıklar dedektör tipi, uyarma enerjisi, dedektör verimi ve numune türünden kaynaklanabilir.

Çalışmamızda tüm hatanın yaklaşık olarak %6 olduğu hesaplandı. Bu hata, L floresans parametreleri hesaplamak için kullanılan parametrelerdeki belirsizliklerin kuadratik toplamına eşittir. Bu parametrelerin nereden geldiği ve miktarları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Nicelik	Hatanın kaynağı	Hata %
N <sub>Ki,Li</sub>	Pik sayımı	≤3 %
$I_0G\epsilon_{Ki,Li}$	İfadede bulunan parametrelerden gelen hata	$\leq$ 3 %
$\beta_{Ki,Li}$	Saçılan ve soğurulan foton enerjisinde soğurma düzeltme hatası	≤2 %
m <sub>i</sub>	Numune ağırlığı ve kalınlığından gelen hatalar	≤2 %

# 5. ÖNERİLER

Bu tezde iki farklı radyoizotop kaynak kullanılarak, numunelerin K ve L tabakalarının uyarılmasıyla 73≤Z≤79 aralığında elementler ve onların bazı bileşikleri için K ve L X-ışını floresans parametreleri ölçülmüştür. İyi bilinmektedir ki EDXRF metodunu kullanarak farklı elementler için X-ışını floresans parametresinden elde edilen bilgiler atom, molekül ve radyasyon fiziğinde ve değişik numunelerin yıkıcı olmayan iz element analizlerinde önemlidir. Dolayısı ile bu parametreler mümkün olduğu kadar doğru ölçülmelidir.

Bu çalışma, sinkratron radyasyonu veya X-ışını tübü gibi enerjisi ayarlanabilen uyarıcı kaynaklar kullanılarak tekrar edilebilir. Bu sayede L alt kabuklarının bağlanma enerjilerine göre uyarıcının enerjisi ayarlanarak tabaka tabaka uyarma yapılabilir ve böylece bazı etkiler ortadan kaldırılabilir. Ayrıca kristal spektrometresi veya X-ışını kriyostatı gibi yüksek çözünürlüklü sistemler kullanılarak pikler daha iyi ayırt edilebilir ve daha kesin sonuçlar elde edilebilir. Dahası Auger elektron spektroskopisi de (AES) kullanılarak elementlerin kimyasal durumu hakkında bilgi edinilebilir.

Sonuçları açıklarken molekül yapılarının bireysel karakteristiklerinin (polarlık, valans, atomların elektronegativitesi, koordinasyon sayısı, bağ tipi vb.) atomik çizgilerin pozisyonlarını önemli derecede etkilediğini söyledik. Bu etkileri daha iyi açıklamak için ayrıca X-ışını soğurma ince yapılarından da (XAFS) yararlanabiliriz. XAFS, atomun fiziksel ve kimyasal durumlarından dolayı bir atomun soğurma olasılığının modülasyonudur. XAFS spektrumlarını inceleyerek soğurucu atomun formal oksidasyon durumu, koordinasyon kimyası (oktahedral, tedrahedral vb.), mesafeler, koordinasyon sayısı ve soğurucu atomun komşusunun türleri hakkında bilgi edinebiliriz

#### 6. KAYNAKLAR

- Agarwal, B.K., 1979. X-ray Spectroscopy: An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, New York.
- Apaydın, G. ve Tıraşoğlu, E., 2006. Measurement of K Shell X-ray Production Cross Sections and Fluorescence Yields of Elements in the Atomic Range 65≤Z≤92 at 123.6 keV, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 246, 303-308.
- Apaydın, G., 2006. 65≤Z≤92 Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-ışını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., Aylıkcı, V., Bıyıklıoğlu, Z., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin, H., 2008. Influence Chemical Effect on the Kβ/Kα X-ray Intensity ratios and Kβ Energy Shift of Co, Ni, Cu, and Zn Complexes, <u>Chinese J. Chem. Phys.</u>, 21, 591-595.
- Apaydın, G., Aylıkcı, V., Cengiz, E., Kaya, N., Kobya, Y. ve Tıraşoğlu, E., 2008. Determination of K Shell X-ray Intensity Ratios for Some Heavy Elements, <u>Rad.</u> <u>Phys. Chem.</u>, 77, 923-927.
- Apaydın, G., Aylıkcı, V., Kaya, N., Cengiz, E. ve Tıraşoğlu, E., 2008. Measurement of L Shell X-ray Production and Average L Shell Fluorescence Yields for Some Heavy Elements at 123.6 keV, <u>Acta Phys. Pol. A</u>, 113, 1629-1637.
- Atkins, P. ve Jones, L., 1999., Temel Kimya, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 2. Cilt, Third Edition, W.H. Freeman and Company, Newyork, USA.
- Aylıkcı, V., Apaydın, G., Tıraşoğlu, E., Kaya, N. ve Cengiz, E., 2007. Chemical Effect on the L X-ray Cross Sections and Average Fluorescence Yields of Hf Compounds, <u>Chem. Phys.</u>, 332, 348-352.
- Aylıkcı, V., Bıyıklıoğlu, Z., Cengiz, E., Kup Aylıkcı, N., Apaydın, G., Aksoy, C., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin H., 2009. Influence Chemical Effect on the K-shell Xray Production Cross Sections and Radiative Auger Ratios of Zn Complexes, <u>Chem. Phys.</u>, 365, 144-149.
- Aylıkcı, 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 Crosssections and Average Fluorescence Yields of Sulphur in 1, 2, 4-triazol-5-one Compounds Containing Thiophene, <u>Chem. Phys. Lett.</u>, 461, 332-337.
- Badiger, N.M. ve Bonzi, E.V., 2006. Experimental Determination of L Subshell Fluorescence Yields of Ba, La and Pr Using Synchrotron Radiation, <u>Nucl. Instr.</u> and <u>Meth. B</u>, 243, 34-37.
- Balakrishna, K.M., Govinda Nayak, N., Lingappa, N., ve Siddappa, K., 1994. K Fluorescence Yield Measurements in Rare Earth and Heavy Elements, <u>J. Phys.</u> <u>B: At. Mol. Opt. Phys.</u>, 27, 715-720.

- Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R.W., Freund, H.U., Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E. ve Venugopala Rao P., 1972. X-ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities, <u>Rev. Mod. Phys.</u>, 44, 716-813.
- Banas, D., Braziewicz, J., Czarnota, M., Fijal, I., Jaskola, M., Korman, A., Kretschmer, W., Pajek, M. ve Semaniak, J., 2003. Closing of Coster-Kronig Transitions in Multiply Ionized Gold Atoms, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 205, 139-143.
- Banas, D., Braziewicz, J., Majewska, U., Pajek, M., Semaniak, J., Czyzewski, T., Jaskola, M., Kretschmer, W., Mukoyama, T. ve Trautmann, D., 2000. Universal Scaling of the M- N-shell Ionization Probabilities Measured in Collisions of O, Si, and Si ions with Heavy Atoms, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 33, L793-L800.
- Barrea, R.A. ve Bonzi, E.V., 2001. Hf, Ta, W and Re Experimental L X-ray Fluorescence Cross Sections at 12, 13 and 14 keV with Synchrotron Radiation, <u>Spectrochim.</u> <u>Acta B</u>, 56, 2429-2437.
- Barrea, R.A., Perez, C.A. ve Sanchez, H.J., 2002. Hafnium L Subshell and Fluorescence Yields Determination by Synchrotron Photoionization, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 57, 999-1008.
- Barrea, R.A., Perez, C.A. ve Sanchez, H.J., 2004. Barium L Subshells Coster-Kronig and Fluorescence Yields by the Subshell Selective Photoionization Method, <u>Nucl.</u> <u>Instr. and Meth. B</u>, 215, 308-316.
- Baştuğ, A., 2008. Ll, Lα, Lβ and Lγ X-ray Production Cross Sections of Heavy Elements for the Exciting Photon Energy 38.18, 43.95, 50.51, and 59.5 keV, <u>Rad. Phys.</u> <u>Chem.</u>, 77, 203-206.
- Baydaş, E., 2005. Determination of Ratios of Emission Probabilities of Auger Electrons and K to L Shell Radiative Vacany Transfer Probabilities for 16 Elements from Ag to Er at 59.5 keV, <u>Instrum. Sci. Technol.</u>, 33, 461-471.
- Baydaş, E., Ekinci, N., Büyükkasap, E. ve Şahin, Y., 1998. Chemical Effects on Lβ/ Lα Xray Intensity Ratios of Ba, La and Ce, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 53, 151-154.
- Baydaş, E., Söğüt, Ö., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 1999. Chemical Effects on L X-ray Fluorescence Cross Sections of Ba, La, and Ce Compounds, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 54, 217-221.
- Baydaş, E., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 2003. Measurement of Kα ve Kβ Fluorescence Cross Sections and the Kβ/Kα Intensity Ratios for Elements in the Range 22≤Z≤29 by 10 keV Photons, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 77, 87-93.
- Baydaş, E., Şahin, Y. ve Büyükkasap, E., 2003. Variation of the Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios of Ti, V, and Cr in Halogen Compounds versus Excitation Energy in the Interval 5.5-12.1 keV, J. Radioanal. Nucl. Ch., 256, 27-30.

Bayın, Ö., 1982. Modern Kavramlar Yaklaşımıyla Kimya, 4. Baskı, Fil Yayınevi, İstanbul.

Beiser, A., 2008. Modern Fiziğin Kavramları, Önengüt, G., Akademi Yayıncılık.

Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1986. Genel Kimya, Kipaş Dağıtımcılık, İstanbul.

- Beling, J.K., Newton, J.O. ve Rose, B., 1952. The Decay of 241Am, <u>Phys. Rev.</u>, 87, 670-671.
- Bennal, A.S ve Badiger, N.M., 2007. Measurement of K Shell Absorption and Fluorescence Parameters for the Elements Mo, Ag, Cd, In and Sn Using a Weak Gamma Source, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 40, 2189-2199.
- Bennal, A.S. ve Badiger, N.M., 2006. Measurement of K-L Radiative Vacancy Transfer Probabilities for Ta, Au, and Pb in a  $2\pi$  Geometrical Configuration, <u>Nucl. Instr.</u> <u>and Meth. B</u>, 247, 161-165.
- Bennal, A.S., Iranjan, K.M. ve Badiger, N.M., 2010. Determination of K to L Shell Total Vacancy Transfer Probabilities Using a Weak Gamma Source: An Alternative Method, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 111, 1363-1371.
- 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).
- Bertin, E.P., 1975. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Plenun press, Newyork-London.
- Bhan, C., Chaturverdi, S.N. ve Nath, N., 1981. Measurement of K X-ray Fluorescence Cross-sections, <u>X-ray Spectrom.</u>, 10, 128-130.
- Bogdanovic, I., Fazinic, S. ve Jaksic, M., 1997. L Subshell Ionization of Selected Medium Z Elements by 0.22-0.83 MeV u-1 Carbon Ions, <u>Phys. Rev. A</u>, 56, 2860-2866.
- Bonzi, E.V., 2006. Measurement of the Radiative Vacancy Transfer Probabilities from L3 to M and to N Shells for W, Re and Pb Using Synchrotron Radiation, <u>Nucl. Instr.</u> and Meth. B, 245, 363-366.
- Brower, P., 2003. Theory of XRF-Getting Aquainted with the Principles. Panalytical B.W. Netherlands.
- Brundle, C.R., Evwns, C.A. ve Wilson Jr.S., 1992. Encyclopedia of Metarials Characterization, Butterworth-Heineman, Newyork.
- Brunner, G., 1987. K Shell Fluorescence Yields of Silicon and Germanium by Detector Escapes, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 20, 4983-4991.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartmann, E. ve Arndt, E., 1982. Chemical Sensitivity of the Kβ/Kα X-ray Intensity Ratio for 3d Elements, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 15, 4517-4522.
- Campbell, J.L., 2001. Non-monotonic Behaviour of the Kβ2/Kβ1 X-ray Intensity Ratio in the Atomic Number Region 40≤Z≤50, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 34, 3543-3553.

- Campbell, J.L., 2003. Fluorescence Yields and Coster-Kronig Probabilities for Atomic L Subshells, <u>Atom. Data Nucl. Data</u>, 85, 291-315.
- Campbell, J.L., Cauchon, G., Lakatos, T., Lepy, M-C. ve McDonald, L., 1998. Experimental K Shell Fluorescence Yield of Silicon, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 31, 4765-4779.
- Carlen, M.W., Polasik, M., Boschung, B., Dousse, J.-Cl., Gasser, M., Halabuka, Z., Hoszowska, J., Kern, J., Perny, B. ve Rheme, Ch., 1992. M- and L-shell Ionization in Near-central Collisions of 5.5 MeV/amu 16O Ions with Mo Atoms Deduced from Theoretical Analysis of High Resolution K X-ray Spectra, <u>Phys.</u> <u>Rev. A</u>, 46, 3893-3903.
- Casnati, E., Tartari, A., Baraldi, C., ve Napoli, G., 1984. Experimental K Shell Fluorescence Yield of Monocrystalline Germanium, <u>J. Phys. B: At. Mol. Opt.</u> <u>Phys.</u>, 17, 2413-2419.
- Cengiz, E., Aylıkcı, V., Kaya, N., Apaydın, G. ve Tıraşoğlu E., 2008. Chemical Effects on K and L Shell Production Cross Sections and Transfer Probabilities in Nb Compounds, J. Radioanal. Nucl. Ch., 278, 89-96.
- Cengiz, E., Bıyıklıoğlu, Z., Kup Aylıkcı, N., Aylıkcı, V., Apaydın, G., Tıraşoğlu, E. ve Kantekin H., 2010. Chemical Effect on K Shell X-ray Fluorescence Parameters and Radiative Auger Ratios of Co, Ni, Cu and Zn Complexes, <u>Chinese J. Chem.</u> <u>Phys.</u>, 23, 138-144.
- Chang, C., Chiou, S. ve Luo C., 1993. The Cu Kβ/Kα Intensity Ratios of Some Copper Compounds and High-Tc Superconducting Cuprates, <u>Solid State Commun.</u>, 87, 987-992.
- Chang, C.N., Chen, C.T., Yen, C.C., Wu, Y.H., Su, C.W. ve Chiou, S.K., 1994. The Vanadium Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios of Some Vanadium Compounds, <u>J.</u> <u>Phys. B: At. Mol. Phys.</u>, 27, 5251-5256.
- Chen, M.H., Crasemann, B. ve Mark, H., 1979. Relativistic Radiationless Transition Probabilities for Atomic K- and L-shells, <u>Atom. Data Nucl. Data</u>, 24, 13-37.
- Chen, M.H., Crasemann, B. ve Mark, H., 1980. Relativistic K-shell Auger Rates, Level Widths, and Fluorescence Yields, <u>Phys. Rev. A</u>, 21, 436-441.
- Chen, M.M., Crasemann, B. ve Mark, H., 1981. Widths and Fluorescence Yields of Atomic L-shell Vacancy States, <u>Phys. Rev. A</u>, 24, 177-182.
- Cipolla, S.J., 1999. K X-ray Production Cross-sections, Kβ/Kα Ratios, and Radiative Auger Ratios for Protons Impacting Low-Z Elements, <u>Nucl. Instr. and Meth. A</u>, 422, 546-550.
- Cipolla, S.J., 2007. L X-ray Intensity Ratios for Proton Impact on Selected Rare-earth Elements, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 261, 153-156.

- Cohen, D.D., 1987. Average L Shell fluorescence Yields, Nucl. Instr. and Meth. B, 22, 55-58.
- Cooper, J.N., 1944. Auger Transitions and Widths of X-ray Energy Levels, <u>Phys. Rev.</u>, 65, 155-161.
- de Pinho, A.G., 1971. Experimental Determination of Relative Radiative Decay Rates of Vacancies in the K Shell, <u>Phys. Rev. A</u>, 3, 905-908.
- Debertin, K. ve Helmer, R.G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, Newyork, USA.
- Demir, D. ve Şahin, Y., 2007. Measurement of K-shell X-ray Production Cross Sections and K to L and M Shell Radiative Vacancy Transfer Probabilities for Nd, Eu, Gd, Dy and Ho at Excitation with 59.5 keV Photons in an External Magnetic Field, <u>X-ray Spectrom.</u>, 36, 178-184.
- Demir, D. ve Şahin, Y., 2008. Ll/Lα X-ray Intensity Ratios for Elements in the Range 73≤ Z≤92 Excited by 59.54 keV Photons in an External Magnetic Field, <u>Rad. Phys.</u> <u>Chem.</u>, 77, 121-124.
- Demir, L., Şahin, M., Kurucu, Y., Karabulut, A. ve Şahin, Y., 2003. Angular Dependence of Ll, Lα, Lβ and Lγ X-ray Differential and Fluorescence Cross Sections for Er, Ta, W, Au, Hg and Tl, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 67, 605-612.
- Dick, C.E ve Lucas, A.C., 1970. K-shell Fluorescence Yields for Light Elements, <u>Phys.</u> <u>Rev. A</u>, 2, 580-586.
- Doğan O. ve Ertuğrul, M., 2004. Measurement of the L3 to Mi, Ni and Oi Subshells Radiative Transition Probabilities of Elements in the Atomic Rrange 73≤Z≤92, <u>Phys. Scrip.</u>, 70, 283-287.
- Durak, R. ve Özdemir, Y., 2000. Ll, Lα, Lβ and Lγ X-ray Production Cross Sections and Yields of Some Selected Elements between Caesium and Erbium Following Ionization by 59.54 keV γ-rays, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 55, 177-184.
- Durak, R. ve Özdemir, Y., 2001. Measurement of K shell Fluorescence Cross-sections and Yields of 14 Elements in the Atomic Number Range 25≤Z≤47 using Photoionization, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 61, 19-25.
- Durak, R. ve Şahin, Y., 1997. Measurement K-shell Fluorescence Yields for Ba, Ce, Nd, Gd, Dy, Er, and Yb Using Radioisotope XRF, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 124, 1-4.
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ertuğral, B., Apaydın, G., Baltaş, H., Çevik, U., Ertuğrul, M. ve Kobya, A.İ., 2007. Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios for Elements in the Range 16≤Z≤92 Excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV Photons, <u>Rad. Phys.Chem.</u>, 76, 15-22.

- Ertuğral, B., Apaydın, G., Baltaş, H., Çevik, U., Kobya, A.İ. ve Ertuğrul, M., 2005. Measurement of Vacancy Transfer Probabilities from K to L Shell for High Atomic Number Elements, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 60, 519-524.
- Ertuğral, B., Apaydın, G., Tekbıyık, A., Tıraşoğlu, E., Çevik, U., Kobya, A.İ. ve Ertuğrul, M., 2006. Determination of Probabilities of Vacancy Transfer from K to L Shell Using K X-ray Intensity Ratios, <u>Eur. Phys. J. D</u>, 37, 371-375.
- Ertuğrul, M. ve Şimşek, Ö., 2002. Measurement of Kβ2/Kβ1 and Kβ2/Kα1 Relative Intensities with 57Co for Heavy Elements, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 35, 601-604.
- Ertuğrul, M., 2002. Measurement of Li Subshell Photoionization Cross-Sections of W, Au, and Bi at 31.6 keV, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 65, 123-126.
- Ertuğrul, M., 2002. Measurement of Total, Radiative and Radiationless (Auger) Vacancy Transfer Probabilities from K to Li (i=1, 2, 3) Subshell of Ho and Er, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 57, 63-71.
- Fast, S., Flinner, J.L., Glick, A., nman, F.W., Oolman, L., Pearson, C. ve Wickelgren, D., 1982. L X-ray Production Cross Sections for (120-400) keV Proton Bombardment of Indium, <u>Phys. Rev. A</u>, 26, 2417-2420.
- Fink, R.W., Jopson, R.C., Mark, H. ve Swift, C., 1966. Atomic Fluorescence Yield, <u>Rev.</u> <u>Mod. Phys.</u>, 38, 513-540.
- Goudarzi, M., Shokouhi, F., Lamei-Rachti, M. ve Oliaiy, P., 2006. L Subshell and Total M Shell X-ray Production Cross Sections of Ta, W, Pt, Au, Pb and Bi by 0.7-2.4 MeV Protons, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 247, 217-222.
- Gowda, R. ve Sanjeevaiah, B., 1974. K-shell Photoelectric Cross Sections for Cu, Zr, Ag, Sn, Ta, Au and Pb for 279.1 and 411.8 keV Gamma Rays, <u>Phys. Rev. A</u>, 10, 1188-1191.
- Gudennavar, S.B., Badiger, N.M., Thontadarya, S.R. ve Hanumaiah, B., 2003. K Shell Fluorescence Parameters of Medium-Z Elements, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 68, 721-726.
- Gudennavar, S.B., Badihger, N.M., Thontadarya, S.R. ve Hanumaiah, B., 2003. A Method for Measuring K-shell Fluorescence Parameters in a  $2\pi$  Geometrical Configuration, Rad. Phys. Chem., 68, 745-750.
- Hajivaliei, M., Puri, S., Garg, M.L., Mehta, D., Kumar, A., Chamoli, S.K., Avasthi, D.K., Mandal, A., Nandi, T.K., Singh, K.P., Singh, N. ve Govil, I.M., 2000. K and L X-ray Production Cross Sections and Intensity Ratios of Rare-earth Elements for Proton Impact in the Energy Range 20–25 MeV, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 160, 203-215.
- Han, I., Şahin, M., Demir, L. ve Şahin, Y., 2007. Measurement of K X-ray Fluorescence Cross-sections, Fluorescence Yields and Intensity Ratios for Some Elements in the Atomic Range 22≤Z≤68, <u>Appl. Radiat. Isot.</u>, 65, 669-675.

- Han, İ. ve Demir, L., 2010. Alloying effect on K to L Shell Vacancy Transfer Probabilities in 3d Transition Metals, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 79, 1174-1179.
- Han, İ., Porikli, S., Şahin, M. ve Demir, L., 2010. Measurement of Lα, Lβ and Total L Xray Fluorescence Cross sections for Some Elements with 40≤Z≤53, <u>Rad. Phys.</u> <u>Chem.</u>, 79, 393-396.
- Horakeri, L.D., Bubbly, S.G. ve Gudennavar, S.B., 2011. K-shell Fluorescence yields of Barium and Lanthanum, <u>Rad. Phys.Chem.</u>, 80, 626-628.
- Horakeri, L.D., Hanumaiah, B. ve Thontadarya, S.R., 1998. K Shell Fluorescence Yields of Medium and Heavy Elements Using a Simple Method, <u>X-ray Spectrom.</u>, 27, 344-348.
- Hubbell, J.H., Trehan, P.H., Singh, N., Chand, B., Metha, D., Garg, M.L., Singh, S. ve Puri, S., 1994. A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-ray Fluorescence Yields, J. Phys. Chem. Ref. Data, 23, 339-364.
- Ismail, A.M. ve Malhi, N.B., 2000. L Shell X-ray Relative Intensities of Some Heavy Elements Excited by 20.48 keV X-rays, <u>X-ray Spectrom.</u>, 29, 317-319.
- Jitschin, W., Materlik, G., Werner, U. ve Funke, P., 1985. Coster-Kronig and Fluorescence Yields of Au L Subshells Derived from Photoionisation Measurements, <u>J. Phys.</u> <u>B: At. Mol. Opt. Phys.</u>, 18, 1139-1153.
- Jones, B.N. ve Campbell, J.L., 2007. L X-ray Production Cross Section Ratios for Protons Incident on High Z Atoms: A Test of ECPSSR Theory and Newly Recommended Vacancy De-excitation Parameters, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 258, 299-307.
- Kaçal, M.R., Durak, R., Akman, F., Turhan, M.F. ve Han, I., 2011. Measurement of L Subshell Fluorescence Cross Sections and Intensity Ratios of Heavy Elements at 22.6 keV, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 80, 692-700.
- Kahoul, A., Abassi, A. ve Nekkab, M., 2011. K-shell Fluorescence Yields for Elements with 6≤Z≤99, Rad. Phys. Chem., 80, 369-377.
- Kalaycı, Y., Agus, Y., Ozgur, S., Efe, N., Zararsız, A., Arıkan, P. ve Mutlu, R.H., 2005. Influence of the Alloying Effect on Nickel K-shell Fluorescence Yield in Ni-Si Alloys, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 60, 277-279.
- Karabulut, A. ve Gürol, A., 2006. Measurement of L X-ray Fluorescence Cross Sections and Relative Intensity Ratios for Some Elements in the Atomic Range 72≤ Z≤92, Nucl. Instr. and Meth. B, 244, 303-306.
- Kaya, A. ve Ertuğrul, M., 2003. Measurement of L X-ray Production Cross Sections and Li Subshell Fluorescence Yields, J. Electron Spectrosc., 130, 111-118.
- Kennedy, V.J., Augusthy, A., Varier, K.M., Magudapathy, P., Nair, K.G.M., Dhal, B.B. ve Padhi, H.C., 2000. LSubshell Ionization Studies of Ta, W and Pt with Protons, Nucl. Instr. and Meth. B, 161-163, 196-201.

- Kistner, O.C. ve Sunyar, A.W., 1965. Excited States of Fe57 Populated in Co57 Decay, Phys. Rev., 139, 296-299.
- Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H. ve Gohshi, Y., 1999. Chemical Shift and Lineshape of High-resolution Ni Kα X-ray Fluorescence Spectrum, <u>X-ray Spectrom</u>, 28, 470-477.
- Krause M.O. ve Oliver, J., 1979. Natural Widths of Atomic K and L Levels, Kα X-ray Lines and Several KLL Auger Lines, J. Chem. Ref. Data, 8, 329-338.
- Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiotionless Yields for K and L Shells, <u>J.</u> <u>Phys. Chem. Ref. Data</u>, 8, 307-327.
- Kulshreshtha, S.K., Wagh, D.N. ve Bajpei, H.N., 2005. Chemical Effect on X-ray Fluorescence Yield of Ag+ Compounds, <u>X-ray Spectrom.</u>, 34, 200-202.
- Kumar, A., Chauhan, Y. ve Puri, S., 2010. Incident Photon Energy and Z Dependence of L X-ray Relative Intensities, <u>Atom. Data Nucl. Data</u>, 96, 567-585.
- Kumar, A., Puri, S., Shahi, J.S., Garg, M.L., Metha, D. ve Singh, N., 2001. L X-ray Production Cross Sections in Th and U at 17.8, 25.8 and 46.9 keV Photon Energies, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 34, 613-623.
- Kup Aylıkcı, N., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylıkcı, V., Eskil, M. ve Cengiz, E., 2010. Alloying Effect on K X-ray Intensity Ratios, K X-ray Production Cross Sections and Radiative Auger Ratios in Superalloys Constitute from Al, Ni, and Mo Elements, <u>Chem. Phys.</u>, 377, 100-108.
- Kurmaev, E.Z., Ankudinov, A.L., Rehr, J.J., Finkelstein, L.D., Karimov, P.F. ve Moewes, A., 2005. The L2:L3 Intensity Ratio in Soft X-ray Emission Spectra of 3d Elements, J. Electron Spectrosc., 148, 1-4.
- Küçükönder, A., 2001. The X-ray Fluorescence Cross Sections for Bromide and Iodide Compounds, <u>Eur. Phys. J. D</u>, 17, 293-296.
- Küçükönder, A., Durdu, B.G., Söğüt, Ö. ve Büyükkasap, E., 2004. L X-ray Production Cross Sections, Average L Shell Fluorescence Yield and Intensity Ratios in Heavy Elements, J. Radioanal. Nucl. Ch., 260, 89-97.
- Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. ve Kobya, A.İ., 1993. Chemical Effect on Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 26, 101-105.
- Küp Aylıkcı, N., 2009. Zn ve Co Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların X-ışını Floresans Parametreleri Üzerine Alaşım Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Larkins, F.K., 1971. Dependence of Fluorescence Yield on Atomic Configuration, <u>J. Phys.</u> <u>B: At. Mol. Opt. Phys.</u>, 4, L29-L32.

- Lemberge, P., 2000. Quantitative X-ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations, Universiteit Antwepen, Faculteit Wetenschappen, Department Scheikunde, Phd Thesis.
- Lepy, M.C., Plagnard, J. ve Morel, J., 1994. Radiative Auger Effect: an Explanation for Discrepancies between Theoretical and Experimental Kβ/Kα X-ray Emission Probability Ratios?, <u>Nucl. Instr. and Meth. A</u>, 339, 241-247.
- Liu, Z., Yuge, K. ve Kawai, J., 2004. High Resolution X-ray Fluorescence Spectra of Palladium Compounds, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 59, 93-99.
- Llovet, X., Merlet, C. ve Salvat, F., 2000. Measurement of K-shell Ionization Cross Sections of Cr, Ni and Cu by Impact of 6.5-40 keV Electrons, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 33, 3761-3772.
- Lugo-Licona, M. ve Miranda, J., 2004. L Shell X-ray Production Cross Sections by Impact of 5 to 7.5 MeV 10B2+ Ions Selected Rare Earth Elements, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 219-220, 289-293.
- Mandal, A.C, Santra, S., Mitra, D., Sarkar, M. ve Bhattacharya, D., 2005. L X-ray Fluorescence Cross Sections of Some Rare Earth Elements (Z=62, 64, 66, 68 and 70) at 17.8, 22.6 and 25.8 keV, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 234, 176-184.
- Mazalov, N. ve Treiger, B.A., 1983. Chemical Bonding Effects in X-ray Spectral Analysis, <u>Struct. Chem.</u>, 24, 276-305.
- McCrary, J.H., Singman, L.V., Ziegler, L.H., Looney, L.D., Edmonds, C.M. ve Harris, C.E., 1971. K Fluorescent X-ray Relative Intensity Measurements, <u>Phys. Rev. A</u>, 4, 1745-1750.
- Menesguen, Y. ve Lepy, M.-C., 2010. Mass Attenuation Coefficients in the Range 3.8≤E≤11 keV, K Fluorescence Yield and Kβ/Kα Relative X-ray Emission Rate for Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Measured with a Tunable Monochromatic Xray Source, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 268, 2477-2486.
- Miranda, J., Romo-Kröger, C. ve Lugo-Licona, M., 2002. Effect of Atomic Parameters on L Shell X-ray Production Cross Sections by Proton Impact with Energies below 1 MeV, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 189, 21-26.
- Mitchell, I.V. ve Barfoot, K., 1981. Particle-induced X-ray Emission Analysis, Application to Analytical Problems, <u>Nucl. Sci. Appl.</u>, 1, 99-162.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 1986. Chemical Effect on Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios, Phys. Rev. B, 34, 3710-3716.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. ve Adachi, H., 2000. Variation of Chemical Effet on Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios in 3d Elements, X-ray Spectrom., 29, 426-429.
- Nagashima, Y., Shigeta, W., Hyoda, T. ve Iwaki, M., 2007. Measurement of Cu K and Ag, In and Sn L X-ray Production Cross Sections by Low Energy Positron Impact, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 76, 465-468.

- Nelson, G.C. ve Saunders, B.G., 1969. Widths Kα2/Kα1 X-ray Intensity Ratios for Z>50, <u>Phys. Rev.</u>, 188,108-112.
- Orlic, I., Osipowicz, T. ve Sow, C.H., 1998. L X-ray Production Cross Section of Medium Z Elements by 4He ion Impact, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 136-138, 184-188.
- Ouziane, S., Amokrane, A., Toumert, I. ve Nourreddine, A., 2009. 4He Induced L X-ray Production Cross Sections in Pt and Bi, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 267, 1764-1766.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. Anorganik Kimya-Temel Kavramlar, Otak Form-Ofset Basım San. ve Tic. A.Ş., Samsun.
- Öz, E., 2006. Determination of Ratios of Emission Probabilities of Auger Electrons and K-L Shell Radiative Vacancy Transfer Probabilities for 17 Elements from Mn to Mo at 59.5 keV, <u>J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.</u>, 97, 41-50.
- Özdemir, Y. ve Durak, R., 2008. Angular Dependence from L3 Subshell to M Shell Vacancy Transfer Probabilities for Heavy Elements Using EDXRF Technique, <u>Ann. Nucl. Energy</u>, 35, 1335-1339.
- Özdemir, Y., 2003. Photon Induced L Subshell Auger Yields for Some Elements in the Atomic Number Range 55≤Z≤92 Using a Si(Li) Detector, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 66, 317-332.
- Özdemir, Y., Durak, R. ve Öz, E., 2002. K-shell X-ray Production Cross-sections and Fluorescence Yields in Some Medium-Z Elements, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 65, 199-204.
- Özdemir, Y., Durak, R., Esmer, K ve Ertuğrul, M., 2005. Measurement of Angular Dependence from L3 Subshell to M Shell Vacancy Transfer Probabilities for the Elements 71≤Z≤78, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 90, 161-168.
- Pajek, M., Banas, D., Semaniak, J., Braziewiez, J., Majewska, U., Chojnacki, S., Czyzewski, T., Fijal, I., Jaskola, M., Glombik, A., Kretscmer, W., Trautmann, D., Lapicki, G. ve Mukoyama, T., 2003. Multiple Ionization and Coupling Effects in L-subshell Ionization of Heavy Atoms by Oxygen Ions, <u>Phys. Rev. A</u>, 68, 022705-022722.
- Pious, J.K., Balakrishna, K.M., Lingappa, N. ve Siddappa, K., 1992. Total K Fluorescence Yields for Fe, Cu, Zn, Ge, and Mo, <u>J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.</u>, 25, 1155-1160.
- Porikli, S., Han, İ., Yalçın, P. ve Kurucu, Y., 2011. Determination of Chemical Effect on the Kβ1/Kα, Kβ2/Kα, Kβ2/K β1 and Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios of 4d Transation Metals, <u>Specrosc. Lett.</u>, 44, 38-46.
- Prakhya, R.S., Parthasaradhi, K., Laskhminarayana, V., Narasimham, K.L., Ramanaiah K.V. ve Reddy, S.B., Measurement of K-shell Photoelectric Cross Sections by the Indirect Method, <u>Phys. Rev. A</u>, 1986, 2440-2443.

- Puri, S. ve Singh, N., 2006. Li (i=1-3) Subshell Fluorescence and Coster-Kronig Yields for Elements with 70≤Z≤92, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 75, 2232-2238.
- Puri, S., Metha, D., Chand, B., Singh, N. ve Trehan, P.N., 1993. L Shell Fluorescence Yields and Coster Kronig Transition Probabilities for the Elements with 25≤Z≤96, <u>X-ray Spectrom.</u>, 22, 358-361.
- Puri, S., Metha, D., Chand, B., Singh, N. ve Trehan, P.N., 1993. Measurement of K to L Shell Vacancy Transfer Probability for the Elements 37≤Z≤42, <u>Nucl. Instr. and</u> <u>Meth. B</u>, 443-446.
- Puri, S., Metha, D., Chand, B., Singh, N. ve Trehan, P.N., 1993. Measurements of L to M Shell Vacancy Transfer Probabilities for the Elements in the Atomic Region 70≤Z≤92, Nucl. Instr. and Meth. B, 74, 347-351.
- Raghavaiah, C.V., Rao, N.V., Reddy, S.B., Satyanarayana, G. ve Sastry, D.L., 1987. Lα/ L1 X-ray Intensity Ratios for Elements in the Region 55≤Z≤80, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20, 5647-5651.
- Raj, S., Padhi, H.C. ve Polasik, M., 2000. Influence of Chemical Effet on Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe, MnS ve CoS, <u>Nucl. Instr. and</u> <u>Meth. B</u>, 160, 443-448.
- Ramakrishna, Y., Rao, K.R., Nagu Raju, G., Rao, K.B., Rao, V.S., Venkateswarlu, P. ve Reddy, S.B., 2002. L X-ray Energy Shifts and Intensity Ratios in Tantalum with C and N Ions- multiple Vacancies in M, N and O Shells, <u>Pramana J. Phys.</u>, 59, 685-691.
- Ranganathaiah, C., Gowda., R. ve Sanjeevaiah, B., 1981. Atomic K-shell Photoionization Cross Sections for 46Sc and 60Co γ rays, <u>Phys. Rev. A</u>, 23, 1841-1847.
- Rao, D.V., Cesareo, R. ve Gigante, G.E., 1996. Ll, Lα, Lβ and Lγ X-ray Fluorescence Cross-sections for Ce, Pr and Sm Excited by Y and Mo Kα X-ray Photons, <u>X-ray</u> <u>Spectrom.</u>, 25, 74-77.
- Rebohle, L., Lehnert, U. ve Zschornack, G., 1996. Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios and Chemical Effetcs of Some 3d Elements, <u>X-ray Spectrom.</u>, 25, 295-300.
- Reyes-Herrera, J. ve Miranda, J., 2008. Measurement of K-L Radiative Vacancy Transfer Probabilities in Selected Rare Earth Elements Bombarded with 3-4 MeV Protons, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 266, 5075-5079.
- Salah, W. ve Al-Jundi, J., 2005. Measurement of L X-ray Cross Sections and Relative Intensities of Heavy Elements by 15.2 keV Photons, <u>J. Quant. Spectrosc. Rad.</u> <u>Trans.</u>, 94, 325-333.
- Saleh, N.S. ve Abu El-Haija, A.J., 1988. Measurement of Photon-induced K X-ray Crosssections for Elements with 73≤Z≤82, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 21, 3077-3081.
- Salem, S.I. ve Wimmer, R.J., 1970. K $\alpha$ 2/K $\alpha$ 1 Transition Probabilities in Elements with Z $\leq$ 50, Phys. Rev. A, 2, 1121-1123.
- Santra, S., Mandal, A.C., Mitra, D., Sarkar, M. ve Bhattacharya, D., 2005. Measurement of the K to L Shell Vacancy Transfer Probabilities for Mo, Pd and Cd in Photon Impact, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 74, 282-287.
- Schönfeld, E. ve JanBen, H., 1996. Evaluation of Atomic Shell Data, <u>Nucl. Instr. and</u> <u>Meth. A</u>, 369, 527-533.
- Schramm, R., 2000. Why Using XRF for Analysis?, Spectro Analytical Instruments.
- Scofield, J. H., 1973. Theoritical 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, <u>Atom. Data and Nucl. Data</u>, 14, 121-137.
- Shadendra, K., Allawadhi, K.L. ve Sood, B.S., 1983. Energy Dependence of Photoninduced L Shell X-ray Intensity Ratios in Some High Z Elements, <u>J. Phys. B: At.</u> <u>Mol. Phys.</u>, 16, 4313-4322.
- Sharma V., Kumar, S., Metha, D. ve Singh, N., 2008. L Subshell Vacancy Decay Processes for Elements with 52≤Z≤57 Following Ionization Using Kα X-rays, Phys. Rev. A, 78, 012507-012526.
- Sharma, M., Kumar, S., Singh, P., Puri, S. ve Singh, N., 2005. Probabilities for Radiative Vacancy Transfer from Li (i=1-3) Subshells to the M, N and Higher Shells for Elements with 77≤Z≤92, J. Phys. Chem. Solids, 66, 2220-2222.
- Sharma, M., Singh, P., Shadi, J.S., Metha, D. ve Singh, N., 2005. Li (i=1-3) Subshell Fluorescence Yields for 79Au, 80Hg and 81Tl, <u>X-ray Spectrom.</u>, 34, 35-41.
- Singh, S., Chand, B., Metha, D., Kumar, S., Garg, M.L., Singh, N., Mangal, P.C. ve Trehan, P.N., 1989. L X-ray Fluorescence Cross Section and Relative Intensity Measurements for Hf, Re, Ir, Pt and Pb in the Energy Range 15-60 keV, <u>J. Phys.</u> <u>B: At. Mol. Opt. Phys.</u>, 22, 1163-1173.
- Slabkowska, K. ve Polasik, M., 2003. Effect L- and M-shell Ionization on the Shapes and Parameters of the K X-ray Spectra of Sulphur, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 205, 123-127.
- Söğüt, Ö., 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimaliyetleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etki, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söğüt, Ö., Apaydın, G., Şimşek, Ö., Cengiz, E., Saydam, M., Küp, N. ve Tıraşoğlu, E., 2009. Measurement of L Subshell Fluorescence Yields of Some Elements in the Atomic Range 75≤Z≤92 Using Photoionization, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 78, 307-310.

- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E. ve Erdoğan, H., 2002. Chemical Effect Variation of Kβ/Kα Xray Intensity Ratios in 3d Elements, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 64, 343-348.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A. ve Tarakçıoğlu, T., 2009. Measurement of Vacancy Transfer Probability from K to L Shell Using K-shell Fluorescence Yields, <u>Pramana J. Phys.</u>, 73, 711-718.
- Söğüt, Ö., Küçükönder, A., Büyükkasap, E., Küçükönder, E., Durdu, B.G. ve Çam, H., 2003. Measurement K-shell Fluorescence Yields for Br and I Compounds Using Radioisotope XRF, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 76, 17-21.
- Söğüt, Ö., Küçükönder, A., Durdu, B.G. ve Büyükkasap, E., 2003. Chemical Effects on L Shell Cross-sections and Fluorescence Yields of Th and U Compounds, <u>Phys.</u> <u>Scr.</u>, 67, 219-222.
- Stötzel, R., Werner, U, Sarkar, M. ve Jitschin, W., 1992. Fluorescence, Coster-Kronig and Auger Yields of the 62Sm L Subshells Measured with the Synchrotron Photoionization Method, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 25, 2295-2307.
- Şahin, M., Demir, L. ve Budak, G., 2005. Measurement of K X-ray Fluorescence Crosssections and Yields for 5,96 keV Photons, <u>Appl. Radiat. Isot.</u>, 63, 141-145.
- Şimşek, Ö., 2002. Measurement of Probabilities of Radiative Vacancy Transfer from the L3 Subshell to the M Shell and the N Shell for Pb, Th, and U, <u>J. Phys. B: At. Mol.</u> <u>Phys.</u>, 35, 1045-1050.
- Şimşek, Ö., Doğan, O., Turgut, Ü. ve Ertuğrul, M., 1999. Measurement of L Shell Fluorescence Yields Some Elements in the Atomic Range 56≤Z≤64 Using Photoionization, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 54, 229-233.
- Şimşek, Ö., Ertugrul, M., Karagöz, D., Budak, G., Karabulut, A., Yılmaz, S., Doğan, O., Turgut, Ü., Söğüt, Ö., Polat, R. ve Gürol, A., 2002. K Shell Fluorescence Yields for Elements with 33≤Z≤53 Using 59.5 keV Photons, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 65, 27-31.
- Şimşek, Ö., Karagöz, D. ve Ertuğrul, M., 2003. Measurement of K to L Shell Vacancy Transfer ProbabilitieS for the Elements 46≤Z≤55 by photoionization, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 58, 1859-1865.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, UK.
- Thakkar, R., Sharma, B. ve Allawadhi, K.L., 2006. Energy and CKT Dependence of Proton Induced L Subshell X-ray Intensity Ratios in Elements 57≤ Z≤92, <u>Rad.</u> <u>Phys. Chem.</u>, 75, 1482-1489.
- Tıraşoğlu, E. ve Tekbıyık, A., 2005. Influence of Chemical Effect on the Kβ/Kα X-ray Intensity Ratios for Calcium and Potassium Compounds, <u>Spectrochim. Acta B</u>, 60, 549-553.

- Tıraşoğlu, E., 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tıraşoğlu, E., Çevik, U., Ertuğral, B., Apaydın, G., Ertuğrul, M. ve Kobya, A.İ., 2003. Chemical Effects on Lα, Lβ, Lγ, Ll, and Lη, X-ray Production Cross Sections and Li/ Lα X-ray Intensity Ratios of Hg, Pb and Bi Compounds at 59.54 keV, <u>Eur.</u> <u>Phys. J. D</u>, 26, 231-236.
- Tıraşoğlu, E., Söğüt, Ö., Tekbıyık, A., Apaydın, G. ve Ertuğral, B., 2007. Measurement of K Shell Fluorescence Cross-section of Ca and K Compounds, <u>J. Quant. Spectrosc.</u> <u>Rad. Trans.</u>, 103, 275-280.
- Tsoulfanidis, N., 1995. Measurement and Detection of Radiation, Taylor&Francis, Washington.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 2009. Anorganik Kimya, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Turgut, U. ve Ertuğrul, M., 2004. L X-ray Intensity Ratios for Elements in the Range 74≤ Z≤92 at 31.635 keV, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 222, 432-436.
- Turgut, U., 2004. Chemical Effect on the K Shell Fluorescence Yield of Fe, Mn, Co, Cr and Cu Compounds, <u>Pramana J. Phys.</u>, 63, 969-975.
- Tuzluca, F., Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Durdu, B.G. ve Küçükönder, A., 2008. Measurements of Radiative Vacancy Transfer Probabilities from L3 to M, N and O Shells and Subshells in the Atomic Range 72≤Z≤92, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 77, 996-1001.
- URL-1, http://www.ekimya.com/article.php?artid=70&action=part1, Bağ Enerjisi, 09 Şubat 2010.
- URL-2, http://tr.wikipedia.org/wiki/Kovalent ba%C4%9F, Kovalent Bağ, 09 Şubat 2010.
- URL-3, http://www.fenokulu.net/kovalentbag.htm, Kovalent Bağ, 09 Şubat 2010.
- URL-4, http://www.babylon.com/definition/oxidation\_number/English, Oksidasyon Sayısı, 10 Şubat 2010.

## URL-5,

http://www.aps.anl.gov/Xray\_Science\_Division/Optics\_and\_Detectors/Detector\_ Pool/Detector\_Information/Canberra/Germanium\_Detectors/Germanium\_Detector rs\_Manual.pdf, Ultra-LEGe Detector, 17 Ocak 2011.

- URL-6, http://www.canberra.com/pdf/Products/Detectors\_pdf/UltraLEGE.pdf, Ultra-LEGe Detector, 17 Ocak 2011.
- Venugopala Rao, P., Chen, M.H. ve Crasemann, B., 1972. Atomic Vacancy Distrubitions Produced by Inner Shell Ionization, <u>Phys. Rev. A</u>, 5, 997-1012.

- Verma, H.R. Pal, D., Garg, M.L. ve Trehan, P.N., 1985. Photon Induced L Shell X-ray Intensity Ratios for 74W and 80Hg in the Energy Range 17≤E≤47 keV, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 18, 1133-1138.
- Verma, H.R., 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods, Springer-Verlag Berlin, Newyork.
- Wu, Y., An, Z., Duan, Y.M., Liu, M.T. ve Wu, J., 2011. K Shell Ionization Cross Sections of Cl and Lα, Lβ X-ray Production Cross Sections of Ba by 6-30 keV Electron Impact, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 269, 117-121.
- Ximeng, C., Zhaoyuan, L.C., Shuxun, M. ve Hualin, Z., 2001. K X-ray Relative Transition Probabilities for 39≤Z≤68, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 34, 3563-3568.
- Xu, J.Q., 1991. L Subshell Fluorescence Yields for Elements with 73≤Z≤83, Phys. Rev. A, 43, 4771-4779.
- Yashoda, T., Krishnaveni, S. ve Gowda, R., 2005. Measurement of K Shell Fluorescence Yields for the Elements in the Range 22≤Z≤52 Excited by 14.4 keV and 122 keV Photons, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 240, 607-611.
- Yu, Y.C., Hsu, J.Y. ve Chen, K.M., 2005. K-shell X-ray Production of In and Sn by Proton, Helium, and Lithium Ions, <u>Nucl. Instr. and Meth. B</u>, 241, 90-93.
- Zeren, M.A., 2008. Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Zhou, C., Luo, Z., Tang, C. ve An, Z., 2001. Measurement and Analysis of K-shell X-ray Production Cross Sections of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Elements by Electron Impact, <u>Rad. Phys. Chem.</u>, 61, 585-587.
- Zschornack, G., 2007. Handbook of X-ray Data. Springer Berlin Heidelberg Press, Newyork.

## 7. EKLER

Ek 1. Doktora Tez Çalışmasından Yayınlanan SCI İndeksli Makaleler

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Manavgat'ta tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde başladığı eğitimini 2004 yılında birincilikle tamamladı.

2004 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve İngilizce hazırlık programına katıldı. 2005 yılında direk Doktora öğrenimine başladı ve Fen Bilimleri Enstitüsünün 50/d Araştırma görevliliği kadrosuna atandı. SCI kapsamında yer alan uluslararası dergilerde 23 makalesi ve 6 basılı bildirisi mevcuttur. Ayrıca uluslararası sempozyumlarda sunulmuş 12 bildirisi vardır.

Evli olan Erhan CENGİZ halen 50/d maddesine göre bulunduğu K.T.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümünde görevine devam etmekte olup, iyi derecede ingilizce bilmektedir.