

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ba, La ve Ce BİLEŞİKLERİNDE  
COSTER-KRONİĞ ŞİDDETLENDİRME  
FAKTÖRLERİNDE KİMYASAL ETKİLERİN  
ÖLÇÜLMESİ**

**Pınar TUNAY**

**Yüksek Lisans Tezi**

**DENİZLİ - 2004**

**Ba, La ve Ce BİLEŞİKLERİNDE  
COSTER-KRONİG ŞİDDETLENDİRME  
FAKTÖRLERİNDE KİMYASAL ETKİLERİN  
ÖLÇÜLMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Tarafından Kabul Edilen  
Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Pınar TUNAY**

**Tez Savunma Tarihi: 20.09.2004**

**DENİZLİ – 2004**

## TEZ SINAV SONUÇ FORMU

Bu tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

---

Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN  
(Danışman)

---

Yrd. Doç. Dr. Ömer SÖĞÜT

---

Pror. Dr. Nuri KOLSUZ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

---

Prof. Dr. M. Ali SARIGÖL  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen, bana destek olan, yol gösteren değerli tez hocam Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN' a ve Yrd. Doç. Dr. Ömer SÖĞÜT' e teşekkürlerimi sunarım. Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyesi olan Prof. Dr. Adnan KÜÇÜKÖNDER'e , Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Veysel KUZUCU' ya ve bölüm elemanlarının her birine çalışmalarım boyunca bana vermiş oldukları destekten dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bana her zaman destek olan aileme de en içten teşekkürlerimi sunarım.

Pınar TUNAY

## ÖZET

Bu çalışmada Ba, La ve Ce bileşikleri için Coster-Kronig (CK) şiddetlendirme faktörüne kimyasal etkinin önemi araştırılmıştır. Bunu yaparken hem teorik bazda hem de deneysel olarak kapsamlı bir araştırma yapılmıştır. Özellikle kimyasal etkinin XRF tekniği ile elde edilen sonuçlara etkisi ve CK şiddetlendirme faktörlerinin tespitindeki önemi üzerinde durulmuştur. Sonuç olarak kimyasal etkinin bu değerlere yaptığı değişiklikler küçümsenmeyecek kadar öneme sahiptir.

Çalışmanın birinci bölümünde kapsamlı bir şekilde literatür taraması yapılmış şimdiye kadar yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiştir. İkinci bölümde konu ile ilgili genel bilgiler verilmiş, üçüncü bölümde bu çalışmanın özünü teşkil eden kimyasal etki detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Dördüncü bölümde araştırmada kullanılan deney sistemi, deneyin yapılışı, spektrumların ve ölçülerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Beşinci bölümde ise elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve hesaplanması yapılarak CK geçişleri üzerine kimyasal etki araştırılmıştır. Son bölüm olan altıncı bölümde ise elde edilen sonuçlar diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırılmış ve uyum içerisinde olup olmadıkları tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kimyasal Etki, Coster-Kronig, Floresans verim, X-ışınları.

**Pınar TUNAY**

## ABSTRACT

In this study, the chemical effect on Coster-Kronig enhancement factors for Ba, La and Ce compounds has been surveyed. While carrying out this research, a comprehensive study has been done on both theoretical and experimental base. Particularly, the significance of findings on CK enhancement factors and the chemical effect's impact on the results acquired through the XRF technique have been highlighted. As a result, the differences that the chemical effect causes in these values are of great prominence.

In the opening part of the study, a comprehensive review of conceptions is presented, and the surveys carried out so far are summarized. In the second part, general information regarding the topic is provided, and in the third one, the chemical effect, which is the main concern of this study, is explained in a detailed way. In the fourth part, the experimental system in the study, how the experiment was done, spectrums, and measurements are evaluated. In the fifth part, the chemical effect on CK transitions is studied by calculating and evaluating the data obtained. In the sixth, and the final, part, the acquired results are compared to the ones of other researchers and discussed whether they fit in with one another or not.

**Keywords:** Chemical Effect, Coster-Kronig, Subshell, Fluorescence yield, X-Rays.

**Pınar TUNAY**

## İÇİNDEKİLER

İçindekiler.....	Sayfa VII
Şekiller Dizini.....	X
Tablolar Dizini.....	XI
Simgeler Dizini.....	XII

### Birinci Bölüm

#### GİRİŞ

Giriş.....	1
------------	---

### İkinci Bölüm

#### Genel Bilgiler

2.1 X-Işınları ve $\gamma$ Işınları.....	7
2.1.1 Karakteristik X-Işınları.....	8
2.1.2 Sürekli (Bremsstrahlung) X-Işınları.....	9
2.2 $\gamma$ ve X-Işınlarının Madde İle Etkileşmesi .....	9
2.2.1 Fotoelektrik Olay.....	11
2.2.2 Compton Olayı.....	15
2.2.3 Çiftoluşum.....	19
2.3 X-Işını Soğurma Kıyısı ve Soğurma Katsayıları.....	21
2.3.1 Lineer Soğurma Katsayısı( $\mu$ ).....	21
2.3.2 Atomik Soğurma Katsayısı ( $\mu_a$ ).....	21
2.3.3 Kütle Soğurma Katsayısı ( $\mu_m$ ).....	22
2.3.4 Molar Soğurma Katsayısı ( $\mu_{mol}$ ).....	22
2.4 Kuantum Sayıları.....	25

2.5 X-Işını Spektrumu.....	26
2.6 Karakteristik X-Işını Yayınlanması ve Enerji Seviyeleri.....	29
2.7 Tabakalar Arası Boşluk Transferi.....	32
2.8 Floresans Verim, Coster-Kronig Geçişleri ve Şiddetlendirmesi.....	34
2.9 Auger Olayı.....	40
2.10 Tesir Kesiti.....	42

## Üçüncü Bölüm

### Kimyasal Etkiyi Açıklamaya Yarayan Bazı Temel Kavramlar

3.1 Kimyasal Etki.....	46
3.2 Bağ Çeşitleri.....	47
3.2.1 İyonik Bağ.....	48
3.2.2 Kovalent Bağ.....	48
3.2.2.a Koordine Bağ.....	49
3.2.2.b. Çok Katlı Bağlar.....	49
3.2.3 Metalik Bağ.....	49
3.3 Valans Bağ Teorisi (VBT).....	50
3.4 Moleküler Orbital Teori (MOT).....	51
3.5 Kristal Alan Teorisi (KAT).....	52
3.6 Ligant Alan Teorisi (LAT).....	53
3.7 Elektronegatiflik.....	53
3.8 Elektron İlgisi.....	55
3.9 İyonlaşma Enerjisi.....	56
3.10 Değerlik Elektronları.....	57
3.11 Koordinasyon Sayısı.....	58
3.12 Oksidasyon Sayısı.....	58
3.13 Hibritleşme.....	59
3.14 Coster-Kronig Geçişleri Üzerine Kimyasal Etkiler.....	61



## Dördüncü Bölüm

### Deney Sistemi ve Numunelerin Hazırlanması

4.1. Karakteristik X-Işınlarının Sayılması.....	64
4.2. Yarı İletken Dedektörler ve Sayma Sistemi.....	64
4.3. Si(Li) Dedektörünün Verimlilik Eğrisinin Tayini.....	66
4.4. Numunelerin Hazırlanması.....	67
4.5. Ölçülerin Alınması.....	68
4.6. Özsoğurma Düzeltme Faktörünün Hesaplanması.....	69
4.7. Spektrum Ölçülerin Değerlendirmesi.....	70

## Beşinci Bölüm

### Verilerin Değerlendirilmesi ve Hesaplamalar

5.1. Coster-Kronig Geçişleri Üzerine Kimyasal Etkilerin Değerlendirilmesi.....	72
--	----

## Altıncı Bölüm

### Sonuç ve Tartışma

Sonuç ve Tartışma.....	76
------------------------	----

## EKLER

Kaynaklar.....	82
Özgeçmiş.....	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1:</b> Fotoelektrik Olay.....	12
<b>Şekil 2.2:</b> a) Saçılmadan Önce b) Saçılmadan Sonra Compton Olayı.....	16
<b>Şekil 2.3:</b> X-Işını Soğurma Kıyıları.....	25
<b>Şekil 2.4:</b> X-ışını Enerji Seviyeleri.....	27
<b>Şekil 2.5:</b> X-Işını Spektrumunun Şematik Gösterimi.....	28
<b>Şekil 2.6:</b> Auger Olayı.....	41
<b>Şekil 3.1:</b> H <sub>2</sub> Molekülünün Molekül Orbital Teoriye Göre Meydana Gelmesi.....	52
<b>Şekil 4.1:</b> Bazı Dedektörlerin Ayırma Güçleri.....	65
<b>Şekil 4.2:</b> Deney Sisteminin Şematik Gösterimi.....	66
<b>Şekil 4.3:</b> Deney Geometrisi.....	69
<b>Şekil 5.1.</b> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ' e ait K <sub>X</sub> -ışını spektrumu.....	80
<b>Şekil 5.2.</b> CeO <sub>2</sub> ' ye ait K <sub>X</sub> -ışını spektrumu.....	80
<b>Şekil 5.3.</b> CeO <sub>2</sub> ' ye ait L <sub>X</sub> -ışını spektrumu.....	81
<b>Şekil 5.4.</b> BaO <sub>2</sub> ' ye ait K <sub>X</sub> -ışını spektrumu.....	81

## TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1: X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC Gösterimleri.....	31
Tablo 3.1: 2. ve 3. Periyot Elementlerinin Birinci İyonlaşma Enerjileri.....	57
Tablo 3.2: Na ve Mg Elementlerinin İyonlaşma Enerjileri.....	57
Tablo 5.1: Ba, La, Ce ve Bileşiklerinin CK Şiddetlendirmesinin Krause ile Karşılaştırılması.....	78
Tablo 5.2: Ba, La, Ce ve Bileşiklerinin CK Şiddetlendirmesinin Puri İle Karşılaştırılması.....	79

## SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Z	Atom Numarası
$\alpha$	İnce Yapı Sabiti
c	Işık hızı
$m_0$	Elektronun durgun kütlesi
$v_e$	Elektronun hızı
$E = hv$	Primer fotonun enerjisi
$\Phi$	Yörünge elektronunun bağlanma enerjisi
$K_e = E - \Phi$	Elektronun Kinetik Enerjisi
$d\sigma_f / d\Omega$	Fotoelektrik Olay Diferansiyel Tesir Kesiti
P	Momentum
$E_0$	Relativistik Enerjisi
E	Foton Enerjisi
h	Planck Sabiti
$\lambda$	Dalga Boyu
$\nu$	Fotonun frekansı
e	Elektronun yükü
$\sigma_{KN}$	Klein-Nishina tesir kesiti
$k = E(\text{eV}) / 511003,4$	Foton enerjisi
$E_+$ ve $E_-$	Oluşan elektron ve protonun kinetik enerjisi
$E_{nuc}$	Geri tepen çekirdeğin kinetik enerjisi
t	Madde kalınlığı
$I_0(E_0)$	Gelen fotonun şiddeti
$I(E)$	t kalınlığını geçen fotonun şiddeti
$\mu(E)$	Lineer soğurma katsayısı
$\mu_a$	Atomik Soğurma Katsayısı
$\mu_m$	Kütle Soğurma Katsayısı
$\mu_{mol}$	Molar Soğurma Katsayısı

$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)$	Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)$	Saçılma kütle soğurma katsayısı
$\left(\frac{\kappa}{\rho}\right)$	Çift oluşumu kütle soğurma katsayısı
$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,i}$	i. Elektron seviyesinin (i= K, L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> , ..... ) E enerjili foton için kütle soğurma katsayısı
n	Baş kuantum sayısı
l	Yörünge açısal momentum kuantum sayısı
m <sub>l</sub>	Yörünge açısal momentum magnetik kuantum sayısı
j	Toplam açısal momentum kuantum sayısı
m <sub>j</sub>	Toplam açısal momentum magnetik kuantum sayısı
F <sub>31</sub>	L <sub>3</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>1</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>3α</sub>	L <sub>3</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>α</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>3β</sub>	L <sub>3</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>β</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>2β</sub>	L <sub>2</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>β</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>1β</sub>	L <sub>1</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>β</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>2γ</sub>	L <sub>2</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>γ</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
F <sub>1γ</sub>	L <sub>1</sub> alt tabakasından yayınlanan x-ışınları içinde L <sub>γ</sub> x-ışını yayımlama ihtimali
K <sub>α</sub>	K tabakasındaki boşluğun L tabakasındaki elektronlar

	tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$K_{\beta}$	K tabakasındaki boşluğun M veya diğer üst tabakalardaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$K_{\alpha 1}$	K tabakasındaki boşluğun $L_3$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$K_{\alpha 2}$	K tabakasındaki boşluğun $L_2$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$K_{ab}$	K tabakasına ait soğurma kıyısı
$K_{\beta 1}$	K tabakasındaki boşluğun $M_3$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$K_{\beta 2}$	K tabakasındaki boşluğun $N_{2,3}$ alt tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{Iab}$	L tabakasının $L_1$ alt tabakasına ait soğurma kıyısı
$L_{IIab}$	L tabakasının $L_2$ alt tabakasına ait soğurma kıyısı
$L_{IIIab}$	L tabakasının $L_3$ alt tabakasına ait soğurma kıyısı
$L_1$	L tabakasındaki boşluğun $M_1$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{\alpha 1}$	$L_3$ alt tabakasındaki boşluğun $M_5$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{\alpha 2}$	$L_3$ alt tabakasındaki boşluğun $M_4$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{\beta 2}$	$L_3$ alt tabakasındaki boşluğun $N_5$ alt tabakasındaki elektronlar

tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi

$L_{\alpha}$	$L_3$ alt tabakasındaki boşluğun $M_5$ veya $M_4$ alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{\beta}$	L alt tabakalarındaki boşluğun M,N,O alt tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının gösterimi
$L_{\gamma}$	$L_1$ veya $L_2$ alt tabakasındaki boşluğun N veya O tabakalarının alt tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu oluşan karakteristik x-ışınlarının toplamı
$E_K$	K yörüngesinin enerjisi
$E_L$	L yörüngesinin enerjisi
$I(KL_i)$	K tabakasındaki boşlukların $L_i$ alt tabaksına geçenlerinin şiddetini
$I_K(R)$	Toplam K x-ışınlarının şiddetini göstermektedir
$I(K_{\beta}) / I(K_{\alpha})$	K x-ışını emisyon(şiddet) oranı
$\eta_{KLi}$	K tabakasındaki boşlukların $L_i$ alt tabaksı elektronları tarafından doldurulmasıyla $L_i$ alt tabakasına boşlukların geçme ihtimaliyeti
$\eta_{KLi}(R)$	ışımalı geçiş ihtimaliyeti
$\eta_{KLi}(A)$	ışımsız geçiş ihtimaliyeti
$\omega_K$	K tabakasına ait floresans verim
$n_K$	K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısı
$I_K$	Yayımlanan toplam K x-ışınları sayısı
$\Gamma_R$	İşımalı kısmın genişliği ve toplam seviye genişliği
$\Gamma$	Uyarılmış kısmın toplam seviye genişliği
$\Gamma_R$	İşımalı kısmın genişliği
$\Gamma_A$	Auger seviye genişliği

$\Gamma_{CK}$	Coster-Kronig genişliği
$f_{ij}^x$	Coster-Kronig geçişleri
$f_{ij}^x(\mathbf{R})$	Işımalı Coster-Kronig geçişleri
$f_{ij}^x(\mathbf{A})$	Işımasız Coster-Kronig geçişleri
$\omega_i^x$	X tabakasının i inci alt tabakasına ait floresans verimi
$\bar{\omega}_x$	X tabakasına ait belli bir boşluk dağılımı için ortalama floresans verim.
$\omega_3^L$	$L_3$ alt tabakasına ait ve $\bar{\omega}_L$ ise L tabakasına ait ortalama floresans verimi göstermektedir.
$N_i^x$	X tabakasının i inci alt tabakada meydana getirilen
bağlı	boşluk sayısı
$V_i^x$	i inci alt tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayımlanması ihtimaliyeti
$a_i^x$	Boşluğun ışımsız olarak daha üst tabaka elektronları tarafından doldurulması (Auger olayı) ihtimaliyetini gösterebilir
$f_{ij}^x$	Boşluğun aynı tabakanın daha yüksek alt tabaka elektronları tarafından doldurulması ihtimaliyeti
N	Levhanın t kalınlığını geçen parçacık sayısı
$N_s$	Etkileşen parçacık sayısı
n	Birim hacim başına düşen tanecik sayısı
$N_0$	İnce levhaya gelen parçacık sayısı
$N_a$	Avagadro sayısı
$\sigma$	Tesir kesiti
$d\Omega$	Katı açısı
$\sigma_1, \sigma_2$ ve $\sigma_3$	Sırasıyla $L_1, L_2$ ve $L_3$ alt tabakalarına ait fotoelektrik tesir kesiti $f_{12}, f_{13}$ ve $f_{23}$ Coster-Kronig geçiş ihtimalleri
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	Sırasıyla $L_1, L_2$ ve $L_3$ alt tabakalarına ait floresans



	verimler $F_{31}, F_{3\alpha}, F_{3\beta}$ L x-ışınları için geçiş hızı ihtimalleri
$F_{2\alpha}, F_{2\beta}, F_{2\gamma}, F_{2\eta}$	L x-ışınları için geçiş hızı ihtimalleri
$F_{1\beta}$ ve $F_{1\gamma}$	L x-ışınları için geçiş hızı ihtimalleri
$\Gamma_{3\alpha}$	$M_4$ ve $M_5$ tabakalarından $L_2$ alt tabakasına geçiş ihtimalleri
$\Gamma_{3t}$	$M_1$ tabakasından $L_3$ alt tabakasına geçiş ihtimalleri
$\Gamma_{2\gamma}$	$N_1, N_4, O_1, O_4$ alt tabakalarından $L_2$ alt tabakasına geçiş ihtimalleri
$\Gamma_{3\beta}$	$N_1, N_4, O_1, O_{4,5}$ alt tabakalarından $L_3$ alt tabakasına geçiş ihtimalleri
$\Gamma_{2\beta}$	$M_4$ alt tabakasından $L_2$ alt tabakasına geçiş ihtimalleri
$\Gamma_{1\beta}$	$M_2, M_3, M_4, M_5$ alt tabakalarından $L_1$ alt tabakasına olan geçiş ihtimalleridir
$\sigma^t$	Fotoelektrik tesir kesiti
$\psi_i$	Hibrit orbitallerine ait dalga fonksiyonunu
$\Phi_i$	Atom orbitallerinin normalize edilmiş dalga fonksiyonları
$C_i$	Hibritleşmeye katkı payını gösteren katsayı
$\phi_1$ ve $\phi_2$	Atomik orbitallerin üst üste binme integralidir.
$C_1^2$ ve $C_2^2$	Elektronun sırasıyla $\phi_1$ ve $\phi_2$ atom orbitallerinde bulunma İhtimali
$\epsilon_E$	Enerjisi E olan bir foton için yarı iletken bir dedektörün sayma verimi
$G(E)$	Geometri faktörü
$\epsilon_R$	Relatif sayma verimi
$\epsilon_a$	Tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen dedektörün hassas hacminin intristik verimidir
$f_a$	Dedektör yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için düzeltme faktörü
$f_{Au}$	Altın elektrotlardaki soğurma için düzeltme faktörü
$f_d$	Altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki

	soğurma için düzeltme faktörü
$f_e$	Hassas hacimden kaçan silisyuma ait karakteristik x-ışınları için düzeltme faktörü
$f_c$	Kolimasyon etkileri için düzeltme faktörü
$\epsilon_s$	Toplam yük toplanmasının verimi
$\theta$ ve $\varphi$	Sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik x-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yapmış oldukları açıları
$\mu_{inc}$ ve $\mu_{emt}$	Kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik x-ışını için numunelerin toplam kütle soğurma katsayıları
$E_0$	Gelen fotonun enerjisi
$E_{ink}$	Saçılan fotonun enerjisi
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$	i.elementin kütle soğurma katsayısı
$c_i$	i.elementin bileşikteki yüzdesi
$f$	Maddenin saflığı
$N$	Spektrumdaki pikin net alanı
$\epsilon$	Karakteristik x-ışını enerjisinde dedektör verimi
$\beta$	Öz soğurması düzeltme faktörü
$N_{Li}$	Herhangi bir standart elementin sayılan karakteristik x-ışını şiddeti
$\kappa_i$ ( $i=\beta,\gamma$ )	$L_\beta$ ve $L_\gamma$ x-ışınının CK geçişinin şiddetlendirme etkisi
$(\sigma_{Li})_E$	Deneysel $L_i$ floresans tesir kesitleri
$(\sigma_{Li})_T$	Teoriksel $L_i$ fotoiyonizasyon tesir kesitleri

## BİRİNCİ BÖLÜM

# GİRİŞ

Elektronların atomlardaki düzenlenişi hakkındaki bilgiler, bunların verdiği spektrumların incelenmesi sonucu elde edilmiştir. Atom iyonlaştırılırsa iç tabaka elektronlarının yerini atomdaki diğer elektronlar, ışımali ve ışımalsız (Auger) geçişler yaparak doldururlar. Boşluk dağılımları ile ilgili bilgiler, nükleer elektron yakalama, gama ışınları, iç dönüşümü, fotoelektrik etki, karakteristik X-ışını üretimi, ışımali ve ışımalsız geçiş ihtimalleri konularındaki çalışmalarda önemlidir.

Sayaçların kalibre edilmesinde, radyasyon sayımının planında, radyoizotopların standartlaştırılmasında ve bir çok uygulamalı mühendislik alanlarında floresans verim ve ışımalsız geçiş değerlerine ihtiyaç vardır. X-ışını floresans metodu kalite ve miktar analizlerinin tahribatsız olarak yapılması imkanını sağladığından geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu metotla yapılan kimyasal analizlerde, jeolojik ve biyolojik numunelerin analizlerinde, tıbbi araştırmalardaki analizlerde, eser element tayininde ve bunun gibi çalışmalarda floresans verim, ışımalsız ve ışımali geçiş ihtimaliyeti değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

X-ışını spektroskopisinde, çoğunlukla elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları (Erdoğan,1976) , floresans verim ve tesir kesitleri (Ertuğrul,1994), Coster Kronig (CK) geçiş ihtimaliyetleri çalışılmıştır. Yapılan çalışmaların büyük bir bölümünde , elementlerin farklı kimyasal bileşikleri için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır.

Coster-Kronig geçişleri üzerine kimyasal etki bir çok araştırmacı tarafından değişik yöntemler ve bileşikler kullanılarak incelenmiştir.

Bir atomun, enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler; genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır (Brunner et.al, 1982). Kimyasal etki; valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi vasıtasıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bağa giren atomun bir valans elektronunun atomdan uzaklaşması perdeleme etkisinde bir azalmaya sebep olur ve bunun sonucunda geriye kalan elektronlar atoma daha sıkı bağlanırlar ve enerji seviyelerinde içeriye doğru bir kayma meydana gelir.

Atomun en içteki kabukları bu durumdan etkilenmektedir. Bu değişim, seviyeler arasında elektronik geçişlerde, dolayısıyla karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde önemli değişiklikleri ortaya çıkarmaktadır. Kimyasal etkiler, valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır (Dyson,1990, Mazalow et.al.,1983, Jakson,1982, Misel et.al., 1977) ve bu elementler için K ve L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir (Söğüt,1995). Daha yüksek atom numaralı elementlerde ise L X-ışını üzerine kimyasal etkiler K X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha fazladır (Söğüt,1995). Kimyasal etki; kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve valans elektronlarının sayısı ile ilgili olduğu için en fazla 3d grubu elementlerinde çalışılmış ve gözlenmiştir (Chang et.al.,1994, Iwatsuki et.al.,1987, Arndt et.al.,1982, Kawai,1993, Iihara et.al.,1993, Folkmann,1996, Taniguchi et.al.,1987, Hallmeier et.al.,1987, Rabohle et.al., 1996, Tamaki et.al., 1975-1979). n baş kuantum sayısı büyüdükçe, enerji seviyeleri arasındaki fark azaldığından değerlik elektronlarının bulunduğu seviyelere yakın diğer seviyeler bu durumdan çok etkilenir.  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  X-ışınları atomun kimyasal yapısından farklı derecelerde etkilenir. L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve yorumlanması daha zordur.

Bizim çalışmamızda Ba, La ve Ce' un CK geçiş olasılıkları üzerine kimyasal etkileri araştırdık aynı elementler için ise  $L_{\alpha}/L_{\beta}$  X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler araştırılmıştır (Söğüt,1995). Daha önceki çalışmalarda da kimyasal etkiler, 3d elementlerinin  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  şiddet oranlarını izleyen radyoaktif geçişler ve fotoiyonizasyon, L X-ışını floresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkiler çalışıldı (Söğüt,1995). K X-ışınları ile ilgili olarak,  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiyi çalışmışlar ve

sonuçlarını bileşiklerin simetrilerine, oksidasyon sayısına ve atomun perdeleme etkisine göre yorumlamışlardır (Mukoyama et.al.,1986; Küçükönder ve diğ.1993a, 1993b, 1993c). Bazı araştırmacılar  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiyi incelemişler sonuçlarını değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlamışlardır (Raghavaiah et.al.,1992, Yoshihara et.al., 1981, Rao et al., 1986, Quarles et.al., 1986, Kiss et.al., 1980).  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları üzerine alaşım etkisini incelemişler ve alaşımların elektronegatifliklerine göre yorumlamışlardır (Söğüt,ve diğ., 1995), K tabakası floresans tesir kesitine ve floresans verimine alaşım etkisi incelenmiştir, sonuçlarını alaşımdaki elementlerin elektronegatifliklerine göre yorumlamışlardır (Büyükkasap 1998a,1998b). Ba, La ve Ce bileşiklerinin L X-ışını floresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkileri çalışmışlar (Brunner,1982), Ba, La ve Ce' un  $L_{\alpha} / L_{\beta}$  X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler (Baydaş ve diğ., 1998), bazı 3d elementlerinin düzeltilen bileşiklerinde  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarına kimyasal etkiler (A.Küçükönder ve diğ.), 4d elementleri için K X-ışını şiddet oranlarında kimyasal etkilerin teoriksel hesaplanması (Mukoyama et.al.), Fe ve Cu' ın toplam kütle soğurma katsayıları ve Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce bileşiklerinin  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarında kimyasal etkileri (Söğüt, Ö., ve diğ., 2001), Ba, La ve Ce bileşiklerinin L X-ışını floresans tesir kesiti üzerine kimyasal etkiler (Baydaş,ve diğ., 1999), Hg, Pb ve Bi bileşiklerinin L tabakası floresans verimleri üzerine kimyasal etki (Söğüt, ve diğ., 1999), CrSe, MnSe, MnS ve CoS' de Cr, Mn ve Co' a ait  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkinin önemi (Raj et.al., 2000), 7.6-14.4 keV enerji aralığında Fe bileşiklerindeki Fe' in K X-ışını floresans tesir kesitlerinin değişimi (Baydaş,ve diğ., 2002) , 5.5-12.1keV enerji aralığında halojenlerin bileşiklerinde Cr, Ti ve V' un K X-ışını floresans tesir kesitlerinin değişimi (Baydaş,ve diğ., 2002), 3d elementlerinde  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranlarının kimyasal etki değişimi (Söğüt,ve diğ., 2002),  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  X-ışınları polarizasyon derecesinin ölçümü ve  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  şiddet oranı üzerine polarizasyon etkisi (Ertuğrul,ve diğ., 2001), CrSe, MnSe, MnS ve CoS' de Cr, Mn ve Co' ın  $K_{\beta}$  dan  $K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkinin etkisi (Söğüt,ve diğ., 1999), atom numarası  $74 \leq Z \leq 90$  arasındaki bazı elementlerin CK geçiş faktörlerinin ölçümleri ( ÖZ,ve diğ., 2004), 3d elementlerinde  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet

oranları üzerine kimyasal etkilerin çalışması, K X-ışını spektrumu üzerine kimyasal etkiler (Taniguchi et.al.,1987),  $K_{\beta} / K_{\alpha}$  X-ışını şiddet oranı çalışmalarından bazı alışlarda Ti, Cr, Fe ve Co' ın valans elektronik yapısı. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve Cu moleküllerinin X-ışını üretim tesir kesitlerinin ölçümleri üzerine çalışılmıştır (Pawlowski et.al., 2002).

Bir atomda  $\Delta n=0$  olduğu alt tabakalar arasındaki geçişlere ya da boşluk geçişlerine CK geçişleri denir ve bu geçişler ışımali, ışımasız olmak üzere iki kısımdan oluşur ve  $f_{ij}$  şeklinde tanımlanır.  $f_{ij}$ ; i. Alt tabakadaki boşluğun j. alt tabakaya kayması ihtimalidir. CK geçişleri, bir kabuk içerisindeki boşlukların yeniden düzenlenmesi olduğundan ve dolayısıyla X-ışını yayımlama çizgilerinin şiddetini doğrudan etkilediğinden; miktar analizi çalışmalarında CK geçişlerinin doğru olarak bilinmesi önemlidir (Jitschin et.al.,1995).

L X-ışınları ile ilgili bazı çalışmalarda; Hg, Pb ve Bi bileşiklerinde L tabakası ortalama floresans verimi ve  $L_{\beta} / L_{\alpha}$  şiddet oranlarına kimyasal etkiler incelenmiş ve elementlerin orbital yapılarındaki değişikliğe ve CK geçişlerine etkilerine göre sonuçları yorumlamışlardır (Söğüt,ve diğ., 1997,1999). Atom numarası  $57 \leq Z \leq 92$  olan bazı elementlerin L X-ışını şiddetlerinin boşluk geçiş ihtimallerine bağıllığı,  $L_{\beta} / L_{\alpha}$  şiddet oranlarını, L alt tabaka X-ışınlarına CK geçişlerin etkisi,  $79 \leq Z \leq 92$  arasındaki bazı elementlerin tesir kesitlerini,  $73 \leq Z \leq 92$  olan bazı elementlerin alt tabaka floresans tesir kesitlerini ve floresans verimlerini, Lantanitlerin  $K_{\alpha} / L_{\alpha}$  şiddet oranlarını ve Nd' nin  $L_3$  alt tabaka floresans verimini ölçmüştür (Ertuğrul,1995,1996a,1996b,1996c,1997,1998 ).  $L_{\alpha} / L_{\beta}$  şiddet oranlarına kimyasal etkiyi çalışmış ve L tabakası ortalama floresans tesir kesitini ölçmüşler, sonuçlarını elementin simetrik yapılarına ve kimyasal bağlarına göre yorumlamışlardır (Büyükkasap,1997; Baydaş,ve diğ.,1998,1999). L X-ışını şiddet oranlarının ve diferansiyel tesir kesitlerinin açığa bağıllığını ve anizotropisini incelemişlerdir (Ertuğrul,ve diğ.). Moleküllerdeki Hg ve Bi için CK geçiş olasılıklarının ( $L_1 \rightarrow L_2, L_1 \rightarrow L_3$  ve  $L_2 \rightarrow L_3$ ) belirlenmesi üzerine çalışmışlar (Söğüt,ve diğ., 2002b), teoriksel  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabaka floresans verimleri ve  $L_2$ - $L_3$  X CK geçiş olasılıkları incelediler (Chen et.al., 1971). Siklotron fotoiyonizasyonu ile Hafnium L alt tabakası

CK ve floresans verimlerinin belirlenmesi (Barrea et.al.,2002). Atomik 2s durumu ve teoriksel  $L_1$  floresans verimleri için Auger ve CK geçiş olasılıkları incelenmiştir (Crasemann et.al.,1971). 59.5keV' da atom numarası  $79 \leq Z \leq 92$  bazı ağır elementlerin alt tabaka X-ışınları üzerine CK geçiş etkisi ve tesir kesitlerinin ölçümü (Ertuğrul,1996b), atom numarası  $59 \leq Z \leq 90$  arasındaki bazı elementler için atomik L-tabakası CK verimlerinin ölçümü (Öz,ve diğ., 2001),  $25 \leq Z \leq 96$  arasındaki elementler için CK geçiş olasılıkları ve L tabakası floresans verimleri (Puri,et.al.,1993), atomik L alttabakaları için floresans verimleri ve CK olasılıkları (Campbell, 2003),  $L_3$  X-ışınlarının CK geçişlerinin artışı üzerine kimyasal etki, atom numarası  $74 \leq Z \leq 90$  arasındaki bazı elementlerin CK şiddetlendirme faktörlerinin hesaplanması (Öz,ve diğ., 2004). Hg ve Bi molekülleri için CK geçiş ihtimaliyetlerinin belirlenmesi üzerine deneysel olarak çalışma yapılmış ve bu geçiş olasılıklarını değişik yöntemler kullanarak ölçümler alınmıştır. Bunlar, siklotron radyasyonu ile Ni, Cu ve Mo ölçümlerinde L-tabakası CK geçiş olasılıklarını ölçtüler (Sorensen,et.al., 1991). Atom numarası  $70 \leq Z \leq 81$  arasındaki elementler için  $L_1$ - $L_3$  CK verimi ölçüldü (Sharma,et.al., 2004), fotoiyonizasyon ölçümlerinden alınan Au L alt tabakalarının CK ve floresans verimleri bulunmuştur (Jitschin et.al.,1985), farklı enerji değerlerinde ve elementlerde farklı ölçümler alınmıştır. Bunlardan bazıları ise 59,5keV' da Au, Hg, Pb, Tl, Bi, Th ve U  $L_3$  alt tabaka X-ışınları için CK boşluk geçişinin ölçümleri alınmıştır (Ertuğrul,2002). Işımasız geçişlerle L çizgilerinin etkilenmesi ile ilgili fiziksel nicelikler araştırıldı, deneysel ölçümler bir Si(Li) X-ışını spektrometresi kullanılarak alınmıştır ve atom numarası  $59 \leq Z \leq 90$  arasındaki bazı elementler için atomik L tabakası CK verimleri belirlenmiştir (Öz,ve diğ., 2001). Alt tabaka floresans verimleri, CK ve ışımali geçiş olasılıkları gibi atomik parametreler bir çok uygulama için önemlidir (Öz,ve diğ., 2001).

CK geçiş olasılıkları ve  $L_i$  alt tabaka floresans verimlerinin değerleri literatürde mevcuttur. Bunlardan ilki Krause tarafından  $12 \leq Z \leq 110$  arasındaki bütün elementler için CK geçiş olasılıkları ve floresans verimlerinin yarı deneysel değerlerinden meydana gelmektedir (Krause,et.al., 1979). Diğeri RDHS modeline dayandırılan  $18 \leq Z \leq 96$  arasındaki 25 element için Chen tarafından tablolaştırıldı (Chen., et.al, 1979). CK geçiş olasılıkları ve  $L_i$  alt tabaka floresans verimlerinin değerleri  $25 \leq Z \leq 96$  atom numaraları arasındaki bütün elementler için L tabakası floresans verimlerini ve CK geçişlerini

RHDS ( Relativistik Dirac-Hartree-Slater ) modeline göre incelemişlerdir (Puri, S., et.al., 1993).  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  ve  $Dy_2O_3$  bileşiklerinde  $4d \rightarrow 2p$  X-ışını spektrumunu çalışmışlardır (Tanaka et.al., 1995) . U' un 5f elektronlarının kimyasal kaymasını teorik olarak hesaplamışlardır (Tyunis et.al.,1994).

Bizim yaptığımız çalışmada Ba, La ve Ce elementlerinin bileşiklerinde ise CK geçiş ihtimalleri üzerine kimyasal etkiler incelenmiştir. Numunelerin uyarılmasında 75mCi  $^{241}Am$  radyoizotop halka kaynağı; yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayılmasında ise ayırma gücü (rezlosyonu) 5,9keV' de 155eV olan Si(Li) katıhal dedektörü kullanılmıştır. Saf elementler için bulunan sonuçlar, diğer deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiştir.

## İKİNCİ BÖLÜM



## GENEL BİLGİLER

### 2.1 X-IŞINLARI ve $\gamma$ IŞINLARI

X-Işınları  $10^{-8}$  ile  $10^{-13}$ m, gama ışınları  $10^{-10}$  ve  $10^{-14}$  m aralığında dalga boylarına sahip elektromagnetik radyasyondur ve dalga boylarına göre; ultrahard ( $\lambda < 0,1 \text{ \AA}$ ), hard ( $\lambda = 0,1 - 1 \text{ \AA}$ ), soft ( $\lambda = 1 - 10 \text{ \AA}$ ) ve ultrasoft ( $\lambda > 10 \text{ \AA}$ ) olarak adlandırılır. X -ışınları bir metal atoma çarpan yüksek enerjili elektronların yavaşlaması ile ve çekirdek içinde değil, elektronlar seviyesinde meydana gelmektedir (Şimşek,1979).  $\gamma$ - ışınları radyoaktif çekirdek tarafından ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{192}\text{Ir}$  ve  $^{170}\text{Tm}$  gibi ) ve belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromagnetik dalgalardır.  $\gamma$ -ışınları, kararsız bir yapıda olan radyoaktif atomların çekirdeklerinde meydana gelen değişmelerle birlikte elde edilir. Bu ışınlar çok girici özelliğe sahiptirler; canlı dokular tarafından soğurulduğunda ciddi zararlar oluştururlar.  $\gamma$ -ışınları; X-ışınları ile aynı mahiyette olmakla beraber ondan çok daha fazla enerjiye sahiptir, çünkü X-ışınları elektronik enerji seviyelerindeki geçişlerden,  $\gamma$ -ışınları ise nükleer enerji seviyelerindeki geçişlerden yayınlanır.  $\gamma$ -ışınlarının enerjileri büyük olduğu için maddelere daha kolay nüfuz edebilir. Bu özelliği ile gama ışınlarından bilhassa tıpta büyük ölçüde yararlanılmaktadır. X-ışınları ise kristal yapının incelenmesinde de kullanılır, çünkü X-ışını dalga boyları katı cisimlerdeki atomlar arası uzaklık (0,1nm) mertebesindedir. X-ışınları ve  $\gamma$ -ışınları arasındaki tek fark bunların meydana geliş yerleridir. Her radyoaktif madde için  $\gamma$ -ışınlarının enerjileri sabittir ama X-ışınlarının enerjilerini hızlandırıcılar yardımıyla arttırabilir ya da azaltabiliriz. X-Işınları bir jenaretör yardımıyla, gama ışınları ise radyoaktif bozunum sırasında meydana gelirler (Akgün,ve diğ.,1992).

X ve  $\gamma$ -ışınları görünür, ultraviyole, infrared ve radyo dalgaları gibi ışınlardır. Elektromanyetik radyasyon, dalga ve tanecik yapısına sahiptir. X ve  $\gamma$ - ışınları kısa

dalga boylu olduğu için giricilik güçleri fazladır, dalga boyu ile giricilik arasında ters orantı vardır. Genel olarak X-ışınları ve  $\gamma$ -ışınları; fotoğraf filmine etki eder, bazı malzemelerde flüoresans ve fosforesans meydana getirirler, elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler, doğrusal olarak hareket ederler, ışık hızıyla hareket ederler, canlı dokulara zarar verebilirler ve bazen dalga, bazen tanecik karakteri gösterirler.

### 2.1.1 Karakteristik X-Işınları

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

Bir orbital elektronu atomdan çıkarsa yerinde bir boşluk kalacaktır. Bu boşluğu doldurmak için daha üst yörüngelerde bulunan bir elektron buraya atlar, bu hareketlilik atomik denge için gereklidir. Çekirdekten daha uzaktaki orbitallerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden üst yörüngeden alt yörüngeye atlayan bir elektron, aradaki enerji farkını elektromagnetik dalga yani X-ışını olarak verir. Genel olarak, orbital elektronlarının enerjileri yüksek hızlı elektrona göre oldukça düşüktür. Bu yüzden meydana gelen X-ışınlarının enerjileri orbital elektronlarının enerjilerini yansıtırlar, yani enerjileri düşüktür ve X-ışınları olan her yerde karakteristik X-ışınları vardır.

Diğer yandan, eğer elektron atomdan dışarı çıkamazsa sadece geçici olarak orbitalini değiştirecektir. Bunun nedeni bombardıman elektronun enerjisinin orbital elektronunu atomdan tamamen atacak kadar olmamasıdır. Bu durumda elektron, enerjiye bağlı olarak üst yörüngelerden birine geçer ve yerinde bir boşluk bırakır. Bu boşluk bir üst

seviyedeki elektron tarafından doldurulmalıdır. Fakat bu durumda fazla enerji elektromagnetik dalga, yani X-ışını olarak verilmelidir.

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

### 2.1.2 Sürekli (Bremsstrahlung) X-Işınları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron, atomun çekirdeğine yaklaşırken elektronun negatif yükü ile çekirdeğin pozitif yükü etkileşir ve çekirdeğe doğru bir sapma olur. Sapan elektronun hızı dolayısı ile enerjisi azalır. Bu enerji azalması bremsstrahlung(sürekli) X-ışını olarak ortaya çıkar. Bu ışınlar sürekli denmesinin sebebi ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen hemen, sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır.

Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır.

## 2.2 $\gamma$ ve X-Işınlının Madde İle Etkileşmesi

$\gamma$  ve X-ışınlarının madde ile etkileşmesi karmaşık bir konu olduğundan burada sadece analitik olarak ölçülebilen X-ışınlarının meydana gelmesi ile ilgileneceğiz. Bir X-ışını demeti, sonsuz kalınlığa sahip olmayan bir maddeden geçirildiğinde, çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Maddeyi geçebilen demetin şiddeti, maddeye gelen demetin şiddeti, maddenin kalınlığı ve cinsine bağlı olarak (2.1) denklemi ile verilmektedir.

$$I(E) = I_0(E_0) e^{-\mu(E)t} \quad (2.1)$$

$\gamma$  ve X-ışınlarının gözlemlenmesi onların enerji spektrumlarının ve madde ile etkileşmelerinin incelenmesiyle mümkündür. Bu ışınların madde ile etkileşmelerini inceleme alanlarına göre; atomun serbest ve bağlı elektronları ile etkileşme, çekirdekle etkileşme, çekirdek ve elektronların etrafındaki elektrik alanla etkileşme ve çevresindeki mezon alanı ile etkileşme olarak gruplandırabiliriz.

Gama ışınlarının madde ile etkileşmesi sonucu meydana gelebilecek olaylar;

1. Fotoelektrik Olay
2. Saçılma (inkoharent ve koharent)
3. Çift Oluşumu

Bu olayların ortak yönü, primer radyasyonun enerjisine ve saçıcı maddenin yapısına bağlı olmalarıdır. 10MeV'e kadar olan enerjilerde genellikle etkileşmeler aşağıdaki olaylardan birisi ile sonuçlanır. (Adams,F.,1970)

1. Düşük enerjilerde yani foton enerjileri  $\sim 0,001\text{MeV}$ 'den  $\sim 0,5\text{MeV}$ ' e kadar olan değerlerde fotoelektrik olayı daha baskındır. Bu olayda foton bağlı elektronlara bütün enerjisini verir kısaca fotoelektrik olay gama ışınının tamamen soğurulması sonucu meydana gelen olaydır. Enerjisinin bir kısmı elektronun atomla olan bağını koparmada kullanılırken, geriye kalan kısmı ise elektrona kinetik enerjisi olarak aktarılır.

2. Gelen fotonun, atomun serbest kabul edilen, atomun en dış yörünge elektronlarından birisi ile etkileşmesi sonucu hiçbir enerji kaybına uğramadan saçılması koharent saçılma olarak, enerjisinin belli bir kısmını kaybederek saçılması da inkoharent saçılma olarak tanımlanmaktadır. İnkoharent saçılmaya Compton Saçılması da denir.  $0,1\text{MeV}$ 'den  $0,5\text{MeV}$ 'a kadar enerji aralığında saçılma olayı daha etkilidir. Foton, serbest ya da serbest olarak kabul edilebilecek bir elektrona, enerjisinin bir kısmını vererek farklı doğrultuda saçılır. Bu olay; foton enerjisi, elektronun bağlanma enerjisinden çok büyük ise, elektron serbest ve durgun kabul edilirse oluşabilir.

3. Çiftoluşumun meydana gelmesi  $1,02\text{MeV}$ 'lik foton enerjisi ile başlar ve artan foton enerjisi ile artar. Bir elektronun ve bir pozitronun durgun kütle enerjilerinin toplamına

eşit bir kinetik enerjiye sahip olan yüklü bir parçacık ya da foton, yüksek atom numaralı bir levhaya çarparsa foton ya da yüklü parçacık yok olmakta ve onun yerine bir elektron-pozitron çifti meydana gelmektedir. ( $2m_0c^2 = 1,022 \text{ MeV}$ )

### 2.2.1. Fotoelektrik Olay

Basit olarak fotoelektrik olay, bir metal yüzey üzerine ışık düşürülerek metal yüzeyden elektron sökülmesi olayıdır. Bu olay ilk defa 1887'de Hertz tarafından keşfedilmiş ve 1905 yılında da Einstein tarafından izah edilmiştir. Bir metal yüzey üzerine ışık düşürerek metal yüzeyden elektron sökebilirsek yüzeyden koparak serbest hale geçen elektronlara fotoelektron ve bu elektronların oluşturduğu akıma da fotoelektrik akım denir. Daha geniş bir ifadeyle ise; primer radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucu meydana gelebilecek olaylardan biri olan fotoelektrik olay, atoma gelen  $h\nu$  enerjili bir fotonun, atomun iç yörünge (bağlı) elektronlarından biri ile etkileşmesi ve elektronun fotonun tüm enerjisini soğurarak serbest hale geçmesi ile meydana gelir. Serbest hale geçen elektrona fotoelektron denir. Fotoelektrik olay Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu işlem sonucunda foton tamamen soğurulur ve bağımlı koparan elektronun kinetik enerjisi,

$$K_e = E - \Phi \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada;

$E = h\nu$  : Primer fotonun enerjisi

$\Phi$  : Yörünge elektronunun bağlanma enerjisi

dir. Serbest bir elektronun fotoelektrik olaya sebep olması mümkün değildir, çünkü bu durumda momentum korunmaz, elektron başlangıçta atoma bağlı ise enerjinin tümünün soğurulması mümkündür, bağlı elektronlar durumunda atom geri tepir ve böylece momentum korunur. Serbest elektron fotonu tam olarak soğurmayıp, fotoelektron olamayacağından fotoelektrik etkileşmesi ihtimaliyeti elektronun bağlanma enerjisi ile artar. Bununla beraber fotoelektrik etkileşmenin olabilmesi için foton enerjisinin

absorplayıcı elektron bağlanma enerjisine eşit veya daha büyük olması gerekmektedir. Yani, gelen fotonun  $h\nu$  enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimali o kadar yüksektir. Fotonun  $h\nu$  enerjisi  $\Phi$  bağlanma enerjisinden uzaklaştıkça fotoelektrik olay meydana gelme ihtimali azalır.

Primer fotonun enerjisi, elektronun K, L veya M yörüngelerine ait bağlanma enerjisi komşuluğunda olduğu zaman, fotoelektrik etkileşme ihtimaliyetinde keskin bir kesiklilik olmaktadır. Fotoelektrik etkileşme daha büyük ihtimaliyetle K tabakasında olmakta ve L, M, N,.....için gittikçe azalmaktadır.

### Şekil 2.1. Fotoelektrik Olay.

Atomun K tabakasından bir elektron sökülmiş ise  $\Phi_K$ , L tabakasından elektron sökülmiş ise  $\Phi_L$  olarak gösterilir. Bir elektronu, sökülen kabuktaki boşluk daha dış

yörüngelerde bulunan herhangi bir elektron tarafından doldurulabilir. Bu işlem sonucu, iki yörüngenin bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır. Bu foton karakteristik X-ışını olarak adlandırılır. Örneğin; K kabuğunda oluşan bir boşluk L kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulacak olursa, yayımlanan karakteristik X-ışını enerjisi  $\Phi_K - \Phi_L$  kadar olacaktır.

Atomun yörünge elektronlarından herhangi biri söküldüğü zaman her zaman karakteristik X-ışını fotonu yayınlanmayabilir, bu foton atomun dış tabakadaki elektronlarından birisi tarafından soğurulabilir ve bu fotonu soğuran elektron sökülür. Bu ışımaz geçişe auger olayı, sökülen elektrona da auger elektronu denir. X-ışını yayınlanması ve auger elektron yayınlanmasının relatif ihtimaliyeti floresans verim ile ölçülür. Floresans verim tabaka boşluğu başına yayınlanan X-ışını sayısı olarak tanımlanır. Fotoelektrik olay sonucu karakteristik X-ışını ile auger olayı meydana gelme ihtimaliyeti toplamı birdir. Küçük atom numaralı elementlerde auger elektronu yayımlama ihtimali yüksek fakat büyük atom numaralı elementlerde ise karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali yüksektir.

Fotoelektrik olayın tesir kesitinin teorik hesaplamaları, bağlı elektron için Dirac'ın rölativistik eşitliğinin kullanılmasını gerektirir. Şayet, fotonun enerjisi rölativistik etkilerin ihmal edilmesine yetecek kadar küçük ve yörünge elektronunun bağlanma enerjisinin ihmal edilmesine yetecek kadar büyük ise hesaplamalar daha kolay olacaktır. K elektronunun bağlanma enerjisini ihmal etmek suretiyle W. Heitler fotoelektrik soğurma tesir kesiti için (0,1-0,35Mev aralığında) aşağıdaki ifadeyi elde etti.

$${}_a\tau_K = \phi_0 Z^5 \left( \frac{1}{137} \right)^4 4\sqrt{2}(n)^{7/2} \quad (2.3)$$

Burada;

$$\phi_0 = \left( \frac{8\pi}{3} \right) \left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 = 6,651 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \quad (2.3.a)$$

$$n = \frac{m_0 c^2}{h\nu} \quad (2.3.b)$$

olup,  $Z$  soğurucunun atom numarası,  $e$  bir elektronun yükü,  $c$  ışık hızı,  $m_0$  ise elektronun durgun kütlesidir. (2.3) eşitliği sadece atomun  $K$  kabuğundan elektron sökülmesine uygulanır, ki fotoelektrik soğurmanın yüzde sekseni burada olur. Foton enerjisi küçüldükçe  $K$  elektronunun bağlanma enerjisini ihmal etmek mümkün olmaz. Bu düzeltme M.Stobbe tarafından yapılmıştır.

Fotoelektrik olay diferansiyel tesir kesiti ,

$$\frac{d\sigma_f}{d\Omega} = 2\sqrt{2}Z^5 \alpha^8 \alpha_0^2 \left( \frac{E}{m_0 c^2} \right)^{7/2} \left( \frac{\sin^2 \theta}{1 - \frac{V_e}{c} \cos \theta} \right) \quad (2.4)$$

ifadesiyle verilmektedir. Burada;

$\alpha_0 = r_0/\alpha = 5,2917706 \times 10^{-11}$  m değerindeki Bohr yarıçapı

$\alpha$  : İnce yapı sabiti

$Z$  : Hedef çekirdeğin atom numarası

$c$  : Işık hızı

$m_0$  : Elektronun durgun kütlesi

$V_e$  : Elektronun hızı' dır.

Bu denkleme göre fotoelektrik olay diferansiyel tesir kesiti  $Z^5$  ile orantılı,  $(E)^{7/2}$  ile ters orantılıdır.  $Z^5$  ile doğru orantılı oluşu, verilen bir foton enerjisi için fotoelektrik soğurma olayının, kurşun gibi ağır elementlerde aliminyum gibi hafif elementlere göre daha önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Tesir kesitinin  $(E)^{7/2}$  ile ters orantılı oluşu da bu olayın küçük enerjilerde daha fazla olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak; fotoelektrik olay düşük enerjili fotonların ağır elementler tarafından soğurulmasından meydana gelmektedir.



### 2.5.2. Compton Olayı

Işığın (fotonların) parçacık gibi davranabileceği varsayımının kesin delili 1922' de Compton tarafından bulunmuştur. Compton grafit üzerine X-ışınlarıyla yaptığı deneyler sırasında saçılan ışınların dalgaboylarını ölçtü ve gönderdiği ışının dalgaboyundan daha büyük değerler ölçtü, saçılma açısı büyüdükçe dalga boyu da büyük olur.

Klasik teoriye göre yukarıdaki gözlem doğru değildi.Çünkü klasik teoriye göre elektronlar tarafından yeniden yayınlanan ışın gelen ışına ilave olarak kuvvetlendirilmiş salınımlar meydana getirir ve buna göre saçılan demet içerisindeki ikinci dalga boyunun gelen X-ışını dalga boyundan daha küçük veya ona eşit olması gerekir. Compton bu sonucu açıklayabilmek için Einstein'in foton teorisine başvurdu.

1. Madem ki fotonlar taneciklerden oluşmaktadır ve her tanecik  $h\nu$  enerjisine ve  $P = h\nu/c$  momentumuna sahiptirler.
2. Bir katı, zayıf bağlı (bu yüzden esas olarak serbest olduğu düşünülebilecek) elektronlara sahiptir. Bu yarı serbest elektronlar tarafından fotonun saçılması iki bilardo topunun esnek çarpışması olarak değerlendirilebilir. Böylece bilinen enerji ve momentumun korunumu yasaları uygulanabilir.

Compton saçılması, gelen fotonun çok zayıf olarak bağlı veya serbest bir elektronla inkoharent çarpışmasıdır. Gelen ve saçılan fotonlar arasında enerji farkı bulunmaktadır, yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları birbirinden farklıdır. Bu durumda atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti, atomun her bir elektronu tarafından saçılma şiddetleri toplanarak bulunur. Kısacası compton olayı, fotondan elde edilen enerji yanında atomik bağlanma enerjisinin ihmal edildiği durumlarda, bir fotonun; başlangıçta durgun ve serbest olan veya olduğu kabul edilen bir elektronla inkoharent saçılması olarak bilinir.

Fotoelektrik olayında elektronun bağlı olması şartı vardır, böylece momentumun korunumu sağlanabilir. Fotoelektrik olayı hemen hemen K ve L tabakalarına ait elektronlarla yapılır, çok sayıda karakteristik X-ışınları meydana gelir. Compton saçılması ise genellikle dış tabakalara ait elektronlara aittir ve hafif elementler hariç K

ve L X-ışınları meydana gelmez. Böylece gelen fotonun enerjisi, atomdaki elektronun bağlanma enerjisinden çok yüksektir, elektron serbest kabul edilebilir.

Compton saçılmasına uğrayan bir foton enerjisinin hepsini verme yerine enerjisinin bir kısmını kaybeder, fotonun enerjisi azalır ve ilk doğrultusundan sapar. Gelen foton, saçılan foton ve geri tepen elektron daima aynı düzlemedir.

Şekil 2.2. a) Saçılmadan Önce  
b) Saçılmadan Sonra Compton Olayı

Şekil 2.2 a)' da görüldüğü gibi relativistik enerjisi  $E_0$  ve momentumu  $P_0$  olan bir foton, durgun kütle enerjisi  $m_0c^2$  olan durgun bir elektron üzerine gelmektedir. Şekil 2.2 b)' de foton enerjisi  $E$ , momentumu  $P$  olacak şekilde  $\varphi$  açısı ile saçılırken, elektron  $K$  kinetik enerjisine ve  $P_1$  momentumuna sahip olarak  $\theta$  açısıyla geri saçılmaktadır. Compton bu etkileşme olayına momentum ve toplam relativistik enerjinin korunumu kanunlarını uygulamıştır. Momentumun korunumundan,

$$P_0 = P \cos \varphi + P_1 \cos \theta \quad (\text{X bileşeni}) \quad (2.5)$$

$$0 = P \sin \varphi - P_1 \sin \theta \quad (\text{y bileşeni}) \quad (2.6)$$

ifadeleri yazılabilir. Toplam relativistik enerjinin korunumundan,

$$E_0 + m_0c^2 = E + K + m_0c^2 \quad (2.7)$$

$$E_0 - E = K \quad (2.8)$$

$$P = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (2.9)$$

$$cP_0 - cPcP_0 - cP = K \quad (2.10)$$

ifadeleri yazılabilir. Elektronun toplam relativistik enerjisi için,

$$E_1^2 = P_1^2 c^2 + (m_0 c^2)^2 \quad (2.11)$$

ve buradan,

$$(K + m_0 c^2)^2 = P_1^2 c^2 + (m_0 c^2)^2 \quad (2.12)$$

$$K^2 + 2Km_0 c^2 = P_1^2 c^2 \quad (2.13)$$

yazılabilir. (2.12) ifadesi (2.13)' de kullanılarak,

$$(P_0 - P)^2 + 2m_0 c(P_0 - P) = P_0 + P^2 - 2P_0 P \cos \varphi \quad (2.14)$$

$$m_0 c(P_0 - P) = P_0 P(1 - \cos \varphi) \quad (2.15)$$

ifadeleri elde edilir. (2.15) ifadesi h planck sabiti ile çarpılıp  $P = h/\lambda$  ifadesi kullanılırsa gelen ve saçılan fotonların dalga boyları arasındaki fark,

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c^2} (1 - \cos \varphi) \quad (2.16)$$

ile ifade edilir. Burada  $m_0$ , elektronun durgun kütlesi ve  $m_0 c^2$  (0,511MeV), elektronun durgun kütle enerjisi,  $h$  ( $6,626 \times 10^{-34}$ j-s) planck sabiti ve  $\Delta\lambda$ , Å birimindedir.

$$\Delta\lambda = 0,024(1 - \cos \varphi) \quad (2.17)$$

Burada,

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c^2} = 2,43 \times 10^{-12} m \quad (2.18)$$

Compton dalga boyu adını alır. Görüldüğü gibi Compton yarılmaları sadece  $\varphi$  ye bağlı olarak değişmektedir.

Saçılan fotonun saçılma açısının ( $0^0$ - $180^0$ ) değerleri için klasik teori ifadeleri doğrulanmıştır. Compton buradan iki sonuç çıkarmıştır; parçacığa eşlik eden bir dalga boyu vardır ve dalga boyu  $\lambda = h/P$  ile verilir, ikinci olarak ta elektromanyetik dalgalar da parçacık özelliği gösterir.

Saçılan fotonun enerjisi ise,

$$E = \frac{E_0}{1 + \alpha(1 - \cos \varphi)} \quad (2.19)$$

olur.  $\alpha = E/m_0 c^2$  olmak üzere saçılan elektronun K kinetik enerjisi, gelen fotonun enerjisi ile saçılan fotonun enerjilerinin farkına eşittir.

$$K = \frac{\alpha E(1 - \cos \varphi)}{1 + \alpha(1 - \cos \varphi)} \quad (2.20)$$

ile verilir. Saçılan fotonun minimum enerjisi ise  $\varphi = 180^0$  ve  $\theta = 0^0$  için,

$$K_m = \frac{E}{1 + 2\left(\frac{E}{m_0 c^2}\right)} \quad (2.21)$$

ifadesi yazılabilir.

Compton saçılmasının tesir kesiti hesaplarında, serbest ve durgun elektronlarda saçılmayı inceleyen Klein-Nishina 'nın teorisi uygulanmaktadır. Elektron başına toplam Klein-Nishina tesir kesiti,

$$\sigma_{KN} = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} 2\pi \sin \varphi d\varphi \quad (2.22)$$

$$\sigma_{KN} = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1+k}{k^2} \left[ \frac{2(1+k)}{1+2k} - \frac{\ln(1+2k)}{k} \right] + \frac{\ln(1+2k)}{2k} - \frac{1+3k}{(1+2k)^2} \right\} \left( \frac{cm^2}{elektron} \right) \quad (2.22.a)$$

ile verilmektedir. Burada  $k = E(\text{eV}) / 511003,4$  değerindeki foton enerjisidir. Diferansiyel Klein-Nishina çarpışma tesir kesiti, saçılmış fotonların sayısının gelen fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır.

### 2.2.3 Çiftoluşum

Fotonların enerjilerini kaybettikleri üç önemli olaydan biri de elektron-pozitron çifti oluşumudur. Çiftoluşumu, çekirdeğin etki alanına giren bir fotonun bir elektron ve pozitrona dönmesi olayıdır. Bu olay çekirdek etrafında meydana geldiğinden korunum ilkeleri bozulmuş olmaz; hem yük, hem çizgisel momentum hem de toplam enerji korunmuş olur. Bir elektron veya bir pozitronun durgun kütle enerjisi  $m_0c^2 = 0,51\text{MeV}$  dir. Bu nedenle çiftoluşumun olabilmesi için foton enerjisinin en az  $1,02\text{MeV}$  olması gerekir. Çiftoluşumun tersi ise bir elektron ile bir pozitronun bir araya gelerek bir foton oluşturmak suretiyle yok olmasıdır.

$$\gamma \rightarrow e^- + e^+ \quad (2.23)$$

Çiftoluşumu, bir çekirdek etrafında veya yüklü bir parçacığın etrafında meydana gelebilir. Çiftoluşumda Compton Olayında olduğu gibi, fotonun enerjisi ilk etkileşme durumunda tamamen harcanmaz.

$$h\nu = 2m_0c^2 + E_+ + E_- + E_{nuc} \quad (2.24)$$

Burada;

$h\nu$  : Gelen fotonun enerjisi

$2m_0c^2$	: Elektron ve pozitron oluşması için gerekli enerji
$E_+$ ve $E_-$	: Oluşan elektron ve protonun kinetik enerjisi
$E_{nuc}$	: Geri tepen çekirdeğin kinetik enerjisi'dir.

Çekirdeğin kütlesi elektron ve protona göre çok büyük olduğundan, kinetik enerjisinin çok az bir kısmını alır ve böylece  $E_{nuc}$  ihmal edilebilir. O zaman bu ifade;

$$h\nu = 2m_0c^2 + E_+ + E_- \quad (2.24.a)$$

şeklini alır. Çiftleşümü hafif çekirdek alanlarında da olabilir ancak böyle durumlarda eşik enerjisi daha yüksektir. Çiftleşüm halinde atom başına düşen soğurma katsayısı artan foton enerjisi ile ve  $Z^2$  ile artmaktadır. Yaklaşık 10MeV' den büyük enerjili fotonlarda yörünge elektronlarına göre perdeleme etkisi önem kazanmaktadır. Bu enerjilerde ise çiftleşüm çekirdekten bir miktar uzakta hatta bazı elektron tabakaları dışında meydana gelmekte bu ise çiftleşümü ihtimalini azaltmaktadır.

Çift oluşum tesir kesiti için teorik hesaplamaları H.Bethe ve W.Heilner yapmıştır.

$$\sigma_p = \sigma_0 Z^2 \left[ \frac{28}{9} \ln(183Z)^{-1/3} - \frac{2}{27} \right] \quad (2.25)$$

$$\sigma_0 = \frac{1}{137} \left( \frac{e^2}{m_0c^2} \right) = 5,79 \times 10^{-28} \text{ cm}^2 \quad (2.25.a)$$

değerinde bir sabittir. Çiftleşüm tesir kesiti  $Z^2$  ile değişmektedir.

### 2.3. X-IŞINI SOĞURMA KİYİSİ ve SOĞURMA KATSAYILARI

Şiddeti  $I_0(E_0)$  olan gama ışınları fotonların  $t$  kalınlığında bir maddeyi geçtikten sonraki şiddeti (2.1) denklemi ile ifade edilir. Burada,

- $t$  : Madde kalınlığı  
 $I_0(E_0)$  : Gelen fotonun şiddeti  
 $I(E)$  :  $t$  kalınlığını geçen fotonun şiddeti  
 $\mu(E)$  : Lineer soğurma katsayısı

Madde kalınlığı  $t$ , cm, g/cm<sup>2</sup>, elektron/cm<sup>2</sup> olarak alınabileceğinden lineer soğurma katsayısı  $\mu$ , cm<sup>-1</sup>, cm<sup>2</sup>/g, cm<sup>2</sup>/atom, cm<sup>2</sup>/elektron olarak alınabilir. Lineer soğurma katsayısı  $\mu$ , X-ışınlarının veya gama ışınlarının etkileştiği maddeye ve gelen ışının enerjisine bağlıdır. Bundan başka maddeye ait kütle soğurma katsayısı, atomik soğurma katsayısı ve molar soğurma katsayısı olmak üzere üç soğurma katsayısı daha mevcuttur.

### 2.3.1 Lineer Soğurma Katsayısı( $\mu$ )

Birim alanda birim kalınlık ( $t$ ,cm) başına soğurmayı verir ve (2.1) denkleminin her iki tarafının ln'i alınırsa ,

$$\ln I = \ln I_0(\mu \cdot t) \quad (2.26)$$

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{t} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.26.a)$$

ile ifade edilir.

### 2.3.2 Atomik Soğurma Katsayısı ( $\mu_a$ )

Birim alanda atom başına soğurmayı verir ve

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{A_N}{N_a} \text{ (cm}^2\text{/atom)} \quad (2.27)$$

ile verilir.

### 2.3.3 Kütle Soğurma Katsayısı ( $\mu_m$ )

Birim alanda birim kütle başına soğurmayı verir ve

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \text{ (cm}^2\text{/g)} \quad (2.28)$$

ile verilir.

### 2.3.4 Molar Soğurma Katsayısı ( $\mu_{mol}$ )

Birim alanda mol başına soğurmayı verir ve

$$\mu_{mol} = \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \cdot A_N \text{ (cm}^2\text{/mol)} \quad (2.29)$$

ile verilir. Bu ifadelerde;

$\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) : Numunenin yoğunluğu

$N_a$  : Avagadro sayısı

$A_N$  : Atom ağırlığı'dır. ( Öz,1996 )

Bu soğurma katsayıları, ilgili madde için toplam soğurma katsayılarıdır. Fotoelektrik, Saçılma ( Koharent ve İnkoharent ) ve Çift Oluşumu olaylarının üçü de demetin şiddetinde bir azalmaya neden olduklarından bu olayların tesir kesitlerinin toplamı toplam kütle soğurma katsayısını verir.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\kappa}{\rho} \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada ;



$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)$  : Fotonun enerjisinin bir kısmını ya da tamamını parçacığa aktararak daha sonra kolayca soğurulduğu işlem olan ve bu yüzden enerjinin madde içinde depolandığı fotoelektrik kütle soğurma katsayısıdır.

$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)$  : Fotonların maddede bir enerji soğurulmasına uğramadan saçıldığı saçılma kütle soğurma katsayısıdır. Bu da koharent ve inkoharent saçılma kütle soğurma katsayısı olarak ikiye ayrılır.

$\left(\frac{\kappa}{\rho}\right)$  : Enerjisi 1,02Mev'den büyük veya eşit olan fotonun yüksek atom numaralı maddeye çarparak yok olması ve elektron, pozitron çifti meydana getirmesi ile oluşan çift oluşumu kütle soğurma katsayısıdır.

Toplam fotoelektrik kütle soğurma katsayısı atomdaki bütün kabuklar için toplam iyonlaşma ihtimalini kapsadığı için her bir iyonlaşma ihtimalinin toplamı olarak yazılabilir.

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_E = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,K} + \left[ \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,L_1} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,L_2} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,L_3} \right] + \dots \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir. (2.31) denklemini genel olarak,

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_E = \sum_i \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,i} \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir. (Ertuğrul,1994 )

Burada;

$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{E,i}$  : i. Elektron seviyesinin (i= K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, ..... ) E enerjili foton için kütle

soğurma katsayısıdır.

Fotoelektrik etkileşme olasılığı, gelen X-ışınının enerjisi, elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise o derece yüksek olur. Gelen fotonun enerjisi, K tabakasında elektronun bağlanma enerjisinden küçük olursa, bu foton bu tabakaya ait elektronu söküp atamaz. Bu tabakaya ait elektronu sökebilmesi için X-ışını enerjisinin elektronun bağlanma enerjisine büyük veya eşit olması gerekir. X-ışını enerjisi bağlanma enerjisinden çok büyük ise, bu fotonlar çok fazla enerjiye sahip olduklarından hemen hemen hiç soğurmaya tabi olmadan atomu terkederler. Bunun için herhangi bir numuneye gelen X-ışınlarının enerjileri, bu numuneye ait bağlanma enerjilerinden küçük veya çok büyük olması halinde, numune karakteristik floresans X-ışınları meydana getirmezler. Örneğin, herhangi bir X-ışınının enerjisi  $E_{L2}$  ile  $E_{L3}$  arasında ise bu X-ışını  $L_2$ ,  $L_3$ , M ve N tabakalarına ait elektronları sökebilir. Fakat  $L_1$  ve K tabakasına ait elektronları sökemez. Bu sebepten bir atomda, bir elektron seviyesine ait X-ışınları soğurma olasılığının en büyük değeri, elektronun bağlanma enerjilerine eşit X-ışınları ile bombardıman edildiği zamandır. Herhangi bir elementin bir atomun bilinen bir tabakasından bir elektron sökebilen minimum foton enerjisi, o elementin o tabakasının soğurma kıyısı olarak bilinmektedir.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bir elementin X-ışını soğurma katsayısı X-ışını enerjisi ile azalır. Şekil 2.3'deki enerjinin belli değerlerinde ani kesikler görülmektedir. Bu ani kesikliklere soğurma kıyıları denir. Bir soğurma kıyısından sonra uyarıcı foton enerjisi düşürülürse soğurma kıyısında ani bir düşme olur ve bir sonraki soğurma kıyısına doğru soğurma katsayısında yeniden düzenli bir artış olduğu görülür.

Her bir elementin çeşitli uyarılma enerjileri olduğu gibi çeşitli soğurma kıyıları da vardır. Bir atomun K kabuğu için ( $K_{ab}$ ) bir, L kabuğu için ( $L_{1ab}$ ,  $L_{2ab}$ ,  $L_{3ab}$ ) üç, M kabuğu için ( $M_{1ab}$ ,  $M_{2ab}$ ,  $M_{3ab}$ ,  $M_{4ab}$ ,  $M_{5ab}$ ) beş, N kabuğu için ( $N_{1ab}$ ,  $N_{2ab}$ ,  $N_{3ab}$ ,  $N_{4ab}$ ,

Şekil 2.3. Gelen Fotonun Enerjisinin Fonksiyonu Olarak Kütle Soğurma Katsayısı ve Bileşenleri.

$N_{5ab}$ ,  $N_{6ab}$ ,  $N_{7ab}$  ) yedi soğurma kıyısı vardır. Her bir elementin soğurma kıyısı, dış yörüngelerden iç yörüngelere gittikçe artar.

## 2.4 Kuantum Sayıları

Bohr atom teorisine göre her atom merkezde yoğun çekirdek ve onun etrafında yörüngelerde dolanan elektronlardan meydana gelmiştir. Elektronlar çekirdekten uzaklıklarına göre guruplandırılmıştır. Ayrıca her tabakada bulunan elektronlarda spinlerinin doğrultusuna ve açısal momentumuna göre kuantum sayıları ile sınıflandırılmıştır. Pauli prensibine göre herhangi bir atomdaki bir elektronun kuantum sayılarından en az birinin diğerinden farklı olması gerekir. Bu beş kuantum sayısı;

- n : Baş kuantum sayısı
- l : Yörünge açısal momentum kuantum sayısı
- $m_l$  : Yörünge açısal momentum magnetik kuantum sayısı
- j : Toplam açısal momentum kuantum sayısı
- $m_j$  : Toplam açısal momentum magnetik kuantum sayısı

Baş kuantum sayısı yörünge büyüklüğü ile elektronun çekirdeğe olan ortalama uzaklığını belirler.  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  gibi tamsayı değerlerini alabilir.

Yörünge açısal momentum kuantum sayısı dalga fonksiyonunun açısal kısmında kullanıldığı için orbitalin şeklini tanımlar.  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$  gibi değerler alır.

Toplam açısai momentum kuantum sayısı elektronun spini ile birlikte yörünge açısai momentumunu belirler.  $j = 1 \mp \frac{1}{2}$  değerlerini alır.

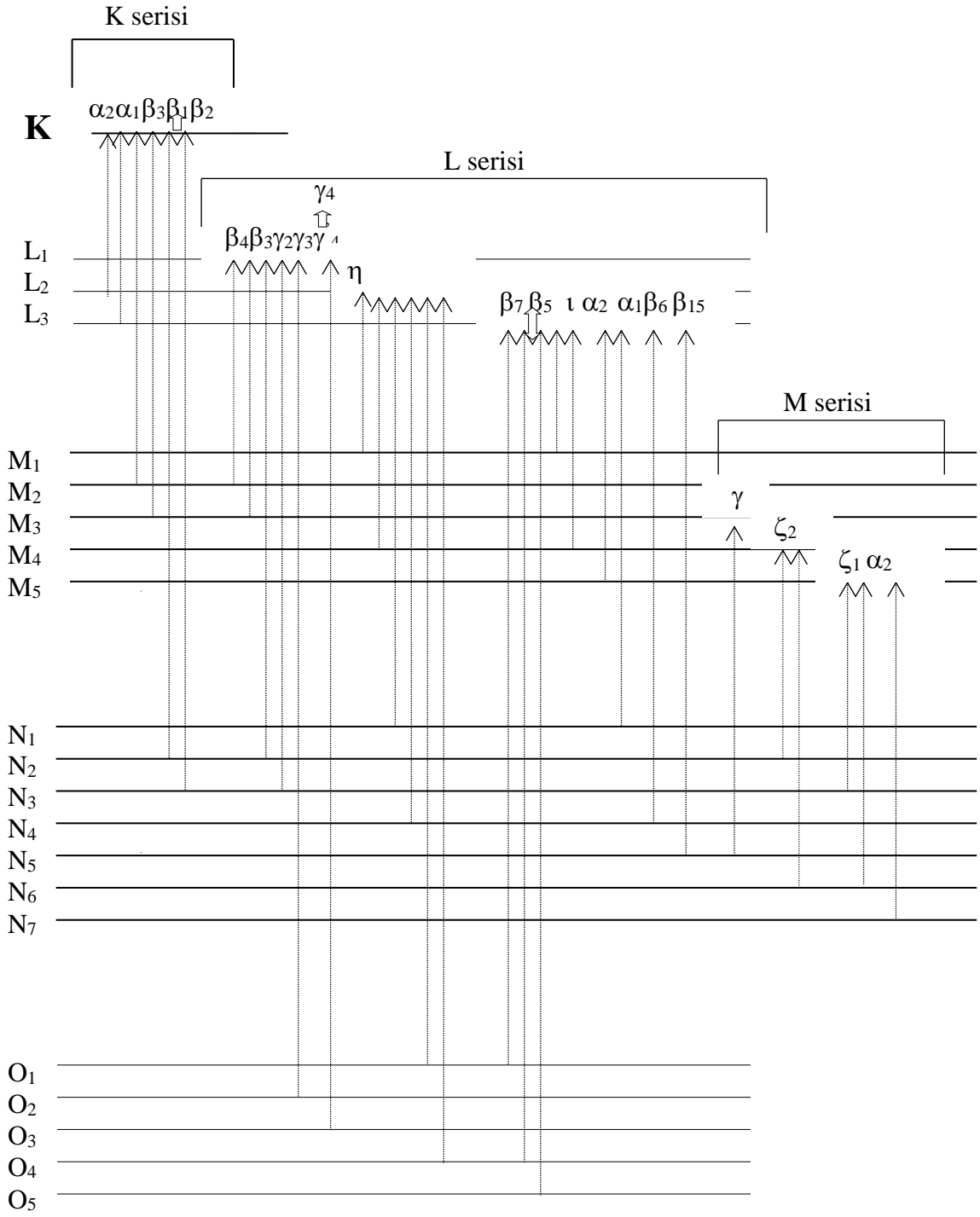
Toplam açısai momentum magnetik kuantum sayısı toplam açısai momentum kuantum sayısının farklı yönelmelerini dikkate aldığından  $m_j = \mp \frac{1}{2}, \mp \frac{3}{2}, \mp \frac{5}{2}, \dots, \mp j$  değerlerini alır.

Her alt kabuğun alabileceği elektron sayısı  $2j+1$  'dır. Kabuklar arasındaki geçişler seçim kurallarına uyarlar. Seçim kuralları;  $\Delta n \neq 0$ ,  $\Delta l = \mp 1$  ve  $\Delta j = 0, \mp 1$  ( $0 \rightarrow 0$  geçişi hariç ). Bunun dışındaki geçişler yasak geçişlerdir.

## 2.5 X-Işını Spektrumu

Şekil 2.4' te görüldüğü gibi bir atomda K, L, M, N,.....gibi iç tabakaların elektronları daha üst seviyelere çıkartılırsa veya herhangi bir yolla ( elektron, proton, yeterli enerjiye sahip  $\gamma$ -parçacığı,  $\alpha$ -parçacığı veya X-ışını gibi ) iç tabaka elektron boşluğu meydana getirip üst tabakalardan buraya elektron geçerse, enerji farkı karakteristik X-ışını şeklinde yayınlanır.

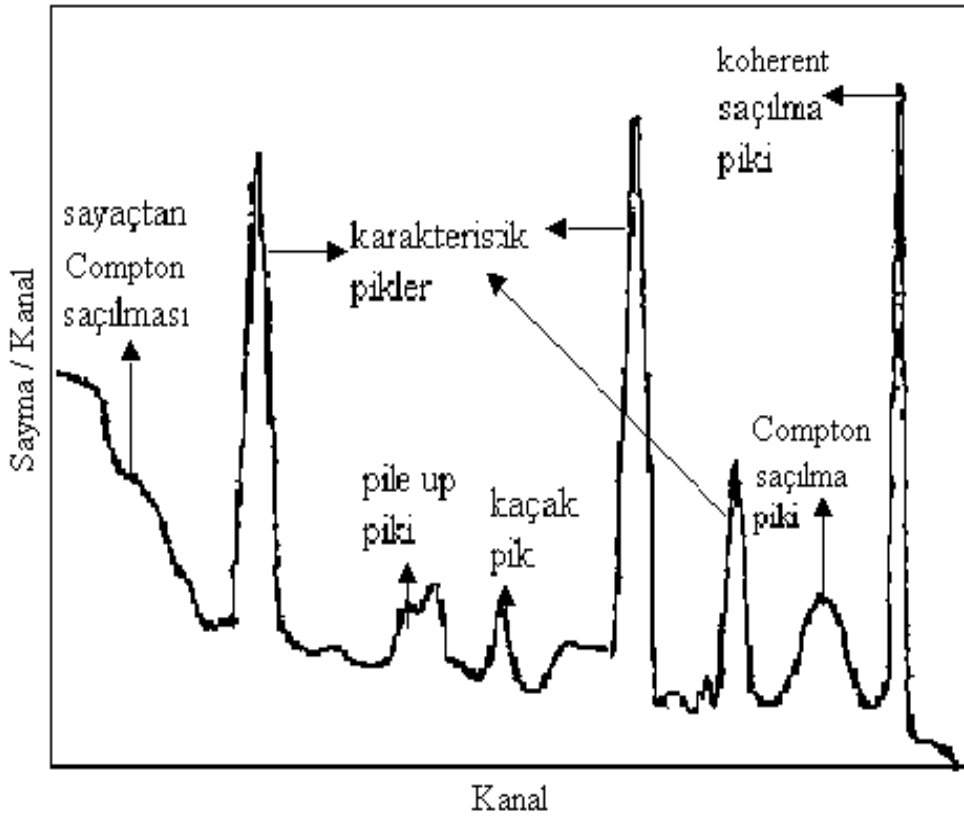
Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulursa, böyle bir elektron geçişi sonucu yayınlanan fotonun frekansı, karakteristik X-ışını spektrumunun  $K_\alpha$  çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa  $K_\beta$ -çizgisine karşılık gelen foton yayınlanır. Hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse L, M, N,..... kabuklarından elektron sökebilir, bu kez L kabuğunda meydana gelen boşluk M, N, O,..... kabuğundaki



Şekil 2.4. X-ışını Enerji Seviyeleri

elektronlar tarafından doldurulmasıyla  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$  ışınları, M kabuğu için  $M_{\alpha}$ ,  $M_{\beta}$ ,  $M_{\gamma}$  ve N için  $N_{\alpha}$ ,  $N_{\beta}$ ,  $N_{\gamma}$  çizgileri veya L, M ve N serileri ortaya çıkmış olur.

Kabuklardaki elektronların enerji seviyeleri arasındaki küçük farklardan dolayı  $K_{\alpha}$  X-ışınları,  $K_{\alpha 1}$   $K_{\alpha 2}$  X-ışınları olarak iki guruba,  $K_{\beta}$  X-ışınları  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 2}$ ,  $K_{\beta 3}$ ,  $K_{\beta 4}$  ve  $K_{\beta 5}$  X-ışınları olarak beş guruba ayrılabilir.



Şekil 2.5. X-ışını Spektrumunun Şematik Gösterimi.

Şekil 2.5'de tipik bir X-ışını spektrumu görülmektedir. Bu spektrumdan karakteristik X-ışını pikleri, koharent saçılma pikleri, inkoharent saçılma pikleri, kaçak pikler ve üst üste binme pikleri mevcuttur.

a) Karakteristik X-ışını pikleri, incelenen numunedeki elementlerden gelen ve elementler hakkında bize bilgi veren  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ... gibi piklerdir.

- b) Koharent saçılma pikleri, kaynaktan numuneye gelen primer gama ışınlarının numune içerisindeki atomlardan enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu oluşurlar.
- c) Kaçak pik; incelenen numuneden yayımlanan karakteristik X-ışını fotonları detektöre ulaştıklarından detektör atomlarının birinden bir elektron sökerek elektron-hol çifti oluşturur. Bu olay sonunda yayımlanan karakteristik X-ışınları bir etkileşme yapmadan detektörü terk ederse detektöre gelen fotonlar gerçek enerjiden daha az bir enerji ile sayılırlar. Bu şekilde düşük enerji bölgesinde bir pik meydana gelir. Bu pike Kaçak Pik denir.
- d) Pile Up Piki; detektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X-ışını fotonunun detektör tarafından tek bir foton gibi sayılması sonucu oluşan piktir.
- e) Compton Piki (Erdoğan,1976), kaynaktan numuneye gelen primer gama ışınları numune içerisinde inkoharent saçılmaya uğradığı zaman, enerjinin bir kısmını kaybederler. Bu şekilde saçılmaya uğrayan fotonlar Compton Pikini oluştururlar. Enerji kaybından dolayı Compton Piki, koharent pikten daha düşük enerjili bölgede oluşur.

## 2.6 Karakteristik X-Işını Yayımlanması ve Enerji Seviyeleri

Herhangi bir yolla atomun iç tabaka elektronlarından biri veya birkaçı söküldüğünde atom uyarılmış olur. Bu uyarma genellikle, hızlandırılmış elektronla, protonla, nötronla ve alfa parçacıklarıyla, X-ışını tüpünden yayımlanan X-ışınları ile, radyoizotop kaynaklar tarafından yayımlanan gama ışınlarıyla veya sekonder X-ışınlarıyla meydana getirilir. Atomda meydana getirilen boşluk diğer üst tabaka elektronları tarafından  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  saniyelik bir zaman süresi içinde doldurulur.

Yörüngelerde bulunan elektronları yörüngeden sökmek için bir enerji harcamak gerekir. Mesela K elektronunu yörüngesinden çıkarıp atomun dışına atmaya yetecek olan enerjinin  $E_K$  olduğunu kabul edelim yani elektronun sökülmesi için yapılan iş  $E_K$  ile gösterilirse, sistemin enerjisi temel hal üzerinde bir  $E_K$  değerine sahiptir. Böyle bir atom K kabuğundan kopan bir elektronla iyonlaşmıştır. Şimdi aynı nötral atoma gelen onunla fotoelektrik etkileşme yapan fotonun K yörüngesinde bulunan bir elektronu yerinden çıkarmak ve atom dışına atmak için yetecek enerjiye sahip olmadığını

düşünelim. Atomun bu haldeki enerjisi  $E_L$  olacaktır. Aynı şeyler atomun M, N, O, ..... yörüngeleri için düşünülebilir.

$E_K$  enerji düzeyinde bulunan bir atomu ele alalım. K yörüngesinden bir elektronunu kaybederek iyonlaşmıştır, atomun diğer yörüngelerinden bir elektron K yörüngesine atlayacaktır. Eğer L yörüngesinden bir elektron atlayacak olursa atom  $E_L$  enerji düzeyine geçecektir, bu takdirde  $E_K > E_L$  olduğundan bir foton yayınlanacaktır. Yayınlanan fotonun frekansı  $\nu_{KL}$  ise, Bohr şartından

$$\nu_{KL} = \frac{E_K - E_L}{h} \quad (2.33)$$

dır. ( $h$  = planck sabiti)

Boş K yörüngesine M yörüngesinden bir elektronunda geçmesi ihtimali vardır, bu takdirde yayınlanan fotonun frekansı  $\nu_{KM}$ ,

$$\nu_{KM} = \frac{E_K - E_M}{h} \quad (2.34)$$

olacaktır.

Şimdi L yörüngesinden bir elektronunu kaybederek iyonlaşmış ve  $E_L$  enerji düzeyinde bulunan bir atom ele alalım. Diğer yörüngeler de bulunan bir elektron L yörüngesine geçecektir. Bu elektron M yörüngesinden ise;  $\nu_{LM}$  yayınlanan ışığın frekansı,

$$\nu_{LM} = \frac{E_L - E_M}{h} \quad (2.35)$$

olur. Elektron N yörüngesinden ise;



$$v_{LN} = \frac{E_L - E_N}{h} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir.

İki şekilde X-ışını oluşu gerçekleşmektedir. Bunlardan biri, çok hızlı yüklü parçacıkların durdurulması veya yavaşlatılması ile yayımlanan X-ışınlarına sürekli X-ışınları denir ; diğeri ise, atomun herhangi bir iç tabakasından elektron sökülmesiyle oluşan boşluk, üst tabaka elektronları tarafından seçim kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında yayımlanan fotona o elementin karakteristik X-ışını denir. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen  $K_{\alpha,\beta}$  ,  $L_{\alpha,\beta,\gamma}$  ,  $M_{\alpha,\beta,\dots}$  çizgilerini oluştururlar. Bir foton tarafından atomun K tabakasından bir elektron sökülmesiyle oluşan boşluk L, M, N,.....tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasından doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını  $K_{\alpha}$  , M tabakasından doldurulursa  $K_{\beta}$  , N tabakası tarafından doldurulursa  $K_{\gamma}$  olarak adlandırılır. Eğer hedef metali üzerine çarpan fotonların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse L, M, N,.... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, .....kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında  $L_1$  ,  $L_{\alpha}$  ,  $L_{\beta}$  ,  $L_{\gamma}$  ışınları , M kabuğu için  $M_{\alpha}$  ,  $M_{\beta}$  ,  $M_{\gamma}$  ve N kabuğu için  $N_{\alpha}$  ,  $N_{\beta}$  ,  $N_{\gamma}$  çizgileri kısaca L, M ve N serileri meydana gelir.

Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki boşluk üst tabakadan bir elektronla doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC ( international Union of Pure and Applied Chemistry) gösterimleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1 X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC Gösterimleri.

Siegbahn Gösterimleri	Tabakalar Arası Geçişler	Siegbahn Gösterimleri	Tabakalar Arası Geçişler
$K_{\alpha 1}$	K- $L_3$	$L_{\alpha 1}$	$L_3 - M_5$
$K_{\alpha 2}$	K- $L_2$	$L_{\alpha 2}$	$L_3 - M_4$

$K_{\alpha 3}$	$K - L_1$	$L_{\beta 1}$	$L_2 - M_4$
$K_{\beta 1}$	$K - M_3$	$L_{\beta 2,15}$	$(L_3 - N_5) + (L_3 - N_4)$
$K_{\beta 2}$	$(K - N_3) + (K - N_2)$	$L_{\beta 3}$	$L_1 - M_3$
$K_{\beta 3}$	$K - M_2$	$L_{\beta 4}$	$L_1 - M_2$
$K_{\beta 4}$	$(K - N_4) + (K - N_5)$	$L_{\beta 5}$	$(L_3 - O_4) + (L_3 - O_5)$
$K_{\beta 5}$	$(K - M_4) + (K - M_5)$	$L_{\beta 6}$	$L_3 - N_1$
$L_{\gamma 1}$	$L_2 - N_4$	$L_{\gamma 3}$	$L_1 - N_3$
$L_{\gamma 2}$	$L_1 - N_2$	$L_{\alpha}$	$L_3 - M_1$

$K_{\alpha} = K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2} + K_{\alpha 3}$ ,  $K_{\beta 1}^1 = K_{\beta 1} + K_{\beta 3} + K_{\beta 5}$ ,  $K_{\beta 2}^1 = K_{\beta 2} + K_{\beta 4} + K_{\beta 6} + \dots$ ,  $K_{\beta} = K_{\beta 1} + K_{\beta 2} + K_{\beta 3} + K_{\beta 4} + K_{\beta 5} + \dots$  ve  $L_{\alpha} = L_{\alpha 1} + L_{\alpha 2}$  'dir.

## 2.7 Tabakalar Arası Boşluk Transferi

Atomda meydana gelen boşluk, ışıklı ve ışısız olmak üzere iki geçiş ile doldurulur. İki geçiş şeklinde de başlangıçtaki iç tabaka boşluğu daha yüksek bir tabakaya veya alt tabakaya aktarılır, buna ek olarak daha yüksek tabaka boşlukları meydana getirilir. Alt tabakadan üst tabakaya olan boşluk geçişleri, tüm boşluklar üst tabakaya ulaşınca kadar devam eder (Puri,S.,et.al.,1993). Daha özel bir tanımlamaya gidilirse K tabakasındaki boşlukların L tabakasının  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabaka elektronları tarafından doldurulması ile  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$  X-ışınları yayımlanır. Dolayısıyla K tabakasındaki boşluklar  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakalarına geçmiş olur. Bu boşluklar rastgele elektron geçişleri ile doldurulamaz, tabakalar arası geçişler seçim kurallarına göre olmaktadır (Şahin,1979). Bu kurallara uygun geçişlerle atom temel hale geçebilir. Seçim kurallarına uygun geçişlerle Normal ve Diyagram Çizgileri denir. X-ışını spektrumlarında gözlenen flüoresans çizgilerinin çoğu normal çizgiler iken seçim kaidelerine uymayan çizgiler de gözlenir. Bu çizgilere yasaklanmış veya non-diyagram çizgiler denir.  $L_1$  alt tabakasından K tabakasına geçişler ve K tabakasından  $L_1$  alt tabakasına geçişler yasak geçişlerdir. K tabakasından  $L_1$  alt tabakasına olan geçişler yasak geçişler olmasına rağmen K- $L_1$  geçiş ihtimaliyeti tamamen ortadan kalkmaz. Hg elementinin L tabakasında ışıklı geçişle üretilen boşlukların yaklaşık olarak %0,05'i

$L_1$  alt tabakasına olmuştur.  $I(K_{\alpha 2}) / I(K_{\alpha 1})$  X-ışını şiddet oranları K X-ışınlarının yayımlanması esnasında  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakalarında üretilen boşlukların oranına eşittir.  $I(K_{\beta}) / I(K_{\alpha})$  şiddet oranları K X-ışınlarına yayımlanması esnasında yüksek tabakalara (M,N,O,...) geçen boşlukların L tabakasına geçen boşlukların sayısına oranına eşittir. K tabakasındaki boşlukların L tabakasındaki elektronlar tarafından ışımasız geçişle doldurulması iki şekilde olur. Bunlardan ilki; K-LL geçişleri, bu geçişlerde L tabakasının bir elektronu K tabakasındaki bir boşluğu doldururken yayımlanan karakteristik X-ışını yine L tabakasındaki bir elektronu koparır.İkincisi ise; K-LM, K-LN,... geçişleri, bu geçişlerde dış tabaka elektronları aniden dışarı atılır. İki durum içinde atom iki kere iyonize olmuş olur ve sadece ilk durum için her iki boşlukta L tabakasına geçer.

K tabakasındaki boşlukların  $L_i$  alt tabakası elektronları tarafından doldurulmasıyla  $L_i$  alt tabakasına boşlukların geçme ihtimaliyeti  $\eta_{KL_i}$ , K tabakasından  $L_i$  alt tabakasına ışımalı ve ışımasız olarak geçen boşlukların geçme ihtimaliyetlerinin toplamıdır.

$$\eta_{KL_i} = \eta_{KL_i}(R) + \eta_{KL_i}(A) \quad (2.37)$$

$\eta_{KL_i}(R)$  ve  $\eta_{KL_i}(A)$  sırasıyla ışımalı ve ışımasız geçiş ihtimaliyetleri olup  $\eta_{KL_i}(R)$ ,

$$\eta_{KL_i}(R) = \omega_K \left[ \frac{I(KL_i)}{I_K(R)} \right] \quad (2.38)$$

ile verilir.  $I(KL_i)$ , K tabakasındaki boşlukların  $L_i$  alt tabakasına geçenlerinin şiddetini,  $I_K(R)$  ise toplam K X-ışınlarının şiddetini göstermektedir. K tabakasından  $L_1$  alt tabakasına geçişler ihmal edilirse  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakalarına geçiş ihtimaliyetleri;

$$\eta_{KL_2}(R) = \omega_K \left[ \frac{I_{(K\alpha 2)}}{I_{(K\alpha 1)}} \right] \left\{ \left[ 1 + \frac{I_{(K\alpha 2)}}{I_{(K\alpha 1)}} \right] \left[ 1 + \frac{I_{(K\beta)}}{I_{(K\alpha)}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.39)$$

$$\eta_{KL3}(R) = \omega_K \left\{ \left[ 1 + \frac{I_{(K\alpha 2)}}{I_{(K\alpha 1)}} \right] \left[ 1 + \frac{I_{(K\beta)}}{I_{(K\alpha)}} \right] \right\}^{-1} \quad (2.40)$$

$$\eta_{KL_i}(A) = (1 - \omega_K) \left[ b_i + \frac{I(K - L_i X)}{I(K - LL)} \right] \left[ 1 + \frac{I(K - LK)}{I(K - LL)} + \frac{I(K - XY)}{I(K - LL)} \right]^{-1} \quad (2.41)$$

ile verilmektedir. Burada X, Y = M, N, .....,  $b_i$  (i=1,2,3), K-LL geçişleri başına  $L_i$  alt tabakasında üretilen boşlukların ihtimaliyeti olup,

$$b_1 = \frac{2I(K - L_1 L_1) + I(K - L_1 L_2) + I(K - L_1 L_3)}{I(K - LL)} \quad (2.41.a)$$

$$b_2 = \frac{2I(K - L_2 L_2) + I(K - L_1 L_2) + I(K - L_2 L_3)}{I(K - LL)} \quad (2.41.b)$$

$$b_3 = \frac{2I(K - L_3 L_3) + I(K - L_1 L_3) + I(K - L_2 L_3)}{I(K - LL)} \quad (2.41.c)$$

ile verilmektedir. Bu geçişlerden farklı, aynı alt tabakanın alt tabakaları arasında da geçişler mevcuttur. Bu geçişlere de Coster-Kronig geçişleri denir. Bu geçişler de ışımali ve ışımaz olmak üzere iki kısımdan oluşur.

## 2.8 Floresans Verim, Coster-Kronig Geçişleri ve Şiddetlendirmesi

Atomun tabaka ve alt tabakasında herhangi bir yolla meydana getirilen boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline atomun o tabaka veya alt tabakasına ait floresans verimi denir ya da floresans verim tabaka boşluğu başına yayımlanan X-ışını sayısı olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Atomda bir boşluk meydana getirilmiş ise o atomun uyarılmış halini oluşturmaktadır. Örneğin, K tabakasında oluşan boşluğun bir karakteristik X-ışını

yayımlanarak doldurulması ihtimaline K tabakasına ait floresans verim denir.  $n_K$  ; K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısı,  $I_K$  ; yayımlanan toplam K X-ışınları sayısı olmak üzere K tabakasına ait floresans verim  $\omega_K$  ;

$$\omega_K = I_K / n_K \quad (2.42)$$

ile ifade edilir (Puri,1993).

$\Gamma_R$  ışımali kısmın genişliği ve toplam seviye genişliği olmak üzere floresans verim,

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (X = L_j, M, N, O, \dots \quad j > i) \quad (2.43)$$

şeklinde yazılır(Bambynek,1972). Uyarılmış kısmın toplam seviye genişliği  $\Gamma$ ;  $\Gamma_R$  ışımali kısmın genişliği,  $\Gamma_A$  Auger seviye genişliği ve  $\Gamma_{CK}$  Coster-Kronig genişliğinin toplamından oluşmaktadır.

$$\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_A + \Gamma_{CK} \quad (2.44)$$

L, M, N,...gibi tabakalar, birden fazla alt tabaka içerir ve farklı iyonizasyon metotları farklı boşluk dağılımları ortaya çıkarır fakat ortalama floresans verim belirli boşluk dağılımları için tanımlanmıştır, bu yüzden ortalama floresans verim tabakaların nasıl iyonize olduğuna bağlıdır. Diğerleri ise, aynı baş kuantum sayısına sahip alt tabakalarda elektron-boşluk kaymaları şeklinde tanımlanan Coster-Kronig geçişleri mevcuttur. Bu yüzden L, M, N, ..... gibi atom tabakalarında ortalama floresans verimin tarifleri daha karmaşıklaşmaktadır.

Bir atomda seçim kurallarına göre  $\Delta n=0$ ,  $\Delta l=\pm 1$ ,  $\Delta J=\pm 1,0$  geçişleri yasak geçişlerdir.  $\Delta n=0$  olduğunda alt tabakalar arasındaki geçişlere veya boşluk geçişlerine Coster-Kronig geçişleri denir.  $f_{ij}^X$  ( $j>i$  olmak üzere) gösterilen Coster-Kronig geçiş ihtimali, herhangi bir yolla X tabakasının i inci alt tabakasındaki boşluğun j inci alt tabakasına veya j inci alt tabakasındaki boşluğun i inci alt tabakasına geçmesi

ihtimalidir. Örneğin;  $f_{ij}^L$   $2P_{3/2}$  ( $L_3$  alt tabakasının)' dan  $2S_{1/2}$  ( $L_1$  alt tabakası)' ye bir elektron geçiş ihtimalidir. Bu Coster-Kronig geçişleri ışımalı ve ışımasız olmak üzere iki kısımdır.  $f_{ij}^{x^*}$ ' nin ışımalı ve ışımasız kısmı sırasıyla  $f_{ij}^{x^*}(R)$  ve  $f_{ij}^{x^*}(A)$ ' dir. Bu durumda,

$$f_{ij}^{x^*} = f_{ij}^{x^*}(R) + f_{ij}^{x^*}(A) \quad (2.45)$$

ile yazılabilir (Bambynek,1972)

$f_{ij}^{x^*}(R) \ll f_{ij}^{x^*}(A)$  olduğu için  $f_{ij}^{x^*}(R)$ ,  $f_{ij}^{x^*}(A)$ ' ya göre ihmal edilirse,

$$f_{ij}^{x^*} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)} \quad (X=M, N, O \quad j > i) \quad (2.46)$$

şeklinde yazılabilir (Puri,1993). Burada  $\Gamma_A$ , Auger seviye genişliği (Auger geçiş hızlarının toplamı)'dir.

$\omega_i^x$ ; X tabakasının i inci alt tabakasına ait floresans verimdir.  $\bar{\omega}_x$  ise X tabakasına ait belli bir boşluk dağılımı için ortalama floresans verimi tarif eder.  $\omega_3^L$   $L_3$  alt tabakasına ait ve  $\bar{\omega}_L$  ise L tabakasına ait ortalama floresans verimi göstermektedir.

$N_i^x$ ; X tabakasının i inci alt tabakada meydana getirilen bağıl boşluk sayısı ise,

$$N_i^x = \frac{n_i^x}{\sum n_i^x} \quad \text{ve} \quad \sum N_i^x = 1 \quad (2.47)$$

dir.  $N_i^x$ ; i inci alt tabakadaki boşluk sayısıdır. Eğer Coster-Kronig geçişleri yok ise X tabakası için ortalama floresans verim,

$$\bar{\omega}_x = \sum N_i^x \omega_i^x \quad (2.48)$$

(2.47) ve (2.48) formüllerindeki toplam sembolleri X tabakasının bütün alt tabakaları üzerindedir. Fakat bu denklemler, bir tabakada meydana getirilen boşluk daha yüksek tabakadan geçişlerle doldurulmadan önce Coster-Kronig geçişleri ile yerdeğiştirirse kullanılmaz. Coster-Kronig geçişlerini dikkate alan farklı iki yaklaşım kullanılabilir. Eğer,  $\nu_i^x$  i inci alt tabakadaki bir boşluk için bir ışın yayımlanması ihtimaliyeti ise ortalama floresans verim,

$$\bar{\omega}_x = \sum N_i^x \nu_i^x \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Diğer görüş ise;  $\bar{\omega}_x$  ortalama floresans verimi,  $\omega_i^x$  alt tabakaların her birinin floresans verimleri ile Coster-Kronig geçişleri tarafından değiştirilen boşluk dağılımları ( $\nu_i^x$ ) nın lineer kombinasyonu olarak yazılabilir,

$$\bar{\omega}_x = \sum_{i=1}^k \nu_i^x \omega_i^x \quad (2.50)$$

$\nu_i^x$ , Coster-Kronig geçişleri olduktan sonra  $X_i$  alt tabakasındaki boşlukların bağlı sayısını göstermektedir.

$$\sum_{i=1}^k \nu_i^x > 1 \quad (2.51)$$

dir.  $\nu_i^x$  katsayıları ile alt tabaka floresans verimleri  $\omega_i^x$  arasındaki dönüşüm denklemleri,

$$\begin{aligned} \nu_1^x &= \omega_1^x + f_{12}^x \omega_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) \omega_3^x + \dots \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \nu_{k-1}^x &= \omega_{k-1}^x + f_{k-1,k}^x \omega_k^x \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$\nu_k^x = \omega_k^x$$

şeklinde yazılabilir. Başlangış ve Coster-Kronig geçişlerinden sonra meydana gelen boşluk dağılımları arasındaki bağıntılar,

$$\begin{aligned}
v_1^x &= N_1^x \\
v_2^x &= N_2^x + f_{12}^x N_1^x \\
v_3^x &= N_3^x + f_{23}^x N_2^x + (f_{13}^x + f_{12}^x f_{23}^x) N_1^x \\
&\cdot \\
v_k^x &= N_k^x + f_{k-1,k}^x N_{k-1}^x + (f_{k-2,k-1}^x f_{k-1,k}^x) N_{k-2}^x + \dots (f_{1k}^x + f_{12}^x f_{2k}^x + \dots) N_1^x
\end{aligned} \tag{2.53}$$

şeklinde ifade edilebilir.(2.52) ve (2.53) denklemleri L tabakası için yazılırsa;

$$\begin{aligned}
v_1^L &= \omega_1^L + f_{12}^L \omega_2^L + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) \omega_3^L \\
v_2^L &= \omega_2^L + f_{23}^L \omega_3^L
\end{aligned} \tag{2.52.a}$$

$$v_3^L = \omega_3^L$$

ve

$$\begin{aligned}
v_1^L &= N_1^L \\
v_2^L &= N_2^L + f_{12}^L N_1^L
\end{aligned} \tag{2.53.a}$$

$$v_3^L = N_3^L + f_{23}^L N_2^L + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) N_1^L$$

ile ifade edilir (Bambynek,1972).

L X-ışını tesir kesitlerini etkileyen faktörlerden biri Coster-Kronig geçişleri diğeri ise  $j=1/2$  iken yörüngenin küresel ve yayımlanan X-ışınının izotropik,  $j>1/2$  iken elips ve yayımlanan X-ışınının anizotropik olmasıdır. Şimdi bizim konumuz olan Coster-Kronig geçişlerine geçelim Coster-Kronig geçişlerinden dolayı L X-ışını tesir kesiti, Coster-Kronig şiddetlendirmesi olmadığında ( $f_i^x=0$ ) ;

$$\sigma_{Ll} = \sigma_3 \omega_3 F_{3l} \tag{2.54}$$



$$\sigma_{L\alpha} = \sigma_3 \omega_3 F_{3\alpha} \quad (2.55)$$

$$\sigma_{L\beta} = \sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\beta} + \sigma_3 \omega_3 F_{3\beta} \quad (2.56)$$

$$\sigma_{L\gamma} = \sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\gamma} \quad (2.57)$$

olacaktır. Gerçekte Coster-Kronig geçişleri vardır ve bu durumda tesir kesitleri;

$$\sigma_{Ll} = [\sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3] \omega_3 F_{3l} \quad (2.58)$$

$$\sigma_{L\alpha} = [\sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3] \omega_3 F_{3\alpha} \quad (2.59)$$

$$\sigma_{L\beta} = \sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_1 f_{12} + \sigma_2) \omega_2 F_{2\beta} + [\sigma_3 + \sigma_2 f_{23} + \sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta} \quad (2.60)$$

$$\sigma_{L\gamma} = \sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_2 + \sigma_1 f_{12}) \omega_2 F_{2\gamma} \quad (2.61)$$

olduğu bilinmektedir. Bu denklemlerin aynı X-ışınlarını dikkate alacak şekilde taraf tarafa bölünmesi bize Coster-Kronig şiddetlendirmesini verecektir. Sonuçta Coster-Kronig şiddetlendirme faktörleri;

$$\kappa_{l,\alpha} = \frac{\sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23}) + \sigma_2 f_{23} + \sigma_3}{\sigma_3} \quad (2.62)$$

$$\kappa_{\beta} = \frac{\sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} (\sigma_1 f_{12} + \sigma_2) \omega_2 F_{2\beta} + [\sigma_3 + \sigma_2 f_{23} + \sigma_1 (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta}}{\sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\beta} + \sigma_3 \omega_3 F_{3\beta}} \quad (2.63)$$

$$\kappa_{\gamma} = \frac{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_2 + \sigma_1 f_{12}) \omega_2 F_{2\gamma}}{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\gamma}} \quad (2.64)$$

olur. Coster-Kronig şiddetlendirmesi atom numarasına, enerjiye ve açığa bağlı olarak değişmektedir (Ertuğrul,M.,1999). Aynı zamanda bazı araştırmacılar sadece L<sub>3</sub> X-ışınlarının Coster-Kronig şiddetlendirmelerini hesaplamışlardır (Krause,et.al.,1978, Labar,1987, Rani,et.al.,1989) .

## 2.9 Auger Olayı

Atomlarda herhangi bir yolla meydana getirilen boşluk diğer üst tabaka elektronları tarafından ışımalı olarak doldurulduğu gibi ışımasız olarak da doldurulabilir. Atomun yörünge elektronlarından biri söküldüğü zaman daima karakteristik X-ışını yayımlanmayabilir, bu X-ışını atomun dış tabakadaki elektronlarından birisi tarafından soğurulabilir ve bu fotonu soğuran elektron sökülür. Bu ışımasız geçişe Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Bu olay şekil 2.6' da gösterilmiştir .

Atomun K tabakasından bir elektron herhangi bir yolla söküldüğü zaman bu boşluğu doldurmak için L veya daha yüksek tabakalardan bir elektron K tabakasına atılacak ve bir ışın yayımlanacak, işte bu ışın yörünge elektronlarından biri ile fotoelektrik etkileşme yaptığı zaman yörünge elektronlarından birini fırlatacak. Atom, L tabakasına geçmesi ile iyonlaşmış, şimdi L veya daha yüksek tabakalardaki bir elektronunu daha kaybettiğinden iki defa iyonlaşmış bir halde olacaktır.

Floresans verimi  $\omega_i^x$ , X tabakasının i inci alt tabakasında meydana getirilmiş olan bir boşluğun tabakaya ait karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyeti,  $f_{ij}^x$  boşluğun aynı tabakanın daha yüksek alt tabaka elektronları tarafından doldurulması ihtimaliyeti ve  $a_i^x$  boşluğun ışımasız olarak daha üst tabaka elektronları tarafından doldurulması (Auger olayı) ihtimaliyetini gösterebilir (Bambynek et.al,1972). Buna göre;  $a_i^x$  ,  $\omega_i^x$  ve  $f_{ij}^x$  arasındaki bağıntı,

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij}^x = 1 \quad (2.65)$$

şeklinde ifade edilir (Söğüt,1995). Bu olayların meydana gelişi şekil 2.6' da gösterilmiştir. (2.65) bağıntısı K tabakası için yazılırsa,

$$\omega_K + a_K = 1 \quad (2.66)$$

ve bu ifadeler L alt tabakaları için yazılırsa,

$$\begin{aligned} \omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} &= 1 \\ \omega_3 + a_3 &= 1 \\ \omega_2 + a_2 + f_{23} &= 1 \end{aligned} \quad (2.67)$$

bağıntılarını elde ederiz. Belli bir boşluk dağılımı için ortalama floresans verimi  $\omega_X$  ile ortalama Auger verimi  $\bar{\omega}_x$  ile  $\bar{a}_x$  arasındaki bağıntı,

$$\bar{\omega}_x + \bar{a}_x = 1 \quad (2.68)$$

şeklinde ifade edilebilir.

## 2.10 Tesir Kesiti

Tesir kesiti, bir numune üzerine gelen parçacıkla hedef numunedeki herhangi bir olayı meydana getirme ihtimalinin bir ölçüsüdür. Bir hedef numunenin tesir kesiti, ilgili olayın tabiatına ve gelen parçacığın enerjisine bağlı olduğu gibi parçacığın geometrik şeklinden daha büyük ve daha küçük olabilir .

Tesir kesiti, ışığın madde ile etkileşmesine göre sınıflandırılır. Bunlar, saçılma tesir kesiti, soğurma tesir kesiti, çift oluşum tesir kesiti vb. Parçacık numune üzerine geldiğinde ışık numuneden saçılır, yansır, soğurulur, çift oluşumu olur, fotoelektrik olay meydana gelir. Bu olayların her birine ait tesir kesitlerine kısmi tesir kesitleri denir ve toplam tesir kesiti bunların toplamıdır (Şahin,1999).

A yüzeyine ve t kalınlığına sahip ince bir levha üzerine I şiddetiyle düşürülen ışık demeti düşünelim. Işık demeti ince levhadan geçerken, bir miktarının madde atomları tarafından tutulduğu gözlenir. Eğer  $\sigma$ , bir atomu kuşatan ve ilgilenilen herhangi bir olayın meydana gelmesi ile ilgili etkin alan ise, gelen ışık demeti bu alana düştüğü zaman ilgilenilen olay gerçekleşir. Levhanın birim hacmi başına n tane hedef atomun düştüğü ve bu levhanın ince olduğu kabul edilirse, bu durumda her bir atom gelen ışık demetiyle, ilgilenilen olayı gerçekleştirme de eşit şansa sahip olacaktır. Bu durumda nt, birim atom başına düşen atom sayısı ve Ant, A alanındaki atomların toplam sayısı olacaktır. Her bir atom ilgilenilen olaya  $\sigma$  etkin alanıyla katıldığından bu olayın meydana gelmesi için mümkün olan toplam etkin alan,  $\sigma Ant$  olur. Eğer bir bombardıman demetinde N tane parçacık varsa ve dilimdeki atomlar ile etkileşen parçacık sayısı  $N_s$  için,

$$\frac{N_s}{N} = \frac{\text{ToplamEtkinAlan}}{\text{HedefAlan}} \quad (2.69)$$

ifadesi yazılabilir. Bu durumda,

$$\frac{N_s}{N} = \frac{\sigma Ant}{A} = n\sigma t \quad (2.70)$$

elde edilir (Şahin,1989) tesir kesiti (2.71 ) denklemleri ile ifade edilir. Tesir kesiti  $\sigma$  ile gösterilir ve birimi barn' dır (1barn= $10^{-24}$ cm<sup>2</sup>).

$$\sigma = \frac{N_s}{Nnt} \quad (2.71)$$

Etkileşme meydana geldikten sonra dışarı gönderilen parçacıklar izotropik olmayan bir dağılım gösterir. Bu yüzden tesir kesiti farklı açılarda farklı değerler alır. Dolayısıyla geliş istikameti ile  $\varphi$  açısı yapacak şekilde  $d\Omega$  katı açısı içinde saniyede saçılan parçacıkların sayısının bilinmesi önemlidir. Açıya bağlı olan ve birim katı açı başına düşen tesir kesitine diferansiyel tesir kesiti denir (Kurucu,1993 ve Şahin,1989).

L tabakası tesir kesitlerinin deneysel olarak hesaplanması K tabakası tesir kesitlerinden daha karmaşık olmasının nedeni L tabakası farklı dalga fonksiyonlarına ve bağlanma enerjilerine sahip üç farklı alt tabakadan ( $L_1, L_2, L_3$ ) oluşmaktadır. L tabakası aynı enerjili bir fotonla bombardıman edildiğinde bu üç alt tabakanın uyarılma ihtimalleri birbirinden farklı olur. Bazı elementlerin K tabakası uyarıldığında, L X-ışınlarının şiddetlerinde 1 ile 10 arasında değişen bir oranda, K tabakasından L tabakasına boşluk transferinden dolayı bir artma görülür (Mann,1994). Bu durumda dikkate alınarak L tabakasına ait tesir kesiti,

$$\sigma_{Ll} = [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL_3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) f_{23} + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3l} \quad (2.72)$$

$$\sigma_{L\alpha} = [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL_3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) f_{23} + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\alpha} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta} = & [(\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_3}) + \omega_1 F_{1\beta} + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) f_{12}] \omega_2 F_{2\beta}] \\ & + [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL_3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) f_{23} + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{2\beta} \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$\sigma_{Ly} = (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) f_{12}] \omega_2 F_{2y} \quad (2.75)$$

$$\sigma_{L\eta} = [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL_2}) + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL_1}) f_{12}] \omega_2 F_{2\eta} \quad (2.76)$$

ifadeleri ile yazılabilir(Mann,1994). Bu ifadelerdeki  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  ve  $\sigma_3$  sırasıyla  $L_1$ ,  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakalarına ait fotoelektrik tesir kesiti (Ertuğrul,1994) ,  $f_{12}$ ,  $f_{13}$  ve  $f_{23}$  ise Coster-Kronig geçiş ihtimalleri (Stötzel,et.al.,1992 and Jitschin,et.al,1995)ve  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  sırasıyla  $L_1$ ,  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakalarına ait floresans verimlerdir (Kumar,et.al.,1999 and Garg,et.al.,1991).  $F_{31}$ ,  $F_{3\alpha}$ ,  $F_{3\beta}$ ,  $F_{2\alpha}$ ,  $F_{2\beta}$ ,  $F_{2\gamma}$ ,  $F_{2\eta}$ ,  $F_{1\beta}$  ve  $F_{1\gamma}$  değerleri ise L X-ışınları için geçiş hızı ihtimalleridir.

$$F_{3\alpha} = \frac{[\Gamma_3(M_3 - L_3) + \Gamma_3(M_5 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (2.77)$$

$$F_{3l} = \frac{[\Gamma_3(M_1 - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (2.78)$$

$$F_{3\beta} = \frac{[\Gamma_3(N_1 - L_3) + \Gamma_3(N_4 - L_3) + \Gamma_3(N_5 - L_3)] + [\Gamma_3(O_1 - L_3) + \Gamma_3(O_{4,5} - L_3)]}{\Gamma_3} \quad (2.79)$$

$$F_{2\beta} = \frac{[\Gamma_3(M_4 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (2.80)$$

$$F_{2\gamma} = \frac{[\Gamma_3(N_1 - L_2) + \Gamma_2(N_4 - L_2) + \Gamma_2(O_1, O_4 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (2.81)$$

$$F_{2\eta} = \frac{[\Gamma_2(M_1 - L_2)]}{\Gamma_2} \quad (2.82)$$

$$F_{1\beta} = \frac{[\Gamma_1(M_1 - L_1) + \Gamma_1(M_4, M_5 - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (2.83)$$

$$F_{1\gamma} = \frac{[\Gamma_1(M_2 - L_1) + \Gamma_1(N_3 - L_1) + \Gamma_1(O_2 - L_1) + \Gamma_1(O_3 - L_1)]}{\Gamma_1} + \frac{[\Gamma_1(P_2 - L_1) + \Gamma_1(P_3 - L_1)]}{\Gamma_1} \quad (2.84)$$

olarak verilir. Burada  $\Gamma_{3\alpha}$ ;  $M_4$  ve  $M_5$  tabakalarından  $L_2$  alt tabakasına;  $\Gamma_{3i}$ ;  $M_1$  tabakasından  $L_3$  alt tabakasına;  $\Gamma_{2\gamma}$ ;  $N_1, N_4, O_1, O_4$  alt tabakalarından  $L_2$  alt tabakasına;  $\Gamma_{3\beta}$ ;  $N_1, N_4, O_1, O_{4,5}$  alt tabakalarından  $L_3$  alt tabakasına;  $\Gamma_{2\beta}$ ;  $M_4$  alt tabakasından  $L_2$  alt tabakasına ve  $\Gamma_{1\beta}$ ;  $M_2, M_3, M_4, M_5$  alt tabakalarından  $L_1$  alt tabakasına olan geçiş ihtimalleridir.  $\eta_{KLi}$ ,  $K$  tabakasından  $L_i$  alt tabakasına boşluk geçiş ihtimallerini göstermektedir.

Bir tabakaya ait toplam fotoelektrik tesir kesiti  $\sigma^t$  ve floresans verim  $\omega$  ise, karakteristik X-ışını oluşturabilecek tesir kesiti  $\sigma^t \cdot \omega$  dır. Bundan yararlanarak  $K$  veya  $L$  tabakasına ait ortalama floresans verim;

$$\omega_L = \frac{\sum_i (\sigma_{K,L})_i}{\sum_j (\sigma_{K,L}^t)_j} \quad (2.85)$$

şeklinde ifade edilir (Garg,et.al.,1992 and 1991). Burada  $\sigma_{K,L}$  toplam deneysel tesir kesiti,  $\sigma_{K,L}^t$  hesaplanan toplam tesir kesitidir (Scofield,1973). Ortalama floresans verimin bir tarafı yarı deneysel bir tarafı teorik olduğu için elde edilen ortalama floresans verimler yarı deneyseldir.

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

# KİMYASAL ETKİYİ AÇIKLAMAYA YARAYAN BAZI TEMEL KAVRAMLAR

### 3.1 Kimyasal Etki

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır (Yamoto,et.al.,1986). Kimyasal Etki; valans elektronlarının, iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi yüzünden karakteristik X-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bir moleküldeki atomun, enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri üzerine kimyasal etkiler; genellikle atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını şiddetindeki değişime göre yorumlanmaktadır (Söğüt,2000). Kimyasal Etki; maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını çizgisinin mutlak, relatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup elementi için farklıdır, genellikle bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Bir çok çalışmada da görüldüğü gibi, karakteristik X-ışını yorumlanmasının, elementin fiziksel durumuna ya da kimyasal bağlanmasına bağlı olduğunu göstermiştir. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler(Yamoto,et.al., 1986). Kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısıyla bu etki değiştiği için en fazla kimyasal etki 3d grubu elementlerinde gözlenmiştir (Mazalow, et.al.,1983, Tamaki,et.al., 1979, Küçükönder,et.al.,1993) özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarına çok hassastır. Ayrıca atomun elektronegatiflik etkisi, ligantların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligantların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. K X-ışını yayımlama spektrumuna kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin oktahedral ya da tetrahedral yapıda olmasına göre değişmektedir (Jackson,1982, Mukoyama,et.al., 1986, Rao,et.al.,1993 ve Nigam,et.al.,1985)



Kimyasal Etkiler; valans elektronları L kabuğunda bulunan hafif elementlerde daha fazladır(Dyson,et.al.,1990, Mazalow,et.al.,1983, Jakson,1982 ve Misel,et.al.,1977) ve bu elementler için K ve L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler incelenebilir (Söğüt,1995). Yüksek atom numaralı elementlerde L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler K X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha fazladır. L X-ışınları üzerine kimyasal etkilerin, K X-ışınları üzerine kimyasal etkilerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. L X-ışınları üzerine kimyasal etkiler daha karmaşık ve zordur (Söğüt,1995).

### 3.2 Bağ Çeşitleri

Tanecikler arası etkileşmeler sonucu yeni maddeler oluşur. Özellikleri farklı yeni maddelerin oluşumuna götüren böyle etkileşmelere kimyasal bağlar denir; diğer bir ifadeyle, iki atom veya atom grubu aralarındaki herhangi bir kuvvetle tutunuyor ve belirli uzaklıkta kalıyorsa, bu kuvvete kimyasal bağ denir. Kimyasal tepkimelerde atomlar farklı şekillerde düzenlenerek yeni moleküller oluşturur. Atomların bağlarla birbirlerine bağlanarak molekülleri oluşturmalarının sebebi, molekülün kendisini oluşturan atomlardan daha kararlı ve daha düşük enerjiye sahip olmasıdır. Atomların elektronik yapıları ile kimyasal bağ arasında önemli bir ilişki vardır.

Atomlar üç farklı şekilde, elektron kaybederek, elektron kazanarak veya elektron ortaklaşarak kararlı elektronik yapıya ulaşabilirler. Bu açıdan elementler üç gruba ayrılabilir.

1. Kolaylıkla bir veya daha fazla elektron verebilen elektropozitif (düşük iyonlaşma enerjili) elementler,
2. Elektron alabilen elektronegatif (yüksek elektron ilgili) elementler,
3. Elektron alma veya verme eğilimi düşük olan elementler.

Atomların elektropozitif veya elektronegatif karakterli oluşlarına göre, üç farklı cins bağ mümkündür.

1. İyonik Bağ : Elektropozitif element + Elektronegatif element

2. Kovalent Bağ : Elektronegatif element + Elektronegatif element  
 3. Metalik Bağ : Elektropozitif element + Elektropozitif element

### 3.2.1 İyonik Bağ

Bu bağın oluşmasında atomlardan birinin bir veya daha çok sayıda elektronunu tamamen kaybederek artı yüklü iyon haline geçtiği diğerinin bu elektronları alarak eksi yüklü iyon oluşturduğu varsayılır. Böylece pozitif ve negatif iyonlar arasındaki elektrostatik Coulomb çekme kuvveti, iyon bağı olarak adlandırılır. İyonların (elektrik yüklü taneciklerin) çevresindeki elektrik alanı her yönde aynı etkiyi gösterdiği için 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. İyon bağlarındaki elektrostatik etkileşim nedeniyle , iyonik maddeler sonsuz sayıda pozitif ve negatif iyondan oluşan sürekli kristal örgüsü halindedir. İyonik bağlarda ortalama bağ enerjileri  $\sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$  dır.

### 3.2.2 Kovalent Bağ

Kovalent bağ, iki atomik orbitalin etkileşerek bağ yapan elektronları ihtiva eden yeni orbitaller meydana getirmeleridir (Griffiths,et.al.,1986). Moleküler orbital teorisine göre, kovalent bağı oluşturan elektronlar molekülün her iki çekirdeği tarafından aynı anda çekilirler. Valans bağ teorisine göre, bu elektronlar aynı anda çekilmezler. Elektronlardan herbiri, ayrı atomun orbitalinde bulunur ve belirli yerlerde çekirdek tarafından ortaklaşa kullanılırlar; yani aynı tür atomlar arasındaki kimyasal bağlar elektron alış verişi ile açıklanamaz. Böyle hallerde, bağın oluşmasına neden olan elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanıldığı varsayılır. Kimyasal bağ doğrultusunda etkin olan bu bağa kovalent bağ denir (Fessender,et.al.,2001). Kimyasal bağ doğrultusunda sapma zorunluğu kovalent bağın zayıflamasına neden olur, kovalent bağların ortalama bağ enerjileri  $\sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$  olan bağlardır denebilir.

Kovalent ya da iyon bağlarından birinin diğerine göre daha kuvvetli olduğunu söylemek doğru değildir. Kuvvetli bir kovalent bağ zayıf bir iyon bağından daha kuvvetli olabilir aynı zamanda bunun tersi de geçerlidir.

### 3.2.2.a Koordine Bağ

Tek kovalent bağda, iki atom arasında bir elektron çifti ortaklaşmış ve her atom bağa bir elektronla katılmıştır. Ortaklaşa kullanılan elektron çifti, bir ve aynı atomdan da temin edilebilir. Bu tür kovalent bağa koordine bağ veya koordinatif kovalent bağ denir. Koordine bağ, sadece oluşumu açısından normal kovalent bağdan farklıdır, meydana geldikten sonra, iki bağ cinsi arasında hiçbir fark kalmaz.

### 3.2.2.b Çok Katlı Bağlar

Bazen, oktet yapısına ulaşmak için, iki atom arasında iki elektrondan daha çok sayıda elektron ortaklaşılır. Etilen ( $C_2H_4$ ) ve asetilen ( $C_2H_2$ ) molekülünde olduğu gibi.

### 3.2.3 Metalik Bağ

Periyodik cetvelin yaklaşık %85' i metaldir. Metallerin elektrik ve ısı iletkenlikleri yüksektir, basınç uygulanarak şekillendirilebilir ve kendilerine özgü parlaklıkları vardır. Bütün bu özellikler metal bağı denilen bir bağ türünün sonucudur. 1900' de Drude tarafından önerilen 1925' te Lorentz tarafından geliştirilen serbest elektron kuramına göre, metal katılar, bir elektron denizi içinde bulunan katyonlardan oluşmuştur (Fessender,et.al.,2001). Buna göre; metalik bağda, pozitif iyonlar bir elektron bulutuna daldırılmış halde bir arada tutulurlar. Elektron bulutunu metal atomunun en dış yörüngelerindeki tek elektronlar meydana getirir. Elektron bulutu ile pozitif metal iyonları arasındaki etkileşme büyük bir bağlayıcı kuvvete sebep olur. Pozitif metal iyonları ile elektron bulutu arasındaki çekim, buluttaki elektronların ikili itmesini yendiği anda metalik bağ oluşur. Metal bağına katılan s ve p elektronlarının sayısından metallerin kristal yapılarının tahmini yapılabilir. (Metallerin tüm özelliği bu serbest elektronların varlığına göre açıklanır.) Geçiş metallerinde en dış elektronlardan başka 3d orbitallerindeki elektronlarda bağlanmaya katılır(Bekaroğlu,1972,Küçükönder,1992).

Metallerin birbirleriyle bağlanması,

1. Elektronlar ve pozitif yüklerin birbirini çekmesi
2. Basınç

ile olur. Metalik bağ; kovalent ve iyonik bağlar kadar kuvvetli değildir, basınç altında kuvvetli hale gelir. Metalik bağın ortalama bağ enerjileri  $\sim 89,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  dir. Buna göre metal bağları, kovalent veya iyon bağlarından yaklaşık olarak dört kez daha zayıftır.

### 3.3 Valans Bağ Teorisi (VBT)

VBT 1931’de Linus Pauling tarafından geliştirilmiş ve bu teori 1940-1960 yılları arasında yaygın olarak kullanılmıştır. VBT yarı dolu orbitallerin birbirleriyle örtüşmesiyle oluşmaktadır. Moleküllerde atomları bir arada tutan atomlar arasındaki kovalent bağlardır. Ortaklaşmadan sonra bağ elektronları atomlardan hiç birine tamamen ait değildirler. Elektronlar atom orbitallerinde bulunduğu göre, bir kovalent bağda elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanılabilmesi için, elektronları içeren atom orbitallerinin örtüşmesi gerekir, bu ise atomların birbirine iyice yaklaşması ile sağlanır. Kovalent bağları açıklamak için önerilmiş iki kuramdan birisi valans(değerlik) bağ (VBT) diğeri ise molekül orbitali teorisi (MOT) ‘ dir.

VBT’ ye göre moleküllerin oluşmasında atomların değerlik elektronları etkilenmektedir ve bağda genel bir moleküler orbital mevcut değildir. Bağ, her atomdan alınan birer orbitalin birleşmesiyle oluşur. Bir atomun orbitalindeki çiftleşmemiş elektron, diğeri atomun orbitalindeki çiftlenmemiş elektronla etkileşir, bu etkileşmeden sonra iki elektron birbirinden ayırt edilemez ve elektronlar birbirinin yerini alabilirler.

VBT’de metal ile ligant (koordinasyon bileşiklerinde merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara denir) arasındaki bağlanma, ligantların dış yörüngelerindeki eşlenmemiş elektron çiftleri ve metal iyonunun boş yörüngelerinin kaynaşmasıyla meydana gelir. Bu teoride, molekülü meydana getiren atomlar, orijinal karakterinin büyük bir kısmını korur (Tunalı,et.al.,1993).

### 3.4 Moleküler Orbital Teori (MOT)

Diğer teorilerle açıklanmayan bazı özellikleri izah etmek için geliştirilmiştir. Molekül orbital teorisi, Hund ve Mullikan tarafından geliştirilmiştir. Buna göre, değerlik elektronlarının, sadece kendi çekirdeklerinin değil molekülü oluşturan bütün çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir. Atomların atomik orbitallerin girişimi ile çekirdeklerinin tamamını kuşatan ve atoma değil moleküle ait olan molekül orbitalleri meydana gelir. Molekül orbital teoride metal ile ligantlar arasında kovalent bağ oluştuğunu düşünür.

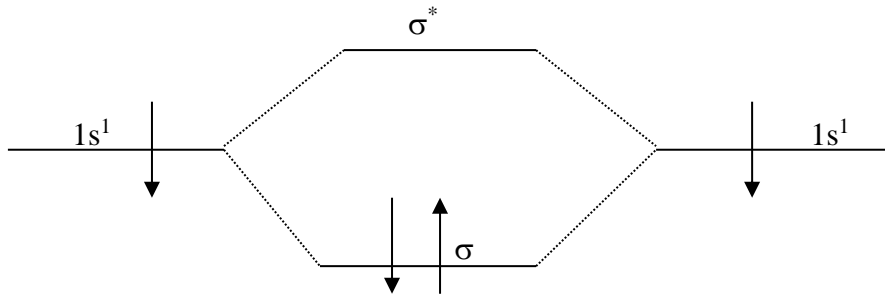
Bilindiği gibi elektron tanecik ve dalga karakterlidir. Bu yüzden atomdaki bir elektron ya bir atomik orbitalde tanecik olarak ya da Schrödinger dalga denkleminin bir çözümü olan bir dalga fonksiyonu şeklinde tanımlanır ve farklı enerji değerlerinde farklı şekillere sahip olabilir. Moleküllerdeki elektronlar oluşan molekül orbitallerine yerleşir. Molekül orbitalini tanımlayan dalga fonksiyonu da atomik orbitallerin çizgisel birleşimi(LCAO) yöntemi ile elde edilir. Molekül orbital teorisi daha kapsamlı ve spektroskopik bulguların açıklanmasında tercih edilir(Mohler,et.al.,1973).

Dalga mekaniği açısından iki atomlu bir molekülün değerlik orbitali, her iki A ve B çekirdeklerine ait orbital olarak tarif edilir. Bu orbitalde, moleküler orbital olarak adlandırılır. Moleküler orbitaller, bağ orbitalleri ( $\sigma$ ), anti-bağ orbitalleri ( $\sigma^*$ ) ve bağ yapmayan orbitaller olarak üç guruba ayrılır. Bağ yapmayan orbitaller merkez atomunun orbitalleridir.

Moleküler orbitaller atomik orbitallerin birleşmesiyle oluşur ve molekülü meydana getiren atomların çekirdekleri birbirinden uzaklaştığında tekrar atomik orbitallere ayrılırlar. Molekül orbital teoriye göre; bir molekülün bütün atomun çekirdekleri moleküler orbital ile sarılan bir orbital sistemi olarak tarif edilir. Moleküler orbitaller meydana gelirken atomik orbitallerin birleşmesi için aşağıdaki şartlar gereklidir(Scimeca,et.al, 1991).

- Orbitallerin enerjileri yaklaşık olarak aynı olmalıdır
- Orbitallerin hiç olmazsa belli miktarı aynı yeri işgal etmeli
- Orbitallerin girişim yapan kısımlarının, dalga fonksiyonlarının simetriklerine göre işaretleri aynı olmalıdır.

Bu şekilde meydana gelen moleküler orbital sayısı kendini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Moleküler orbitalde, kendini oluşturan atom orbitalleri gibi en fazla iki elektron alır. Elektronlar bu orbitalleri düşük enerji seviyelerinden başlayarak doldurur (Griffiths,et.al.,1986). Eş enerjili moleküler orbital varsa, önce bunların her biri birer elektronla paralel spinli olarak dolar (Fessenden,et.al.,2001). Şekil 3.1’ de  $H_2$  molekülünün molekül orbital teoriye göre meydana gelişi gösterilmiştir.



Şekil 3.1  $H_2$  Molekülünün Molekül Orbital Teoriye Göre Meydana Gelmesi.

### 3.5 Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kristal alan teorisi valans bağ teorisi ile aynı yıllarda fizikçiler tarafından önerilmiştir. L.Pauling 1931’ de valans bağ teorisini sistemleştirirken, 1929 yılında H. Bethe ve 1932’ de J.Han Vleck kristal alan teorisini geliştirmişlerdir(Fessenden,et.al.,2001). Kimyasal bileşiklerin valans bağ teorisi ile açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek için kristal alan teorisi ortaya atılmıştır. Kristal alan teorisine göre, komplekslerde merkez atomu ile ligantlar arasındaki etkileşim tümüyle elektrostatiktir. Kristal alan teorisi, ligantların yapısını ve hacmini

dikkate almaksızın ligantların üstündeki yükü noktasal negatif yük veya nokta dipol ve merkez atomu orbitalleri ile ligant orbitalleri arasındaki bağı da tamamen iyonik kabul eder (Scimeca,et.al.,1991, Fessenden,et.al.,2001). Kristal alan teorisine göre, her bir ligant kendi etrafında negatif bir elektrik alan oluşturur. Bu yıllarda, kristallerde eksi yüklü iyonlarla çevrili metal iyonlarının spektrumlarını açıklamak için bu metot kullanıldı.

### 3.6 Ligant Alan Teorisi (LAT)

Kristal alan teorisi komplekslerin bazı özelliklerini tam olarak açıklayamamıştır. Bu durum ligant alan teorisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ligant alan teorisi, kristal alan teorisinin değiştirilmiş şeklidir (Bekaroğlu,1972). Kristal alan teorisinin geliştirilerek, iyonik etkileşim yanında kovalent etkileşime de yer veren şekli olan ligant alan teorisi veya diğer adı ile düzeltilmiş kristal alan teorisi kullanılmaktadır. Kristal alan teorisinde sadece ligantlar tarafından meydana getirilen alan dikkate alınırken, ligant elektronlarının etkileri ihmal edilir. Ligant alan teorisinde, merkez atomu ile ligant atomu arasında  $\pi$  bağı söz konusudur. Bu bağ, merkez atomunun bir d orbitali ile ligant atomunun belirli bir atomu arasında meydana gelir ve bağın elektronları merkez atomu tarafından sağlanır. Ligant atomlarında bulunan her orbital, geometrisinden dolayı böyle bir bağ veremez. Bu bağın oluşabilmesi için ligant orbitallerinin simetrisi merkez atomun orbitallerinin simetrisine uygun olmalıdır (Bekaroğlu,1972).

### 3.7 Elektronegatiflik

Pauling (Pauling,1960)' e göre; “ elektronegatiflik, bileşikteki bir atomun bağ elektronlarını kendine çekme eğilimidir .”

Mulliken (Mulliken,1934)' e göre; “ bir atomun iyonlaşma enerjisi ve elektron kazanma enerjisinin, elektronların atom tarafından çekilmesinin bir ölçüsü olduğunu ve bir atomun elektronegatifliğinin, o atomun iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi değerlerinin ortalaması olarak tanımlanabileceğini önerdi .”

Allred ve Rochow (Allred,et.al.,1958) e göre;” elektronegatifliği, bir atomun çekirdeğinin değerlik elektronlarına uyguladığı Coulomb çekim kuvveti olarak tanımladı .”

Sanderson (Sanderson,1952)’ a göre;”periyodik cetvelde soldan sağa doğru gidildikçe, atom büyüklüğünün azalması ve elektronegatifliğin artmasından hareketle, elektronegatifliği; bir atomun ortalama elektron yoğunluğu olarak tanımlamıştır .”

Person (Person,1990) ve Allen (Allen,1989)’ de elektronegatiflik tanımlarını önermişlerdir. Allen’ in tanımı, iyonlaşma enerjilerini kullanarak kolaylıkla hesaplanabilme gibi bir avantaja sahiptir. Elektronegatiflikle ilgilenenlerin çoğu, elektronegatifliğin atoma bağlı olduğu kadar molekülün yapısına da bağlı olduğu konusunda hemfikirdirler.

Jaffe (Jaffe,1962)’ ye göre; “bu anlayışı atomlardan çok, orbitallerin elektronegatifliği konusunda bir kuram geliştirmek için kullanmıştır.

Elektronegatiflik, bir atomun molekülde elektronları çekme kabiliyeti idi. Molekülde, atomların elektron çekme kabiliyetlerinin kantitatif ölçüsü; her atomun iyonlaşma enerjisi ile elektron ilgisinin ortalaması alınarak elde edilebilir. Ancak çok az elementin elektron ilgisi ölçülebilmiştir. Bağ oluşturan atomların hangisinin elektron alacağı hangisinin elektron vereceği, ne iyonlaşma enerjisi ne de elektron ilgisiyle açıklanabilir. Bu konuyu açıklayabilmek için elektronegatifliğin hesaplanmasına ihtiyaç vardır.

Elektronegatiflik bağların iyonik mi, kovalent mi olduğunun anlaşılmasında kullanılır. Molekülde bulunan iki atom arasındaki elektronegatiflik farkı büyükse, bağ elektronları elektronegatifliği büyük olan atomun yanını tercih eder ve iyonik bağa sebep olurlar. Fark küçüldükçe, bağın elektronları iki atom tarafından ortaklaşa kullanılır ve bu durum kovalent bağın oluşmasına sebep olur.

Elektronegatiflik, atomun iyonlaşma ve elektron ilgisi enerjileri toplamına eşit olan (N) bir büyüklük olarak da tanımlanabilir (Rao,et.al., 1986 ).



$$N = I + \varepsilon \quad (3.1)$$

Genellikle küçük atomlar, elektronları büyük atomlara göre daha çok çekerler ve bu yüzden küçük atomlar daha elektronegatifler. Elektronegatifliği büyük olan element, elektronegatifliği küçük olan elementten elektron alarak elektron yoğunluğunu artırır. Böylece alıcı atom üzerinde negatif yük artışı olur, elektronegatifliği küçük olan elementte ise elektron yoğunluğu, nötral atomunkinden az olacağından bu elementin üzerinde ise pozitif yük artışı olur. Elektron dağılımındaki bu düzensizlik bağ enerjisinin artmasına neden olur, bu enerjinin artmasının sebebi diğer etkilere ek olarak oluşan kısmi negatif ve kısmi pozitif yükler arasındaki çekim kuvvetidir.

### 3.8 Elektron İlgisi

Atomların elektron alma veya alabilme kabiliyetlerine ya da gaz fazında nötral bir atoma ve iyonla bir elektron eklendiği zaman açığa çıkan enerjiye elektron ilgisi denir.



Yukarıdaki ifadede belirtildiği gibi elektron alan atom, negatif yüklü bir iyon haline gelir. Bu olayda ortaya çıkan enerji miktarına elektron ilgisi denir ve fazladan bir elektronun atoma ne kadar sıkı bağlandığının bir ölçüsüdür. Elektron ilgisi atom büyüklüğü ve atomun etkin çekirdek yüküne bağlıdır. Atoma dışarıdan katılan elektron eğer kuvvetli bir etkin çekirdek yükünün etkisinde bulunan bir orbitale yerleşirse, büyük miktarda enerji açığa çıkar ve o element yüksek elektron ilgisine sahip olur. Bu durum periyodik cetvelin sağ üst kısmındaki elementlerde görülür. Atom numarası küçük olan atomun elektron ilgisi, büyük atom numaralı olandan daha fazladır. Bu durum, küçük atom numaralı atoma katılan elektronun çekirdeğe daha yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

Elektron ilgisi, iyonlaşma enerjisinde olduğu gibi elementin birinci iyonlaşma enerjileri 1A grubunda yukarıdan aşağıya doğru inildikçe azalır ancak ikinci periyot elementlerinde durum böyle değildir. Bunun nedeni ise atom yarıçaplarının küçük,

elektronlar arası itme kuvvetinin büyük ve dolayısıyla atoma elektron katılmasının güç olmasıdır. Bu nedenle yedinci gurubun üçüncü periyodunda bir maksimum gözlenmektedir. Ayrıca geçiş metallereinden (n-1)d<sup>10</sup> elektron yapısına sahip olan Zn, Cd ve Hg' nin elektron ilgilerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Periyotlar cetvelinde soygazlara doğru gidildikçe elektron ilgisi artmaktadır. (Slivinsky,et.al.,1972 ,Fessenden,et.al.,2001)

### 3.9 İyonlaşma Enerjisi

Bir atoma az miktarda enerji verildiğinde, bir elektron daha yüksek enerji düzeyine uyarılabilir. Verilen enerji yeteri derecede büyükse elektron atomdan tamamen uzaklaştırılabilir. Gaz halindeki nötr bir atomun en dış seviyedeki elektronunu koparabilmek için gerekli olan enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. İyonlaşma enerjileri atomik spektrumlarından çıkarılır ve birimi de kJmol<sup>-1</sup> olarak ifade edilir. Elektron koparılması için elektrik alan kullanıldığından bu enerjiye iyonlaşma potansiyeli de denir. Baş kuantum sayısı sonsuz olan bir orbitalin sonsuz uzaklıkta olması anlamında olduğundan bu orbitaldeki elektron çekirdekten tamamen koparılmış durumdadır. Bu nedenle iyonlaşma enerjisi, elektronun bulunduğu orbitalin enerjisi ile baş kuantum sayısı sonsuz olan iyonlaşma enerjisi daima endotermiktir ve pozitif işaretlidir.



Burada n=0, 1, 2,..... A nötr atomu; I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>,....atomun birinci, ikinci vb. gibi iyonlaşma enerjilerini; A<sup>+</sup>, A<sup>+2</sup> atomun pozitif iyonunu ve e<sup>-</sup>de elektronu göstermektedir. Bir elementin ikinci iyonlaşma enerjisi, o elementin +1 yüklü iyonundan bir elektron koparmak için gereken minimum enerjidir. Pozitif yüklü iyonun yükü büyüdükçe iyondan elektron koparmak güçleşir. Buna göre iyonlaşma enerjileri I<sub>1</sub>< I<sub>2</sub>< I<sub>3</sub>< .....şeklinde sıralanır. Sıralamanın bu şekilde olmasının sebebi atomun iyon haline geçmesiyle yükün artması ve alt kabukların enerjileri arasındaki farkın azalmasındandır. Elektronun bulunduğu orbitalin baş kuantum sayısının büyük olması elektronun uzakta olması veya çekirdek tarafından küçük bir kuvvetle çekilmesi anlamında olacağından iyonlaşma enerjisinin küçük olmasına neden olur. Atom büyüklüğü, çekirdek yükü, iç tabaka elektronlarının çekirdek yükünü hangi oranda

perdelediği ve uzaklaştırılan elektron türü (s, p,d, f) gibi faktörler iyonlaşma enerjilerini etkiler. Küçük bir atomdaki değerlik elektronları büyük atoma göre daha sıkı tutulur. Böylece iyonlaşma enerjisi atom büyüklüğü arttıkça azalır.

Tablo 3.1 2. ve 3. periyot elementlerinin birinci iyonlaşma enerjileri ( $\text{kJmol}^{-1}$ ).

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	899	801	1086	1403	1314	1681	2080
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
496	737	577	786	1012	999	1255	1521

Tablo 3.2 Na ve Mg elementlerinin iyonlaşma enerjileri.

Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII
11	Na	496	4562	6912	9544	13353	16610	20115
12	Mg	738	1451	7733	10540	13628	17995	21704

İyonlaşma enerjisi periyodik cetvelde yukarıdan aşağıya doğru inildikçe küçülür, soldan sağa gidildikçe artar. İyonlaşma enerjisinin periyotlar boyunca artması düzenli değildir. Sebebi yarı dolu alt kabukların orbitallerinde paralel spinli elektronların bulunmasının atomun kararlılığını arttırmasıdır. Pauli prensibine göre, paralel spinli elektronlar birbirinden uzakta olmalıdır. Sonuçta; elektronlar arasındaki itme kuvveti küçülür ve atom kararlılık kazanır, böyle atomlardan elektron koparmak güçtür. Eşleşmemiş elektronların sayısının büyük olması ile iyonlaşma enerjisi büyük olur. (Slivinsky,et.al.,1972 , Fessenden,et.al.,2001)

### 3.10 Değerlik Elektronları

Kimyasal tepkimelerde atomların değişikliğe uğrayan elektronlarına değerlik elektronları denir. Bunlar çekirdek tarafından kuvvetle çekilmeyen elektronlardır. Atom çekirdeklerinin elektronları çekme gücü iyonlaşma enerjisi ile belirlenir. Atomlardan elektron koparmak için ışık enerjisinden veya atomun yüksek enerjili elektronlarla

bombardımanından yararlanır. Bu yöntemlerle atomun bütün elektronlarını koparmak mümkündür, ancak kimyasal olaylarda elektronların değişikliğe uğratılması için gereken enerji atomlar arası etkileşmelerden sağlanır. Bu etkileşmelerde az sayıda elektron değişikliğe uğrar, değişikliğe uğrayan bu elektronlara değerlik elektronu denir. Baş kuantum sayısı (n) en büyük olan orbitallerdeki ( $n_s$ ,  $n_p$ ) elektronları değerlik elektronlarıdır. Geçiş elementlerinde baş kuantum sayısı bir eksik d orbitalindeki (n-1)d elektronlarda değerlik elektronu sayılabilir. Örneğin; Cl ( $3s^2 3p^5$ ) atomunun değerlik elektron sayısı 7, Sc ( $3d^1 4s^2$ ) atomunun değerlik elektron sayısı 3' tür. (Fessenden,et.al.,2001)

### 3.11 Koordinasyon Sayısı

Bir koordinasyon bileşiminde, merkez atomuna bağlanan atomların sayısına, o bileşimin koordinasyon sayısı denir ve bu sayı 2 ile 12 arasında değişir, en çok rastlanan 4 ile 6 olanlarıdır. Koordinasyon sayısı şu şekilde de tarif edilebilir, bir iyonun etrafındaki zıt yüklü iyon sayısına koordinasyon sayısı denir. İyonlar arasındaki kuvvet koordinasyon sayısı ile artar, merkez atomunu çevreleyen ligantlar genel olarak negatif iyonlar ( $Cl^-$ ,  $CN^-$ ) veya nötral moleküller ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) olabilir. Koordinasyon bileşiminde, merkez atomuna bağlı ligant atomlarının sayısına da koordinasyon sayısı denir (Fessenden,et.al.,2001).

Merkez atomunun çevresindeki ligant sayısı arttıkça kristal alan yarılmaları da artar. Çünkü metalin değerlik orbitalleri, artan ligant sayısı ile orantılı olarak daha çok etkilenir ve kristal alan yarıma enerjisi büyür. Aynı metal ve liganttan oluşan oktahedral komplekslerin kristal alan yarıma enerjisi tetrahedral komplekslerden daha büyüktür.

### 3.12 Oksidasyon Sayısı

Oksidasyon sayısı, atomun pozitif veya negatif yük sayısıdır. Bir atomun bir bileşikteki oksidasyon sayısı, bileşik içerisindeki elektronlar belirli şekilde atomlar arasında bölüşüldüğü zaman, o atomun payına düşen elektrik yükünün büyüklüğü ve

işaretidir. Bileşik iyonlardan meydana geliyorsa, her iyonun elektrik yükü ve cinsi oksidasyon basamağı ve sayısını tanımlamaktadır.

### 3.13 Hibritleşme

Aynı tür atomlar arasında kimyasal bağların oluşması, ortaklanmış elektron kavramını getirmiştir. Kovalent bağ olarak adlandırılan bu bağlarda, ortaklanmış elektron çiftleri bağı oluşturan atomlar tarafından sağlanmalıdır. Daha öncede belirtildiği gibi, kovalent bağı oluşması atom orbitallerinin örtüşmesi ile gerçekleşiyor. Pauli prensibine göre; bir orbitalde en fazla iki elektron bulunabileceğinden, örtüşme ile oluşan orbitalde de en fazla iki elektron bulunabilir. Bu yaklaşıma göre; her atom sahip olduğu çiftlenmemiş elektron sayısı kadar kovalent bağ yapar, bu yaklaşım kimyasal bağların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

Örneğin; Be=  $1s^2 2s^2$  elementinde çiftlenmemiş elektron bulunmadığından kovalent bağ yapmaması gerekir ancak  $BeH_2$  molekülünde bir doğru boyunca yer alan iki kovalent bağ vardır, B=  $1s^2 2s^2 2p^1$  çiftlenmemiş bir elektron olduğundan yalnızca bir kovalent bağ yapması beklenir ancak  $BF_3$  molekülünde aralarında  $120^\circ$  olan üç kovalent bağ olduğu bilinmektedir. Bu durumda kovalent bağların açıklanmasındaki bu yetersizlik, yalnızca atom orbitallerindeki çiftlenmemiş elektron sayısının azlığından değil, atom orbitallerinin uzaydaki yönelmelerinin kovalent bağlarından farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Atomların elektron yapısı ile molekül geometrileri arasındaki bu uyumsuzluğu gidermek için hibritleşme kavramı önerilmiştir. Hibrit melez anlamına gelmektedir. Buna göre, molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunu açıklayabilmek için, iki veya daha çok atom orbitalinin birbiri ile 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 ya da hibritleşme temel halde bulunan bir atomun, değerlik tabakasındaki atomik orbitallerin hepsinin veya bir kısmının dalga fonksiyonlarının melez orbitali olarak adlandırılan orbitalleri meydana getirmek üzere yeniden

birleşmesidir. Aynı atom, farklı hibritleşmeye uğrarsa elektronegatifliği farklı değer alır. s orbitali diğer orbitallerden daha düşük enerjili olması nedeniyle elektronegatifliği daha fazladır. Ortaklaşmamış elektron çiftleri, elektronegatifliği fazla olan hibrit orbitallerini tercih eder, s orbitalinin hibrit oluşturması sırasında, hibrit orbitalinin enerjisi düşer. Hibrit orbitalinin enerjisinin düşük olması, o orbitale kolaylıkla elektron verilebileceği anlamına gelir. Bu da söz konusu orbitalin elektronegatifliğinin büyük olduğunu gösterir. Hibrit bağlarındaki hibrit orbitallerinin enerjileri daima düşüktür.

Matematiksel olarak hibrit orbitalleri, atom orbitallerinin doğrusal(lineer) birleşmesi ile (LCAO) elde edilir. Orbitaller birer dalga fonksiyonu ile tanımlandığına göre, LCAO yöntemiyle hibrit orbitallerine ait dalga fonksiyonunu  $\psi_i$ ' yi bulmak için, atom orbitallerinin normalize edilmiş dalga fonksiyonlarını  $\Phi_i$ , hibritleşmeye katkı paylarını gösteren  $C_i$  katsayıları ile çarpılarak toplanır.

$$\psi_i = \sum C_i \Phi_i \quad (3.4)$$

$C_i$ ; molekülün yapısına uygun yeni bir dalga fonksiyonunu üretmek için kullanılır.  $C_i$  katsayısının atom orbitalinin hibritleşmeye katkılarını gösterir, hibrit orbitallerinin sayısının hibritleşmeye katılan atom orbitallerinin sayısına eşittir ve hibrit orbitallerine ait  $\psi_i$  dalga fonksiyonları da normalize' dir.

$$\psi_i = \sum C_i \Phi_i = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + C_3 \Phi_3 + \dots \quad (3.5)$$

Atom orbitalleri gibi, hibrit orbitalleri de normalize edilir.

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (3.6)$$

$\psi_i$ ' nin değerleri (3.6)' da yerine konulur ve gerekli işlemler yapılırsa toplam ihtimal,

---

\* Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe Koordinasyon Bileşiği veya Kompleks adı verilir.

$$\int \psi^2 d\tau = \int \left( \sum_i C_i \phi_i \right)^2 d\tau = \int \left[ (C_1 \phi_1)^2 + (C_2 \phi_2)^2 + 2C_1 C_2 \phi_1 \phi_2 + \dots \right] d\tau \quad (3.7)$$

$$\int \psi^2 d\tau = C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau + \dots \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

$\phi_1$  ve  $\phi_2$  : Atomik orbitallerin üst üste binme integralidir.

$C_1^2$  ve  $C_2^2$  : Elektronun sırasıyla  $\phi_1$  ve  $\phi_2$  atom orbitallerinde bulunma ihtimali

$2C_1 C_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau$  :  $\phi_1$  ve  $\phi_2$  atom orbitallerinin üst üste binme ihtimali ya da elektronun iki atom arasındaki bölgede bulunma ihtimalidir.

Hibritleşme türleri sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, sp<sup>3</sup>d, sd<sup>3</sup>, d<sup>2</sup> sp<sup>3</sup>, dsp<sup>2</sup>, dsp<sup>3</sup> şeklindedir. Hibritleşme olayı iyonik değil, kovalent bileşikler için geçerlidir. (Griffiths,et.al.,1986,Mohler,et.al.,1973, Fessenden,et.al.,2001)

### 3.14 Coster-Kronig Geçişleri Üzerine Kimyasal Etkiler

Element kimyasal bir bileşiğe katılıyorsa, yayımladığı X-ışını spektrumunda değişimler görülmektedir. Bunlar; yayımlanan X-ışını çizgisinin şiddeti, dalga boyu ve şekli' dir.

Kimyasal bir bileşikteki ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır dolayısıyla metal ligant etkileşmesi artacaktır. Bunun sonucu olarak ta  $K_{\beta}$  X-ışını şiddetini artırır. Uzun ve kısa dalga boylu çizgiler için kaymaların sebebi; elektriksel kuvvetlerin etkisi, değerlik elektronlarının bağa katılması ve elektronun perdelemesi sonucu enerji değişimleridir. Atomun değerlik orbitali içinde veya çevresinde yer alan elektronların enerji dağılımlarının değişmesi karakteristik X-ışını şiddetinin değişmesine sebep olur. Bu değişimin sebebi ise; herhangi bir yolla seviyeler arası geçiş

yapan elektronların uyarılma ihtimallerinin ve geçiş hızlarının moleküller orbitaller için farklı değerler almasıdır (Planes,et.al.,1992, Küçükönder,1993). Molekül içinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır (Yamoto,et.al.,1986).

Kimyasal etki; maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak karakteristik X-ışını çizgisinin enerjisinde, mutlak ve bağlı şiddetinde değişikliklere sebep olur. Kimyasal etki; her gurup elementi için farklıdır, ayrıca bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Birçok çalışmadan da görüldüğü gibi karakteristik X-ışını yayımlanması, elementin fiziksel durumuna veya kimyasal bağlanma çeşitlerine bağlı olarak değişir. Maddenin moleküler bağı, kristal (oktahedral, tetrahedral,...) ve kimyasal yapısı karakteristik X-ışını soğurma ve yayımlanması ihtimalini etkileyen faktörlerdir(Yamoto,et.al.,1986). Çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ve kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ile ilgili olan kimyasal etki en çok 3d gurubu elementlerinde gözlenmiştir. Kimyasal etki; özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarına çok hassastır. Atomun elektronegatiflik etkisi, merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligantların dağılımı ve ligantların yapısı atomun simetri durumlarını etkilediği için karakteristik X-ışını yayımlama ihtimalleri değişir. Ayırma gücü yüksek sayaçlarla, kimyasal kayma yardımıyla koordinasyon sayıları ve bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları ölçülebilir (Mazalow,et.al.,1983 ). Molekülerin yapıları karakteristik X-ışını çizgisinin durumunu etkiler. Bir atomun kimyasal bağına katılması ile moleküllerdeki elektronların birbirine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır , değerlik elektronunun yoğunluğu önemli derecede değişir. İç seviyelerin enerjileri yani X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna oldukça bağlıdır. Bu nedenle, kimyasal bileşiklerde, ilgilenilen atomun karakteristik X-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim, kimyasal kayma olarak adlandırılır (Mazalow,et.al.,1983 ). Kimyasal kayma, incelenen bileşikler içinde elektron yoğunluğunun değişiminin incelenmesini sağlar ve atomun kimyasal durumları hakkında bilgi verir. Geçiş metallerinin  $K_{\alpha}$  X-ışını spektrumunda  $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$  şeklinde yarıma ve enerjideki kaymalar da, çiftlenmeyen elektron sayısının artması ile artar.  $K_{\alpha}$  çizgi yarımlanmasının büyüklüğü, kimyasal bağın tipine bağlıdır. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir.



Kaymalardan yararlanarak incelenen numunenin alaşım mı, bileşik mi olduğu anlaşılabilir.

$f_{12}$ ,  $f_{23}$  ve  $f_{13}$  Coster-Kronig geçişlerine kimyasal etkiler sebebiyle L tabakası floresans tesir kesiti ve floresans verimi üzerine kimyasal etkiler meydana gelmiştir. Farklı moleküllerin enerjileri de farklıdır, bu moleküllerin enerjileri ligantların ve merkez atomlarının arasındaki bağ uzunluğu hakkında bilgi verir. Bu yüzden;  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  floresans tesir kesitleri değişen bağ enerjisi ile değişir.  $L_i$  ( $i=1,2,3$ ) alt tabaka floresans tesir kesitlerinin ve floresans verimlerinin değişmesi sebebiyle Coster- Kronig geçişlerinin  $L_i$  alt tabakaları arasındaki primer boşluk dağılımı değişir. Özellikle  $L_1$  ve  $L_2$  ile  $L_2$  ve  $L_3$  alt tabakaları arasındaki Coster-Kronig geçişleri  $L_3$  alt tabakasının ilave uyarılmasına,  $L_{\alpha}$  floresans tesir kesitlerinin şiddetlenmesine sebep olur. L alt tabakası soğurma kıyılarında, Coster-Kronig geçişleri nedeniyle L alt tabaka tesir kesitlerinin şiddetinde bir artış olmaktadır(Söğüt,2000), bu da floresans tesir kesiti ile floresans veriminde bir değişime neden olmaktadır.

Çoğunlukla normal ve ağır elementler  $L_{\alpha}$  X-ışını çizgileri EDXRF analizlerinde kullanılmaktadır.  $L_{\alpha}$  XRF tesir-kesitinin tam olarak tanımlanabilmesi için Coster-Kronig geçişlerinin de hesaba katılması gerekmektedir. Coster-Kronig geçişleri L tabakası için  $L_1 \rightarrow L_2$ ,  $L_1 \rightarrow L_3$  ve  $L_2 \rightarrow L_3$  şeklinde olmaktadır. L, M, N, O ve P kabuklarının orbital enerji seviyelerinin artan baş kuantum sayısı ile ( $n$ ) birbirlerine yaklaşması, dış enerji seviyelerini kimyasal çevreye daha duyarlı yapar; kristal alan teorisine göre, dış enerji seviyesi ligantlar tarafından oldukça etkilenir. Bu etkiler  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  karakteristik X-ışını geçişlerinde önemli rol oynarlar(Söğüt,1995). Kimyasal bağ oluşumuna valans elektronlarının katılması ile daha dış kabukların bağ enerjilerinde ve perdelemede bir değişim meydana gelir. Bu yüzden, daha dış L kabuğu elektronlarının bağ enerjileri kimyasal çevreden etkilenir. Dış L kabuğu elektronlarının farklı bileşiklerde farklı bağlanma enerjilerine sahip olduklarından bu elektronların sökülme ihtimalleri de farklı olacak ve L kabuğu için ortalama floresans veriminde farklı bileşiklerde farklı değerler alacaktır(Söğüt,2000).

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

# DENEY SİSTEMİ VE NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

### 4.1. Karakteristik X-Işınlarmın Sayılması

Elementler tarafından yayınlanan karakteristik X-ışınları sintillasyon veya orantılı sayaçlarla sayılabilir. Fakat yarı iletken sayaçlarda ayırma gücünün büyük olması, istenilen geometrik şeklin verilebilmesi, iyon çifti hasıl etmek için harcanan enerjinin düşük olması bunlara olan ilgiyi ve kullanım alanını arttırmıştır. Elementlere ait karakteristik X-ışınlarının sayılması birçok araştırma alanı için önemlidir ve X-ışını spektrumlarını elde etmek için çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Sayaç seçiminde bazı faktörler önemlidir; bunlar dedektör tipi, ayırma gücü ve hassas olduğu enerji bölgesidir. Ayırma gücü en yüksek sayaçlar, yarı iletken sayaçlardır. (Şekil 4.1 )

### 4.2. Yarı İletken Dedektörler ve Sayma Sistemi

X-ışını şiddet ölçümlerinde en önemli gelişmelerden biri Lityum sürüklenmiş katıhal sayaçlarının yapılması teşkil eder. Si(Li) yarı iletken dedektörü, bir pozitif ( p-tipi ) ve negatif ( n-tipi ) bölgeleri arasında intrinстик ( i-tipi) bölgesine sahip bir kristalden ibarettir. Böyle bir dedektör p-i-n tipi bir diyottur. Sürüklenme bölgesi p-tipi silisyum içine lityum sürüklenmesiyle elde edilir. Sayaç yüzeyinin ince p tabakası aktif değildir ve sayma sistemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Sayacın iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli olan geometrik verimlilik, dedektörün alanı ile doğru orantılıdır, ancak sayacın rezolüsyonu azaldıkça geometrik verimlilik artar. Dedektörün kalınlığı ise soğurma verimliliği ile doğru orantılıdır. Kullandığımız dedektörün aktif alanı  $12,5\text{mm}^2$  ve kalınlığı  $2\text{mm}$  dir. Elektrotlar, lityum sürüklenmesi ile elde edilmiş silisyum yüzeyine yaklaşık  $200\text{Å}$  kalınlığında altın buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) tutulmalıdır, bunun için saya

30lt sıvı azot alabilecek bir kaba yerleştirilmiştir. Sayaç dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 13 $\mu$ m kalınlığında Berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. E enerjili bir foton dedektörün aktif alanına düştüğünde silisyum atomlarını iyonlaştırır. Foton, enerjisinin tamamını fotoelektrona verir. Fotoelektron dedektör içerisinde hareket ederken, yolu boyunca elektron-boşluk çiftleri meydana getirir ve bu olay fotoelektronun enerjisi bitinceye kadar devam eder. Si(Li) dedektöre yaklaşık 500Volt' luk ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alanı, fotonların oluşturduğu elektron-boşluk yüklerini toplar.Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye yönelirler ve sonuçta dedektör içine gelen fotonun enerjisi ile orantılı sayıda elektron-boşluk çifti oluşur. p ve n-tipi bölgelerde, elektrik alan aracılığıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik sistem aracılığıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjiye karşılık gelen kanala yerleştirilir.Şekil 4.2' de deney sistemi şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.1. Bazı Dedektörlerin Ayırma Güçleri.

Şekil 4.2. Deney Sisteminin Şematik Gösterimi.

### **4.3. Si(Li) Dedektörünün Verimlilik Eğrisinin Tayini**

X-ışını spektroskopik çalışmalarında, dedektör verimliliğinin bilinmesi ve verimlilik eğrisinin tayin edilmesi gerekmektedir. Dedektör verimliliği beş sınıfta incelenmektedir. Bunlar intrinsik verimlilik; dedektörün intrinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu

bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır, bağıl verimlilik; herhangi bir enerjideki dedektör verimliliğinin, diğer enerjideki dedektör verimliliğine oranı olarak tanımlanır, mutlak verimlilik; dedektörde sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak dedektör mesafesine bağlı olarak değişir, sayma verimliliği; dedektörde ilgili enerjide, sayılabilir puls meydana gelme ihtimalidir, radyal verimlilik; herhangi bir enerjide, dedektör verimliliğinin dedektör yarıçapına bağlı olarak değişimi gösterir.

Enerjisi E olan bir foton için yarı iletken bir dedektörün sayma verimi (Kurucu,1993),

$$\varepsilon_E = \varepsilon_R \cdot G(E) \quad (4.1)$$

ile ifade edilir. Burada, G(E), geometri faktörü  $\varepsilon_R$  ise relatif sayma verimidir, mutlak verimle çeşitli düzeltme faktörlerinin çarpımı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\varepsilon_R = \varepsilon_a \cdot f_a \cdot f_{Au} \cdot f_d \cdot f_e \cdot f_c \cdot \varepsilon_s \quad (4.2)$$

Burada,  $\varepsilon_a$ , tüm yükün toplanmış olduğu kabul edilen dedektörün hassas hacminin intristik verimidir.  $f_a$ , dedektör yüzeyinin dışında bulunan maddelerdeki soğurma için düzeltme faktörü;  $f_{Au}$ , altın elektrotlardaki soğurma için düzeltme faktörü;  $f_d$ , altın ve hassas hacim arasında bulunan ölü tabakadaki soğurma için düzeltme faktörü;  $f_e$ , hassas hacimden kaçan silisyuma ait karaktersitik X-ışınları için düzeltme faktörü,  $f_c$  ise kolimasyon etkileri için düzeltme faktörüdür.  $\varepsilon_s$  ise toplam yük toplanmasının verimidir.

#### 4.4. Numunelerin Hazırlanması

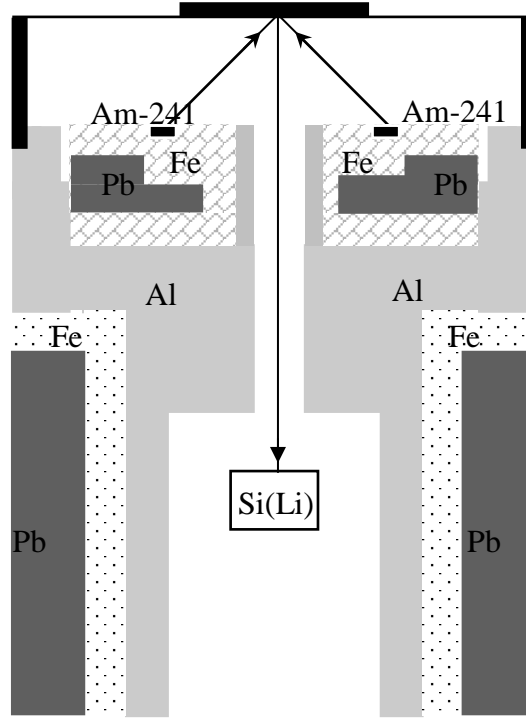
Çalışmak istediğimiz elementlerin toz ve foillerini laboratuvar imkanları içerisinde temin ettik. Çalışmanın amacına uygun olarak, incelenen element saf olarak ve bileşikler halinde kullanılmıştır. Maddeler parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için, SpeX el havanında iyice öğütüldükten sonra 400mesh' lik elekten

geçirilmiştir. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan maddeler, hassaslığı  $10^{-3}$  olan elektronik terazide tartılmıştır.

Numuneler, dedektör sistemine uygun olarak, maylar film üzerine serilerek hazırlanmıştır. Numuneler, Ba, BaO, BaO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>X2H<sub>2</sub>O, BaCrO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, Ce, CeO, CeO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, CeCl<sub>3</sub>X7H<sub>2</sub>O, Ce(SO<sub>4</sub>)X4H<sub>2</sub>O bileşikleri ve elementlerden hazırlanmıştır.

#### 4.5. Ölçülerin Alınması

Numunelerimiz, 75mCi şiddetinde filtre edilmiş Am-241 halka kaynağından çıkan 5,9keV' lik gamma ışınlarıyla bombardıman edilmiştir. Numuneler, deneme sayımları alındıktan sonra alınan spektrumların pik/temel sayma oranı dikkate alınarak, 1000-3000s gerçek sayma zamanı ile sayıldı. Spektrumda kolimatör maddesinden gelen piklerin oluşturacağı olumsuz durumları ortadan kaldırmak için, çalışılan Ba, La ve Ce element ve bileşikleri Pb kolimatörle incelendi. Deney sisteminde, Canberra marka Si(Li) yarı iletken dedektörü, 75mCi' lik Am-241 (5,9keV) radyoizotop halka kaynak, ön amplifikatör, amplifikatör, ADC (Analog-Digital Converter), sistem 100 bilgisayar kartı, bilgisayar ve spektrumların verilerini alabilmek için yazıcı kullanılmıştır. Elektronik gürültünün azaltılması ve oda sıcaklığında buharlaşabilen, iletkenlik artırıcı lityumun buharlaşarak ayrılmasının önlenmesi amacı ile dedektör sıvı azot sıcaklığında (-196<sup>0</sup>C) tutulmuştur. Ön amplifikatör, dedektöre gelen karakteristik X-ışınlarının birkaç milivolt mertebesinde elektrik pulslarına dönüştürüldükten sonra, amplifikatöre ulaşan elektrik pulsları 0-10Volt mertebesinde yükseltilir. Bu elektrik pulsları, ADC(Analog-Digital Converter)' de sayısal değerlere dönüştürüldükten sonra büyüklüklerine göre 4096 kanallı ekranda, enerjilerine uygun pikler oluştururlar. Böylece farklı sayı ve enerjide gelen pulslar ekranda izlenen karakteristik X-ışını spektrumunu verir. Bu karakteristik X-ışını spektrumundaki piklerin net alanları sistemde verilen bir program yardımıyla alınmıştır. Deney geometrisinin şematik gösterimi Şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3 Deney Geometrisi.

#### 4.6. Özsoğurma Düzeltme Faktörünün Hesaplanması

Am-241 kaynağından çıkan fotonların numune atomlarının K ya da L tabakasında boşluk meydana getirmesi, bu boşluğun üst tabakadaki elektronlar tarafından doldurulması sonucu yayımlanan  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$  karakteristik X-ışınları farklı enerjilere sahiptir. Bu yüzden numunelerden soğurulmaları da farklıdır. Özsoğurma düzeltmesi,

$$\beta_{Li} = \frac{1 - \exp\left[(-1)\left(\frac{\mu_{inc}}{\cos \theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos \varphi}\right)t\right]}{\left(\frac{\mu_{inc}}{\cos \theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos \varphi}\right)t} \quad (4.3)$$

ifadesi ile elde edilir (Sögüt,ve diğ.,1999). Burada;  $t$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ )numunenin kalınlığı,  $\theta$  ve  $\varphi$  sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yapmış oldukları açılarıdır.  $\mu_{\text{inc}}$  ve  $\mu_{\text{emt}}$  ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışını için numunelerin toplam kütle soğurma katsayılarıdır.

$\theta$  açısının hesaplanmasında (Sögüt,1995),

$$E_{\text{ink}} = \frac{E_0}{1 + \left( \frac{E_0}{m_0 c^2} \right) (1 - \cos \theta)} \quad (4.4)$$

eşitliği kullanılmıştır. Bu ifadedeki  $m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ 'dur.  $E_0$  gelen fotonun enerjisi ve  $E_{\text{ink}}$  saçılan fotonun enerjisidir. Numunelerin karakteristik X-ışını için kütle soğurma katsayıları hesaplanırken, incelenen elementlerin karakteristik L X-ışınlarının enerjileri birbirine çok yakın olduğundan piklerin ortalama enerjileri (Büyükkasap,1992), X-ışını geçiş oranları değerleri (Manson,1974) ve L X-ışını enerji değerlerinden faydalanarak hesaplanmıştır.

Numuneye ait toplam kütle soğurma katsayıları hesaplanırken,

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i c_i f \quad (4.5)$$

ifadesi kullanılmıştır.

Burada;  $\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$ , i.elementin kütle soğurma katsayısı; $c_i$ , i.elementin bileşikteki yüzdesi,  $f$  ise maddenin saflığıdır.

#### 4.7. Spektrum-Ölçülerin Değerlendirmesi

Çalışmamızda, Ba, La ve Ce elementleri ve bileşikleri için L X-ışını spektrumları alınmıştır. Spektrumlar değerlendirilirken, spektrumdaki piklerin sağından ve solundan,



en uygun temel saymayı almak için, uygun kanallar seçilerek net alanları alınmıştır.  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  ve  $L_{\gamma}$  ya ait ince yapı çizgileri ayrılmamaktadır. Böylece kimyasal etkiden dolayı  $K_{\beta 2,5}$  ve  $K_{\beta 11}$  bileşenlerinin şiddetlerindeki kimyasal değişme,  $K_{\beta}$  bileşenlerinin toplam şiddetinin değişimi içinde gösterilmektedir. Bundan dolayı kimyasal etki,  $\omega_K^x$  ve  $\sigma_K^x = \sigma_{K\alpha} + \sigma_{K\beta}$  olarak incelenmiştir. L X-ışınındaki kimyasal etkiler ise CK geçişleri üzerine kimyasal etkilerle araştırılmıştır. Herhangi bir elementin karakteristik X-ışını şiddeti (Büyükkasap,1992),

$$I = \frac{N}{\varepsilon\beta} \quad (4.6)$$

bağıntısı ile hesaplanır. N spektrumdaki pikin net alanı,  $\varepsilon$  karakteristik X-ışını enerjisinde dedektör verimi ve  $\beta$  ise aynı enerjide numuneye ait öz soğurması düzeltme faktörüdür. L tabakası CK geçişlerine kimyasal etkilerle ilgili değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan elementlerin ve bileşiklerin karakteristik L X-ışınlarının spektrumları Şekil 5.1-5.4' te gösterilmiştir.

# BEŞİNCİ BÖLÜM

## VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

### VE HESAPLAMALAR

#### 5.1. Coster-Kronig Geçişleri Üzerine Kimyasal Etkilerin Değerlendirilmesi

Çalışılan bileşikler BaO, BaO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>X2H<sub>2</sub>O, BaCrO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, CeO, CeO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, Ce(NH<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, CeCl<sub>3</sub>X7H<sub>2</sub>O, Ce(SO<sub>4</sub>)X4H<sub>2</sub>O Maddeler parçacık büyüklüğü ve soğurma etkisini en aza indirmek için, Spex el havanında iyice öğütüldükten sonra 400mesh'lik elekten geçirilmiş ve dedektör sistemine uygun olarak, 2-15x10<sup>-2</sup>g.cm<sup>-2</sup> kalınlığındaki Mylar film üzerine serilerek hazırlanmıştır. Çeşitli hedefler için L X-ışını spektrumu puls yükseklik analizörü ile sistem 100 bilgisayar kartlı ( FWHM=155eV, aktif alanı=12,5mm<sup>2</sup>, hassas derinlik=3,5mm ) 5,9keV'ta bir Si(Li) dedektör kullanarak kaydedildi. Numuneler, deneme sayımları alındıktan sonra alınan spektrumların pik/temel sayma oranı dikkate alınarak, 1000-3000s gerçek sayma zamanı ile sayıldı. Deney geometrisi Şekil 4.3'te verilmiştir. <sup>241</sup>Am (75mCi) düşük enerjili foton kaynak kullanıldı. Fotonun enerjisi 5,9keV' tur. CeO<sub>2</sub>' nin L X-ışını spektrumu Şekil 5.3' te verilmiştir.  $\sigma_{Li}(i=\beta,\gamma)$ ; L <sub>$\beta$</sub>  ve L <sub>$\gamma$</sub>  floresans tesir-kesiti aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$(\sigma_{Li})_E = \frac{N_{Li}}{I_0 G \epsilon_{Li} \beta_{Li} t} \quad (5.1)$$

Burada;

$N_{Li}$  : Herhangi bir standart elementin sayılan karakteristik X-ışını şiddeti

$\sigma_{Li}$  : Standart elementin, uyarma enerjisinde floresans tesir kesiti

t(g.cm<sup>-2</sup>) : Standart elementin kalınlığı

$\beta$  : Soğurma düzeltme faktörü

$I_0$  : Kaynağın şiddeti

- G : Geometri Faktörü  
 $I_0G$  : Birim zamanda numune yüzeyine düşen uyarıcı fotonların sayısıdır.

$\beta_{Li}$  değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\beta_{Li} = \frac{1 - \exp \left[ (-1) \left( \frac{\mu_{inc}}{\cos \theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos \varphi} \right) t \right]}{\left( \frac{\mu_{inc}}{\cos \theta} + \frac{\mu_{emt}}{\cos \varphi} \right) t} \quad (5.2)$$

Burada;  $t$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) numunenin kalınlığı,  $\theta$  ve  $\varphi$  sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yapmış oldukları açılarıdır.  $\mu_{inc}$  and  $\mu_{emt}$  ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışını için numunelerin toplam kütle soğurma katsayılarıdır. Bunların değerleri Hubbell ve Seltzer' in tablolarından alınmıştır.  $\theta$   $19^0$  olarak hesaplandı. Biz  $L_\beta$  ve  $L_\gamma$  X-ışınının CK geçişi üzerine şiddetlendirme etkisi yarıdeneysel denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\kappa_i = \frac{(\sigma_{Li})_E}{(\sigma_{Li})_T} \quad (5.3)$$

Burada;  $\kappa_i$  ( $i=\beta,\gamma$ )  $L_\beta$  ve  $L_\gamma$  X-ışınının CK geçişinin şiddetlendirme etkisi,  $(\sigma_{Li})_E$ ; deneysel  $L_i$  floresans tesir kesitleri,  $(\sigma_{Li})_T$ ; teoriksel  $L_i$  fotoiyonizasyon tesir kesitleri'dir.

$L_\beta$  ve  $L_\gamma$  X-ışını üretim tesir kesitlerinin değerleri L alt tabaka fotoiyonizasyon tesir kesitlerinin teoriksel değerlerinden (Scofield,1973) ve radyoaktif bozunma oranları (Scofield,1974), floresans verimlerin yarıdeneysel değerlerinden hesaplandı ve 59,5keV enerjili gama ışınları numunenin K tabakasını uyarır, CK geçiş şiddetlendirme etkisi aşağıdaki denklemlerden hesaplandı.

CK geçişleri, elementin L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> ve L<sub>3</sub> alt tabakaları ve K tabakası ayrı ayrı uyarılarak incelenebilir. Çalışmamızda uyarıcı kaynağın 5,9keV enerjisi, incelenen Ba, La ve Ce element ve bileşiklerinin laboratuvar şartlarında hem K hem de L tabakasını uyardır. Bu nedenle , K tabakasından L tabakasına boşluk geçişlerini de hesaba katarak, K tabakasının L tabakasını uyarmasını da hesaplamalarımıza dahil ederiz.

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta} = & (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\beta} + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2})(\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1})] \omega_2 F_{2\beta} \\ & + [(\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL3}) + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) f_{23} + (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1})(f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\sigma_{L\gamma} = (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\gamma} + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2})(\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) f_{12}] \omega_2 F_{2\gamma} \quad (5.5)$$

L<sub>β</sub> ve L<sub>γ</sub> X-ışını üretim tesir kesitinin değerleri CK geçiş olasılıkları sıfır olduğu zaman floresans verimlerin yarıdeneysel fitted değerler, radyoaktif bozunma oranları ve L alt tabaka fotoiyonizasyon tesir kesitlerin teorik değerlerinden elde edilir. f<sub>ij</sub>=0 ve (5.4)-(5.5) denklemlerine göre, L alt tabakası X-ışınının üretim tesir kesit değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak tanımlanır.

$$(\sigma_{L\beta})_T = (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\beta} + [(\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) \omega_2 F_{2\beta}] + [\sigma_3 + \sigma_K \eta_{KL3}] \omega_3 F_{3\beta} \quad (5.6)$$

$$(\sigma_{L\gamma})_T = (\sigma_1 + \sigma_K \eta_{KL1}) \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_2 + \sigma_K \eta_{KL2}) \omega_2 F_{2\gamma} \quad (5.7)$$

CK şiddetlendirme faktörleri sırasıyla (5.4)-(5.5) denklemlerinin (5.6)-(5.7) denklemlerine bölünmesiyle yeniden çözülebilir. Bu ifadeler aşağıdaki eşitlikler gibi ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} \kappa_{\beta} = & \left\{ \sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_1 f_{12} \sigma_2) \omega_2 F_{2\beta} + [\sigma_3 \sigma_2 f_{23} \sigma_1 (f_{13} f_{12} f_{23})] \omega_3 F_{3\beta} \right\} \times \\ & \left\{ \sigma_1 \omega_1 F_{1\beta} \sigma_2 \omega_2 F_{2\beta} \sigma_3 \omega_3 F_{3\beta} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\kappa_{\gamma} = \frac{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} (\sigma_2 + \sigma_1 f_{12}) \omega_2 F_{2\gamma}}{\sigma_1 \omega_1 F_{1\gamma} + \sigma_2 \omega_2 F_{2\gamma}} \quad (5.9)$$

Burada;  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  ve  $\sigma_3$  Scofield (1973)' in tablosundan alınmış  $L_i$  ( $i=1,2,3$ ) alt tabaka fotoiyonizasyon tesir kesitleri,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  ve  $\omega_3$ ' de  $L_i$  alt tabakasının floresans verimleri ve  $f_{12}$ ,  $f_{13}$ ,  $f_{23}$  M.O.Krause(1978)' nin tablosundan alınmış CK geçiş olasılıkları,  $F_{31}$ ;  $L_3$  geçişinden kaynaklanan L X-ışınlarının  $L_1$  pikine katkı katsayısıdır.  $F^1$  ve benzer şekilde tanımlanan diğer bütün F değerleri Scofield(1974)' in tablosundan alınmıştır.

## ALTINCI BÖLÜM

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Ba, BaO, BaO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>X2H<sub>2</sub>O, BaCrO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, La, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, Ce, CeO, CeO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X6H<sub>2</sub>O, Ce(NH<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, CeCl<sub>3</sub>X7H<sub>2</sub>O, Ce(SO<sub>4</sub>)X4H<sub>2</sub>O bileşikleri için CK şiddetlendirme faktörlerinin deneysel ölçümlerinin sonuçları ve saf elementler için diğer teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırması Tablo 5.1’ de verilmiştir. Sayma istatistiği, background’ un tanımlanması, özsoğurma düzeltme faktörü ve I<sub>0</sub>Gε’ nun tanımlanmasından gelen toplam hata yaklaşık olarak %7-8 arasındadır.

Yayınlanan X-ışını floresansı çok sayıda farklı enerji ve yoğunluk çizgilerinden oluştuğu için, soğurma düzeltme faktörü enerjinin çok hassas bir fonksiyonudur. Kullanılan numuneler saf olmadığından elementlerin kimyasal yapıları X-ışını yayınlama ihtimaliyetini etkilemektedir. Laboratuvarımızda saf Ba, La ve Ce olmadığı için, deneysel karşılaştırma yapamadık. Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’ de görüldüğü gibi, κ<sub>β</sub> CK şiddetlendirme faktörü için, Krause (Krause,1978) ve deneysel çalışmalarımızın uygun değerleri arasında ortalama fark sırasıyla Ba bileşikleri için %29, La bileşikleri için %20 ve Ce bileşikleri için %30 olarak gözlenmiştir. κ<sub>γ</sub> CK şiddetlendirme faktörü için , Ba bileşikleri için %52, La bileşikleri için %19 ve Ce bileşikleri için ise %28 olarak gözlenmiştir. Bunun yanında κ<sub>β</sub> CK şiddetlendirme faktörü için, deneysel çalışmalarımızın değerleri ve Puri (Puri,1993)’ nin değerleri arasında ortalama fark sırasıyla Ba bileşikleri için %33, La bileşikleri için %26 ve Ce bileşikleri için %34’tür. κ<sub>γ</sub> CK şiddetlendirme faktörü için, sırasıyla Ba bileşikleri için %47, La bileşikleri için %23 ve Ce bileşikleri için ise %23 olarak gözlenmiştir.

L, M, N, O ve P kabuklarının orbital enerji seviyeleri n baş kuantum sayısının artması ile birbirine yaklaşmaktadır.

Dış enerji seviyeleri bu etki ile kimyasal çevreye duyarlı hale getirilirler. Böylece, dış enerji seviyeleri KAT’ ne göre ligantlardan kuvvetlice etkilenirler. Bu etkiler L<sub>β</sub> ve L<sub>γ</sub> X-ışını geçişleri ve L X-ışını floresans tesir kesitlerinde önemli rol oynar. Çünkü CK

geçiş valans elektronlarını içerir, floresans tesir kesitleri üzerine kimyasal etkiler L alt tabakası CK geçiş olasılıkları üzerine kimyasal etkilerden dolayıdır. Farklı moleküller farklı bağ enerjilerine sahiptir ve bu enerjiler ligantlar ve merkez atomları arasındaki bağ uzunlukları hakkında bize bilgi verir. Farklı bağ uzunlukları ve bağ enerjileri ligantlar ve merkez atomu arasında farklı etkileşmelere sebep olur. Bulduğumuz değerlerimizi Krause (Krause,1978)' nin değerleri ile karşılaştırdığımızda  $\kappa_{\beta}$  için, Ce bileşiklerinin CK şiddetlendirme faktörünün değişimi Ba ve La bileşiklerinden daha çoktur. Fakat  $\kappa_{\gamma}$  için La ve Ce kıyasla Ba daki bir değişim daha fazladır.  $\kappa_{\beta}$  için Puri(1993)' nin değerlerine kıyasla, Ce ve Ba bileşiklerinde CK şiddetlendirme faktörlerinin değişimi La bileşiklerinkinden daha fazladır.  $\kappa_{\gamma}$  için La ve Ce bileşiklerinde CK şiddetlendirme faktörlerinin değişimi Ba bileşiklerinden daha fazladır. Bileşiklerde CK şiddetlendirme faktörünün bu değişimi CK geçişleri valans elektronu içerdiği için beklenen bir sonuçtur. Valans elektronu, moleküllerin bağlanmasını sağladığı için, CK geçişleri moleküllerin yapılarına göre değişir. Ba, La ve Ce 6s, 5d ve 4f orbitalleri, kısmen doldurulmuş olduklarından, elementler böyle etkilere duyarlıdır. Bir kimyasal bağın oluşumuna katılan valans elektronları atomdan uzaklaştırılır ve bu etki elektronik perdelemede ve dış tabaka bağlanma enerjilerinde bir değişime sebep olur. Böylece, dış L tabaka elektronlarının bağlanma enerjileri kimyasal çevreden çok güçlü etkilenir. Dış kabuktan iç alt kabuğa valans elektronlarının boşlukların yeniden dağılımına sebep olur. Bu yeniden dağılım L çizgilerinin şiddetinde önemli artmalara sebep olur. Bu sonuç daha önce yapılan bir çalışma ile de desteklenebilir. (Söğüt, ve diğ.,1997).

Tablo 5.1. Ba, La ve Ce Element ve Bileşiklerine Ait CK Şiddetlendirmesinin Krause İle Karşılaştırılması.

Elementler ve Bileşikler	Şimdiki Çalışma $\kappa_{\beta}$	Şimdiki Çalışma $\kappa_{\gamma}$	Teoriksel $\kappa_{\beta}$ Krause(1978)	Teoriksel $\kappa_{\gamma}$ Krause(1978)
Ba	-	-	1,085	1,060
BaO	0,876 ± 0,061	1,322 ± 0,092		
BaO <sub>2</sub>	0,972 ± 0,038	0,773 ± 0,054		
Ba(OH) <sub>2</sub>	0,488 ± 0,038	0,449 ± 0,032		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,536 ± 0,043	0,324 ± 0,024		
BaCl <sub>2</sub>	0,891 ± 0,066	1,746 ± 0,13		
BaCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	0,762 ± 0,06	1,971 ± 0,149		
BaCrO <sub>4</sub>	1,280 ± 0,094	1,746 ± 0,132		
BaSO <sub>4</sub>	0,743 ± 0,054	1,522 ± 1,171		
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,828 ± 0,062	1,422 ± 1,095		
La	-	-	1,106	1,060
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,926 ± 0,074	0,836 ± 0,065		
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,870 ± 0,067	1,201 ± 0,095		
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,866 ± 0,064	1,308 ± 0,104		
Ce	-	-	1,080	1,060
CeO	0,730 ± 0,056	1,016 ± 0,071		
CeO <sub>2</sub>	0,795 ± 0,062	1,094 ± 0,077		
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,707 ± 0,056	1,172 ± 0,085		
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,669 ± 0,046	1,250 ± 0,093		
Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,642 ± 0,045	1,504 ± 0,114		
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	0,871 ± 0,062	1,602 ± 0,120		
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> x4H <sub>2</sub> O	0,883 ± 0,065	1,856 ± 0,144		

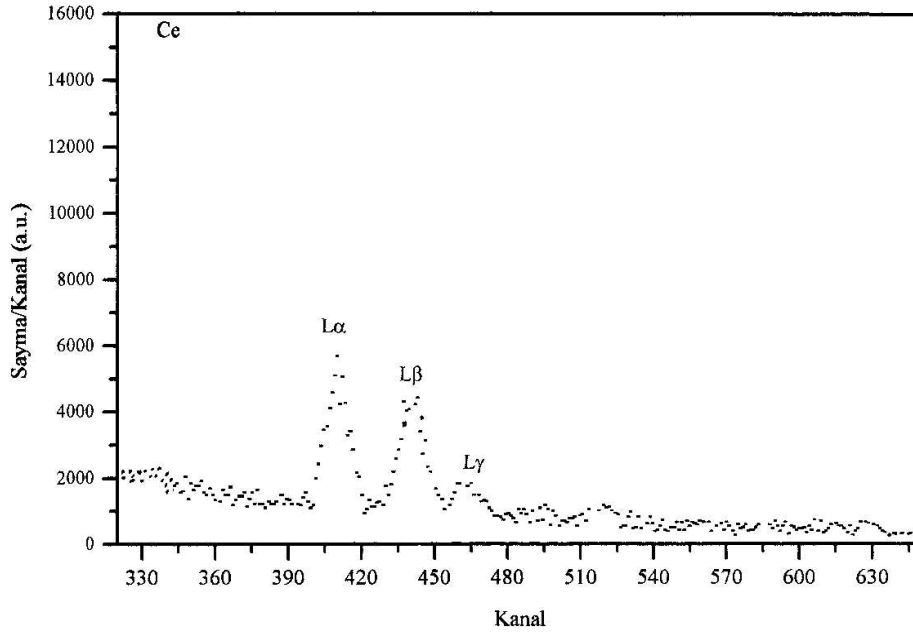


Tablo 5.2. Ba, La ve Ce Element ve Bileşiklerine Ait CK Şiddetlendirmesinin Puri İle Karşılaştırılması.

Elementler ve Bileşikler	Şimdiki Çalışma $\kappa_{\beta}$	Şimdiki Çalışma $\kappa_{\gamma}$	Teoriksel $\kappa_{\beta}$ Puri(1993)	Teoriksel $\kappa_{\gamma}$ Puri(1993)
Ba	-	-	1,118	1,064
BaO	0,823 ± 0,057	1,248 ± 0,087		
BaO <sub>2</sub>	0,913 ± 0,064	0,73 ± 0,051		
Ba(OH) <sub>2</sub>	0,458 ± 0,033	0,423 ± 0,03		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,503 ± 0,037	0,306 ± 0,022		
BaCl <sub>2</sub>	0,837 ± 0,063	1,648 ± 0,123		
BaCl <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	0,715 ± 0,055	1,860 ± 0,14		
BaCrO <sub>4</sub>	1,201 ± 0,093	1,648 ± 0,139		
BaSO <sub>4</sub>	0,701 ± 0,055	1,436 ± 0,103		
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,778 ± 0,062	1,342 ± 0,1		
La	-	-	1,114	1,064
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,864 ± 0,06	0,787 ± 0,06		
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,811 ± 0,06	1,130 ± 0,085		
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,808 ± 0,06	1,231 ± 0,091		
Ce	-	-	1,068	1,063
CeO	0,730 ± 0,056	0,945 ± 0,068		
CeO <sub>2</sub>	0,74 ± 0,056	1,018 ± 0,073		
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,657 ± 0,05	1,091 ± 0,080		
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x6H <sub>2</sub> O	0,622 ± 0,048	1,163 ± 0,088		
Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,6 ± 0,048	1,4 ± 0,112		
CeCl <sub>3</sub> x7H <sub>2</sub> O	0,810 ± 0,056	1,491 ± 0,116		
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> x4H <sub>2</sub> O	0,821 ± 0,06	1,727 ± 0,132		

Şekil 5.1.  $\text{La}_2\text{O}_3$ ' e ait KX-ışını spektrumu.

Şekil 5.2.  $\text{CeO}_2$ ' ye ait KX-ışını spektrumu.



Şekil 5.3. CeO<sub>2</sub>' ye ait LX-ışını spektrumu.

Şekil 5.4. BaO<sub>2</sub>' ye ait KX-ışını spektrumu.

## KAYNAKLAR

- Adams,F., and Dams,R., Applied Gamma Ray Spectrometry, Pergamon Press, Oxford, p8, 1970.
- Akgün,A.F., Yıldırım, A., Baş,N., Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, 1-15,1992.
- Allen,L.C., J.Am.Chem.Soc., 111,9003-9017,1989.
- Allred,A.L. and Rochow,E.G.,J.Inorg.Nucl.Chem.,5,264,1958.
- Bambynek, J.A., Crasemann R.W., Fink, H.U., Freund, H.U., Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E., Rao, P.V., Rev. Mod. Phys., 44, 416,1972.
- Barrea, R.A., Carlos, A.P. and Hector J.S., Spectrochimica Acta Part B, 2002.
- Baydaş, E., Ekinci, N., Büyükkasap, E., Şahin, Y., Spectrochimica Acta Part B , 53, 151-154, 1998.
- Baydaş, E., Söğüt, Ö., Şahin, Y., Büyükkasap, E., Journal of Quantitative Spectroscopy&Radiative Transfer, 75, 473-480, 2002.
- Baydaş, E., Söğüt, Ö., Şahin, Y., Büyükkasap, E., Radiation Physics and Chemistry, 54,217-221, 1999.
- Baydaş, E., Söğüt, Ö., Şahin, Y., Büyükkasap, E., Spectrochimica Acta Part B, 57, 375-380, 2002.
- Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayın No:1806,İstanbul,s.564, 1972.
- Bethe,H.A., Ann. Physics, 3,133,1929.
- Bor,D., Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Kurs Notları, 1-20,2002.
- Brunner, G., Nagel, M., Hartman, E. And Arndt, E., J. Physics B: At. Mol. Opt. Phys., 15, 4517-4522, 1982.
- Büyükkasap, E., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,(Yayınlanmamış), Erzurum, 1992.
- Büyükkasap, E., Spectrochimica Acta, B52, 1167-1171, 1997.
- Campbell, J.L., Atomic Data Tables,85, 291-315, 2003.
- Chen, M.H. and Crasemann, Bernd, Physical Review A, vol.4,No.1,1-4,1971.
- Chen, M.H., B.Crasemann, H. Mark, At Data Nucl. Data Tables, 24, 13, 1979.
- Chen, M.H., Crasemann, B., Mark, H. , Phys. Rev. A, 24, 117, 1981.

- Crasemann, B. And Chen, M.H., Physival Review A, Vol.4, No.6, 2161-2164, 1971.
- Çalışkan, B., Y.Lisans Tezi, (Yayınlanmamış), Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 1999.
- Doğan, O., Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), 1995.
- Dyson, N.A., X Ray in Atomic and Nuclear Physics, New York, Portchester Melbourne, Sydney, p.400, 1990.
- Erdoğan, H., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Temel Bilimler ve Yabancı Diller Yüksek Okulu, (Yayınlanmamış), Erzurum, 1976.
- Ertuğrul, M., Applied Radiation and Isotopes, 57, 63-66, 2002.
- Ertuğrul, M., Doktora Tezi, (Yayınlanmamış), Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1994.
- Ertuğrul, M., J. Phsics. B: At. Mol. Opt. Phys.28, 4037-4040, 1995.
- Ertuğrul, M., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 237, 1-2-139-142,1998.
- Ertuğrul, M., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B111, 229-233, 1996a.
- Ertuğrul, M., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B119, 345-351, 1996b.
- Ertuğrul, M., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B124, 475-477, 1996c.
- Ertuğrul, M., Spectrochimica Acta, B52, 201-204, 1997.
- Ertuğrul, M., Şimşek, Ö., Dogan, O., Öz, E., Söğüt, Ö., Turgut, Ü., Nuclear Instrumentand Methods in Physics Research B, 179, 465-468,2001.
- Fessenden,R.J., Fessenden, J.S., Marshall, W.L., Organik Kimya, Gazi Üniversitesi, Yayın No:1, Ankara, s.75, 2001.
- Gonca, N., Şahin, Y., molekülün Yapısı, 1.cilt, A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum, s.62-65, 1993.
- Griffiths, J.M. and Webster, H.W.M., X-Ray Spectrometry, 15, 61-72, 1986.
- Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara,s.321, 1994.
- Hansen, J.S., McGeorge, J.C., NiX, D., Schmidt-ott, W.D., Unus, I. And Fink, R.W.,Nuclear Instrument and Methods, 106, 365-379,1973.
- Hinze,J. And Jaffe,H.H., J.Am.Chem.Soc.,84,540,1962.
- Hubbel, J.H., Seltzer, S.M., NISIR, 5632, 1995.

- Jackson, D.F., Nuclear Instrument and Methods, 193, 387-389, 1982.
- Jitschin, W., Materlik, G., Werner, U. And Funke, P., J.Phys. B: At. Mol. Phys. , 18,1139-1153, 1985.
- Karacan, N., Gürkan, P., İnorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Yayın No:2, Ankara, s.209, 2002.
- Krause, M.O. , J.Phys. Chem. Ref Data, 8, 307-327, 1979.
- Krause, M.O., Nestor, C.W., Sparks, C.J. and Ricci, E., ORNL-5399, 1978.
- Kumar, A., Puri, S., Mehta, D., Garg, M,L. And Singh, N., J.Physics B: at. Mol. Opt.Phys., 32, 3701-3709, 1999.
- Kurucu, Y., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum, 1993.
- Küçükönder, A., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,(Yayınlanmamış), Erzurum,1992.
- Küçükönder, A., Şahin, Y. And Büyükkasap, E., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 170, 1, 125-132, 1993.
- Labar,J.L., X-Ray Spec.,16,33-36,1987.
- M.L., Mangal, P.C., X-Ray Spectrometry, 20, 91-95, 1991.
- Mann, K.S., Mittal, R., Allawadhi, K.L. and Sood, B.S., Phys.Rev., A44, 3, 2198-2201, 1991.
- Mann,K.S., Singh,N., Mittal, R.,Sood, B.S. And Allawadhi,K.L., X-Ray Spectrometry,23,208-217,1994.
- Manson, S.T., Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 111-120, 1974.
- Mazalow, L.N. and Treiger, B.A., J. Struct. Chem., 24(2), 276-305, 1983.
- Misel, G., Leonhardt, G. And Szargen, R., Röntgen Spektren and Chemische Bindug,Greest and Parting, Leipzig, 1977.
- Mohler, R.E. and Cothorn, C.R., Nuclear Instruments and Methods, 113, 599-600, 1973.
- Mortimer, C.E., Chemistry, siXth edition, Published by D.Van Nostrand Company, New York, p.66-72, 1986.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. And Hirohiko, A., Phys. Rev., B34, 6, 3710-3715, 1986.
- Mulliken, R.S., J.Chem.Phys., 2,782,1934.
- Nigam, A.N.and Agnihotri, A.K., Physica, 133C, 225-228, 1985.

- Öz, E., Ekinci, N., Özdemir, Y., Ertuğrul, M., Şahin, Y. And Erdoğan, H., J.Phys. B Mol. Opt. Phys., 34, 631-638, 2001.
- Öz, E., Şahin, Y., Ertuğrul, M., Radiation Physics and Chemistry, 69, 17-21, 2004.
- Öz, E., Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), 1996.
- P.C. and Trehan, P.N., Nuclear Instrument and Methods, B72, 147-152, 1992.
- Pauling, L., The Nature of Chemical Band, 3 rd.ed,Cornell University Press, İthoca, pp 145-82, 1960.
- Pawlowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C., Basa, D.K., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 195, 367-373,2002.
- Pearson, R.G., Accts. Chem. Res., 23,1,1990.
- Planes, A., Manosa, L., Jara, D.R. and Ortin,J., Phys. Rev.,B45, 14, 7633-7639, 1992.
- Puri, S., Mehta, D., Chand, B., Singh, N. And Trehan, P.N., X-Ray Spectrometry,vol.22, 358-361, 1993.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 160, 443-448, 2000.
- Rani,A., Nath,N. And Chaturvedi,N., X-Ray Spec.,18,77-80,1989.
- Rao, D.V., Cesareo, R. And Gigante, G.E., X-Ray Spectrometry, 22, 406-409, 1993.
- Rao, D.V., Cesareo, R. And Gigante, G.E., X-Ray Spectrometry, 22, 406-409, 1993.
- Rao, N.V., Reddy, S.B., Satyanarayana, G.and Sastry, D.L., Physica, 138C, 215-218, 1986.
- Sade, K., Y.Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Denizli, 2002.
- Sade, K., Y.Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Denizli, 2002.
- Sanderson, R.T., J.Chem.Educ.,29,539,1952.
- Scimeca,T.and Gohshi,Y., Solid State Communication, 80, 11, 951-952, 1991.
- Scofield, J.H., At Data Tables 14, 121, 1974.
- Scofield, J.H., Lawrence Livermore National Laboratory, Report No.UCRK-51326, 1973.
- Sharma, M., Singh, P., Puri, S., Mehta, D. And Singh, N., Physical Review A, 69,032501, 1-5,2004.
- Slivinsky, V.W. and Ebert, P.J., Phys.Rev., A5, 1581-1586, 1972.

- Sorensen, S.L., Schaphorst, S.J., Whitfield, S.B. and Crasemann. B., Physical Review A, vol.44, No.1, 1991.
- Söğüt, Ö., Baydaş, E., Büyükkasap, E., J. Trace and Microprobe Techniques, 17(3),285-291, 1999.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Erdoğan, H., Radiation Physics and Chemistry, 64, 343-348, 2002a.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Ertuğrul, M., Küçükönder, A. And Şimşek, Ö., Applied Spectroscopy Reviews, 32, 1-2,167-175, 1997.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul M. And Erdoğan, H., X-Ray Spectrometry, 21, 71-74, 2002b.
- Söğüt, Ö., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum, 2000.
- Söğüt, Ö., Seven, S., Baydaş, E., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Spectrochimica Acta Part B, 56, 1367-1374, 2001.
- Söğüt, Ö., Y.Lisans Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum, 1995.
- Stötzel, R., Werner, U., Sarkar, M. And Jistchin, W., Phys. Rev.A45, 3, 2093-2096, 1992.
- Şahin, Y., Çekirdek Fiziği (Çeviri), A.Ü. Fen Fakültesi Yayını, 416, Erzurum, 1989.
- Şahin, Y., Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış) Erzurum,1979.
- Tamaki, Y., Omori, T., Shiokawa, T., Radiochem. Radioanal. Letters, 37, (1-2), 39-44, 1979.
- Tanaka, S., Ogasawara, H., Okada, K. And Kotani, A., Journal of the Society of Japan, 64, 6, 2225-2232, 1995.
- Taniguchi, K., Mukoyama, T., Adachi, H., Journal De Physique, C9, 757-760, 1987.
- Tıraşoğlu, E., Doktora Tezi, (Yayınlanmamış), Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1994.
- Trzhaskovkaya, M.B., Phys. Solid State, 36, 9, 89-91, 1994.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Yayın No:185, Ankara,s.572, 1993.
- Tyunis, v., Smirnov, Y.P., Sovestnov, A.E., Shaburov, V.A., Band, I.M. and Warner, R.M., Grund, M.L., Semiconductor-Device Electronics, Rinehard and Winston, 1991.



Yamoto, I., Kaji, H. And Yoshihara, K., J.Chem.Phys., 84(1), 522-526, 1986.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı, Soyadı:** Pınar TUNAY

**Ana Adı:** Zehra

**Baba Adı:** Sabahattin

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Denizli, 11.02.1979

**Lisans Eğitimi ve Mezuniyet Tarihi:** Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Bölümü, 2000

**Çalıştığı Yer:** 2000 yılından beri Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi  
,Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi

**Bildiği Yabancı Dil:** İngilizce

