

24752

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ÜSTÜSTE BİNMIŞ İKİLİ PİK ANALİZLERİ İÇİN YENİ BİR
YAKLAŞIM

Abdulhalik KARABULUT

Yönetici : Yrd.Doç.Dr.Yusuf ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZET

X-ışını spektroskopik çalışmalarda, spektral puls yükseklik dağılımlarında pik alanlarının hassas olarak tayini önemli bir yer tutmaktadır.

Enerji ayırmalı x-ışını floresans (EDXRF) tekniğinde amaç, hızlı ve hassas bir şekilde kalitatif ve kantitatif analizlerdir. Bu analizler, genellikle ya karakteristik ya da saçılma pikleriyle yapılmaktadır. Tamamen simetrik olmayan bu spektral piklerin analizleri, üstüste binme gibi birçok problemle karşılaşıldığından çoğu durumlarda kolay ve pratik olmamaktadır.

Bu çalışmada, radyoizotop kaynak veya x-ışını ile uyarılarak elde edilen enerji ayırmalı x-ışını spektrumlarının analizleri için yeni, hassas, pratik ve hızlı bir metod geliştirilmiştir. Bu metodla, ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılarak uyarılan arsenik elementinden yayınlanan karakteristik $K\alpha$ ve $K\beta$ spektrumlarının analizi ve iki $K\alpha$ piki kullanılarak yapay ikili (doublet) pikler elde edilerek bunların analizleri yapılmıştır. Ayrıca pik alanları simetrik ve simetrik olmayan durumlar için de hesaplanmıştır.

Bu metodla bulunan pik alanları, diğer metodlarla bulunanlarla, hesaplanan $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları da Hartree Slater teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır.

SUMMARY

In x-ray spectroscopic studies, the sensitive determination of peak areas is important in the spectral puls height distributions.

The aim of the energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) technique is to make quick, sensitive qualitative and quantitative analysis. The analysis are usually made by using either the characteristic peaks or the scattering peaks. The analysis of the completely nonsymmetric spectral peaks are not easy and practical in general because it involves a lot of problem such as overlapping.

In this study, a new, sensitive, practical and quick method have been developed for the energy dispersive x-ray spectral analysis with x-ray or radioisotope excitation.

The characteristic $K\alpha$ and $K\beta$ spectrum directly obtained from arsenic, which excited with ^{241}Am radioisotope source, and the overlapped $K\alpha$ peak, which obtained overlapping the two $K\alpha$ peak synthetically, are analysed by using this method. Furthermore the peak areas have been calculated for the symmetric and nonsymmetrik cases.

The results obtained by this method are comperatively given with the results of other methods. The obtained $K\beta/K\alpha$ value of arsenic is in good agreement with the value calculated from Hartree-Slater theory.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin gerçekleşmesinde değerli görüşleriyle yardımlarını esirgemeyen ve tezin yöneticiliğini üstlenen muhterem hocam Yrd.Doç.Dr.Yusuf ŞAHİN'e en içten şükran ve saygılarımı arzederim.

Çalışmalarım boyunca bana her türlü yardımlarını eksik etmeyen değerli çalışma arkadaşım Arş.Gör. Rıdvan Durak'a, bilgisayar programlarının temininde ve çalıştırılmasında yardımlarını gördüğüm kıymetli hocam Prof.Dr.Y.Kemal Yoğurtçu'ya ve Arş.Gör. Bünyamin Yıldız'a, ayrıca bütün Fizik ve Matematik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Abdulhalik KARABULUT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1. X-Işınlarının Niteliği ve Meydana Gelmesi	5
2.2. X-Işını Spektrumlarının İncelenmesi	8
2.3. X-Işını Spektrumlarıyla Kalitatif ve Kantitatif Analizler	16
2.4. Temel Sayma (Background) ve Temel Sayma Kaynakları.....	17
2.5. Spektral Çizgilerin Biçimleri ve Genişlikleri.....	21
2.5.1. Tabii Çizgi Genişlemesi	21
2.5.2. Doppler Çizgi Genişlemesi	24
2.5.3. Basınç Genişlemesi	26
2.5.4. Ayırma Gücü Genişlemesi	27
2.6. Fotopik Alanının Belirlenmesi	30
2.6.1. Sayısal Metodlar	30
2.6.2. Spektrum Soyma Metodu	32
2.6.3. Analitik Metod.....	33

2.7. Pik Kuyruklanmaları ve Pik Şeklinin Değişmesi	34
3. DENEY SİSTEMİ VE DENEY GEOMETRİSİ.....	36
3.1. Deney Sistemi ve Geometrisi	36
3.2. Numunelerin Hazırlanması	37
4. ÖLÇÜMLER VE HESAPLAMALAR	41
4.1. Ölçümlerin Alınması ve Değerlendirilmesi	41
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	55
6. KAYNAKLAR	57

1.GİRİŞ

X-ışını spektroskopik çalışmalarında, spektral analiz teknikleri, özellikle enerji ayırmalı x-ışını floresans (EDXRF) tekniği puls yükseklik dağılımlarında pik alanlarının doğru ve hassas olarak tayini oldukça önemlidir.EDXRF tekniği, zarar vermeden analiz yapma, sürekli ve kolay ölçüm yapabilme imkânlarından dolayı çok önemlidir. Günümüzde birçok sahada kullanılmaktadır. Bu sahaların bazıları; tıp, eczacılık, endüstri, astronomi, çevre kirliliği, arkeoloji, madencilik ve kimyadır.

EDXRF tekniği ile kalitatif ve kantitatif analizler, numune içindeki elementlerin herbiri kendi karakteristiği olan enerjilerde x-ışını yayınladıklarından gerek bu karakteristik fotopiklerin, gerekse saçılma piklerinin enerjilerinin ve sayılarının, tesbit edilmesi esasına dayanır.

Bu çeşit hesaplamalar için en yaygın metod, deneysel veriyi analitik bir pik-şekil fonksiyonuna fit etmektir. Ancak bu yol, üstüste binmiş spektral piklerin analizlerinde birçok problemle karşılaşıldığından, kolay ve pratik değildir.

Analitik yaklaşımlar için uzun ve birçok pik-şekil parametresi (bazen 10 parametre) ihtiva eden fonksiyonların bulunması, bu fonksiyonlardaki parametrelerin tayini uzun zaman aldığından, ayrıca bu tür işlemlerin gerçekleşmesi için uzun bilgisayar programlarının geliştirilmesi ve bilgisayar hesabı gerektirdiğinden bizi pratik, hassas, kolay, daha kısa zaman alan ve daha ekonomik olan yeni bir, metod geliştirme çalışmalarına yöneltmiştir.

EDXR Spektroskopik çalışmaları genellikle, rezolusyonlarının yüksek ve iyonlaşma potansiyellerinin düşük olmasından dolayı Ge(Li) ve Si(Li) dedektörleri ile yapılmaktadır. Bir Si(Li) veya Ge (Li) dedektörüyle kaydedilen x-ışını fotopiki Gaussian görünümünde olmasına rağmen detaylı olarak incelendiğinde saf bir Gaussian olmadığı görülür. Genellikle pikin yüksek enerjili tarafı saf bir Gaussian, düşük enerjili tarafı ise bir Gaussian ile bir kuyruklanmadan oluşmaktadır. Net pik alanları hesaplanırken Gaussian'dan ayrılmaya sebebiyet veren etkileri hesaba katmak gerekir. Bu Gaussian'dan ayrılma genellikle bir üstel fonksiyonla temsil edilebilir. Ana Gaussian kısmı, yük oluşumu istatistiği ve gürültünün genişleme etkisini temsil eder, üstel kısım ise dedektörün kendi özellikleri ve kusurlarından meydana gelen eksik yük toplanmasına ilaveten kısım 2.7 de izah edilen sebeplerden kaynaklanır.

Pik alanı ve enerjisini hesaplama metodları, a) Sayısal (digital) metodlar, b) Spektrum soyma (stripping) metodu, c) Analitik metodlar olarak sınıflandırılabilir.

Bazı araştırmacılar sayısal metodu, bazıları da spektrum soyma metodunu kullanmalarına rağmen en yaygın kullanılanı analitik metodlardır.

Routti ve Prussin¹, Graham et al.² ve Libert³, hiçbir ilave kuyruk terimi olmadan tadil edilmiş ana Gaussian bileşenini pikin düşük enerjili kuyruklanmasını ihtiva eden terimle birlikte kullanmışlardır. Varnell ve Trischuk⁴, fotopiki on parametre ihtiva eden Gaussian ile üstel ve tamamlayıcı bir hata fonksiyonundan oluşan bir nihaî fonksiyonla temsil etmiştir. Baba et al.⁵, tadil edilmiş bir ana Gaussian'a ilaveten bir kuyruklanma terimi kullanmışlardır. Bunlardan başka yapılan bazı çalışmalarda pik şekli, kuyruklanma terimine ilave bir terim ve ana

Gaussian bileşenleriyle temsil edilmiştir. Sanders ve Holm, Gunnik ve Niday, Hoclet⁷, Campbell ve Joreh⁶'un kullandıkları fonksiyonlar ana Gaussian terimine ilaveten bir kuyruk terimi ihtiva etmektedir. Philips ve Marlow⁸ ile Helmer ve Lee⁷, ana Gaussian ile birlikte iki üstel ilave kuyruklama terimi kullanmışlardır. Kern⁹, ana Gaussian'a ilaveten üç bileşenden oluşan bir kuyruklama terimi kullanmıştır. Siegert ve Janssen¹⁰, sekiz parametre ihtiva eden bir Gaussian, üstel ve tamamlayıcı bir hata fonksiyonundan oluşan nihai bir fonksiyon kullanmışlardır. Watanabe ve Kubozoe¹¹, ikili (doublet) piklerin temsili için ana Gaussian'a ilave bir ikinci Gaussian ve lineer temel saymadan oluşan bir fonksiyon önermiştir. Campbell ve Wang¹², beş terimden oluşan bir fonksiyon kullanmışlardır. Bunlar, sırasıyla Gaussian, üstel, iki tane farklı basamak fonksiyonu (shelf), kaçak pikine uydurulan farklı bir Gaussian fonksiyonlarıdır. Robinson¹³, fotopik temsili için kübik bir temel sayma fonksiyonuyla beraber bir arctanjant ve iki Gaussian fonksiyonu ihtiva eden bir analitik yaklaşım kullanmıştır. Delbrouck et al.¹⁴, ikili (doublet) pikleri ayırmak için pikleri Gaussian kabul ederek pik alanı hesabı için üç metod önermişlerdir. Bu metodlardan birincisinde doğrudan sayısal veri kullanılmış, ikincisinde integral metodu kullanılmış, üçüncüsünde ise en küçük kareler metodu kullanılarak pik alanları bulunmuştur.

Quittner¹⁵, pik alanının sayısal olarak doğru ve hassas bir şekilde tayin edilmesi için hangi bölge ve noktaların kullanılması gerektiği hususunu tartışmıştır. Kotta¹⁶, doğrudan sayısal veriyi kullanan ve uygun yaklaşım fonksiyonlarının avantajlarını ele alan metodları kullanmıştır.

Bu çalışmada atom numarası 33 olan arsenik elementinden yayınlanan karakteristik $K\alpha$ ve $K\beta$ x-ışınlarının meydana getirdikleri üstüste binmiş

spektral piklerin analizi için yeni, hassas ve pratik bir metod geliştirilmiştir. Bu metodla doğrudan sayısal veri kullanılarak pik alanları hesaplanmıştır $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları bulunup bunlar Hartree-Slater¹⁷ teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır. İki $K\alpha$ piki kullanılarak yapay ikili (doublet) pikler elde edilmiş ve alanları bu yeni metodla hesaplanmıştır. Ayrıca pik alanları, Gaussian ve Gaussian olmayan durumlar için de analitik olarak hesaplanmıştır. Temel sayma hesabı için lineer yaklaşım kullanılmıştır.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1. X-Işınlarnnın Niteliği ve Meydana Gelmesi

Radyasyon, kaynağından ıraksayan doğru çizgiler boyunca, uzaya doğru, dalga ve parçacıklar şeklinde yayınlanan enerji olarak tanımlanabilir.

Tüm radyasyon tipleri iki tabiata sahiptir. Bunlar parçacık ve dalga özelliğine göre açıklanırlar. Buna rağmen radyasyonun çoğu korpüskular(zerreui) veya dalga özelliklerinden birine sahiptir. Radyasyonu klasik olarak iki grupta toplayabiliriz:

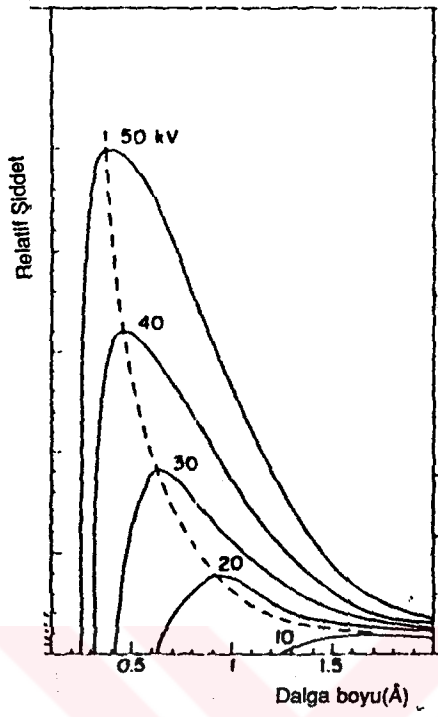
Korpuskular (zerreui) radyasyon, α -ışınları veya helyum çekirdeği (He^{+2}), β -ışınları veya elektronlar (e^-), pozitronlar veya pozitif yüklü elektronlar (e^+), nötronlar (n) ve primer kozmik ışınlarından (bunlar çoğunlukla yüksek enerjili protonlar (p^+) veya hidrojen çekirdeğidir (H^+)) oluşur. Yüklü parçacıklar şeklindeki radyasyon elektrik ve mağnetik alanda lineer yollardan sapabilirler.

Dalga şeklindeki radyasyon, elektromağnetik spektrum oluşturur. Yüksek hızlarda metal bir hedef üzerine çarpan serbest elektronlar, enerjilerinin tamamını veya bir kısmını burada çarpmış oldukları metal atomlarına devrederek, çok küçük dalga boylu elektromağnetik dalgaların salınmasına sebep olurlar.

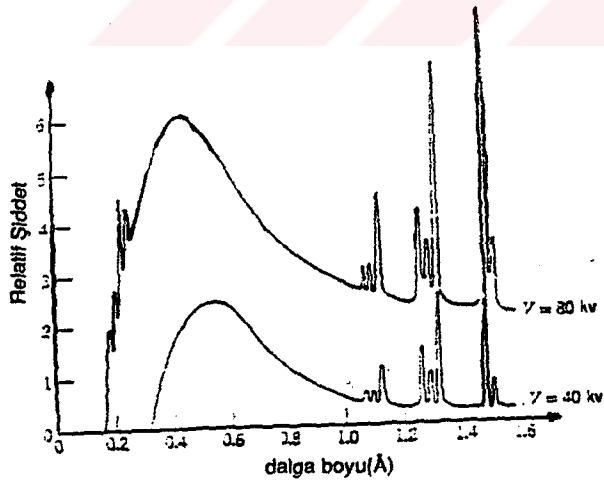
X-ışınları, dalga boyları çok küçük (10^{-5} - 100 Å), enerjileri ve dolayısıyla girginlik dereceleri çok büyük elektromağnetik radyasyon olarak tanımlanır. Bunlar yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomun

iç yörüngelerinde oluşan boşluklara elektron geçişleri sonucunda meydana gelirler. X-ışınları kırınım, girişim, kutuplanma, ... gibi özelliklerin yanısıra gazları iyonlaştırır, floresans ve fotoelektrik olay meydana getirirler, fotoğraf plağı üzerine etkirler, oldukça kalın katı ve sıvı ortamlardan geçebilirler, hava içinde uzun mesafelere ulaşabilirler. Bu arada, canlı hücrelerde mütasyonlar meydana gelmesine ve doku yapısının bozulmasına sebep olabilirler. Geçtikleri maddesel ortamda atom numaralarının artması ile orantılı olacak biçimde soğurulurlar. Yüksüz olduklarından elektrik ve mağnetik alandan etkilenmeleri söz konusu değildir. İvmeli hareket eden elektrik yükleri çevrelerine elektromağnetik dalgalar yayarlar. Sürekli spektrum (Bremsstrahlung), yüksek enerjili elektronların madde içinde adım adım yavaşlatılmaları sonucunda meydana gelirler, yani yüksek enerjili elektronların anod metalinin üzerinde frenlemeleri sonucunda oluşurlar. Sürekli x-ışınları spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşı geldiklerinden bunlara "beyaz x-ışınları" da denir. β -ışınları, iç dönüşüm elektronları, Compton geri-tepme elektronları ve öje (Auger) elektronları sürekli x-ışını spektrumu meydana getirirler (şekil 2.1)

Çizgi spektrumu, atomun bağılı iç yörünge elektronlarının bir yörüngeden daha üst bir yörüngeye uyarılması sonucunda atomun yeniden temel hale geçişi sırasında yayınladıkları fotonların oluşturdukları spektrumlardır (Şekil 2.2).



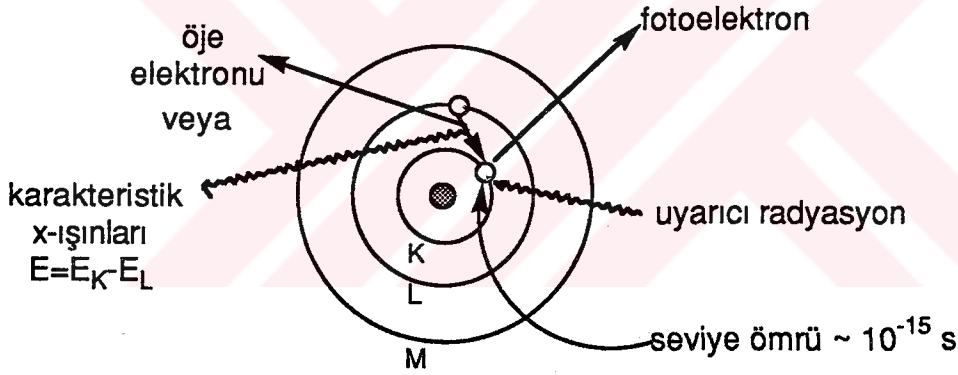
Şekil 2.1. Sürekli bir x-ışını spektrumu.



Şekil 2.2. Tipik bir x-ışını spektrumu.

2.2. X-Işını Spektrumlarının İncelenmesi

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bir atomda K,L,M,... gibi iç tabakaların elektronları daha üst tabakalara atlatılır ise veya herhangi bir olayla (elektron, proton, α - parçacığı , yeterli enerjiye sahip γ - ışını veya x-ışınlarıyla) iç tabakada elektron boşluğu meydana getirilip, üst tabakalardan buraya elektron geçerse, enerji farkı karakteristik x-ışını şeklinde yayınlanır.



Şekil 2.3. X-ışını floresans olayı.

Bir atomun K-kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L-kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayınlanan fotunun frekansı, karakteristik x-ışını spektrumunun $K\alpha$ - çizgisine karşı gelir. K- kabuğundaki boşluk M-kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa $K\beta$ - çizgisi, N-

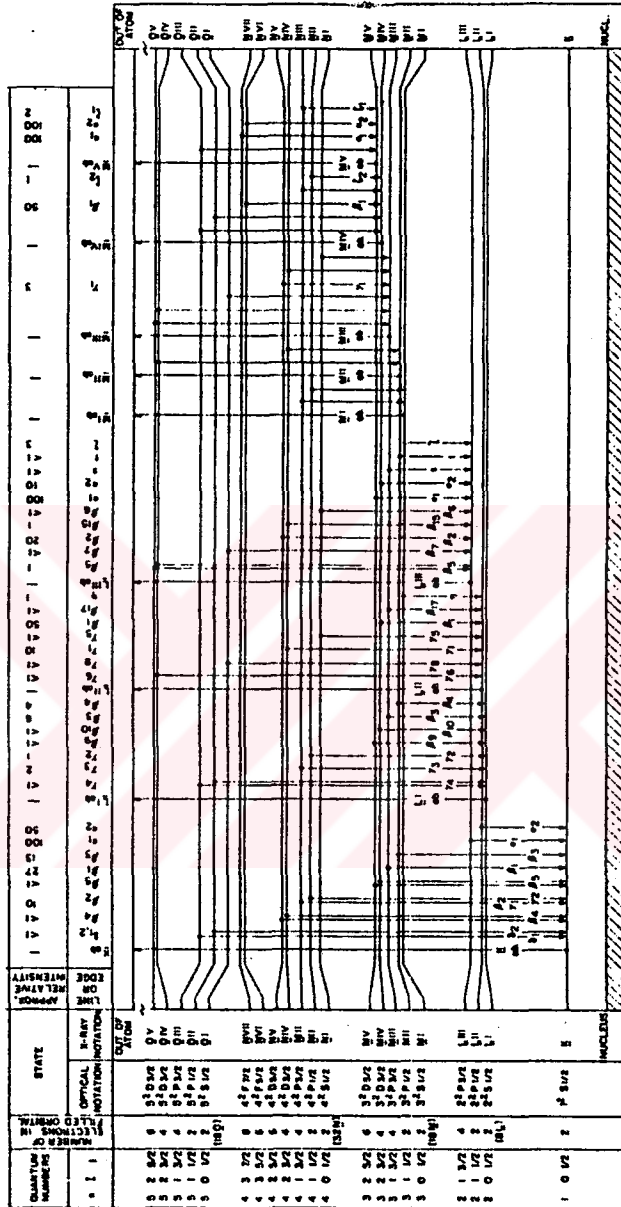
kabuğundaki elektronlardan biri tarafından doldurulursa $K\gamma$ - çizgisine karşılık gelen fotonlar yayınlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K - kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, $L, M, N, \dots$ kabuklarından birinden bir elektron sökebilir ve bu kez K - kabuğuna benzer olarak L - kabuğunda meydana gelen boşluğun $M, N, \dots$ kabuklarındaki elektronlarca doldurulması esnasında $L\alpha, L\beta, L\gamma$ - ışınları, M -kabuğu için $M\alpha, M\beta, M\gamma$ ve N -kabuğu için $N\alpha, N\beta, N\gamma$ - çizgileri veya kısaca L -serisi, M - serisi, N -serisi ortaya çıkmış olur.

Kabuklardaki elektronların enerji seviyeleri arasındaki küçük farklardan dolayı $K\alpha$ x-ışınları, $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ x-ışınları olarak iki gruba, $K\beta$ x-ışınları $K\beta_1, K\beta_2, K\beta_3, K\beta_4$ ve $K\beta_5$ x-ışınları olarak beş gruba ayrılabilir. X-ışınlarının adlandırılmaları ve geçişlerle ilgili çizelge şekil 2.4'de görülmektedir.

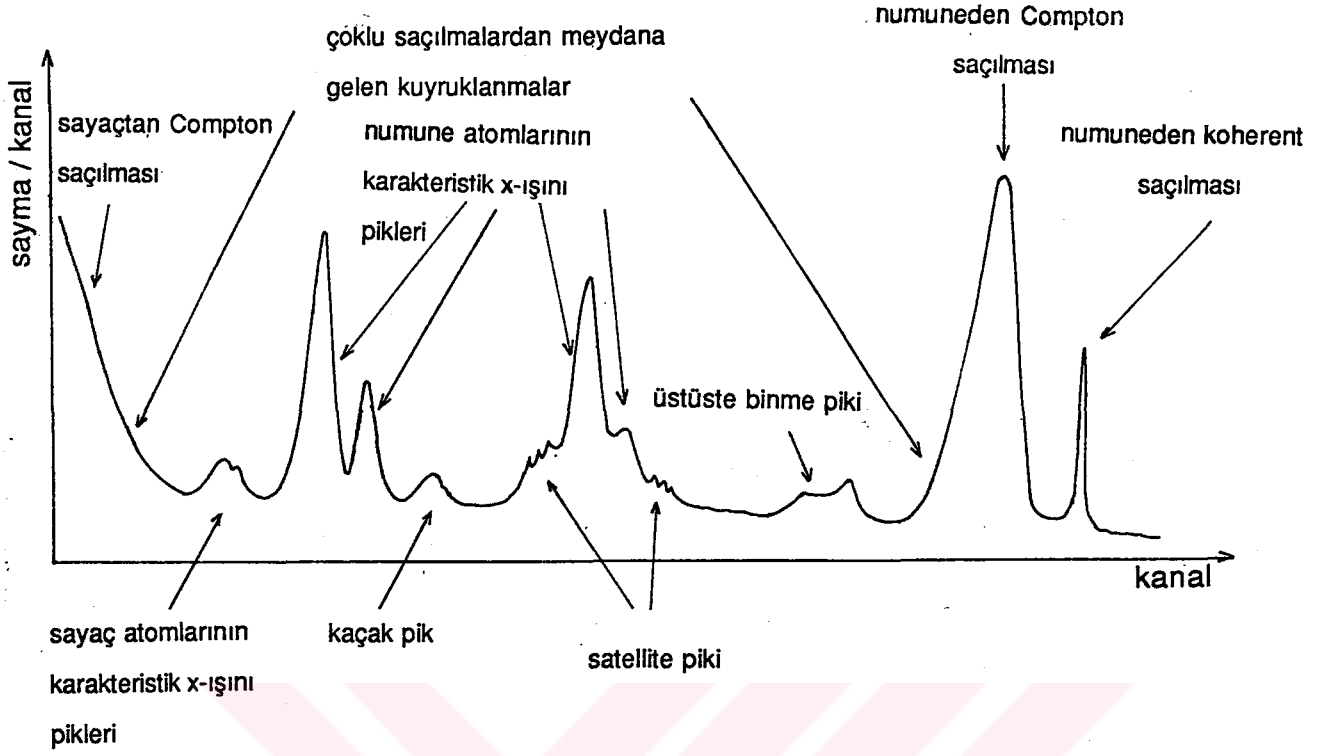
Şekil 2.5'de görüldüğü gibi x-ışını spektrometresiyle elde edilen bir spektrumda, incelenen elementin karakteristik piklerinden başka pikler de meydana gelebilir. Bunları şu şekilde gruplandırabiliriz¹⁸.

a) Koherent Pikleri

İyi ayarlanmış bir deney geometrisiyle uyarıcı kaynaktan çıkan primer fotonların doğrudan doğruya sayacı görmeleri önlenabilir. Buna rağmen spektrumda uyarıcı kaynak ışınlarının enerjilerine karşılık gelen enerjide spektrum pikleri meydana gelebilmektedir. Bu pikler kaynak ışınlarının numuneden koherent bir şekilde yani enerjilerini kaybetmeden aynı fazlı olarak saçılması neticesinde meydana gelmektedirler.



Şekil 2.4. Elektron geçişlerinden meydana gelen x-ışınları.



Şekil.2.5. Bir x-ışını spektrometresiyle elde edilmiş spektrumun şematik olarak gösterilişi.

b) Compton Pikleri

Kaynaktan gelen uyarıcı ışınlar, numunede koherent saçılmadan başka Compton saçılmasına da uğrayabilirler. Compton saçılmasına uğrayan fotonlar enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Bu yüzden kaynaktan gelen uyarıcı ışınların Compton pikleri koherent piklerinin düşük enerjili bölgesinde yer alırlar. Numunenin iç kısmında meydana gelen karakteristik x-ışınlarının bir veya birkaç Compton saçılmasına uğramaları mümkündür. Ayrıca sayaca ulaşan fotonlar da sayacı kristalinde Compton saçılmasına uğrayabilirler. Numune ve sayacıdaki saçılmalardan ve sayacıdaki tuzaklanmalardan dolayı gerek Compton pikinin gerekse diğer piklerin düşük enerjili yamaçları, yüksek enerjili yamaçlarına kıyasla daha az diktir. Sayacıta meydana gelen Compton

saçılmasından dolayı spektrumun en düşük enerjili kısmında yüksek temel saymalı bir bölge meydana gelir. Yine sayaç içi Compton'lardan, üst üste binmelerden (pile-up) ve tamamlanmamış yük toplanmalarından dolayı spektrumda bir baştan diğer bir başa bir temel sayma meydana gelir.

c) Karakteristik X-ışını Pikleri

Numune maddelerinin karakteristik x-ışınları piklerinden başka kolimatör maddelerinin ve kaynak maddelerinin karakteristik x-ışınları pikleri de meydana gelebilir. Dedektöre gelen x-ışınları, ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Buradan yayınlanan sayaç atomlarının karakteristik çizgileri, numuneden gelenler gibi sayılırlar ve dedektör maddelerinin karakteristik çizgileri olarak kaydedilirler.

d) Öje (Auger) Pikleri

Uyarılan bir atomun yayınladığı karakteristik x-ışını yine aynı atomun daha dıştaki kabuklarından elektron sökebilir. Yani uyarılan atom, bir elektron yayınlıyarak da temel hale geçebilir. Numunenin öje elektronlarının bremsstrahlung (yükü parçacıkların ivmelendirildikleri zaman, yayınladıkları radyasyon) spektrumu, soğurulan x-ışını pikinin düşük enerjili kısmında yer alır.

Bu olay, elektronları daha az bağlanma enerjisiyle bağlı bulunan düşük atom numaralı elementlerde büyük atom numaralılarıdakilere kıyasla daha çok meydana gelir¹⁹.

e) Üstüste Binme (Pile-Up) Pikleri

İki foton aynı anda veya elektronik sistemin puls ayırma zamanından daha kısa bir zaman aralığında sayaca gelirse sistem bu iki foton için bir tek puls verir. Bu pulsun büyüklüğü bunu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına, iki puls arasındaki zaman ne kadar küçük ise o kadar yaklaşır. İkinci veya daha yüksek mertebeden de üstüste binme pulslarının meydana gelmesi mümkündür.

Tamamlanmamış yük toplanması ve üstüste binme (pile-up) etkileri, keskin piklerin genişlemesine ve kaymasına sebep olur.

Pile-up etkilerini azaltmak için ölçümler, düşük sayma hızlarında (10^3 sayım/s) ve düşük ölü zamanda (%2'den daha az) yapılmalıdır²⁰.

f) Kaçak Pikler

Sayaca ulaşan herhangi bir foton sayaç atomunun iç tabakalarından bir elektron sökünce bu fotoelektron elektron-hole çiftleri meydana getirerek ilerlerken bu atomun kendi karakteristik x-ışını da yayınlanır. Eğer bu olay sayaç yüzeylerine yakın bölgelerde meydana gelirse, yayınlanan bu karakteristik foton normal olarak yeniden etkileşme yapılması beklenirken, sayaçtan dışarıya kaçabilir. Dolayısıyla sayaca gelen foton, gerçek enerjisinden kaçan x-ışını enerjisi kadar daha az enerjili bir foton olarak sayılır. Kaçak pik alanının asıl pik alanına oranı, asıl piklerin düşük enerjili bölgelerinden sayaç maddesinin soğurma kıyılarına doğru yaklaşıldıkça artar.

g) Satellite Çizgileri

Öje olayının bir başka neticeside geride kalan iki kere iyonlaşmış, yani iç kabuklarında iki boşluk oluşmuş, bir atomdur. Atomda önce K-kabuğunda bir boşluk oluştuğunu, bunun L'den geçen elektronla doldurulduğunu ve bu esnada $K\alpha$ fotonunun yayınlandığını, bu fotonun L-kabuğundan bir başka elektron koparmasıyla öje olayının vuku bulunduğunu farzedelim. Böylece L- kabuğunda iki boşluk oluşur. İki kere iyonlaşmış atom sadece öje olayıyla meydana gelmez. Primer yada seconder (ikincil) fotonlarla veya elektronlarla da atom aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir x-ışını halinin yarı ömrünün $\sim 10^{-16}$ s gibi çok kısa ve uyarıcı şüadaki elektron yoğunluğunun hedef atomdakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırmada, aynı atom için ard arda iki kez çarpışma ve iki kez iyonlaşmış halde bulunma hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boyları, bir kere iyonlaşmış atomlardan yayınlanan çizgilerin dalga boylarından birazcık farklıdır. Bu tür çizgiler satellite veya non-diagram çizgileri olarak bilinmektedirler.

Satellite çizgileri iki grupta ele alınabilir.

i. Yüksek enerjili satellite'ler : Ana pikin yüksek enerjili kısmında meydana gelen bu çizgiler ilk kez Siegbahn ve Stenström tarafından gözlenmiştir. Bir $K\alpha$ çizgisinin yüksek enerjili kısmında satellite meydana getirmek için, bir x-ışını tüpündeki katod elektronlarının minimum enerjisi $E_K + E_L$ olmalıdır. Ancak bu şartla tek bir çarpışmayla aynı anda bir K ve bir L elektronu sökülebilir. Bu bizi Wentzel'in satellite'nin meydana gelmesi için atomun iki kez iyonlaşmış bir temel halinin varlığını postulatına götürür. Druyvesteyn-Wentzel teorisine göre, $AY \rightarrow YB$ tipindeki bir tek

geçiş iki kere iyonlaşmış haller arasında meydana geldiği zaman, bir satellite meydana gelir. Bu satellite $A \rightarrow B$ ana çizgisinin yüksek enerjili kısmında yer alır²². Burada A, B ve Y ana enerji seviyelerini, oktan önceki ilk iki büyük harf satellite çizgisine sebep olan (aynı anda mevcut) iki elektron boşluğunun meydana geldiği enerji seviyelerinin, gösterimdeki ilk ve son büyük harfler ile okun yönü boşluğun hangi seviyeden hangi seviyeye geçtiğini göstermektedir.

Yüksek enerji piklerinin kenarlarındaki pikler daha az şiddetli ve tamamen detaydır²¹. Bunun için yüksek enerjili satellite'lerin incelenmesi çok zordur.

ii. Düşük enerjili satellite'ler : X-ışını K ve L satellite'leri ana çizginin düşük enerji kısmında da gözlenmiştir. Buethe²², ²³V den ³²Ge' ye kadar ki birçok elementin K β serilerinde, böyle bir satellite gözlemiştir. Satellite pikleri, gelen foton ve elektronların ana öje spektrumlarıyla karşılaştırıldığında küçük, kuvvetli iyon-atom çarpışmalarındaki ana piklerle karşılaştırıldığında daha büyük olabilmektedir. Büyük ve orta büyüklükte atom numaraları elementlerde satellite çizgileri genellikle çoğu düşük şiddette olup önemsizdirler. Ancak küçük atom numaralılarda bağıl şiddetleri az değildir. Mesela $AlK\alpha_3$ çizgisi $LK-LL$ geçişinden doğar ve $AlK\alpha_{1,2}$ 'nin şiddetinin yaklaşık % 10'u kadar bir şiddete sahiptir¹⁹.

Ayrıca satellite öje (Auger) çizgileride meydana gelir. Çoklu iç-kabuk boşluklarına göre atomların öje spektrumları üç grupta sınıflandırılabilir²³. Bunlar, (i) iyonlaşmış kabukta tek bir boşluk ve diğer kabuklardaki boşlukların varlığı durumunda yayınlanan satellite-öje çizgileri, (ii) en içteki iyonlaşmış kabuktaki çoklu boşlukların varlığında yayınlanan

satellite-öje çizgileri, (iii) en içteki iyonlaşmış ve diğer boşluklardaki çoklu boşluklara sahip atomlardan yayınlanan satellite-öje çizgileridir. Bunlar sırasıyla satellite, hipersatellite, hipersatellite'ların satellite'ı olarak adlandırılabilir.

2.3. X-Işını Spektrumlarıyla Kalitatif ve Kantitatif Analizler

X-ışınlarının Roentgen²⁴ tarafından keşfi araştırmacılara x-ışınlarının özelliklerini inceleme fırsatı vermiştir. Karakteristik x-ışını spektrumu kullanılarak miktar analizi çalışmaları ilk olarak Moseley²⁵ tarafından 1913 yılında yapılmıştır.

1928 de Glocker ve Schreiber²⁶ ikincil x-ışını yayınlama spektrometresini uygulamaya koymuş, bundan yirmi yıl sonra, Friedman ve Birk²⁷ x-ışını floresans spektrometresinin ilk ticari modelini geliştirmişlerdir. Bunu müteakiben x-ışını floresans tekniği ile kalitatif ve kantitatif amaçlı analizler yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda, genellikle radyoaktif bir kaynaktan veya bir x-ışını tüpünden çıkan primer radyasyonla numunenin uyarılması sonucu numuneden çıkan karakteristik x-ışınlarının enerjilerini ve sayılarını tesbit etmek suretiyle elemental analizler yapılmaktadır.

Element analizleri üç ana başlıkta toplanabilir:

a) Numunenin major bileşenlerinin ($C_i > 0.01$) tayinleri ; ki bu çalışmalarla yeni sentezlenen bileşiklerin formüllerinin bulunması, bilinen bileşiklerin saflık kontrolleri veya endüstriyel ürünlerin kalite kontrollerinin yapılması²⁸ mümkündür.

b) Ancak düşük tayin sınırlarına sahip olan metodlarla minör element ($10^{-2} > C_i > 10^{-4}$) ve eser element tayinlerinin yapılması. Eser element analizleri özellikle yarıiletkenlerin ve reaktörlerde kullanılan maddelerin saflık kontrollerinde hava ve su kirliliği denetimlerinde ve tıpta vücut sıvılarının tetkikinde kullanılmaktadır²⁹.

c) Minarellerin, kaynakların yapı malzemelerinin ve katalizörlerin yüzeylerinde element dağılımlarının tesbitinin yapılması.

Spektroskopik metodlarla numunelerin kantitatif analizlerinde analit konsantrasyonları değiştirilerek kalibrasyon eğrileri hazırlanmaktadır. Bu kalibrasyon eğrileri hazırlanırken ya numune kalınlığı sabit tutulmakta yada ilave analit miktarı, kalınlık artışının az olacağı düşünülerek, analizi yapılacak numuneye fazladan ilave edilmektedir. Her iki halde de numune kompozisyonunun değişmesi söz konusu olup bu durumda soğurma ve şiddetlendirme etkilerinden dolayı lineerlikten bir sapma gözlenebilir. Ayrıca x-ışını spektrometrik çalışmaların çoğunda kalın numuneler kullanılmakta ve bu tür numunelerde gerek uyarıcı radyasyon ve gerekse karakteristik x-ışınlarının numune ile etkileşmeleri söz konusu olup, gerçek denel şiddetin bulunmasında bir öz soğurma düzeltmesinin yapılması gerekmektedir.

2.4. Temel Sayma (Background) ve Temel Sayma Kaynakları.

Karakteristik pikler altında bulunan temel saymaya önemli katkıda bulunan bileşenler şunlardır:

a) X- ve γ -ışınları spektrumlarındaki temel saymanın en önemli kısmı

genellikle Compton olayına dayanmaktadır. Compton saçılması hem numunede hem de dedektörde meydana gelebilir. Diğer taraftan enerjisi 2 MeV'den daha büyük olan gamma ışınları için elektron-pozitron çifti oluşabilir ki bu olay dedektöre enerji transferinde önemli bir mekanizmadır. Bunu müteakiben meydana gelecek pozitron yok olmasında, 511 keV'lik iki gamma ışını meydana gelir; ki bunlardan biri veya ikisi dedektörden kaçabilir. Böylece bir tek enerjili gamma ışını kaynağı bir tam-enerji piki, bir tek kaçma piki (enerjisi 511 keV daha küçük olacak) ve bir çift kaçma piki (enerjisi 1022 keV daha küçük olacak) meydana gelecektir. Bunların şekilleri birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bu pozitron yok olması gamma ışınları, kaçma olayına ilaveten Compton saçılmasına da uğruyabilirler. Bu saçılmalar ve oluşumlar toplamı, temel saymada basamak veya süreksizlikler meydana getirebilir. Ayrıca düşük enerjili gamma ışınlarının çevre materyallerden saçılması da pik altında önemli basamak veya raflar (ledge) oluşturabilir⁸.

b) Elektronik Gürültü

Temel saymaya katkıda bulunan elektronik gürültü, vurma gürültüsü (shot noise), titreme gürültüsü (flicker noise), giriş sızıntı gürültüsü (input leakage noise), dedektör sızıntı akımı gürültüsü (dedector leakage current noise), giriş rezistans gürültüsü, dedektör ve FET (field-effect-transistor) girişindeki $1/f$ gürültüsü bileşenlerinden oluşur³⁰.

c) Kozmik Işınlr

Kozmik ışınlar, başlıca yüklü parçacıklardan oluşan ve uzayın derinliklerinden Dünya'ya gelen çok yüksek hız ve enerjideki radyasyonlardır. Bunları çoğunlukla proton, elektron, alfa parçacıkları ve mezonlar (kütlesi elektronun durgun kütlesinin ~206.8 katı olan kararsız bir parçacık) oluşturmaktadır.

Kozmik ışınlarının enerjileri $10^{12} - 10^{20}$ eV mertebesinde olup bu değer, bugün çekirdek fiziği laboratuvarlarında en güçlü tanecik hızlandırıcıları ile ulaşılabilen tanecik enerjilerinin ($\sim 10^8$ eV) çok üzerindedir.

Dünya atmosferinin üzerine düşen kozmik ışınlardan saniyede aldığı toplam enerjinin $\sim 1.5 \times 10^6$ kW olduğu hesaplanmıştır, ki bu değer, gözle görülebilen yıldızlardan alınan ışıma enerjisi ile kıyaslanabilir düzeydedir³¹.

d) Çevreden Gelen Radyasyon

Katıhal dedektörleri ile alınan temel sayma spektrumlarının çoğu uranyum, thoryum ve aktinyum serilerinden kaynaklanmaktadır. Bu radyoaktif elementler çevremizdeki birçok maddede mevcuttur. Kozmik ışınlarından ve çevreden gelen radyasyon tamamen ortadan kaldırılamaz ancak minimuma indirilebilir. Bu tür temel saymanın tipik olarak $20 \mu R/h^*$ olması halinde, %10 verimli bir Ge(Li) spektrometresi için 50-300 keV'lik bir enerji aralığında toplam temel sayma hızı ~ 100 c/s'dir.

100 mm kalınlığında bir kurşun zırhla bu sayma hızı 1 c/s'den daha aza indirilebilir³².

e) Dedektör Takımı Maddeleri

Dedektör takımı, ön amplifikatör ve zırhta kullanılan maddeler küçük

(*) Normal şartlar altında 1 cm^3 kuru hava içinde bir esyb'lik iyon çifti oluşturan x-ışınlarının dozu "1 röntgen"e eşit kabul edilir. Şiddet birimi ise "röntgen/saniye" (R/s)'dir.

miktarlarda uranyum-thoryum serisi elementleri veya potasyum ihtiva edebilirler. Dedektör takımı, sıvı azot kabı (dewar), soğuk parmak (cold finger), dedektörü saran vakum, FET ve takımlarındaki diğer parçaları ihtiva eder. Dedektör takımının her bir parçasının katkısı, her bir maddenin spesifik aktivitelerinin bilinmesiyle hesaplanabilir. Bu maddelerin aktivitelerinin saf kurşuna ait spesifik aktivitelerle karşılaştırılması, kurşunla zırhlanmış standart bir Ge(Li) dedektöründe temel saymaya en büyük katkının dedektör takımından geldiğini göstermektedir ³³.

f) X-ışını tüpünden yayınlanan primer x-ışınları ile x-ışını yolundaki numune, kristal ve diğer bileşenlerden yayınlanan ikincil (secondary) x-ışınları¹⁹.

g) Eğer numune radyoaktif ise, numuneden yayınlanan radyasyon.

h) İstenmeyen (incelenen elemente ait olmayan) Floresans X-ışınları
Bu x-ışınları, kozmik ışınların, tabii ve uyarıcı radyasyonun dedektör takımı ve zırhla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Standart eksiltme metodu (düşük atom numaralı elementlerin kademeli kullanılması) denilen bir metodu bu katkılar azaltılmaktadır. Ancak müonik x-ışınları* (kurşun için 600 keV, demir için 1260 keV) için bu metod etkili değildir.

(*) Müon, kütlesi elektron kütlesinin ~207 katı olan 2.2×10^{-6} s yarı ömürlü kararsız bir parçacıktır.

2.5. Spektral Çizgilerin Biçimleri ve Genişlikleri.

Spektral çizgiler tamamen keskin olmayıp, uygun şartlarda çok yüksek ayırma gücüne sahip spektrometrelerin kullanılmasıyla ölçülebilen sonlu genişliklere sahiptirler.

Spektral çizgilerin genişleme türleri dört grupta toplanabilir. Bunlar,

- a- Tabii çizgi genişlemesi
- b- Doppler çizgi genişlemesi
- c- Basınç genişlemesi
- d- Ayırma gücü genişlemesidir.

2.5.1. Tabii Çizgi Genişlemesi

Atomik bir seviyenin enerjisinin keskin bir çizgi şeklinde olması beklenir. Ancak bu seviyenin enerjisinin keskin bir çizgi vermeyip belli bir enerji aralığında olduğu bilinmekte ve bu enerji aralığının yaklaşık genişliği,

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.1)$$

belirsizlik bağıntısından bulunabilmektedir. Burada ΔE enerjideki belirsizlik, Δt zaman belirsizliği ise sözkonusu durumun ortalama ömrü (τ) mertebesinde dir. $\Delta t = \tau$ alınırsa seviyenin yaklaşık genişliği,

$$\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar \gamma \quad (2.2)$$

olarak elde edilir. Burada Γ , enerji dağılımının yarı yükseklikteki tam genişliğini göstermektedir.

Bir atom veya çekirdeğin uyarılmış durumdan bozunmasına uygun bir dalga fonksiyonu kullanılarak spektral çizgi şekli hesaplanabilir (Şekil 2.6). Şekil 2.6'dan görüldüğü üzere söz konusu uyarılmış hal, $E=0$ temel halinin üzerinde bir E_0 enerjisine sahip olsun. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi(t) = \int A_E \cdot \exp(-iEt/\hbar) dE$$

şeklinde yazılabilir. Burdan Fourier dönüşümleri kullanılarak,

$$A_E = \int \Psi(t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (2.3)$$

$$A_E \sim \int_0^\infty e^{-\gamma t/2} e^{-iE_0 t/\hbar} e^{iEt/\hbar} dt$$

$$A_E \sim \int \exp \left\{ \left[\frac{i(E-E_0)}{\hbar} - \frac{\gamma}{2} \right] t \right\} dt$$

elde edilir. Bunun çözümünden,

$$|A_E|^2 \sim \frac{1}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.4)$$

elde edilir. $|A_E|^2 (=A_E \cdot A_E^*)$, bu durumdan yayınlanan foton veya parçacığın E enerjisine sahip olma ihtimalinin bir ölçüsüdür. Buradan ,

$$I(E) = \text{sabit} \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.5)$$

şeklinde bir Lorentzian dağılım olduğu görülür. Bu enerji spektrumu şekil 2.7'den de görüldüğü üzere $E=E_0$ da bir pike sahip olup, bu pikin

karakteristikleri bulunabilir.

Ayrıca yine belirsizlik bağıntısından istifadeyle bazı parçacıkların varlığına karar verilebilmektedir. Mesela ρ^- (rho) mezonları olarak bilinen tipteki parçacıkların kütle spektrumları deneysel olarak alınmış ve ortalama kütlesi 770 MeV de, yarı yükseklikteki kütle spektrumunun genişliği $\Delta E=170$ MeV olarak ölçülmüştür. Belirsizlik bağıntısından ρ^- mezonunun ortalama ömrü,

$$\tau \cong \hbar / \Delta E \cong 4 \cdot 10^{-24} \text{ s}$$

olarak bulunur. Bu zaman bir nükleon çapına eşit bir mesafeyi ışık sinyalinin katetmesi süresi mertebesinde. Bu mertebedeki ortalama ömür, herhangi bir parçacığın varlığından bahsedebilmek için alt sınırdır³⁴.

2.5.2. Doppler Çizgi Genişlemesi

Tabiatta gözlenen atomların spektrum çizgilerinin genişlikleri genellikle tabii çizgi genişliğinden çok daha büyüktür. Doppler genişlemesi, katının termal uyarılmasından ileri gelmektedir. Hareket halindeki bir atom tarafından yayınlanan ışığın dalga boyu Doppler olayı sebebiyle kayar.

ϑ_0 hızıyla hareket eden atomun kinetik enerjisi klasik olarak

$$E_{\text{kin}} = (1/2) M \vartheta_0^2 = (3/2) kT \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada M atomun kütlesi, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır.

Gaz atomları relatif hızlarda hareket ediyorlarsa ve ışınının x- doğrultusunda gözleendiğini farzederek x- doğrultusunda v_x hız bileşenine sahip atom tarafından yayınlanan ışığın dalga boyu,

$$\lambda = \lambda_0 (1 \pm v_x / c) \quad (2.8)$$

ile verilebilir. Burada $\lambda_0 = c/v_0$ çizginin tabii dalga boyu ve v_0 tabii frekanstır. Denklem 2.8' deki (+) işareti atomun gözleyiciden uzaklaşması durumuna, (-) işareti ise gözleyiciye yaklaşması durumuna karşılık gelir. Buna göre atomun yayınladığı ışığın $\lambda_0 = c/v_0$ frekansı,

$$v = \frac{v_0}{1 \pm \frac{v_x}{c}} \cong v_0 \left(1 \pm \frac{v_x}{c} \right) \quad (2.9)$$

ile tabii frekansa bağlıdır. Gaz atomlarının Maxwell hız dağılımı ise

$$dN(v_x) = N_0 \exp(-M v_x^2 / (2kT)) dv_x \quad (2.10)$$

ile verilmektedir. Burada N_0 bir sabittir. v frekansı v_0 'a yakın olmak üzere, v ile dv frekans aralığında yayınlanan ışığın $I(v)$ şiddeti bu aralıktaki frekanslarda ışık yayan, yani v_x ile $v_x + dv_x$ arasında hız bileşenine sahip atomların sayısıyla orantılıdır. Denklem 2.9 ve 2.10'u kullanarak,

$$I(v) = I(v_0) \exp \left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{v-v_0}{v_0} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

elde edilir. $I(v)$ eğrisinin yarı maksimumdaki Δv genişliği, $2(v_0-v_1)$ ile verilir. Burada v_1 üstel ifadenin $1/2$ 'ye eşit olduğu durumdaki frekanstir. Buna göre Doppler genişlemesi için

$$\Delta v = \frac{2v_0}{c} \left[\frac{2kT \log 2}{M} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

yazılabilir. Bu nicelik genel olarak çizginin doğal genişliğinden çok daha büyüktür. Δv ifadesinin $T^{1/2}$, v_0 ile doğru, $M^{1/2}$ ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bundan dolayı Doppler genişlemesinin önemini azaltmak için düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir³⁵.

2.5.3. Basınç Genişlemesi

Bir gazda, ışın soğuran ya da yayan atomlar, çarpışmalara uğrarlar. Herbir çarpışmada, başlangıçta uyarılmış bir b durumunda olan atomun ışımasız olarak daha düşük bir düzeye geçebilmesi için belirli bir ihtimaliyet vardır. Böylece, uyarılmış b durumunun yarı ömrü azalacaktır. Atomları b durumundan uzaklaştıran çarpışmaların saniyedeki sayısı W_C ise, saniyede b durumu dışına geçişlerin toplam sayısı $W_C + 1/\tau_b$ dir. Burada τ_b , b durumunun tabii yarı-ömrüdür. Atomlar arası çarpışmalardan dolayı, gözlenen çizginin toplam genişliği,

$$\Gamma = \hbar \left(W_c + \frac{1}{\tau_b} \right) \quad (2.13)$$

olur. Çizgi biçimi Lorentzian olarak kalır. Saniyedeki çarpışmaların sayısı gazın basıncına bağlıdır ve bu olaya bu yüzden basınç genişlemesi denir. Buna göre tabii çizgi genişliğini deneysel olarak gözlemek için spektrum kaynağındaki basıncın düşük olması gerekir (basıncı değiştirmek suretiyle çizgi genişliğinde buna karşılık gelen değişmeyi gözleyerek gazda oluşan çarpışmalar hakkında bilgi edinilmektedir). Basınç genişlemesinin Lorentzian çizgi biçimini değiştirmemesine rağmen Doppler olayı ile oluşan Gaussian biçim oldukça farklıdır.

2.5.4. Ayırma Gücü Genişlemesi

Bir spektrometrenin ayırma gücü veya dedektörün teorik rezolüsyonu, temel sayma üzerindeki puls-yükseklik dağılımının yarı maksimumundaki tam genişliği (full width at half maximum (FWHM)) ile karakterize edilebilir. Bir Gaussian dağılımının yarı genişliği

$$R = \Delta V_{1/2} = W_{1/2} = FWHM = 2.355\sigma \quad (2.14)$$

aralığındadır. Daha yaygın olarak yüzde rezolüsyon veya bağıl rezolüsyon kullanılmakta ve yarı-genişliğin ortalama puls yüksekliğine (V) bölümü şeklinde, yani

$$\%R = 100 \frac{\Delta V_{1/2}}{\bar{V}} \quad (2.15)$$

ile verilmektedir. Bu eşitlikler, x-ışını foton enerjisi E_x ve dedektörün istatistik hassasiyetini sınırlayan ortalama elektron-hole çifti "n" cinsinden yazılabilir. $\sigma=\sqrt{n}$ veya $\% \sigma=100 (\sqrt{n}/n)$ olduğundan denklem (14) ve (15) den

$$R= 2.355 \sqrt{n} \quad (2.16)$$

ve

$$\%R= 235.5 / (\sqrt{n}/n) = 235.5 / \sqrt{n} \quad (2.17)$$

yazılabilir. Bir katıhal sayacı için n, gelen x-ışını fotonunun ortaya çıkardığı fotoelektron tarafından meydana getirilen elektron-hole çiftlerinin ortalama sayısı ile verilir. Şayet bir elektron-hole çifti meydana gelmesi için gerekli ortalama enerji ε ile gösterilir ise,

$$n= \frac{E_x}{\varepsilon} \quad (2.18)$$

olur. Buna göre

$$\%R= \frac{235,5}{(E_x / \varepsilon)^{1/2}}$$

olur. Bu eşitlikse genellikle

$$\%R= \frac{235,5(E_x \varepsilon)^{1/2}}{E_x} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılır.

Dedektörde; fotoelektrik olay, koherent ve inkoherent (Rayleigh ve Compton) saçılmaları bir arada meydana gelmektedir. Bir katıhal dedektöründe elektron-hole çiftleri, optik fononlar ve iyonlaşmayla (impact ionization) meydana gelir. Bundan dolayı, katıhal dedektörlerinde elektron-hole çiftlerinin sayısında istatistiksel varyans, Poission veya Gaussian dağılımından daha küçük olabilir. Bu yüzden iyonlaşmaya dayalı x-ışını dedektörlerinde gözlenen rezolüsyon, aslında sadece istatistik olarak hesaplanandan daha iyidir.

Fano, varyans uyuşması için bir Fano faktörü (F) geliştirdi. Fano faktörü, teorik istatistik varyansla gözlenen varyansın uyuşmasını sağlar. Gözlenen rezolüsyon

$$R = \text{FWHM} = 2,355 (FE_x \epsilon)^{1/2} \quad (2.20)$$

ile verilir. Buradaki Fano faktörünün x-ışını foton enerjisi ve puls dağılımı yarı-genişliği ilişkisinden tayin edilen değeri maksimum ~0,125'i kadardır¹⁹. Fano faktörünün bu yoldan bulunan değeri 0,15-0,13 aralığındadır³⁶.

Spektral çizgilerin genişlemesine sebep olan diğer bazı etkiler elektronik gürültü, iyonlaşma istatistikleridir. Toplam çizgi genişliği yukarıda anlatılan tüm etkilerin birleşiminden meydana gelmektedir. Buna göre sistemin toplam rezolüsyonu,

$$R = \text{FWHM} = \sqrt{(R_{\text{gürültü}})^2 + (2.355 \sqrt{\epsilon FE_x})^2 + (R_{\text{diğer}})^2} \quad (2.21)$$

ile verilmektedir³⁶.

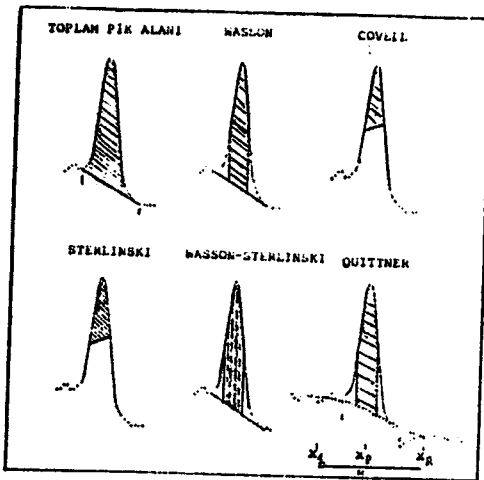
2.6. Fotopik Alanının Belirlenmesi

Enerji ayırmalı x-ışını floresans tekniğinde herhangi bir numunenin analizi, numune içindeki her bir elementin kendi karakteristiği olan x-ışını çizgilerinin enerjileri ve sayılarının doğru olarak belirlenmesi esasına dayanır. Pik alanları üç metodla hesaplanabilir. Bunlar,

- a. Sayısal (Dijital) Metodlar
- b. Spektrum Soyma Metodu
- c. Analitik Metodlardır.

2.6.1. Sayısal Metodlar

Bu methodda pik alanı hesabı doğrudan sayısal veri kullanılarak yapılmaktadır. Bunları, i) toplam pik alanı metodu (TPA), ii) Wasson metodu, iii) Covell metodu, iv) Quittner metodu, v) Sterlinski metodu, vi) Sterlinski-Quittner metodu, vii) Wasson-Sterlinski metodu şeklinde alt gruplara ayırabiliriz. Bu metodların grafik gösterimi şekil 2.7 de verilmiştir¹⁶.



Şekil 2.7. Fotopik alanı belirleme metodları.

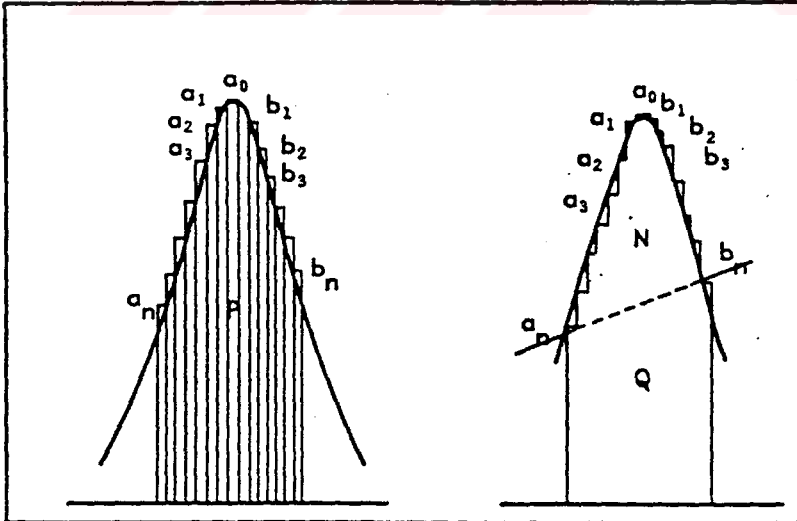
Bunlardan en çok kullanılan Covell metodudur. Bu metotta, şekil 2.8 de görüldüğü gibi, tam enerji piki dikdörtgenler halinde bir histogram formunda gösterilir. Pikin tepe noktasına karşılık gelen sayma a_0 ve buradan itibaren pikin sağında ve solundaki kanal içerikleri sırasıyla $a_1, a_2, \dots, a_n$ ve $b_1, b_2, \dots, b_n$ ise b_n ' den a_n ' ye kadar kanalların saymalarının toplamı, toplam saymayı yani pikin T toplam alanını verir. Eğer T alanı, a_n ve b_n ' den geçen bir doğru ile bölünürse N net alanı elde edilir. Şekil 2.8'den de görüldüğü gibi,

$$T = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i \quad (2.22)$$

ve

$$B = T - N = \frac{(2n+1)}{2} (a_n + b_n) \quad (2.23)$$

$$= (n+1/2) (a_n + b_n)$$



Şekil 2.8. Covell metodu ile pik alanı hesabı

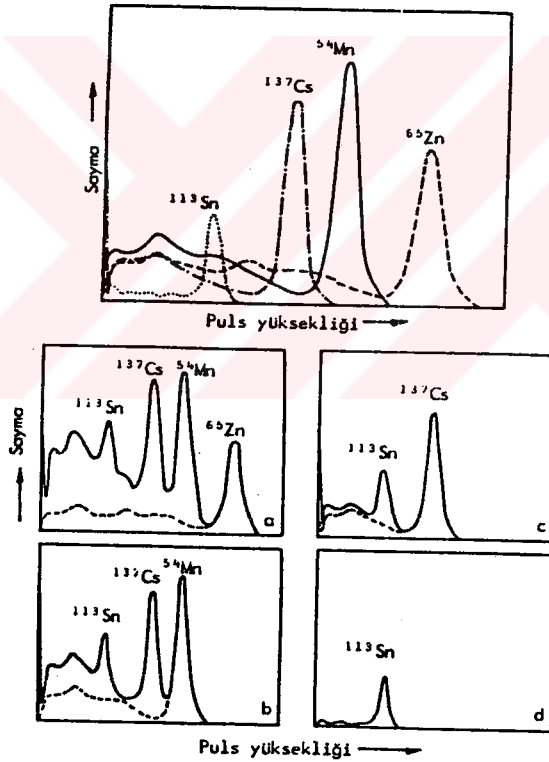
yazılabilir. Buradan net pik alanı,

$$N = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i - (n+1/2) (a_n + b_n) \quad (2.24)$$

şeklinde bulunabilir.

2.6.2. Spektrum Soyma Metodu

Spektrum soyma metodunda, birden çok element ihtiva eden bir numunenin spektrumundaki en büyük enerjili fotopikin alanı ve enerjisi



Şekil 2.9. Spektrum soyma metodu ile analiz; a) numunenin tam spektrumu, b) Zn'nin c) Mn'nın, d) Cs'un standart spektrumlarının sırayla numune spektrumundan çıkarılmasıyla elde edilen soyulmuş spekt rumlar.

tain edildikten sonra, bu izotopa ait ve aynı geometride alınmış standart spektrum normalize edilerek (standarda ait fotopik sayımı, numuneye ait fotopik sayımına eşit olacak şekilde), numune spektrumundan kanal-kanal çıkarılır. Numune spektrumunda geri kalan toplam spektrumdaki en büyük enerjili fotopikten işlem devam eder. Böylece numunedeki farklı elementlerden gelen spektrumlardaki fotopik alanı tain edilir. Bu metodun uygulanması şekil 2.9'da açık olarak verilmiştir.

2.6.3. Analitik Metod

Spektral analizlerde çok kullanılan metodlardan biri de analitik metoddur. X-ışını spektrumunda pik alanı olarak tanımlanmış spektrum bölgesi, temel sayma ve net pik alanı toplamından oluşur.

Bu metodla spektral analizlerde en çok kullanılan fonksiyonlardan biri Gauss fonksiyonudur. Eğer pik simetrik ise pikin her iki tarafına da Gauss fonksiyonu uydurulur. Fakat genellikle pikin düşük enerjili kısmında bir kuyruklanma olduğundan, pikin yüksek enerjili kısmına bir Gauss fonksiyonu, düşük enerjili kısmına ise bir Gauss fonksiyonuna ilave bir veya birkaç kuyruklanma terimi bazen de bir Gaussian fonksiyonuna ilave olarak bir veya birkaç kuyruklanma terimi ve birde hata fonksiyonu uydurulur. Temel sayma kısmına da lineer yada ikinci dereceden bir fonksiyon veya bir adım fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece karışık spektrumlar bir veya birden fazla Gauss fonksiyonu ile lineer veya ikinci dereceden fonksiyonların toplamı şeklinde ifade edilir. Katsayıları en küçük kareler metoduyla çözülen bu fonksiyonlardan, pik alanlarını sıhhatli bir şekilde hesaplamak mümkün olur.

2.7. Pik Kuyruklanmaları ve Pik Şeklinin Değişmesi

Pik analizinin güvenilirliğini artırmak için, pik şeklinin simetrik olmayışını ve kuyruklanmanın gözönünde bulundurulması gerekir. Genellikle kuyruklanma pikin düşük enerjili yamacında oluşmaktadır. Bu nedenle düzeltme terimleri pikin düşük enerjili yamacına uygulanmaktadır. Pikin yüksek enerjili yamacı çoğunlukla saf bir Gaussian şeklindedir. Bu simetriden ayrılmalar şu sebeplerden kaynaklanmaktadır.

- a. Dedektör maddesinin özellikleri ve dedektörlerdeki kirlilikler, tamamlanmamış yük toplanmasına ve sızıntı akımından dolayı elektronik gürültüye etki eder. Tamamlanmamış yük toplanması ve kirliliklerin oluşmasının toplam etkileri fotopikin düşük enerji kısmında kuyruklanmaya ve rezolüsyonun kötüleşmesine sebep olur¹.
- b. Yüksek enerjilerde puls-yükseklik analizörü ve amplifikatör kararsızlıkları, özellikle uzun sayma zamanlarına ihtiyaç duyulduğunda, çizgi genişliğini etkilemeye başlar. Bununla beraber dijital kazanç stabilizatörünün kullanılması bu genişlemeyi azaltabilir. Sonuç olarak yüksek sayma hızlarında pulsların rastgele toplanması piklerin genişlemesine ve kuyruklanmaya sebep olur¹.
- c. Dedektörün hassas bölgesinden fotoelektronların kaçması²⁰.
- d. Ana pikin yakınında satellite piklerinin oluşması¹⁰.
- e. Ölçüm esnasında pik pozisyonunda meydana gelen küçük kaymalar.
- f. Pikin düşük enerjili kısmında görülen uzun kuyruklanma, yüklerin

rekombinasyonu ve tuzaklanmalarından dolayı elektron ve hole'lerin tamamlanmamış yük toplanmasıyla izah edilebilir. Dedektörde serbest yük taşıyıcılarının tuzaklanma yoluyla kaybedilmeleri (bulk trapping). Bu etkiden dolayı pik genişliği artan x-ışını enerjisiyle artar. Bu olay dedektör besleme voltajının bir fonksiyonudur. Bu kuyruğa ikinci bir tamamlayıcı hata fonksiyonu uydurulabilir⁴.

g. Radyoaktif Öje (Auger) geçişlerinden dolayı pikin düşük enerjili kısmında bir kuyruklanma meydana gelir ¹¹.

h. Ge(Li) dedektörleriyle kaydedilen piklerde, sabit ve üstel kuyruklanmalar, yüzeydeki kısmi yük kayıplarından dolayı düşük enerjilerde (<60 keV) büyüktür⁹.

ı. Çok şiddetli piklerde, pik altında çok uzun üstel bir kuyruklanma gözlenebilir. Bu muhtemelen yüzey etkilerinden meydana gelmektedir⁸.

i. Duvar etkileri

j. Tabii lyonlaşma

k. Elektron enerjisini puls yüksekliğine dönüştürme işlemindeki lineer olmayış¹⁵.

l. Berilyum pencere ve ölü tabaka, düşük x-ışını enerjilerinde verim kaybına, yalancı piklere ve pik simetrisinin bozulmasına sebep olur¹⁹.

Ayrıca yüksek enerjilerdeki pik şekli, sistemin elektronik kalitesine sistemin kararlılığına ve sayma hızına çok hassastır.

3. DENEY SİSTEMİ ve DENEY GEOMETRİSİ

3.1. Deney Sistemi ve Geometrisi

Bu çalışmada kullanılan deney geometrisi şekil 3.2'de verilmiştir. İyi bir fotopik verimi için dedektör kaynak ve numune merkezleri bir doğru üzerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm ölçümlerde sayaç numune uzaklığı sabit tutulmuştur. Alınan spektrumlarda numunenin kenar etkilerini bertaraf etmek, saçılmaları ve pik genişlemesini azaltmak için uygun bir alt prinç kolimatör kullanılmıştır.

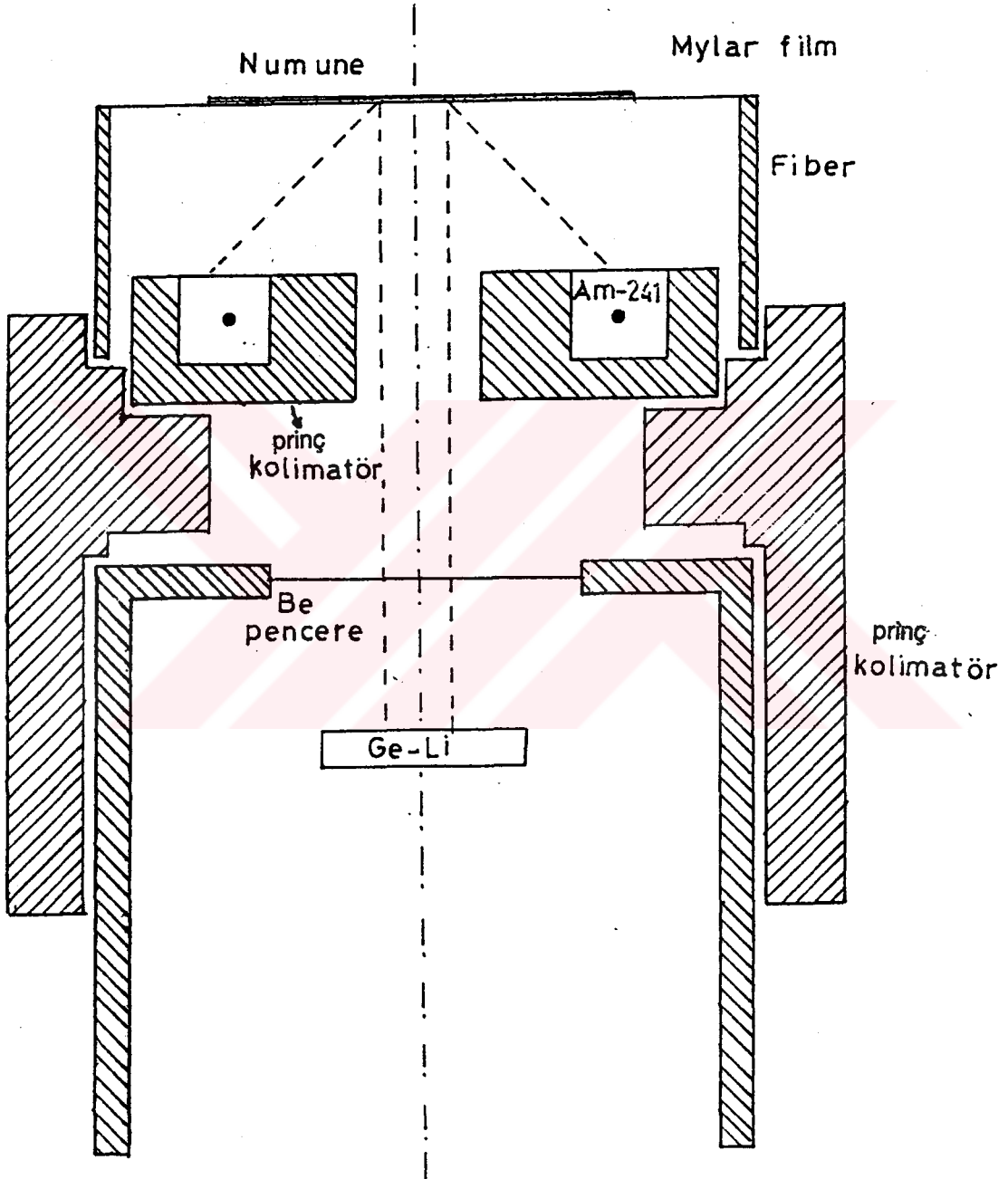
Numunelerin uyarılmasında ^{241}Am γ -kaynağı, karakteristik x-ışınlarının sayılmasında 5.9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği 190 eV olan bir Ge(Li) katıhal sayacı kullanılmıştır. Ge(Li) dedektöründen çıkan pulslar ND 591 ön amplifikatöründen ve ondan sonra ND 578 lineer amplifikatöründen geçirilerek NUCLEAR DATA firmasının imal ettiği 4096 kanallı ND 66 B çok kanallı puls yükseklik analizöründe (multichannel puls-height analizör (MCPHA)) kaydedilmişlerdir. Burda kaydedilen spektrumların çizilmesi ve verilerinin alınması için EPSON Lx-810 printer-plotter kullanılmıştır. Şekil 3.1'de, kullanılan deney sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



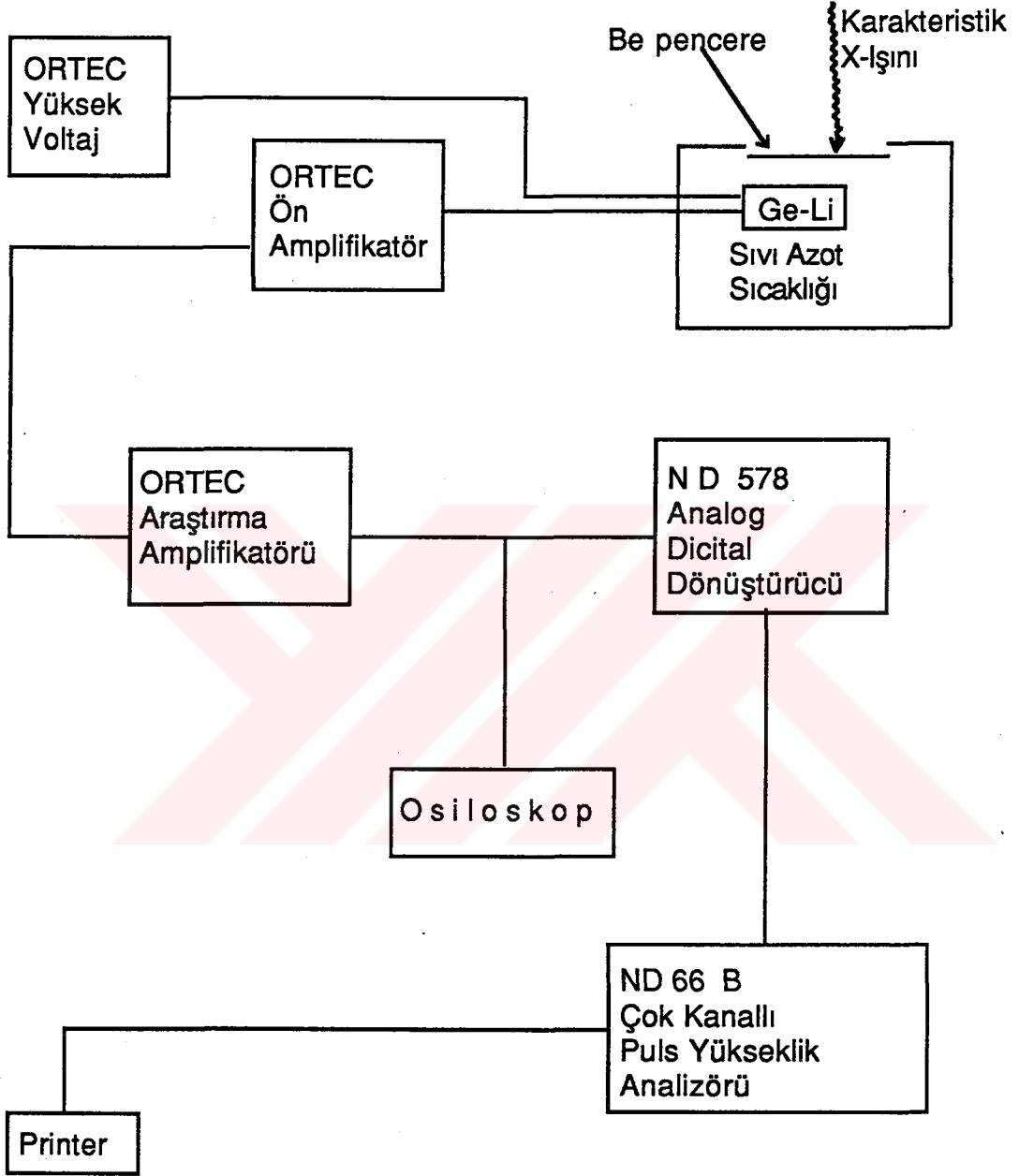
Şekil 3.1. Deney sistemi.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

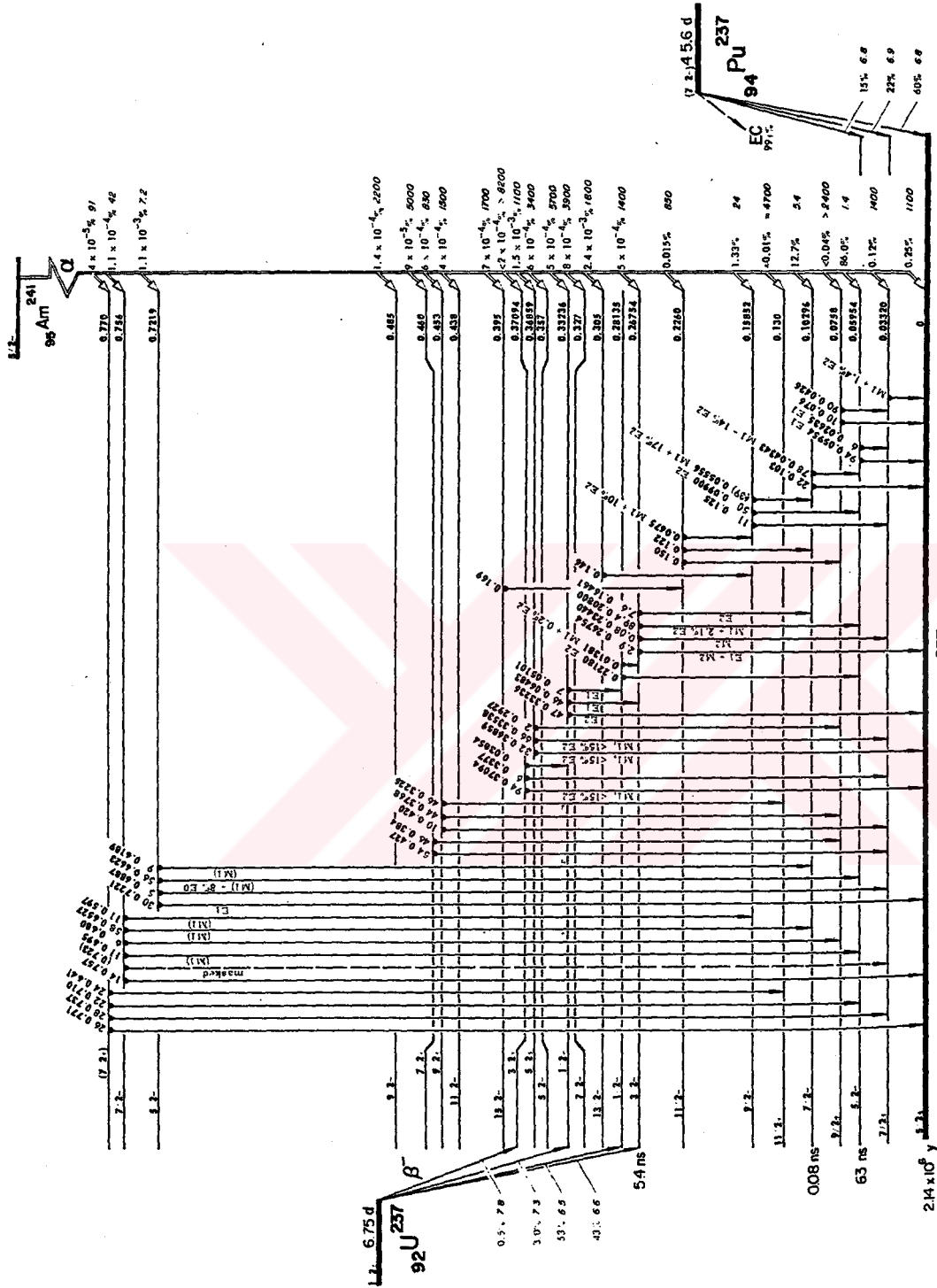
Kullanılan numune parça halinde, arsenikten hazırlanmıştır. Bunun için bulunan saf parça arsenik havanda iyice ezdikten sonra, 200 meshlik eleklerden elenmiş ve daha sonra bu toz, numune tutucu üzerine geçirilmiş mylar filmin belli bir bölgesine mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde elle dağıtılmıştır. Bu işlemde numune, kaynak ve dedektör merkezlerinin bir doğru üzerinde yer almasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.2. Deney geometrisi.



Şekil 3.3. Deney sistemi şeması



Şekil 3.4. ^{241}Am 'nin bozunma şeması.

4. ÖLÇÜMLER VE HESAPLAMALAR

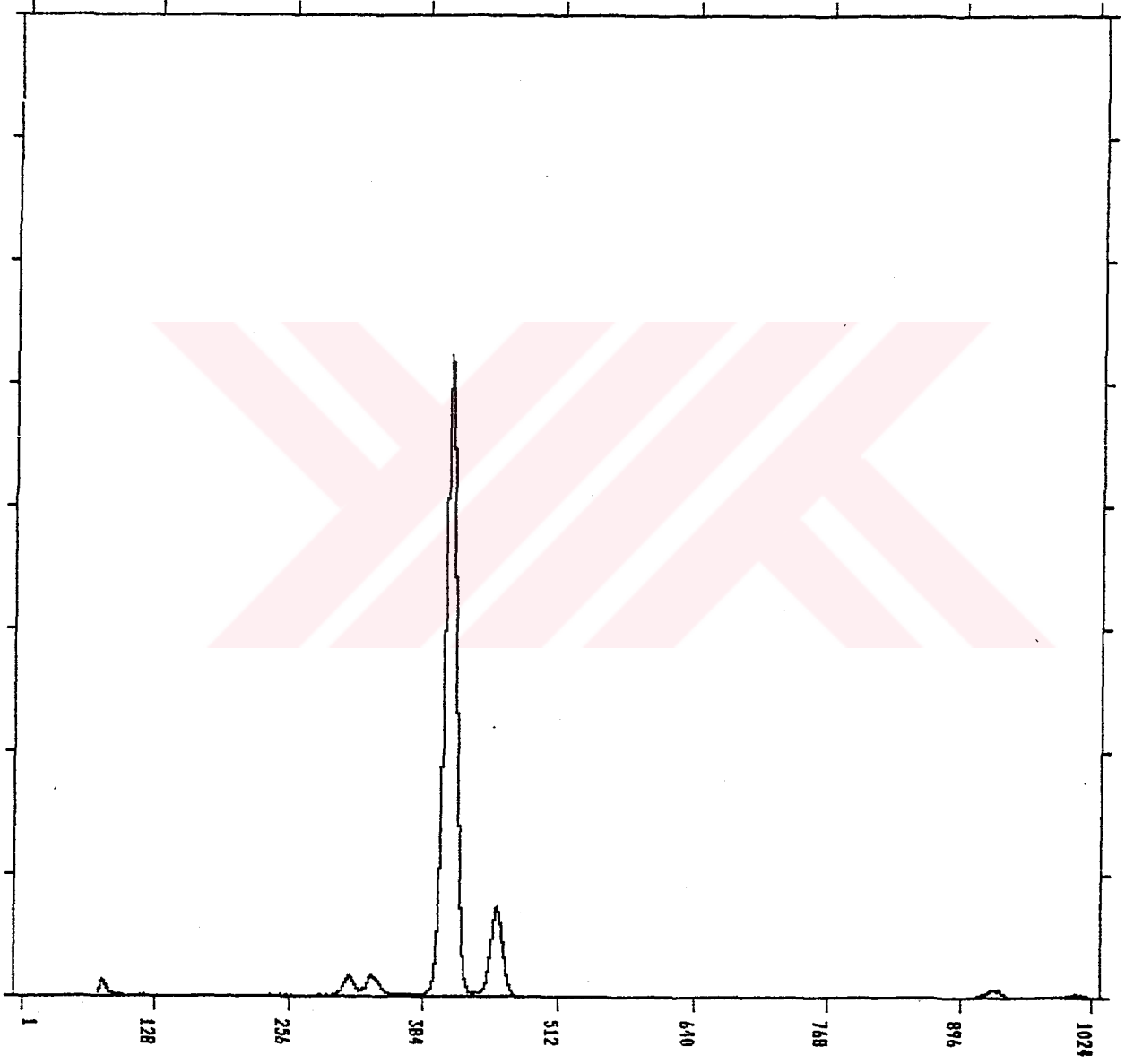
4.1. Ölçümlerin Alınması ve Değerlendirilmesi

Deneye hazır hale getirilen numune 100 mCi şiddetindeki ^{241}Am radyoizotop halka kaynaktan yayınlanan γ -ışınlarıyla uyarıldı. ^{241}Am 'nin bozulma şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. Sayma zamanı (live-time) 3 s alındı.

Spektrumlar 4096 kanallı bir puls yükseklik analizörünün 256, 512, 1024, 2048 ve 4096 kanalları kullanılarak elde edilmiştir. Arsenik elementi spektrumlarında, farklı kanal ve amplifikatör kazançları için kodlamalar, Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu şekilde alınan spektrumlardan biri Şekil 4.2'de misal olarak verilmiştir.

Tablo 4.1 Arsenik elementi spektrumlarında, farklı kanal ve amplifikatör kazançları için kodlamalar.

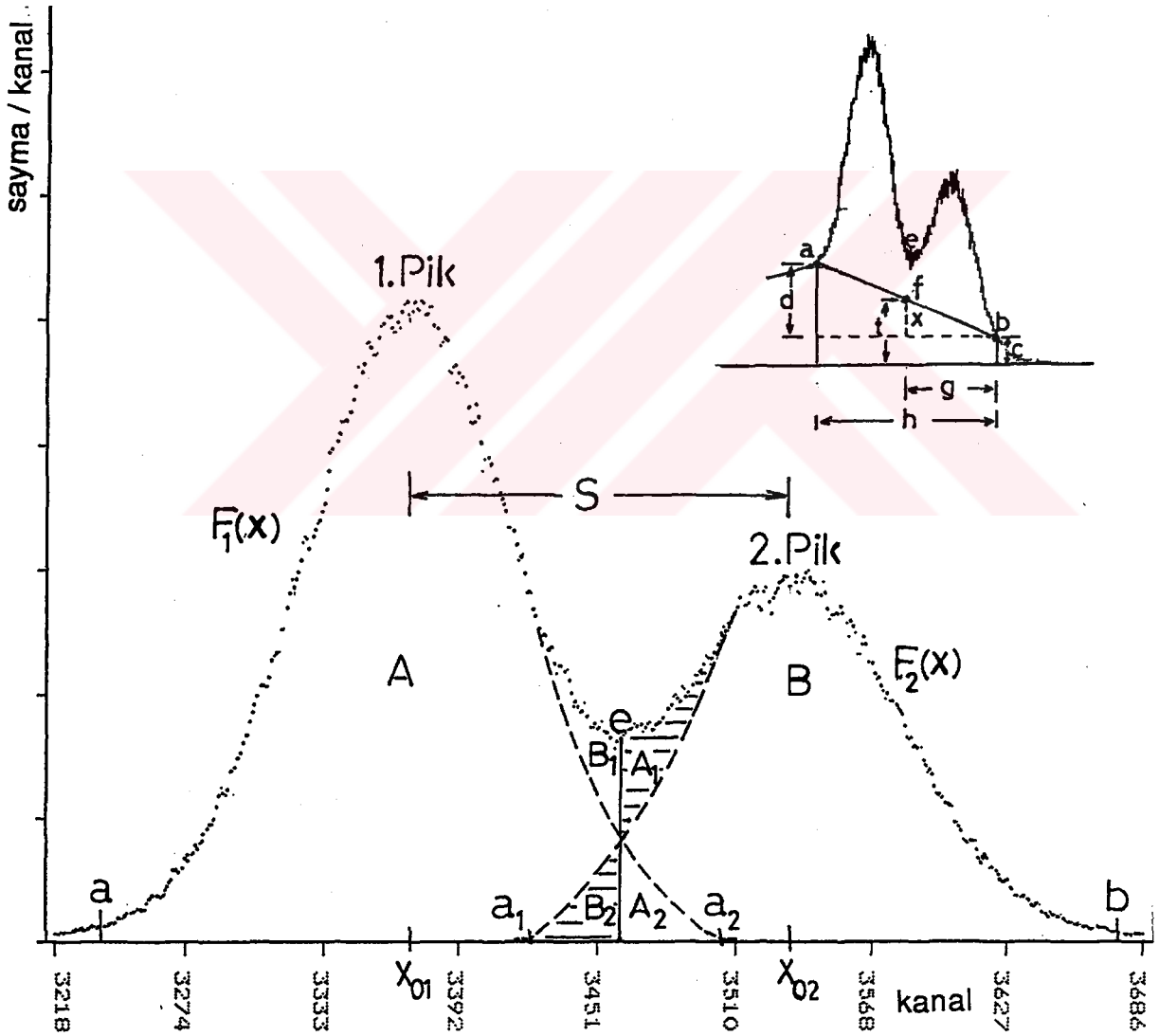
Kullanılan MCA Kanalı	Amplifikatör Coarse Gaini			
	200	100	50	20
256	AS1	AS2	AS3	AS4
512	AS5	AS6	AS7	AS8
1024	AS9	AS10	AS11	AS12
2048	AS13	AS14	AS15	AS16
4096	AS17	AS18	AS19	AS20



Şekil 4.2. As'nin Ge(Li) dedektörle elde edilmiş bir x-ışını spektrumu

Spektrumlar değerlendirilirken, $K\alpha + K\beta$ piklerinin bittiği nokta etrafında 10 kanal ortalaması alınarak¹⁴ temel sayma için uygun kanallar ve sayımlar bulunmuştur (şekil 4.3 deki a ve b noktaları). Böylece tesbit edilen sınır noktaları bir doğruyla birleştirilmiştir. $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin kesişim noktası (e) temel sayma doğrusuna (yani f noktasına),

$$t = (gd / h) + c$$



Şekil 4.3. Üstüste binmiş piklerin şematik gösterimi .

bağıntısı kullanılarak indirilmiştir. Böylece $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin net alanları sırasıyla a_f ve b_f kanalları arasındaki net alanlar olarak tayin edilmiştir (tablo 4.2). Çünkü şekil 4.3'den de açıkça görüleceği üzere, analitik olarak:

$$A_1 = A_2 \text{ ve } B_1 = B_2$$

olduğundan,

$$1. \text{ pikin } (K\alpha\text{'nın}) \text{ alanı} = A + A_1 - B_1$$

$$2. \text{ pikin } (K\beta\text{'nin}) \text{ alanı} = B + B_1 - A_1$$

şeklinde olmalıdır. Burada A birinci pikin a_f noktaları arasındaki alan, $A_1 = A_2$ $f a_2$ noktaları arasındaki alan, B ikinci pikin b_f noktaları arasındaki alan, $B_1 = B_2$ ise $a_1 f$ noktaları arasındaki alandır. Buna göre

$$1. \text{ pikin } (K\alpha\text{'nın}) \text{ alanı} = \int_a^f F_1(x) dx + \int_f^{a_2} F_1(x) dx - \int_{a_1}^f F_2(x) dx$$

$$2. \text{ pikin } (K\beta\text{'nin}) \text{ alanı} = \int_f^b F_2(x) dx + \int_{a_1}^f F_2(x) dx - \int_f^{a_2} F_1(x) dx$$

yazılabilir. Yukarıdaki ifadelere göre, $A + A_1 - B_1$ yerine sadece A ve $B + B_1 - A_1$ yerine B alınması halinde; 1. pik için A_1 alanı kadar bir kayıp olmakla beraber B_1 alanı kadar bir kazanç varken 2. pik için B_1 alanı kadar bir kayba karşılık A_1 alanı kadar bir kazanç vardır. Yapılan hesaplamalar $\sigma_1 + \sigma_2 \geq S$ şartının sağlanması halinde aynı pik için kayıp ve kazanç bir birini

telafi edecek mertebede olduğunu ortaya koymuştur (Tablo 4.3). Bu şartı sağlayan bir spektrum şekil 4.3' de görülmektedir. $\sigma_1 + \sigma_2 \geq S$ olması halinde pikler iç içe çok fazla gireceğinden; i) piklerin "e" kesişim noktasının tesbitindeki deneysel zorluklar artacak ve bu noktanın tesbitindeki küçük hatalar (1 veya 1'den çok nokta) sonuçların büyük hatalı çıkmasına sebep olacak, ii) üst üste binmiş pik alanlarının tayininde kullanılan parametreler ($A_0, B_0, \sigma_1, \sigma_2, x_{01}, x_{02}$, v.s) doğru olarak bulunamayacak ve pik biçimleri tamamen Gaussian'dan sapacaktır. Bu şekilde elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

$K\alpha$ ve $K\beta$ pik alanları bu metoddan başka farklı üç yoldan daha bulunmuştur :

i) Pik alanları, amplifikatörün "Coarse Gain" inden faydalanarak iyice ayırt edilmiş olarak ayrı ayrı ölçülmüştür.

ii) Pikler, Gaussian kabul edilerek alanları (Şekil 4.4.),

$$G(x) = G_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

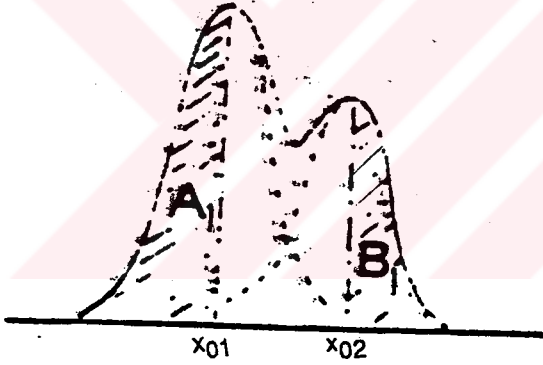
formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, 1.pikin alanı için,

$$A_1 = A_0 \int_{x_1}^{x_{10}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_{01}}{\sigma_1} \right)^2 \right] dx$$

formülünden A_1 alanı bulunup iki katı alınarak $K\alpha$ pikinin alanı hesaplanmıştır. 2. pikin alanı için de

$$B_1 = B_0 \int_{x_{02}}^{x_2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_{02}}{\sigma_2} \right)^2 \right] dx$$

formülünden B_1 bulunup iki katı alınarak $K\beta$ pikinin alanı hesaplanmıştır. Buradaki niceliklerden σ_1 ve σ_2 sırasıyla 1. pikin ve 2. pikin standart sapması, A_0 ve B_0 sırasıyla $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin genlikleri, x_{01} ve x_{02} , $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin merkez kanalları, S ise iki pikin merkezleri arasındaki mesafedir.



Şekil 4.4. Ayrılmış $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin temsili gösterimi.

iii) Net pik alanları, J.T.Routti ve S.G.Prussin'in kullandıkları yaklaşımla tayin edilmiştir. Burada pikin sağ yamacına,

$$G(x) = G_0 \int \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma} \right)^2 \right] dx$$

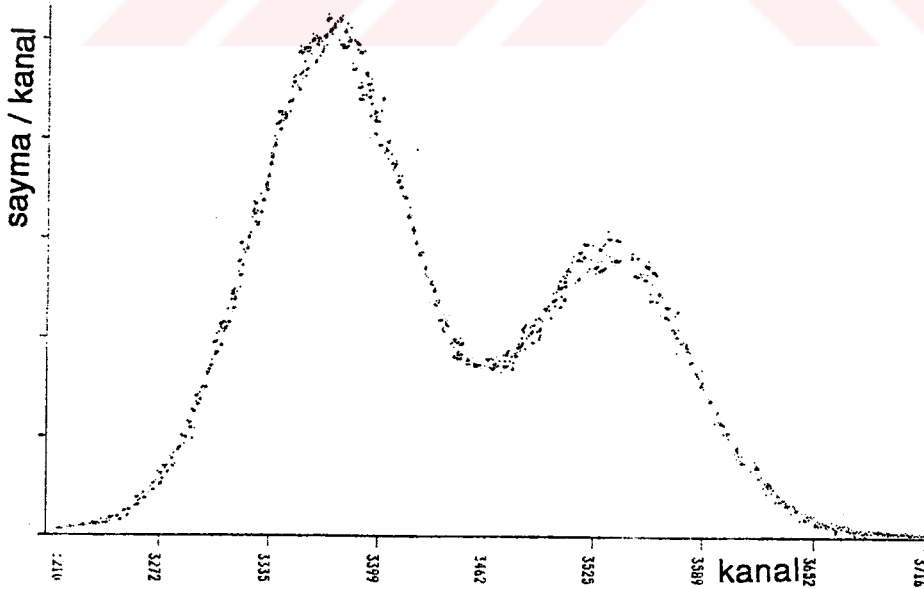
şeklinde saf bir Gaussian, sol yamacına ise kuyruklanma olduğu da dikkate alınarak

$$G(x)=G_0 \int \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma} \right)^2 \right] dx, x > x_0 - t$$

$$G(x)=G_0 \int \exp \left[-\frac{t(2x-2x_0+t)}{2\sigma^2} \right] dx, x < x_0 - t$$

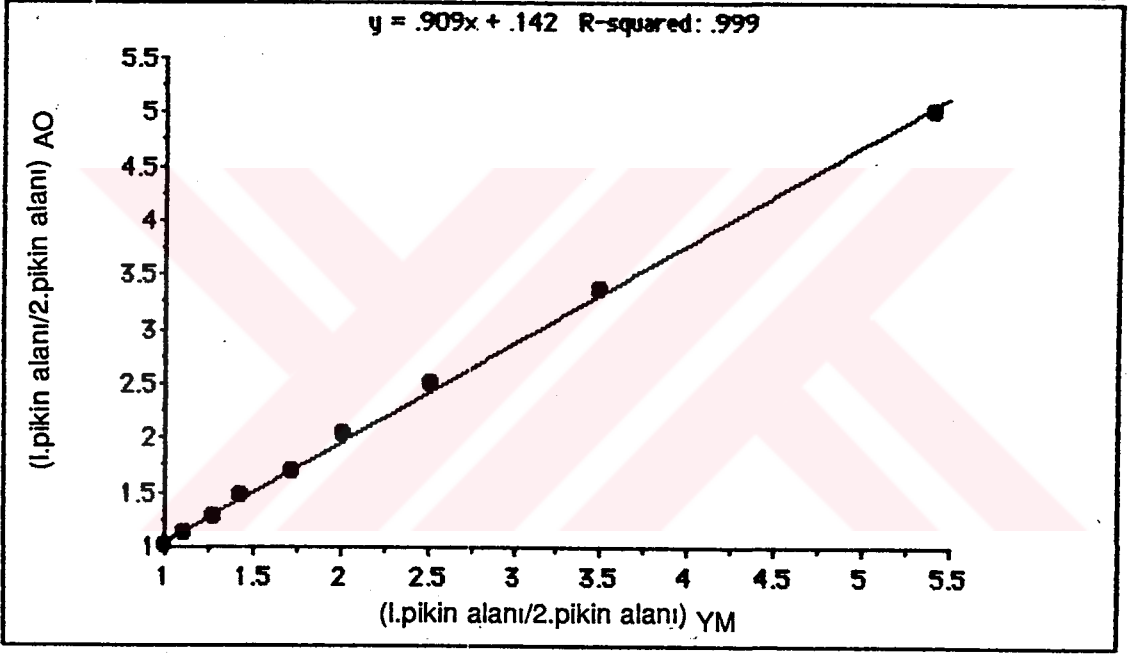
fonksiyonlar uydurulmuştur¹. Burada t bu iki fonksiyonun kesişim noktasıdır. Burada fazla kesişim noktasının varlığında, bunlardan deneysel eğriye en yakın olanı alınır⁷. Bu metod üst üste binmiş ve yeterli deneysel verilere (noktalara) sahip piklere uygulanarak sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir.

İkili (doublet) $K\alpha$ pikleri yapay olarak adım adım içiçe girilerek her bir durumda bunların alanları tayin edilerek alan oranları Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu şekilde alınan spektrumlardan biri Şekil 4.5'de misal olarak verilmiştir.



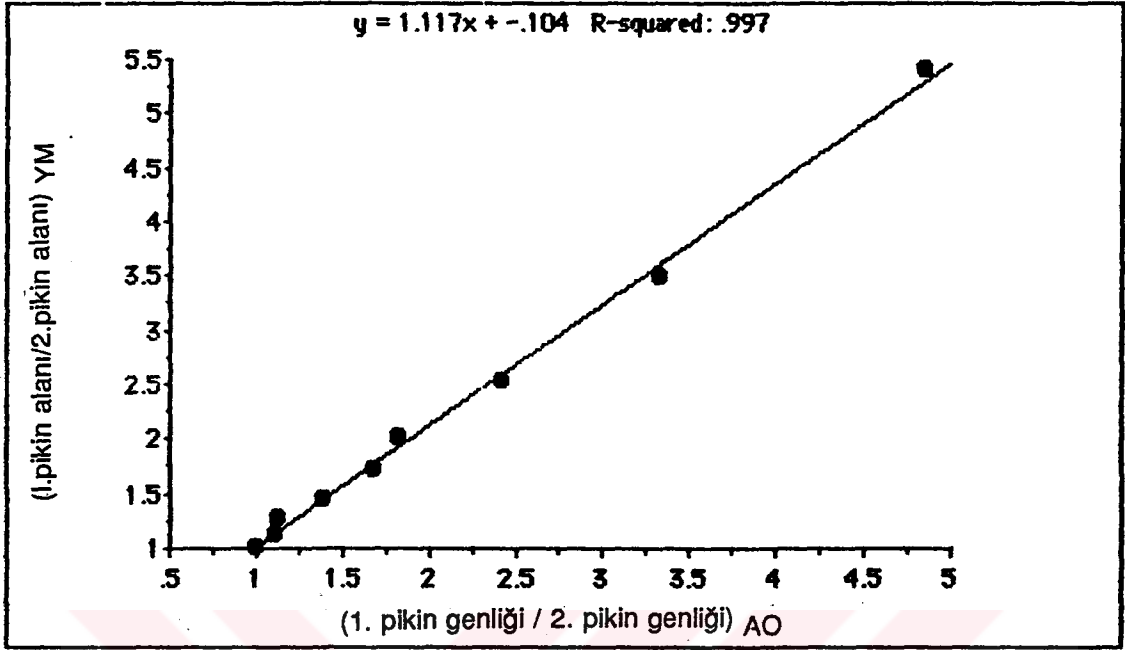
Şekil 4.5. Yapay olarak üstüste bindirilen $K\alpha$ piklerinin Ge(Li) dedektörle elde edilmiş bir x-ışını spektrumu

Üstüste binmemiş piklerin ölçülen alan oranlarının üstüste bindirilmiş pikler için, bu çalışmada teklif edilen metodla, bulunan alan oranlarına karşı çizimi şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere r^2 değeri bire çok yakın (0.995) olup her iki yoldan ölçülen birbirinin aynısı olması halinde bire eşit olacağı bilinen eğim burada bire oldukça yakın (0.961) olarak tesbit edilmiştir.



Şekil 4.6. Üstüste binmemiş piklerin ölçülen alan oranlarının, üstüste bindirilmiş pikler için, bu çalışmada teklif edilen metodla bulunan alan oranlarına karşı çizimi .

Ayrıca üstüste binmemiş piklerin ölçülen genlik oranlarının, üstüste bindirilmiş pikler için bu çalışmada teklif edilen metodla bulunan alan oranlarına karşı çizimi Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Üstüste binmemiş piklerin ölçülen genlik oranlarının, üstüste bindirilmiş pikler için bu çalışmada teklif edilen metodla bulunan alan oranlarına karşı çizimi.

Arsenik elementine ait $K\beta / K\alpha$ şiddet oranları hesaplanarak bunlar Hartree-Slater teorisine göre bulunan değerlerle karşılaştırılarak Tablo 4.5'de verilmiştir.

Sabit zamanda alınan ölçümlere short-term'den gelen hata,

$$\sigma' = \left[\frac{(x_i - x_o)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada n ölçüm sayısı, x_o ortalama ölçüm değeri, x_i ise her bir ölçümün değeridir. Saymanın tabiatından gelen hata ise $\sqrt{N}$ 'den hesaplanmıştır. Burada N ölçülen sayıdır.

Elde edilen $K\beta/K\alpha$ sonuçlarının hata hesabı ise iki ölçümün bölümü için verilen²⁹

$$\sigma = \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \left[\left(\frac{\sigma_1}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{x_2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

standart hata bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada x_1 $K\beta$ floresans şiddeti, x_2 $K\alpha$ floresans şiddeti; σ_1 , $K\beta$ floresans şiddetinin standart hatası ve σ_2 , $K\alpha$ floresans şiddetinin standart hatasıdır. Buna göre hesaplanan hatalar %0.01 ile %0.14 mertebesinde. Bu hatalara (çok küçük olduğundan) Tablo 4.5'de yer verilmemiştir.

Tablo 4.2. As elementinin adım adım iççe girmiş K α ve K β piklerinin yeni yaklaşımla hesaplanan değerleri.

Spektrumun adı	AS1	AS2	AS3	AS5	AS6	AS7	AS9	AS10	AS11	AS12	AS13	AS14	AS15	AS16	AS18	AS19	AS20
Sol sınır (kanal)	K α 198 226	93 106	45 52	402 447	190 214	95 108	801 907	385 431	194 218	81 90	1589 1803	776 867	394 440	163 184	1541 1722	781 873	327 366
Sağ sınır (kanal)	K α 224 246	106 117	52 58	447 491	214 236	108 118	907 979	431 474	218 238	90 99	1803 1968	867 962	440 484	184 204	1722 1876	873 949	366 398
Merkez kanal	K α 211 235	100 111	49 54	425 472	203 225	102 113	848 943	408 454	206 229	86 95	1698 1891	818 909	416 461	175 193	1622 1806	825 917	347 383
σ (kanal)	K α 2.995 2.96	1.456 1.51	0.843 0.935	5.889 6.083	2.795 2.867	1.495 1.454	11.5 10.84	5.59 5.466	2.8 2.937	1.188 1.2	23.15 22.58	11.04 10.53	5.51 5.48	2.245 2.325	22.08 20.91	10.989 11.2	4.418 4.59
Genlik (sayma/kanal)	K α 19969 2909	40926 5726	72969 9456	10059 1412	21195 2925	39986 5895	5195 787	10741 1521	21128 2966	50669 7248	2585 382	5354 798	10806 1589	26694 3640	2719 414	5490 776	13720 1938
Net pik alanı	K α 148323 21186	148174 21446	148590 21393	147454 21096	48666 21220	148601 21430	148204 21401	148743 21399	148573 21335	148530 21088	148055 21259	147941 21526	149574 21293	149508 21462	148807 21455	149481 21131	149619 21665

Not : Bütün tablolardaki değerlere istatistik dalgalanmalardan kaynaklanan $\pm$ % 0.025 - % 0.069'lük hata ve Short-term den kaynaklanan $\pm$ % 1.087'lik hatalar ilave edilmelidir.

Tablo 4.3. Farklı Metodlarla hesaplanan As Ka ve K_B pik alanları,

Spektrumu adı	AS1	AS2	AS3	AS5	AS6	AS7	AS9	AS10	AS11	AS12	AS13	AS14	AS15	AS16	AS18	AS19	AS20	
Analizörden	K α	147772	147736	147921	147190	147713	148035	147963	148091	147699	148078	147948	147086	148854	148578	147547	149345	149030
Okunan (AO)	Kβ	20800	20969	20836	20838	20619	20726	20711	20790	20613	20636	21177	20633	20605	20578	20384	21018	21185
Yeni Metod (YM)	K α	148353	148222	148702	147460	148690	148653	148205	148758	148611	148587	148056	147951	149590	149555	148814	149483	149635
	Kβ	21216	21497	21504	21112	21244	21481	21402	21413	21373	21144	21259	21535	21309	21508	21462	21072	21680
Gaussian (G)	K α	148441	148159	153121	147683	147717	148947	149056	149965	147513	149785	149422	147432	148635	149602	149674	150499	151283
	Kβ	21162	21209	21178	21018	20635	21066	20995	20473	21382	21306	21277	20697	21472	20845	21255	21175	21913
Rou ti ve Prussin (RP)	K α	-	-	-	-	149080	-	151034	151317	148926	-	149600	151395	150551	151044	152788	153444	153719
	Kβ	-	-	-	-	21943	-	21677	21076	23290	-	22073	21618	21707	21856	21780	21144	22266
YM-AO	K α	0.39	0.32	0.52	0.18	0.66	0.63	0.16	0.45	0.61	0.34	0.072	0.58	0.49	0.65	0.85	0.092	0.4
% fark	Kβ	2	2.5	3.2	1.31	3.03	3.5	3.2	2.9	3.5	2.4	0.38	4.18	3.3	4.32	5.02	0.53	2.28
YM - G	K α	0.059	0.042	2.97	0.15	0.65	0.19	0.57	0.81	0.73	0.8	0.92	0.35	0.63	0.031	0.57	0.67	1.1
% fark	Kβ	0.25	1.33	1.51	0.44	2.86	1.93	1.90	4.38	0.042	0.76	0.084	3.89	0.76	3.08	0.96	0.20	1.07
YM-RP	K α	-	-	-	-	0.26	-	1.9	1.7	0.21	-	1.042	3.054	0.64	0.99	2.67	3.6	2.7
% fark	Kβ	-	-	-	-	2.15	-	1.2	1.57	8.9	-	3.82	0.38	1.86	1.61	1.48	0.056	2.7

Tablo. 4 .A. Yapay olarak As'den elde edilen 1kılı K α piklerinin analizörden okunmuş ve adım adım içiçe girdirilerek yeni yaklaşımla bulunmuş pik alanlarının oranı.

Spektrumun adı	1.adım	2.adım	3.adım	4.adım	5.adım	6.adım	7.adım	8.adım	9.adım	10.adım
$\frac{1.\text{pikin alanı}}{2.\text{pikin alanı}}$ (YM)	9.7927	5.2022	3.4945	2.5148	2.0192	1.72143	1.4363	1.2724	1.1134	1.0056
$\frac{1.\text{pikin alanı}}{2.\text{pikin alanı}}$ (AO)	10.3027	4.9965	3.3647	2.4982	2.0312	1.6996	1.4652	1.2730	1.1178	1.0053
$\frac{1.\text{pikin genişliği}}{2.\text{pikin genişliği}}$ (AO)	8.5223	4.8478	3.3283	2.419	1.8204	1.6788	1.3923	1.1289	1.11037	0.997

Tablo 4.5. As elementinin Hartree-Slater değerlerine göre ayarlanmış llerinin (AYM) $K\alpha/K\beta$ şiddet oranlarının Hartree-Slater (H.S.) teorik değerleriyle karşılaştırılması.

Spektru- mun adı	AS1	AS2	AS3	AS5	AS6	AS7	AS9	AS10	AS11	AS12	AS13	AS14	AS15	AS16	AS18	AS19	AS20
AYM	0.139	0.141	0.140	0.139	0.138	0.140	0.140	0.139	0.169	0.138	0.139	0.141	0.138	0.139	0.140	0.1372	0.140
AYM ile H.S. % fark	1.459	2.919	2.189	1.459	0.729	2.189	2.189	1.459	1.459	0.729	1.459	2.919	0.729	1.459	2.189	0.145	2.189

5.SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada arsenik elementi kullanmamızın sebebi, As'nin karakteristik $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin belli spektroskopik şartlarda ayırtedilebilirken diğer şartlarda, üstüste binmesindendir.

İkili (doublet) piklerin analizleri dört metod kullanılarak yapılmıştır. Bunlardan ilkinde pikler amplifikatörün "Coarse Gain"lerinden yararlanılarak ayırık hale getirilmek suretiyle, alanları doğrudan analizörden ölçülmüştür. İkinci hesaplama metodunda pik şekli Gaussian kabul edilip bu fonksiyonun ilgi bölgesindeki integrasyonu ile $K\alpha$ ve $K\beta$ pik alanları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Üçüncü metod, kuyruklanma terimini ihtiva eden bir Gaussian fonksiyonunu da ihtiva eden Routti ve Prussin¹ yaklaşımı idi. Son olarak bu çalışmada ortaya konan yeni bir metodla pik alanları hesaplanarak bunlar yukarıdaki metodlardan elde edilen pik alanları ile karşılaştırılmıştır. Fotopik sınırlarının tayininde on-kanal ortalaması¹⁴ kullanılmıştır.

Yeni metodla hesaplanan net $K\alpha$ pik alanlarının, çok kanallı analizörden okunanlarla % 0.72- %0.85 farklılık ile, Gaussiandan hesaplananlarla % 0.31-%2.79, Routti ve Prussin yaklaşımıyla hesaplananla %0.21 - %3.6 farklılık ile uyum içinde olduğu ve hesaplanan net $K\beta$ pik alanlarının çok kanallı analizörden okunanlarla %0.53 - %5.02 , Gaussiandan hesaplananlarla %0.042-%4.38, Rouitti ve Prussin yaklaşımıyla hesaplananlarla % 0.056 - %3.82 (biri hariç) farklılık ile uyum içinde olduğu Tablo 4.3'den görülmektedir.

Yapay olarak, adım adım içiçe girdirilen $K\alpha$ pikleri için de pik alanları aynı

metodla bulunmuştur. Bunların alan oranları, iyi ayrılmış pikler için analizörden okunan alanların ve genliklerin oranlarına karşı sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de çizilmiştir. Bu grafiklerden de görüleceği üzere ayrılmamış pikler için yeni metodla bulunan oran değerleriyle, ayrılmış piklerden bulunan oran değerleri arasında iyi bir lineerlik mevcuttur.

Bu farklılıklara, hesaplanan short-term ve istatistiksel sayma hatalarından gelen katkı, sırasıyla % 1.087 ve % 0.025 - %0.069 kadardır. Bu hataların göz önüne alınmasıyla teklif edilen metodun üstüste binmiş piklerin analizinde iyi bir hassasiyete sahip olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada, mevcut spektrumlarda en iyi ayrılmış $AsK\alpha$ ve $AsK\beta$ piklerinin ölçülen şiddet değerlerinden bulunan $K\beta/K\alpha$ oranı kimyasal etkiler³⁷, özsoğurma, dedeksiyon verimi v.s. etkilerinin varlığı dikkate alınarak Scofield'in relativistik Hartree-Slater teorisine göre hesapladığı orana ayarlanmıştır. Yukarıda anlatıldığı üzere çeşitli yollarla üstüste bindirilen $K\beta$ ve $K\alpha$ piklerinden yeni yaklaşımla elde edilen $K\beta/K\alpha$ değerleri bu ayarlanmış değerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'de verilmiştir. Tablo 4.5.'den de görüleceği üzere yeni metodla bulunan değerlerin doğru kabul edilebilecek ayrılmış değerden sapma yüzdeleri % 0.145 ile %2.919 arasındadır.

Sonuç olarak, teklif edilen metodun, $\sigma_1 + \sigma_2 \geq S$ şartını sağlayan üstüste binmiş $K\alpha$ ve $K\beta$, $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$, $K\beta_1$ ve $K\beta_2$,... gibi karakteristik piklerin alanlarının bulunması için diğer pik analiz metodlarından daha kolay uygulanabilirliğe, hassasiyete sahip olması ve hıza sahip olduğu, As 'in $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin yapay ve tabii olarak üstüste bindirildiği durumlara başarılı bir şekilde uygulanarak gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- 1- Routti, J.T. and Prussin, S.G., 1969, Nuclear Instruments and Methods, 72, 125.
- 2- Graham, R.L., Geiger, J.S. and Johs, M.W., 1972, Can.J. Phys., 50, 513.
- 3- Libert, J., 1973, Nuclear Instruments and Methods, 109, 609.
- 4- Varnell, L. and Trischuk, J., 1969, Nuclear Instruments and Methods, 76, 109.
- 5- Baba, H., Baba, S. and Suzuki, H., 1977, Nuclear Instruments and Methods, 145, 517.
- 6- Campbell, J.L. and Jorch, H.H., 1975, Nuclear Instruments and Methods, 127, 73.
- 7- Helmer, R.G. and Lee, M.A., 1980, Nuclear Instruments and Methods, 178, 499.
- 8- Philips, G.W. and Marlow, K.W., 1976, Nuclear Instruments and Methods, 137, 525.
- 9- Kern, J., 1970, Nuclear Instruments and Methods, 79, 233.
- 10- Siegert, H. and Janssen, H., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A286, 416.
- 11- Watanabe, Y., Kubozoe, T. and Mukoyama, T., 1989, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B44, 36.
- 12- Cambell, J.L. and Wang, L.X., 1991, X-ray Spectrometry, 20, 191.
- 13- Robinson, D.C., 1970, Nuclear Instruments and Methods, 78, 120.
- 14- Delbrouck-Habaru, J.M., Robaye, G., Weber, G., Roelandts, I. and Idelouali, H., 1984, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B3, 316.

- 15- Quittner, P.T. 1969, Nuclear Instruments and Methods, 76,115.
- 16- Kokta, L., 1973, Nuclear Instruments and Methods, 112,245.
- 17- Scofield, J.H., 1974, At. Data and Nucl. Data Tab., 14, 121.
- 18- Şahin, Y., 1979, Enerji Dispersiv X-Işını Floresans Tekniğinde Matris Şiddetlendirilmesi Etkilerinin Düzeltilmesi Üzerine Bir Model, Doktora Tezi, Erzurum, s 6. (yayınlanmamış)
- 19- Bertin, E.P., 1975, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, (2nd ed). p 252.
- 20- Dojo, M., 1974, Nuclear Instruments and Methods, 115, 426.
- 21- Urch, D.S.,1979, Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications, Academic New York, 3,1.
- 22- Agarwal, B.K., 1931, X-Ray Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin (2nd ed.), p 178.
- 23- Crasemann, B.,1975, Atomic Inner-Shell Processes, Academic Press, New York, p 322.
- 24- Roentgen, W.C., 1898, Ann. Phys. Chem., 61, 1.
- 25- Moseley, H.G.L., 1913, Phil. Mag., 26, 1024.
- 26- Glocker, R. and Schreiber, H., 1928, Ann. Phys., 85, 1089.
- 27- Friedman, H. and Birks, L.S., 1984, Rev.Sci.Instr., 19, 323.
- 28-Ataman, O.Y., 1986, Spektroskopi Kış Okulu Notları, İnönü Üniversitesi, Malatya, Bölüm 10, 3.
- 29- Morijonovic, P., et al., 1984, J.Radional. Nucl. Chem.Letters, 81, 353.
- 30- Gibbons, P.E., Harwell, A.E.R.E., 1972, IAEA 72.L, Part I, 1.

- 31- Gündüz, E., 1989, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayını, s 348.
- 32- Malm, H.L., Watt, M.M., Bostock. I., Campbell, J.L., Jagam, P. and Simpson, J.J., 1984, Nuclear Instruments and Methods, 223, 420.
- 33- Durak, R., 1990, Bazı γ -Pikleri ve Ağır Elementler Bölgesindeki $K\beta_{1,3,5}$ - Piklerinin Spektral Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, s 15. (yayınlanmamış)
- 34- French, A.P. and Taylor, E.F., An Introduction to Quantum Physics, p 352.
- 35- Köksal, F., ve Gümüş, H., 1989, Atom ve Molekül Fiziği. Çeviri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayını, Samsun, s 192.
- 36- Jenkins, R., Gould, R.W. and Gedcke, D., 1981, Quantitative X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker , New York, p 192.
- 37- Küçükönder, A., 1992, $K\beta$ / $K\alpha$ X-Işını Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi, Erzurum, s 74. (yayınlanmamış)