



T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**W Bileşiklerinin, L Alt Tabaka Flüoresans Verimi, L
Alt Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı
Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedef DEMİR

Danışman: Doç. Dr. Burhanettin Göker DURDU

KİLİS

HAZİRAN 2019

TEZ ONAYI

Doç. Dr. Burhanettin Göker DURDU danışmanlığında, Sedef DEMİR tarafından hazırlanan “W Bileşiklerinin, L Alt Tabaka Flüoresans Verimi, L alt tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Geçiş ihtimaliyetlerinin Ölçülmesi” adlı tez çalışması 12/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	Doç.Dr. Burhanettin Göker DURDU	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi. Kadir Deniz TAKCI	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi. Hanifi ÇAM	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve/..... sayılı karar ile onaylanmıştır.

Tez No:/...../.....

ÖZET

Bu çalışmada, W elementinin Saf ve Cl bileşikleri için L alt tabaka flüoresans verimleri, seviye genişlikleri ve L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri üzerine kimyasal etkiler deneysel L X-ışını tesir kesitleri, σ_{Li} ($i=\alpha,\beta,\gamma$), kullanılarak belirlendi. Numuneler, Am-241 radyoizotop kaynağından yayımlanan 59.5keV'lik γ -fotonları ile uyarıldı. Numunelerden yayımlanan L X-ışınları, yüksek çözünürlüklü Si(Li) dedektörü ile tespit edildi. Deney L X-ışını tesir kesitleri Durdu, 2010 doktora tezinden alınmıştır. Alınan L X-ışını tesir kesitleri kullanılarak, saf ve Cl bileşiklerindeki W için, L alt tabaka flüoresans verimleri, seviye genişlikleri ve L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri yarı deneysel olarak belirlenmiş ve deneysel belirsizlik sınırları içinde kimyasal ortama bağlılık bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı sahadaki bir eksikliği kapatmak ve yeni parametrelerin literatüre girmesidir. L alt tabaka flüoresans verimleri, seviye genişlikleri ve L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri bazı araştırma grupları tarafından incelenmiş olsa da, W için bu parametreler üzerine kimyasal etkilerin adres gösterildiği bir çalışma bulunmamaktadır ve bu çalışma ilk analitik incelemedir.

Anahtar Kelimeler: X-Işınlar; ışımalı Geçiş; Seviye genişliği; flüoresans verim, boşluk geçişi.

ABSTRACT

In this work, Chemical effect on L subshell fluorescence yields, level widths and radiative vacancy transfer probabilities of L subshells to the M_i , N_i and O_i subshells of Pure W and its Compounds in Cl have been determined using experimental L X-ray cross section σ_i ($i=\alpha,\beta,\gamma$). The samples are excited by γ -rays 59.5 keV produced by an Am-241 radio isotope source. The L X-rays emitted from the samples were detected with a high resolution Si(Li) detector. Experimental L X-ray cross sections values taken from Durdu, 2010, PhD Thesis. By taking L X-ray cross sections, L subshell fluorescence yields, level widths and radiative vacancy transfer probabilities of L subshells to M_i , N_i and O_i subshells of W and its Compounds have been semi-empirically determined and found to be dependent on chemical environment with in the range considering experimental uncertainty.

The aim of this study is to close a deficit in the field and to enter the new parameters in to the literature. Although L subshell fluorescence yields, level widths and radiative vacancy transfer probabilities of L subshells to M_i , N_i and O_i subshells have been studied by some research group, there are not any studies addressing chemical effects on the those parameters of W and this is the first analytical investigation.

Key Words: X-Ray; Radiative Transition; Level Width; fluorescence Yields; Vacancy transfer

TEŞEKKÜR

“W Bileşiklerinin, L Alt Tabaka Flüoresans Verimi, L Alt Tabakasından M, N ve O Alt Tabakalarına Işımalı Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi" başlıklı Yüksek Lisans tez çalışmam süresince bana yol gösteren, bilgilendiren, desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Burhanettin Göker DURDU' ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli aileme ve özellikle ANNEME sonsuz teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. X-IŞINLARI.....	2
1.1.2. Sürekli X-Işınları	3
1.1.3. Karakteristik X-Işınları	3
1.2. Moseley Kanunu	4
1.4. X-ışınlarının Madde ile Etkileşmesi.....	6
1.4.1. X-Işınlının Soğurulması ve Soğurma Katsayıları	6
1.4.2. Soğurma Kırması.....	7
1.4.3. Fotoelektrik Olay	8
1.4.4. Çift Oluşumu	9
1.4.5. Auger Olayı	9
1.4.6. X-Işınlının Saçılması.....	10
1.5. Kimyasal Durumun X-Işınları Üzerine Etkileri.....	11
1.5.2. Kimyasal Etki.....	12
1.6. Kimyasal Bağlar	13
1.6.1. Bağ Enerjileri.....	13
1.6.2. Bağ Açılımları.....	13
1.6.3. İyonik Bağ.....	14
1.6.4. Kovalent Bağ	14
1.6.5. Metalik Bağ	14
1.8. Boşluk Geçişleri.....	16
1.9. Önceki Çalışmalar	17

2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
2.1. Materyal	19
2.2. Yöntem	20
2.3. X-ışını Flüoresans Spektroskopisi, XRF	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4. Sonuç ve Öneriler	32
5. KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ.....	38



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ψ : Dalga Fonksiyonu

c : Işık Hızı

e : Elektronun Yüğü

E : enerji

E_b : Bağlanma Enerjisi

E_k : Kinetik enerji

h : Planck Sabiti

m_0 : Durgun Kütle

β : Soğurma Düzeltme Faktörü

k : Sabit

λ : Dalga Boyu

ν : Frekans

f_{ij}^x : Coster-Kronig Geçiş İhtimaliyeti

V_i^x : Coster-Kronig Geçişleri Tarafından Değıştirilen Boşluk Dağılımları

N_i^x : Birincil Boşlukların Relatif Değeri

ω_K : K Tabakası Flüoresans Verimi

ω_x : Ortalama Flüoresans Verim

σ_{Li} : ($i=\alpha, \beta, \gamma$) Li X-Işını Üretimi Tesir Kesiti

ω_L : L Tabakası Ortalama Flüoresans Verimi

I_0 : Gelen Radyasyon şiddeti

$\sigma_{L1}, \sigma_{L2}, \sigma_{L3}$: L Alt Tabakaları Fotoiyonizasyon Tesir Kesiti

η_{LK} : L Tabakasından K Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyeti

η_{LM} : L Tabakasından M Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyeti

η_{LN} : L Tabakasından N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyeti

η_{LO} : L Tabakasından O Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyeti



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. K ve L tabakalarına ait soğurma kıyıları	8
Şekil 2. 1. WCl_6 bileşiğinin kristal yapısı	19
Şekil 2. 2. WCl_4 bileşiğinin kristal yapısı	19
Şekil 2. 3. W_2Cl_6 bileşiğinin kristal yapısı.....	20
Şekil 2. 4. W_2Cl_4 bileşiğinin kristal yapısı.....	20
Şekil 2. 5. Deney Geometrisi	23
Şekil 2. 6. W numunesinden yayımlanan karakteristik L X-ışını spektrumu	23
Şekil 2. 7. WCl_4 numunesinden yayımlanan W' ın karakteristik L X-ışını spektrumu..	24
Şekil 2. 8. WCl_6 numunesinden yayımlanan W'ın karakteristik L X-ışını spektrumu...	24
Şekil 2. 9. W_2Cl_6 numunesinden yayımlanan W'ın karakteristik L X-ışını spektrumu .	25

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 59.543keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_1 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_1)	26
Çizelge 3.2. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_2 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_2)	26
Çizelge 3.3. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_3 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_3)	27
Çizelge 3.4. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için yarı deneysel ve teorik seviye genişlikleri Γ_i ($i=L_1, L_2, L_3$) değerleri (eV).....	27
Çizelge 3.5. Yarı deneysel ve teorik L_1 alt tabakasından $M_2, M_3, N_2, N_3, O_{2,3}$ alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri.....	28
Çizelge 3.6. Yarı deneysel ve teorik L_2 alt tabakasından $M_1, M_4, N_1, N_4, O_1, O_4$ alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri.....	29
Çizelge 3.7. Yarı deneysel ve teorik L_3 alt tabakasından M_1, M_4, M_5 alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri	30
Çizelge 3.8. Yarı deneysel ve teorik L_3 alt tabakasından $N_1, N_4, N_5, O_1, O_{4,5}$ alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri.....	31

1. GİRİŞ

1895 yılında, katot ışını tüpünün yakınına getirilen baryum tuzlarının ışıdığı gözlemleyen Wilhelm Röntgen madde üzerine düşen hızlı elektronların bilinmeyen tabiatlı, oldukça girici ışımlar meydana getirdiğini söylemiş ve bunları X-ışınları olarak adlandırmıştır. Ayrıca Röntgen X-ışınlarının şeffaf olmayan maddelerden kolayca geçtiğini, doğru çizgiler boyunca ilerlediğini ve elektrik ile manyetik alandan etkilenmediği için yüksüz olduğunu bulmuştur. X-ışınlarının keşfi diğer fizikçilerin de dikkatini çekmiş ve 1899'da Haga ve Wind bu ışınların dalga karakterinde olduklarını ve karakteristik X-ışınlarının dalga boylarının ise $\lambda \sim 10^{-8}$ cm olduğunu belirlemişlerdir. 1906'da Barkla X-ışınlarının farklı maddelerden saçılarak polarize olabildiklerini ve hatta enine dalga olduklarını ispat etmiştir.

Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar, X-ışınlarının dalga özelliği yanında parçacık özelliği de gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Yansıma, kırılma, kırınım, kutuplanma (polarizasyon) ve koherent saçılma gibi olaylar X-ışınlarının dalga özelliğini (davranışını), fotoelektrik soğurulma, inkoherent saçılma ve sintilasyon meydana getirmede parçacık özelliğini ortaya koymaktadır (Şahin ve Kurucu, 2005).

XRF, uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine ya da dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu yöntem, kullanılan materyalin katı, sıvı veya gaz halde bulunmasının bir öneminin olmaması, XRF'nin en önemli avantajlarından biridir. XRF tekniği, sonuçların hızlı elde edilmesi, uygulanmasının kolay olması, tahribatsız olması ve kullanılan numune miktarının az olması gibi son derece önemli özelliklere sahiptir.

X-ışını spektroskopisinde farklı elementlerin X-ışını şiddet oranları, tesir kesitleri ve özellikle Si(Li) ve Ge(Li) katı-hal detektörler ile yeterince kesin bir şekilde ölçülebildiği için yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Parçacıklarla uyarma, radyoaktif kaynaklar ile uyarma, hızlandırılmış iyonlar ile uyarma gibi yöntemler kullanılarak bağlı $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları için çeşitli araştırmacılar tarafından yeterince deneysel sonuçlar elde edilmiştir. 3d elementleri için daha önce yapılan çalışmalarda, yayımlanan X-ışınlarının

maddenin kimyasal durumuna bağılı olduğu gösterilmiştir. Bu etkiler, ya 3d elektron sayısının değişmesinden ya da metalin 3d seviyesinin ligand atomlarının p seviyeleri ile karışımından veya her ikisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, saf elementler için bulunan değerler bileşikler için bulunan değerlerden farklı olmaktadır (Durdu, 2010).

1.1. X-IŞINLARI

X-ışınları, keskin bir sınır olmamakla birlikte, mor ötesi ışıktan daha küçük dalga boylu elektromanyetik radyasyondur. Spektrum aralığı 1-100 keV' lik kuantum enerjilerine karşılık gelen 0.1 ile 10 Å civarındadır (H.Haken, H.C. Wolf, 1998). X-ışınları bir doğru boyunca ve ışık hızıyla yayılırlar. Elektrik ve manyetik alandan sapmazlar. Yani elektrik yüklü değildirler. İçinden geçtikleri gazları iyonlaştırır ve iletken hale getirirler. Çarptıkları birçok cismi flüoresan hale getirirler. Bazı kimyasal tepkimelere sebep olurlar. Örneğin fotoğraf levhasını etkiler (Zeren, 1998).

X- ışınlarını oluşum şekillerine göre doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Doğal X-ışınları, atom çekirdeğinin, belirli elektronik enerji seviyelerinde dolanan elektronları yakalaması, β bozunması ve iç dönüşümle meydana gelmektedir. Yapay X-ışınları ise maddelerin foton, elektron, proton, alfa parçacığı veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklar ile etkileşmesi neticesinde elde edilir. X-ışınları elde edilen düzeneklere X-ışınları tüpü denir. Eğer madde fotonlarla etkileşiyor ise karakteristik X-ışınları, yüklü parçacıklar ile etkileşiyor ise hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir (Tertian ve Claisse, 1982).

1.1.2. Sürekli X-Işınları

X-ışınları, hızlandırılmış elektronların, ağır çekirdek yakınından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını X-ışınlarına dönüştürmesi ile oluşur (Aygün ve Zengin, 1990). Yüksek hızlı yüklü parçacıklar bir elektrik alan içerisinde ivmeli olarak hareket ederlerken ani olarak yavaşlatılmaları ya da durdurulmaları sonucu ışıma yaparlar. Bu ışıma frenleme ışıması ya da Bremsstrahlung denir. Bu ışınlar X ışını spektrumunda süreklilik göstermesinden dolayı Sürekli X-ışını olarak adlandırılır.

1.1.3. Karakteristik X-Işınları

Karakteristik X-ışınları, atomun enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri sonucu meydana gelir. Eğer yüksek enerjili bir parçacık veya foton hedef maddesinde atomların bağlı elektronlarından birine çarparsa ve parçacığın kinetik enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden büyükse bu elektronun atomdan sökülmesi mümkün olacaktır. Sökülen elektron ortamı terk eder. Bu olay sonucunda atom, kararsız bir durumda veya uyarılmış bir durumda kalır. Uyarılmış durumdaki atom, elektron geçişleriyle kararlı hale geçer. Buna göre K,L,M,...gibi iç tabakalardan elektronları sökülürse veya herhangi bir yolla (K tabakasından elektron yakalaması gibi) iç tabakada bir elektron boşluğu oluşursa üst tabakalardan bu boşluğu dolduran elektron, enerji farkını karakteristik X-ışını olarak yayınlar (Bertin, 1975).

Bir foton tarafından atomun K seviyesi uyarılırsa, K tabakasından oluşan boşluk atomun üst L, M, N,... tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulabilir. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını K, diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa K karakteristik fotonları ortaya çıkar. Bu fotonların saçılmasıyla K karakteristik çizgileri elde edilir. L ve M karakteristik çizgileri de benzer şekilde elde edilir (Verma., 2007).

Uyarılan bir atomdan yayınlanan karakteristik X-Işınları, elektronik geçişlere göre farklı enerji ve adlara sahiptirler. Eğer doldurulan tabaka K tabakası ise bu ışınlar K X-Işınları adını alırken, L tabakasından meydana getirilen boşluk daha üst tabaka elektronu tarafından doldurulmuş ise L X- Işını adını alır. K tabakasından meydana gelen boşluğu L tabakası elektronu doldurmuş ise K_{α} , M tabakası elektronu tarafından doldurulmuş ise K_{β} X-Işını adını alır.

1.2. Moseley Kanunu

Verilen bir element için atom numarası Z ile karakteristik X-Işını dalgaboyu (λ) arasındaki en genel ifadeyi Moseley Kanunu verir.

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (1.2.1)$$

Çizelge 1.1. Siegbahn gösterimleri (Van Grieken ve Markowicz,1993)

Siegbahn Gösterimi	Tabakalar Arası Geçiş	Siegbahn Gösterimi	Tabakalar Arası Geçiş	Siegbahn Gösterimi	Tabakalar Arası Geçiş
Ka_1	$K-L_{III}$	La_2	$L_{III} - M_{IV}$	$L\beta_{17}$	$L_{II}M_{III}$
Ka_2	KL_{II}	$L\beta_1$	$L_{II}M_{IV}$	$L\gamma_1$	$L_{II}M_{IV}$
$K\beta_1$	KM_{III}	$L\beta_2$	$L_{III}N_V$	$L\gamma_2$	$L_I N_{II}$
$K\beta_2^I$	KN_{III}	$L\beta_3$	$L_I M_{III}$	$L\gamma_3$	$L_I N_{III}$
$K\beta_2^{II}$	KN_{II}	$L\beta_4$	$L_I M_{II}$	$L\gamma_4$	$L_I O_{III}$
$K\beta_3$	KM_{II}	$L\beta_5$	$L_{III}O_{IV,V}$	$L\gamma_4^I$	$L_I O_{II}$
$K\beta_4^I$	KN_V	$L\beta_6$	$L_{III}N_I$	$L\gamma_5$	$L_{II}N_I$
$K\beta_4^{II}$	KN_{IV}	$L\beta_7$	$L_{III}O_I$	$L\gamma_6$	$L_{II}O_{IV}$
$K\beta_5^I$	KM_V	$L\beta_7^I$	$L_{III}N_{VI,VII}$	$L\gamma_8$	$L_{II}O_I$
$K\beta_5^{II}$	KM_{IV}	$L\beta_9$	$L_I M_V$	$L\gamma_8^I$	$L_{II}N_{VI(VII)}$
$L1$	$L_{III}M_I$	$L\beta_{10}$	$L_I M_{IV}$		
La_1	$L_{III}M_V$	$L\beta_{15}$	$L_{III}N_{IV}$		

Burada k spektral seri için bir sabit, Z atom numarası, σ atomdaki diğer elektronların uyguladığı itme kuvveti için bir perdeleme sabitidir. Moseley kanunu sistematik X-Işını spektral çalışmalarında önemli rol oynar. Pratikte spektral çizgilerin relatif şiddetleri

sabit değildir çünkü spektral çizgiler hem elektronik geçiş ihtimaliyetlerine hem de numunelerin bileşimine bağlıdır (Van Grieken ve Markowicz., 1993).

Kompleks bir atomda dış tabaka elektronlarının etkilerinden dolayı çekirdek yükü Ze' ye tam olarak eşit olamaz. Çekirdek yükünün perdelenmesinden dolayı etkin çekirdek yükü genellikle $Z_{et} = Z - \sigma$ şeklinde yazılır.

1.3. Seçim Kuralları

Üst üste binme integralinin sıfır olduğu durumlarda elektrik dipol ışıması yoktur. Bu durumda, elektrik dipol geçişe göre, ilk ve son durumlar arasında geçiş olmayacaktır. Üst üste binme integralinin sıfırdan farklı olduğu durumlarda ışıma olayının detayları, ilk ve son durumları ifade eden kuantum sayılarına kuvvetlice bağlıdır. ψ_i ve ψ_f dalga fonksiyonlarının bilinmesiyle elektrik dipol geçiş ihtimaliyetini düzenleyen kuantum mekaniksel seçme kurallarını elde edebiliriz (Şahin ve Kurucu, 2005).

İntegralin sıfır değerlerine karşılık olan geçişlere yasak geçişler, integralin sonlu değerlerine karşılık gelen geçişlere, izinli geçişler denir.

Hidrojen atomu için ψ_{n,l,m_l} dalga fonksiyonları bilindiğinden, kuantum sayıları birbirinden bir veya daha fazla fark eden tüm durumlar çifti için ve $u=x$, $u=y$ ve $u=z$ için hesaplanabilir. Bu yapıldığı zaman sadece, yörüngesel kuantum sayısı l' nin $+1$ veya -1 kadar değişen ve magnetik kuantum sayısı m_l' nin ya değişmeyen veya $+1$ veya -1 kadar değişebilen geçişlerin bulunabileceği görülür. Başka bir deyimle, izinli bir geçiş için gerekli koşul,

$$\Delta l = \pm 1 \quad (1.3.1)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (1.3.2)$$

dır. Toplam kuantum sayısı n 'deki değişim sınırlanmamıştır. Yukarıdaki denklemleri izinli geçişler için seçim kuralları olarak bilinirler. Örneğin geçişler esnasında, titreşen yükün bir elektrik dipol anteni biçiminde davranması gibi, bir $2p$ durumundan $1s$ durumuna bir geçişin olasılık yoğunluk dağılımının, bir değerden diğer bir değere değiştiğini kolayca görebiliriz. Diğer taraftan, bir $2s$ durumundan $1s$ durumuna bir geçiş, bir küresel simetrik olasılık yoğunluk dağılımının, diğer bir küresel simetrik

dağılımına değişimini içerir. Bunun anlamı, yüklü bir kürenin alternatif olarak genişleyip sıkışmasına benzer titreşimlerin meydana gelmesidir. Bu tür titreşimler, elektromanyetik dalgaları meydana getirmezler.

Eğer bir atom ışıyacaksa, l' nin ± 1 kadar değişmesini gerektiren seçim kuralı, salınan bir fotonun, atomun ilk ve son durumlarının açısal momentumları arasındaki farka eşit açısal momentum götürmesi anlamına gelir. Açısal momentuma sahip bir fotonun klasik örneği dairesel polarize bir elektromanyetik dalga olup, bu kavram yalnızca kuantum kuramına özgü değildir.

Bir atomda ışımalı geçişlerin yukarıdaki analiz, klasik ve kuantum kavramlarının, bir karışımına dayanır. Gördüğümüz gibi, bir ilk öz durumdan daha düşük enerjili bir başka duruma geçerken, bir atomik elektronun konumunun beklenen değeri, frekansını titreştirir. Klasik olarak, böyle bir titreşen yük ν frekanslı elektromanyetik dalgalara yol açar ve gerçekten, gözlenen ışıma bu frekansa sahiptir. Bununla beraber, atomik süreçler için, klasik kavramlar her zaman güvenilir yol göstericiler olmayıp, daha derinlemesine bir yöntem gerektirir. Kuantum elektrodinamiği de böyle bir yöntem, klasik öngörü olan, elektronun hareket doğrultusu hariç geçiş süresince $h\nu$ enerjili tek bir foton salındığını göstererek, yukarıdaki betimlemeyi değiştirir. Kuantum elektrodinamiği, bir atomun bir enerji düzeyinden daha düşük bir enerji düzeyine "kendiliğinden" geçişine neden olan yöntem için de bir açıklama verir. Bütün elektrik ve manyetik alanlar, tamamıyla klasik düşüncelere dayalı olarak umulan E ve B çevresinde sürekli olarak dalgalanır. Bu dalgalanmalar elektromanyetik dalgalar yokken ve klasik olarak, $E = B = 0$ iken bile meydana gelir. Bu dalgalanmalardır ki, (genellikle boşluk dalgalanmaları denir ve bir bakıma bir harmonik salıcının sıfır-nokta titreşimlerine benzerdir) uyarılmış durumlardaki atomların "kendiliğinden" foton salmalarını sağlar (Beiser, 1988-1989).

1.4. X-ışınlarının Madde ile Etkileşmesi

1.4.1. X-ışınlarının Soğurulması ve Soğurma Katsayıları

Bir X-ışını demeti soğurucu madde içerisinden geçerken şiddeti azalır. Azalmanın derecesi saçılma ve farklı soğurma işlemlerine bağlıdır. Lambert Kanununa göre, benzer

soğurma ortamlarında eşit yollar eşit oranda radyasyon soğurur (Agarwal, 1991). X-ışınlarının soğurulması ile ilgili dört çeşit soğurma katsayısı mevcuttur. Lineer soğurma katsayısı olarak adlandırılan μ birim kalınlık başına soğurulma olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Dyson, 1990).

$$\mu_1 = \frac{\ln(\frac{I_0}{I(x)})}{x} (\text{cm})^{-1} \quad (1.4.1.1)$$

μ_1 lineer kütle soğurma katsayısı ile ilgili yapılan ölçümler bu katsayının maddenin katı, sıvı yada gaz olmasına göre değiştiğini göstermiştir. Bu nedenle kütle soğurma katsayısını tanımlamak daha uygun olmuştur (Agarwal, 1991). Birim kütle başına soğurulmayı veren ifadeye kütle soğurma katsayısı denir ve ifade,

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (\text{cm}^2/\text{gr}) \quad (1.4.1.2)$$

şeklinde. Burada ρ (gr/cm^3) maddenin yoğunluğudur (Dyson, 1990).

Eğer soğurucu madde kimyasal bir bileşik yada karışım ise bu maddenin kütle soğurma katsayısı bileşik içerisindeki elementlerin ağırlık kesirleri ve kütle soğurma katsayıları yardımıyla, yaklaşık olarak,

$$\mu = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (1.4.1.3)$$

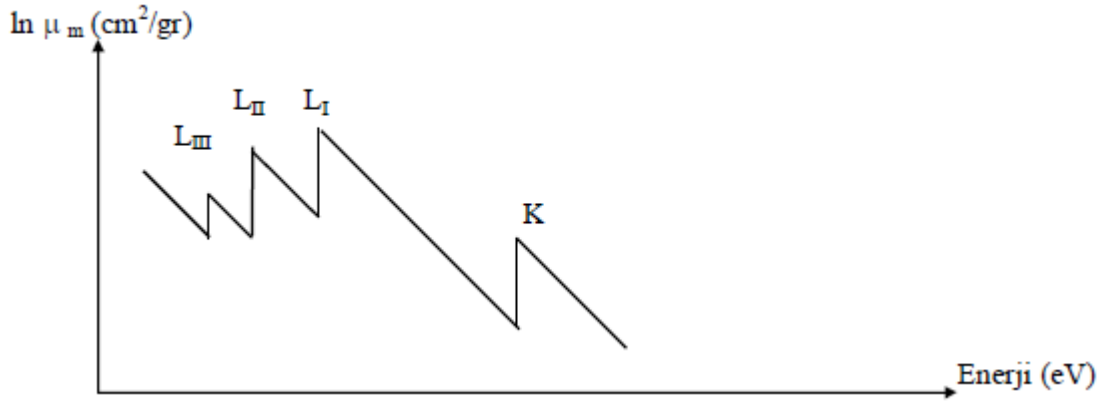
ifadesi ile hesaplanır. Burada W_i , i. elementin ağırlık kesri, μ_i , i. elementin soğurma katsayısı, n ise bileşik yada karışımdaki element sayısıdır (Van Grieken ve Markowiz, 1993).

1.4.2. Soğurma Kıyısı

Bir elektromanyetik radyasyonun enerjisi dalga boyu ile ters orantılıdır. Kısa dalga boylu fotonlar, daha büyük bir enerjiye ve etki gücüne sahiptir. Bir atomun, herhangi bir yörüngesinden elektron sökebilecek en küçük enerjili veya en büyük dalga boylu fotonun enerjisine, atomun o enerji seviyesinin soğurma kıyısı denir. Her atomun birden çok soğurma kıyısı vardır. Bunun sebebi atomların farklı uyarma potansiyellerine sahip olmalarıdır (Bertin, 1975).

Atomda her tabakaya ait $(2n-1)$ tane alt tabaka bulunmaktadır. K tabakasında bir alt tabaka olup soğurma kıyısı K_{ab} olarak adlandırılır. L tabakasının üç alt tabakası olup,

soğurma kıyıları L_{Iab} , L_{IIab} , L_{IIIab} olarak adlandırılır. M tabakasında ise beş alt tabaka ve beş soğurma kıyısı mevcuttur. K ve L tabakalarına ait soğurma kıyıları şekil 1.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.1. K ve L tabakalarına ait soğurma kıyıları

Elektronlar çekirdekten uzaklık sıralamasına göre K, L, M, N,...olarak isimlendirilen tabakalarda toplanmışlardır. Aynı enerjiye sahip elektronlar aynı tabakada bulunurlar. Herhangi bir tabakadaki elektronlar alt tabaka, açısal momentumu ve spin yönüyle sınıflandırılırlar. Bu parametrelere kuantum sayıları denir. Bir atomda aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunmaz. Bu şart Pauli prensibi olarak bilinir (Beiser, 1995).

1.4.3. Fotoelektrik Olay

Fotoelektrik olayı, modern fizikteki en genel haliyle şu şekilde ifade edebiliriz. Madde üzerine gelen fotonun atomun bağlı elektronlarından biri tarafından tamamen soğurularak elektronun serbest hale geçmesine fotoelektrik olay, serbest hale geçen elektrona da fotoelektron denir. Serbest bir elektron foton soğuramaz ve fotoelektron haline gelemmez. Çünkü bu durumda momentum korunamaz. $h\nu$ enerjili fotonu soğuran atomun bağlı elektronu fotoelektron haline geçtikten sonra

$$E_e = h\nu - E_b \quad (1.4.3.1)$$

Kinetik enerjisine sahip olurlar. Burada E_b elektronun atoma bağlanma enerjisidir (Şahin ve Kurucu 2005).

1.4.4. Çift Oluşumu

Çift oluşumu, yüksek enerjili bir fotonun bir çekirdek yakınında geçerken bir elektron ve bir pozitrona dönüşme olayıdır. Bu olayda diğer olaylarda da olduğu gibi enerji ve momentum korunur. Elektron ve pozitronun yükleri toplamı sıfır olup yüksüz fotonla aynıdır.

Enerjileri $2m_0c^2$ 'den ($m_0c^2 = 0,51$ Mev elektronun durgun kütle enerjisidir) daha büyük olan fotonların maddeyle etkileşmeleri durumunda soğuruldukları bir başka olay da çift oluşum olayıdır. Bu olayda hedef üzerine gelen foton tamamen yok olmakta ve elektron ile pozitron oluşmaktadır. Eğer $h\nu = 2m_0c^2$ ise elektron ve pozitron oluşurken mümkün enerjinin tamamı kullanılır. Fakat genelde $h\nu > 2m_0c^2$ olduğu için $h\nu - 2m_0c^2$ farkı elektron ve pozitronun kinetik enerjisi olarak ortaya çıkmaktadır. Çift oluşum olayında, foton yüksüz, elektron $-e$ yüklü, pozitron ise $+e$ yüklü olduğu için toplam yük sıfır olur ve yük korunur. Çift oluşum serbest uzayda meydana gelmez. Çünkü, fotonun yok olmasıyla elektron ve pozitronun oluşumunda toplam rölativistik enerji ve momentumun her ikisinin serbest uzayda korunumu sağlanamaz. Olay ancak bir atomun Coulomb alanında meydana gelebilir. Çünkü burada yüklü parçacık çiftleri ile çekirdek arasında etkileşme olabilir. Bu etkileşmeler momentumun korunumu için ağır çekirdeğin enerjideki dengeyi bozmayacak şekilde yeterli miktarda momentum kazanmasına müsaade eder (Şahin ve Kurucu, 2005).

1.4.5. Auger Olayı

İç seviyelerde oluşturulan bir boşluk doldurulduğu zaman atom daha düşük enerji seviyesine geçer ve bir X-ışını fotonu yayımlayarak yada bu olaya alternatif olarak, bir dış yörüngedeki elektronunu sökerek, ışımasız bir geçiş ile fazla enerjisini dışarı atar. Sökülen bu elektrona Auger elektronu, bu olaya da Auger olayı ya da Auger etkisi denir (Dyson, 1990).

Auger, foto elektron ve enerjileri (1.4.3.1) eşitliği ile açıklanamayan bir grup yavaş tek enerjili elektronları incelemek için Wilson odası (Chamber) kullanmıştır. Çalışmalarında, foto elektron ve Auger elektronu aynı noktada (yada atomda) belirlediği, kopan Auger elektronunun yönü rastgele olduğu ve foto elektronun yönünden bağımsız olduğu, gelen X-ışını enerjisinin artmasıyla foto elektron aralığının arttığı fakat Auger

elektronu yayımlanma sayısının değişmediği, Auger elektron sayısının atom numarası Z ile arttığı, bütün foto elektronlara Auger elektronu eşlik etmediği sonuçlarına ulaşmıştır (Agarwal, 1991).

1.4.6. X-Işınlının Saçılması

Bir X-ışını şuaası soğurucudan geçtiği zaman şiddetinde azalma olur. Soğurulmanın derecesi fotoazaltma, çift oluşum ve saçılma olaylarına bağlıdır. Bir X-ışını fotonu soğurucu elementin elektronlarından biriyle veya çekirdekle etkileştiği zaman saçılma olayı meydana gelebilir. Eğer çarpışmada enerji kaybı yok ve gelen ile saçılan arasında bir faz ilişkisi varsa, saçılma koherent (Rayleigh saçılma) olarak adlandırılır.

Saçılma olayında hedef üzerine gelen X-ışını, enerjisinin bir kısmını hedef atomunun zayıfça bağlı elektronlarına veya serbest elektronlarına transfer edilebilir. Bu tür bir saçılmaya ise inkoherent saçılma veya Compton saçılma denilmektedir. İnkoherent saçılan ışının dalga boyu gelen ışının dalga boyundan farklı (daha büyük) olup saçılan ışın ile gelen ışın arasında faz ilişkisi yoktur. Dolayısıyla bu tür bir saçılmadan girişim olayı söz konusu değildir (Şahin ve Kurucu, 2005).

1.4.6.a. İnkoherent Saçılma

İnkohorent saçılmada gelen ve saçılan fotonlar arasında enerji farkı vardır. Yani gelen ve saçılan fotonların dalga boyları birbirinden farklıdır. Bu saçılmada fazlar arasında bir bağlantı yoktur. Bu sebeple de saçılan dalgalar arasında bir girişim gözlenemez. Üç çeşit inkohorent saçılma türü vardır. Bunlar Compton saçılması, Nükleer saçılma ve Raman saçılmasıdır. Bunlardan en çok bilineni Compton saçılmasıdır. Bir fotonun, başlangıçta durgun ve serbest olan veya olduğu kabul edilen bir elektrondan inkoherent olarak saçılmasıdır. Compton saçılmasına uğrayan foton enerjisinin bir kısmını kaybeder ve doğrultu değiştirir. Enerjisinin bir kısmını o elektrona vermesi ve geliş doğrultusu ile θ açısı yaparak saçılması olayı Compton saçılmasını ifade eder. Enerji ve momentumun korunumundan,

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0c^2 \quad (1.4.6.1)$$

$$\hbar k = \hbar k' + \frac{m_0v}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (1.4.6.2)$$

Burada gelen gama fotonunun enerjisi $\hbar\omega$, momentumu $\hbar k$, saçılan fotonun enerjisi $\hbar\omega'$ momentumu $\hbar k'$ 'dür. Çarpışmadan önce ve sonraki dalga boyları arasında

$$\lambda' - \lambda = 4\pi \frac{\hbar}{m_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.4.6.3)$$

bağıntısı mevcuttur. Burada da görüldüğü gibi dalga boyundaki değişim sadece saçılma açısına bağlıdır. Çarpışma sırasında foton enerjisinin bir kısmını kaybeder ve dalga boyu büyür ($\lambda_1 > \lambda$). Gelen foton elektronla $\theta = 180^\circ$ olarak çarpışma yaparsa, Compton elektronunun kinetik enerjisi maksimum ve saçılan fotonun enerjisi minimum olur (Greiner, 1994).

1.4.6.b. Koherent Saçılma

Koherent saçılma çoğu kez elastik veya Rayleigh saçılması olarak adlandırılır ve fotonların enerjisinde bir değişiklik olmadan saçılması olarak tarif edilir. Dört çeşit koherent saçılma mevcut olup bunların içinde en baskın olan Rayleigh saçılması, fotonların atoma sıkı bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Bu olay, fotona bağlı bir elektron üzerine düştüğünde, elektronun atomdan sökülecek kadar enerji almadığı hallerde meydana gelir. Bu nedenle Rayleigh saçılması düşük foton enerjilerinde ve büyük atom numaralı elementlerde daha çok meydana gelmektedir. Büyük enerjili fotonların hafif elementlerden saçılması Rayleigh saçılması, Compton saçılması yanında ihmal edilebilir. Bu saçılmada gelen fotonun enerjisinin, 0.1-0.5 MeV arasında olması gereklidir (Dyson, 1990).

1.5. Kimyasal Durumun X-Işınları Üzerine Etkileri

1.5.1. Kimyasal Kayma

Kompleks ve kristallerin molekül yapıları karakteristik X-ışını çizgisinin durumunu etkiler. Kimyasal bağa bir atom katılması onun elektron yoğunluğunda bir değişime sebep olarak, valans elektron yoğunluğu önemli derecede değişir. Kristal veya moleküldeki atomların bir birine yakınlığı ile bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjisi ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri atomda elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu maksatla genellikle kimyasal

bileşiklerin bazı serilerinde ilgilenilen atomun K X-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim kimyasal kayma olarak adlandırılır (Agarwal, 1991).

İki atom bir kristal yapıda bir araya gelirken komşu atomlardaki en dış tabaka elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste biner. Yani aslında bir çekirdeğe bağlı olan dış tabaka elektronları komşu çekirdeğin potansiyelini hissetmeye başlar. Böylece dış seviyeler N. mertebeden dejenere olmuştur. Her bir atomik seviye Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron ihtiva eder. Böylece belirli bir enerji bandının genişliği $2N$ seviyesinden ibaret olmalıdır. Eğer her bir atom 1 valans elektronuna sahip olursa, mutlak sıfır sıcaklıkta enerji bandının (Valans Bandı) düşük enerji seviyeli olan alt yarısı elektronlar tarafından işgal edilirken yüksek enerjili olan üst yarısı boş kalır. Elektronlar tarafından işgal edilen en yüksek enerji Fermi Enerjisi (E_F) olarak adlandırılır (Taylor, 1996).

1.5.2. Kimyasal Etki

Kimyasal etki maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak analitik X-ışını çizgisinin biçiminde ve X-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetlerinde bazı değişiklikler meydana getirir. Kimyasal etki her ana grup için farklıdır. En fazla kimyasal etki 3d grubu elementlerinde gözlenmiştir. Kimyasal etki kısmen doldurulmuş valans orbitalleri ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir (Küçükönder, 1992). Kimyasal durumun değişmesi K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını da değiştirecektir. K_{β}/K_{α} valansın artmasıyla artar. K_{β} X-ışını şiddeti valans elektronları sayısıyla yani elektron yoğunluğu ile ilgilidir. 3d elementlerinin bileşiklerinde 3p orbitalleri kimyasal bağa katılmazlar. Bu yüzden 3p seviyesinin yoğunluğu valans durumunun değişmesi ile değişmez (Möser, 1985).

Kimyasal etki K X-ışınları kadar L X-ışınlarının yayımlanma olasılıklarını da etkilemektedir. L tabakası için kimyasal etkiler K tabakası için ifade edilen kimyasal etki sebeplerine dayandırılabilir. Fakat bilindiği gibi L X-ışınlarının yayımlanması K X-ışınlarından bazı noktalarda farklılıklar göstermektedir ve bu nedenle L X-ışınları ile ilgili kimyasal etkileri incelerken bazı ilave noktaları dikkate almak gerekmektedir. L tabakası flüoresans verimleri ve tesir kesitleri üzerine kimyasal etkilerin bir nedeni

Coster-Kronig geçişleri üzerine kimyasal etkilerdir. Coster-Kronig geçişlerinin $L_i = (i=1,2,3)$ alt tabakalar arasındaki primer boşluk dağılımının değiştirmesi, L_i alt tabaka flüoresans verimlerinin ve flüoresans tesir kesitlerinin değişmesi sebebiyledir. (Söğüt, 2000).

1.6. Kimyasal Bağlar

1.6.1. Bağ Enerjileri

Kimyasal bağların kuvveti bağ uzunluğu veya bağ enerjisi ile ölçölür. Kimyasal bağ ne kadar kuvvetli ise bağ uzunluğu o kadar kısa ve bağ enerjisi o kadar büyüktür. Bağ enerjisi kimyasal bağların koparılması için gereken enerjidir. Kimyasal bağlar içinde bulundukları molekülün geometrisine ve bağdaki diğer atomların konumları, büyüklükleri ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bağlıdır. Bir bileşiği oluşturan atomlar arasındaki uzaklık, atomların titreşim hareketi nedeniyle sürekli olarak değişir. Fakat belli bir bileşikte tam olarak belirli olan ortalama bir uzunluktan (ortalama bir bağ uzunluğundan) söz edilebilir. Başka bir bileşiğin atomları arasında da farklı bir ortalama uzunluk vardır. Atom spektrumlarının incelenmesiyle elektronların bulunduğu enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilirken, molekül spektrumlarının incelenmesinden molekülde bulunan atomların çekirdeklerinin moleküldeki yeri belirlenir ve böylece molekülün ayrıntılı bir resmi oluşturulur. Birbiriyle ilişkili molekül gruplarında (halojen, hidrojen halojenürleri vb.) atom numarası arttıkça bağ uzunlukları artar. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi büyük atom numaralı atomlarda değerlik elektronları çekirdekten daha uzakta olan alt tabakalarda bulunur, ikincisi atom numarası büyüdükçe çekirdek yükü büyür ve iki çekirdek arasındaki itme kuvveti artarak atomların birbirine daha fazla yaklaşmasını engeller. Bağ uzunlukları, bağ enerjisinde olduğu gibi, molekülün yapısından bağımsız olup, yalnızca bağı oluşturan atomlara bağlı olan bir yapıdır (Zeren, 1998).

1.6.2. Bağ Açıları

Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya bağ açısı denir. Yalnızca iki atomun birbirine bağlanmış olduğu hallerde bağ açısından söz edilemeyeceği açıktır. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ

açısından da söz edilemez. Fakat belirli bir molekül yapısı için daima belirli bir ortalama açı vardır; bağ açısı bu ortalama açıdır. Bağ açıları da, tıpkı bağ uzunlukları gibi, X-ışını kırınımıyla veya molekül spektrumlarının incelenmesiyle belirlenir.

Aynı bir merkez atomuna çeşitli atomların bağlanmasıyla oluşan moleküllerde bağ açısının hemen hemen aynı olması bağ açısının yalnızca merkez atomunun elektron düzeniyle ilişkili olduğunu ve bağlanan diğer atomların özelliklerinin açığı pek etkilemediğini göstermektedir (Zeren,1998).

1.6.3. İyonik Bağ

İyonik bağ, matematiksel bakımdan en basit olan bağ çeşididir. İyonik bağ bulunan birimler artı ve eksi yük taşıyan birer küre gibi düşünülebilir. Elektrik yükünün kürenin merkezinde toplanmış olduğu varsayılarak hesaplar basitleştirilebilir. Bu işlemler özellikle alkali halojenürlerde etkisini göstermektedir. İyon bileşiği ise tepkime sırasında iyonların oluşumu ve sonra elektrik yüklü olan birimlerin elektrostatik kuvvetlerle birbirini çekip bir araya gelmesinden oluşur (Zeren, 1998).

1.6.4. Kovalent Bağ

Kovalent kristallerdeki bağlayıcı kuvvetler, yandaş atomlar arasındaki elektronların varlığından ortaya çıkar. Bir kovalent bağa ortak olan her bir atom, bağa bir elektron verir ve bu elektronlar her iki atom tarafından paylaşılırlar. İyonik bağdaki gibi tek bir atomun malı değildirler. Atomları kovalent bağlarla bağlı bir kristal örneği elmadır. kovalent bağlar sonucu elmas oluşur (Beiser, 1988-1989).

1.6.5. Metalik Bağ

Bir metalik kristaldeki atomları bir arada tutan bağlara metalik bağ denir. Metalik kristallerde kristal örgüdeki boşluklar pozitif iyonlar tarafından doldurulur ve bu pozitif iyonlar hareketli iyonlar tarafından bir arada tutulurlar. Bu sebeple metalik kristaller aralarında rastgele dolaşan elektronların bulunduğu pozitif iyonlar topluluğu olarak düşünülebilir. Metallerde yalnız en dışta bulunan atoma en zayıf bağ ile bağlı elektronlar bağ yapımına katılırlar. Fakat, geçiş metallerinde en dış elektronlardan başka dıştan ikinci durumda olan d orbitallerindeki elektronlarda bağlanmaya katılırlar. İç elektronların çekirdeğe çok kuvvetli bir bağla bağlanmış olması bu elektronların

kristalin tümüne ait olmadığını gösterir. Bunlar kristaldeki tek tek pozitif iyonlara aittirler. Hareketli elektronlar ise dış elektronlardır (Küçükönder, 1992).

1.7. Flüoresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Atomun iç tabaka elektronları çeşitli yollara sökülerek atomlar iyon haline getirilir. Bu sökülen elektronların geride bıraktığı boşluk bir üst tabakadaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu olay sırasında tabakalar arasındaki fark kadar dışarıya enerji yayımlanır. Bu olaya ışımalı geçiş denilir. Işımalı geçişler çizgi spektrum şeklinde kendini gösterir. Belirli bir X-ışını çizginin yayımlanma şiddeti çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar, (a) herhangi bir seviyeye gelen radyasyonun atomu iyonize edebilme ihtimaliyeti, (b) bu seviyede oluşan boşluğun daha üst seviyelere tarafından doldurulma ihtimaliyeti ve (c) boşluğun doldurulması sonucu oluşan X-ışını fotonunun, atomun kendisi tarafından soğurulmadan, atomu terk edebilme ihtimaliyeti (Auger Etkisi).

Flüoresans verimi (ω), X-ışını spektrumunun şiddetini belirleyen ana faktörlerden biridir. İzole edilmiş bir atomun her uyarılmış durumu için flüoresans verim ışımalı geçiş ihtimaliyetinin toplam geçiş ihtimaliyetine oranı olarak tanımlanır ($\omega = \Gamma_x / \Gamma_{tot}$) (Verma., 2007).

K tabakasına ait flüoresans verimi,

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (1.7.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada I_K numuneden yayımlanan karakteristik X-ışını fotonlarının sayısı, n_K ise K tabakasındaki boşlukların sayısıdır. K tabakasından daha yüksek atomik seviyelerin flüoresans verimlerinin tanımlanması iki sebepten dolayı daha karmaşıktır. Birincisi, K tabakasının üzerindeki seviyeler birden fazla alt tabaka içerir ve dolayısıyla ortalama flüoresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna bağlıdır. İkincisi, alt tabakalardaki boşluk dağılımı, aynı baş kuantum sayısına sahip alt tabakalar arasındaki ışımasız Coster-Kronig geçişlerinden dolayı farklılık göstermektedir (Van Grieken ve Markowicz., 1993).

Aynı baş kuantum sayılı atomik alt tabakalar arasındaki ışımasız boşluk transferine Coster-Kronig geçişi denir. L alt tabakalarından elektron koparılması ile oluşturulan

boşluklar daha üst tabaka tabakalardaki elektronlar ile doldurulmadan önce L tabakasının diğer alt tabakalarında elektronlar tarafından doldurulur. L_1 alt tabakasındaki boşluklar $L_2 \rightarrow L_1$ ve $L_3 \rightarrow L_1$, L_2 alt tabakasındaki boşluklar $L_3 \rightarrow L_1$ ışımasız elektron geçişleri ile doldurulur. Böylece L_2 tabakasında ve L_3 tabakasında yeni boşluklar meydana gelir. Bu boşluk dağılımı değişiminden en fazla etkilenen L_3 alt tabakasıdır. Geçişlerin ışımasız olması, Coster- Kronig geçişlerini Auger olayının özel bir durumu olarak adlandırılmasını sağlamıştır (Thakkur ve Ark, 2006; Jitschin ve Ark. 1999).

Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri gösterimi alt ve üst olarak iki indis taşımaktadır. Alt indis geçişin meydana geldiği alt tabakaları, üst indis ise ana tabakayı göstermektedir. Örneğin, f_{ij}^x herhangi bir yolla X-tabakasının X_i alt tabakasında meydana getirilen bir boşluğun daha yüksek X_j alt tabakasına geçme ihtimalidir.

1.8. Boşluk Geçiş

Atomun iç tabakalarındaki bir boşluk farklı metotlar kullanılarak oluşturulabilir. Bunlardan biri fotoiyonizasyondur. Bu metotta gelen foton atomdan bir elektron kopartır. Böylece elektronun kopartıldığı seviyede bir elektron boşluğu oluşur. Oluşan bu boşluk ısımalı yada ışımasız geçişleriyle doldurulur. Işımalı geçişte, üst tabakalardan bir elektron iç tabakadaki bir boşluğu doldurur. Bu işlem esnasında X-ışını fotonu yayınlanır. Işımalı geçiş, ışımasız geçişe göre daha baskındır. Dolayısıyla gözlemlene ihtimali daha yüksektir. Işımalı, ışımasız geçiş işlemlerinde X-ışını fotonu yerine üst tabakalardan bir elektron yayımlanır. Ve böyle bir elektron Auger elektronu olarak bilinir. Bu işlemlerde iç tabakadaki elektron boşluğu daha üst tabakalara taşınır. Boşluk geçişleri ayrıca aynı enerji seviyesinin alt tabakalarında da gözlenir ve bu işlem Coster-Kronig geçiş olarak bilinir. L tabakasında doğrudan yada Coster-Kronig geçişleriyle oluşturulan boşluk M, N ve O seviyelerindeki elektronlar tarafından doldurularak, L tabakasındaki boşluğun bu tabakalara geçişine neden olur. Atomda boşlukların dağılımı ile ilgili bilgiler çekirdek tarafından bir elektron yakalaması, gama ışınlarının dahili iç dönüşümü, fotoelektrik olay gibi fiziksel olayların oluşumu ile ilgili çalışmalarda büyük öneme sahiptir.

1.9. Önceki Çalışmalar

XRF yöntemi kullanılarak elementlerin X –ışını parametrelerinin belirlenmesi ile ilgili literatüre bakıldığında, başlangıçta saf numunelerin şiddet oranları ve flüoresans tesir kesitleri ile şiddet oranları ile başlayan çalışmaların giderek daha geniş alanlara yayıldığı görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar arasında L alt tabaka, flüoresans verimleri, boşluk geçişleri ve sıçrama oranları ile ilgili çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Bu çalışma güncel olan bu parametreleri W için belirlemeyi amaçlamıştır.

Krishnanonda ve ark. (2016). Pr, Nd, Sm, Dy, element ve bileşikleri için L₃ alt tabakasında M tabakasına ışımalı boşluk geçiş ihtimaliyetini mono kromotik sigrotan ışığı kullanarak ölçtüler.

Krishnanonda ve ark. (2016). Nadir toprak elementleri için L alt tabakası flüoresans verimlerini ölçerek bu parametrenin kimyasal bağ ve kristal yapıdan etkilendiğini göstermişlerdir.

Akman (2016) tarafından, 59.54 keV uyarma enerjisinde, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy ve Er için K tabakasından L_i (i= 2,3) alt tabakalarına ve K tabakasından L ve M tabakalarına boşluk geçiş ihtimaliyetleri belirlenmiştir.

Anand ve Ark. (2014) tarafından 2 π -geometrisinde zayıf gama ışınları kullanılarak Platin (Pt), Altın (Au) ve Kurşunun (Pb) elementleri için K tabaka X-Işını şiddet oranları ve K dan L ye toplam boşluk geçiş ihtimaliyetleri ölçülmüştür.

Küçükönder ve Durdu (2013) Brom ve İyot bileşikleri için Auger Elektronu yayımlanma oranlarını ve K tabakasından L tabakasına boşluk geçiş ihtimaliyetlerini 59.543 keV uyarma enerjisinde deneysel olarak belirlediler.

Durak ve ark.(2012). V, Co, Zn, Se elementleri için K tabakası flüoresans verimi, seviye genişliği ve K tabakası L, M alt tabakalarının boşluk geçiş ihtimaliyetlerini ölçmüşlerdir.

Cengiz ve ark. (2010). Ta, W, Re, Os, Ir, Pt element ve bileşikleri için L_x ışını, tesir kesiti, şiddet oranı, L tabakası ortalama flüoresans verimi, L_3 alt tabakası flüoresans verimi ve L_3 alt tabakasında M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçiş ihtimaliyetlerini ölçmüşlerdir.

Tuzluca, F., Söğüt. Ö., Büyükkasap. E., Durdu, B.G., Küçükönder , A., (2008). L_3 alt kabuklarından M, N ve O kabukları ve alt kabukları atomik sırasındaki ışımsal boşluk transfer olasılıklarının ölçümü $72 \leq Z \leq 92$. Radyasyon, Fizik, Kimya 77, 996-1001.

Bonzi, E.V, (2006) Sinkotron radyasyonunu kullanarak L_3 ’ten M ve N kabuklarına W, Re ve Pb için ışımsal boşluk transfer olasılıkları ölçümü Nucl. Instrum. Fiziksel Direnç Metodları Bölüm B 245, 363-366.

Özdemir ve ark. (2005). Atom numarası $71 \leq Z \leq 78$ aralığındaki elementler için L_3 tabakasından M tabakasını ışımalı boşluk geçiş ihtimaliyetlerini ölçmüşlerdir.

Sharma ve ark. 2005 yılında yaptıkları çalışmada atom numarası $77 \leq Z \leq 92$ olan elementler için Li (i=1, 2, 3) alt kabuklarından M, N ve daha yüksek kabuklarına ışımalı boşluk geçiş ihtimallerini ölçmüşler.

Doğan, O. Ertuğrul, M., (2004). L_3 ’ten M, N ve O ışımsal geçiş ihtimalleri olan elementlerin atom sıra numarasına göre $73 \leq Z \leq 92$. Fiziksel silisyumlu redresör 70, 283-287.

Çalışkan ve ark. 2002’deki çalışmalarında atom numarası $41 \leq Z \leq 68$ aralığında olan bazı elementlerin L_2 , L_3 alt kabuk ve M kabuğu için ışımalı boşluk geçişlerini ölçmüşler ve sonuçlarını daha önceki sonuçlarla karşılaştırmışlar.

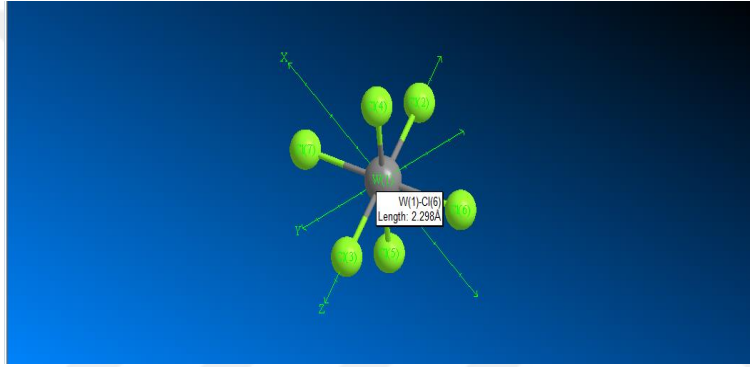
Edgardo 2006’daki çalışmasında. Synchrotron radyasyon kullanılarak W, Re ve Pb için M ve N kabuklarına ışımalı boşluk geçiş ihtimallerinin ölçerek sonuçları tablo halinde vermiştir.

Şimşek 2002’deki çalışmasında Pb, Th ve U için L_3 alt kabuğundan M kabuğu ve kabuğuna ışımalı boşluk geçiş ihtimallerini incelemiştir.

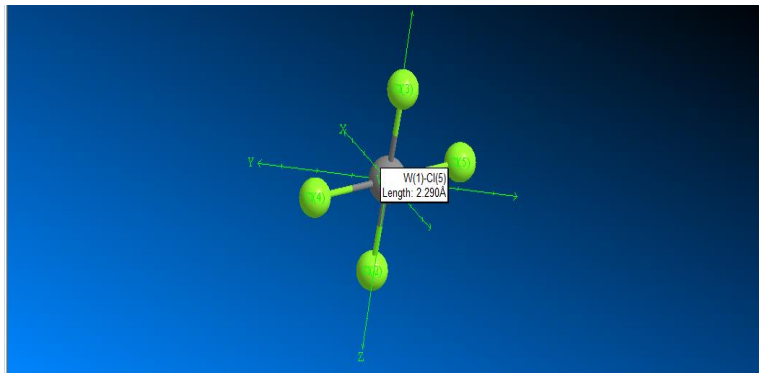
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

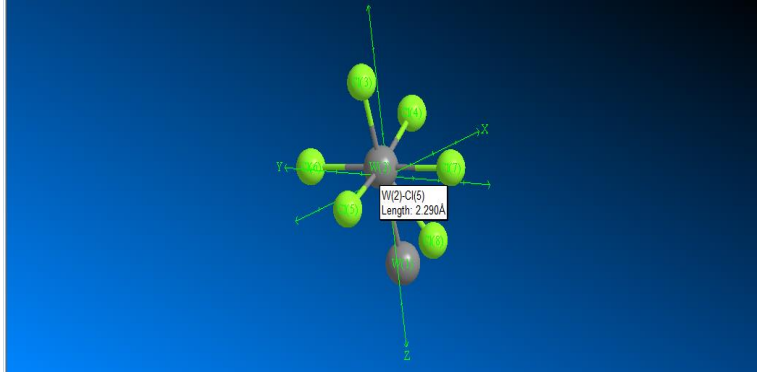
Bu çalışmada, W, WCl₄, WCl₆, W₂Cl₆ bileşiklerinde W (Tungsten) ω_1 , ω_2 ve ω_3 L alt tabaka flüoresans verimleri, L alt tabakasından M, N ve O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri $\eta_{XYi}(R)$ (X= L₁, L₂ ve L₃; Y=M, N, O; i=1,2,3) ve L alt tabakası seviye genişlikleri Γ , deneysel olarak belirlendi. Çalışmada %99,99 saflık toz numuneler kullanılmıştır. Kullanılan numunelerin Kimyasal yapıları şekil 2.1-2-3-4'de verilmiştir.



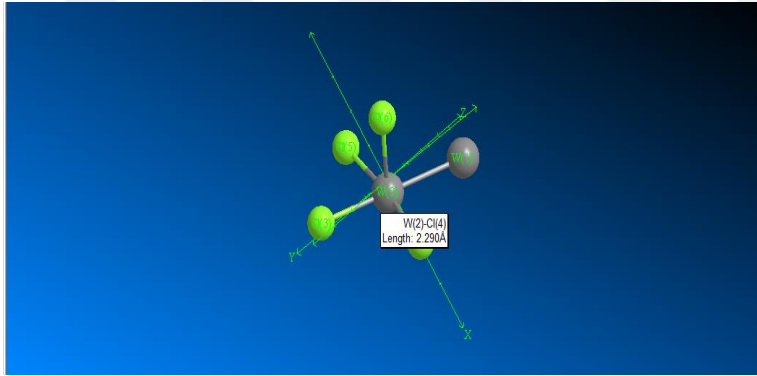
Şekil 2. 1. WCl₆ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 2. 2. WCl₄ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 2. 3. W₂Cl₆ bileşiğinin kristal yapısı



Şekil 2. 4. W₂Cl₄ bileşiğinin kristal yapısı

2.2. Yöntem

ω_1 , ω_2 ve ω_3 L alt tabaka flüoresans verimleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\omega_1 = \frac{\sigma_{L1}^x}{\sigma_{L1}} \quad (2.2.1)$$

$$\omega_2 = \frac{\sigma_{L2}^x}{\sigma_{L2} + \sigma_{L1} f_{12}} \quad (2.2.2)$$

$$\omega_3 = \frac{\sigma_{L3}^x}{\sigma_{L3} + \sigma_{L2} f_{23} + \sigma_{L1} (f_{13} + f_{12} f_{23})} \quad (2.2.3)$$

Burada σ_{L1} , σ_{L2} , σ_{L3} verilen uyarma enerjisinde elementlerin alt tabaka fotoiyonizasyon tesir kesiti, f_{13} , f_{12} , f_{23} Coster - Kronig geçiş ihtimaliyeti ve F_{ny} ($n = 1, 2, 3$ ve $y = l, \alpha, \beta, \gamma$) y. fotopike katkıda bulunan n. alt tabakaya geçişlerin kesridir. σ_{L1} , σ_{L2} , σ_{L3} değerleri Scofield (1973)' in tablosundan, ω_1 , ω_2 , ω_3 ve f_{13} , f_{12} , f_{23} değerleri Krause (1979)' dan, alınmıştır. σ_{Li}^x değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

$$\sigma_{L3}^x = \frac{\sigma_{L\alpha}}{F_{3\alpha}} \quad (2.2.4)$$

$$\sigma_{L2}^x = \frac{\sigma_{L\beta}F_{1\gamma} - \sigma_{L\gamma}F_{1\beta} + \sigma_{L3}^xF_{3\beta}F_{1\gamma}}{F_{2\beta}F_{1\gamma} - F_{1\beta}F_{2\gamma}} \quad (2.2.5)$$

$$\sigma_{L1}^x = \frac{\sigma_{L\beta} - \sigma_{L2}^xF_{2\beta} - \sigma_{L3}^xF_{3\beta}}{F_{1\beta}} \quad (2.2.6)$$

σ_{Li} ($i = \alpha, \beta, \gamma$) deneysel L X ışını üretim tesir kesiti değerleri olup Durdu (2010) doktora tezinden alınmıştır. F_{ny} değerleri,

$$F_{ny} = \frac{\Gamma_{ny}}{\Gamma} \quad (2.2.7)$$

ile ifade edilir. Burada Γ n. alt tabakanın toplam teorik ışımalı geçiş oranıdır. Γ_{ny} ise L_y ışınlarını meydana getiren geçişlerden sadece n. alt tabakaya olan geçişlerin ihtimaliyetlerinin toplamıdır.

L alt tabakası seviye genişlikleri Γ ,

$$\Gamma_{Li} = \frac{\Gamma_{Li}(R)}{\omega_{Li}} \quad (2.2.8)$$

Eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada $\Gamma_{Li}(R)$ toplam ışımalı geçiş oranı (Scofield, 1974) ve ω_{Li} yarı deneysel olarak (2.2.1) - (2.2.3) eşitliklerinden belirlenen L alt tabaka flüoresans verim değeridir.

L alt tabakasından M, N ve O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri,

$\eta_{XYi}(R)$ ($X= L_1, L_2$ ve L_3 ; $Y=M, N, O$; $i=1,2,3$) aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\eta_{XYi}(R) = \frac{\Gamma_{XYi}(R)}{\Gamma_x} \quad (2.2.9)$$

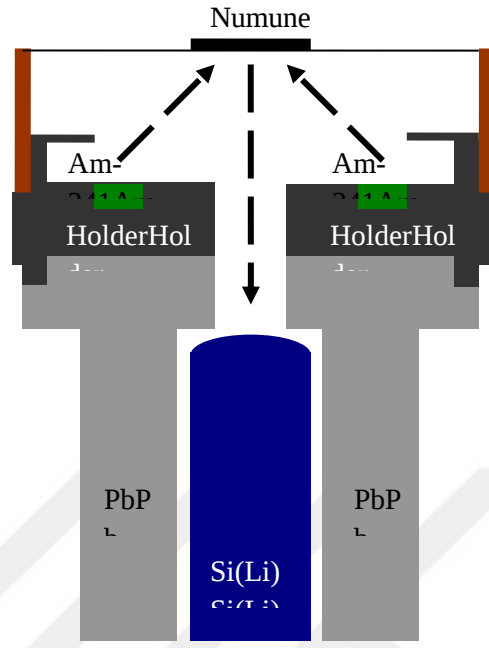
Burada Γ_{XYi} kısmi ışımalı geçiş ihtimaliyeti (Scofield, 1974), Γ_x yarı deneysel olarak (2.2.8) eşitliğinden elde edilmiştir.

2.3. X-ışını Flüoresans Spektroskopisi, XRF

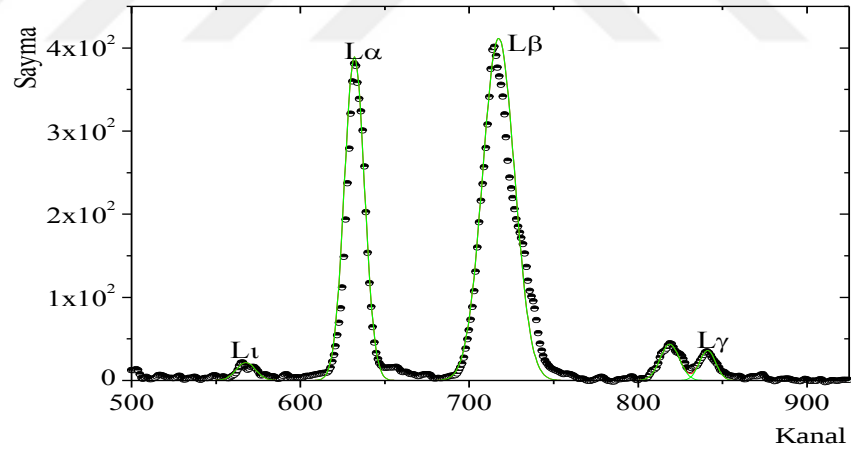
Bu çalışmanın deneysel verilerinin alındığı Durdu (2010) doktora tezinde, Saf ve bileşik halindeki Volfram'ın (W) deneysel L X ışını üretimi tesir kesitlerinin belirlenmesinde X-ışını flüoresans spektroskopisi (XRF) tekniği kullanılmıştır. XRF, uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine ya da dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Temel olarak Uyarıcı radyasyon, Numune ve Dedektör olmak üzere üç bileşenden meydana gelir. Uyarıcı kaynak olarak X-ışını tüpü yada radyoizotop kaynaklar kullanılır. Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınları yarıiletken dedektörler ile belirlenir.

XRF deneysel ölçümlerinde Uyarıcı – numune ve numune - sayaç arası uzaklıkları iyi ayarlanarak ve kolimatörün yapıldığı maddeler iyi seçilerek çalışılan enerji bölgesine istenmeyen piklerin düşmemesi, mümkün olan en yüksek şiddette sayım elde edilmesi ve üst üste binme piklerinin gözlenmemesi sağlanmalıdır. Numunelerin ortalama X-ışını enerjileri dikkate alınarak kullanılan deney geometrisi Şekil 2.6' de verilmiştir.

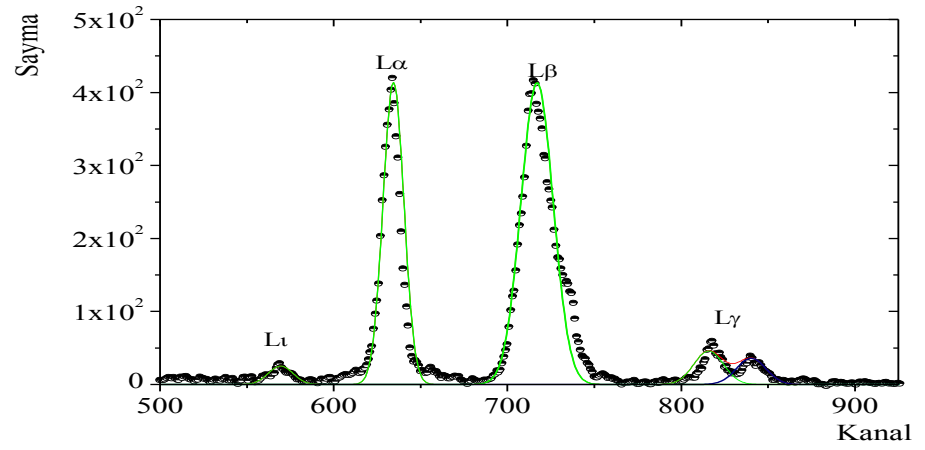
W, WCl_6 , W_2Cl_6 , WCl_4 , bileşiklerinde W için L X-ışını tesir kesitinin deneysel olarak belirlenmesinde numuneler Am-241 radyoizotop kaynağından yayımlanan 59.543 keV' lik gama fotonları ile uyarıldı. Yayımlanan karakteristik X-ışınları Si(Li) dedektör ile sayıldı. Elde edilen spektrumlar Şekil 7-8-9-10' da verilmiştir.



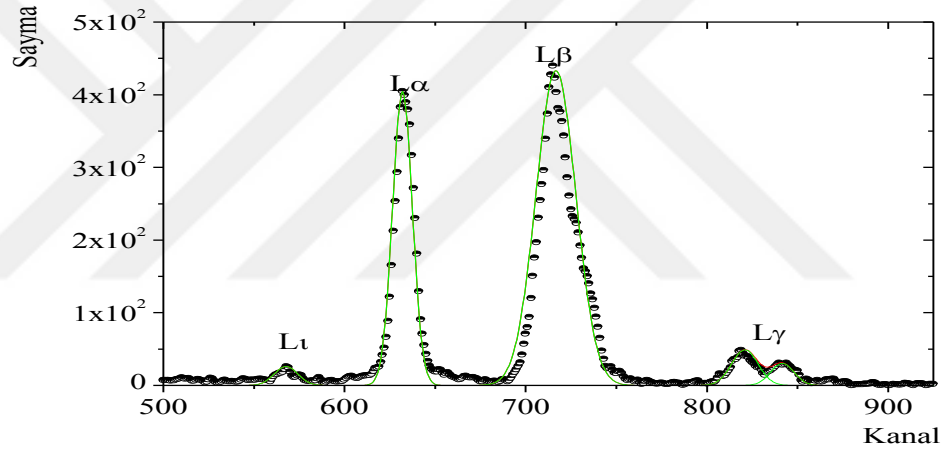
Şekil 2. 5.Deney Geometrisi



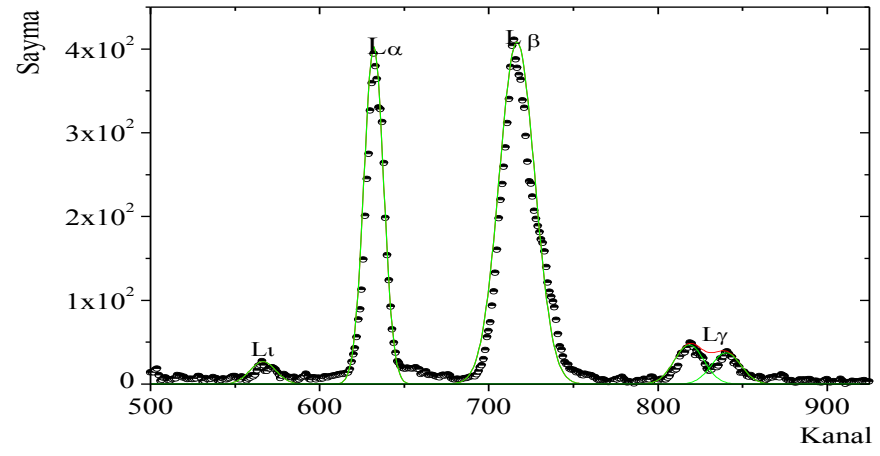
Şekil 2. 6. W numunesinden yayımlanan karakteristik L X-ışını spektrumu



Şekil 2. 7. WCl_4 numunesinden yayımlanan W' ın karakteristik L X-ışını spektrumu



Şekil 2. 8. WCl_6 numunesinden yayımlanan W' ın karakteristik L X-ışını spektrumu



Şekil 2. 9. W_2Cl_6 numunesinden yayımlanan W'n karakteristik L X-ışını spektrumu

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

W elementinin Saf ve Cl bileşikleri için L alt tabaka flüoresans verimleri ω_1 , ω_2 , ω_3 , için ölçülen değerler, çizelge 3.1-3.3' de Turhan ve Ark. (2014) den alınan deneysel değerler ve Krause (1979), Campell (2003) ten alınan teorik değerler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_1 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_1)

Numune	ω_1			
	Deneysel	Deneysel ^a	Teorik ^b	Teorik ^c
W	0,160 ±0,0096	0,164	0,147	0,150
WCl ₆	0,169±0,0101			
W ₂ Cl ₆	0,189±0,0113			
WCl ₄	0,271±0,0163			

^a Turhan ve Ark. (2014).

^b Krause, (1979).

^c Campell, (2003).

Çizelge 3.2. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_2 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_2)

Numune	ω_2			
	Deneysel	Deneysel ^a	Teorik ^b	Teorik ^c
W	0,258±0,0155	0,255	0,270	0,291
WCl ₆	0,320±0,0192			
W ₂ Cl ₆	0,320±0,0192			
WCl ₄	0,248±0,0145			

^a Turhan ve Ark.,(2014).

^b Krause, (1979).

^c Campell, (2003).

Çizelge 3.3. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için L_3 alt tabaka flüoresans verimleri (ω_3)

Numune	ω_3			
	Deneyssel	Deneyssel ^a	Teorik ^b	Teorik ^c
W	0,276±0,0167	0,276	0,255	0,261
WCl₆	0,263±0,0158			
W₂Cl₆	0,275±0,0165			
WCl₄	0,297±0,0297			

^a Turhan ve Ark.,(2014).

^bKrause, (1979).

^cCampell, (2003).

W için yarı deneyssel olarak elde edilen seviye genişlikleri değerleri Krause and Oliver (1979) ve Campbell and Papp (2001) alınan teorik değerler ile karşılaştırılmalı olarak Çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çizelge 3.5. 59.543 keV enerjide Cl bileşiklerinde W için yarı deneyssel ve teorik seviye genişlikleri Γ_i ($i=L_1, L_2, L_3$) değerleri (eV)

Numune	Γ_{L_1}		Γ_{L_2}		Γ_{L_3}	
	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik
W	5,031±0,30186	5,61 ^a 6,30 ^b	5,414±0,32484	5,33 ^a 4,82 ^b	4,507±0,27042	4,98 ^a 4,81 ^b
WCl₆	4,763±0,28578		4,365±0,2619		4,730±0,2838	
W₂Cl₆	4,259±0,25554		4,365±0,2619		4,523±0,27138	
WCl₄	2,970±0,1782		5,633±0,33798		4,188±0,25128	

^aKrause and Oliver, (1979).

^bCampbell and Papp, (2001).

Çizelge 3.5-3.8' de W için yarı deneyssel olarak elde edilen L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri Krause and Oliver (1979) ve Campbell and Papp (2001) alınan teorik değerler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.6. Yarı deneysel ve teorik L_1 alt tabakasından M_2 , M_3 , N_2 , N_3 , $O_{2,3}$ alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri

Numune	$\eta_{L_1} M_2$		$\eta_{L_1} M_3$		$\eta_{L_1} N_2$		$\eta_{L_1} N_3$		$\eta_{L_1} O_{2,3}$	
	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik
W	0,0523±0,0031	0,0470 ^a 0,0418 ^b	0,0655±0,0039	0,0588 ^a 0,0523 ^b	0,0128±0,0007	0,0115 ^a 0,0103 ^b	0,0170±0,0010	0,0153 ^a 0,0136 ^b	0,0045±0,0003	0,0041 ^a 0,0036 ^b
WCl₆	0,0553±0,0033		0,0692±0,0042		0,0135±0,0008		0,0180±0,0011		0,0048±0,0003	
W₂Cl₆	0,0618±0,0037		0,0774±0,0046		0,0151±0,0009		0,0201±0,0012		0,0054±0,0003	
WCl₄	0,0887±0,0053		0,1111±0,00067		0,0217±0,00130		0,0288±0,00172		0,0077±0,0005	

^aTurhan ve ark. (2016)

Çizelge 3.7. Yarı deneysel ve teorik L_2 alt tabakasından M_1 , M_4 , N_1 , N_4 , O_1 , O_4 alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri

Numune	$\eta_{L_2 M_1}$		$\eta_{L_2 M_4}$		$\eta_{L_2 N_1}$		$\eta_{L_2 N_4}$		$\eta_{L_2 O_1}$		$\eta_{L_2 O_4}$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
W	0,0057 $\pm 0,0003$	0,0057 ^a 0,0063 ^b	0,2101 $\pm 0,012$	0,213 ^a 0,236 ^b	0,0014 $\pm 0,00008$	0,0014 ^a 0,0016 ^b	0,0391 $\pm 0,0002$	0,040 ^a 0,044 ^b	0,00025 $\pm 0,00001$	0,00026 ^a 0,00028 ^b	0,0011 $\pm 0,00006$	0,00110 ^a 0,00121 ^b
WCl₆	0,0070 $\pm 0,0004$		0,2607 $\pm 0,015$		0,0017 $\pm 0,00010$		0,0499 $\pm 0,0002$		0,00031 $\pm 0,00018$		0,0013 $\pm 0,00007$	
W₂Cl₆	0,0070 $\pm 0,0004$		0,2607 $\pm 0,015$		0,0017 $\pm 0,00010$		0,0485 $\pm 0,0002$		0,00031 $\pm 0,00018$		0,0013 $\pm 0,00007$	
WCl₄	0,0054 $\pm 0,0003$		0,2020 $\pm 0,012$		0,0013 $\pm 0,00007$		0,0376 $\pm 0,0002$		0,00024 $\pm 0,00014$		0,0010 $\pm 0,00006$	

^aTurhan ve ark. (2016)

Çizelge 3.8. Yarı deneysel ve teorik L_3 alt tabakasından M_1 , M_4 , M_5 alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri

Numune	$\eta_{L_3}M_1$		$\eta_{L_3}M_4$		$\eta_{L_3}M_5$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
W	0,0104±0,0006	0,0094 ^a 0,0097 ^b	0,0226±0,0013	0,0204 ^a 0,0211 ^b	0,1992±0,0119	0,180 ^a 0,187 ^b
WCl₆	0,0099±0,0005		0,0215±0,0012		0,1898±0,0113	
W₂Cl₆	0,0103±0,0006		0,0225±0,0013		0,1986±0,0011	
WCl₄	0,0112±0,0006		0,0243±0,0014		0,2144±0,0128	

^aTurhan ve ark. (2016)

Çizelge 3.9. Yarı deneysel ve teorik L_3 alt tabakasından $N_1, N_4, N_5, O_1, O_{4,5}$ alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri

Numune	$\eta_{L_3 N_1}$		$\eta_{L_3 N_4}$		$\eta_{L_3 N_5}$		$\eta_{L_3 O_1}$		$\eta_{L_3 O_{4,5}}$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
W	0,0025 $\pm 0,00015$	0,0022 ^a 0,0023 ^b	0,0034 $\pm 0,0002$	0,0036 ^a 0,0037 ^b	0,0353 $\pm 0,0021$	0,0320 ^a 0,0331 ^b	0,00050 $\pm 0,00003$	0,00040 ^a 0,00042 ^b	0,0010 $\pm 0,00006$	0,00094 ^a 0,00097 ^b
WCl₆	0,0024 $\pm 0,00014$		0,0038 $\pm 0,0002$		0,0337 $\pm 0,0020$		0,00043 $\pm 0,00002$		0,00099 $\pm 0,00005$	
W₂Cl₆	0,0025 $\pm 0,00015$		0,00392 $\pm 0,0002$		0,0352 $\pm 0,0021$		0,000445 $\pm 0,00002$		0,00103 $\pm 0,00006$	
WCl₄	0,0027 $\pm 0,00016$		0,00424 $\pm 0,0002$		0,0381 $\pm 0,0022$		0,000481 $\pm 0,00002$		0,00112 $\pm 0,00006$	

^aTurhan ve ark. (2016)

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, W elementinin Saf ve Cl bileşikleri için L alt tabaka flüoresans verimleri, seviye genişlikleri ve L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri üzerine kimyasal etkiler deneysel L X-ışını tesir kesitleri, σ_{Li} ($i=\alpha,\beta,\gamma$), kullanılarak belirlendi. Deney L X-ışını tesir kesitleri Durdu, (2010) doktora tezinden alınmıştır. Alınan L X-ışını tesir kesitleri kullanılarak, saf ve Cl bileşiklerindeki W için, L alt tabaka flüoresans verimleri, seviye genişlikleri ve L alt tabakasından M, N, O alt tabakalarına ışımalı boşluk geçişi ihtimaliyetleri yarı deneysel olarak belirlenmiş ve deneysel belirsizlik sınırları içinde kimyasal ortama bağlılık bulunmuştur. Deneysel sonuçlarımızdaki hata kaynakları; soğurma düzeltmesi faktörü (~%1), dedektör verimliliği, $I_0G\epsilon$ (~%2), net alan (~%2), ve numune kalınlığı (~%2), gibi farklı parametrelerinin toplamıdır. Mevcut ölçümdeki genel hata %7 olarak tahmin edilmektedir.

W için L alt tabaka flüoresans verim değerleri Çizelge 3.1-3.3'de verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi saf W için ölçülen ω_1 , ω_2 ve ω_3 , değerler ile bileşikler için ölçülen değerler arasında sırasıyla %5-69, %4-24 ve %5-8 aralığında bir değişim gözlenmektedir. Benzer şekilde çizelge 3.3-3.4'de verilen çizgi genişlikleri için ölçülen değerler karşılaştırıldığında Γ_1 , Γ_2 ve Γ_3 için sırasıyla, %41-6, %4-19 ve %4-7 aralığında bir değişim olduğu görülmüştür. Floresans verim ve çizgi genişliklerindeki değişimler boşluk geçişi ihtimaliyetlerinde deş aynı paralellikte, gözlenmektedir.

Sonuçlardan anlaşılacağı gibi farklı kimyasal bileşik formunda olan numunelerin X-ışını tesir kesitleri, şiddet oranları ve flüoresans verimleri de farklılık göstermektedir. Atomun perdeleme etkisini azaltan bir etki olan Coster-Kronig geçişleri atomun dış tabakasından ilave boşluklar oluşturur. Atomun perdeleme etkisindeki değişime bağlı olarak L tabakasındaki elektronlar yeniden düzenlenir. Bu etki belirgin bir şekilde çizgi şiddetlerini, flüoresans tesir kesiti ve flüoresans verim değerlerini değiştirir.

Kimyasal etkinin oluşmasında rol oynayan bir diğer faktör en dış enerji seviyeleri kimyasal ortama karşı daha hassas bir yapıya sahip olmasıdır. Dış tabaka enerjileri Kristal Alan Teorisine göre ligandlardan güçlü bir şekilde etkilenir. Buna ilave olarak, bağ oluşumu sırasında paylaşılan valans elektronları atomdan uzaklaşır ve bu etki

elektronik perdelemenin değişmesine ve dış tabaka elektronlarının bağlanma enerjisinin değişmesine neden olur.

Çalışmaya esas teşkil eden Cl bir halojendir ve halojenlerin elektronegatiflikleri diğer elementlerden daha fazladır. Bu özellik, tablolardan da görüldüğü gibi, bileşikler için ölçülen parametrelerin saf numunelere göre farklı çıkmasına neden olmaktadır. Ligandlar ve merkez atomları arasında farklı bağ uzunlukları vardır. Bağ uzunluklarının farklı olması ligand ve merkez atomları arasındaki etkileşmenin de farklı olmasına neden olur. X-ışını geçişleri bu etkileşmeden etkilenir. Artan bağ uzunluğu ile X-ışınlarının tesir kesitlerinde ve flüoresans verimlerinde artış gözlenmiştir. Moleküllerdeki dış tabaka elektronlarının bağlanma enerjileri serbest atomdakinden daha fazladır. Bu durum Auger etkisinin de azalmasına sebep olur ve X-ışını flüoresans veriminde bir artış olur.

Kimyasal bağ türü (iyonik, metalik, kovalent) elektronik geçişleri etkilediğinden dolayı flüoresans verim değerlerini de etkiler. Molekül, kompleks yada kristallerin kendilerine has özellikleri polarite, valanslık, koordinasyon sayısı, kovalent bağın iyonik karakteri ve atomların elektronegatiflikleri geçiş hızlarını, X-ışını flüoresans tesir kesitlerini ve flüoresans verimlerini değiştirir. Kimyasal bağdaki değişim valans elektron yoğunluğunda bir değişim oluşturur. Elektron yoğunluğu, molekül yada kristaldeki bitişik atomlar ile yaptığı bağlanma türüne göre artar yada azalır. Komşu atomların elektron dağılımlarının üst üste binmesi de kimyasal etkiye sebep olur.

Sonuç olarak W için Cl bileşiklerinde ölçülen X- Işını parametrelerinde kimyasal etkinin varlığı gözlenmiştir. Saf ve bileşik halindeki numuneler için ölçülen X-ışını parametrelerinde, deneysel hata paylarda dikkate alınarak, bir farklılık görülmüş ve bu farklılık kimyasal etki olarak yorumlanmıştır. Kimyasal etkinin oluşumu eldeki bilgiler ışığında genelleme yapılarak yorumlanmıştır. Kimyasal etkinin nereden kaynaklandığı ile ilgili daha geniş bir bilgi sahibi olmak için bileşiklerin kimyasal yapılarını daha kapsamlı incelenmesi uygun olacaktır. Kristal yapı, bağ yapıları, bağ parametreleri hakkında kesin bilgilere ulaşılması kimyasal etkinin oluşmasındaki ana etkenleri daha iyi açıklayacaktır.



5. KAYNAKLAR

Akman, F., 2016. Experimental values of K to Lisub-shell, K to L, and K to M shell vacancy transfer probabilities for somerare earth elements. Appl. Rad. Isot. 115, 295-303.

Agarwal, B.K., 1991. X-Ray Spectroscopy an Introduction, Second Edition, Springer-Verlag, New York, s. 418.

Apaydın, G., Tıraşoğlu, E., 2012. Calculation of vacancy transfer probabilities from K to L shellusing the X-ray fluorescence parameters. Radiat. Phys. Chem. 81(10), 1593-1594.

Akkutlu, E., "Baryum ve Iyot Bileşiklerinin Auger Elektronu Yayımlanma İhtimaliyeti Oranlarının ve K dan L ye Boşluk Geçiş İhtimaliyetlerinin Ölçülmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

Beiser, A., 1995. Concepts of Modern Physics, Sixth Edition, Mc Graw Hill, Internetal Edition, s.765.

Beiser, A., 1988-1989. Çağdaş fiziğin kavramları. Bizim Büro Basınevi, Ankara, s. 205-206-207-338.

Bertin, E., 1975. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Second Edition. Plenum Press, New York, s. 1079.

Bonzi, E.V., 2006. Measurement of the radiative vacancy transfer probabilities from the L3 to M and to N shells for W, Re and Pb usingsyn chrotron radiation. Nucl Instrum. Methods Res. B, 45, 363-366.

Cengiz, E., E. Tıraşoğlu, V. Aylıkçı, G. Apaydın, and N.K. Aylıkçı., 2010. Investigation on L-shell X-ray fluorescence parameters for heavy elements and compounds. Chem. Phys. Letters, 498, 107-112.

Durdu, B.G., 2018. Measurements of radiative vacancy transfer probabilities from L3 subshellto M and N subshells of smandeu in halogen compounds. Can. J. Phys. 96, 202-207.

Doğan, O., Ertugrul, M., 2004. Measurement of the L3 to Mi, Ni and Oisub shells radiative transition probabilities of elements in the atomic number range $73 \leq Z \leq 92$. Phys. Scripta, 70, 283-287.

Dyson, N.A., 1990. X - Ray in Atomic and Nuclear Physics, Second Edition Cambridge University Press, Cambridge, s.400.

Durdu, B.G., "Bazı elementlerin X-ışını flüoresans tesir kesiti şiddet oranı ve flüoresans verimleri üzerine halojen etkileri", Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.

Greiner, W., 1994. Quntum Mechanics An Introduction, Springer-Verlag, Berlin Heilderberg, Germany, s. 445.

Han, I., Demir, L., 2010. Alloying effect on K to L shell vacancy transfer probabilities in 3d transiti on metals, Radiat. Phys. Chem. 79(12), 1174-1179.

Jitschin, W., Stötzel, R., Papp, R., Sarkar, M., 1999. Coster-Kronig, Fluorescence and Auger Yields of the 47 Ag, L Subshell Measured through Synchrotron Photoionisation, Physics Review A, 59, 5, s. 3408-3411.

Jitschin, W., Stötzel, R., Papp, R., Sarkar, M., 1999. Coster-Kronig, Fluorescence and Auger Yields of the 47 Ag, L Subshell Measured through Synchrotron Photoionisation, Physics Review A, s. 59,5, 3408-3411.

Krishnananda, Mirji, S., Badiger, N.M., Tiwari, M.K., 2016. Measurement of the radiative L3-M vacancy transfer probabilities of some 4f elements and compounds using Indus-2 synchrotron radiation. Chem. Phys. Lett, 658, 192-196.

Kucukonder, A., Durdu, B.G., 2013. Measurement of ratios of Auger electron semission probabilities and K-L shell vacancy transfer probability for bromine and iodine compounds. Chem. Phys. Lett, 579, 132-135.

Küçükönder, A., 1992. K_{α}/K_{β} X-Işını Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkiler, Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi, Erzurum, s. 87, yayımlanmamış.

Möser, B., 1985. Dependence of the K_{α}/K_{β} Intensity Ratio on the Oxidation State. Cryst. Res. Technol, 20, (11): 1503-1508.

Sharma, M., S. Kumar., P. Singh., S. Puri, and N.J. Singh., 2005. Probabilities for radiative vacancy transfer from $Li(i=1,2,3)$ sub-shellsto the M,N and higher shells for elements with $77 \leq Z \leq 92$ J., Phys. Chem. Solids, Solid. 66, 2220-2222.

Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği. ISBN: 975-8792-57-1, Pegem Yayınevi, Ankara, s. 22-23.

Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği. ISBN: 975-8792-57-1, Pegem Yayınevi, Ankara, s. 281-317-335-353-354.

Şahin, Y., 1989. Çekirdek Fiziğinin Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, s. 416.

Turhan, M.F., R. Durak, and F. Akman., 2016. Determination of L X-ray fluorescence parameters for Ho, Lu, W, Hg and Bi. Appl. Rad. Isot. 89, 151-158.

Thakkar, R., Sharma, B., Allawadhı, K.L., 2006. Energy and CK Dependence of Proton Induced L Subshell X-ray Intensity Ratios in Elements $57 \leq Z \leq 92$. Radiation Physics and Chemistry, s.75, 1482-1489.

Taylor, J. R., Zafaritos, C., 1991. Modern Physics for Scientistsend Engineers, Çeviri Bekir Karaoğlu, 1996, Arte Bilgitek, Maslak, İstanbul, s.434.

Tuzluca, F., Ö. Soğüt, E. Buyukkasap, B.G. Durdu, and A. Kucukonder., 2008. Measurement of the radiative vacancy transfer probabilities from L3 subshells to M, N and O shells and subshells in the atomic range $72 \leq Z \leq 92$. Radiat. Phys. Chem.77, 996-1001.

Tuzluca, F., "Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Verma, H.R., 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF, Mössbauer, XPS , NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques, ISBN: 10 3-540-30277-8, Springer.

Van grieken, R., Markowicz, A. A., 1993. Hands book of X- Ray Spectrometry, Marcel Dekker, New York, s. 704.

Zeren, M.A., 1998. Atomlar Moleküller. ISBN: 975-511-184-0, Birsen Yayınevi, İstanbul, s. 96-213-214-215.

<http://bilisimveteknik.com>, 10 Haziran 2017.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sedef Demir

Doğum Yeri : Şanlıurfa/Birecik

Doğum Tarihi : 20. 03. 1989

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu : Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü Lisans Mezunu ELAZIĞ-2012