BOR KATKILI METAL KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN YÜK TRANSFERİ ve DELOKALİZASYON FENOMENLERİ KULLANILARAK NODEJS PLATFORMUNDA YAPAY ZEKA İLE İNCELENMESİ

Özgür Fırat ÖZPOLAT

Doktora Tezi Prof. Dr. Lütfü DEMİR Fizik Ana Bilim Dalı 2021 (Her Hakkı Saklıdır.) T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANA BİLİM DALI

BOR KATKILI METAL KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN YÜK TRANSFERİ ve DELOKALİZASYON FENOMENLERİ KULLANILARAK NODEJS PLATFORMUNDA YAPAY ZEKA İLE İNCELENMESİ

(Production, Characterization, Structural Properties of Boron-Doped Metal Complexes and Investigation of Analysis by Using "Charge Transfer" and "Delocalization" Phenomenas with Artifical Intelligence Algorithms on NodeJS Platform)

DOKTORA TEZİ

Özgür Fırat ÖZPOLAT

Danışman: Prof. Dr. Lütfü DEMİR İkinci Danışman: Doç. Dr. Bünyamin ALIM

> Erzurum Mart, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Özgür Fırat ÖZPOLAT tarafından hazırlanan "Bor Katkılı Metal Komplekslerin Üretimi, Karakterizasyonu, Yapısal Özelliklerinin Yük Transferi ve Delokalizasyon Fenomenleri Kullanılarak NodeJS Platformunda Yapay Zeka İle İncelenmesi" başlıklı çalışması .. / .. / 20.. tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Unvan Ad SOYAD	
-	Üniversite Adı	
Danışman:	Unvan Ad SOYAD	
	Üniversite Adı	
Jüri Üyesi:	Unvan Ad SOYAD	
	Üniversite Adı	
Jüri Üyesi:	Unvan Ad SOYAD	
	Üniversite Adı	
Jüri Üyesi:	Unvan Ad SOYAD	
	Üniversite Adı	
Jüri Üyesi:	Unvan Ad SOYAD	
	Üniversite Adı	
İkinci Tez	Unvan Ad SOYAD	
Danışmanı:	Üniversite Adı	

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Unvan Ad SOYAD Enstitü Müdürü

ETİK BİLDİRİM ve İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Lütfü DEMİR* danışmanlığında sunulan "Bor Katkılı Metal Komplekslerin Üretimi, Karakterizasyonu, Yapısal Özelliklerinin Yük Transferi ve Delokalizasyon Fenomenleri Kullanılarak NodeJS Platformunda Yapay Zeka İle İncelenmesi" başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	0	35
Araştırma Bulguları	3	20
Tartışma ve Sonuç	0	20
Tezin Geneli	1	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı	Tez Danışmanı
Özgür Fırat ÖZPOLAT	Prof. Dr. Lütfü DEMİR
24.3.2021	24.3.2021
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

□ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

□ Enstitü Yönetim Kurulunun/.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Başta bana tez yapma imkanı sağlayan ve kendisini tanıma fırsatına eriştiğim günden itibaren her konuda yardımını ve anlayışını esirgemeyen, birçok kıymetli bilim insanını akademiye kazandıran, saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Lütfü DEMİR olmak üzere, ikinci danışmanım ve kıymetli arkadaşım Doç. Dr. Bünyamin ALIM'la birlikte akıl hocam, eski dostum ve denge kaynağımız Doç. Dr. Erdem ŞAKAR'a, lisans ve sonrası tüm öğrenim hayatım boyunca gösterdiği sabır ve yönlendirme ile bugün olduğum noktaya ulaşmamda büyük katkısı bulunan, bölüm başkanım Prof. Dr. Yakup KURUCU'ya, öğrenciliğim de dahil olmak üzere, fizik alanındaki her girişimimi destekleyen Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e, akademik ilerleyişimde her takıldığım anda kendisinin yardımını ve güler yüzünü bulduğum Prof. Dr. Demet YILMAZ'a, dikkatim her dağıldığında tekrar odaklanmamı sağlayan, değerli arkadaşım Dr. Gökhan ÖZPOLAT'a, motivasyon kaynağım olan arkadaşlarım Dr. Mehmet ŞAHİN, Dr. Şahin YAZICI, Dr. M. Can GÜLER ve Mehmet CANCAN'a da daha eğlenceli bir hayatımın olmasında yardımcı oldukları için ve adlarını yazmam halinde onlarca sayfanın dahi yeterli olamayacağı tüm arkadaşlarıma gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca biricik güzel eşime, mucit oğlumuz Hasan'a, dünyalar tatlısı prensesimiz Melisa'ya, mutluluk kaynağı bebeğimiz Rüzgar'a, canımın içi anneme, değer timsali babama ve güzel kardeşime olan teşekkürlerim kalbimde daimî olacaktır. İyi ki varsınız.

Özgür

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BOR KATKILI METAL KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN YÜK TRANSFERİ ve DELOKALİZASYON FENOMENLERİ KULLANILARAK NODEJS PLATFORMUNDA YAPAY ZEKA İLE İNCELENMESİ

Özgür Fırat ÖZPOLAT

Danışman: Prof. Dr. Lütfü DEMİR İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bünyamin ALIM

Amaç: Bu çalışmada, bakır – krom (Cu-Cr) alaşımlara bor katkılama metodu kullanılarak üretilen komplekslere ait valens elektron yapılarında meydana gelen değişimlerin, süperpozisyon fenomenleri kullanılarak açıklanmasına kadar izlenen süreç ve elde edilen sonuçlara odaklanılmıştır. Analiz sürecinde yer alan "pik analizi" doğruluk değeri başarımının yapay zeka desteği ile artırılması ise çalışmanın planlanmış hedefidir.

Yöntem: Deneysel sonuçlara ulaşmak için gerekli ilk adım olan "üretim" aşamasında "katı-hal sinterlemesi" tekniği kullanılmış olup, çalışmanın "analiz" adımında, X-ışını floresans spektrumlarında yer alan karakteristik piklerin tespiti için Savitzky–Golay algoritması, pik alanı değerlerinin elde edilmesinde ise Levenberg-Marquardt (LM) metodundan faydalanılmıştır. Ayrıca üretilen komplekslerde meydana gelen valens elektron yapı değişimlerinin açıklanması için süperpozisyon fenomenleri kullanılmıştır.

Bulgular: Çalışmada incelenen komplekslerin içerdiği saf element ve alaşımların ayrı ayrı valens elektron yapıları tespit edildikten sonra, katkılanan bor miktarına bağlı olarak bu yapılarda gerçekleşen değişimler ortaya konulmuştur.

Sonuç: Üretilen malzemelerin önemli birçok parametresinin belirlenmesinde rol alan valens elektron yapılarının deneysel değerlerini elde edebilmek için literatürde sıkça başvurulan Compton profili analiz metoduna bir alternatif olarak, karakteristik pik analizi metodu başarımının "yapay zeka" desteği ile artırılabileceği sonucu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperpozisyon fenomenleri, delokalizasyon, yük transferi, NodeJS, yapay zeka, AI, valens elektron yapısı, VES, Levenberg-Marquardt, Elektrogravity, Savitzky–Golay

Nisan 2021, 170 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

PRODUCTION, CHARACTERIZATION, STRUCTURAL PROPERTIES OF BORON-DOPED METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF ANALYSIS BY USING "CHARGE TRANSFER" AND "DELOCALIZATION" PHENOMENAS WITH ARTIFICAL INTELLIGENCE ALGORITHMS ON NODEJS PLATFORM

Özgür Fırat ÖZPOLAT

Supervisor: Prof. Dr. Lütfü DEMİR Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bünyamin ALIM

Purpose: This study is focused to the process of changes in the valence electron structures (VES) of complexes produced with doping boron to copper - chromium (Cu-Cr) alloys are investigated by using superposition phenomena. In addition, increasing the hit of "peak analysis" in the investigation process with the contribution of artificial intelligence is the expected gain of the study.

Method: The "production" stage which is the first step of this study that requires to reach experimental results the "solid-state sintering" method is used. In the "analysis" step of the study, Savitzky-Golay filter is used to locate characteristic peaks in X-ray fluorescence spectra and then Levenberg-Marquardt (LM) method is used to calculate fit values. Also, superposition phenomena have been used to explain the valence electron structure (VES) changes in the produced complexes.

Findings: After determining the individual valence electron structure (VES) in the complexes of the pure elements and alloys examined within the scope of the study, the changes which depending on the difference of mole amount of boron were revealed.

Results: The results were showed that the accuracy is increasable with artifical intelligence to the get experimental values of the valence electron structures which has a significant role at determining some important parameters of the produced materials.

Keywords: Superposition, delocalization, charge transfer, NodeJS, artificial intelligence, AI, valence electron structure, VES, Levenberg-Marquardt, Elektrogravity, Savitzky–Golay

April 2021, 170 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM ve İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLOLAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	xviii
GİRİŞ	1
KURAMSAL TEMELLER	8
MATERYAL ve METOD	29
Numunelerin Belirlenmesi	
Madde Miktarlarının Hesaplanması	31
Numune Karışımlarının Hesaplanması	
Sinterleme ve Fiziksel Parametrelerin Ölçümü	
XRF Spektrumlarının Alınması	
Spektrum Analizi	34
Verinin Aktarımı ve Dönüştürülmesi	
Elementlerin Pik Alanlarının Bulunması	41
Dedektör Verim Eğrilerinin Çizilmesi	41
Öz-Soğurma Düzeltme Katsayılarının Tayini	42
Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması	42
K Tabakası Şiddet Oranlarının Hesaplanması	42
Şiddet Oranlarına Karşılık Gelen Konfigürasyonlar	43
Kimyasal Kompozisyon Parçalayıcı (CCP)	43
Karakter değişimi ile düzeltmelerin yapılması	47
Analiz prosedürünün başlatılması ve akış döngüsü (p0A)	49
Anlamlandırma öncesi koşul testlerinin uygulanması (p0mt)	50
Katsayı ve çarpanlar arasında dönüşümler yapılması (p0t)	51
Parçaların katsayı türününe göre hesaplanmaya yönlendirilmesi (p0c)	
Elementlerin mol ve ağırlıkça değerlerinin hesaplanması (p0e)	53

]	Parçaların mol ve ağırlıkça değerlerinin hesaplanması (p0mXX)	.55
]	Karakter listesi (p1) prosedürü	.58
]	Karakter objesi (p4) prosedürü	.59
]	Karakter grupları (p2) ve karakter grubu (p5) prosedürleri	.62
]	Parçalar (p3) prosedürü	.63
]	Parçalar alt prosedürleri (p3mfpf ve p3sm2f)	.65
]	Parça prosedürü ve parça grubu ekleyici (p6 ve p6ag)	.65
(Çarpan - katsayı dönüştürücü (p6sm2f)	.66
]	Element parçalayıcı alt prosedür (p6ee)	.66
c L	Sayısal değer parçalayıcı alt prosedür (p6ei)	.68
]	Parantez parçalayıcı alt prosedür (p6eb)	.69
]	Ek ürün parçalayıcı alt prosedür (p6ep)	.70
]	Diğer parça alt prosedürleri	.71
]	Element (p8) ve elementler (p7) prosedürleri	.73
ARAŞ	STIRMA BULGULARI	.75
TART	TŞMA ve SONUÇ1	30
KAYN	NAKLAR1	42
ÖZGE	EÇMİŞ1	50

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Tablo 2. Bor, silikon ve alüminyumun bazı fiziksel parametreleri	9
Tablo 3. Ticari öneme sahip bor bileşikleri ve kimyasal formülleri	10
Tablo 4. Bazı hızlı sinterleme teknikleri	16
Tablo 5. Bazı toz şekli adlandırmaları	18
Tablo 6. Parçacıkların inceliklerine göre sınıflandırılması	18
Tablo 7. Valens elektron konfigürasyonu teorik ve deneysel hesaplamaları	21
Tablo 8. Metin ve üretilen anlamlı bilgi	44
Tablo 9. Kimyasal kompozisyon yazım tipleri	44
Tablo 10. Beklenen karakterler ve değişim yapılacak benzer ASCII değerler (desimal)	47
Tablo 11. Beklenen sayı ve değişim yapılacak benzer ASCII değerler (desimal)	48
Tablo 12. Deneyde katkılanacak alaşımı oluşturan saf elementlerin yapısal özellikleri ve	
sağlayıcı firma tarafından iletilen SEM görüntüleri	76
Tablo 13. Alaşıma katkılanarak kompleksin üretiminde kullanılacak, susuz boraks tozuna	ı ait
özellikler (EtiMaden, 2020) ve SEM görüntüsü	77
Tablo 14. Üretilen numunelerin numune kodları ve kimyasal içerikleri	78
Tablo 15. Boraks içerisinde yer alan sodyum (Na), bor (B) ve oksijen (O) elementlerinin	
konsantrasyon yüzdeleri	78
Tablo 16. $(I_0 G \boldsymbol{\varepsilon})_{Ki}$ değerlerinin bulunmasında kullanılan fit fonksiyonları	79
Tablo 17. CC1 numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranı $(N_{K\beta}/N_{K\alpha})$, özsoğurma ve	
geometrik düzeltme faktörleri uygulanmış ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır (C	u),
saf krom (Cr) ve boraks katkısız alaşımlara göre normalize edilmiş ($R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ ve	
$B_{\rm K\beta}/B_{\rm K\alpha}$) şiddet oranları	108
Tablo 18. CC1 numune seti için valens elektron değişimlerinin saf elementlere ve boraks	
katkısız alaşım numunesine (CC1) göre değerleri	109
Tablo 19. CC1 numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES) orbital	
dağılımı	110
Tablo 20. CC3 numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranı ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$), özsoğurma ve	
geometrik düzeltme faktörleri uygulanmış ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır	
(Cu), saf krom (Cr) ve boraks katkısız alaşımlara göre normalize edilmiş	
$(R_{K\beta}/R_{K\alpha} \text{ ve } B_{K\beta}/B_{K\alpha})$ şiddet oranları	112

Tablo 21.	CC3 numune seti için valens elektron değişimlerinin saf elementlere ve boraks
	katkısız alaşım numunesine (CC3) göre değerleri113
Tablo 22.	CC3 numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES) orbital
	dağılımı114
Tablo 23.	CC5 numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranı ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$), özsoğurma ve
	geometrik düzeltme faktörleri uygulanmış ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır
	(Cu), saf krom (Cr) ve boraks katkısız alaşımlara göre normalize edilmiş
	$(R_{K\beta}/R_{K\alpha} \text{ ve } B_{K\beta}/B_{K\alpha})$ şiddet oranları
Tablo 24.	CC5 numune seti için valens elektron değişimlerinin saf elementlere ve boraks
	katkısız alaşım numunesine (CC5) göre değerleri117
Tablo 25.	CC5 numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES) orbital dağılımı
Tablo 26.	CC7 numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranı ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$), özsoğurma ve
	geometrik düzeltme faktörleri uygulanmış ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır
	(Cu), saf krom (Cr) ve boraks katkısız alaşımlara göre normalize edilmiş
	$(R_{K\beta}/R_{K\alpha} \text{ ve } B_{K\beta}/B_{K\alpha})$ şiddet oranları
Tablo 27.	CC7 numune seti için valens elektron değişimlerinin saf elementlere ve boraks
	katkısız alaşım numunesine (CC7) göre değerleri
Tablo 28.	CC7 numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES) orbital
	dağılımı
Tablo 29.	CC9 numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranı ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$), özsoğurma ve
	geometrik düzeltme faktörleri uygulanmış ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır
	(Cu), saf krom (Cr) ve boraks katkısız alaşımlara göre normalize edilmiş
	$(R_{K\beta}/R_{K\alpha} \text{ ve } B_{K\beta}/B_{K\alpha})$ şiddet oranları
Tablo 30.	CC9 numune seti için valens elektron değişimlerinin saf elementlere ve boraks
	katkısız alaşım numunesine (CC9) göre değerleri
Tablo 31.	CC9 numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES) orbital
	dağılımı
Tablo 32.	CC numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$), özsoğurma ve
	geometrik düzeltme faktörleri uygulanarak elde edilen K-tabakası X-ışını şiddet
	oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), komplekslerin saf bakır (Cu), saf krom (Cr) göre normalize
	edilmiş şiddet oranları ($R_{K\beta}/R_{K\alpha}$)
Tablo 33.	CC numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES)127
Tablo 34.	CC numune seti için valens elektron değerlerinin saf elementlere göre
	değişimleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Periyodik tablodaki elementlerin atom numaralarının (Z) bir fonksiyonu olarak
nötron sayısı (n) ve proton sayılarının (p) değişimi1
Şekil 2. Kütlenin uzayı bükmesi
Şekil 3. Boron nitrat (B[NO ₃] ₃), alüminyum ve polietilen zırhlama verimi9
Şekil 4. Atomlar arası mesafeye göre enerji-bant değişim diyagramı13
Şekil 5. Sinterleme türleri faz diyagramı
Şekil 6. Farklı sürelerde sinterlenen alüminyum oksite ait mikrograf görüntüleri15
Şekil 7. Sinterleme ile alüminyum katkılanan Si ₃ Ni ₄ bileşiğinin dayanıklılık değişimi17
Şekil 8. Çelik içerisinde aglomera edilen küresel alüminyum parçacıkları
Şekil 9. (a) <i>P</i> =370 MPa (b) <i>P</i> =740 Mpa (c) <i>P</i> =1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılılan ve
$T=1000^{\circ}$ C'de tavlanma sonucu oluşturulan nikel numuneler SEM görüntüleri19
Şekil 10. $Ti_x Ni_{1-x}$ alaşımları 3d orbitalinde meydana gelen yük değişimi
Şekil 113 ve 3 ile sınırlandırılmış bir normal dağılım eğrisi
Şekil 12. Roonizi algoritmasının kendinden önceki algoritmalardan farklı olarak polinomal
arkaplana sahip veri setlerinde uygulanabilirliğinin gösterimi (a) için A = 10, μ =
0,2 ve $\sigma = 0.05$; (b) için A = 10, $\mu = 0.82$ ve $\sigma = 0.075$ parametre degerieri eide
$0,2 \text{ ve } \sigma = 0,05; (6) \text{ için } A = 10, \mu = 0,82 \text{ ve } \sigma = 0,075 \text{ parametre degerieri eide}$ edilmiştir
 0,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir
 0,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri eide edilmiştir
 0,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri eide edilmiştir
 0,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerleri elde edilmiştir
 0,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerleri elde edilmiştir
 b) 2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerleri elde edilmiştir
 b,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları. 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı. 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü. 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +y ekseni (üstten) görüntüsü.
 b,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları. 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı. 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü. 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +y ekseni (üstten) görüntüsü. 34
 b,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +y ekseni (üstten) görüntüsü 33 Şekil 17. Deney geometrisinin -z ekseni (yandan) görüntüsü 34 Şekil 18. Bir görünür bölge spektrumu
 b) 2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +y ekseni (üstten) görüntüsü 34 Şekil 18. Bir görünür bölge spektrumu 35 Şekil 19. Örnek bir XRF ölçümü (<i>boş ölçüm sonucu çıkarılmış</i>)
 b) 2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir
 b,2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri eide edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +y ekseni (üstten) görüntüsü 34 Şekil 18. Bir görünür bölge spektrumu 35 Şekil 19. Örnek bir XRF ölçümü (<i>boş ölçüm sonucu çıkarılmış</i>) 36 Şekil 20. Dönüştürme için kullanılacak Genie2000 spektrum dosyası örneği 37 Şekil 21. Genie2000 dosya parçalama algoritması (zaman dönüşümü yapılmamış)
 b),2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir
 b, 2 ve σ = 0,05; (b) için A = 10, μ = 0,82 ve σ = 0,075 parametre degerieri elde edilmiştir. 26 Şekil 13. Cebirsel algoritmaların fit uygulamalarının karşılaştırılması için A = 2, σ = 2 ve μ = 10 parametre değerleri kullanılarak 50 iterasyon (a), 40 iterasyon (b) ve 30 iterasyon (c) sonucunda elde edilen fit başarımları 27 Şekil 14. Valens elektron değişimi hesabı için yapılacak çalışmaların proses akış diyagramı 30 Şekil 15. Deney geometrisinin perspektif kamera ile görüntüsü 33 Şekil 16. Deney geometrisinin +<i>y</i> ekseni (üstten) görüntüsü 34 Şekil 17. Deney geometrisinin -<i>z</i> ekseni (yandan) görüntüsü 35 Şekil 18. Bir görünür bölge spektrumu 35 Şekil 20. Dönüştürme için kullanılacak Genie2000 spektrum dosyası örneği 37 Şekil 21. Genie2000 dosya parçalama algoritması (zaman dönüşümü yapılmamış) 38 Şekil 22. Aynı düzlemdeki normaller arasındaki açının tespiti 39

Şekil 25. p0A döngüsü (<i>Analyze</i>) akış diyagramı	.49
Şekil 26. p0mt döngüsü (MakeTests) akış diyagramı	.50
Şekil 27. p0t döngüsü (transforms) akış diyagramı	.51
Şekil 28. p0c döngüsü (Calculate) akış diyagramı	.52
Şekil 29. p0e döngüsü (Elemental) akış diyagramı	.53
Şekil 30. p0moa (A) mol miktarı, p0mop (B) molce yüzde, p0maa (C) ağırlık değerleri,	
p0map (D) ağırlıkça yüzde dağılımına göre analiz için üretilen metodların akış	
diyagramları	.56
Şekil 31. p1 prosedürü akış şeması	.58
Şekil 32. p4 prosedürü tarafından karakter objesinin oluşturulması	.60
Şekil 33. Ard arda gelen aynı türdeki p4 objelerinin gruplanması	.62
Şekil 34. p3 parçalar (parts) prosedürü akış diyagramı	.64
Şekil 35. p3mfpf kayıp katsayı parçası (A) ve p3sm2f çarpan-katsayı dönüştürücü (B)	.65
Şekil 36. Parça (p6, A) ve parça grubu ekleyici (p6ag, B) alt prosedürleri akış	
diyagramları	.65
Şekil 37. Parçanın elementlerin ait katsayıların p6sm2f metodu ile çarpanlara	
dönüştürülmesi	.66
Şekil 38. p6ee metodu ile element bilgisinin parçadan türetilmesi akış diyagramı	.67
Şekil 39. p6ei ile parça içerisinde yer alan sayısal değerlerin anlamlandırılması	.68
Şekil 40. Parantez parçalama alt prosedürü akış diyagramı	.69
Şekil 41. p6ep metodu ile ek ürün bilgisinin parçalanması	.71
Şekil 42. Element (p8) prosedürü akış diyagramı	.74
Şekil 43. Deney geometrisi kullanılarak 3d grubundan seçilmiş saf elementlerin K_a	
geçişlerine ait piklerin fit alanları kullanılarak elde edilen enerji değerleri için	
verim eğrisi	.79
Şekil 44. Saf bakır (Cu) numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF	
spektrumu (A), kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B),	
1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri	
(HV = 10kV, spot = 3,0 ve WD = 5,7mm)	.80
Şekil 45. Saf krom (Cr) numunesi için K α ve K β geçişlerinin tespit edildiği EDXRF	
spektrumu (A), saf ve oksitlenmiş krom elementi için kristal düzlemlerinin	
işaretlendiği XRD spektrumu (B), 800 kat (C) ve 10000 kat (D) büyütülerek	
alınmış SEM görüntüleri (HV = 10kV, spot = 3,0 ve WD = 5,6mm)	.81
Şekil 46. CC1 numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A),	saf
krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B)),

5000 kat (C) ve 20000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV = 10kV,

- spot = 3,5 ve WD = 7,1mm)......82

- Şekil 54. CC3C numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV = 10kV, spot = 3,5 ve WD = 6,6mm)......90

Sekil 55. CC3D numunesi icin Kα ve Kβ gecislerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM **Şekil 56.** CC5 numunesi için K α ve K β geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV = **Şekil 57.** CC5A numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM Sekil 58. CC5B numunesi için K α ve K β geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV = 10kV, spot = 3,5 ve WD = 6,5mm)......94 **Şekil 59.** CC5C numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM **Sekil 60.** CC5D numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM **Şekil 61.** CC7 numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 2000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV = **Şekil 62.** CC7A numunesi için K α ve K β geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu (B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV =

Şekil 63. CC7B numunesi için Kα ve Kβ geçişlerinin tespit edildiği EDXRF spektrumu (A), saf krom ve bakır elementleri kristal düzlemlerinin işaretlendiği XRD spektrumu

(B), 1000 kat (C) ve 5000 kat (D) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri (HV =

Şekil 72. CC1 numune seti için artan boraks katkısı ve azalan alaşım değerlerinin bir
fonksiyonu olarak; (A) 3d orbitali ve (B) 4s ve 4p orbitalleri toplam değeri için
valens elektron sayıları
Şekil 73. CC1 numune seti için saf elementlere (Cu, Cr) göre (A) ve boraks katkısız alaşım
numunesine (CC1) göre (B) valens elektron yapısındaki değişimler109
Şekil 74. CC1 numune seti için A; alaşımın ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyonları
An_i , süperpozisyon valens elektron popülasyonları Sn_i , B; ağırlıklı ortalama valens
elektron popülasyon konsantrasyonu Bn_i , süperpozisyon valens elektron
popülasyon konsantrasyon değerleri <i>Dn</i> _i 110
Şekil 75. CC3 numune seti için, normalize edilmiş değerler kullanılarak, krom (Cr) ve bakır
(Cu) katkı miktarlarının artışında şiddet oranı değişimi (A), alaşım mol miktarının
artışı için şiddet oranındaki değişim (B), boraks mol miktarına karşı şiddet
oranındaki değişim (C)111
Şekil 76. CC3 numune seti için artan boraks katkısı ve azalan alaşım değerlerinin bir
fonksiyonu olarak; (A) 3d orbitali ve (B) 4s ve 4p orbitalleri toplam değeri için
valens elektron sayıları112
Şekil 77. CC3 numune seti için saf elementlere (Cu, Cr) göre (A) ve boraks katkısız alaşım
numunesine (CC3) göre (B) valens elektron yapısındaki değişimler113
Şekil 78. CC3 numune seti için A; alaşımın ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyonları
An_i , süperpozisyon valens elektron popülasyonları Sn_i , B; ağırlıklı ortalama valens
elektron popülasyon konsantrasyonu Bn_i , süperpozisyon valens elektron
popülasyon konsantrasyon değerleri <i>Dn</i> i114
Şekil 79. CC5 numune seti için, normalize edilmiş değerler kullanılarak, krom (Cr) ve bakır
(Cu) katkı miktarlarının artışında şiddet oranı değişimi (A), alaşım mol miktarının
artışı için şiddet oranındaki değişim (B), boraks mol miktarına karşı şiddet
oranındaki değişim (C)115
Şekil 80. CC5 numune seti için artan boraks katkısı ve azalan alaşım değerlerinin bir
fonksiyonu olarak; (A) 3d orbitali ve (B) 4s ve 4p orbitalleri toplam değeri için
valens elektron sayıları116
Şekil 81. CC5 numune seti için saf elementlere (Cu, Cr) göre (A) ve boraks katkısız alaşım
numunesine (CC5) göre (B) valens elektron yapısındaki değişimler117
Şekil 82. CC5 numune seti için A; alaşımın ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyonları
An_i , süperpozisyon valens elektron popülasyonları Sn_i , B; ağırlıklı ortalama valens
elektron popülasyon konsantrasyonu Bn_i , süperpozisyon valens elektron
popülasyon konsantrasyon değerleri <i>Dn</i> i118

Şekil 83. CC7	7 numune seti için, normalize edilmiş değerler kullanılarak, krom (Cr) ve bakır	
(Cu	u) katkı miktarlarının artışında şiddet oranı değişimi (A), alaşım mol miktarını	1
artı	ışı için şiddet oranındaki değişim (B), boraks mol miktarına karşı şiddet	
ora	ınındaki değişim (C)1	19

elektron sayılarındaki değişimler.....129

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

Å	: Angström
A_{3d}	: Alaşımdaki ağırlıklı ortalama 3 <i>d</i> valens elektron popülasyonu
С	: Işık hızı
A _(A3d)	: Ağırlıklı ortalama 3 <i>d</i> valens elektron konsantrasyonu
S _(S3d)	: Süperpozisyon 3 <i>d v</i> alens elektron konsantrasyonu
е	: Elektron yükü
EF	: Fermi enerjisi
G	: Geometri faktörü
h	: Planck sabiti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$: K tabakası X-ışını şiddet oranı
L	: Yörünge açısal momentumu
т	: Kütle
N _(n3d)	: Normalize 3d valens elektron popülasyonu
n3d	: 3 <i>d</i> valens elektron sayısı
nm	: Nanometre
Mo	: Güneş kütlesi
S3d	: Süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonu
Si(Li)	: Lityum sürüklenmiş yarıiletken dedektör
t	: Numunenin kütle kalınlığı (gr/cm ²)
VES	: Valens elektron yapısı
Δn_{3d}	: 3 <i>d</i> valens elektron sayısındaki değişim

önce yaptığımız "kararlılık" durumu çerçevesinde incelenecek olursa, hidrojen atomunun çekirdeğinde değişim görülmeyeceği için "kararlı" olarak kabul edilmelidir. Nitekim fizik disiplini de hidrojen atomunu bu şekilde kabul etmektedir.

Kararlı olarak adlandırılmasına rağmen, bir tek hidrojen atomunun kurtulmak istediği bir miktar potansiyel enerjisi vardır ve kararlı atomlar için potansiyel enerjiden kurtulmanın yegâne yolu, başka bir atomla bağ yapmaktır. Hidrojen atomu da aynı yöntemi izleyerek potansiyel enerjisinden kurtulmak için bağ yapar ve bu nedenle normal şartlar altında, doğada bireysel (*individual*) "*hidrojen atomu*" olarak bulunmak yerine "*hidrojen molekülü* (H₂)" olarak bulunur².

Hidrojen molekülü (H₂), nötrona sahip olmadığı için dört temel kuvvetten yalnızca ikisi olan *elektromanyetik* ve *gravitasyonel* kuvvetin etkisindedir ve *en az parçacık sayısına sahip kararlı yapı*yı temsil eder³. Bu nedenle hidrojen molekülü incelenerek "kararlılık" hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Hidrojen atomu çekirdeğinde bulunan protonun kütlesinin, yörüngesinde bulunan elektronun kütlesine oranı yaklaşık 1836'dır (NIST, 2019). Gravitasyonel kuvvetin etkisi hakkında fikir sahibi olmak için bu oranı astronomik ölçekte arayabiliriz. Galaksilerin merkezinde yer alan kara deliklerin kütlesinin, yörüngelerindeki yıldızlardan herhangi birinin kütlesine oranı⁴ için 1836 değeri mümkündür⁵.

Yukarıda verilen bilgilere ek olarak, hidrojen atomu için Bohr yörüngesindeki elektronun hızı yaklaşık $2,1\cdot10^6$ m/s (Harrison, 2009) ve benzer bir şekilde güneşin samanyolu galaksisi yörüngesindeki hızı da yaklaşık $0.23\cdot10^6$ m/s (NASA, 2000) dir. Bu durum çekirdek-elektron sistemi (atom) ile kara delik-yıldız sistemi (*galaksi*) kıyaslamasını daha da anlamlı kılmaktadır.

Galaksilerin merkezlerinde yer alan kara deliklerin varlığının, yıldız davranışlarına önemli bir etkisi, yörüngenin belirlenmesidir. Bu nedenle protonun kütlesinin, elektronun

² Periyodik tabloda yer alan, asal elementler (soygazlar) dışındaki tüm elementler bağ yapma eğilimindedir.

³ 3 kuark parçacığından meydana gelen protonun parçacık sayısı hidrojen molekülünden daha az olmasına rağmen kararlı bir yapı oluşturabilmektedir. Ancak, konuyu somutlaştırmak için daha geniş literatür bilgisi bulunan hidrojen molekülü kullanılmıştır.

⁴ Yıldız/gezegen kütle oranı ve proton/elektron kütle oranı da kıyaslanabilir. Ancak, kara delik/yıldız ile proton/elektron karşılaştırması daha uygundur. Çünkü, evrende kararlı olarak bilinen ve detaylı inceleme yapılabilecek gözlem araçlarına sahip olduğumuz en büyük yapı galaksi iken en küçük yapı ise atom çekirdeğidir. ⁵ Galaksi merkezlerinde yer alan süper kütleli kara delikler (SMBH) ve galaksideki yıldızların sayısı birlikte düşünülerek çekirdek/yörünge uyarlaması yapılmalıdır. Örneğin Andromeda galaksisi merkezinin kütlesi yaklaşık 10⁸ M₀'dir (Bender *et al.*, 2005) ve bir galakside yer alan ortalama yıldız sayısı da yaklaşık 10¹⁰ dur (Horne, 2011). Astronomik ölçekte yörüngedeki bir yıldız için 100 katı kütleye sahip bir çekirdek bulunması bizleri 1836 katının da anlamlı olacağı sonucuna götürmektedir. Çünkü ortalama bir yıldız kütlesi 0,1 - 100 M₀ aralığında yer almaktadır (Massey *et al.*, 2001).

yörüngesinin belirlenmesinde etkin role sahip olduğu düşünülebilir. Kütlenin bu etkisini doğru anlayabilmek için galaksilerin ve atomların davranış prensiplerini birlikte incelemek gerekir.

Astronomik ölçekte gerçekleşen olayları atomik boyutlara uyarlamak için genel görelilik teorisine başvurulabilir. Teoriye göre kütlenin varlığı, uzayı (*veya gravitasyonel alanı*) Şekil 2'de görüldüğü gibi bükmektedir⁶ (Einstein, 1915) ve kütlenin ivmeli hareketi⁷, uzayda dalgalanmaya neden olmaktadır (Abbott *et al.*, 2016). İvmeli hareket eden bir kütlenin neden olduğu gravitasyonel dalga ise uzay boyunca ilerledikçe karşılaştığı diğer kütlelerin de uzaysal etkilerinde (bükümlerinde) değişime neden olmaktadır⁸. Değişime uğrayan gravitasyonel alan



Şekil 2. Kütlenin uzayı bükmesi (Pyle, 2016)

Kütle çekim yasasına göre, birden fazla kütleden oluşan sistemlerde kütleler, sistemin toplam potansiyel enerjisini azaltmak için birbirine yaklaşma eğilimindedir. Bu durumda, birden fazla kütleden oluşan bir sistem için "kararsızlık" ifadesinin anlamı, kütleler arasında "mesafe" bulunmasıdır. LIGO/VIRGO tarafından gravitasyonel dalgalanmaların tespiti için kullanılan metod da mesafenin hassas ölçümlerine dayanmaktadır (Daw, 2016).

Gravitasyonel dalgalanmanın etkisi ile kararsızlaşan herhangi bir uzaysal bükümün kaynağı olan parçacıklar arasındaki mesafe, sistemin toplam potansiyel enerjisini azaltmak ve mümkün olan en kararlı hale dönebilmek için sıfıra doğru değişim gösterecektir. Bu noktada, kararlı bir yapı oluşturmak için gereken ilk etki olan *gravitasyonel kuvvet*in, Newton'un evrensel çekim yasası ve güncel literatür verileri ışığında, sistemin "*en düşük potansiyel enerji*"'ye sahip olması için etkilediği varlıkları birbirine yaklaştırma eğiliminde olacağı

⁶ Görselde iki boyutlu tasvir edilmesine rağmen, gerçekte uzay üç boyutlu olarak büküme uğramaktadır. Ancak iki boyutlu görsel bu sürecin anlaşılmasını daha kolay kılmaktadır.

⁷ Astronomik ölçekte ivmeli hareketler yıldız patlamaları gibi olaylar sonucunda oluşmaktadır.

⁸ İlk defa 2016 yılında, dünya yüzeyinde alınan gravitasyonel dalgaların keşfi için 2017 Nobel Fizik ödülü LIGO/VIRGO birlikteliğinde tamamlanan çalışmaya adanmıştır (Nobel, 2017) ve dünyanın kütlesinin uzayda oluşturduğu bükümün etkilenmesine rağmen kütle yüzeyinde (*LIGO laboratuvarında*) ölçülebilmiştir. Bu durum ise gravitasyonel alanın ve kütle arasında çift yönlü bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır.

söylenebilir (kavramların birbirinden ayrılabilmesi için, bundan sonra kütle tarafından bükülen uzay, "*gravitasyonel uzay*" olarak ifade edilecektir⁹).

Bir diğer temel kuvvet ve hidrojen atomunun da kararlılığı için gereken ikinci etkinin kaynağı olan "*elektromanyetik kuvvet*" in işleyiş prensipleri parçacığın sahip olduğu yük kaynaklıdır ve yükler arasındaki ilişki, "*Coulomb kanunu*" ile açıklanmaktadır. Gravitasyonel kuvveti anlamak için galaksilerin kullanılabilmesine karşın, elektromanyetik kuvveti anlamak için incelenebilecek doğal bir makro yapı bulunmamaktadır¹⁰. Gravitasyonel uzay yaklaşımı elektromanyetik kuvvet için de uyarlanacak olursa, gravitasyonel uzaya ek olarak, yükün etki ettiği farklı bir uzay daha olduğu ve kütlenin gravitasyonel uzayı bükmesi gibi, yükün de ilişkili olduğu uzayı büktüğü dikkate alınabilir (kavram ayrımı için bundan sonra yüklerin etkilediği uzay, "*yük uzayı*" olarak adlandırılacaktır¹¹).

Yük uzayını büken yüklerin¹² *en düşük potansiyel enerji*ye geçmek için gravitasyonel uzaya etki eden kütlelerden¹³ farklı davranışa sahip olduğu bilinmektedir. Coulomb yasasına göre zıt yükler birbirine yaklaşma, aynı yükler ise birbirinden uzaklaşma eğilimindedir. Buna karşın, gravitasyonel ve yük uzayının her ikisi de kendi uzaylarında meydana gelen dalgalanmaları, karşılaştığı diğer kütle veya yüklerin sebep olduğu büküm kaynaklarına hissettirecektir. Örneğin, patlayan bir yıldızın neden olduğu gravitasyonel dalga, dünyayı değil; dünyanın neden olduğu gravitasyonel uzay bükümünü etkileyecektir. Ancak, 2016 yılında bu etki LIGO/VIRGO tarafından dünya yüzeyinde mesafe ölçümü ile ortaya konulmuştur. Bu deney sonucuna göre etki-tepki ilişkisinin çift yönlü olduğu anlaşılmaktadır¹⁴.

İlk örnek için, varsayımsal olarak boş bir uzaya 2 proton ve 2 elektrondan oluşan bir sistem yerleştirildikten sonra, bu sistemi etkileyecek iki temel kuvvet dikkate alındığında parçacıkların davranışı için artık tahmin yürütülebilir. Bunun için gravitasyonel uzay ve yük uzayının sistemdeki davranışlarını incelemek gerekir.

Gravitasyonel uzay tarafından sistemi oluşturan dört parçacık da bir tek noktada toplanma eğiliminde olacaktır ve aynı anda sistemin yük uzayı da incelenecek olursa; zıt yükler

⁹ Süperpozisyon, delokalizasyon ve yük transferlerini somutlaştırmak için, tez kapsamında özgün bir fikir olarak geliştirilmiştir.

¹⁰ Gravitasyonel kuvveti ihmal etmek, "doğal" ve "makro" ifadelerinin birlikte kullanılmasını anlamsız kılmaktadır.

¹¹ Elektrik alan, iki boyutlu olduğundan "gravitasyonel uzay" ile ilişki kurmayı zorlaştırmaktadır.

¹² Yük uzayına sadece yüklü parçacıklar olan proton ve elektronun etki ettiği dikkate alınmalıdır.

¹³ Gravitasyonel uzaya kütle değerine sahip tüm parçacıkların etki ettiği dikkate alınmalıdır.

¹⁴ Uzaysal bükümün kaynağı olarak yük veya kütle yerine bükümün sonucu olarak yük ve kütle düşünülmesi halinde spin, büyük patlama, potansiyel dengesi için daha kolay açıklanabilir ve her iki uzay ilişkilendirilebilir.

 $(p - e^{-})$ için bu eğilimin kendi istekleri ile aynı doğrultuda olduğu görülebilir¹⁵. Buna karşın, aynı cins parçacıklar (*örn:* p - p *veya* e⁻ - e⁻) her zaman birbirini iteceğinden, ilk örnekteki sistemin yük uzayı hiçbir zaman tek bir noktada toplanamaz. Ancak, gravitasyonel uzay ve yük uzayı, her an en düşük potansiyel enerji değerine sahip olmak için değişim göstererek ivmeli hareketlerini sonlandırmaya yönelecek ve nihayetinde de kararlı hidrojen molekülü (H₂) olarak davranmaya başlayacaktır¹⁶. Kararlı hale dönüşen 4 parçacıklı hidrojen molekülü sisteminde, herhangi bir parçacığın bir diğerine ait olduğu gibi bir ilişki gerekli değildir. Ancak kütlelerinden dolayı protonların merkezde ve elektronların da bu merkez etrafındaki yörüngelerde bulunacağı bilgisi etki eden kuvvetler ile öngörülebilir.

Bir protonun yörüngesindeki elektronun yük uzayında oluşturduğu büküm, diğer protonun neden olduğu yük uzayı bükümü tarafından dengeye getirilmesi gereken bir unsur olarak algılandığı için iki parçacık da her zaman bir diğeri tarafından çekilme eğiliminde olacaktır. Bu nedenle, bir elektronun sürekli tek bir protonun yörüngesinde olması beklenemez. Elektronun iki protonun da yörüngesinde vakit geçirmesi süperpozisyon fenomeni olarak adlandırılmaktadır. Birden fazla aynı veya farklı cins element atomlarından oluşan bir sistemde de yük-kütle birlikteliği için denge durumu, süperpozisyon fenomeni ile sağlanır. Bu durumda oluşan kararlı sistem, "molekül" olarak adlandırılır. Bu sisteme yeniden farklı bir cins element atomları katkılanırsa, toplam sistemin dengesi bozulur ve bütün sistem tekrar kararlı yapıya ulaşıncaya kadar, sahip olduğu tüm çekirdek ve elektronların uzaysal konumlarını değiştirerek yeniden yapılanma sürecine girer. Bu süreçte başlangıç durumuna göre atomlar arasındaki mesafe çekme ve itme etkileri sebebiyle değişir. Bu değişim sonucunda oluşan ve atomlar arasında meydana gelen ilişki "bağ" olarak adlandırılır. Bütün bu durumların oluşmasında, yani her bir yeni denge durumu sürecinde süperpozisyon fenomeni belirleyici unsurdur. Bu etki, bütün sistemin kararlı yapı durumunu (en düşük potansiyel enerji seviyesine ulaşmak) açıklayan en önemli olaydır.

Süperpozisyon fenomeni prensibine¹⁷ göre, atomların son yerleşim durumu dikkate alındığında, "*bağ*" olarak tanımlanan ilişki, atomların sahip olduğu elektronların ortaklaşa kullanılmasına dayanan iki temel olay ile açıklanır. Bu olaylar, yapı içerisindeki bireysel atomlara ait elektronların, iç enerji seviyeleri arasında yer değiştirerek yeniden düzenlenmesi

¹⁵ Eğer 2 proton-2 elektron yerine, 1 proton-1 elektron ile bu deney yapılırsa; sonuçta yükler ve kütleler bir noktada toplanarak en düşük potansiyel enerjine ulaşılır ve kararlı yapı elde edilir. Ancak bu kararlı yapı evrende diğer madde türlerinin oluşması ve çeşitlenmesini kısıtlar.

¹⁶ İvmeli yüklerin ışıma yaptığı ancak hidrojen molekülünün ışıma yapmadığı bilinmektedir. Bu ilişki bizi kararlı molekül sisteminde ivmeli hareket olmadığı sonucuna ulaştırmaktadır.

¹⁷ Süperpozisyon, atomların bant yapılarının üst üste binmesi prensibine göre davranış sergilemektedir. Detaylı bilgi için "Kuramsal Temeller" başlığı incelenebilir.

durumunu gösteren "*delokalizasyon*" ve bir atomdan aynı ya da farklı cins başka bir atoma (*veya atomlara*) geçişini (*zamanının bir kısmını yeni atom etrafında geçirmesi durumu*) gösteren "*yük transferi*" dir. Bu iki olay birbirinden bağımsız düşünülemez, birbirleriyle doğrudan ilişkilidir ve birinin gerçekleşmesi diğerinin gerçekleşme ihtimalini etkiler. Bu olayların gerçekleşme ihtimali, denge haline ulaşmış yapının valens elektron yapısının farklı oluşunun ve dolayısıyla sahip olduğu tüm karakteristik özelliklerin değişiminin kaynağını oluşturur. Bu sebeple, iki yada daha fazla farklı cins atomlardan oluşmuş malzemelerin sahip olduğu karakteristik özelliklerinin, malzemelerin yapısındaki elementlerin karakteristiklerinden belirgin bir şekilde farklı olmasının sebebi de temelde bu iki olaydır.

Yukarıda paragraflarda izah edildiği gibi, aynı veya farklı cins atomlardan oluşan farklı konsantrasyonlarda atom yoğunluğuna sahip bir malzeme oluşturmak istendiğinde, bu malzemeyi oluşturan parçacıklar yapının en düşük potansiyel enerjiye sahip olması durumu (kararlılık) için birbirleriyle yük ve gravitasyon uzayları çerçevesinde etkileşirler. Bu etkileşim yapıyı oluşturan element atomların (veya moleküllerinin) bağ yapması durumuna sebep olur. Bağ oluşum durumunda, yapı içerisindeki atomların birbirlerine yaklaşması sonucunda element atomlarının iç enerji seviyeleri üst üste biner (süperpozisyon yapar). Meydana gelen süperpozisyon durumu, yapı atomlarının sahip olduğu elektronların delokalizasyon ve/veya yük transferi fenomenlerine göre atomlar arasında ortaklaşa kullanımına sebep olur. Bu fenomenlerin birbirlerine bağlı olarak meydana gelme olasılıkları yapıyı oluşturan kimyasal bağın (iyonik bağ, kovalent bağ, metalik bağ) çeşidini belirler. Delokalizasyon ve/veya yük transferi fenomenlerinin tekil olarak gerçekleşme ihtimaliyetlerinin %100 olmaması sebebiyle, doğada kimyasal bağ çeşidinden herhangi birine tamamıyla uyan bir bağa sahip maddelerin sayısı yok denecek kadar azdır. Bu sebeple, herhangi bir malzeme, kararlı denge haline geldiği anda son süperpozisyon durumuna göre atomlarının yaptığı kimyasal bağlardan birisini daha baskın olarak gösterme eğilimindedir. Ancak, hangi bağ kuvveti baskın olursa olsun, malzemeler diğer bağların özelliklerine de bir dereceye kadar sahiptirler (Alım, 2017). Bu durum, malzemelerin sahip oldukları tüm spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, süperpozisyon fenomenlerine dayalı olarak oluşan bağ yapısına ve dolayısıyla malzeme atomlarının kararlı denge halinde sahip oldukları valens elektron yapısına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun kanıtıdır. Bu sebeple, benzersiz özelliklere sahip yeni malzemeler tasarlamak ve teknolojinin ihtiyaç duyduğu malzemeleri üretebilmek için o malzemelerin üretim süreçleri ile birlikte sahip oldukları valens elektron yapılarını delokalizasyon ve yük transfer fenomenleri ile araştırmak önemli ve gereklidir.

Literatürde, malzemelerin atomik yapılarında meydana gelen süperpozisyon durumlarını incelemek ve valens elektron yapısını belirlemek için teorik ve deneysel metotlar kullanılabilmektedir. Bu metotlar,

- Multi konfigürasyon Dirac-Fock (MCDF) Teorik
- Artırılmış düzlem-dalga (APW) Teorik
- Ayrık varyasyonel *X*a (DV-*X*a) *Teorik*
- Lineer muffin-tin orbital (LMTO) *Teorik*
- Ampirik elektron teorisi (EET) Deneysel
- Compton profil analizi *Deneysel*
- X-ışını floresans analizi *Deneysel*

Bu tez çalışmasında, deneysel karakteristik pik analizi metodu ile tespit edilen değerler, MCDF metodu ile birleştirilmiş ve incelenen numunelerin valens elektron yapıları, yük transfer ve delokalizasyon durumları ortaya çıkarılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Bu tez çalışmasında incelenen bor katkılı metal komplekslerin üretimi, karakterizasyonu ve yapısal özelliklerinin doğru anlaşılabilmesi için bor elementi ve analiz süreçleri hakkında bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

Periyodik tabloda 3A grubunda bulunan *bor*, 5 elektrona sahip, hafif bir element olmakla birlikte yarı iletken özelliği gösterir. Bor elementinin yeryüzündeki yoğunluğu düşüktür ve saf halde değil; başka elementlerle bileşik yapmış halde bulunur. Bor bileşikleri, genel olarak "*borik asit*" ve "*boraks*" formlarına sahiptir (Pfafflin *et al.*, 2006). Yeryüzündeki yoğunluğu düşük olmasına rağmen; ülkemiz, bor üretimi ve tedariki konusunda dünyada ilk sırada yer almaktadır¹⁸ (USGS, 2004).

Bor, özellikle nötron gibi parçacık zırhlamasında kullanılabilecek elementler arasında yer almaktadır. En düşük atom numarasına sahip, katı fazda bulunan zırhlama malzemesi olmasının verdiği avantajla muadili olarak kullanılabilecek lityumun yerine tercih edilebilir (NASA, 2012). Yüksek radyasyon tutma kapasitesinden dolayı, uzay çalışmaları ve nükleer santrallerde de bor elementinin kullanımı mümkündür. Ayrıca, sahip olduğu erime noktası (2300 °C), bor elementini yüksek sıcaklık altında çalışabilecek malzemelerin üretimi için de uygun kılmaktadır. Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de görülebilir.

Atom numarası	5
Atom Ağırlığı	$10,811 \pm 0,005$ g/mol
Atom çapı	1,78 A°
Yoğunluğu	2,84 g/cm3
Ergime noktası	2300 °C
Buharlaşma ısısı	128 kcal/g atom
Elektronegatifliği	2,0
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom

Özellik

Bor, yüksek teknoloji ve güvenlik gerektiren malzemelerin üretiminden ilaç sanayiye, gübre üretiminden otomobil endüstrisine kadar yüzlerce alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

¹⁸ Ülkemiz, dünya bor rezervlerinin %72'sine sahip olması ile dünyanın bor ihtiyacını tek başına karşılayabilir konumdadır (Çalık, 2004).

• **Metalurji**: Bor bileşiklerinden boratlar, koruyucu katmanlarda cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda ise çelik gibi malzemelerin sertliğini artırmak için lehim ve döküm malzemelerinde de katkı maddesi olarak proseslere dahil edilmektedir. Ayrıca, bor bileşiklerinden bazıları, elmasa yakın sertlik derecesine sahiptir¹⁹. Bu nedenle bor, alaşımlama süreçlerinde kesme, bileme ve cilalama gibi işlemlerde de kullanılabilir.

Tabiatta 200'den fazla bor minerali bulunmaktadır (Türkez, 2007). Bor elementinin metal ve ametallerle yaptığı bileşiklerin farklı özellikler göstermesi, endüstride pek çok bileşiğinin ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Ayırca bor, oksijenle bağ yapmaya yatkın bir element olduğundan çok sayıda bor-oksijen bileşiği de bulunmaktadır.

Bor mineralleri işlendiğinde ana madde olarak borik asit ve boraks elde edilir. Bu ana maddeler ise çok sayıda organik ve inorganik bor bileşiğinin elde edilebilmesini sağlamaktadır. Ticari öneme sahip başlıca bor bileşikleri ve kimyasal formülleri Tablo 3'de görülebilir.

Mineral	Kimyasal Formül	% Boraks
Sassolit (<i>Doğal borik asit</i>)	H ₃ BO ₃	56,3
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}$ ·5H ₂ O	50,8
Üleksite	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43,0
Tinkal (<i>Doğal borax</i>)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50,5
Susuz boraks ²⁰	Na ₂ B ₄ O ₇	~68,3
Preseit	$CaB_{10}O_{19}$ ·7H ₂ O	49,8
Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9
Szaybelit	MgBO ₂ OH	41,4
Borasit	Mg3B7O13Cl	62,2
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7$ ·5H ₂ O	47,8

Tablo 3. Ticari öneme	sahip bor	bileşikleri	ve kimyasal	formülleri	(Türkez, 2007))
-----------------------	-----------	-------------	-------------	------------	----------------	---

Bor elementi, saf toz halinde veya bileşik olarak temin edilebilir. Ancak bor elementinin saf toz olarak elde edilmesi için gereken süreçler yüksek maliyete sahip olduğundan, endüstride bileşik kullanımı daha yaygındır. Bu nedenle, tez çalışmamız kapsamında alaşıma katkılanacak bor için, saf toz değil; Tablo 2'de yer alan bileşikler arasında en yüksek bor oranına sahip ve kolay temin edilebilen susuz boraks (Na₂B₄O₇) seçilmiştir. Katkılanan kompleks yapıyı meydana getiren alaşımın üretimi için de 3d grubu geçiş elementlerinden bakır (Cu) ve krom

¹⁹ Mohs skalasına göre sertlik düzeyi değerleri bor için 9,5 iken elmas için 10'dur

²⁰ Tez kapsamında çalışılacak susuz boraksa ait bu bilgi Etimaden (2019) kaynağından alınarak tabloya eklenmiştir.

(Cr) kullanılmıştır. Geçiş elementleri, d veya f kabukları tam dolu olmayan metalik elementlerdir ve periyodik tabloda yer alan 103 elementin 56 tanesi bu türde yer almaktadır. Geçiş elementleri, 3d grubu elementlerinden skandiyum (Sc)'dan bakır (Cu)'a kadar, 4d grubu elementlerinden yttrium (Y)'dan gümüş (Ag)'e kadar, 5d grubu elementlerinden hafniyum (Hf)'dan altın (Au)'ya kadar ve d-bloku metallerinden oluştuğu için "*d bloku elementleri*" olarak da adlandırılabilirler (LibreTexts, 2020).

Tez kapsamında çalışılan bakır-krom (Cu-Cr) gibi farklı elementlerden meydana gelen ve metal özelliği gösteren alaşımlar, elde ediliş biçimlerinin imkân dahilinde olması, sahip olduğu sağlamlık ve parlaklıklarının ilgi çekici ve kullanışlı olmasından dolayı tarihsel süreçte binlerce yıllık bir kullanım aralığına sahiptir. Örneğin, "Bronz" alaşımının sahip olduğu üstün özellikler tarihte bir çağa adının verilmesini sağlamıştır.

Kendini oluşturan elementlerden farklı fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikler gösteren alaşımların sahip olacağı bu yeni özelliklerin değerleri ise alaşımı meydana getiren elementlerin karışım oranları ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca karışım oranlarının yanı sıra, alaşımın meydana getirildiği ortamdaki fiziksel faktörlerin ve işlem süreçlerinin de önemi oldukça büyüktür. Örneğin; farklı basınç altında elde edilmiş, aynı içeriğe sahip, alaşımlar farklı karakteristik özellikler gösterebilir. Ayrıca alaşımlama sürecinde fiziksel faktörlerin etkisi kristal yapısında da değişimlere yol açabilir. Kristal yapısı farklı iki alaşım, yine içeriği aynı olsa da farklı karakteristik özellikler gösterecektir. Örneğin, bir numune diğerinden daha fazla mukavemet değerine sahip olabilir.

Tez çalışmamız kapsamında ele alınan bakır-krom (Cu-Cr) alaşımına susuz boraks (Na₂B₄O₇) katkılanması ile oluşan yapılar "*metal kompleksi*" olarak adlandırılmaktadır. Metal kompleksleri, temel olarak merkezde bir metal elementi iyonu etrafında hizalanmış molekül gruplarından oluşmaktadır. Bu tür yapılar, daha küçük parçalardan bir araya getirilebildiği ve bazı durumlarda kompleks içinden bir kısmı farklı moleküllerle değiştirilebildiği için "lego-molekül" gibi düşünülebilir. Ayrıca metal kompleksleri, hızlıca bir araya getirilebildiği ve tekrar parçalarına ayrılabileceği için endüstride yaygın kullanıma sahiptir (Schaller, 2019).

Metal kompleksleri, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere göre alaşım ve bileşik olabilirler. Bu durum, komplekslerin valens elektron yapılarını, dolayısıyla yük transferi kabiliyetlerini de etkilemektedir. Kompleksin, alaşım veya bileşik olarak meydana gelmesi, üretiminde uygulanan sıcaklık ve basınç gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir (Alım, 2017).

Bu nedenle bileşik olarak üretilmiş bir metal birlikteliğinin farklı parametreler uygulandığında alaşım özellikleri gösterme ihtimali vardır²¹.

Farklı parametrelerin uygulanmasıyla değişen fiziksel ve kimyasal özelliklerin en önemli nedenlerinden birisi atomlar arasındaki mesafenin değişmesidir. Metal kompleksin üretilmesi öncesinde uygulanan ısıl işlemler, karışımın homojenize edilme süreci, presleme sürecinde uygulanan basınç, sonrasında maruz bırakılan sıcaklık ve/veya soğutma prosesi gibi birçok parametre atomlar arasındaki mesafe üzerinde dikkate değer değişimlere neden olabilir.

Atomlar arasındaki mesafe ve buna bağlı olarak oluşan atomik bağ, her bir atomun orbitallerinde bulunan elektronların diğer atomlarla etkileşmesi sonucu oluşan yapıyı ifade eder. Bir atomun herhangi bir anda sahip olduğu enerji, o atomu oluşturan ve etkileşimde olduğu tüm bileşenlerin, incelenen andaki mümkün olan optimum denge durumunu oluşturacaktır ve atomlar arasında meydana gelen bu tür denge durumları, literatürde "*bağ teorileri*" ile açıklanmaktadır.

Örneğin, bir atomun orbitallerindeki elektron veya elektronların, etkileşimde bulunduğu diğer bir atom tarafından da kullanılması "*valens bağ teorisi*" ile açıklanır. Ayrıca, valens bağ teorisine göre, etkileşime girilen atoma ait elektron veya elektronlar da karşı atom tarafından kullanılabilir²².

Birden fazla atomun etkileşimi sonrasında oluşan dengedeki birliktelik ise "*molekül*" olarak adlandırılır ve bu denge süresince birlikteliği sağlayan elektronlar yeni bir hareket rotasına sahip olacaktır. Bu elektronlardan seçilecek herhangi birinin, bağ oluşmadan önceki atom etrafında yaptığı periyodik hareket; bağ sonrası hareketinden farklı olduğu için, yeni oluşan rotalara da "*moleküler orbital*" adı verilmektedir.

Metaller gibi valens elektron yoğunluğu fazla olan yapıların yüzeyinden alınacak kesitler ise diğer tür yapılara göre daha fazla elektron barındırmaktadır ve bu yoğunluk, elektron rotalarının, aralarında boşluklar olan "*çizgiler*" gibi değil; adeta boşluksuz bir "*bant*" gibi görünmesine neden olur. Bu nedenle metaller arasındaki bu tür bağlar "*bant kuramı*" ile açıklanır. Bant kuramı, valens elektronların tüm yapı tarafından paylaşıldığını (*elektron denizi*) dikkate alır ve bu teoriye göre valens elektronları, yapı içerisinde "*delokalizasyon*" ve/veya "*yük transferi*" ile ifade edilen süperpozisyon olaylarını sıklıkla gerçekleştirmektedir.

Ayrıca, Alım (2017) yayınladığı tez çalışmasında, "bant kuramında, iletkenlik ve ısı sığası gibi fiziksel özellikler elektron denizindeki bütün elektronlar değil, yalnızca bandın üst

²¹ Bu kuralın tersi de geçerlidir (*vice versa*).

²² Orbitallerin iç içe geçmesi durumudur.

bağlı olmasından kaynaklanmaktadır²⁴. Ayrıca, sinterleme işleminin iç dinamiklerini anlayabilmek için "*difüzyon*" hakkında bilgi sahibi olmak gerekir.

Difüzyon, yoğunluk farkını ortadan kaldırmak için bir sistemde yer alan parçacıkların yer değiştirmesidir. Metaller de bu bağlamda sıvılarla aynı şekilde davranış sergiler ve yapı ısıl işleme maruz bırakıldığında sahip olduğu katı faz, kinetik enerjinin yükselmesi ile birlikte değişime zorlanır.

Genel olarak sinterleme türlerini "*katı hal sinterlemesi*" ve "*sıvı faz sinterlemesi*" olarak iki gruba ayırabiliriz. Ancak, uygulanan yönteme göre adlandırılan birçok farklı sinterleme türü de mevcuttur. Sinterleme türlerinin sıcaklık ve sürece girecek malzeme oranlarına oranını gösteren faz diyagramı Şekil 5'de gösterilmiştir. Diyagram üzerinde, aynı içeriğe sahip iki yapı için farklı sıcaklık değerlerinde sinterleme türünün de değiştiği görülmektedir.



Şekil 5. Sinterleme türleri faz diyagramı (Gökçe, 2013)

Katı hal sinterlemesinde sinterleme sürecinde sıcaklık değerinin sürekli artırılması sonucunda moleküller arası bağlar kopar ve yapı daha serbest bir forma sahip olur. Bu durumda yapıyı oluşturan kristal yapıdaki atomlar da yer değiştirmeye başlayacaktır. Uygulanan ısıl işlem süresinin artırılması halinde yapıda dikkate değer değişimler görülebilir. Bu durum Şekil 6'da görülmektedir.

²⁴ Örneğin 600 derecelik bir sıcaklık farkının 10 saniyede uygulanması ile 10 dakikada uygulanması sonrasında oluşacak kristal yapılar, sürece giren ürünler tıpatıp aynı olmalarına rağmen, farklı karakteristik özellikler gösterebilir.



(a) Sinterleme öncesi toz karışım

(b) 1240°C sıcaklık altında 30 dakika sonra

(c) 1240°C sıcaklık altında 90 dakika sonra

Şekil 6. Farklı sürelerde sinterlenen alüminyum oksite ait mikrograf görüntüleri (Hötzer *et al.*, 2019)

Sinterleme işleminde fazlardan birinin sıvı halde olduğu prosesler ise "sıvı faz sinterlemesi" olarak adlandırılır ve bu tür sinterleme işlemleri genellikle bileşenlerin ergime sıcaklığının birbirinden çok farklı olması durumunda uygulanır. Sıvı faza geçmiş olan bileşen, katı toz parçacıklarının ıslanmasına neden olur ve tozlar arasındaki ince kanallarda yüksek kapiler basınç meydana gelir. Oluşan basınç ne kadar büyükse sinterleme işlemi aynı oranda verimli olur. Bu nedenle ince yapılı tozlarda sıvı faz sinterlemesi daha kolay gerçekleştirilir.

Sıvı faz sinterlemesi ayrıca elektronik bileşenlerde yüksek ısınma problemine de düşük maliyetli çözüm olabilmektedir. 2019 yılında yayınlanan bir makalede, sıvı faz sinterlemesi yapılan nanokompozit bir malzemenin daha yüksek termoelektrik performansı sergilediği tespit edilmiştir (Zhang *et al.*, 2019). Sıvı faz sinterlemesinin bir diğer önemli avantajı ise parçacık boyutu ve yoğunluğunun kontrol edilebilmesine imkan tanımasıdır (German, 2013). 2018 yılında bu konuda yapılan çalışmada daha iyi mekanik özelliklere sahip nanoseramik üretebilmek için 4.5 GPa basınç ve 1200 °C sıcaklık altında 10 dakika katı hal sinterlemesi uygulanan TiC tabanlı malzemeye sıvı fazdaki silikon ilave edilerek daha iyi mekanik özellikler ve yüksek yoğunluğa ulaşılmıştır (Liu *et al.*, 2018). Bu çalışma ayrıca katı ve sıvı faz sinterlemesinin bir örnek oluşturmaktadır.

Sıvı faz sinterlemenin şekillendirme avantajı aynı zamanda bir kısıtlamaya neden olur. Sinterleme sürecinde malzeme çok fazla sıvı forma dönüştüğünde üretilmek istenen şeklin de korunması zorlaşmaktadır. Sinterleme işlemini kontrol eden bu parametre genellikle prosesin sonucunu da etkilemektedir ve bu etkileri birbirinden ayırmak zordur. Ayrıca süreçte gaz, sıvı ve katı fazların tümünün birlikte yer alması da üzerinde durulması gereken bir diğer önemli konudur (German, 2013). Günümüzde sinterleme teknikleri özellikle proses süresinin kısaltılması için geliştirilmektedir. Tablo 4'de hızlı sinterleme konusuna odaklanan tekniklerden bazıları görülebilir.

Tablo 4. Bazı hızlı sinterleme teknikleri (Çavdar et al., 2011)

Teknik	Açıklama
İndüksiyonla sinterleme	Değişken akım taşıyan iletken bobin ile sağlanır. Bobinde oluşan akım, toz malzeme içinde girdap akıma neden olan manyetik alanı oluşturur.
Mikrodalga sinterleme	Mikrodalga ile malzemelerin atomlarının hareketlendirilmesi sayesinde ısınma meydana gelir.
Plazma sinterleme	Mikrodalga sinterlemeye benzer bir sistem olmakla birlikte, plazma kendisine özgü termal ortamıyla, hızlı sinterleme davranışlarının oluşmasını sağlar.
Lazer Sinterleme	Lazer ışınlarıyla malzemelerde ergime, bağlanma ve camsı pürüzsüz yüzey oluşması sağlanmaktadır.

Alaşımlama konusunda bilinmesi gereken bir diğer önemli konu ise yapıyı oluşturan parçacıkların "*toz karakterizasyonu*"dur. Toz metalurjisi kullanılarak üretilen malzemelerin sahip olacağı fiziksel ve kimyasal parametreler, büyük oranda, prosese katılan bileşenlerin özelliklerine bağlı olacaktır. Bu nedenle tozların sahip olduğu özelliklerin doğru başlıklar altında incelenmesi önemlidir. Toz özellikleri iki ana başlıkta karakterize edilebilir (Alım, 2017):

- 1. Teknolojik özellikler: Toz akıcılığı, görünür ve vurgu yoğunluk, sıkıştırılabilirlik
- 2. Fiziksel özellikler: Toz şekli, toz büyüklüğü dağılımı, spesifik yüzey alanı, safsızlık

Tozların fiziksel özellikleri sinterleme sürecine ve elde edilecek ürünün birçok parametresine önemli ölçüde etki etmektedir (Alım, 2017). Şekil 7'de Si₃N₄ bileşiğine katkılanan alüminyum miktarının üretilen malzeme dayanıklılığına etkisi (*green strength*) görülebilir (Zhang *et al.*, 2003).



Şekil 7. Sinterleme ile alüminyum katkılanan Si₃Ni₄ bileşiğinin dayanıklılık değişimi (Zhang *et al.*, 2003).

Tozlar, parçacık büyüklüğü, yüzey yapısı, yüzey özellikleri, sıkıştırılabilirlik, akışkanlık, karışabilirlik gibi birçok parametre ile karakterize edilmektedir. Parçacıkların sahip olduğu akışkanlık numunenin toz olarak tanımlanabilmesi için önemlidir. İnce toz parçacıkları belli bir hareket kabiliyetine sahip olmalıdır (Arai, 2012).

Toz parçacıklarının bir araya gelerek topaklanması "*aglomerasyon*" olarak tanımlanmaktadır (Alım, 2017). Aglomerasyon, istem dışı oluşabileceği gibi çok ince parçacıkların, yüksek sıcaklıktaki fırınlarda, hava ile teması sonucunda ortamda kalabilmeleri için kontrollü olarak da gerçekleştirilebilir (Alım, 2017; Tolay *et al.*, 1994).

Ayrıca, katı parçacıkların sıvı içerisinde aglomera edilmesi, farmakoloji, materyal ve yiyecek üretimi gibi endüstriyel kullanımlarda oldukça yaygındır. Sıvı içerisinde gerçekleştirilen aglomerasyon işleyiş prensiplerinin anlaşılması, katı parçacıkların birleştirilmesi ve aglomerasyon sürecinin kontrol edilebilmesi için oldukça önemlidir. Şekil 8'de çelik içerisinde aglomera edilen alüminyum parçacıkların görülebilir (Duan *et al.*, 2019).



Şekil 8. Çelik içerisinde aglomera edilen küresel alüminyum parçacıkları (Duan et al., 2019)

Toz karakterizasyonunda ortalama parçacık büyüklüğü, büyüklük dağılımı ve parçacık şekli de önemlidir. Genellikle toz, birbirinden farklı büyüklük ve şekle sahip parçacıklardan meydana gelmektedir ve doğru karakterizasyon için toz parçacıklarının bu bilgileri doğru tespit edilmelidir (Arai, 2012).

Özellikle toz parçacıklarının şekli, tozun akışkanlığını, yoğunluğunu ve paketlenebilirliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Alım, 2017). Tablo 5'de toz parçacıklarının şekil adlandırmalardan sık kullanılan bazıları görülebilir.

Küresel (spherical)	Çubuğumsu (rod-like)	Dendritik (dendritic)
Kübik (cubical)	Gözenekli (porous)	Süngerimsi (spongy)
Prizma (prismoidal)	Asiküler (acicular)	Açılı (angular)
Yassı (platy)	İğnemsi (needle-like)	Keskin kenarlı (shedged)
Pulumsu (flake-like)	İpliksi (fibrous)	Keskin köşeli (shcornered)
Granüler (granular)	Bloklu (blocky)	Dairesel (rounded)

Tablo 5. Bazı toz şekli adlandırmaları (Arai, 2012)

Tozlar, parçacık inceliklerine göre de USP (*United States Pharmacopeial*) tarafından sınıflandırılmaktadır. Tablo 6'da görülebilecek bu sınıflandırma, tozun içerdiği parçacık büyüklüklerinin kümülatif dağılımından yola çıkılarak yapılmaktadır.

Adlandırma	Medyan Parçacık Büyüklüğü ²⁵ (µm)
Kalın (coarse)	> 355
Kismen ince (moderately fine)	180 - 355
İnce (fine)	125 - 180
Çok ince (very fine)	≤ 125

 Tablo 6. Parçacıkların inceliklerine göre sınıflandırılması (USP, 2011)

Toz parçacıklarının büyüklüklerine göre sınıflandırılması ayrıca bazı endüstriyel sektörlerde özel olarak tekrar tanımlanmıştır. Örneğin; IPC (*Association Connecting Electronics Industries*) tarafından IPC-TM-650 ile özel bir sınıflama yapılmıştır (IPC, 1995).

Toz parçacıkları "*kristal*" veya amorf yapıda bulunabilir (Alım, 2017). Kristal yapılar belli "*örgü parametreleri*" ne sahiptir ve bu örgü parametreleri (Å) veya uzay grubu, yoğunluğu (ρ , g/cm³) ve toplam manyetik moment (μ _B) gibi özellikler malzemenin yapısal özelliklerini temsil etmektedir (Umucu, 2016). Malzemeye ait uzay grubu veya örgü parametreleri gibi kristal yapı parametreleri, X-ışını kırınımı (*XRD*) teknikleri ile tespit edilebilmektedir.

Toz halinde bulunan ve sinterlenmek istenen karışımlar için "*katı-hal sinterlemesi*" kullanılabilir. Katı hal sinterlemesi öncesinde basınç uygulanmadığı durumlarda toz parçacıkları arasında boşluklar bulunur ve basınç uygulanmaya başladığı anda bu boşluklar belli bir mesafeye kadar azaltılır.

²⁵ "Medyan parçacık büyüklüğü (μ m)", parçacıkların yarısının verilen büyüklükten küçük; diğer yarısının ise verilen büyüklükten büyük olduğunu göstermektedir.

Uygulanan presleme işlemleri sonucunda ortaya çıkan farklılıklar Şekil 9'da yer alan SEM görüntülerinde incelenebilir. Şekilde görülebileceği gibi, farklı basınç altında üretilen nikel (Ni) numuneleri arasında önemli morfolojik farklar oluşmuştur.



Şekil 9. (a) P=370 MPa (b) P=740 Mpa (c) P=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılılan ve $T=1000^{\circ}$ C'de tavlanma sonucu üretilen nikel numuneler *SEM* görüntüleri (Alım, 2017).

Sinterleme prosesinde uygulanan ısıl işlem süresince atomlarda meydana gelen titreşim, atomların ısı ile transfer edilen enerjiden kurtulma çabalarının bir sonucudur. Herhangi bir sisteme aktarılan enerji sonrasında kararlı yapı bozulur ve atomlar tarafından yeniden denge konumuna ulaşıncaya dek konumlarını değiştirir. Atomların yeniden konumlanmaları veya difüze olmaları, 1855 yılında Dr. Adolf Fick tarafından "*Fick Kanunları*" ile matematiksel olarak ifade edilerek; değişimin teorik olarak öngörülebilmesi sağlanmıştır.

Birinci fick kanunu, belirli zaman aralığında oluşacak madde akımını; ikinci fick kanunu ise yer değiştirmenin (*difüzyonun*) sonucunda oluşacak konsantrasyonu zamana bağlı olarak tahmin edebilmeyi sağlamaktadır (Fick, 1855).

Sinterleme işlemi sonrasında yeniden denge konumuna gelen yapı artık analiz ve karakterizasyon için hazır olacaktır. Bu tez çalışmasında katkılama oranlarına göre değişim gösteren karakteristik piklerin araştırılması için X-ışını floresansı (*XRF*) metodu, kristal düzlemlerin araştırılması için de X-ışını kırınımı (*XRD*) metodu ve makro ölçekte meydana
gelen yapısal değişikliklerin gözlemlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Elementlerin valens elektron yapılarının, fiziksel koşullar ve kimyasal bağlardan bağımsız olarak, XRF spektrumlarında gözlenen karakteristik geçiş çizgilerinin konum ve alan değerleri kullanılarak belirlenebileceği, 1920'li yıllardan itibaren M. de Broglie tarafından ortaya konulan çalışmaların katkısıyla bilinmektedir (Birks *et al.*, 1978). Geçiş çizgilerinin şiddetleri ise yapıyı meydana getiren elementlerin valens elektronların sahip olduğu bağlanma enerjileri ile doğrudan ilişkilidir.

Valens elektron yapısında meydana gelecek değişiklikler, XRF spektrumlarında karakteristik piklerin altında kalan alanları da etkilemektedir. Bu değişimin içerdiği bilgiden yararlanarak, valens durum analizi yapabilen bir cihaz, 2008 yılında Zewu Chen ve Li Danhong tarafından "*Small spot and high energy resolution XRF system for valence state determination*" başlığı altında US7899154B2 kimliği ile patentlenmiştir.

Çalışmamızın temel metodu olan, floresans verimlerinin (K β /K α şiddet oranı) valens elektron yapısı ile ilişkilendirme çalışmalarının ülkemizdeki öncülerinden olan İbrahim Han ve Lütfü Demir, metodun uygulama esaslarını, 2009 yılında "*Physical Review A*" dergisinde yayınladıkları "*Valence-electron configuration of Fe, Cr, and Ni in binary and ternary alloys from K* $_\beta$ -to-K $_a$ x-ray intensity ratios" çalışmalarında Raj ve arkadaşlarının araştırmalarına dayandırmaktadır (Han *et al.*, 2009). Raj ve arkadaşları ise çalışmalarında şiddet oranı bilgisinin, valens elektron konfigürasyonu ile kuvvetli bir bağa sahip olduğunu ifade etmiştir ve çalışmalarının motivasyon kaynağının valens elektron konfigürasyon yapı bilgisinin, deneysel Compton profil çalışmaları ile teorik artırılmış düzlem-dalga bant yapısı hesaplamalarındaki (APW, *augmented plane-wave*) farklılık olduğunu belirtmiştir. Geliştirilen metodun doğrulamasını ise "*Multi-konfigürasyon Dirac-Fock* (*MCDF*)" hesaplamaları ile yapılabileceğini öne sürmüştür (Raj *et al.*, 2002). Yine aynı çalışmada 3d grubu metallerin valens elektron konfigürasyonu için yapılan hesaplama ve MCDF sonuçları Tablo 7'de görülebilir.

		3d Orbit	tali	3s, 4p Orb	oitali	
Metal	VES ²⁶	Deneysel	APW^{27}	Deneysel	APW	- Konfigürasyon
Ti	4	$2,92 \pm 0,18$	2,91	$1,08 \pm 0,18$	1,09	$3d^24s^2$
V	5	$3,21 \pm 0,18$	3,98	$1,79 \pm 0,18$	1,02	$3d^3 4s^2$
Cr	6	$4,46 \pm 0,21$	4,96	$1,54 \pm 0,21$	1,04	$3d^{5}4s^{1}$
Mn	7	$4,84 \pm 0,18$	5,99	$2,16 \pm 0,18$	1,01	$3d^54s^2$
Fe	8	$7,39 \pm 0,29$	6,93	$0,61 \pm 0,29$	1,07	$3d^{6}4s^{2}$
Co	9	$7,67 \pm 0,28$	7,87	$1,33 \pm 0,28$	1,13	$3d^74s^2$
Ni	10	$8,54 \pm 0,39$	8,97	$1,46 \pm 0,39$	1,03	$3d^{8}4s^{2}$
Cu	11	9,87 ± 0,51	9,91	$1,13 \pm 0,51$	1,09	$3d^{10}4s^{1}$

Tablo 7. Valens elektron konfigürasyonu teorik ve deneysel hesaplamaları (Raj et al., 2002)

Kβ/Kα şiddet oranı ile valens elektron yapısı arasındaki ilişkiyi hesaplanabilir kılan bu yaklaşımın doğruluğunu test etmek için Compton profil sonuçlarıyla da kıyaslamalar yapan Raj ve arkadaşları, sonuçların titanyum (Ti), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni) ve bakır (Cu) için kabul edilebilir düzeyde olduğunu savunmuştur. Manganez (Mn) için tespit edilen sonuçların ise Compton profil ile uyumsuz olmasına karşın; Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu (IAEA, *International Atomic Energy Agency*) tarafından önerilen veriler ile uyumlu olduğunu tespit etmiştirler (Raj *et al.*, 2002).

2017 yılında Dr. Alım tarafından yayınlanan tez çalışması "*Tavlama Sıcaklığı, Basınç* ve Dış Manyetik Alanın Şekil Hafizalı Nanoalaşımların X-ışını Şiddet Oranları ve Valens Elektron Yapıları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi" ile Raj ve arkadaşları tarafından saf elementler için geliştiren yaklaşım, 3d grubu elementlerinden meydana getirilen alaşımlar için de uygulanmıştır (Alım, 2017).

Literatürde alaşımların valens elektron yapılarındaki değişimlerini yoğun olarak inceleyen Han ve Demir'in bir diğer önemli çalışması ise, titanyum (Ti) ve nikel (Ni) elementlerinden ürettikleri alaşımların 3d orbitalinde meydana gelen yük transferi değişimlerini içermektedir. Şekil 10'da analiz sonucunda tespit edilen değişimler görülebilir.

²⁶ VES, elementin toplam valens elektron sayısı

²⁷ APW, artırılmış düzlem-dalga bant yapısı teorik hesaplama metodu



Şekil 10. *Ti_xNi_{1-x}* alaşımları 3d orbitalinde meydana gelen yük değişimi (Han *et al.*, 2010)

Literatürde metallerin floresans verimlerini inceleyen çalışmalar genellikle Storm ve Israel'in 1970 yılında yayınladığı "*Photon cross-sections from 1 keV to 100 MeV for elements* Z=1 *to* Z=100" çalışması referans almaktadır. Tezimiz kapsamında da faydalanılan, fotoelektrik tesir kesiti hesaplamalarını içeren bu veri seti, foton yayınlanma ihtimaliyetlerinin teorik hesaplamalarını içermektedir (Storm *et al.*, 1970).

Floresans verimi hesaplamalarının kaynağını teşkil eden çalışmaları ve konunun tarihsel sürecini inceleyen J.H. Hubbell; 2006 yılında yayınladığı makalesinde konunun temellerini 1907 yılında Barkla ve Sadler tarafından kütle soğurma katsayısının (*MAC*) incelendiği "*Secondary x-rays and the atomic weight of nickel*" makalesine atıf etmektedir (Hubbell, 2006).

X-Işını spektrumlarında en önemli parametrelerden birisi de "*dedektör çözünürlüğü*"dür ve bu parametre spektrum boyunca değişmektedir. Örneğin, spektrumu dikey olarak iki eşit parçaya ayırdığımızı düşünecek olursak; soldaki parçada sahip olunan çözünürlük değeri ile sağ parçada sahip olunan çözünürlük birbirinden farklı olacaktır. Bu farklılaşmanın çalışmamıza kayda değer olumsuz etkisi vardır. Şöyle ki; herhangi iki noktayı tespit edip kanalenerji dönüşümü yapılsa bile; bu dönüşüm fonksiyonu, spektrumun tamamında uygulanabilir olmamaktadır.

Valens elektron yapısı için alınan EDXRF spektrumlar, üç farklı tipte yerel maksimumlar (*pikler*) içerebilir. Bunlar, elemente ait geçişlerden kaynaklanan "*karakteristik pikler*", "*Compton piki*" ve filtrelenmiş "*uyarıcı kaynak piki*"dir. Çalışma amacı valens elektron yapısı tespiti olan araştırmalar için alınan spektrumlar, (*eğer spektrometre özel olarak konfigüre edilmedi ise*) mutlaka Compton piki içerir ve Compton pikinin XRF spektrumundaki kanal değeri, uyarıcı kaynaktan küçük; karakteristik piklerden ise büyüktür.

EDXRF spektrumları analizlerinde gerekli olan kanal-enerji dönüşümleri için Compton piki önemli bir noktadadır. Çünkü Compton pikleri doğası gereği, geniş bir alana yayılır ve hiçbir zaman tam bir Gaussian fonksiyona uymaz ve bu özellikleri, Compton piklerini spektrumlarda kolayca tespit edilebilir kılmaktadır. Ayrıca; uyarıcı kaynağın enerji değeri ve deney geometrisi bilinen bir araştırmada, Compton pikinin enerji değerini ($\Delta\lambda$) tespit etmek için, *h* Planck sabiti, *m*_e elektronun kütlesi ve *c* ışık hızı sabiti değerlerini kullanan matematiksel bir ifade de mevcuttur:

$$\Delta \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \tag{1}$$

Denklem 1'in sağ tarafında yer alan değişkenlerin değeri bilindiği için, Compton pikinin sahip olacağı enerji değeri de hesaplanabilir ve spektrumdaki kanal değeri de önceki paragrafta belirtilen özellikler dikkate alınarak tespit edilecek olursa, Compton pikine ait kanal/enerji oranı, yaklaşık bir kanal-enerji dönüşüm değeri olarak kabul edilebilir. Bu değer, tüm spektrum için tam doğru sonuçlar vermese de bir referans değer olarak kullanılabilir.

EDXRF spektrumların yoğun gürültü içermesi de ayrıca dikkate değer bir konudur. Literatürde gürültü düzeltmesi için en sık başvurulan yöntem, yumuşatma (*smoothing*) filtresi uygulama işlemidir. Bu işlem, belli algoritmalar kullanılarak, spektrumun dikey ekseninde değer değişimleri yaparak gürültünün azalarak kaybolmasını sağlamaktadır. Ancak; yumuşatma filtresi veriler üzerinde değişikliğe sebep olduğu için; yalnızca yerel maksimumların yatay eksendeki pozisyonlarını (kanal değerlerini) tespit etme amacıyla kullanılmalıdır. Aksi durumda; pikler için daha yüksek doğrulukta Gauss fit yapılabilecek olsa da sonuçlar doğruluktan uzak olacaktır²⁸.

Tez çalışmamız kapsamında yumuşatma işlemi için "*Savitzky-Golay*" filtresi kullanılmıştır. 1964 yılında Abraham Savitzky ve Marcel J. E. Golay tarafından "*Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*" makalesi ile yayınlanan bu metod, iki kısıtlama dahilinde veri setleri üzerinde yumuşatma işlemi için uygulanabileceğini belirtmiştir. Kısıtlardan ilki; verilerin periyodik zaman dilimlemesi içinde alınması (*z ekseni gibi üçüncü bir boyut olmamalıdır*), ikincisi ise ard arda gelen verilerin bir süreklilik göstermesidir (Savitzky *et al.*, 1964).

Gürültüden arındırılmış bir EDXRF spektrumunda yerel maksimumların tespiti için sayım değerlerindeki artış veya azalışlar takip edilerek çözüme ulaşabilir. Ancak; uydu piklerin varlığı bu durumu güçleştirmektedir. Massachusetts Teknoloji Enstitüsü (*MIT*), "Introduction to Algorithms" ders notlarında Prof. Erik Demaine, *-spektrum sayım değerleri gibi-* bir boyutlu

²⁸ Bu durum ciddi önem arz etmektedir; çünkü yumuşatılan veri ile analiz yapılması sıklıkla yapılan bir hatadır.

veri setlerinde yerel maksimumların tespiti için, "kaba-kuvvet algoritması (*brute-force algorithm*)" ve "algoritma 1½" olmak üzere iki yöntem önermektedir. Bu algoritmalardan "kaba-kuvvet", her bir noktanın önce ve sonrasına ait değerlerin kendinden küçük olduğunu; "algoritma 1½" ise sıfırla başlatılan bir değişkenin her bir nokta ile kıyaslanarak büyük olması halinde değişkene atama yapılmasını sağlayacak şekilde çalışmaktadır (Demaine, 2011). EDXRF spektrumlarında yer alan piklerin tepe noktalarının birden fazla kanal sayımı değerini barındırması nedeniyle kaba-kuvvet algoritması uygulanamaz ancak; algoritma 1½, bir başlangıç noktası olarak kabul edilerek yeni bir metot geliştirilebilir. Şöyle ki; algoritma 1½ kullanılarak spektrumun tamamında bir tarama yapılacak olursa; en yüksek sayım değeri tespit edilebilir.

EDXRF spektrumlarında yer alan bir piki analiz ederken karşılaşılacak ikinci en zor problem, pikin başlangıç ve bitiş sınırlarının belirlenmesidir. Çünkü piklerin sonlandığı kolların uç noktaları sıfır değeri gibi düz bir zemine değil; gürültüye inmektedir. Herhangi bir noktada karşılaşılan değerin gürültü mü yoksa pikin kollarındaki herhangi bir nokta mı olduğu ise ayrıca bir algoritma gerektirmektedir.

Yerel maksimumlar tespit edildikten sonra, pikin altında kalan alanı bulmak için, pikleri oluşturan noktalar, "*Gauss*" fonksiyonuna fit edilmelidir. Günlük yaşamda kum saati içinde biriken tanecikler gibi basit bir konudan; beyin tomografisi gibi detaylı bir konuya kadar birçok alanda istatistiksel dağılımlara anlam kazandıran "Gauss dağılımı" veya "normal dağılım", çözümü zor bir denklemdir. Bir pikin Gauss eğrisine fit edilebilmesi, cebirsel yaklaşımlarla ciddi doğruluk payına ulaşılabilse de; doğası gereği tam çözümüne ulaşmak mümkün değildir²⁹. Gauss denkleminin formülü Denklem 2'de verilmiştir.

$$N(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(x-\mu)^{2}/\sigma^2\right)$$
(2)

Denklem 2'de yer alan N(x) fonksiyonunda, pikin merkezini μ , standart sapmayı σ ve bağlı değişken sayısını x temsil etmektedir. Normal dağılım fonksiyonu kullanılarak, -3 ve 3 sınırları arasında türetilebilecek örnek bir eğri de Şekil 11'de verilmiştir.

²⁹ Bir eğrinin Gauss dağılımına fit edilmesi için saptanan parametrelerin değişimi, fitin doğruluk değerinde iyileştirmeye (veya kötüleşmeye) neden olur ve bu değişim küçülerek devam eder. Değişimdeki küçülme, azalsa da hiçbir zaman sabitlenmez.

Eğer ulaşılması istenen doğruluk hassasiyeti belirtilmezse yapay zekâ algoritmaları sonsuza kadar çalışmaya devam edebilir³⁰. Çünkü herhangi bir iterasyon sonucunda 0.9 olan doğruluk değeri, sonraki adımlarda daha düşük değişimlerle de olsa iyileşmeye devam ederek 0.91 olabilir. Değişimin küçülerek bitmesi mümkün olmayacağından algoritma çalışmasını sonlandırmayacaktır.

Yapay zeka metotlarının uygulanması için platform olarak "*NodeJS*" seçilmesinin nedeni, JavaScript dilinin dünya üzerinde en yaygın programlama dili olarak kullanılması (GitHut, 2020) ve geliştirilerek sunucuya yüklenecek uygulamanın, işletim sisteminden bağımsız olarak, güncel tüm tarayıcılarda çalışabilecek olmasıdır. Ayıca, üretilen tüm kodlar, "*hızlandırılmış Javascript geliştirme*" (Burnham, 2015) imkanı sunabilen *CoffeeScript* tarzında yazılmıştır.

JavaScript dilinde geliştirilmiş birçok yapay zekâ uygulaması mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan "*Tensorflow*" kütüphanesi, Smilkov ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yayınlanan "*TensorFlow.js: Machine Learning for the Web and Beyond*" makale ile akademik literatüre de kazandırılmıştır (Smilkov *et al.*, 2019) ve Büyük Hadron Çarpıştırıcısı (LHC)'nda gerçekleştirilen fizik deneyleri için Bhimji ve arkadaşları tarafından geliştirilen bir yapay zeka uygulaması olarak kullanılarak "*Deep Neural Networks for Physics Analysis on low-level whole-detector data at the LHC*" makalesi ile yayınlanmıştır (Bhimji *et al.*, 2018).

Yapay zekâ, varoluş doğası gereği, insanların yerine geçebilme yeteneği nedeniyle neredeyse bütün disiplinlerde uygulama imkanına sahiptir. Birçok alt alana ayrılmış ve gerek endüstriyel ürünlerde gerekse akademik çalışmalarda kendine yer edinmiştir. Ayrıca; yapay zekâ algoritmalarının veri giriş parametreleri ve işleyişleri uygulandığı alana göre değiştiği için hangi metodun seçileceği dahi neredeyse bir uzmanlık gerektirmektedir.

Bu çalışma kapsamında alt prosedürlerinde kullanılmak üzere, üçüncü dereceye kadar olan eğrileri fit etmek için "*Genetik algoritma*", Gaussian fonksiyonun çözümü için "*Levenberg–Marquardt (LM*)", spektrumlarda bulunan gürültüyü azaltarak yerel maksimumların tespitinde yardımcı olmak üzere "*Savitsky-Golay*" algoritmalarını kullanılmıştır. Ayrıca; platformun referans veri setlerinin 1970'lerde yayınlanan makaleler dayanması nedeniyle bilginin alınacağı referans dosyalarda yer alan yazı karakterini tanıması için, "*optik karakter tanıma (OCR*)" metodunu kullanan bir yapay zekâ eğitilmiştir.

³⁰ Donanımsal kısıtlamalardan bağımsız olarak; teorik bağlamda ifade edilmiştir.

MATERYAL ve METOD

Tez kapsamında kullanılacak materyaller temin edilme kaynaklarına göre iki kategoride incelenmelidir. Bu sınıflandırma, valens elektron yapısı analizinde izlenecek adımların birbirinden ayrımı için kulanılmıştır.

Analiz için gerçekleştirilen deneye ait bilgiler:

- 1. İncelenecek numunenin kimyasal formülü, boyutları, yoğunluğu
- 2. Deney geometrisi
- 3. Radyoaktif kaynak enerjisi
- 4. Gerçek zaman (real time)
- 5. XRF spektrumu (veya K tabakası geçişlerine ait piklerin alan değerleri)

Ayrıca dedektör veriminin tespit edilmesi ve analizi yapılacak spektrumlarda gerekli düzeltme faktörlerinin uygulanabilmesi için, alaşım için seçilen saf elementlerden daha küçük ve daha büyük atom numarasına sahip saf elementler için de aynı deney bilgileri gereklidir.

Referans veri setleri:

- 1. Fotoiyonizasyon tesir kesitleri (Saloman et al., 1988)
- 2. Rölativistik Hartree-Slater değerleri (Scofield, 1974)
- 3. Foton tesir kesitleri (Storm *et al.*, 1970)
- 4. K tabakası geçişleri floresans verimleri (Hubbell, 1982)
- 5. X-ışını yayınlanma enerjileri (Thompson et al., 2009)
- 6. Radyoaktif çekirdekler (Be et al., 1999)
- 7. MAC değerleri³¹ (Berger *et al.*, 2010)

Valens elektron yapısının incelenmesinde kullanılacak metot ise numunelerin seçilmesinden, spektrumların analizine kadar yönetilecek bir süreci kapsamaktadır. Bu süreç Şekil 14'de yer alan akış diyagramında verilmiştir.

³¹ Filtrelenmiş radyoaktif kaynağa ait enerji değeri ve analizi yapılacak elementlere ait geçiş enerjilerine ait kütle soğurma katsayıları





Numunelerin Belirlenmesi

Valens elektron transferi incelenecek alaşım veya kompleksleri belirlerken özellikle sinterleme aşaması dikkate alınmalıdır. Erime sıcaklıkları elementlerin birbiri içerisine difüze olmasını, parçacık boyutları ise atomların birleşim yüzey alanlarını etkileyeceğinden; üretilen numunenin alaşım formuna sahip olma imkanlarını etkileyecektir. Bu nedenle erime sıcaklıkları ve parçacık boyutları birbirine yakın³² elementleri incelemek daha kolay olacaktır.

Dedektör verimi ise numunelerin belirlenmesindeki bir başka önemli parametre olarak ele alınmalıdır. Dedektörün verim eğrisi, valens elektron transferleri incelenecek saf elementler için alınan spektrumlarda yer alan, K tabakası geçişlerine ait ölçülen pik alanları üzerinde düzeltme faktörlerinin uygulanması için kullanılacaktır. Bu nedenle, incelenecek elementlerden

³² Tozların parça boyutların en yakın ve mümkün olan en küçük aralığa sahip elek kullanılarak numunelerin boyutlarının kontrol edilmesinde fayda vardır. Ayrıca; bu noktada, tozların çok küçük parçacık boyutuna ulaşması nedeniyle kolayca uçucu hale gelmesi muhtemeldir. Bu nedenle, iş güvenliği kurallarına uyarak, gözlük ve maske kullanılması ilerde oluşabilecek solunum yolu vb. hastalıklarına karşı ciddi koruma sağlayacaktır.

daha düşük ve daha yüksek geçiş enerjilerine sahip saf elementler ile verim eğrisi oluşturulması gerekir³³.

Verim eğrisi elde edilirken; ölçümü alınan elementin herhangi bir geçiş enerjisinin, dedektör kristalini oluşturan elementlerin geçiş enerjisi ile ilişkisi dikkate alınmalıdır. Soğurma kıyıları dedektör verim eğrisinde ani değişiklikleri neden olabilmektedir. Ayrıca; mümkünse valens elektron transferi incelenecek saf numunelerin dedektörün verim eğrisi oluşturulurken kullanılmaması daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlayacaktır (Alım, 2017).

Madde Miktarlarının Hesaplanması

Kimyasal kompozisyonların içeriğinde kullanılan madde miktarı nitelemeleri, molce ve ağırlıkça olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilmektedir. Ağırlıkça yüzde hesaplamaları, molce hesaplamalara göre daha kolay olsa da; sonuçların anlamlandırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, madde miktarlarının molce ve adım adım belirlenmesi daha doğrudur.

A ve B sembolüne sahip iki elementten meydana gelecek bir alaşımda madde miktarları katsayılarının "x" ve "y" olduğunu dikkate alacak olursak; üretilen alaşım A_xB_y olur. Bu durumda y katsayısı 1-x şeklinde ifade edilir ve ampirik formül A_xB_{1-x} şeklinde yazılabilir. Mol miktarının da, 0 ve 1 arasında adım adım artırılmasından yola çıkarak x = 0; 0,1; 0,2; ...; 0,9 ve 1 olacak şekilde değişecektir. Değişimlerde yer alan, sıfır (0) olan ilk değer B elementinin saf numunesini ve bir (1) olan son değer de A elementinin saf numunesini temsil etmektedir.

Numune Karışımlarının Hesaplanması

Molce yüzde değerleri bilinen numuneler için, ağırlıkça yüzde değerleri de hesaplanmalıdır. İncelenecek numuneler, sadece iki elementten meydana geliyorsa bütün numuneler için toplam ağırlık değeri eşit olacaktır. Tez kapsamında yapılan çalışmalar gibi üçüncü bir katkının olması durumunda ise; iki elementi içeren numunelerin ağırlıklarına ek olarak, katkılanan üçüncü elementin ağırlığı gelecektir.

Üretilecek malzemede yer alan elementlerin üretim öncesi ölçülen kütle değerleri; uygulanacak prosedür ve çevresel faktörler nedeniyle azalabileceği için sinterleme adımından sonra tekrar ölçülmelidir.

³³ Tez kapsamında incelenecek krom (Cr) ve bakır (Cu) elementleri için; daha düşük geçiş enerjilerine sahip titanyum (Ti), vanadyum (V); ara değerlere sahip manganez (Mn), kobalt (Co) ve nikel (Ni); daha yüksek geçiş enerji değerine sahip çinko (Zn) elementleri kullanılmıştır.

Sinterleme ve Fiziksel Parametrelerin Ölçümü

Presleme işlemi uygulanan toz numuneler bu adımda sabit formda (*bulk*) bulunmaktadır. Tez kapsamında da uygulanan katı hal sinterlemesi yöntemi kullanılacaksa, tavlama işlemi (*firında bekletme*) basamaklar şeklinde adım adım uygulanabilir. Ulaşılacak en yüksek sıcaklığa kadar iki veya üç ara sıcaklık değerinde belirli süre bekletilecek numuneler; en yüksek sıcaklıkta yine belirli bir süre bekletilerek fırının soğumasından sonra dışarı alınabilir³⁴.

Tavlama işlemi sonrası uygulanacak soğutma süreci, üretilen malzemenin amorf veya kristal yapıda olma durumunu doğrudan etkileyeceği için bu süreç kontrollü gerçekleştirilmelidir. Tez kapsamında hazırlanan numuneler, fırınlama işleminin ardından uzun süreli soğumaya bırakılmıştır.

Sinterleme işlemi sonrası fiziksel formlarının son hallerine ulaşan numunelerin, kalınlık, yüzey alanı ve ağırlıkları ölçülmelidir. Ölçülen bu fiziksel parametreler, sonraki adımlarda "*kütle kalınlığı*" hesaplarında kullanılmaktadır.

XRF Spektrumlarının Alınması

Hazırlanan numunelerin, filtrelenerek tek enerji düzeyinde uyarıcı radyasyon yayınlayan bir kaynağa maruz bırakılması, numune içerisinde yer alan atom ve moleküllerin fotonlarla etkileşmesini sağlayacaktır. Etkileşimler sonucunda atomların K tabakalarından yayınlanan fotonlardan dedektöre ulaşabilenler, spektrumda ilgili kanaldaki sayım değerini (pik şiddetini) artıracaktır.

Spektrum alınması işleminde iki önemli noktaya özellikle dikkat edilmesi gerekir. Bunlardan ilki, mümkünse tüm ölçümlerin aynı çevresel faktörlerde ve sürelerde alınmasıdır. Örneğin; ölçümlerin 23 saat süre ile alınması, hem tüm spektrumlarda aynı canlı süre (*live time*) hem de birbirine yakın sıcaklık-atmosfer koşullarında olmasını sağlayacaktır ve yakın fiziksel koşullarda alınan ölçüm sonuçları, henüz analiz işlemlerine başlamadan da (*verilerin anlamlandırmak için işlenmesi*) sonuçlar hakkında fikir edinilmesine imkân tanıyacaktır.

İkinci önemli nokta, deney geometrisinin hazırlanmasıdır. Bu adımda, numunenin yüzeyinden ayrılan normal ile dedektör ve radyasyon kaynağına yapılan açı değerlerinin doğru tespit edilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında numune yüzeyinden ayrılan normalin,

³⁴ Bu işlem kristal yapının oluşma ihtimalini artıracaktır

kuaterniyon (*dördey*) açıları ile işlem yapılmıştır.⁴⁴ Deney geometrisi dedektör, numune ve radyasyon kaynağı olmak üzere üç nesnenin; numune merkezde olacak şekilde boş uzaya yerleştirilmesi ile oluşturulmaktadır. Metodun sahip olduğu serbestlikler ve kısıtlamalar ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1. Numunenin ağırlık merkezi boş uzayın merkezinde yer almaktadır
- 2. Numune konumu değiştirilemez (*untranslatable*)
- 3. Numunenin konumunu, ağırlık merkezi temsil eder
- 4. Numune yalnızca Y ve Z eksenlerinde rotasyon yapabilir
- 5. Radyasyon kaynağı, normali üzerinde konum değiştirebilir $(\pm \Delta x)$
- 6. Radyasyon kaynağı Y ve Z eksenlerinde rotasyon yapabilir
- Radyasyon kaynağının Y ekseninde yaptığı rotasyon, kaynağın numuneye olan uzaklığını sabit tutacak şekilde; kaynağın dönüş yapabileceği Z ekseni çapını tekrar düzenler
- 8. Bir eksende rotasyon işlemi başlatıldığı anda; ikinci rotasyon ekseni gizlenerek yapay zekanın kontrolüne verilir (6. maddenin uygulanabilmesi için)
- 9. Bir nesneye ait rotasyon kontrolleri görünür olduğu anda (varsa) diğer nesnelerin rotasyon kontrolleri gizlenir
- 10. Konum değiştirme işlemleri bilgi panelinde yer alan giriş elementinden (*onKeyup*), rotasyon işlemleri doğrudan cisim üzerinden yapılır (*onMouseOver/Out*, *onClick*)
- Radyasyon kaynağı nesnesinin konumunu, nesnenin numune nesnesine en yakın noktası temsil eder
- 12. Dedektör nesnesi, radyasyon kaynağı nesnesi ile aynı kurallara tabiidir
- 13. Araştırmacı, üç boyutlu uzayı perspektif kamera ile izlemektedir
- Kamera pozisyonu ve eksenler oryantasyon gizmosu (Jankowiak, 2020) tarafından takip edilir ve kontrol edilebilir

Açı değerleri için geliştirilen modül, etkileşimli bir arayüz kullanarak deney geometrisinin aktarması sağlanarak normaller arasında oluşan açı değerlerinin hesabında hata olasılığı en aza indirilmiştir. Ayrıca geliştirilen bu modül, nesnelerin konum ve rotasyonlarının bir değerden başka bir değere geçişini canlandırabilmektedir (*slerp*). Bu animasyon özelliği, deneyin tamamının simüle edilebilmesini sağlamaktadır ve eğitim için kullanılabilir.⁴⁵

⁴⁴ Tez kapsamında numuneler için alınan ölçümlerde açılar 45° olacak şekilde sabit tutulmuştur. Ancak geliştirilen uygulamanın diğer deney geometrilerinde hesap yapabilen bir alt uygulama geliştirilmiştir. Bu uygulama 1000 satırdan fazla kod içermektedir ve tamamlanması yaklaşık 178 saat sürmüştür.

⁴⁵ Tez süresince bu özelliğin altyapısı tamamlanmıştır. Ancak; tezin kapsamı dışında olduğu için simülasyon parametrelerini (başlangıç ve sonlanış rotasyon-konum bilgileri, süreler) içeren veri setleri oluşturulmamıştır.

Elementlerin Pik Alanlarının Bulunması

Valens elektron transferi araştırması için alınan XRF spektrumlarında yer alan piklerin ait olduğu kaynağının⁴⁶ belirlenmesi, spektrumun, kanala numarasının bir fonksiyonu olarak sayım değerleri kullanılarak oluşturulurduğu için tecrübe gerektirir.

XRF spektrumlarda *x* ekseninde yer alan kanal değerleri doğru orantılı artmaktadır. Aynı şekilde her bir kanal değerine karşılık gelen enerji değeri aynı yönde artış göstermektedir. Ancak bu artış doğrusal (*lineer*) değildir. Ancak; enerji değerlerinin artışı doğrusal olmasa da araştırılan numunede yer alan elementlerin spektrum üzerindeki sıralaması, sahip oldukları enerjilerin sıralamasından faydalanılarak bulunabilir⁴⁷.

Piklerin hangi geçişlere ait olduğu tespit edildikten sonra pik altında kalan alanlarının hesaplanması gerekmektedir. Bu alan değerlerinin tespiti için normal dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Çünkü; XRF spektrumlarında geçiş enerjilerinden kaynaklanan pikler Gauss dağılımına uymaktadır. İki boyutlu bir diziden meydana gelen Gauss dağılımının fonksiyon parametrelerini bulabilmek için "*Kuramsal Temeller*" başlığında verilen metodlardan yararlanılabilir.

Dedektör Verim Eğrilerinin Çizilmesi

Dedektöre ulaşan fotonların sayısının, üretilen sinyal sayısına oranı dedektör verimini ifade eder. Bu değer spektrum boyunca değişmektedir ve incelenen numunelerinin gerçek sayım değerlerine yaklaşabilmesi için verim eğrisinden faydalanılarak düzeltme yapılması gerekir.

Numuneler belirlenirken incelenecek elementlerden daha küçük ve daha büyük geçiş enerjilerine sahip saf elementler için ölçümler alınmasının nedeni; verim eğrisinin oluşturulması ve incelenen numunelerin spektrumlarında yer alan piklerin sayım değerleri üzerinde düzeltme yapılabilmesi içindir.

Verim eğrisi oluşturmak için; ölçümü alınan saf elementlere ait I_oGɛ değerleri hesaplanmalı ve enerjiye karşı grafikleri çizilmelidir. Grafiği oluşturan noktalar parabolik fonksiyona fit edilerek elde edilen fonksiyonlar, numuneler için alınan spektrumlarda yer alan piklerin alan değerleri üzerinde kullanıldığında düzeltme işlemi yapılmış olacaktır.

⁴⁶ Elementin karakteristik piki, radyoaktif kaynağa ait pik veya Compton piki gibi.

⁴⁷ Örneğin; tez kapsamında araştırılan bakır (Cu) ve krom (Cr) elementlerinin spektrumdaki konumları sırasıyla, Cr-Ka, Cr-Kβ, Cu-Ka ve Cu-Kβ olacaktır. Aynı piklerin kanal değerleri de sırasıyla, 368, 405, 535 ve 590'dır. bu geçişlere ait ortalama enerji değerleri de yine sırasıyla, 5,411, 5,947, 8,041 ve 8,907 keV dir.

Öz-Soğurma Düzeltme Katsayılarının Tayini

Uyarıcı kaynaktan çıkan radyasyonun incelenen numune içerisindeki etkileşimlerinin neden olduğu etkilerin dikkate alınması kapsamında ölçülen değerler üzerinde öz-soğurma düzeltmesi de yapılmalıdır. Öz-soğurma düzeltme katsayısı, dedektörün verimi veya çözünürlüğünden bağımsızdır (Ravel, 2011).

Uyarıcı kaynağın enerji değeri, valens elektron yapısı incelenen elementlerin Ka ve Kß geçişlerine ait enerji değerleri olmak üzere birden fazla öz-soğurma düzeltme faktörü hesaplanabilir.

$$\beta_{Ki} = \frac{1 - exp\left[-\left(\mu_{i}sec\theta_{i} + \mu_{e}sec\theta_{e}\right)t_{m}\right]}{\left(\mu_{i}sec\theta_{i} + \mu_{e}sec\theta_{e}\right)t_{m}}$$
(3)

Denklem 3'de ilgili K tabakası geçişinin, öz-soğurma düzeltme faktörü beta (β_{Ki}), numunenin kütle kalınlığı t_m (g/cm²), uyarıcı foton ve karakteristik X-ışını enerjileri için kütle soğurma katsayıları (cm²/g) sırasıyla μ_i ve μ_e , uyarıcı kaynak ve dedektörün numune normali ile yaptığı açı değerleri sırasıyla θ_i ve θ_e sembolleri kullanılarak ifade edilmiştir.

Floresans Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Daha önce hesaplanan öz-soğurma düzeltmesi, ilgili I₀Gε değeri, dedektörün verim eğrisi, incelenen numunenin kütle kalınlığı, gerçek zaman (*real time*) ve ilgili geçişin pik alan değerleri ile Denklem 4'de yer alan formül kullanılarak floresans tesir kesitleri hesaplanmalıdır.

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_m}$$
(4)

Denklem 4'de, ilgili K tabakası geçişinin, floresans tesir kesiti değeri sigma (σ_{Ki}), uyarıcı radyasyonun şiddet değeri I_0 , geometri faktörü G, fit edilmiş pik alanı N_{Ki} , öz soğurma düzeltme faktörü beta (β_{Ki}), dedektör verimi epsilon (ε_{Ki}) ve numunenin kütle kalınlığı t_m (g/cm²) ile ifade edilmiştir.

K Tabakası Şiddet Oranlarının Hesaplanması

Valens elektron transferleri incelenen her bir elementin Ka ve K β geçişleri için hesaplanan floresans tesir kesitlerinin K β /Ka oranı, gerçekleşen değişimi ifade eder ve "*şiddet oranı*" olarak ifade edilir.

$$\frac{\sigma_{K\beta}}{\sigma_{K\alpha}} = \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}}$$
(5)

Formülde, ilgili K tabakası geçişinin, floresans tesir kesiti değeri sigma (σ), şiddet değeri *I*, fit edilmiş pik alanı *N*, öz soğurma düzeltme faktörü beta (β) ve dedektör verimi epsilon (ϵ) ile ifade edilmiştir.

Şiddet Oranlarına Karşılık Gelen Konfigürasyonlar

Her bir elementin mümkün olan tüm valens elektron orbital dizilişleri için MCDF (*Multi-Configuration Dirac-Fock*) metodu kullanılarak şiddet oranı değerleri hesaplanmalıdır. Bir önceki adımda elde edilen şiddet oranları değerlerinin, hesaplanan değere göre değişimi hakim olan orbital durumunu ifade edecektir. 3d grubu geçiş metallerine ait valens elektron konfigürasyonları için Alım, (2017) doktora tez çalışmasında yer alan metodolojiden faydalanılabilir.

Kimyasal Kompozisyon Parçalayıcı (CCP)

Bu metod, araştırmacı tarafından sağlanan kimyasal kompozisyona ait metin (*string*) değerinden anlamlı bilgi üretmek için metin madenciliği tekniğini kullanmaktadır. Özet olarak, girilen metin değerini karakterlerine parçalayıp; aynı tipteki karakteri gruplamakta ve bu grupları anlamlı ilişkilere sahip olması için önceden belirlenmiş kurallara tabi tutmaktadır. Metod içerisinde kullanılan tüm programlama kodları NodeJS (*JavaScript*) dilinde ve *CoffeeScript* tipinde yazılmıştır.

Gerekli hesaplamalara başlarken ilk olarak araştırmacıdan işlem yapmak istediği kimyasal kompozisyon bilgisi alınmalıdır. Bu bilgiden yola çıkarak prosedürlerde kullanılacak elementlerin miktarları ve diğer atomik parametreleri kullanılacaktır. Ayırca; kimyasal formüle ait kütle soğurma katsayısı (*MAC*)'da bu bilgiden yola çıkılarak elde edilmektedir.

Kimyasal kompozisyon formülü araştırmacıdan ilk alındığında yalnızca metin (*string*) tipinde olduğu için anlamı bilgiye dönüştürülmesi gerekmektedir. Metin değer ile anlamlı bilgi arasındaki dönüşüm aşağıdaki gibi örneklendirilebilir. Dönüştürme sonrası beklenen değişkenler ise elementlerin sembolü, atom sayısı, mol ve ağırlıkça yüzde değerleri, ortalama molekül ağırlığı olarak tanımlanabilir.

Metin	\rightarrow	Örnek Anlamlı Bilgi		
		18.01528	molekül ağırlığı (molecular weight)	
H2O	ССР	[1, 8]	içerilen atom numaraları	
		0.111898344072365	hidrojen atomlarının ağırlıkça yüzdesi	
		0.888101655927635	oksijen atomlarının ağırlıkça yüzdesi	

Tablo 8. Metin ve üretilen anlamlı bilgi

Kimyasal kompozisyonun parçalanması işleminde, girişi yapılan kompozisyonun yazım şekline uygun alt işlemler üretilmesi gerekir. Literatürde yalnızca tek bir kimyasal formül yazım şekli olmadığı için metod, farklı yazım şekilleri arasındaki ortak noktalar üzerinden hareket edecektir.⁴⁸ Öncelikle hangi yazım türlerinin metodun kapsamına alınacağını belirlemek için, kullanılabilecek kimyasal formül yazım tipleri araştırılmış ve aşağıdaki tablo elde edilmiştir.

Tablo 9. Kimyasal kompozisyon yazım tipleri

Literatürde kullanım	Bilgi girişi için yazım tipi ⁴⁹	Parça Sayısı
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	CuSO4 * 5H2O	1
$[Cl(NH_3)_5][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 0.5H_2O$	[Cl(NH3)5][Cr(C2O4)3] * 0.5H2O	1
$C_2H_{16}O_4$	100C2H16O4 veya C2H16O4	1
$70Bi_2O_3+30SiO_2$	70Bi2O3 + 30SiO2	2
$0.7Bi_2O_3:0.3SiO_2$	0.7Bi2O3 : 0.3SiO2	2
0.728 Fe + 0.22 Cr + 0.052 Al	0.728Fe + 0.22Cr + 0.052Al	3
68.1Fe - 21Cr - 9Al + 1.9Si	68.1Fe - 22.1Cr - 9.9Al + 1.9Si	4

Yazım türleri üzerinden hareketle tespit edilen özellikler şu şekildedir:

Karakterler sayı (0-9 ve nokta (.)), harf (a-Z), parantez ("()", "[]" veya "{}") ve ayraçlardan oluşmalıdır ("+", "-", ":" veya ".").

⁴⁸ Kompozisyon parçalama algoritması geliştirilen yapay zekanın en önemli metotlarından biridir. Araştırmacıları uygun formatta kompozisyon girişi yapmaya zorlamak elbette mümkündür. Ancak; bu yaklaşım tezin misyonu ile uyuşmamaktadır. Geliştirilecek tüm metodlar, minimum "*insan-bilgisayar etkileşimi (HCI)*" prensibi üzerine inşa edilmektedir. Beklenen kazanımlar, daha az hata ve kendi kendine öğrenme (*self learning*) yetisidir ve bu yetiler basitleştirilmiş metodlar ile mümkündür. Bir etkileşim metodunu basitleştirmek için kullanılacak algoritmanın daha kapsamlı, dolayısıyla daha karmaşık olması kaçınılmazdır.

⁴⁹ Karakter seti olarak yalnızca a-Z ve 0-9'a ek olarak [{+-:,.*}] karakteri dikkate alınmaktadır. Semboller ve özel karakterler dönüşüme tabi tutulacaktır. Araştırmacının girişlerde bu karakterleri kullanmış olması (örn. kopyalayapıştır metodu kullanarak özel karakterli bir formülü kullanması) parçalama metodunu etkilemeyecektir. Bu tablo, araştırmacıya yardım amaçlı olarak sunulacak kimyasal formül yazım türlerini doğrudan klavye aracı kullanarak yapabilmesini sağlamak için derlenmiştir.

- 2. Tek parça veya ayraçlarla ayrılmış birden fazla parçadan oluşabilir.
- 3. Tek parçalı ise:
 - a. Tek bir element sembolü olabilir $(\mathbf{Pb})^{50}$.
 - b. Ard arda birden fazla element sembolü olabilir (CuSO₄)
 - c. Bir element sembolünün ardından sayı değeri gelebilir (H₂O). Bu sayı değeri elementin parçada yer alan atom sayısı miktarını temsil eder. (Örneğin H₂O molekülünde 2 hidrojen atomu mevcuttur). Sayı değeri olmaksızın farklı bir element sembolünün başlaması halinde önceki elementin sayı değeri 1 olarak kabul edilmelidir (Örneğin CuSO4 molekülünde bakır (Cu) ve kükürt (S) elementlerinin atom sayısı 1; oksijen (O) elementinin atom sayısı 4 olarak işlem yapılmalıdır).
 - ç. Sayı değeri ile başlayabilir (100C2H16O4).
 - d. Kimyasal kompozisyonun parça dağılımının yüzde olarak işaretlemiş olması halinde parçanın önündeki sayı değerinin 100 veya 1 olması gerekir.
- 4. Birden fazla parçadan oluşmuş ise:
 - a. Parçalarda tek bir element olabilir (0.728Fe + 0.22Cr + 0.052Al)
 - b. Parçalar moleküllerden oluşabilir (70Bi₂O₃ + 30SiO₂)
 - c. Her bir parça sayı değeri ile başlayabilir (**0.7**Bi₂O₃ : **0.3**SiO₂)
 - ç. Tek elementli parçaların her biri sayı değeri ile bitirilebilir (Cu**0.9** + Cr**0.1**). Bu durumda sayılar elementlerin önünde gibi davranılmalıdır
 - d. Parçalar birbirinden ayraçlar ile ayrılmalıdır (70Bi₂O₃ + 30SiO₂)
 - e. Ayraç olarak artı (+), tire (-) veya iki nokta üst üste (:) kullanılmalıdır. Bu ayraçların anlam olarak birbirinden farkı yoktur.
 - f. Parçaların önünde yer alan sayı değeri, ilgili parçanın miktarını temsil edecektir
 (% mol veya mol veya % ağırlık veya gram). Bu ayrım kompozisyonla birlikte kullanıcıdan alınmalıdır.
 - g. Parçanın miktarlarının toplamının 100 veya 1 olması uygun olan yüzdesel (%) dağılım kullanımıdır. Ancak bu kurala uymayan yüzdesel dağılımlar da *kullanıcı uyarılarak* kullanılabilir.
 - ğ. Miktar dağılımının yüzde (%) ve toplamlarının 1 olması halinde; miktar değerleri 100 ile çarpılmalıdır.
- 5. Gruplama yapılabilir (Cl(NH₃)₅)

⁵⁰ Elementlere ait bilgilerin dağıtım haklarının referans veritabanlarında olması nedeniyle bu parçalama sonucu hata döndürecektir.

- a. Grup açıcı karakter olarak parantez ((), güzel parantez ({) veya köşeli parantez ([) kullanılabilir. Grup kapatıcı karakterler bunların dikey simetrik sembolleridir (")", "}" veya "]").
- b. Grup açıcıların (*keza kapatıcılar*) anlam olarak birbirinden farkı yoktur. Bu nedenle tüm grup işaretleri normal parantez ("(" ve ")") ile değiştirilebilir.
- c. İç içe birden fazla gruplama yapılabilir ($[Cr(C_2O_4)_3]$)
- ç. Parçada kullanılan grup kapatıcı karakter sayısı kadar açıcı mevcut olmalıdır.
- d. Grup kapatıcıdan sonra gelecek bir sayı değeri; grubun çarpanıdır. Bu değerin olmaması halinde çarpan değeri 1 olarak kabul edilmelidir.
- e. Grubun çarpanı, grup içerisinde yer alan atom sayıları, alt grup ile doğrudan çarpılarak grup dağıtılabilir (Örneğin; Cl(NH₃)₅ ve ClN₅H₁₅ ile aynı bilgiyi içerecektir).
- 6. Ek ürün olabilir (CuSO₄ \cdot **5H₂O**)
 - a. Ek ürün orta nokta (\cdot) veya yıldız karakteri (*) ile başlamalıdır
 - b. Ek ürün bir grup gibi değerlendirilir
 - c. Ek ürünün bir sayı ile başlaması halinde; ek ürün grup gibi düşünülür ve bu sayı grup çarpanı olarak işleme alınır (Örneğin; CuSO₄ · 5H₂O ve CuSO₄(H₂O)₅ aynı bilgiyi içerir).
- 7. Sayı değerleri tam sayı veya kesirli değer olabilir (68.1Fe 21Cr 9Al + 1.9Si)
- 8. a-Z karakterler mutlaka bir elementin sembolüne ait olmalıdır.
- 9. Element sembolleri en fazla iki karakterden oluşmalıdır (atom numarası < 100).

Tespit edilen bu kurallara göre örnek bir kompozisyonu inceleyerek değişken değer ve tiplerini görebiliriz:



Şekil 24. Parçalama işleminde kullanılacak değişkenlerin ve türlerin örnek gösterimi⁵¹

⁵¹ Tüm değişkenlerin birlikte görülebilmesi için yazılmıştır. Gerçekte bu içeriğe sahip bir kimyasal kompozisyon üretilemeyebilir veya anlamsız olabilir.

Kimyasal formülü metin tipinden alarak parçalama ve anlamlandırma prosedürüne başlamadan önce bir başka önemli değiştirme (*replace*) işlemine daha ihtiyacımız vardır. Bu işlem, benzer bazı özel sembollerin, geliştirilen algoritmaya tanımlı karakterlerle değiştirilmesidir.

Karakter değişimi ile düzeltmelerin yapılması

Genellikle kopyala-yapıştır⁵² işlemi sonucunda girişi yapılan özel karakterlere bir örnek verecek olursak; artı simgesi (+) olan karakterin; küçük artı işareti (+) ile değişimidir. Bir insan tarafından her iki karakter de aynı anlamı taşımasına karşın; normal artı simgesi (+)'nin ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*) değeri 43 iken; küçük artı işareti (+) için ASCII değeri 65122'dir. Hata olasılığını en aza indirmek için aşağıdaki tabloda yer alan karakterler arası değişim işlemi yapılacaktır.

Karakter	ASCII	ASCII Benzerleri (Compart, 2018)
+	43	177, 726, 8292, 8314, 8330, 8724, 8723, 8853, 10133, 8862, 65122, 65291, 10809, 10865, 10866, 10790, 10789, 10788, 10787, 10786, 10753
-	45	727, 8315, 8331, 8722, 8854, 8863, 10134, 10810, 10817, 65123, 65293, 8943, 8760, 10751, 10793, 10794
:	58	59, 720, 760, 1795, 1563, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 4964, 4965, 4966, 6148, 8271, 8285, 8273, 9056, 9070, 10626, 10998, 42889, 65043, 65044, 65108, 65109, 65306, 65307
	46	8228, 44, 65292, 65104, 1548, 11841, 70733, 65380
	183	6146, 42, 65121, 65290, 8270, 8727, 8859, 10033, 10034, 10035, 10042, 10043, 10694, 42611, 65121, 10018, 10019, 10020, 10021, 729, 1566, 2417, 3406, 5159, 6149, 8901, 10752, 2553
[91	123, 8261, 9001, 9121, 9122, 9123, 9128, 9136, 10092, 10096, 10098, 10100, 10214, 10216, 10218, 10635, 10637, 10639, 10647, 12296, 12304, 12308, 12312, 12314, 65115, 65117, 65339, 65371, 65378
]	93	125, 8262, 9002, 9124, 9125, 9126, 9132, 9137, 10093, 10097, 10099, 10101, 10215, 10217, 10219, 10636, 10638, 10640, 10648, 12297, 12305, 12309, 12313, 12315, 65116, 65118, 65341, 65373, 65379

Tablo 10. Beklenen karakterler ve değişim yapılacak benzer ASCII değerler (desimal)

⁵² Araştırmacının uygulamada hesaplama yapmak istediği kimyasal formülü, internette okuduğu bir akademik makaleden kopyalayarak elde etmesi; makalenin dosya tipinin PDF ve makalenin içeriğinin görsel olarak kaydedilmiş olması halinde (doküman metin değil resim olarak kaydedilmiş veya özel yazı tipleri (font) kullanıldığı için metinler resme dönüştürülmüş); metin seçme işlemi, kullanılan uygulamanın "Optik Karakter Tanıma (*OCR*)" özelliği ile gerçekleştirilecektir.

OCR metodu ile görselden metine dönüşüm yapılırken, daha önce resme dönüştürülen karakterler ile PDF üzerinde seçilen bölge arasında, resim eşleştirme kullanmaktadır. Eşleşme sonucunda insan için aynı görünen karakterler çoğu zaman beklenen ASCII değerinden farklı olabilmektedir. Bu nedenle, parçalama metodumuz için hata ihtimali, kaynağın kullanım sıklığı nedeniyle yüksektir.

Dönüşüm işlemi ayrıca alt karakter (*subscript*) ve üst karakter (*superscript*) kullanımları durumunda da ilgili sayının gerçek değerini ile yapılacaktır (örn. "üç sayısı (3)" yerine "üst karakter üç (³)" kullanılması halinde).

Aşağıdaki tabloda rakam değerlerinin olması gereken ve değiştirme işleminde aranacak karakterlerin ASCII değerleri verilmiştir:

<i>S</i> .	ASCII	ASCII Benzerleri ⁵³ (Compart, 2018)
1	49	185, 8321, 9312, 65297, 120783, 120793, 120803, 120813, 120823, 9352, 127234
2	50	178, 8322, 9213, 65298, 120784, 120794, 120804, 120814, 120824, 9353, 127235
3	51	179, 8323, 9214, 65299, 120785, 120795, 120805, 120815, 120825, 9354, 127236
4	52	8308, 8324, 9315, 65300, 120786, 120796, 120806, 120816, 120826, 9355, 127237
5	53	8309, 8325, 9316, 65301, 120787, 120797, 120807, 120817, 120827, 9356, 127238
6	54	8310, 8326, 9317, 65302, 120788, 120798, 120808, 120818, 120828, 9357, 127239
7	55	8311, 8327, 9318, 65303, 120789, 120799, 120809, 120819, 120829, 9358, 127240
8	56	8312, 8328, 9319, 65304, 120790, 120800, 120810, 120820, 120830, 9359, 127241
9	57	8313, 8329, 9320, 65305, 120791, 120801, 120811, 120821, 120831, 9360, 127242
0	48	127232, 8304, 8320, 65296, 120792, 120782, 120802, 120812, 120822, 9450, 127233

Tablo 11. Beklenen sayı ve değişim yapılacak benzer ASCII değerler (desimal)

Karakter değişim işlemleri tamamlandıktan sonra araştırmacı tarafından sağlanan metin değerinin anlamlandırma süreci başlatılır. Bu süreçte metin öncelikle karakterlerine ayrılacak; daha sonra ard arda gelen aynı tipteki karakterler birer grup olarak ele alınacaktır. Örneğin; ard arda gelen "2", "3", "." ve "4" karakterleri aynı tiptedir⁵⁴ (*Number*) ve gruplama sonrası "23.4" şeklinde tek bir değer olarak ele alınacaktır.

Tüm değişim işlemleri yapıldıktan sonra parçalama işlemine geçilecektir. Bu işlemde sürecin anlamlı ilerleyebilmesi için bazı objeler tanımlanmıştır:

p0 : (Object) CCFormula = (data) -> Algoritmanın başlangıç objesidir, argüman olarak data etiketine sahip bir json objesi kullanmaktadır. Çalıştırıldığı anda data objesini parametre olarak kullanır ve p0A metodunu tetikleyerek anlamlandırma işlemini başlatır.

⁵³ Bu sütunun son iki değerlerinin sonrasında nokta (.) veya virgül (.) mevcuttur (görünürde iki karakter içermektedir ancak tek karakterdir. örn: ¹/₁₀ gibi) ve değişim işleminde dikkate alınarak ekleme yapılmıştır. ⁵⁴ Nokta (.) karakteri rakam türünde olmasa da kimyasal kompozisyon tanımı içerisinde farklı bir amaçla kullanımı yoktur. Yalnızca kesirli sayı değerlerini ifade etmek için kullanıldığından rakam türü olarak ele alınacaktır.

data	:	(Object)	= { formula, ftype, funit }
.formula	:	(String)	= " " (örn: H2O)
.ftype	:	(String)	= mole veya mass
.funit	:	(String)	= percent veya amounts

Analiz prosedürünün başlatılması ve akış döngüsü (p0A)

Kimyasal kompozisyonun parçalanmasına ait genel prosedür akışı **p0A** ile gösterilmiştir ve aşağıdaki şekilde akış diyagramı görülebilir. Başlangıç değer atması olan, **fwi** adımında hata (*fail*), uyarı (*warn*) ve bilgi (*info*) için taşıyıcı objeler tanımlanmaktadır.



Şekil 25. p0A döngüsü (Analyze) akış diyagramı

p1 adımında, metin (*string*) olarak araştırmacıdan alınan değer, karakterlerine parçalanarak bir boyutlu dizi (*ld array*) olarak geri dönmektedir. Bu adımda ayrıca her bir karakterin türü (*type*) de belirlenmekte ve benzer karakterlerin dönüşümleri de yapılmaktadır. Sonuç dizi, **d1** (*chars*) değişkenine aktarılmaktadır.

p2 adımında, aynı türden karakterler grup olmaktadır. Bu sayede ard arda gelen rakam (*integer*) değerleri tek bir sayı değerine (number) dönüşmektedir (örn: ard arda gelen "2", "3", "." ve "4" rakamları "23.4" sayısına dönüştürülür).

Ayrıca; **p2** adımında grupların oluşturduğu döngüde (*for i in groups*) ilgili grubun önceki grup bilgisi (*prev*), bir önceki grup olacak şekilde atandıktan sonra (*groups*[i].*prev* = *groups*[i-1]); önceki grubun sonraki grup bilgisi (*next*) ilgili grup olacak şekilde yine bu adımda tanımlanır (*group*[i-1].*next* = *group*[i]).

Grubun türü (*this.type*) içerdiği karakterlerin türü (*char.type*) ile aynı olacak şekilde yine **p2** adımında tanımlanır. Döngü tamamlandıktan sonra sonuç dizi **d2** (*groups*) değişkenine aktarılmaktadır.

p3 adımında, parçalar (*parts*) oluşturulmaktadır. İlk olarak boş bir parça (*part*) üretilmekte ve gruplar (*groups*) döngüye sokularak (*for*); her bir grup (*group*) bu parçaya (*part*) eklenmektedir (*push*). Döngünün herhangi bir adımında ayraç (*connector*) türünde ("+","-" veya ":" karakterleri ayraçtır) bir grup ile karşılaşılması halinde; yeniden boş bir parça (*part*)

üretilerek ardından gelecek grup (*group*) değişkenleri yeni parçaya eklenmektedir (*push*). Sonuç dizi değeri **f0** (*this.parts*) değişkenine aktarılmaktadır.

f0 değişkeni atandıktan sonra parçalama işlemi tamamlanır. Bu noktadan sonra anlamandırma işlemini gerçekleştirmek ve gerekliyse bazı dönüşümleri yapmak için testlerin uygulandığı **p0mt** adımına geçilir.

Kullanıcı hatalarını düzeltmek için **p0t** adımında bazı dönüşümler yapılabilir. Hangi dönüşümlerin yapıldığı veya gerekli olması durumu **p0mt** adımında tespit edilecektir.

p0t adımında önceki testlerden elde edilen veriler dikkate alınarak gerekliyse dönüşümler uygulanacaktır. **p0t** adımı zorunlu değildir; sadece olası kullanıcı hatalarını düzeltmek için üretilmiştir.

p0c adımında verilen parçaların mol veya ağırlıkça miktar değerleri, **p0e** adımında ise elementlerin miktarlarının hesaplanması gerçekleştirilir.

Anlamlandırma öncesi koşul testlerinin uygulanması (p0mt)

Kullanıcı hatalarının veya gerekliyse dönüşümlerin yapılabilmesi için uygulanacak kurallarının karar verebilmesi için aşağıdaki atamalar yapılacaktır. Bu atamlardan yalnızca ilk değer sayı (*integer*); diğerleri ise doğru/yanlış (*boolean*) türündedir.



Şekil 26. p0mt döngüsü (MakeTests) akış diyagramı

- f46: partCount, kompozisyonun içerdiği parça sayısı
- f47: *isSinglePart*, tek parça olma durumu
- **f48**: *isSingleElement*, tek bir elementten oluşma durumu
- f49: isSingleElementParts, her parçada sadece bir element olma durumu
- **f50**: *hasFractionAllParts*, her parçanın bir sayı değeri ile başlaması
- f51: hasFractionAnyPart, herhangi bir parçanın sayı değeri ile başlaması
- f52: hasNumericAllParts, her bir parçada en az bir sayı değeri olması
- f53: hasNumericAnyPart, herhangi bir parçada sayı değeri olması durumu
- **f54**: *hasMultiplierAnyElement*, herhangi bir elementin sayı değerine sahip olması
- · f55: hasMultiplierAllElements, tüm elementlerin bir sayı değerine sahip olması

- **f56**: *isFractionalAnyMultiplier*, en az bir çarpan değerinin kesirli sayı olması
- f57: isFractionalAllMultipliers, tüm çarpan değerlerinin kesirli olması

durumlarını ifade edecektir.

Katsayı ve çarpanlar arasında dönüşümler yapılması (p0t)

Bu adımda önceki testlerden elde edilen veriler dikkate alınarak gerekliyse dönüşümler uygulanacaktır. Örneğin; her bir parça tek bir elementten meydana geliyorsa ve parçaların önünde sayı değerleri yoksa ve elementlerin sayıları kesirli değerlere sahipse; bu durumda elementler için belirtilen kesirli değerler ilgili parçanın yüzdesi olarak işleme alınıp; element sayıları *bir (1)* olarak tekrar düzenlenecektir ($A_n + B_m \rightarrow nA + mB (m,n)\%1 > 0$). **p0t** adımı zorunlu değildir; sadece olası kullanıcı hatalarını düzeltmek için üretilmiştir.



Şekil 27. p0t döngüsü (transforms) akış diyagramı

c56 kondisyonu kompozisyonun miktar dağılım türünü (*ftype*) kontrol etmektedir. Tanımlanmışsa **c58** ile devam edecektir. Aksi durumda **c57** ile tek parça olma durumu sorgulanacaktır. Tek parça olan kompozisyonlarda parçanın sayısal değerle başlamaması durumunda, **f58** ile miktar dağılımının molce olduğu bilgisi kaydedilecektir (*ftype = mole*). Örneğin; H₂O formülü yazılmışsa, *1 mol* H₂O olarak kabul edilecektir. Çok parçalı olması durumunda (**!c57**) parçalama işleminin başarısız olduğu bilgisi **e3** ile kullanıcıya bildirilecektir.

c58 ile formülün tek bir elementten oluşması durumu kontrol edilecektir. Bu durumda e4 hatası kullanıcıya bildirilir. Tek elemente ait hesaplamalar, bilgi kaynağının dağıtım haklarının referans kuruluşlarda olmasından dolayı yasaklanmalıdır.

c59 koşulunda, sayı değeri ile başlamayan, tek parçalı ve tam sayı element çarpanlarına sahip formüllerin miktar değerinin *1 mol* olduğu kabul edilerek düzeltme yapılacaktır (A_nB_m

 $\rightarrow 100A_nB_m (m,n)\%1 = 0$). **p3f** prosedürü çıktı olarak, ilk parçayı (*parts*[0]) geri döndürülecektir ve bu parçanın sayısal önek değeri **f59** ile 100 olarak kaydedilecektir.

c60 ile **c59** koşulu arasındaki tek fark, tek parça olan kompozisyonun element sayılarının kesirli ifade olmasıdır (örn: Cu_{0.8}Cr_{0.2} gibi). Bu durumda **p6sm2f** prosedürü ile elementlerin katsayıları *mol* miktarları olarak kabul edilecektir (Cu_{0.8}Cr_{0.2} \rightarrow 0.8Cu + 0.2Cr). Ardından **f59** ile kompozisyonun *mol* değeri 100 olarak kaydedilecektir.

Parçaların katsayı türününe göre hesaplanmaya yönlendirilmesi (p0c)

Bu adımda kompozisyona ait molce ve ağırlıkça miktar ve yüzdesel değerler parça bazında hesaplanacaktır.

f61 işleminde molce miktar, yüzde ve elemental molce değerlerin kayıt altına alınması için; **f62** işleminde ise ağırlıkça miktar, yüzde ve birim mol değerlerinin kayıt altına alınması için değişkenler oluşturulmakta ve bütün değişkenlerin başlangıç değerleri sıfır (0) olarak atanmaktadır.

c67, **c68** ve **c69** koşulları birlikte *switch-case* yapısını kontrol etmektedir. **c67** kondisyonu katsayı türünün (*ftype*) "*mole*" seçilmiş olması halinde; **c68** kondisyonu ise "*weight*" olarak seçilmiş olması halinde doğru sonucunda ilerlemektedir. Varsayılan olarak "*mole*" atandığı için **c68**'in yanlış yönünün tanımlanması zorunlu değildir.



Şekil 28. p0c döngüsü (Calculate) akış diyagramı55

⁵⁵ Varsayılan olarak "*mole*" atandığı için **c68**'in yanlış yönünün tanımlanması zorunlu değildir. **c69** koşulu algoritmanın anlaşılmasını kolaylaştırmak için akış diyagramına eklenmiştir.

c69, kimyasal kompozisyonun katsayı biriminin (*funit*) yüzde (*percent*) veya miktar (*amount*) olmasını kontrol etmektedir. Yüzde (percent) seçilmesi halinde doğru (1); aksi durumda yanlış (0) yönünde işlem yapılacaktır.

- **p0moa**, molce miktar hesabını (*mole amount*)
- **p0mop**, molce yüzde hesabını (*mole percent*)
- **p0maa**, ağırlıkça miktar hesabını (*weight amount*)
- **p0map**, ağırlıkça yüzde hesabını yapacaktır (*weight percent*)

Katsayı türü (*ftype*) ve katsayı birimi (*funit*) değerleri analiz işlemi başlamadan önce, kullanıcı tarafından kimyasal kompozisyonla birlikte algoritmaya sağlanmaktadır.

Elementlerin mol ve ağırlıkça değerlerinin hesaplanması (p0e)

Bir önceki adımda her bir parçaya ait ağırlık ve molce hesaplamalar yapıldıktan sonra, kimyasal kompozisyonun içerdiği her bir elementin toplam ağırlık ve molce miktar ve yüzde değerleri bu adımda hesaplanmaktadır.

Bu adımdan sonra analiz tamamlanarak sonuç değeri JSON objesi olarak kullanıcıya aktarılacaktır.



Şekil 29. p0e döngüsü (Elemental) akış diyagramı

p0e döngüsünde ilk olarak **p7** prosesi çalıştırılarak boş bir element listesi (*new CCElements*) oluşturulur ve **f63** ile değişkene atanır (*this.elements*). Daha sonra döngü değişkenleri oluşturulur (i=j=0) ve önceki aşamalarda elde edilmiş olan tüm parçalar (*parts*) bu döngüde işlenir.

c70 kontrolü *i*. parçanın (*parts*[i]) varlığını kontrol etmektedir. Eğer parça (*part* = *parts*[i]) mevcutsa; parçadaki elementler iç döngüye sokulur. Döngünün her bir elemanının (*parts*[i].*elements*[j]) varlığı **c71** ile kontrol edilir.

c71 kontrolün başarılı olması halide (*parts*[i].*elements*[j] mevcut), **p8** ile boş element taşıyıcı nesne oluşturulur (*new CCElement*) ve **f64** ile değişkene aktarılır (*this.elements*[<*symbol*>]). Bu nesne, elemente ait molce ve ağırlıkça miktar ve yüzde değerleri⁵⁶, 1 mol elementin ağırlığını, toplam atom sayısı ve elementin atom numarasını (Z) barındırmaktadır.

f65 işlemi, ilgili elementin toplam atom sayısını hesaplamak için işlem yapmaktadır. Bir önceki c70 döngüsünün bitiminden sonra *i* ve *j* değerleri yeni bir döngü için tekrar sıfırlanır (i=j=0) ve c70 - c71 döngüleri yeniden başlatılır. Döngüde karşılaşılan elementin sembolü dikkate alınarak; ilgili elementin atom sayısı önceki değeri ile toplanır. f65 işleminin matematiksel ifadesi aşağıdaki denklemde görülebilir. Denklemde yer alan $\sum n_i$ değeri, materyaldeki toplam atom sayısını temsil etmektedir.

this.elements[k].count =
$$\sum_{i} n_{i}$$
 (6)

Döngü tamamlandıktan sonra yeni bir döngü için *i* ve *j* değerleri tekrar sıfırlanır (i=j=0) ve **c70 - c71** döngüleri tekrar başlatılır. **f66** işleminde, ilgili elementin ağırlıkça yüzde değerleri önceki değeri ile toplanır.

this. elements[k]. weight. percent =
$$\sum_{i} A_{i}n_{i}A_{p}P_{p}^{-1}$$
 (7)

Denklemde A_i değeri ilgili elementin 1 mol değerinin ağırlığını (*1 mole element weight*), n_i parçadaki atom sayısını, A_p parçanın 1 molünün ağırlığını (*1 mole part weight*) ve P_p ise parçanın ağırlıkça yüzde değerini (*part weight percent*) temsil etmektedir.

Son parçanın son elementi için f66 işlemi uygulandıktan sonra c71 ve c70 döngüleri tamamlanır ve kimyasal kompozisyonda yer alan tüm elementler için toplam atom sayısı ve

⁵⁶ Bu döngülerde molce ve ağırlıkça miktar ve yüzde değerleri, toplam atom sayısı *sıfır (0)* olarak tanımlanacaktır. Sonuç değerlerin tespiti sonraki döngülerde toplanarak elde edilecektir.

ağırlıkça yüzde değerleri hesaplanmış olur. Sonraki üç döngüde ise tespit edilen elementler **c72** ile döngüye sokularak kalan hesaplamalar yapılır.

c71 döngüsü, ilgili parçada yer alan elementleri işleme alırken; c72 döngüsü tüm kompozisyondaki elementleri işleme almaktadır.

f67 işleminde kompozisyona ait toplam element mol değeri hesaplanacaktır. Bu değer, sonraki döngüde yer alan **f68** işleminde ilgili elementin molce yüzde değerinin hesabında kullanılmaktadır.

this. elements[k]. mole. formula =
$$W_e = (P_{Ae}A_E^{-1})_k$$
 (8)

this.mole.elements =
$$W_{\Sigma e} = \sum_{i} (W_e)_i$$
 (9)

Denklem 9'da **c72**₁ döngüsündeki ilgili elementin, tüm içerikteki miktar değeri W_e ile temsil edilmektedir. Bu değer, P_{Ae} sembolü ile temsil edilen, elementin tüm içerikteki sahip olduğu ağırlıkça yüzde değerinin A_E sembolü ile temsil edilen elementin 1 molünün ağırlığına bölümünden elde edilmektedir.

this. elements[k]. mole. percent = $P_{We} = W_e W_{\Sigma e}^{-1} 10^2$ (10)

Denklem 10'da $c72_2$ döngüsünde ilgili elementin, tüm içerikteki molce yüzde değeri hesaplanmakta ve P_{We} ile temsil edilmektedir. Bu değerin hesabı için elementin tüm içerikteki, W_e ile temsil edilen, molce miktar değeri 100 ile çarpılıp; $W_{\Sigma e}$ ile temsil edilen, tüm elementlerin içerikteki toplam molce miktarına bölünmekte ve sonuç değeri **f68** ile kaydedilmektedir.

this.elements[k].weight.formula =
$$A_e = P_{We}A_E^{-1}10^{-2}$$
 (11)

p0e prosedürünün son döngüsü olan **c72**₃ aşamasında ilgili elementin ağırlıkça toplam miktar değeri hesaplanarak **f69** işlemi ile kaydedilmektedir. Denklem 11'de görülen bu işlemde, A_e elementin ağırlıkça toplam miktarını, P_{We} elementin molce yüzde değerini, A_E elementin 1 molünün ağırlığını temsil etmektedir.

Parçaların mol ve ağırlıkça değerlerinin hesaplanması (p0mXX)

p0c prosedürünün son adımında yer alan ve birbirine benzer işlevler yürüten **p0moa**, **p0mop**, **p0maa** ve **p0map** prosedürleri, katsayı ve çarpanların anlamlandırılmasını sağlamaktadır. Bu adıma kadar kimyasal kompozisyonda yer alan sayı değerlerinin temsil ettiği birimler tanımsızdır. Dört prosedürde de **c70** koşulu parçaların (*parts*) döngüsünde *i*. parçanın (*parts*[i]) varlığını kontrol etmektedir.

- f70: parçanın mol miktarı
- f71: parçanın birim mol ağırlığı
- f72: parçanın mol yüzdesi
- f73: parçanın ağırlık miktarı
- f74: parçanın ağırlıkça yüzdesi

değerlerinin kaydedilmesi işlemleri için kullanılmaktadır.

f70

f73

В



Şekil 30. p0moa (A) mol miktarı, p0mop (B) molce yüzde, p0maa (C) ağırlık değerleri, p0map (D) ağırlıkça yüzde dağılımına göre analiz için üretilen metodların akış diyagramları

D

f72

f70

p0moa prosedüründe katsayı değerleri mol miktarını temsil ettiği için **f70** işleminin değeri **p6smff** (*part.setMoleFromFraction*) prosedüründen elde edilecektir. Birim molekül ağırlığı **p6cmw** (*part.calculateMoleWeight*) prosedürü ile hesaplanıp, **f71** işlemi kullanılarak kaydedildikten sonra; molce yüzde değeri **p6cmp** ile hesaplanarak **f72** işlemi ile kaydedilecektir. Parçanın ağırlıkça miktar değeri **p6cwfm** (*part.calculateWeightFromMole*) prosedüründen elde edilerek **f73** işlemi ile kaydedildikten sonra; son olarak ağırlıkça yüzde değeri **p6cwp** (*part.calculateWeightPercent*) ile hesaplanarak **f74** işlemi ile kaydedilir.

p0mop prosedüründe katsayı değerleri mol yüzdelerini temsil etmektedir. Bu nedenle ilk olarak p6smpff (*part.setMolePerfentFromFraction*) prosedürü çalıştırılır ve f72 işlemi ile molce yüzde değerleri kaydedilir. Daha sonra birim molekül ağırlığı p6cmw (*part.calculateMoleWeight*) prosedürü ile hesaplanıp, f71 işlemi tetiklenir. Yüzde değerleri daha önce hesaplandığı için mol miktar da hesaplanabilir. p6smfp (*part.setMoleFromPercent*) prosedürü ile hesaplanan mol miktarları f70 işlemi ile kaydedilir. Parçanın ağırlık değerinin de mol miktarından hesaplanması için p6cwfm (*part.calculateWeihgtFromMole*) prosedürü çalıştırılarak f73 işlemi ile kaydedilir. Son olarak ağırlıkça yüzde değerinin hesaplanması için p6cwp (*part.calculateWeightPercent*) prosedürü çalıştırılır ve sonuçlar f74 işlemi kullanılarak kaydedilir.

p0maa prosedüründe katsayılar ağırlıkça miktarı temsil etmektedir. Bu nedenle ilk olarak **p6swff** (*part.setWeightFromFraction*) prosedürü çalıştırılır ve ağırlık miktar değerleri **f73** işlemi ile kaydedilir. Birim molekül ağırlığının hesaplanması için **p6cmw** (*part.calculateMoleWeight*) prosedürü tetiklenir ve sonuçlar **f71** işlemi ile kayıt altına alınır. Ağırlık miktar değeri hesaplandığı için ağırlıkça yüzde değeri de hesaplanabilir. **p6cwp** (*part.calculateWeightPercent*) prosedürü ile hesaplanan ağırlıkça yüzde değeri, **f74** işlemi ile kaydedilir. Mol miktarının hesabı için ağırlık miktarı değerlerinden yararlanan **p6cmfw** (*part.calculateMoleFromWeight*) prosedürü çalıştırılır ve sonuç **f70** işlemi ile kaydedilir. Son olarak molce yüzde değerlerinin hesabı için **p6cmp** (*part.calculateMolePercent*) prosedürü çalıştırılır ve sonuç değerleri **f72** işlemi ile kaydedilir.

p0map prosedüründe katsayılar ağırlıkça yüzde değerlerini temsil etmektedir. Bu nedenle ilk olarak p6swpff (part.setWeightPercentFromFraction) prosedürü çalıştırılır ve sonuç değerler f74 işlemi ile kaydedilir. Daha sonra birim molekül ağırlık değeri p6cmw (part.calculateMoleWeight) prosedürü ile hesaplanır ve sonuçlar f71 işlemi ile kaydedilir. Ağırlıkça yüzde değeri bilindiği için mol ağırlık miktarı p6cmfp (part.calculateMoleFromPercent) prosedürü ile hesaplanarak f70 işlemi tetiklenir. Mol miktarı bilindiği için mol yüzde değeri **p6cmp** (*part.calculateMolePercent*) prosedürü ile hesaplanır ve sonuç **f72** işlemi ile kaydedilir. Son olarak ağırlıkça yüzde değeri p6cwfp (part.calculateWeightFromPercent) prosedürü kullanılarak hesaplanır ve f73 işlemi kullanılarak kaydedilir.

p0c prosedürünün bitiminde tüm katsayı değerleri anlamlandırılmış olacaktır. Ayrıca; mol ve ağırlıkça miktar ve yüzde değerlerinin birbirine dönüşümlerinden faydalanılarak aynı kimyasal kompozisyonu temsil eden dört farklı formül elde edilecektir.

Karakter listesi (p1) prosedürü

p1 prosedürü bir boyutlu bir dizi objesinden türetilmiştir. Dizinin her bir elemanı, metin olarak girişi yapılan kimyasal kompozisyonun bir karakterini temsil eden **p4** prosedürü ürün objesinden oluşmaktadır.





c0 kontrolcüsü ile başlayan p1 prosedüründe ilk olarak giriş parametresinin verilmiş olması kontrol edilir. c0 ile denetlenen bu kontrol, p1 objesinin iki farklı noktada tetiklenmesinden kaynaklanmaktadır. Eğer giriş parametresi verilmemişse; boş p1 objesi geri döndürülecektir.

Metin değeri ile başlatılan **p1** objeleri ilk olarak **f1** işlemi ile kırpılır. Bu kırpma işleminde metnin önünde ve sonunda yer alan boşluklar temizlenir ve sonuç değer **d3** taşıyıcısına aktarılır. **d3** taşıyıcısının boş olması **c1** tarafından kontrol edilir. Boş olmayan **d3** taşıyıcısı **f2** işlemi ile her elemanı bir karakter olan bir boyutlu diziye dönüştürülür.

c2 kontrolcüsü f2 işlemi ile diziye dönüşen d3 değişkeninin i. elemanının varlığını denetlemektedir. Döngünün bitmiş olması halinde p1 prosedürü sonlandırılır ve sonuç obje geri döndürülür. c3 kontrolcüsü ile i. karakterin yeni satır (4), boşluk veya sekme (*tab*) olması düzenli ifade (*RegExp*) kullanılarak kontrol edilir (/\r\n|\r|\n|\t|\s/). Sonucun doğru olması halinde indeks değişkeni bir artırılarak (i++) tekrar c2 kontrolcüsüne aktarılır.

f3 işlemi ile karakterin *ASCII* kod karşılığı alınır (*charCodeAt*) ve d4 değişkenine atanır. c4 kontrolcüsü ile *ASCII* değerin 8203 olması kontrol edilir. Bu değer sıfır boyutlu boşluk (*zero width space*) olarak adlandırılır ve c3 denetimi ile yakalanamaz. c4 kontrolcüsünün doğru sonuç vermesi halinde indeks değişkeni bir artırılarak (i++) sonraki karakterin döngüde işlenmesi sağlanır.

d5 değişkeni p4 prosedürünün giriş argümanını oluşturan bir objedir. Anahtar olarak *"key"*, *"code"*, *"prev"* ve *"index"* tanımlamalarında sırasıyla "karakterin metin değeri", *"ASCII* değeri", "bir önceki karakter" ve "indeks numarası" taşımaktadır.

p4 prosedürü tarafından üretilen karakter objesi d6 değişkenine atanır. Daha sonra f4 işlemi ile içinde bulunduğu p1 objesinin sonuna eklenir (*this.push*). c5 kontrolcüsü d6 değişkeni içerisinde tür anahtarının (*d6.type*) değerini denetlemektedir. Eğer p4 prosedürü işlem sonucunda tanımsız bir karakter tespit ettiyse bu değer boş olacak ve c5 kontrolcüsü e0 hatası bildirilecektir. Ardından indeks değişkeni bir artırılarak (i++) döngünün bir sonraki karakteri işlemesi sağlanacaktır.

p1 prosedürü tamamlandığında cevap olarak geri döndürülecek dizinin her bir elemanı kimyasal kompozisyonun karakterinden üretilmiş p4 objesi olacaktır.

Karakter objesi (p4) prosedürü

p1 prosedürü tarafından işlenen karakterlerin "2.3.1. Karakter değişimi ile düzeltmelerin yapılması" başlığında işlenen değişime tabi tutulması, türünün (*type*) tespiti, indeks numarası, önceki ve sonra gelecek karakter objesi ile ilişkilendirilmesi gibi özelliklerinin atanması **p4** prosedüründe gerçekleştirilir.

p4 prosedürü başlatılmadan önce Tablo 2.3.3. ve Tablo 2.3.4.'de yer alan karakterlerin obje olarak kaydedilmiş olması gerekmektedir. Bu objenin her bir anahtar etiketi, tabloların ikinci sütununda yer alan, dönüşüm hedefi karakterin *ASCII* sayısı, anahtar değeri ise tabloların üçüncü sütunda yer alan *ASCII* numaralarından oluşturulmuş bir boyutlu dizi olmalıdır (örneğin: { 43: [177, 726, ..., 10753], 45 : [...], ... }).

Dönüşüm karakterlerinin tanımlanmış olduğu obje için *charMap* değişken etiketini kullanacak olursak; **c46** kontrolcüsü bu objenin anahtar değerlerinde, öntanımlı, içerme denetimi fonksiyonunu temsil eder ve *charMap[<ASCII>].includes* ile gösterilir.





c45 kontrolcüsü *charMap* değişkenin i. karakterinin varlığını kontrol etmekte ve değişim karakterinin tamamını döngüye sokmaktadır. p4 prosedüründe argüman olarak verilen karaktere p1 prosedüründe üretilmiş d5 objesinde yer alan *ASCII* sayısının c45 döngüsündeki herhangi bir indeksin dizi tipindeki değerinde mevcut bulunması halinde c46 kontrolcüsü doğru sonuç verir ve f32 işlemi ile d5 objesinin "*key*" anahtarının değeri c45 döngüsündeki anahtar olarak atanır. Ardından döngü kırılarak d19 değişken atamasına geçilir. c46 kontrolcüsünün yanlış sonuç vermesi halinde indeks değeri artırılarak (i++) c45 kontrolcüsünün sonraki *charMap* değerini işlemesi sağlanır. Döngünün bitiminin ardından gelen d19, d20 ve d21 değişkenleri bir boyutlu dizi tipinde:

- **d19** : *braOpeners*, parantez açıcılar ["(", "[", "{"]
- **d20** : *braClosers*, parantez kapatıcılar [")", "]", "}"]
- **d21** : *connectors*, ayraçlar ["+", "-", ":"] olarak tanımlanmıştır.

c47 kontrolcüsü, düzenli ifade (/[*a-zA-Z*]/) kullanarak karakterin bir harf olmasını kontrol eder. Doğru sonuç vermesi halinde **f33** işlemi ile karakter türünün (*char.type*) "*harf* (*string*)" olduğu bilgisi kaydedilir.

d19_20 değişkeni, parantez açıcı ve kapatıcıların bir boyutlu farklı bir dizi olarak ard arda birleştirilmesi ile elde edilir. Ardından gelen c48 kontrolcüsü ile p4 prosedüründe argüman olarak verilen karakterin bu dizide yer alma durumu denetlenir. Doğru sonuçlanması durumunda f34 işlemi karakter türünün "*parantez (bracket)*" olduğu bilgisini kayıt altına alacaktır.

c73 kontrolcüsü, düzenli ifade (//d|\./) kullanarak karakterin bir rakam veya ondalık ayracı (*nokta*) olduğunu kontrol edecektir. Olumlu sonuçlanması halinde f75 işlemi ile karakter türünün "*sayı (number*)" olduğu bilgisi kaydedilecektir.

Karakterin bir ayraç olduğu bilgisi ise **c49** kontrolcüsü tarafından denetlenir. **d21** değişkeninin karakteri içermesi durumunu denetleyen **c49** kontrolünün doğru sonuçlanması halinde **f35** işlemi tarafından karakter türünün "*ayraç (connector)*" olduğu bilgisi kayıt altına alınır.

Son olarak ek ürün kontrolü düzenli ifade (/\·/) kullanılarak **c50** tarafından denetlenir. Doğru sonuçlanması halinde **f36** işlemi tarafından karakter türü "*ekstra (extraProduct)*" olarak kaydedilir.

f37 işlemi, p4 prosedüründe yeni bir değer kaydetmek için kullanılır. Karakter türünün önüne "*is*" eki getirerek yapılan bu değişkenin değeri "*doğru (true)*" olarak atanır. Örneğin; eğer karakter bir ayraç türünde ise "*this.isConnector* = *true*" olarak p4 prosedürünün çıkış objesinde değişken ataması yapılacaktır.

c51 kontrolünde karakter türünün tespit edilme durumu denetlenir. Herhangi bir tür tanımı yapılmadıysa **p4** prosedürü sonlandırılarak "*yanlış (false)*" cevabı geri gönderilecektir.

c52 kontrolü sonrası değişken türünün "*parantez (bracket)*" olması halinde, hangi tip olduğunu tespit etmek için **c53** ve **c54** kontrolleri kullanılır. Sırasıyla parantez açıcı olması halinde **f38** işlemi sonrası "*this.isOpener* = *true*"; parantez kapatıcı olması halinde ise **f39** işlemi ile "*this.isCloser* = *true*" değişken atamaları gerçekleştirilir.

Bir önceki karakter (*this.prev*), bir önceki karakterin sonraki karakteri (işlemdeki karakter, *this.prev.next = this*), "*indeks*" ve "*key*" atamalarını içeren bir obje **p4** prosedürünün sonucu olarak geri gönderilecektir. Bu değerler için gerçekleştirilecek işlem atamaları:

- **f40** : *this.key*, karakter
- **f41** : *this.prev*, önceki karakter
- **f42** : *this.index*, indeks değeri
- f43: *this.prev.next*, işlenen karakter olarak tanımlanmıştır.

Ayrıca; **p4** prosedürünün ürünü objenin metne çevrilmesi için tanımlanan prototip fonksiyon (*p4.prototype.toString*), objenin "*key*" anahtarının değerini (karakterin metin değeri) geri döndürmek üzere tanımlanmalıdır.

Karakter grupları (p2) ve karakter grubu (p5) prosedürleri

Analizin (**p0A**) ilk adımı olan karakter listesinin oluşturulması (**p1**) prosedürü tamamlandıktan sonra üretilen dizide ard arda gelen aynı türdeki karakterler, dizi objesinden türetilen, **p2** prosedürüne alınarak grup haline getirilmelidir.





Kullanıcı tarafından sağlanması gereken kimyasal kompozisyonun boş <u>olmaması</u> durumu **c6** kontrolü ile denetlenir. Ardından **p1** prosedürü ürünü dizideki tüm **p4** prosedürü ürün objeleri **c7** kontrolcüsü denetimindeki döngüye alınır.

c8 tarafından tür değişkeninin (*p4.type*) varlığı kontrol edilir. Eğer, **p4** prosedüründe, tür tespit edilmediyse; indeks değeri artırılarak (**i++**) **c7** döngü kontrolcüsüne devredilir. Tür tespiti yapılan karakter objesinin parantez veya önceki karakter ile aynı <u>olmaması</u> halinde; işlemdeki karakter **p2** dizisinin son elemanının (*this[this.length-1]*) sonuna eklenir (<**p5a**>.*add*).

c9 kontrolcüsünün ilk indeks değerinde, ard arda aynı tür gelme ihtimali olmadığı için, *"yanlış (false)*" sonuçlanma ihtimali yoktur. İlk indeks değerinde ve *"doğru (true)*" değeri ile sonuçlanan **c9** kontrollerinde **p5** prosedürü çalıştırılarak *"karakter grubu*" objesi oluşturulur.

p5s işlemi ile önceki adımda oluşturulan karakter grubu objesinin tür ataması (*group.type*) döngüdeki karakterin türü (*char.type*) olacak şekilde kaydedilir. Döngünün karakter türüne göre yeni bir **p5** objesi oluşturmasından dolayı bu değer gruptaki tüm elemanlar

için aynı olacaktır. Tür ataması kaydedilen yeni grup objesi **d7** olarak saklanır ve içinde bulunduğu **p2** prosedürü ürününe eklenerek (**p2p** veya *this.push*) son elemanı haline geçer.

c10 ile kendisinden önce bir grubun eklenme durumu kontrol edilir. Eğer kendisinden önce bir grup mevcutsa f5 işlemi ile bu bilgi kayıt altına alınır (*group.prev*); aksi durumda f6 işlemi ile ayraç türündeki sanal bir obje önceki grup bilgisi olarak kaydedilir. Sanal da olsa bu aşamada önceki bir grup obje bilgisine sahip olan mevcut grup için f7 işleminde önceki gruba ait sonraki değer ataması mevcut grup olacak şekilde (*group.prev.next* = *group*) kaydedilir.

f7 işlemi sonrasında da işlemdeki karakter **p5a** prosedür metodu kullanılarak **p2** dizisinin son elemanının (*this[this.length-1]*) sonuna eklenir.

Karakter grubu prosedürü **p5** olarak tanımlanmıştır ve obje türündeki değişkenden türetilmiştir. Oluşturulma işlemi sonrasında geri dönen cevap içerisinde **p1** prosedürü çalıştırılarak sonucu "*items*" anahtarına kaydedilir (*return { items : new p1 }*).

p5 prosedürü üç metoda sahip olmalıdır:

- **p5f** : *first*, "*items*" dizisinin ilk değerini geri gönderir
- **p5a** : *add*, "*items*" dizisinin sonuna ekleme yapar
- **p5s** : *set*, objeye yeni anahtar kaydeder

Parçalar (p3) prosedürü

Gruplama işlemi sonrasında ayraçlar kullanılarak "*parçalar (parts)*" dizi objesi üretilir. Bu prosedür, dizi objesinden türetilmiştir ve prosedürün sonucunda ortaya çıkan nihai ürün, "*parts*" etiketiyle, analiz sonucunda yer alacaktır.

p3 prosedürüne argüman olarak önceki adımda üretilen gruplar verilmelidir. Prosedürün ve belki metodun en önemli mantığı, p3 tarafından grupları işleme sırasının f8 işlemi kullanılarak ters çevrilmiş olmasıdır (*Array.prototype.reverse*). Tersten işleme mantığının temel sebebi sayısal değerlerin -katsayı değerleri hariç- tamamının kendinden önce gelen elemana ait olmasıdır. Çalışma süresince kimyasal kompozisyon parçalama işlemi için daha önce 3 farklı metod geliştirilmiş ancak hiçbiri bu çalışmada belirtilen tersten ilerleme mantığının stabilitesine ulaşamamıştır.





f8 işlemi ile ters sıralanan gruplar dizisinin, p3 prosedürü süresince kaynak verinin korunmasını sağlamak amacıyla, f9 işlemi kullanılarak kopyası alınmalıdır (*slice*). Daha sonra c11 kontrolcüsü ile gruplar döngüye alınır. c12 kontrolcüsü döngüdeki grubun ilk (i=0) veya ayraç türünde (*group.type* == *connector*) olmasını kontrol eder ki; her iki durumda da p6 prosedürü çalıştırılarak yeni bir parça (*part*) oluşturulması (*new p6*) gerekmektedir. Oluşturulan parça d8 ile değişkene atanır ve parçalar (*parts*) dizisine eklenir (p3p).

p3p prosedürünün ardından c13 kontrolcüsü ile işlemdeki grup türünün ayraç olması kontrol edilir. Yanlış (*false*) sonuçlanması halinde c11 kontrolcüsünün sonraki grubu işleme alması için indeks değeri artırılır (i++). Doğru (*true*) sonuçlanması halinde d8 parçasına p6ag prosedürü çalıştırılarak ekleme yapılır ve indeks değeri artırılır.

c11 döngü kontrolcüsü ile tüm gruplar işlendikten sonra f10 işlemi kullanılarak içinde bulunulan p3 prosedürü objesinin son elemanı silinir (*splice*). Silme işleminin nedeni önceki döngüde sona adımda bir tane fazla parça (*part*) üretilmesidir.

c14 kontrolcüsüne varıldığında parçalar dizisi (*parts*) tamamlanmış olacaktır. Bu adımda parçalar, c14 kontrolcüsü kullanılarak döngüye sokulur. Döngünün amacı her bir parçada yer alan bilginin ortaya çıkarılmasıdır. Bilgiyi işleyen prosedürler ise aşağıdaki gibi sırlanabilir.

• **p6ee** : *extractElements* ile elementler

- **p6ei** : *extractIntegers* katsayı ve çarpanlar
- **p6eb** : *extractBrackets* parantezler (*alt formül grupları*)
- **p6ep** : *extractProducts* ek ürünler işaretlenir

Parçalar alt prosedürleri (p3mfpf ve p3sm2f)

Parçalar dizisi üzerinde işlem yapmak için üç metod tanımlanmalıdır. Metodlardan ilki **p3f** metodu, ilk parçayı geri göndermelidir (*this[0]*). Diğer modüllerden **p3mfpf**, kayıp katsayıya sahip parçanın formül metnini; **p3sm2f** ise çarpanların katsayıya dönüşümünü sağlamalıdır.



Şekil 35. p3mfpf kayıp katsayı parçası (A) ve p3sm2f çarpan-katsayı dönüştürücü (B)

p3mfpf, c16 kontrolcüsü ile denetlenen döngü, parçaları işleme almaktadır. c17 kontrolcüsü ise döngüdeki parçanın katsayı değerine sahip olmasını denetlemektedir. p3sm2f, yine c16 kontrolcüsü ile parçalar döngüsü denetlenmektedir. Döngüdeki parça p6sm2f metodu ile çarpan-katsayı dönüşümünü gerçekleştirmekte ve geriye çarpan değerini göndermektedir. Geri dönen çarpan değeri, f11 işlemi ile parçaya katsayı olarak kaydedilmektedir.

Parça prosedürü ve parça grubu ekleyici (p6 ve p6ag)

Parçalar (*parts*) objesinin her bir dizi elemanını, parça (*part*) objesi oluşturmaktadır. Parça objesi, "*Object*" nesnesinden türetilmiştir ve parçaya ait formül, elementlerin listesi, ağırlık ve molce kütle ve yüzde değerlerini barındırmaktadır.



Şekil 36. Parça (p6, A) ve parça grubu ekleyici (p6ag, B) alt prosedürleri akış diyagramları

p6, parça objesi ilk olarak p7 prosedürünü tetiklemektedir. Bu prosedür elementleri taşıyacak bir obje üretmektedir ve f12 işlemi ile üretilen obje kayıt altına alınmaktadır (*this.elements* = new p7). Daha sonra sırasıyla f13 işlemi ile parçaya ait formülün metin değeri
(*this.formula* = ""), **f14** işlemi ile ağırlıkça bilgileri barındıracak olan obje (*this.weight* = {}), **f15** işlemi ile molce bilgileri taşıyacak obje kaydedilmektedir.

p6ag alt prosedürü parçaya yeni bir grup eklemek için kullanılmaktadır ve f13r işlemi ile formülün metin değeri; gönderilen grubun metin değeri ile birleştirilir (*this.formula* = *group.value* + *this.formula*). Ardından f12p işlemi ile f12 işlemi sonucunda kaydedilmiş element taşıyıcı dizisine ekleme yapılmaktadır (*this.elements.push group*).

Çarpan - katsayı dönüştürücü (p6sm2f)

Parçaya ait katsayının çarpana dönüşümü, **c28** kontrolcüsü tarafından denetlenen element taşıyıcı objenin (*this.elements*) elemanlarının döngüsünde her bir elemanın çarpan değerinin varlığının **c20** tarafından kontrol edildikten sonra; eğer çarpan varsa, **f17** işlemi tarafından katsayıya dönüştürülmesinin (*this.fraction* = *this.multiply*) ardından ve **c20** kontrolünden sonra, **f18** işlemi ile çarpan değerinin bir (*1*)'e eşitlenmesi işleminden oluşmaktadır. Son olarak **f19** işlemi ile, döngüdeki son elementin katsayı değeri (*eski çarpan, element.fraction*) fonksiyonun sonucu olarak geri gönderilecektir.



Şekil 37. Parçanın elementlerin ait katsayıların p6sm2f metodu ile çarpanlara dönüştürülmesi

p6sm2f metodu, kendisinden önce kontroller yapıldıktan sonra çalıştırılmaktadır ve varlığının nedeni, her bir parçasında yalnızca bir (*I*) element olan kompozisyonlarda verilen çarpan değerlerinin aslında katsayıları temsil etmesidir ($A_x + B_y \rightarrow xA + yB$). Bu nedenle **c28** kontrolcüsünün birden fazla çalışması beklenmemelidir.

Element parçalayıcı alt prosedür (p6ee)

p6ee metodunda, parça (*part*) içerisinde bulunan gruplardan metin türünde olanların döngü içerisine alınarak birleştirilmesi ve her adımda yeni üretilen metin değerinin, bir elementin sembolü olduğunu varsayarak, periyodik cetvelde yer alma durumları kontrol edilmektedir.



Şekil 38. p6ee metodu ile element bilgisinin parçadan türetilmesi akış diyagramı

p6ee metodunda, ilk olarak p7 ile element taşıyıcı bir dizi nesnesi oluşturulmakta ve d14 ile değişkene atanmaktadır. c28s kontrolcüsü, mevcut parçanın içerdiği elementler objesinin kopyasının ilgili indeks değerinin varlığını kontrol etmektedir ve indeks değerindeki her bir işleme alınacak obje grup (*group*) tipinde olacaktır.

İşleme alınacak grup tipindeki objenin ilk olarak **c41** kontrolcüsü ile metin değerinde (*group.isString*) <u>olmama</u> durumu denetlenmektedir. Çünkü metin değerinde olmayan dizi elemanlarının bir elementi temsil etme ihtimali yoktur ve **d14p** işlemi ile daha önce üretilmiş **p7** objesine eklenerek döngü sonraki indeks değerine geçiş yaptırılmalıdır.

c41 denetimi sonucunda metin türündeki grup için öncelikle d18 ile boş bir metin taşıyıcı (d18 = "") oluşturulmalı; ardından c42 döngü kontrolcüsü ile grupta yer alan harflerin tersten (*group.items.reverse*) işlenmesi sağlanmalıdır. Döngünün her adımında; işlenen harf, d18c işlemi kullanılarak, d18 değişkeninin önüne eklenmelidir (d18 = harf + d18). Oluşturulan yeni metin değerinin periyodik cetvelde bir elementin sembolü olma durumu c43 ile kontrol edilmeli; eşleşme olması durumunda p8 prosedürü ile bir element taşıyıcı oluşturularak d14p işlemi ile d14 dizisinin sonuna eklenmeli (d14.push) ve d18 sembol değişkeni, içeriğinin temizlenmesi için, yeniden tanımlanmalıdır (d18 = ""). Her iki durumda da, indeks değeri artırılarak döngüye devam edilmelidir (j++).

c42 kontrolcüsünün denetimindeki döngüsünün tamamlanmasından sonra, c44 ile d18 değişkenin içeriğinin dolu olma durumu denetlenmelidir. Tüm karakterlerin bir elementin sembolünde yer alması gerektiğinden; beklenti bu değişkenin boş olması yönündedir. d18 değişkenin dolu durumda e2 ile hata kaydı alınmalıdır.

Son olarak **f12r** ile prosedür boyunca üretilen elementleri taşıyan **d18** dizisi; parçanın elementleri olarak atanmalıdır (*this.elements* = d18).

Sayısal değer parçalayıcı alt prosedür (p6ei)

p6ee metodu sonrasında parça içerisindeki elementler ortaya çıkacak ve bu elementlerinden herhangi birinin ardından gelecek sayısal değer, o elementin parça içerisindeki atom sayısını temsil edecektir.

p6ei metounda da p6ee metodunda olduğu gibi ilk olarak p7 prosedürü ile boş bir element taşıyıcı dizi oluşturularak d14 değişkenine atanmalı; ardından c28s ile parçadaki grupların kopyası döngüye alınmalıdır.



Şekil 39. p6ei ile parça içerisinde yer alan sayısal değerlerin anlamlandırılması

c22 kontrolcüsü ile döngüdeki grup objesinin sayısal değer türünde olduğu denetlenmelidir. Sayısal değere sahip grup objesi ile karşılaşılması halinde değer, f20 işlemi kullanılarak hafızaya alınmalı ve c28s döngüsünü sonraki grubu denetlemesi için ilerletilmelidir.

c23 kontrolcüsü, hafızada sayısal bir değer olma durumunu denetlemektedir. Eğer hafızada bir sayısal değer varsa; döngüdeki grubun çarpan değeri, **f21** işlemi kullanılarak, hafızadaki sayısal değere eşitlenmeli ve **f22** işlemi ile sayısal değer değişkeni silinmelidir. **c23** kontrolü sonrasında döngüdeki grup **d14p** işlemi ile **d14** değişkenine eklenmelidir (*push*).

c28s kontrolündeki döngünün bitiminden sonra c23 ile hafizada sayısal değerin mevcut olma durumu yeniden denetlenmelidir. Parçalama işlemi sağdan sola doğru yapıldığı için (*varsa*) parçanın önündeki katsayı değeri herhangi bir gruba atanamaz ve hafizada kalır. c23 kontrolcüsünün denetimindeki bu durumun gerçekleşmesi halinde f23 işlemi ile hafizada kalan son sayısal değer parçaya katsayı olarak kaydedilmelidir (*this.fraction* = $\langle f20 \rangle$).

Son olarak, **p6ee** işleminde olduğu gibi, **d14** değişkeninin parçanın elementleri olarak atanması için **f12r** işlemi tetiklenir (*this.elements* = d14).

Parantez parçalayıcı alt prosedür (p6eb)

Bazı kimyasal kompozisyon yazım şekilleri moleküllerin iç içe gruplanmasına imkan sağlamaktadır. Örneğin; boraksa ait olan, Na₂[B₄O₅(OH)₄]·8H₂O formülünde iç içe geçmiş iki grup yer almaktadır. **p6eb** prosedürü parantezlerin açılış ve kapanış pozisyonlarına göre parçalama yaparak bu grupları ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 40. Parantez parçalama alt prosedürü akış diyagramı

Parantez parçalama prosedürü de, önceki iki prosedürde olduğu gibi, **p7** prosedürünün çalıştırılarak **d14** değişkenine atanması ile başlamaktadır. Ardından **d15** ile çarpanları taşıyacak bir dizi (*multiply* = []) ve **d16** ile açılan-kapanan parantezlerin sayılarını tutan bir obje oluşturulmalıdır (*brackets* ={ *open* : 0, *close* : 0 }).

c28s kontrolcüsü, parçada yer alan grupların kopyasının döngüsünü denetlemektedir. Her adımda karşılaştığı c29 ise grubun türünün parantez <u>olmama</u> durumunu kontrol edecektir. Olumlu sonuçlanması halinde c28s kontrolündeki döngü bir sonraki grubu işlemesi için ilerletilir. İşlenen grubun parantez olması halinde; c31 ile parantezin kapatma karakteri ")" olma eşitliği denetlenecek; olumlu sonuçlanması halinde; d16 objesinin kapatıcı sayısı, f28 işlemi ile, bir (1) artırılacaktır (*brackets.close++*). Aksi durumda c30 ile parantezin açma karakteri "(" olma durumu denetlenir ve eşitlik sağlanırsa **f27** işlemi kullanılarak **d16** objesinin açıcı sayısı bir (*1*) artırılır (*brackets.open*++).

c28s döngüsü tamamlandıktan sonra **c32** kontrolcüsü ile **d16** değişkeni içerisinde barındırılan parantez açma ve kapatma karakterlerinin sayısının eşit <u>olmama</u> durumu denetlenir. Beklenti, parantez açma karakteri sayısınca; kapatma karakterinin olmasıdır. Bu nedenle **c32** kontrolcüsünün olumlu (sayıların eşit <u>olmadığı</u>) sonuçlanması halinde **e1** ile hata kaydı alınmalıdır. p6eb prosedürünün bu noktaya kadar olan süreci hata tespiti yapmaktadır.

Önceki adımda yapılan kontrollerin ardından, indeks değeri sıfırlanarak **c28s** döngüsü yeniden başlatılır. İlk olarak **c29** kontrolcüsü ile yeniden parantez <u>olmama</u> durumu denetlenir. Olumlu sonuçlanması halinde **c35** kontrolcüsü ile **d15** (*multiply*) dizisi döngüye sokulur. Döngünün her adımında **f29** işlemi ile grubun çarpan değeri veya bir (1) sayısı, **d15** dizisinin döngüdeki değeri ile çarpılır ve grubun çarpan değeri olarak yeniden atanır.

c35 döngüsünün ardından, parantez kapatma işaretinden sonra gelen sayı değeri içeri dağıtılmış olacaktır. Çarpan değeri değişen grup objesi d14p işlemi ile d14 dizisinin sonuna eklenmeli ve c28s döngüsünü bir sonraki grubu işlemesi için ilerletilmelidir.

c31 kontrolcüsü, c29'un olumsuz sonuçlanması (grubun türünün parantez olması), halinde çalışmalı ve parantez işaretinin kapatıcı karakter olmasını denetlemelidir. Başarılı olması durumunda, d15p işlemi kullanılarak, grup çarpanı veya bir (1) sayısı, d15 dizisine eklenmeli (*multiply.push*), ardından c28s döngüsü bir sonraki adıma aktarılmalıdır.

c30 kontrolcüsü, parantezin açıcı karakter olmasını denetlemelidir. Açıcı karakter olması durumunda, c38 ile d15 dizisinin dolu olduğu (d15.length > 0) kontrol edilmelidir. c38'in olumlu sonuçlanması halinde, d15s işlemi ile d15 dizisinin son elemanı silinmelidir. Aksi durumda (d15 dizisi boş ise) e1 ile hata kaydı alınmalıdır.

c28s döngüsü ikinci kez tamamlandıktan sonra, c38 kontrolcüsü ile d15 dizisinin dolu olma durumu yeniden denetlenmeli; olumlu sonuçlanması halinde e1 ile hata kaydı alınmalıdır. Çünkü döngü bittiği anda bütün çarpanların d15s işlemi ile silinmesi beklenmektedir.

Son olarak önceki iki metodda olduğu gibi, **d14** değişkeninin parçanın elementleri olarak atanması için **f12r** işlemi tetiklenir (*this.elements* = d14).

Ek ürün parçalayıcı alt prosedür (p6ep)

Diğer parçalama metotlarında da olduğu gibi, p6ep metodunda da ilk olarak p7 prosedürü çalıştırılarak d14 dizisi oluşturulmalıdır. d14 dizisi oluşturulduktan sonra, d11 ile çarpan değişkeni oluşturularak sıfır (0)'a eşitlenmelidir (d11 = 0).



Şekil 41. p6ep metodu ile ek ürün bilgisinin parçalanması

f25 işlemi ile parçada yer alan grupların bir kopyası alınmalı ve sıralaması ters çevrilmelidir. Ardından **c28sr** kontrolcüsü ile ters çevrilen gruplar döngüye alınmalıdır. Döngünün her bir adımında **c26** kontrolcüsü ile grup türünün "*ek ürün*" olma durumu denetlenmelidir.

c26 kontrolcüsünün olumlu sonuçlanması halinde **d11m** işlemi kullanılarak **d11** değişkeninin değeri (*varsa*) grubun çarpanına veya (*yoksa*) bir (*1*)'e eşitlenmeli ve **c28sr** kontrolündeki döngü ilerletilmelidir.

Grup türünün "*ek ürün*" <u>olmaması</u> halinde; **c27** ile **d11** değişkeninin sıfırdan büyük olma durumu kontrol edilmelidir. Eğer büyükse; grubun çarpan değeri, **f26** işlemi kullanılarak **d11** ile çarpılmalıdır (*group.multiply* *= *d11*).

c27 denetiminden sonra, d14p işlemi kullanılarak, c28sr döngüsünde işlenen grup, d14 dizisine eklenmelidir (d14.push). Metodun sonunda, önceki parçalama metotlarında da olduğu gibi, d14 değişkeninin parçanın elementleri olarak atanması için f12r işlemi çalıştırılmalıdır (*this.elements* = d14).

Diğer parça alt prosedürleri

Parça (part) prosedürüne ait doğrudan matematiksel işlemler yapan veya değişim parametreleri ile sınırlı metodlar bulunmaktadır. Bu metodlar genellikle molce-ağırlıkça miktar ve yüzde dönüşümlerinde kullanılmaktadır.

• **p6smff**: *setMoleFromFraction*, mol miktarı değerini kullanıcı tarafından parçaların önünde belirtilen katsayıdan almak için üretilmiştir (*this.mole.formula = this.fraction*).

- p6smfp: setMoleFromPercent mol miktarı değerini, hali hazırda bilinen molce yüzde değerinden hesaplamaktadır (*this.mole.formula = this.mole.percent / 100*).
- **p6smpff**: *setMolePercentFromFraction* mol yüzde değerini parçanın önünde bulunan sayısal katsayı değerinden almaktadır (*this.mole.percent = this.fraction*).
- **p6swff**: *setWeightFromFraction*, ağırlıkça miktar değerini katsayıdan almak için kullanılmaktadır (*this.weight.formula* = *this.fraction*).
- **p6swpff**: *setWeightPercentFromFraction* ağırlıkça yüzde değerini parçanın önünde yer alan katsayıdan almak için kullanılır (*this.weight.percent = this.fraction*).
- **p6hmAe**: *hasMultiplierAllElements* parçada yer alan tüm elementlerin bir çarpan değerine sahip olduğunu kontrol eder. Kullanımı tek elemente sahip parçaların katsayıçarpan dönüşümüdür. Elementlerin çarpan değerleri, sembollerinden sonra gelen sayısal değeridir. Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.
- **p6hmae**: *hasMultiplierAnyElement* parçada yer alan herhangi bir elementlerin çarpan değerine sahip olduğunu kontrol eder. Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.
- **p6hf**: *hasFraction* parçanın önünde sayısal bir katsayı değerinin varlığını kontrol etmektedir. Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.
- p6hn: *hasNumeric* parçada herhangi bir sayısal değerin varlığını kontrol etmektedir.
 Sayısal değerin, katsayı veya çarpan olması fark etmemektedir. Doğru/yanlış bilgisi
 (boolean) geri dönmelidir.
- p6isse: *isSingleElement* parçada yer alan element sembollerinin birden fazla olma durumunu ve bu elementin çarpan değerinin bir (1) olduğunu kontrol etmektedir (Örneğin; H (*hidrojen*) element iken H₂ bir molekül olduğu için parçada tek element var gibi düşünülemez. Ancak H_{0.4} şeklinde bir yazımda da 0.4 çarpan değeri aslında atom sayısını değil; miktar veya yüzdeyi temsil edeceği için tek element olarak alınmalıdır). Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.
- **p6ifAm**: *isFractionalAllMultipliers* parçada yer alan elementlerin çarpan değerlerinin tamamının kesirli olmasını kontrol etmektedir.. Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.
- **p6ifam**: *isFractionalAnyMultiplier* parçada yer alan element çarpan değerlerinin herhangi birinin kesirli olma durumunu kontrol etmektedir. Doğru/yanlış bilgisi (boolean) geri dönmelidir.

Buraya kadar belirtilen prosedürler analiz edilecek kimyasal kompozisyonun üzerinde testler ve dönüşümler yapmak için kullanılmaktadır. Bu metodlardan ayrı olmak üzere bazı hesaplama metodları da parça içerisinde tanımlanmalıdır. Hesaplamalar için kullanılacak metodlar:

- **p6cwp**: *calculateWeightPercent*, giriş argümanı olarak toplam ağırlıkça miktar değerini alır ve ağırlık miktar değerini de kullanarak; ağırlıkça yüzde değerini hesaplar $(A_P = A_i * 100 / \Sigma A_i)$.
- **p6cwfm**: *calculateWeightFromMole* birim mol ağırlığı ve mol miktarı değerlerini kullanarak parçanın ağırlıkça miktar değerini hesaplar ($A_i = W_i * A_W$).
- **p6cwfp**: *calculateWeightFromPercent* ağırlıkça miktar değerini molce yüzde ve birim mol ağırlığı bilgilerini kullanarak hesaplar ($A_i = W_P * A_W / 100$).
- **p6cmw**: *calculateMoleWeight*, parçada bulunan tüm elementlerin oranlarına göre ağırlıklarını toplayarak; birim mol ağırlığını hesaplar ($A_W = \Sigma A_{Ei}$). Metod, cevap olarak hesaplanan birim mol ağırlığı değerini geri gönderir.
- **p6cmp**: *calculateMolePercent* argüman olarak toplam mol miktarı değerini alır ve parçada mevcut bulunan mol miktarı bilgisini kullanarak; parçanın molce yüzde değerini hesaplar ($W_P = W_i * 100 / \Sigma W_i$).
- **p6cmfw**: *calculateMoleFromWeight* parçanın ağırlık miktarı ve birim mol ağırlığı değerlerini kullanarak mol miktarını hesaplar ($W_i = A_i / A_W$).
- **p6cmfp**: *calculateMoleFromPercent* parçanın ağırlıkça yüzde ve birim mol ağırlığını kullanarak parçanın mol miktarını hesaplar ($W_i = A_P / A_W$).

Hesaplamalar için kullanılan matematiksel ifadelerde yer alan A_P parçanın ağırlıkça yüzde değerini, A_i parçanın ağırlık değerini, ΣA_i toplam ağırlık değerini, W_i parçanın mol miktarını, A_W parçanın birim mol ağırlığını, W_P parçanın molce yüzde değerini, ΣA_{Ei} parçada yer alan elementlerin oranlarına göre ağırlık değerlerinin toplamını, ΣW_i toplam mol miktarını ifade etmektedir.

Element (p8) ve elementler (p7) prosedürleri

Analiz prosedürlerinde sıkça kullanılacak olan element (**p8**) ve elementler (**p7**) prosedürleri sırasıyla, obje ve dizi tipindeki objelerden üretilmiştir. Elementler (*elements*) prosedürü herhangi bir alt prosedüre sahip değildir. Dolayısıyla **p7** prosedürü yerine dizi (*Array*) objesi de kullanılabilir.

Element (**p8**) prosedürü, argüman olarak obje alır ve objeye ait bütün anahtar-değer verilerini döngü içerisinde kendisine kopyalar.



Şekil 42. Element (p8) prosedürü akış diyagramı

f44 işlemi ile p8 prosedürüne, oluşturulan objenin bir element olduğu bilgisini saklaması için değişken atanır (*this.isElement = true*). Ardından c55 döngü kontrolcüsü ile argüman olarak verilen objenin her bir elemanı işleme alınır.

f45 işlemi kullanılarak c55 döngüsünde işlenen anahtar-değer bilgisi p8 objesine kaydedilir (*this[key[i]] = value[i]*). Ardından i++ işlemi ile indeks değeri artırılarak c55 döngüsünün sonraki adıma geçmesi sağlanır.

c55 kontrolcüsü döngüyü tamamladıktan sonra, **p8** prosedürü sonlanır ve üretilen obje cevap olarak geri gönderilir.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Deneysel çalışmalar, incelenecek numunelerin kimyasal içeriklerinin hesaplanması sonrasında mikron boyutta toz numunelerin karıştırılarak homojenize edilmesi ile başlamaktadır. Daha sonra basınç uygulanarak sıkıştırılan numuneler için, sinterleme ve floresans ölçüm işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Numune içerikleri, boraks ve krom ve bakır bileşenlerinin anlamlandırılabilir sonuçlara sahip molar değişimlerinin kombinasyonu olarak seçilmiş ve 980 MPa basınç uygulandıktan sonra, en düşük bileşen olan boraksın malzeme içerisine difüze olabileceği 700 ⁰C derece sıcaklıkta 20 dakika tavlanarak sinterlenmiştir.

Sıvı azot soğutmalı ve 12 mikron kalınlıklı berilyum pencereye sahip, -500 volt ters beslem potansiyeli uygulanan, Si(Li) dedektörden ($E_C \ge 3,8 \text{ eV}$) gelen akım değerlerini dijital bilgiye dönüştüren *Genie 2000* uygulaması⁵⁷ ile floresans ölçümleri alınan numunelerin spektrumlarında yer alan geçiş piklerine ait normal dağılımlara *MagicPlot 3⁵⁸* yazılımı ile Gauss fit yapılmıştır. Piklerin spektrumdaki konumları bu tez çalışması kapsamında tespit edilmiş ve herhangi bir yumuşatma (*smooth*) işlemi uygulanmamıştır.

Piklerin kanal değerleri, tez kapsamında geliştirilen algoritma yardımıyla, yumuşatma işlemi uygulandıktan sonra⁵⁹ da tespit edilmiş ve tekrar orjinal spektruma dönülerek fit işlemleri uygulanmıştır. Algoritma tarafından gerçekleştirilen fit işleminin detayları, "Materyal ve Metod" bölümünde açıklanmıştır. Grafiklendirme işlemleri için *DataGraph 4.6.1*⁶⁰, tablo işlemleri için de *Microsoft Excel*⁶¹ yazılımları kullanılmıştır.

Spektrum ölçüm süreleri, bakır ve krom elementlerine ait Ka geçişleri için minimum 7000 alan değeri verecek şekilde tutulmuştur. Ölçülen alan değerlerinin düzeltilerek, gerçek değerlerine yaklaşabilmesi için 3d grubundan vanadyum, nikel, kobalt, titanyum, manganez, çinko ve krom elementlerinden üretilen saf numuneler ile verim eğrisi oluşturulmuş ve tespit edilen fit fonksiyonları, "I_oGɛK_i" hesaplamalarında kullanılmıştır.

⁵⁷ Uygulama Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü üzerine lisanslıdır.

 ⁵⁸ Uygulama 35AE2EE5-13FA97F2-*-DED6BB65 seri numarası ile ozgur@atauni.edu.tr adresine lisanslanmıştır.
 ⁵⁹ Yumuşatma işlemi yalnızca piklerin x eksenindeki konumlarının tespiti için, Savitzky–Golay filtresi kullanılarak yapılmıştır. Filtre parametreleri 4096 kanallı EDXRF spektrumları için, *windowSize*: 10, *derivative*: 0, *polynomial*: 2, *pad*: "post", *padValue*: "replicate" olarak tespit edilmiştir.

⁶⁰ Uygulama C02CH7AK*6T seri numarası ile ozgur@phy-x.net adresine lisanslanmıştır.

⁶¹ Ugyulama E9C7894A-14CD-506C-*-84004A169657 seri numarası ile lisanslanmıştır.

	Ĩ		Numune		
Özellik	Birim	Bakır	Krom		
SEM görüntüsü	- 	арана 10 дан	50 µm		
Sembol	-	Cu	Cr		
Ortalama parcacık boyutu	μт	10	10		
Saflık	%	99,9	99,9		
Atom numarası	Ζ	29	24		
Atom ağırlığı	ати	63,546	51,996		
Elektronegatifliği	Pauling	1,90	1,66		
Elektron afinitesi	kJ/mol	118,4	64,3		
Elektriksel direnç (20°C)	$n\Omega \cdot m$	16,78	125		
Yoğunluk	g/cm ³	8,96	7,19		
Elektron yapısı	-	$[Ar] 4s^1 3d^{10}$	$[Ar] 4s^1 3d^5$		
Oksidasyon durumları	-	1, 2, 3, 4	-2, -1, 1, 2, 3, 4, 5, 6		
Enerji seviyeleri	-	2, 8, 18, 1	2, 8, 13, 1		
Kuantum sayıları	-	<i>l</i> =2, <i>m</i> =2, <i>n</i> =3	<i>l</i> =2, <i>m</i> =2, <i>n</i> =3		
Kaynama noktası	$^{\circ}C$	2562	2671		
Erime noktası	$^{\circ}C$	1084,62	1907		
Parçacık morfolojisi	-	Küresel	Küresel		
Kristal yapısı	-	FCC	BCC		
Atomik yarıçap	Á	1,45	1,66		
Iyonik yarıçap	A	1,35	1,40		
Kovalent yarıçap	A	1,38	1,27		
Van der Waals yarıçap	Å	1,40	-		
Kristal yarıçap	A	0,71	0,76		
Isil iletkenlik	W/mK	400	94		
Elektriksel iletkenlik	MS/m	59	7,9		
Bulk modülü	GPa	140	160		
Shear modülü	GPa	48	115		
Young modülü	GPa	130	279		
Vickers sertliği	MPa	369	-		
Brinell sertliği	МРа	235 - 878	687 - 6500		
Mohs sertliği	-	3,0	8,5		
Manyetik tip	-	Diamanyetik	Antiterromanyetik		
CAS numarası	-	/440-50-8	/440-4/-3		

Tablo 12. Deneyde katkılanacak alaşımı oluşturan saf elementlerin yapısal özellikleri ve sağlayıcı firma tarafından iletilen SEM görüntüleri

		Numune
Özellik	Birim	Boraks
SEM görüntüsü	-	HV mag EE spot WD
Ampirik formül Yoğunluk	- g/cm ³	Na ₂ B ₄ O ₇ 2,367
Molekül ağırlığı	g/mol	201,27
Erime noktası	$^{\circ}C$	741
Kaynama noktası	°C 1/~°C	1575
Isi kapasilesi	J/g·C W/mK	0,3
Özgül vüzev alanı	m^2/g	1.0 (maks)
Difüzyon katsayısı	cm^2/s	0,000011
Yüzey gerilimi	mN/m	65,42 (Ağ. % 1,0 sulu çözelti)
Renk ölçüm testi	$L\mu$	85,03
CAS numarası	-	1330-43-4
Kimyasal İçerik		Bileşen
B ₂ O ₃	%	68,30 - 69,40
Na ₂ O	%	30,41 - 30,90
SO ₄	ррт	300 (maks)
Cl	ррт	105 (maks)
Fe	ррт	50 (maks)
Diger	ррт	920 (<i>maks</i>)
Partikül Boyutu		Miktar
+ 1,600mm	%	5 (maks)
- 0,075mm	%	5 (maks)

Tablo 13. Alaşıma katkılanarak kompleksin üretiminde kullanılacak, susuz boraks tozuna ait özellikler (EtiMaden, 2020) ve SEM görüntüsü

		İçerik (molce %)		
Numune	Kimyasal formül	Boraks	Krom	Bakır
Си	Cu			100,00
Cr	Cr		100,00	
CC1	Cu ₁ Cr ₉		90,00	10,00
CC1A	$[Cu_1Cr_9]_9 + [Na_2B_4O_7]_1$	9,09	81,82	9,09
CC1B	$[Cu_1Cr_9]_7 + [Na_2B_4O_7]_3$	23,08	69,23	7,69
CC1C	$[Cu_1Cr_9]_5 + [Na_2B_4O_7]_5$	33,33	60,00	6,67
CC1D	$[Cu_1Cr_9]_3 + [Na_2B_4O_7]_7$	41,18	52,94	5,88
CC3	Cu ₃ Cr ₇		70,00	30,00
CC3A	$[Cu_3Cr_7]_9 + [Na_2B_4O_7]_1$	9,09	63,64	27,27
CC3B	$[Cu_3Cr_7]_7 + [Na_2B_4O_7]_3$	23,08	53,85	23,08
CC3C	$[Cu_3Cr_7]_5 + [Na_2B_4O_7]_5$	33,33	46,67	20,00
CC3D	$[Cu_3Cr_7]_3 + [Na_2B_4O_7]_7$	41,18	41,18	17,65
CC5	Cu ₅ Cr ₅		50,00	50,00
CC5A	$[Cu_5Cr_5]_9 + [Na_2B_4O_7]_1$	9,09	45,45	45,45
CC5B	$[Cu_5Cr_5]_7 + [Na_2B_4O_7]_3$	23,08	38,46	38,46
CC5C	$[Cu_5Cr_5]_5 + [Na_2B_4O_7]_5$	33,33	33,33	33,33
CC5D	$[Cu_5Cr_5]_3 + [Na_2B_4O_7]_7$	41,18	29,41	29,41
CC7	Cu7Cr3		30,00	70,00
CC7A	$[Cu_7Cr_3]_9 + [Na_2B_4O_7]_1$	9,09	27,27	63,64
CC7B	$[Cu_7Cr_3]_7 + [Na_2B_4O_7]_3$	23,08	23,08	53,85
CC7C	$[Cu_7Cr_3]_5 + [Na_2B_4O_7]_5$	33,33	20,00	46,67
CC7D	$[Cu_7Cr_3]_3 + [Na_2B_4O_7]_7$	41,18	17,65	41,18
CC9	Cu ₉ Cr ₁		10,00	90,00
CC9A	$[Cu_9Cr_1]_9 + [Na_2B_4O_7]_1$	9,09	9,09	81,82
CC9B	$[Cu_9Cr_1]_7 + [Na_2B_4O_7]_3$	23,08	7,69	69,23
CC9C	$[Cu_9Cr_1]_5 + [Na_2B_4O_7]_5$	33,33	6,66	60,00
CC9D	$[Cu_9Cr_1]_3 + [Na_2B_4O_7]_7$	41,18	5,88	52,94

Tablo 14. Üretilen numunelerin numune kodları ve kimyasal içerikleri

Tablo 15. Boraks içerisinde yer alan sodyum (Na), bor (B) ve oksijen (O) elementlerinin konsantrasyon yüzdeleri

	Sodyum (Na)		Bor (B)		Oksijen (O)	
Bileşik	mol %	ağ. %	mol %	ağ. %	mol %	ağ. %
Na ₂ B ₄ O ₇	15,38	22,85	30,77	21,49	53,85	55,66

Tablo 32. CC numune seti için düzeltilmemiş şiddet oranları $(N_{K\beta}/N_{K\alpha})$, özsoğurma ve geometrik düzeltme faktörleri uygulanarak elde edilen K-tabakası X-ışını şiddet oranları $(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$, komplekslerin saf bakır (Cu), saf krom (Cr) göre normalize edilmiş şiddet oranları $(R_{K\beta}/R_{K\alpha})$

	Си			Cr		
Numune	$N_{ m Keta}/N_{ m Klpha}$	$I_{\mathrm{K}eta}/I_{\mathrm{K}lpha}$	$R_{ m Keta}/R_{ m Klpha}$	$N_{ m Keta}/N_{ m Klpha}$	$I_{\mathrm{K}\beta}/I_{\mathrm{K}lpha}$	$R_{ m Keta}/R_{ m Klpha}$
Си	0,1699	0,1416	1,0000			
CC1	0,1624	0,1329	0,9385	0,1590	0,1336	1,0299
CC3	0,1636	0,1340	0,9468	0,1581	0,1329	1,0249
CC5	0,1699	0,1395	0,9855	0,1500	0,1261	0,9728
CC7	0,1691	0,1393	0,9838	0,1584	0,1333	1,0278
CC9	0,1804	0,1495	1,0557	0,1513	0,1274	0,9822
Cr				0.1544	0.1297	1,0000

Tablo 33. CC numune seti için hesaplanan valens elektron yapıları (VES)

	VES		
Numune	Cu	Cr	Numune
Си	$4s^{2,0000} 3d^{7,5450} 4p^{1,4550}$		$4s^{2,0000} 3d^{7,5450} 4p^{1,4550}$
CC1	$4s^{0,4669} 3d^{10,533} 4p^{0,0000}$	$4s^{2,0000} 3d^{3,9316} 4p^{0,0684}$	$4s^{1,8467} 3d^{4,5918} 4p^{0,0615}$
CC3	$4s^{1,0000} 3d^{10,000} 4p^{0,0000}$	$4s^{1,9070}3d^{4,0931}4p^{0,0000}$	$4s^{1,6349} 3d^{5,8651} 4p^{0,0000}$
CC5	$4s^{2,0000} 3d^{8,1122} 4p^{0,8878}$	$4s^{0,0000} 3d^{6,3333} 4p^{0,0000}$	$4s^{1,0000} 3d^{7,2227} 4p^{0,4439}$
CC7	$4s^{2,0000} 3d^{8,1691} 4p^{0,8310}$	$4s^{2,0000}3d^{4,0000}4p^{0,0000}$	$4s^{2,0000} 3d^{6,9183} 4p^{0,5817}$
CC9	$4s^{2,0000} 3d^{5,7538} 4p^{3,2462}$	$4s^{2,2538} 3d^{5,7462} 4p^{0,0000}$	$4s^{1,8254} 3d^{5,7530} 4p^{2,9216}$
Cr		$4s^{1,0609} \ 3d^{4,9391} \ 4p^{0,0000}$	$4s^{1,0609} 3d^{4,9391} 4p^{0,0000}$

Tablo 34. CC numune seti için valens elektron değerlerinin saf elementlere göre değişimleri

	Δn	∝Cu	Δn	α Cr
Numune	Δn_{3d}	$\Delta n_{(4s,4p)}$	$\Delta n_{\rm 3d}$	$\Delta n_{(4s,4p)}$
Cu	0,0000	0,0000		
CC1	+2,9881	- 2,9881	- 1,0075	+1,0075
CC3	+2,4550	- 2,4550	- 0,8460	+0,8460
CC5	+0,5671	- 0,5671	+1,3942	- 1,0609
CC7	+0,6240	- 0,6240	- 0,9391	+0,9391
CC9	- 1,7912	+1,7912	+0,8071	- 0,8071
Cr			0,0000	0,0000

TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışmamız kapsamında gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme faaliyetleri literatüre birçok alanda katkı ve kazanım sağlamayı başarmıştır. Bu katkılar,

- Süperpozisyon fenomenleri için özgün yaklaşım
- Valens elektron yapısı incelenme tekniklerinin kategorilendirilmesi
- Bağ teorileri ile süperpozisyon fenomenlerinin ilişkilendirilmesi
- VES araştırmalarının kompleksler için uygulanması
- Genie2000 spektrum dosyalarından bilgi çıkarımı
- XRF spektrumlarında yerel maksimumların tespiti
- Yerel maksimumların kaynaklarının araştırılması
- Gauss fit parametre değerlerinin tespiti ve iyileştirilmesi
- Gauss fit analizinin otonomlaştırılması
- Katı açı parametresi için araç takımı geliştirilmesi
- Kimyasal kompozisyon parçalayıcı algoritma
- Bakır-krom alaşımlarında VES değişimlerinin incelenmesi
- Bor miktarı ve valens elektron yapısındaki değişimin korelasyonu

Süperpozisyon fenomenleri için özgün yaklaşım

Tez çalışmamız kapsamında yapılan literatür araştırmasında, valens elektron yapısı (*VES*), süperpozisyon, yük transferi ve delokalizasyon terimlerinin Türkçe kaynaklarda mevcudiyetinin artırılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda, konunun farklı disiplinlerde uzmanlaşmış araştırmacılar tarafından da anlaşılmasını kolaylaştırabilmek adına özgün bir yaklaşım "Giriş" bölümünde ortaya konulmuştur.

Kararlılık ilkesi üzerine inşa edilen bu yaklaşım kapsamında, insanlar tarafından günlük yaşamda sıkça deneyimlenen kütle çekim kanunu⁶² ve Columb kanunu⁶³, kıyaslanabilir üç boyutlu uzaylar olarak ele alınmış ve elektron parçacığının davranış biçimini somutlaştırmak için güncel literatür bilgisinden faydalanılmıştır.

Atomun iç yörüngeleri arasında gerçekleşen elektronun yeniden konumlanması fenomeninin "*delokalizasyon*" yerine; "*relokalizasyon*" olarak adlandırılması, gerçekleşen olayı daha doğru karşılayacaktır. Ayrıca, bu değişim kimya disiplini içerisinde yer alan "*delokalizasyon*" olayı ile gereken ayrımı sağlayacaktır.

Valens elektron yapısı inceleme metodlarının kategorilendirilmesi

Atomların birçok önemli parametresinde etkili role sahip olan, valens elektron yapısının deneysel ve teorik olarak hesaplanabilmesi için literatürde kullanılan yöntemler bu çalışma kapsamında derlenmiş ve "Giriş" bölümünde listelenmiştir.

⁶² Kısıtlanmış etki ifadesiyle: "yer çekimi"

⁶³ Yaygın olarak bilinen etkisiyle: "zıt yüklerin birbirini çekmesi"

Literatürde XRF tekniği kullanılarak yapılan valens elektron yapısı araştırmalarında iki deneysel metot (*karakteristik x-ışını şiddet oranları* ve *Compton profili analizi*) kullanılmaktadır. Bu iki metodun belirli bir hata payı⁶⁴ içerisinde birlikte değerlendirilmesi mümkün olabilir. Çünkü, analiz edilen numune için elde edilen XRF spektrumlarında her iki türe ait yerel maksimumlar da mevcuttur.

Bağ teorileri ve süperpozisyon fenomenlerinin ilişkilendirilmesi

Literatürde atomlar veya moleküller arası ilişkilerin kategorilendirilmesi için kullanılan bağ ifadesi, süperpozisyon ifadesinden daha yaygındır. Tez çalışmamızın "Giriş" ve "Kuramsal Temeller" bölümünde, bu durumun sağladığı avantajdan faydalanılarak, süperpozisyon ve bağ kavramı arasında ilişki kurulmuş ve araştırmacının süperpozisyon kavramında yaklaşımı somutlaştırılmıştır.

VES araştırmalarının kompleksler için uygulanması

Karakteristik X-ışını şiddet oranlarından faydalanılarak valens elektron yapısının incelenebilmesi için kullanılan metot, Raj ve arkadaşlarının 2002 yılında yayınladığı makale ile önerilmiştir. Metot, sonraki yıllarda yayınlanan çalışmalarda alaşımlar için de uygulanmıştır. Tez çalışmamız kapsamında ise, ilk defa komplekslere uygulanarak literatüre kazandırılmıştır.

Genie2000 spektrum dosyalarından bilgi çıkarımı

Tez kapsamında önerilen ve üretilen metotların uygulama alanlarının kapsayıcılığının genel kullanıma imkan verebilecek şekilde olması için yoğunlaşılmış olsa da, deneysel ölçümlerde kullanılan *Genie2000* ürününden elde edilen spektrum dosyalarının parçalanabilmesi için de algoritma üretilmiş ve "Materyal ve Metod" bölümünde yayınlanmıştır.

İki boyutlu veriler içeren spektrum dosyalarının formatı için bir standart bulunmaması, bu alanda geliştirilecek araçların üretiminde zorluklara neden olmaktadır. Bu nedenle cihaz üreticilerin kaynak olarak kullanabileceği bir standart dosya formatının yayınlanması literatürün daha verimli ilerleyişine katkı sağlayacaktır.

XRF spektrumlarında yerel maksimumların tespiti

Tez çalışmaları kapsamında elde edilen XRF spektrumlarda yer alan piklerin tespiti için literatürde yaygın olarak kullanılan metotlar denenmiştir. Bu metotlar ard arda gelen noktalar arasındaki artış ve azalış değişimlerinden faydalanarak pik tepesinin tespitini amaçlamaktadır. Ancak; XRF spektrumlarında özellikle düşük sayım değerlerinin olduğu bölgelerde, bu tür değişimlerin yoğun olması, metotlardan elde edilen piklerin yüzlerce olmasına sebep olmaktadır; ki beklenen pik sayısı 3-10 arasındadır.

Araştırmalarımız süresince ilk olarak düşük sayım değerlerinin bulunduğu bölgeler tespit edilmeye çalışılsa da; spektrumun özellikle Compton piki bölgesindeki zemin sayım

⁶⁴ Compton profili analizi için kullanılan spektrumlar, karakteristik x-ışını şiddet oranı için kullanılan spektrumlardan çok daha uzun sürelerde elde edilir. Karakteristik x-ışını şiddet oranı için yapılan bir XRF ölçümünden elde edilen Compton profili analizi, sonuçların barındıracağı hata payını artıracaktır.

değerlerinin, karakteristik piklerin bulunduğu bölgedeki maksimum sayım değerlerinden fazla olma ihtimali tespit metotunun genelleştirilmesini imkansız kılmıştır.

Pik tespitinde gürültü değerlerinin göz ardı edilebilmesi için tez çalışmaları kapsamında verilere yumuşatma (*smoothing*) filtresi (*Savitsky-Golay*) kullanılmış ve filtrelenmiş veri üzerinde artış-azalış değişimlerinden faydalanılarak pikler tespit edilmiştir. Ayrıca; tespit edilen piklere Gauss fit için uyarlanan cebirsel metodlar⁶⁵ uygulanarak eleme yapılmıştır.

Verilere filtre uygulandıktan sonra elde edilen değerler üzerinden analiz yapılmaya çalışılması daha yüksek doğruluk değerine sahip fit parametreleri sağlasa da; manipülasyon anlamı taşıyacaktır. Bu durumun önemi, tezin "Kuramsal Temeller" bölümünde açıklanmıştır.

Yerel maksimumların kaynaklarının araştırılması

Bu tez kapsamında, yalnızca spektrum içeriğinden yararlanılarak⁶⁶, piklerin hangi element geçişlerine ait olduğu, Compton piki veya radyoaktif kaynak piki olup-olmadığı durumları üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

Bu kapsamda öncelikle, özel bir bölgeye odaklanmak için konfigüre edilmemiş olması koşuluyla, karakteristik geçişlerin enerjileri arasındaki oranların, kanal değerlerinin oranlanabilir olması nedeniyle, spektrumdaki piklerin kanal değerleri arasındaki oranlara oranlanması üzerinde durulmuş ve piklerin hangi karakteristik geçişlerden kaynaklandığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu yaklaşım, kanal değerlerinin, enerji değerlerine göre lineer değişmemesi nedeniyle istenen başarımı ortaya koyamamıştır.

Bir sonraki aşamada deney geometrisi ve kimyasal kompozisyon bilgisinden yararlanılarak Compton pikinin enerji değeri tespit edilmiştir. Daha sonra spektrumda yer alan piklerden Compton pikinin tespitinin nispeten doğru sonuç vermesinden faydalanılarak kanalenerji dönüşümü en yüksek ihtimaliyete sahip Compton pikinden başlanarak uygulanmıştır. Bir sonraki aşamada radyoaktif kaynağa ait piklerden en yüksek ihtimaliyete sahip olan için referans veri setinden tüm radyoaktif kaynaklar için kanal-enerji dönüşümleri yapılmıştır. Spektrumun iki noktası için elde edilen kanal-enerji dönüşümlerinden faydalanılarak karakteristik piklerin kaynağı olan geçişler için ihtimaliyet hesaplamaları yapılarak başarım artırılmıştır.

Spektrum, kimyasal kompozisyon ve deney geometrisi bilgileri kullanılarak, araştırmacı ile ilk etkileşime geçmeden önce piklerin kaynaklarına yönelik geliştirilen bu algoritma ile kombinasyonların ilk sonucunda, kendi deneyimiz için doğru değerler elde edilebilmiştir.

Kullanıcı ile etkileşimin hata kaynağı olması nedeniyle geliştirilen "uzman sistem", herhangi bir spektrum analizi eğitimi almamış olan araştırmacılar için ön bilgi sunabilmeyi amaçlamaktadır.

⁶⁵ Yapay zeka metotu nispeten daha yüksek kaynak tüketimi gerektirdiği için eleme işlemlerinde yalnızca cebirsel metotlar kullanılmıştır.

⁶⁶ Spektrumun kaynağı olan kimyasal formül, radyoaktif kaynak bilgisi veya kanal-enerji dönüşüm fonksiyonu gibi bilgiler olmaksızın.

Gauss fit parametre değerlerinin tespiti ve iyileştirilmesi

Spektrumlarda yer alan piklerin Gauss fit parametrelerinin tespiti için kullanılan teknolojinin ithal edilmesi nedeniyle tez çalışmamızın bu kısmında sinyal işleme teknikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikle Gauss fit parametrelerinin tespiti için cebirsel metotlar algoritmaya dönüştürülmüştür. Ancak, cebirsel metotlar kullanılarak tespit edilen parametre değerleri ile uygulanan fitler için doğruluk değerlerinin ithal edilen teknolojilerden daha düşük seviyede olması nedeniyle yapay zeka metotları araştırılmıştır.

Cebirsel metotlardan elde edilen parametre değerleri *Levenberg-Marquardt (LM)* algoritmasının başlangıç değerleri olarak kullanılması ile üretilen fitlerin doğruluk seviyesi istenen başarımı göstermiştir.

Tez çalışmaları kapsamında incelenen 35 numune için yapılan testlerde yapay zeka metotunun Gauss fit eğrisinin doğruluk değerini ortalama % 1,479 artırdığı tespit edilmiştir.

Gauss fit analizinin otonomlaştırılması

Deneysel spektrum verisi içeren tüm analiz prosedürleri, farklı araştırmacıların aynı sonuca ulaşmasına engel olan bir paradoksa sahiptir. Spektrumda yer alan inceleme bölgelerinin sınırlandırılması ve üretilecek bilginin bu sınırlardan elde edilmesi olarak tanımlanabilecek bu handikap, tez çalışmamızda "Gauss fit uygulanacak alanın dikey ve yatay sınırlarının belirlenmesi" şeklinde kendini göstermiştir.

İncelenen pik için yatay eksende yer alan kanal değerlerinin başlangıç ve bitiş değerlerinin otonom tespiti için, piki oluşturan tüm kanal değerlerinin sağ ve sol limit değerlerinin olası tüm kombinasyonlarını test ederek, en yüksek fit doğruluğunu arayan bir algoritma geliştirilmiştir.

Dikey eksende ise alt sınır (*offset*) parametresinin tespiti daha kompleks çözüm gerektiren bir konudur. Cebirsel metotlardan bu değer elde edilebilse de; deneyin fiziksel anlamından uzak olması nedeniyle tercih edilmesi her zaman mümkün değildir.

Tez çalışmaları süresince alt sınır (*offset*) parametresinin otonomlaştırılması üzerinde araştırmalar yapılmış ve karakteristik piklerin sahip olduğu x-ışını şiddet oranlarıyla birlikte Compton profili analizinden elde edilecek bilginin korelasyonunun belli bir hata payı içerisinde bu parametre için değer üretebileceği tespit edilmiştir. Ancak kapsam, konuyu misyon olarak devam ettirmeyi gerektirmiştir.

Katı açı parametresi için araç takımı geliştirilmesi

Deney geometrisini oluşturan radyoaktif kaynak, dedektör ve numune arasındaki açı değerlerinin tespiti, üç eksende de hareket gerçekleştirilebilmesi durumlarında karmaşıklaşmaktadır. Önemli bir hata riski barındıran bu durumun üstesinden gelebilmek için tez çalışmalarımız kapsamında three.js kütüphanesi üzerinde araç takımı geliştirilmiştir.

Geliştirilen araç takımında yaşanabilecek olası bir Gambit kilitlenmesi riskinin ortadan kaldırılması için koordinatlar Euler değil; dördey (*quaternions*) sisteminde tanımlanmıştır.

Kimyasal kompozisyon parçalayıcı algoritma

Metin değeri olarak araştırmacıdan temin edilen kimyasal kompozisyonun içerdiği element, miktar gibi bilgilerin ortaya çıkarılabilmesi için metin madenciliği tekniğini kullanan algoritma (*CCP*) geliştirilmiştir.

Özgün olarak tez kapsamında geliştirilen CCP algoritması, sahip olduğu ek ürün dahil edilebilmesi, mol ve kütlece oran ayrımına imkan tanıyabilmesi gibi nitelikleri ile literatürde yer alan diğer alternatiflerinden öne çıkmaktadır.

Bakır-krom alaşımlarında VES değişimlerinin incelenmesi

Anlamlandırma çalışmalarında öncelikle saf metaller ile birlikte alaşımların XRF, XRD spektrumları ve SEM görüntüleri alınarak üretilen CC numune seti için atomik, kristalografik ve morfolojik incelemeler yapılmıştır. İnceleme sonucunda elde edilen veriler sırasıyla, saf bakır için Şekil 44'de, saf krom için Şekil 45'de, CC1 alaşımı için Şekil 46'de, CC3 alaşımı için Şekil 51'de, CC5 alaşımı için Şekil 56'de, CC7 alaşımı için Şekil 61'de ve CC9 alaşımı için Şekil 66'de grafiklendirilmiştir. Şekillerde yer alan (A) grafikleri EDXRF spektrometresi ile alınan enerji (keV) - şiddet (sayım) değerlerini göstermektedir ve araştırılan numunenin içerdiği ait saf elementlere ait atomların, filtrelenmiş ²⁴¹Am radyoaktif kaynağından yayınlanan, 59,54 keV enerjili gama fotonları ile uyarılması sonucu yayımladıkları karakteristik K_i piklerini içermektedir. Şekillerde yer alan (B) grafikleri ise XRD spektrometresi ile alınan 20 - şiddet (sayım) değerlerinden elde edilmiştir ve incelenen numunedeki kristalografik düzlem bilgilerini içermektedir. Şekillerde ayrıca (C) ve (D) görüntüleri ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilen, numune yüzeyinde meydana gelmiş morfolojik yapılar verilmiştir.

CC numune seti için verilen grafiklerde (A) şekilleri incelendiğinde, XRF analizi sonuçlarında numune içerisinde yer alan saf bakır ve krom element atomlarının K_{α} ve K_{β} karakteristik pik şiddetlerinin, elementlerin alaşımda sahip olduğu konsantrasyon miktarlarıyla kuvvetli ilişkisi saptanmıştır. Buna karşın, yüksek enerjili gama fotonlarının numunede yer alan ağır atom numaralı elementlerle etkileşimi sonrasında, henüz numune içerisinden çıkmadan, daha düşük atom numaralı element atomlarıyla etkileşime girme ihtimalinden dolayı, düşük atom numaralı elemente ait karakteristik pik şiddetlerinin gerçek değerinden daha yüksek değerlere sahip olma ihtimali de mevcuttur⁶⁷. Ancak bu durum tez çalışmamız kapsamında

 $^{^{67}}$ Bakır atomundan yayınlanan K_i karakteristik geçişlerinden kaynaklanan fotonlarından enerjileri ~8 *keV* enerjiye sahiptir. Bu enerji değeri alaşımı meydana getiren krom elementinin geçiş enerjilerinden (~5 *keV*) daha büyüktür. Bu nedenle bakır atomuna ait karakteristik pik şiddetlerini atırması beklenen fotonlar henüz dedektöre ulaşamadan herhangi bir krom atomu ile karşılaşması durumunda fotoelektrik olay meydana getirecek ve sonuçta bakır atomlarına ait karakteristik pik şiddeti olması gereken değerden daha düşük; krom atomlarına ait karakteristik pik şiddeti se olması gereken değerden daha yüksek çıkacaktır.

incelenen numune setlerin için, pik şiddeti ile konsantrasyon miktarı arasındaki kuvveti ilişkiyi etkileyecek düzeyde değildir.

Mol miktarı ile pik şiddeti arasındaki ilişki, CC seti içerisindeki CC1, CC5 ve CC9 numunelerinin birim zamandaki karakteristik pik şiddeti değerleri kıyaslanarak görülebilir. Örneğin, molce % 10 bakır ve % 90 krom içeren CC1 alaşımında, krom atomlarının birim zamandaki karakteristik K_a pik şiddeti değeri 38,86 *sayım/dk* ve aynı numunedeki bakır atomlarının birim zamandaki K_a pik şiddeti 11,65 *sayım/dk* olarak tespit edilmişken; molce %50 bakır ve % 50 krom içeren CC5 alaşımında bu değerler, krom elementi için 16,91 *sayım/dk*, bakır elementi içinse 88,40 *sayım/dk* dır. Örneklem içerisindeki son numune olan ve %90 bakır ile birlikte %10 krom içeren CC9 alaşımında yer alan krom ve bakır elementleri için de değerler sırasıyla 2,66 *sayım/dk* ve 175 *sayım/dk* olarak tespit edilmiştir. Örneklemde tespit edilen bu sonuçlar, alaşımı meydana getiren element atomlarına ait karakteristik pik şiddetlerinin, elementin yapıda sahip olduğu molce konsantrasyon miktarları ile aynı doğrultuda değişim gösterdiğini ortaya koymuştur.

CC numune setine ait (A) grafiklerinden elde edilen bir diğer korelasyon ise, alaşımı meydana getiren element atomlarından yayınlanan karakteristik pik şiddetlerinin, elementin atom numarasının büyüklüğü ile olan ilişkisidir. Bu ilişkiyi görebilmek için molce aynı konsantrasyona sahip elementlerden üretilen CC5 numunesi incelenirse, içeriğinde molce % 50 bakır ve % 50 bulunduran CC5 numunesindeki bakır atomlarının birim zamandaki floresans K_a ve K_β pik şiddetlerinin, krom atomlarından büyük olduğu görülebilir⁶⁸. Bu durum, uyarıcı ²⁴¹Am kaynağının 59,54 *keV* lik enerjisinin, bakır elementinin soğurma kıyısı enerjilerine daha yakın olmasına ve büyük atom numaralı elementin atomik yarıçapının (*dolayısıyla kapladığı hacmin*) daha fazla olması ile ilişkilidir. Ayrıca; gama fotonlarının fotoelektrik olay meydana getirme ihtimaliyetinin, yakın enerjiler için daha yüksek (Sprawls, 2005) olacağı da bilinmektedir.

CC seti için çizilen şekillerde (B) grafiklerini XRD spektrumları oluşturmaktadır ve bu spektrumlar üzerinde, alaşım yapı içerisinde oluşan kristal düzlemleri belirlenmiştir. Kristal düzlemleri incelendiğinde, saf bakır numunesinde atomların dizilişleri ile oluşan (*111*), (*200*) ve (*220*) olmak üzere üç farklı kristal düzlemi (*hkl*) tespit edilmiştir. Ayıca, saf krom numunesine ait XRD spektrumu incelendiğinde, atomların dizilişleri ile oluşan (*101*), (*200*) ve (*211*) düzlemleri ile birlikte yapı içerisinde, kromun oksitlenmesi nedeniye oluşan Cr₂O₃ molekülü bağ yapısına ait çok sayıda kristal düzlemleri olduğu da saptanmıştır. Bu durum

⁶⁸ CC5 numunesindeki bakır ve krom atomlarının birim zamandaki K α pik şiddetleri sırasıyla, 16,91 ve 88,40 sayım/dk olarak elde edilmiştir ve alaşım yapıda yer alan molce yüzdeler eşit olduğu halde K α _{Cu} > K α _{Cr}'dur

kullanılan saf metal tozlarından elde edilen numunelerin polikristal yapıda olduğunun da göstergesidir. CC setinde yer alan alaşımlar için elde edilen XRD spektrumları incelendiğinde ise, hem saf bakır numunesine ait XRD spektrumunda hem de saf krom numunesine ait XRD spektrumunda elde edilen kristal düzlemlerine ek olarak; yapı içerisinde, alaşımlama etkisinden kaynaklanan ve Cu-Cr atomlarının bağ yaptığını ortaya koyan farklı kristal düzlemler de saptanmıştır. Bu düzlemler tüm Cu_xCr_{1-x} alaşımlarına ait CC seti numunelerinin XRD spektrumu grafiklerinde $2\theta = 61^{\circ}$, $2\theta = 61,5^{\circ}$ ve $2\theta = 66,5^{\circ}$ açılarında görülebilir. Tespit edilen yeni kristal düzlemleri, alaşımların üretimi aşamasında uygulanan basamak sinterlemesi tekniğinin ve soğutma prosesinin doğru uygulandığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar ayrıca, polikristal yapı oluşturmak istenen malzemelerin üretimi için basamak sinterlemesini tercih edilebilir kılmaktadır.

Alaşımların XRD spektrumları incelendiğinde tespit edilen bir diğer korelasyon, azalan krom yüzdesi ile birlikte Cr₂O₃'e ait kristal düzlemlerin pik şiddetlerinin de azaldığıdır. Bu durum yapının oksitlenmesinin krom atomlarından kaynaklandığı sonucunu ortaya koymaktadır.

CC numune setine ait şekillerde (C) ve (D) görüntüleri incelendiğinde, SEM analizleri sonuçlarında morfolojik yapı değişimi görülebilir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri saf bakır ve saf krom metali ile birlikte, bu saf element tozları kullanılarak üretilen tüm Cu_xCr_{1-x} alaşımları için ayrı ayrı sunulmuştur. Saf bakır numunesi ve saf krom numunesi için elde edilen SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, 10 μ m parçacık boyutuna sahip Cu metal atomlarının aynı partikül boyutuna sahip Cr metal atomlarına göre daha az boşluk içererek tane sınırları oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca; saf krom numunesinde oluşan aglomerasyon yığınlarının, saf bakır numunesinde oluşan yığınlardan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, krom atomlarının 3d yörüngelerinde bulunan çiftlenmemiş elektron sayısı fazlalığı nedeniyle, bakır atomlarına oranla daha fazla bağ etkileşimi olduğuna atfedilebilir.

Saf krom numunesine ait XRD spektrumunda tespit edilen kristal düzlemlerin sayısının fazla olması, krom elementinin oksidasyon sayısının fazla olması ve dolayısıyla yapabildiği bağ sayısının da fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Krom elementinin çoklu bağ yapabilen diğer 3d grubu elementlerinden farklı olarak yeni kristal düzlemler oluşturması, bu elementin bir alaşımın içeriğinde yer alması halinde, alaşımın valens elektron yapısında önemli değişikliklere sebep olacağını göstermektedir.

Üretilen Cu_xCr_{1-x} alaşımları için alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, görüntülerin hem saf hem de metal numunelerinin kendi içinde hem de alaşımların kendi içinde oldukça farklı olduğu fark edilmektedir. Ayrıca saf numuneler ile alaşımlar karşılaştırıldığında, alaşımlama etkisi nedeniyle taneler arasındaki boşlukların azaldığı ve boyun büyümeleri olduğu ve tane (*grain*) sınırlarının daha da belirginleştiği tespit edilmiştir. Yapılan bu tespitlerle birlikte, SEM görüntülerinde yüzey kirliliğinden kaynaklı kusurların ve aglomerasyon yapılarının da yoğun olması, toz durumlarının belirlenmesine engel olmuştur.

CC numune seti için (D) şekilleri (*yüksek büyütme oranlı SEM görüntüleri*) incelendiğinde yapıyı oluşturan taneciklerin, saf metallere oranla daha çok bağ yapma eğiliminde olduğu ve bu durumun krom metal atomlarının bağlanma eğilimine benzediği belirlenmiştir. Bu eğilim, alaşımların morfolojik düzenlenmesinde bakır metal atomlarından ziyade; krom metal atomlarının baskın olduğunun bir göstergesidir. Analizlerde daha önce de karşılaşılan, krom metal atomlarının son yörüngelerinde yer alan çiftlenmemiş elektron yoğunluğunun, bakır atomlarına oranda fazlalığından kaynaklanan, krom metal atomlarının bağ kurma isteğinin bakır atomlarına kıyasla daha fazla olmasının sonuçları bu kısımda da kendini göstermiştir.

Bu çalışmanın "Materyal ve Metod" bölümünde verilen ilgili eşitliklerin XRF spektrumlarında yer alan K tabakası karakteristik piklerine ait veriler üzerinde kullanılmasıyla hesaplanan X-ışını şiddet oranları, Tablo 32'de verilmiştir. Ayrıca sonuçlar, alaşım yapıdaki bakır ve krom atomlarının mol kesrinin bir fonksiyonu olarak Şekil 91'de görülebilir. Tablo ve grafik birlikte incelendiğinde, alaşım yapı içerisinde bulunan bakır elementinin X-ışını şiddet oranları değerlerinin⁶⁹, saf metal göre azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca genel olarak, alaşım yapısında bulunan bakır metal konsantrasyonu arttıkça, yapıdaki bakır metal atomlarının K tabakası X-ışını şiddet oranlarının arttığı da saptanmıştır. Bu durum, yapıdaki krom metal atomları için oldukça farklıdır. Çünkü; yapı içerisindeki krom metal atomlarının konsantrasyon değişimi ve X-ışını şiddet oranı arasında doğrudan elde edilebilecek bir korelasyon tespit edilmemiştir. Tablo 32'de görülebilen, alaşımlardaki krom atomlarının X-ışını şiddet oranlarının, saf krom metal atomlarına ait X-ışını şiddet oranına göre değişimi CC1, CC3 ve CC7 numuneleri için artma eğilimindeyken; CC5 ve CC9 numuneleri için azalma göstermiştir. Bu sonuçların yanı sıra, alaşım yapıları içerisinde bakır metal atomları için en yüksek $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ oranı CC9 numunesinde elde edilirken; krom metal atomları için en yüksek I_{Kβ}/I_{Kα} değeri CC1 numunesinde elde edilmiştir. Ayrıca, yapıdaki krom metal atomları için en düşük $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ oranı CC5 numunesinde tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar elde edilirken $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranı değerlerinin, alaşıma katılan metal atomlarının konsantrasyonundan bağımsız olarak; katkılanan atomların oksidasyon

⁶⁹ CC9 numune seti için elde edilen spektrumlarda yer alan bakır atomlarının X-ışını şiddet oranı değerleri hariç tutulmuştur.

seviyelerindeki farklılıklardan kaynaklı, yapılan bağ durumları ile doğrudan ilişkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum ise $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ oranının, alaşımdaki merkez atomun (*ana metal*) çevresindeki atomlarla yaptığı bağların türüne, kimyasal ve moleküler yapının oluşumuna doğrudan bağlı olduğunun önemli bir göstergesidir. Bu sebeple, alaşım yapıdaki bakır ve krom metalleri için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerlerindeki metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak; meydana gelen değişim eğrilerinin farklı olması, ancak yapı atomları arasında oluşan süperpozisyon etkisi açıklanabilir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yapı içerisinde yer alan bakır ve krom metallerinin valens elektron yapılarını (*VES*) delokalizasyon ve/veya yük transferi olayları çerçevesinde belirlenmiş ve alaşımın yapısı, süperpozisyon kaynaklı oluşan yeni VES durumları dikkate alınarak hesaplanmıştır⁷⁰. Numuneler için gerçekleştirilen VES yapısı hesaplamaları Tablo 33'de verilmiştir. Ayrıca, hesaplamalar sonucunda elde edilen orbitallerin valens elektron sayıları (n_{3d} ve $n_{(4s, 4p)}$) ve saf metallere göre bu değerlerde meydana gelen değişim eğrileri, numunelerdeki bakır ve krom metal konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 92 ve Şekil 93'de verilmiştir. Tablo 34 ve Şekil 93 birlikte incelendiğinde, n_{3d} sayıları için elde edilen değişim eğrilerinin, hem bakır metal atomları hem de krom metal atomları için elde edilen I_{Kβ}/I_{Kα} değişim eğrilerinin ters simetrisi olduğu belirlenmiştir. Bu durum, yapı içerisindeki herhangi bir 3d grubu metalinin I_{Kβ}/I_{Kα} X-ışını şiddet oranı değerinin artmasıyla birlikte; o metal atomunun n_{3d} sayısının azalacağını ortaya koymuştur.

Bunlara ek olarak, Tablo 33 ve Tablo 34 incelendiğinde alaşım yapısı içerisinde bakır metal atomu konsantrasyonu arttıkça, bakır metal atomu 3d orbitallerinin doluluk oranlarının azaldığı, 4s orbital doluluk oranlarının arttığı ve 4s orbitali tam dolduktan sonra elektronların 4p orbitali enerji seviyesine geçiş yaptığı açıkça görülmektedir. Bu durum, 4s, 3d, 4p orbital enerji seviyelerinin atomların birbirine yaklaşması sonucu oluşan süperpozisyon ile üst üste binerek bant oluşturması sonucu $3d \rightarrow 4s$ ve $3d \rightarrow 4p$ seviyeleri arasındaki delokalizasyon ile açıklanabilir. Bu sonucun etkisi ile alaşım yapıdaki bakır metal atomlarının 3d doluluk oranı azalmış ve doğal olarak (4s,4p) doluluk oranı artmıştır. Şekil 93'de verilen değişim eğrisinin simetrik görüntüsünün nedeni bu durumdur. Ayrıca, alaşım yapıdaki bakır metal atomlarının 3d doluluk oranı (CC9 numunesi hariç) saf bakır metal atomlarına göre daha fazla olduğu ve CC9 alaşımı yapısındaki bakır metal atomların 3d doluluk oranının ise saf bakır atomlarının 3d orbitallerinin doluluk oranlarının alaşım yapıdaki krom konsantrasyonunun artması veya

⁷⁰ Alaşımlar için saf bakır (Cu), saf krom (Cr) ve numune geneli olmak üzere, üç farklı VES yapısı hesabı elde edilmiştir.

azalması ile lineer bir ilişki göstermediği saptanmıştır. Bazı alaşımlarda krom metal atomlarının 3d doluluk oranı saf krom metal atomlarına göre daha fazla iken (örn. CC9 ve CC5); bazılarında daha azdır. Bakır atomlarında olduğu gibi krom atomlarında da 3d \rightleftharpoons 4s, 3d \rightleftharpoons 4p ve 4s \rightleftharpoons 4p orbitalleri arasında karşılıklı elektron geçişleri gözlemlenmiştir. Bu sonuç, alaşım yapıdaki krom metal atomları için süperpozisyon kaynaklı elektron hareketliliğinin yük transferinden daha fazla delokalizasyon nedeniyle olduğu sonucuna varılmıştır.

Alaşımlama sırasında katkılanan element atomlarının elektronegatiflik değerleri, partikül ve metalik yarıçapları ve atom numaralarının büyüklüklerine bağlı olarak d orbitali enerji değerlerinin Fermi seviyesi (E_F) üzerinde oluştuğu bilgisine dayanılarak üretilen Cu_xCr₁. x alaşım serisinin (CC seti) 3d popülasyonlarının değişimine göre Fermi seviyesi üzerindeki d orbitali durumlarının sayısını incelemek için Tablo 34'e bakmamız gerekir. Bu tabloya göre, eğer alaşım elementlerinin 3d popülasyonlarında bir artma söz konusu ise Fermi seviyesi üzerindeki d orbiatli durumlarının sayısında azalma olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum ancak delokalizasyon fenomeni ile açıklanabilir bu sebeple, Cu_xCr_{1-x} alaşım serisindeki CC1, CC3, CC5 ve CC7 numunelerindeki bakır metal atomlarının Fermi seviyesi üzerindeki d orbitali durumlarının sayısı azalmış fakat CC9 alaşımındaki bakır metal atomlarının Fermi seviyesi üzerindeki d orbitali durumlarının sayısı artmıştır. Aynı durum alaşım serisindeki krom metal atomları için incelendiğinde ise, CC5 ve CC9 alaşımlarındaki krom metal atomları için $n_{3d} > 0$ olduğundan, Fermi seviyesi üzerindeki d durumlarının sayısında azalma olduğu ve CC1, CC3 ve CC7 alaşımlarındaki krom metal atomları için ise $n_{3d} < 0$ olduğundan, Fermi seviyesi üzerindeki d orbitali durumlarının sayısında azalma olduğu saptanmıştır. Ayrıca, d bantlarının genişliği sp bant genişliğinden daha dar olması sebebiyle süperpozisyon ile d-d örtüşmesi (*overlap*) ihtimaliyeti sp-d örtüşmesi ihtimaliyetine göre daha az olduğundan $d \rightarrow d$ yük transfer ihtimalinin sp \rightarrow d delokalizasyon ihtimalinden daha düşük olduğu sonucuna varılır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, CC alaşım serisi için sp \rightarrow d delokalizasyon ihtimalinin d \rightarrow d yük transferi ihtimalinden fazla olduğunu bir kez daha ortaya koymuştur. Ancak, CC9 numunesinde bakır metal atomlarının 3d orbital enerji seviyesi ile krom metal atomlarının 3d orbital enerji seviyelerinin daha fazla yarıldığı ve bu durumun sonucu olarak seviyelerinin de daha fazla genişlediği saptanmış ve d-d eşleşmesinin meydana gelerek bakır 3d seviyelerinden krom 3d seviyesine elektron transferi olduğu belirlenmiştir.

Yük transferi, CC9 alaşımındaki bakır metal atomlarının 3d popülasyonlarının saf bakır metal atomlarına göre azalması ve krom metal atomlarının 3d popülasyonlarının saf krom metal atomlarına göre artması ile belirlenmiştir. Bu durum, molce %90 bakır metal atomları (*3d doluluğu fazla olan yüksek atom numaralı element*) ve %10 krom metal atomlarının birleşmesi

ile oluşan CC9 alaşımında, bakır metal atomlarının s orbitali elektron yoğunluğu metalik bağlanma için optimum seviyeden daha yüksek olması sebebiyle d orbital seviyelerinden s orbital seviyelerine doğru bir itme uygulanarak perdeleme etkisinin artması sonucunda s-d örtüşmesi ihtimalinin azalması ve $d_{Cu} \rightarrow d_{Cr}$ örtüşmesi ihtimalinin artmasında atfedilebilir.

Üretilen CC seti alaşımlarında, alaşıma katılan krom ve bakır metal atomlarının elektronegatiflik değerleri metal atomlarının birbiri içerisinde difüze olarak çözünmesi ve süperpozisyon nedeniyle bantların örtüşmesine etki edeceği için yapının valens elektron yoğunluğuk değişimlerini etkileyecektir. Bu sebeple, alaşımlamada çözünmenin artması ve dolayışıysa yapıda süperpozisyon ihtimaliyetinin artmasını sağlamak için elektronegatiflik değerlerinin birbirlerine yakın olması önem arz etmektedir. Bu çalışmada kullanılan bakır ve krom metal atomlarının elektronegatiflik değerleri sırasıyla 1,90 ve 1,66 dır (*bkz.*: Tablo 12). Bu değerler arası fark $\Delta_{\rm ENF} = 0,24$ dür. Bu fark, alaşımlama sürecinde sinterleme esnasında çözünmenin maksimum düzeyde olması için yeterince düşüktür. Çözünmenin maksimum olması durumu valens elektron yapılarının sonuçlarından da net bir şekilde görülebilmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, dar bir bağlanma enerjisinde lokalize olan bakır metal atomları arasına sinterleme etkisi ile krom metal atomlarının difüze olması sebebiyle⁷¹ sp ve d bantlarının hibritleşmesi ile meydana gelen ortak bir bandın delokalizasyon ihtimalini artırdığı sonucuna varılmıştır.

Alaşım yapısındaki element atomlarından ziyade alaşımı bütünüyle karakterize eden valens elektron yapısına ve bu yapıların alaşım elementlerinin konsantrasyon değerlerine göre değişimlerini incelemek, alaşımların karakteristiği hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak için önemli ve gereklidir. Valens elektron yapılarıi alaşımı oluşturan element atomlarının bant düzeylerinin üst üste binme gerçekleştirmediği varsayımına dayanan ve teorik valens elektron yapısı olarak alaşımların ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyonları olarak adlandırılan A_{n3d} ve $A_{n(4s,4p)}$ (*elektron/atom*) sayıları ile alaşım elementlerinin birbiri içerisinde difüzyonu ile bant kuramı gereği oluşan süperpozisyon valens elektron popülasyonları olarak adlandırılan S_{n3d} ve $S_{n(4s,4p)}$ (*elektron/atom*) sayılarıdır.

Bor miktarı ve valens elektron yapısındaki değişimin korelasyonu

Numune setleri içerisinde yer alan CC*Nx* (*N*: 1, 3, 5, 7 ve *x*: A, B, C, D) tipine sahip kodlamalar bor katkılanarak elde edilmiş kompleksleri temsil etmektedir. Her bir numune setinde yer alan boraks miktarı ise A, B, C, D sıralamasına uygun olarak artış göstermektedir.

⁷¹ Bakır metal atomları da krom metal atomları arasına difüze olmuştur. Ancak bu difüzyon, bakır metal atomlarının atomik yarıçaplarının daha büyük olmasından dolayı, kromun difüzyon değerinden daha düşüktür.

Bu çerçevede incelendiğinde CC1 numune seti için Şekil 73'de yer alan A ve B grafikleri, CC3 numune seti için Şekilde 77'de yer alan A ve B grafikleri, CC5 numune seti için Şekil 81'de yer alan A ve B grafikleri, CC7 numune seti için Şekil 85'de yer alan A ve B grafikleri ve son olarak CC9 numune seti için Şekil 89'da yer alan A ve B grafikleri incelenebilir.

Bor miktarı ile valens elektron yapısındaki değişim arasında doğrudan bir lineer korelasyon kurulması, değişime etki eden parametreler nedeniyle mümkün olmasa da; sınırlı bir yaklaşımla krom atomunun 3d yörüngesindeki değişimin bor miktarı ile doğrusal, 4s,4p değişiminin ise 3d yörüngesindeki değişimi yine sınırlı bir yaklaşımda karşılayabilecek şekilde ters orantılı olduğu söylenebilir.

Ayrıca aynı şekillerde yer alan B grafikleri incelendiğinde bakır ve krom atomlarının valens yapılarındaki değişimlerinin kendi içlerinde 3d ve 4s,4p değer toplamlarının sıfır olacak şekilde simetrik görüntüye sahip olduğu görülebilir. Bu simetrik yapı, malzemenin toplam valens elektron sayısının süperpozisyon olayları tarafından değiştirilmemesinden kaynaklanmaktadır.

Atomlar arasında yük transferi veya yörüngeler arasında delokalizasyon olayları sonucunda değişimler gerçekleşse de malzemenin toplam valens elektron sayısı aynı kalacaktır.

KAYNAKLAR

Abbott, B. P., Abbott, R., Abbott, T. D., Abernathy, M. R., Acernese, F., Ackley, K., Adams, C., Adams, T., Addesso, P., Adhikari, R. X., Adya, V. B., Affeldt, C., Agathos, M., Agatsuma, K., Aggarwal, N., Aguiar, O. D., Aiello, L., Ain, A., Ajith, P., Allen, B., Allocca, A., Altin, P. A., Anderson, S. B., Anderson, W. G., Arai, K., Arain, M. A., Araya, M. C., Arceneaux, C. C., Areeda, J. S., Arnaud, N., Arun, K. G., Ascenzi, S., Ashton, G., Ast, M., Aston, S. M., Astone, P., Aufmuth, P., Aulbert, C., Babak, S., Bacon, P., Bader, M. K. M., Baker, P. T., Baldaccini, F., Ballardin, G., Ballmer, S. W., Barayoga, J. C., Barclay, S. E., Barish, B. C., Barker, D., Barone, F., Barr, B., Barsotti, L., Barsuglia, M., Barta, D., Bartlett, J., Barton, M. A., Bartos, I., Bassiri, R., Basti, A., Batch, J. C., Baune, C., Bavigadda, V., Bazzan, M., Behnke, B., Bejger, M., Belczynski, C., Bell, A. S., Bell, C. J., Berger, B. K., Bergman, J., Bergmann, G., Berry, C. P. L., Bersanetti, D., Bertolini, A., Betzwieser, J., Bhagwat, S., Bhandare, R., Bilenko, I. A., Billingsley, G., Birch, J., Birney, R., Birnholtz, O., Biscans, S., Bisht, A., Bitossi, M., Biwer, C., Bizouard, M. A., Blackburn, J. K., Blair, C. D., Blair, D. G., Blair, R. M., Bloemen, S., Bock, O., Bodiya, T. P., Boer, M., Bogaert, G., Bogan, C., Bohe, A., Bojtos, P., Bond, C., Bondu, F., Bonnand, R., Boom, B. A., Bork, R., Boschi, V., Bose, S., Bouffanais, Y., Bozzi, A., Bradaschia, C., Brady, P. R., Braginsky, V. B., Branchesi, M., Brau, J. E., Briant, T., Brillet, A., Brinkmann, M., Brisson, V., Brockill, P., Brooks, A. F., Brown, D. A., Brown, D. D., Brown, N. M., Buchanan, C. C., Buikema, A., Bulik, T., Bulten, H. J., Buonanno, A., Buskulic, D., Buy, C., Byer, R. L., Cabero, M., Cadonati, L., Cagnoli, G., Cahillane, C., Bustillo, J. C., Callister, T., Calloni, E., Camp, J. B., Cannon, K. C., Cao, J., Capano, C. D., Capocasa, E., Carbognani, F., Caride, S., Diaz, J. C., Casentini, C., Caudill, S., Cavaglià, M., Cavalier, F., Cavalieri, R., Cella, G., Cepeda, C. B., Baiardi, L. C., Cerretani, G., Cesarini, E., Chakraborty, R., Chalermsongsak, T., Chamberlin, S. J., Chan, M., Chao, S., Charlton, P., Chassande-Mottin, E., Chen, H. Y., Chen, Y., Cheng, C., Chincarini, A., Chiummo, A., Cho, H. S., Cho, M., Chow, J. H., Christensen, N., Chu, Q., Chua, S., Chung, S., Ciani, G., Clara, F., Clark, J. A., Cleva, F., Coccia, E., Cohadon, P.-F., Colla, A., Collette, C. G., Cominsky, L., Constancio, M., Conte, A., Conti, L., Cook, D., Corbitt, T. R., Cornish, N., Corsi, A., Cortese, S., Costa, C. A., Coughlin, M. W., Coughlin, S. B., Coulon, J.-P., Countryman, S. T., Couvares, P., Cowan, E. E., Coward, D. M., Cowart, M. J., Coyne, D. C., Coyne, R., Craig, K., Creighton, J. D. E., Creighton, T. D., Cripe, J., Crowder, S. G., Cruise, A. M., Cumming, A., Cunningham, L., Cuoco, E., Canton, T. D., Danilishin, S. L., D'Antonio, S., Danzmann, K., Darman, N. S., Da Silva Costa, C. F., Dattilo, V., Dave, I., Daveloza, H. P., Davier, M., Davies, G. S., Daw, E. J., Day, R., De, S., Debra, D., Debreczeni, G., Degallaix, J., De Laurentis, M., Deléglise, S., Del Pozzo, W., Denker, T., Dent, T., Dereli, H., Dergachev, V., Derosa, R. T., De Rosa, R., Desalvo, R., Dhurandhar, S., Díaz, M. C., Di Fiore, L., Di Giovanni, M., Di Lieto, A., Di Pace, S., Di Palma, I., Di Virgilio, A., Dojcinoski, G., Dolique, V., Donovan, F., Dooley, K. L., Doravari, S., Douglas, R., Downes, T. P., Drago, M., Drever, R. W. P., Driggers, J. C., Du, Z., Ducrot, M., Dwyer, S. E., Edo, T. B., Edwards, M. C., Effler, A., Eggenstein, H.-B., Ehrens, P., Eichholz, J., Eikenberry, S. S., Engels, W., Essick, R. C., Etzel, T., Evans, M., Evans, T. M., Everett, R., Factourovich, M., Fafone, V., Fair, H., Fairhurst, S., Fan, X., Fang, Q., Farinon, S., Farr, B., Farr, W. M., Favata, M., Fays, M., Fehrmann, H., Fejer, M. M., Feldbaum, D., Ferrante, I., Ferreira, E. C., Ferrini, F., Fidecaro, F., Finn, L. S., Fiori, I., Fiorucci, D., Fisher, R. P., Flaminio, R., Fletcher, M., Fong, H., Fournier, J.-D., Franco, S., Frasca, S., Frasconi, F., Frede, M., Frei, Z., Freise,

A., Frey, R., Frey, V., Fricke, T. T., Fritschel, P., Frolov, V. V., Fulda, P., Fyffe, M., Gabbard, H. A. G., Gair, J. R., Gammaitoni, L., Gaonkar, S. G., Garufi, F., Gatto, A., Gaur, G., Gehrels, N., Gemme, G., Gendre, B., Genin, E., Gennai, A., George, J., Gergely, L., Germain, V., Ghosh, A., Ghosh, A., Ghosh, S., Giaime, J. A., Giardina, K. D., Giazotto, A., Gill, K., Glaefke, A., Gleason, J. R., Goetz, E., Goetz, R., Gondan, L., González, G., Castro, J. M. G., Gopakumar, A., Gordon, N. A., Gorodetsky, M. L., Gossan, S. E., Gosselin, M., Gouaty, R., Graef, C., Graff, P. B., Granata, M., Grant, A., Gras, S., Gray, C., Greco, G., Green, A. C., Greenhalgh, R. J. S., Groot, P., Grote, H., Grunewald, S., Guidi, G. M., Guo, X., Gupta, A., Gupta, M. K., Gushwa, K. E., Gustafson, E. K., Gustafson, R., Hacker, J. J., Hall, B. R., Hall, E. D., Hammond, G., Haney, M., Hanke, M. M., Hanks, J., Hanna, C., Hannam, M. D., Hanson, J., Hardwick, T., Harms, J., Harry, G. M., Harry, I. W., Hart, M. J., Hartman, M. T., Haster, C.-J., Haughian, K., Healy, J., Heefner, J., Heidmann, A., Heintze, M. C., Heinzel, G., Heitmann, H., Hello, P., Hemming, G., Hendry, M., Heng, I. S., Hennig, J., Heptonstall, A. W., Heurs, M., Hild, S., Hoak, D., Hodge, K. A., Hofman, D., Hollitt, S. E., Holt, K., Holz, D. E., Hopkins, P., Hosken, D. J., Hough, J., Houston, E. A., Howell, E. J., Hu, Y. M., Huang, S., Huerta, E. A., Huet, D., Hughey, B., Husa, S., Huttner, S. H., Huynh-Dinh, T., Idrisy, A., Indik, N., Ingram, D. R., Inta, R., Isa, H. N., Isac, J.-M., Isi, M., Islas, G., Isogai, T., Iyer, B. R., Izumi, K., Jacobson, M. B., Jacqmin, T., Jang, H., Jani, K., Jaranowski, P., Jawahar, S., Jiménez-Forteza, F., Johnson, W. W., Johnson-Mcdaniel, N. K., Jones, D. I., Jones, R., Jonker, R. J. G., Ju, L., Haris, K., Kalaghatgi, C. V., Kalogera, V., Kandhasamy, S., Kang, G., Kanner, J. B., Karki, S., Kasprzack, M., Katsavounidis, E., Katzman, W., Kaufer, S., Kaur, T., Kawabe, K., Kawazoe, F., Kéfélian, F., Kehl, M. S., Keitel, D., Kelley, D. B., Kells, W., Kennedy, R., Keppel, D. G., Key, J. S., Khalaidovski, A., Khalili, F. Y., Khan, I., Khan, S., Khan, Z., Khazanov, E. A., Kijbunchoo, N., Kim, C., Kim, J., Kim, K., Kim, N.-G., Kim, N., Kim, Y.-M., King, E. J., King, P. J., Kinzel, D. L., Kissel, J. S., Kleybolte, L., Klimenko, S., Koehlenbeck, S. M., Kokeyama, K., Koley, S., Kondrashov, V., Kontos, A., Koranda, S., Korobko, M., Korth, W. Z., Kowalska, I., Kozak, D. B., Kringel, V., Krishnan, B., Królak, A., Krueger, C., Kuehn, G., Kumar, P., Kumar, R., Kuo, L., Kutynia, A., Kwee, P., Lackey, B. D., Landry, M., Lange, J., Lantz, B., Lasky, P. D., Lazzarini, A., Lazzaro, C., Leaci, P., Leavey, S., Lebigot, E. O., Lee, C. H., Lee, H. K., Lee, H. M., Lee, K., Lenon, A., Leonardi, M., Leong, J. R., Leroy, N., Letendre, N., Levin, Y., Levine, B. M., Li, T. G. F., Libson, A., Littenberg, T. B., Lockerbie, N. A., Logue, J., Lombardi, A. L., London, L. T., Lord, J. E., Lorenzini, M., Loriette, V., Lormand, M., Losurdo, G., Lough, J. D., Lousto, C. O., Lovelace, G., Lück, H., Lundgren, A. P., Luo, J., Lynch, R., Ma, Y., Macdonald, T., Machenschalk, B., Macinnis, M., Macleod, D. M., Magaña-Sandoval, F., Magee, R. M., Mageswaran, M., Majorana, E., Maksimovic, I., Malvezzi, V., Man, N., Mandel, I., Mandic, V., Mangano, V., Mansell, G. L., Manske, M., Mantovani, M., Marchesoni, F., Marion, F., Márka, S., Márka, Z., Markosyan, A. S., Maros, E., Martelli, F., Martellini, L., Martin, I. W., Martin, R. M., Martynov, D. V., Marx, J. N., Mason, K., Masserot, A., Massinger, T. J., Masso-Reid, M., Matichard, F., Matone, L., Mavalvala, N., Mazumder, N., Mazzolo, G., Mccarthy, R., Mcclelland, D. E., Mccormick, S., Mcguire, S. C., Mcintyre, G., Mciver, J., Mcmanus, D. J., Mcwilliams, S. T., Meacher, D., Meadors, G. D., Meidam, J., Melatos, A., Mendell, G., Mendoza-Gandara, D., Mercer, R. A., Merilh, E., Merzougui, M., Meshkov, S., Messenger, C., Messick, C., Meyers, P. M., Mezzani, F., Miao, H., Michel, C., Middleton, H., Mikhailov, E. E., Milano, L., Miller, J., Millhouse, M., Minenkov, Y., Ming, J., Mirshekari, S., Mishra, C., Mitra, S., Mitrofanov, V. P., Mitselmakher, G., Mittleman, R., Moggi, A., Mohan, M., Mohapatra, S. R. P., Montani, M., Moore, B. C., Moore, C. J., Moraru, D., Moreno, G., Morriss, S. R., Mossavi, K., Mours, B., Mow-Lowry, C. M., Mueller, C. L., Mueller, G., Muir, A. W., Mukherjee, A., Mukherjee, D.,

Mukherjee, S., Mukund, N., Mullavey, A., Munch, J., Murphy, D. J., Murray, P. G., Mytidis, A., Nardecchia, I., Naticchioni, L., Nayak, R. K., Necula, V., Nedkova, K., Nelemans, G., Neri, M., Neunzert, A., Newton, G., Nguyen, T. T., Nielsen, A. B., Nissanke, S., Nitz, A., Nocera, F., Nolting, D., Normandin, M. E. N., Nuttall, L. K., Oberling, J., Ochsner, E., O'Dell, J., Oelker, E., Ogin, G. H., Oh, J. J., Oh, S. H., Ohme, F., Oliver, M., Oppermann, P., Oram, R. J., O'Reilly, B., O'Shaughnessy, R., Ott, C. D., Ottaway, D. J., Ottens, R. S., Overmier, H., Owen, B. J., Pai, A., Pai, S. A., Palamos, J. R., Palashov, O., Palomba, C., Pal-Singh, A., Pan, H., Pan, Y., Pankow, C., Pannarale, F., Pant, B. C., Paoletti, F., Paoli, A., Papa, M. A., Paris, H. R., Parker, W., Pascucci, D., Pasqualetti, A., Passaquieti, R., Passuello, D., Patricelli, B., Patrick, Z., Pearlstone, B. L., Pedraza, M., Pedurand, R., Pekowsky, L., Pele, A., Penn, S., Perreca, A., Pfeiffer, H. P., Phelps, M., Piccinni, O., Pichot, M., Pickenpack, M., Piergiovanni, F., Pierro, V., Pillant, G., Pinard, L., Pinto, I. M., Pitkin, M., Poeld, J. H., Poggiani, R., Popolizio, P., Post, A., Powell, J., Prasad, J., Predoi, V., Premachandra, S. S., Prestegard, T., Price, L. R., Prijatelj, M., Principe, M., Privitera, S., Prix, R., Prodi, G. A., Prokhorov, L., Puncken, O., Punturo, M., Puppo, P., Pürrer, M., Qi, H., Qin, J., Quetschke, V., Quintero, E. A., Quitzow-James, R., Raab, F. J., Rabeling, D. S., Radkins, H., Raffai, P., Raja, S., Rakhmanov, M., Ramet, C. R., Rapagnani, P., Raymond, V., Razzano, M., Re, V., Read, J., Reed, C. M., Regimbau, T., Rei, L., Reid, S., Reitze, D. H., Rew, H., Reyes, S. D., Ricci, F., Riles, K., Robertson, N. A., Robie, R., Robinet, F., Rocchi, A., Rolland, L., Rollins, J. G., Roma, V. J., Romano, J. D., Romano, R., Romanov, G., Romie, J. H., Rosińska, D., Rowan, S., Rüdiger, A., Ruggi, P., Ryan, K., Sachdev, S., Sadecki, T., Sadeghian, L., Salconi, L., Saleem, M., Salemi, F., Samajdar, A., Sammut, L., Sampson, L. M., Sanchez, E. J., Sandberg, V., Sandeen, B., Sanders, G. H., Sanders, J. R., Sassolas, B., Sathyaprakash, B. S., Saulson, P. R., Sauter, O., Savage, R. L., Sawadsky, A., Schale, P., Schilling, R., Schmidt, J., Schmidt, P., Schnabel, R., Schofield, R. M. S., Schönbeck, A., Schreiber, E., Schuette, D., Schutz, B. F., Scott, J., Scott, S. M., Sellers, D., Sengupta, A. S., Sentenac, D., Sequino, V., Sergeev, A., Serna, G., Setyawati, Y., Sevigny, A., Shaddock, D. A., Shaffer, T., Shah, S., Shahriar, M. S., Shaltev, M., Shao, Z., Shapiro, B., Shawhan, P., Sheperd, A., Shoemaker, D. H., Shoemaker, D. M., Siellez, K., Siemens, X., Sigg, D., Silva, A. D., Simakov, D., Singer, A., Singer, L. P., Singh, A., Singh, R., Singhal, A., Sintes, A. M., Slagmolen, B. J. J., Smith, J. R., Smith, M. R., Smith, N. D., Smith, R. J. E., Son, E. J., Sorazu, B., Sorrentino, F., Souradeep, T., Srivastava, A. K., Staley, A., Steinke, M., Steinlechner, J., Steinlechner, S., Steinmeyer, D., Stephens, B. C., Stevenson, S. P., Stone, R., Strain, K. A., Straniero, N., Stratta, G., Strauss, N. A., Strigin, S., Sturani, R., Stuver, A. L., Summerscales, T. Z., Sun, L., Sutton, P. J., Swinkels, B. L., Szczepańczyk, M. J., Tacca, M., Talukder, D., Tanner, D. B., Tápai, M., Tarabrin, S. P., Taracchini, A., Taylor, R., Theeg, T., Thirugnanasambandam, M. P., Thomas, E. G., Thomas, M., Thomas, P., Thorne, K. A., Thorne, K. S., Thrane, E., Tiwari, S., Tiwari, V., Tokmakov, K. V., Tomlinson, C., Tonelli, M., Torres, C. V., Torrie, C. I., Töyrä, D., Travasso, F., Traylor, G., Trifirò, D., Tringali, M. C., Trozzo, L., Tse, M., Turconi, M., Tuyenbayev, D., Ugolini, D., Unnikrishnan, C. S., Urban, A. L., Usman, S. A., Vahlbruch, H., Vajente, G., Valdes, G., Vallisneri, M., Van Bakel, N., Van Beuzekom, M., Van Den Brand, J. F. J., Van Den Broeck, C., Vander-Hyde, D. C., Van Der Schaaf, L., Van Heijningen, J. V., Van Veggel, A. A., Vardaro, M., Vass, S., Vasúth, M., Vaulin, R., Vecchio, A., Vedovato, G., Veitch, J., Veitch, P. J., Venkateswara, K., Verkindt, D., Vetrano, F., Viceré, A., Vinciguerra, S., Vine, D. J., Vinet, J.-Y., Vitale, S., Vo, T., Vocca, H., Vorvick, C., Voss, D., Vousden, W. D., Vyatchanin, S. P., Wade, A. R., Wade, L. E., Wade, M., Waldman, S. J., Walker, M., Wallace, L., Walsh, S., Wang, G., Wang, H., Wang, M., Wang, X., Wang, Y., Ward, H., Ward, R. L., Warner, J., Was, M., Weaver, B., Wei, L.-W., Weinert, M., Weinstein, A. J., Weiss, R., Welborn, T., Wen, L., Weßels,

P., Westphal, T., Wette, K., Whelan, J. T., Whitcomb, S. E., White, D. J., Whiting, B.
F., Wiesner, K., Wilkinson, C., Willems, P. A., Williams, L., Williams, R. D.,
Williamson, A. R., Willis, J. L., Willke, B., Wimmer, M. H., Winkelmann, L., Winkler,
W., Wipf, C. C., Wiseman, A. G., Wittel, H., Woan, G., Worden, J., Wright, J. L., Wu,
G., Yablon, J., Yakushin, I., Yam, W., Yamamoto, H., Yancey, C. C., Yap, M. J., Yu,
H., Yvert, M., Zadrożny, A., Zangrando, L., Zanolin, M., Zendri, J.-P., Zevin, M.,
Zhang, F., Zhang, L., Zhang, M., Zhang, Y., Zhao, C., Zhou, M., Zhou, Z., Zhu, X. J.,
Zucker, M. E., Zuraw, S. E., & Zweizig, J. (2016). Observation of Gravitational Waves
from a Binary Black Hole Merger. *Physical Review Letters*, *116*(6).
https://doi.org/10.1103/physrevlett.116.061102

- Al-Nahhal, I., Dobre, O. A., Basar, E., Moloney, C., & Ikki, S. (2019). A Fast, Accurate, and Separable Method for Fitting a Gaussian Function [Tips & Tricks]. *IEEE Signal Processing Magazine*, 36(6), 157-163. <u>https://doi.org/10.1109/msp.2019.2927685</u>
- Alım, B. (2017). Investigation of effects of annealing temperature, pressure and external magnetic field on x-ray intensity ratios and valence electron structure of shape memory nanoalloys Atatürk Üniversitesi]. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=hcINleJdFCGJHQDEwElTu A&no=XfMEbArfYsK3iBpWcXeEKQ
- Arai, Y. (2012). *Chemistry of Powder Production*. Springer Netherlands. <u>https://books.google.com.tr/books?id=OfXnCAAAQBAJ</u>
- Be, M. M., Duchemin, B., Browne, E., Wu, S. C., Chechev, V., Helmer, R., & Schonfeld, E. (1999). *Table of radionuclides comments on evaluations*. CEA Saclay. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:31031046
- Bender, R., Kormendy, J., Bower, G., Green, R., Thomas, J., Danks, A. C., Gull, T., Hutchings, J. B., Joseph, C. L., Kaiser, M. E., Lauer, T. R., Nelson, C. H., Richstone, D., Weistrop, D., & Woodgate, B. (2005). HSTSTIS Spectroscopy of the Triple Nucleus of M31: Two Nested Disks in Keplerian Rotation around a Supermassive Black Hole. *The Astrophysical Journal*, 631(1), 280-300. https://doi.org/10.1086/432434
- Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Chang, J., Coursey, J. S., Sukumar, R., Zucker, D. S., & Olsen, K. (2010). XCOM: Photon Cross Sections Database. https://doi.org/https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X
- Bhimji, W., Farrell, S. A., Kurth, T., Paganini, M., Prabhat, & Racah, E. (2018). Deep Neural Networks for Physics Analysis on low-level whole-detector data at the LHC. *Journal of Physics: Conference Series*, 1085, 042034. <u>https://doi.org/10.1088/1742-6596/1085/4/042034</u>
- Birks, L. S., & Gilfrich, J. V. (1978). X-ray fluorescence analysis of the concentration and valence state of sulfur in pollution samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 33(7), 305-310. <u>https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8547(78)80007-X</u>
- Burnham, T. (2015). *CoffeeScript: Accelerated JavaScript Development*. Pragmatic Bookshelf. https://books.google.com.tr/books?id=3A5QDwAAQBAJ
- Cabello, R. (2010). Three.js. In (Version r126) https://github.com/mrdoob/three.js
- Çalık, A. (2004). Use of Boron in the Machine and Metallurgical Industry II. Uluslararası BorSempozyumu,Eskişehirhttps://www.maden.org.tr/resimler/ekler/feb4cdda5aafe2a_ek.pdf

- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2016). Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, 5th Edition. Wiley. https://books.google.com.tr/books?id=obl2CwAAQBAJ
- Caruana, R. A., Searle, R. B., Heller, T., & Shupack, S. I. (1986). Fast algorithm for the resolution of spectra. *Analytical Chemistry*, 58(6), 1162-1167. <u>https://doi.org/10.1021/ac00297a041</u>
- Çavdar, U., & Atik, E. (2011). Geleneksel ve Hızlı Sinterleme Yöntemler. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1(15). <u>https://somamyo.mcbu.edu.tr/db_images/site_218/file/15.Say%C4%B1%20(2011-1).pdf</u>
- Compart. (2018). Unicode. Compart AG. https://www.compart.com/en/unicode
- Daw, E. (2016). Gravitational waves discovered: how did the experiment at LIGO actually work? *The Conversation*. <u>https://theconversation.com/gravitational-waves-discovered-how-did-the-experiment-at-ligo-actually-work-54510</u>
- Demaine, E. (2011). Lecture 2: Peak Finding. In Introduction to Algorithms. http://courses.csail.mit.edu/6.006/spring11/lectures/lec02.pdf
- Dempster, A. P., Laird, N. M., & Rubin, D. B. (1977). Maximum Likelihood from Incomplete Data via the EM Algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B* (*Methodological*), 39(1), 1-38. <u>http://www.jstor.org/stable/2984875</u>
- Duan, H., Ren, Y., & Zhang, L. (2019). Initial agglomeration of non-wetted solid particles in high temperature melt. *Chemical Engineering Science*, 196, 14-24. <u>https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.008</u>
- Einstein, A. (1915). The Berlin Years: Writings, 1914-1917. The Collected Papers of Albert Einstein, 6, 117. <u>https://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol6-trans/129</u>
- Etimaden. (2019). Susuz Disodyum Tetraborat (Na2B4O7). In Ürün Teknik Bilgi Formu.
- EtiMaden. (2020). Susuz Disodyum Tetraborat (Na2B4O7). In Ürün Teknik Bilgi Formu.
- Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. Annalen der Physik und Chemie, 170(1), 59-86. https://doi.org/10.1002/andp.18551700105
- German, R. M. (2013). *Liquid Phase Sintering*. Springer US. <u>https://books.google.com.tr/books?id=PE72BwAAQBAJ</u>
- GitHut. (2020). Top Active Languages. https://githut.info/
- Gökçe, H. (2013). Studies of development and characterization of Al-20Si based powder and sintered composites by mechanical alloying processes İstanbul Teknik Üniversitesi]. https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/14117/1/10066376.pdf
- Guo, H. (2011). A Simple Algorithm for Fitting a Gaussian Function [DSP Tips and Tricks]. *IEEE Signal Processing Magazine*, 28(5), 134-137. <u>https://doi.org/10.1109/msp.2011.941846</u>
- Han, I., & Demir, L. (2009). Valence-electron configuration of Fe, Cr, and Ni in binary and ternary alloys fromKβ-to-Kαx-ray intensity ratios. *Physical Review A*, 80(5). <u>https://doi.org/10.1103/physreva.80.052503</u>
- Han, I., & Demir, L. (2010). Valence-electron configuration of Ti and Ni in TixNi1–x alloys from Kβ-to-Kα X-ray intensity ratio studies. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(6), 1035-1039. <u>https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.036</u>

- Harrison, C., Weaver, S., Bertelsen, C., Burgett, E., Hertel, N., & Grulke, E. (2008). Polyethylene/boron nitride composites for space radiation shielding. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(4), 2529-2538. <u>https://doi.org/10.1002/app.27949</u>
- Harrison, J. F. (2009). Bohr Model of the Atom. In *Quantum Chemistry*. <u>https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/harrison/cem483/</u>
- Horne, K. (2011). AS1001: Galaxies and Cosmology. In. <u>http://star-www.st-and.ac.uk/~kdh1/eg/eg01.pdf</u>
- Hötzer, J., Seiz, M., Kellner, M., Rheinheimer, W., & Nestler, B. (2019). Phase-field simulation of solid state sintering. *Acta Materialia*, 164, 184-195. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.021</u>
- Hubbell, J. H. (1982). Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients [Article]. *The International Journal Of Applied Radiation And Isotopes*, *33*(11), 1269-1290. https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90248-4
- Hubbell, J. H. (2006). Review and history of photon cross section calculations. *Physics in Medicine and Biology*, 51(13), R245-R262. <u>https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/13/r15</u>
- IPC. (1995). IPC TM-650 Test Methods Manual. In: IPC International, Inc.
- Jacquelin, J. (2009). *Régression et équations intégrales* <u>https://scikit-guess.readthedocs.io/en/latest/_downloads/4cd313a50f7e08ab81758ce0bd661bc3/Reg ressions-et-equations-integrales.pdf</u>
- Karabulut, H. (2011). Effect of mechanical alloying duration on composite properties in production of Al2O3, SiC and B4C paticulate reinforced composite by powder metallurgy method Gazi Üniversitesi]. http://www.acikarsiv.gazi.edu.tr/File.php?Doc ID=5927
- Kheirati Roonizi, E. (2013). A New Algorithm for Fitting a Gaussian Function Riding on the Polynomial Background. *IEEE Signal Processing Letters*, 20(11), 1062-1065. https://doi.org/10.1109/lsp.2013.2280577
- Korkut, T., Karabulut, A., Budak, G., Aygün, B., Gencel, O., & Hançerlioğulları, A. (2012). Investigation of neutron shielding properties depending on number of boron atoms for colemanite, ulexite and tincal ores by experiments and FLUKA Monte Carlo simulations. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(1), 341-345. <u>https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.09.006</u>
- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2), 164-168. <u>https://doi.org/10.1090/qam/10666</u>
- LibreTexts. (2020). Structures of Metal Complexes. In.
- Liu, L., Wang, B., Li, X., He, Q., Xu, L., Cao, X., Meng, C., Zhu, W., & Wang, Y. (2018). Liquid phase assisted high pressure sintering of dense TiC nanoceramics. *Ceramics International*, 44(15), 17972-17977. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.274</u>
- Marquardt, D. W. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11(2), 431-441. https://doi.org/10.1137/0111030
- Massey, P., & Meyer, M. R. (2001). Steller Masses. In *Encylopedia of Astronomy and Astrophysics*. Nature Publishing Group. <u>https://sites.astro.caltech.edu/~george/ay20/eaa-stellarmasses.pdf</u>

- NASA. (2000). StarChild Question of the Month for February 2000. Retrieved 2021, from https://starchild.gsfc.nasa.gov/docs/StarChild/questions/question18.html
- NASA. (2012). Radiation Shielding Materials Containing Hydrogen, Boron, and Nitrogen: Systematic Computational and Experimental Study - Phase I (NIAC Final Report, Issue. <u>https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/niac_2011_phasei_thibeault_radiat_ionshieldingmaterials_tagged.pdf</u>
- NIST. (2019). CODATA RECOMMENDED VALUES OF THE FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS: 2018. In *NIST SP 961*.
- Nobel. (2017). *Press release: The Nobel Prize in Physics 2017*. Nobel Media AB. <u>https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2017/press-release/</u>
- Pfafflin, J. R., & Ziegler, E. N. (2006). *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering: A-L.* CRC. <u>https://books.google.com.tr/books?id=ylktfmkJQZwC</u>
- Pyle, T. (2016). *ligo20160211e*. LIGO Laboratory. <u>https://www.ligo.caltech.edu/image/ligo20160211e</u>
- Rafiezad, M., Balcı, Ö., Acar, S., & Somer, M. (2017). Review on magnesium diboride (MgB2) as excellent superconductor: Effects of the production techniques on the superconducting properties [Review]. *Bor Dergisi*, 2(2), 87 - 96. <u>https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/issue/31236/292678</u>
- Raj, S., Padhi, H. C., Palit, P., Basa, D. K., Polasik, M., & Pawłowski, F. (2002). RelativeKxray intensity studies of the valence electronic structure of3dtransition metals. *Physical Review B*, 65(19). <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.65.193105</u>
- Ravel, B. (2011). Understanding self-absorption in fluorescence XAS. Advanced EXAFS Data Analysis Workshop, Universiteit Gent.
- Saloman, E. B., Hubbell, J. H., & Scofield, J. H. (1988). X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements Z = 1 to Z = 92 [Review]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 38(1), 1-196. <u>https://doi.org/10.1016/0092-640X(88)90044-7</u>
- Savitzky, A., & Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1627-1639. <u>https://doi.org/10.1021/ac60214a047</u>
- Schaller, C. P. (2019). Structure & Reactivity in Organic, Biological and Inorganic Chemistry. In P. o. Chemistry (Ed.), Structure & Reactivity in Organic, Biological and Inorganic Chemistry.
 https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/New_Folder/TMligands.ht m
- Scofield, J. H. (1974). Relativistic hartree-slater values for K and L X-ray emission rates [Article]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(2), 121-137. https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80019-7
- Smilkov, D., Thorat, N., Assogba, Y., Yuan, A., Kreeger, N., Yu, P., Zhang, K., Cai, S., Nielsen, E., & Soergel, D. (2019). Tensorflow. js: Machine learning for the web and beyond. arXiv preprint arXiv:1901.05350.
- Sprawls, P. (2005). Interaction of Radiation with Matter http://www.sprawls.org/ppmi2/INTERACT/
- Storm, L., & Israel, H. I. (1970). Photon cross sections from 1 keV to 100 MeV for elements Z=1 to Z=100. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 7(6), 565-681. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0092-640X(70)80017-1

- Tolay, M., & Fakültesi, K.-M. (1994). Akışkan yatakta ayrışma ve aglomerasyon rejimlerinin sıcaklık ölçümleri ile incelenmesi. https://books.google.com.tr/books?id=19LangEACAAJ
- Türkez, H. (2007). Bazı bor bileşiklerinin in vitro şartlarda periferal insan kanı üzerine genetik ve biyokimyasal etkileri Atatürk Üniversitesi]. YÖK Tez Merkezi. <u>https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=XohQ0H2mJnBfxLPsY8dG4</u> <u>5uWcmNafyVjMQirP2JLDeFIGPSbqHScKadlEVwsm1dX</u>
- Umucu, R. (2016). Investigation of structural, electronical, magnetical and mechanical properties of Fe-Ti-Si ternary of heusler alloys using density functional theory Ahi Evran <u>https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=Br_XTptK8CZ70f0JGX9xE</u> pKVFDTX1VEg63jERQKdzflfn7gGituQJPxnwyNSfl v
- USGS. (2004). *Mineral Commodity Summaries 2004*. <u>https://s3-us-west-</u> <u>2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-</u> <u>pubs/mcs/mcs2004.pdf</u>
- USP. (2011). Powder Fineness. In: The United States Pharmacopeial Convention.
- Weisstein, E. W. (2018). Gaussian Function. <u>https://mathworld.wolfram.com/GaussianFunction.html</u>
- Yasufuku, S. (2001). Electroconductive polymers and their applications in Japan. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 17(5), 14-24. <u>https://doi.org/10.1109/57.954574</u>
- Yılmaz, A. (2002). Her Derde Deva Hazinemiz Bor. *TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi*. https://docplayer.biz.tr/storage/52/29088362/29088362.pdf
- Zhang, C., Janssen, R., & Claussen, N. (2003). Pressureless sintering of β-sialon with improved green strength by using metallic Al powder. *Materials Letters*, *57*(22-23), 3352-3356. https://doi.org/10.1016/s0167-577x(03)00073-9
- Zhang, C., Zhang, C., Ng, H., & Xiong, Q. (2019). Solution-processed n-type Bi2Te3–xSex nanocomposites with enhanced thermoelectric performance via liquid-phase sintering. *Science China Materials*, 62(3), 389-398. <u>https://doi.org/10.1007/s40843-018-9312-5</u>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Özgür Fırat Özpolat	
Adres	Atatürk Üniversitesi Veri Analiz Ofisi	
Tel	555 640 72 17	
e-Posta	ozgur@phy-x.net	
Öğrenim		
Lisans	Fizik (2007) / Yönetim Bilişim Sistemleri (2020)	
Yüksek lisans	Atom ve Molekül Fiziği (2013)	
Doktora	Atom ve Molekül Fiziği (2021)	
Yabancı Dil		
÷ ·1·	76 25 (2021 V#1-4:1)	