

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,6-Dİ-TERT-BUTİL-4-METİLFENOL ve 1-FENİL-3-PİRAZOLİDİNON
MADDELERİNDE GAMA IŞINLARI İLE OLUŞTURULAN SERBEST
RADİKALLERİN ESR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hafize TOKGÖZ

Anabilim Dalı : Fizik

Programı : Atom ve Molekül Fiziği

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Betül ÇALIŞKAN


DENİZLİ

HAZİRAN-2012

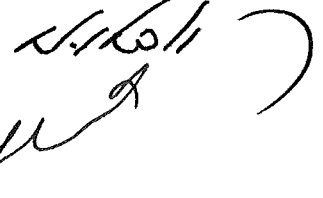
YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün 091401019 nolu öğrencisi Hafize TOKGÖZ tarafından hazırlanan “**2,6-Dİ-TERT-BÜTİL-4-METİLFENOL VE 1-FENİL-3-PIRAZOLİDİNON MADDELERİNDE GAMA IŞINLARI İLE OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN ESR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Betül ÇALIŞKAN
(Jüri Başkanı)




Jüri Üyesi: Prof. Dr. Nuri KOLSUZ



Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
19.07/2012 tarih ve 115. sayılı kararıyla onaylanmıştır


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza



Öğrenci Adı Soyadı: Hafize TOKGÖZ

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana bilimsel çalışma yöntemini öğreten ve her konuda gösterdiği hoşgörü ve destek için çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Betül ÇALIŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Beni, maddi ve manevi her konuda destekleyen anneme, babama ve kardeşlerime tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Bu çalışma BAP-2010FBE092 numaralı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

Haziran 2012

Hafize TOKGÖZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	4
2.1 Elektron Spin Rezonans Teorisi.....	4
2.1.1 Açısal Momentum ve Manyetik Moment.....	4
2.1.2 ESR' de Rezonans Koşulu.....	8
2.2 Spin Hamiltoniyeni.....	11
2.2.1 Elektron Zeeman ve Lande g-Faktörü.....	12
2.2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	21
2.3 Paramanyetik Maddeler.....	26
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	27
3.1 Elektron Spin Rezonans Spektrometresi.....	27
3.1.1 Kaynak Sistemi.....	28
3.1.1.1 Klaystron.....	29
3.1.1.2 Dalga Kılavuzu.....	29
3.1.1.3 Ferrit Yalıtıcı.....	29
3.1.1.4 Dalga Döndürücü (Sihirli T).....	29
3.1.2 Miknatis Sistemi.....	30
3.1.3 Kılavuz ve Kavite Sistemi.....	30
3.1.3.1 Rezonans Kavitesi.....	30
3.1.3.2 İris veya Vidalı Tuner.....	30
3.1.4 Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi.....	31
3.1.4.1 Manyetik Alan Modülasyonu.....	31
3.1.4.2 Kristal Dedektör.....	31
3.1.4.3 Faz Duyarlı Dedektör (FDD).....	31
3.1.5 Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (OFK).....	31
3.1.6 Çıkış Birimleri.....	32
3.2 Kristallerin Elde Edilmesi.....	32
3.3 Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplanması.....	32
3.4 Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol (C ₁₅ H ₂₄ O) Tek Kristalini Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) İle İncelenmesi.....	35

4.2 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) Tek Kristalinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) İle İncelenmesi.....	43
5. SONUÇ.....	58
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
PR	:Paramanyetik Rezonans
FDD	:Faz Duyarlı Dedektör
OFK	:Otomatik Frekans Kontrol Sistemi

TABLO LİSTESİ

Tablolar

- 2.1** : Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.....19
- 4.1** : $^{60}\text{Co}-\gamma$ ile ışınlatma sonucu 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalinden elde edilen nötral fenoksi radikali için ESR parametreler.....37
- 4.2** : 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikale ait A_{CH_3} (G) değerinin θ açısına göre x, y, z – eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....41
- 4.3** : 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikale ait g_{CH_3} değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....42
- 4.4** : Simülasyonlar için aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri (Gauss birimindedir).....48
- 4.5** : 125 K’de 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)’de gözlenen biradikale ait Parametreler..... 53
- 4.6** : 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(2)}$ değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....54
- 4.7** : 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(2)}$ değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....55
- 4.8** : 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{C_2H_4}$ değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....56
- 4.9** : 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait g değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

- 1.1** : Elektromanyetik spektrum gösterimi.....2
- 2.1** : r yarıçaplı yörüngede \mathcal{G} çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumunun ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentinin gösterimi....5
- 2.2** : Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi.....8
- 2.3**: Elektron spin vektörünün $m_s = -\frac{1}{2}$ ve $m_s = +\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi.....9
- 2.4** : a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılmasının gösterimi.....11
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali gösterimi.....11
c) Soğurma sinyalinin birinci türevinin gösterimi.....11
- 2.5** : Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüslerinin gösterimi.....17
- 3.1** : Bir ESR spektrometresinin şemasının gösterimi.....28
- 3.2** : ESR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımının gösterimi.....34
- 4.1** : 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) maddesinin açık formülü ve 2,6-di- tert-bütül-4-metilfenol tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan nötral fenoksi radikali.....36
- 4.2** : $^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 0^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....38
- 4.3** : $^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 150^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....38
- 4.4** : $^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında y-ekseni ile $\theta = 40^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....39
- 4.5** : $^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında y-ekseni $\theta = 140^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....39
- 4.7** : $^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında z-ekseni ile $\theta = 180^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....40
- 4.8** : 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikale ait A_{CH_3} değerinin θ açısına göre değişimi.....41

4.9 :	125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ açısına göre değişimi.....	42
4.10 :	1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin $^{60}Co-\gamma$ ışınları ışınlanması sonucunda oluşan radikal.....	43
4.11 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 0^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....	45
4.12 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 20^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....	45
4.13 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 50^0$ açısındaki ESR spektrumu.....	46
4.14 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 90^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....	46
4.15 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 120^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....	47
4.16 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 140^0$ yaparken alınan ESR spektrumu.....	47
4.17 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a. manyetik alan 1. eksen ile 100^0 ’lik açı yapıyor, b. Spektrumun simülasyonu.....	49
4.18 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a. manyetik alan 1. eksen eksen ile 170^0 ’lik açı altında iken, b. Spektrumun simülasyonu.....	50
4.19 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a. manyetik alan 2. eksen ile 30^0 ’lik açı altında iken, b. Spektrumun simülasyonu.....	51
4.20 :	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a. manyetik alan 3. eksen ile 70^0 ’lik açı altında iken, b. Spektrumun simülasyonu.....	52
4.21 :	125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon deki biradikaline ait $A_{N(1)}$ g değerinin θ açısına göre değişimi.....	54
4.22 :	125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(2)}$ G değerinin θ açısına göre değişimi.....	55
4.23 :	125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{C_2H_4}$ G değerinin θ açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	56
4.24 :	125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait g değerinin θ açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	57

SEMBOL LİSTESİ

e	: Elektronun Yüğü
m_e	: Elektronun Kütlesi
β	: Bohr Magnetonu
ν	: Frekans
μ	: Manyetik moment
p	: Lineer Momentum
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
S	: Elektronun Spin Açısai Momentumu
L	: Elektronun Yörünge Açısai Momentumu
I	: Çekirdeğin Spin Açısai Momentumu
H	: Manyetik alan
τ	: Tork
γ	: Jiromanyetik Oran
w_0	: Larmor Frekansı
g	: Spektroskopik Yarıılma Faktörü
A	: Anizotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıılma Sabiti
a	: İzotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıılma Sabiti
λ	: Spin-Yörünge Etkileşim Sabiti
μ_s	: Elektronun Spin Manyetik Momenti
μ_N	: Çekirdeğin Manyetik Momenti
\mathcal{H}	: Hamiltoniyen

ÖZET

2,6-Dİ-TERT-BÜTİL-4-METİLFENOL ve 1-FENİL-3-PİRAZOLİDİNON MADDELERİNDE GAMA IŞINLARI ile OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN ESR YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Bu tezde 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ve 1-fenil-3-pirazolidinon maddeleri için uygun çözücüler bulunup çözeltileri oluşturuldu. 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol numunesi kloroform çözücüsünde, 1-fenil-3-pirazolidinon ise etanol çözücüsünde çözünerek çözeltileri elde edildi. Bu çözeltiler yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edildi.

2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucu nötral fenoksi radikalinin oluştuğuna karar verildi. Gerekli ölçümler yapıldığında hem aşırı ince yapı sabitinin hem de spektroskopik yarıлма sabitinin açığa bağlı olarak anizotropik değişim sergilediği gözlemlendi. Nötral fenoksi radikali için, spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince-yapı sabitleri sırasıyla $g_{ort} = 2.001947$, $a_{CH_3} = 11.987$ G ve spin yoğunluğu ise $\rho = 0.444$ olarak bulundu.

1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristallerinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikalın biradikal olduğuna karar verildi. Ölçümler sonucunda, hem aşırı-ince yapı yarıлма sabiti hem de spektroskopik yarıлма sabitinin açığa bağlı olarak anizotropik değişim sergilediği görüldü. Biradikal için spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince-yapı sabitleri sırasıyla $g_{ort} = 2.003218923$, $a_{N(1)} = 6.77$ G, $a_{N(2)} = 9.835$ G, $a_{CH_2(4)} = a_{CH_2(5)} = 13.126$ G olarak elde edildi. Gerekli literatür çalışması yapılmış ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Elektron Spin Rezonans (ESR), Serbest Radikal, Aşırı-Ince Yapı Sabiti, Spektroskopik Yarıлма Faktörü, Spin Yoğunluğu

ABSTRACT

THE ANALYSIS OF FREE RADICALS, BY MEANS OF ESR METHOD, FORMED ON 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYLPHENOL AND 1-PHENYL-3-PYRAZOLIDINONE ELEMENTS WITH GAMMA IRRADIATIONS.

In the present thesis study, some suitable solvents for 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and 1-phenyl-3-pyrazolidinone were found and their solutions were made. The sample of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol was dissolved in chloroform solvent while 1-phenyl-3-pyrazolidinone was dissolved in ethanol solvent. By evaporating these solutions gradually, the single crystals were obtained.

As a result of the irradiation of the single crystals of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol with $^{60}\text{Co-}\gamma$ rays, the formation of neutral phenoxy radical has been determined. After the necessary measurements it has been indicated that both hyperfine coupling constant and spectroscopic splitting factor presented anisotropic change depending on the angle. It has been found that, for neutral phenoxy radical, the spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constant is $g_{\text{ort}} = 2.001947$, $A_{\text{CH}_3} = 11.987 \text{ G}$, and spin density is $\rho = 0.444$, respectively.

The radical that was formed right after the irradiation of single crystals 1-phenyl-3-pyrazolidinone ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) with $^{60}\text{Co-}\gamma$ rays is determined as biradical. As a consequence of the measurements, it has been indicated both hyperfine coupling constant and spectroscopic splitting factor presented anisotropic change depending on the angle. It has been found that, for biradical, spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constants as $g_{\text{ort}} = 2.003218923$, $a_{\text{N}(1)} = 6.777 \text{ G}$, $a_{\text{N}(2)} = 9.835 \text{ G}$, $a_{\text{CH}_2(4)} = a_{\text{CH}_2(5)} = 13.126 \text{ G}$ respectively. The necessary literature review was accomplished and some consistent results have been identified.

Key Words : Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Electron Spin Resonance (ESR), Free Radical, Hyperfine Coupling Constant, Spectroscopic Splitting Factor, Spin Density.

1. GİRİŞ

Spektroskopi moleküllerin, atomların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini inceleyen bir yöntemdir. Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorblaması, saptırması genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir.

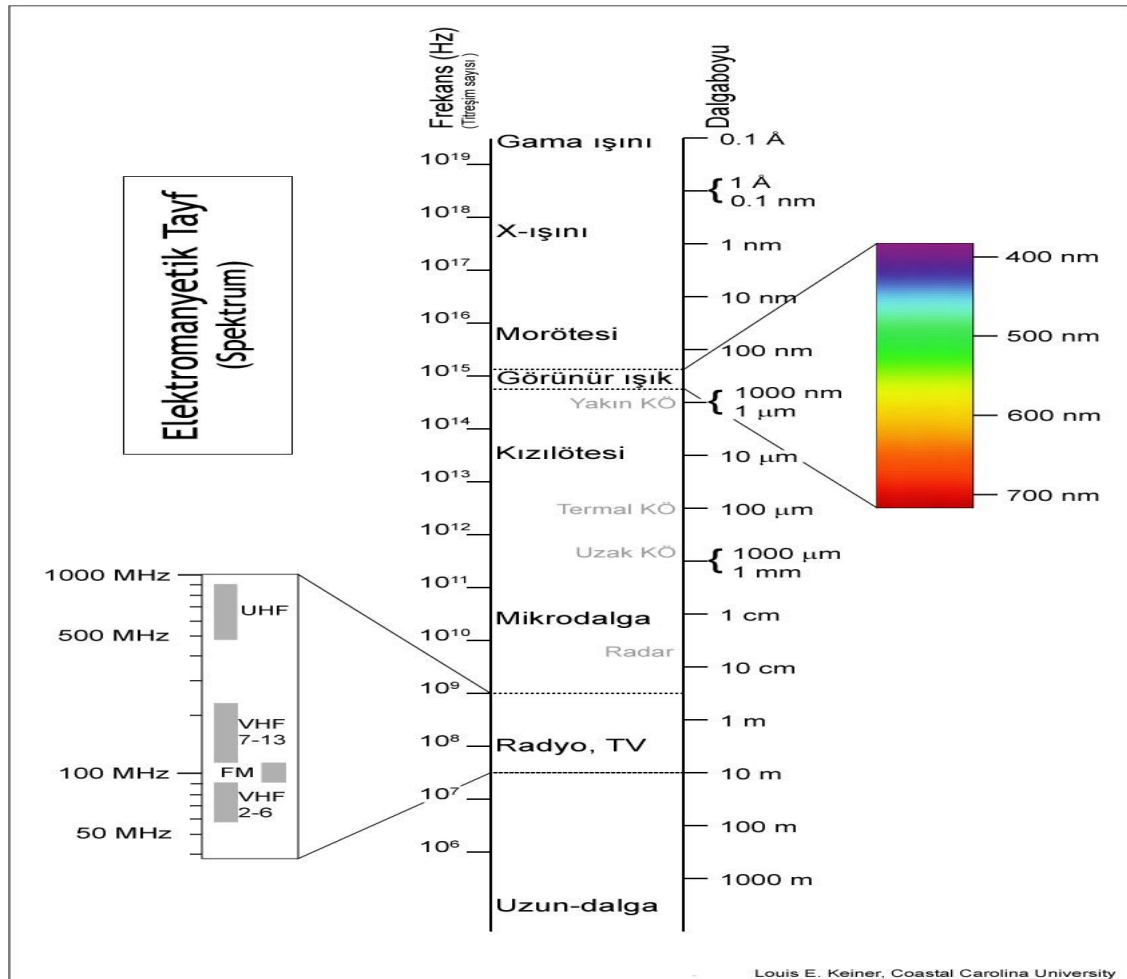
Spektroskopik yöntemler, **Atomik Spektroskopi** ve **Moleküler Spektroskopi** olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Atom ve elektromanyetik radyasyon arasındaki enerji değişimleri ile ilgilenen spektroskopi dalına **Atomik Spektroskopi** denir. Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri içerir. Enerjideki değişim, atomun en son yörüngesindeki valans elektronu ile modellenen bir değişimdir. Enerji, radyasyon alanından absorblanabilir (absorbsiyon spektrumu) veya yayımlanabilir (emisyon spektrumu) (Walker and Straw 1961 Volume I). Moleküler spektrum ise elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir (Şenvar 1982).

İki enerji düzeyi arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir **spektral çizgi** ya da **spektrum** denir. Başka bir ifadeyle bir kaynaktan çıkan elektromanyetik radyasyonun dalga uzunluğu bakımından gücünün ifadesidir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir. Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış enerji düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Bu aralığın büyüklüğü, incelenmekte olan sistem içindeki atom ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşimlere bağlıdır.

Atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere **paramanyetik maddeler** denir. Bu maddeler geçiş metalleri olabileceği gibi kimyasal radikaller de olabilir. Modern Atom Teorisi'ne göre elektron, atom çekirdeği ve kendi ekseni etrafında döner. Elektronun kendi ekseni etrafında dönme hareketine **spin hareketi** denir. Manyetik alanın bulunmadığı ortamda eşlenmemiş elektronların spinleri rastgele yönelirken, bir manyetik alan içinde alana paralel ve anti paralel olarak yönelirler. Bu iki yönelim farklı enerji seviyesine karşılık gelir; alana paralel yönelen elektron spinleri yüksek, alana anti paralel yönelenler ise düşük

enerji seviyesinde bulunurlar. Sisteme bu iki enerji seviyesi kadar enerji verilirse, spin durumları arasında geçişler olur (Atherton, 1973; Carington ve ark., 1969). Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına **Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)** veya **Elektron Spin Rezonans (ESR)** denir.

Eğer dış alanla etkileşen atomun çekirdeği ise bu yöntem de **Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)** tekniği adını alır. Eğer madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga, mikrodalga bölgesinde ise kullanılan tekniğin adı **Elektron Spin Rezonans (ESR)**, **Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)** veya **Paramanyetik Rezonans (PR)** tekniğidir ve bu teknik elektron spinini konu alır. Şayet radyo dalgası bölgesinde ise Nükleer Manyetik Rezonans tekniği adını alır ve bu teknik de çekirdek spinini konu alır (Harriman 1978).



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum gösterimi.

Elektron Spin Rezonans (EPR) spektroskopi tekniğinin temeli Stern-Gerlach deneyine dayanır. İki ünlü fizikçi 1920'li yıllarda yaptıkları deneyde manyetik alanda

bulunan gümüş atomu elektronunun manyetik momentinin beklenmedik bir şekilde farklı yöneldiğini gözlemlədiler. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmith, elektronun manyetik momenti ile spin açışal momentum kavramlarını birleştirerek yapılan deneyin teorik alt yapısını kurdular. Bundan sonraki yapılan çalışmada Breit ve Rabi manyetik alanda hidrojen atomunun enerji düzeylerini ortaya koydular. Rabi, titreşen bir manyetik alan tarafından indüklenen seviyeler arasındaki geçişleri çalıştı ve bu deney manyetik rezonansın gözlemlendiği ilk adım oldu. İlk ESR spektrumu da 1945 yılında Rus bilim adamı Zavoisky tarafından $CuCl_2$ örneğine ait bir soğurma spektrumu olarak gözlendi (Weil, 1994; Atherton, 1973; Abragam, 1970).

Bu çalışmada, biyolojik olarak büyük bir öneme sahip 2,6-di-tert-bütıl-4-metilfenol ve 1-fenil-3-pirazolidinon numunelerinin tek kristalleri oluşturuldu ve gama ışınları ile ışınlandı. Işınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezler, ESR tekniği ile incelendi.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Elektron Spin Rezonans Teorisi

2.1.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment

Klasik fizik, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentumun da sürekli değerler alabileceğini, \mathcal{G} hızı ile dönen m kütleli bir parçacığın açısal momentum vektörünün her zaman dönme düzlemine dik olacağını söyler. Kuantum mekaniği ise açısal momentumun kuantumlu ve sadece kesikli değerler alabilen vektörel bir nicelik olduğunu söyler. Göreli olmayan ve xy -düzleminde bir \mathcal{G} hızı ile dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|\vec{L}_z| = \left| \left(m \vec{r} \times \vec{\mathcal{G}} \right) \right| = m \mathcal{G} r \quad (2.1.1)$$

biçimindedir. Bu denklemde, m parçacığın kütlesi, \mathcal{G} hızı ve r ise parçacığın dönme yarıçapıdır. Eğer bu parçacık bir e elektrik yüküne sahip ise, parçacığın yörünge hareketinden dolayı meydana gelen akım,

$$I = -e / T = \frac{-e \mathcal{G}}{2 \pi r} \quad (2.1.2)$$

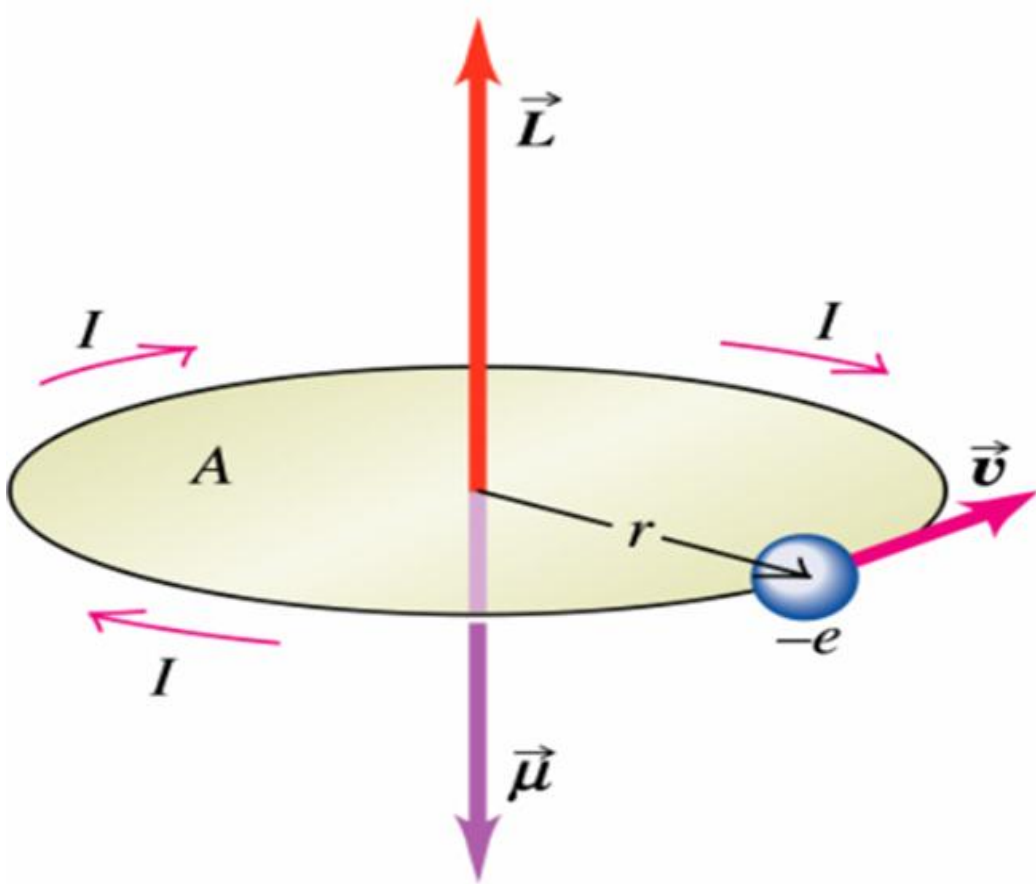
olur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan meydana getirir, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir (Şekil 2.1). Parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı A ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momenti,

$$\vec{\mu} = I \vec{A} \quad (2.1.3)$$

$$\mu_z = \frac{-e \mathcal{G}}{2 \pi r} \pi r^2 = \frac{-e \mathcal{G} r}{2} \quad (2.1.4)$$

olur. Denk. 2.1.4 m ile çarpılıp bölüldüğünde,

$$\mu_z = \frac{-e m \mathcal{G} r}{2 m} \quad (2.1.5)$$



Şekil 2.1. r yarıçaplı yörüngede \mathcal{G} çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumunun ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentinin gösterimi.

Bu denklem ile Denk. 2.1.1 birlikte düzenlenirse,

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m} \vec{L}_z \quad (2.1.6)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_\beta = e\hbar/2m = \beta$ Bohr manyetonu tanımından yararlanarak Denk.

2.1.6,

$$\vec{\mu}_z = -g_l \beta \frac{\vec{L}_z}{\hbar} \quad (2.1.7)$$

biçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, L_z bileşeninin büyüklüğü,

$$|\vec{L}_z| = m_\ell \hbar \quad (2.1.8)$$

dır. Burada m_ℓ , $+\ell$ den $-\ell$ ye kadar $(2\ell + 1)$ tane değer alır ve yörüngesel manyetik açısal kuantum sayısı olarak bilinir. Denk. 2.1.8, Denk. 2.1.7 de yerine yazılırsa,

$$\mu_z = -g_\ell \beta m_\ell \quad (2.1.9)$$

olur. Elektronun spin dipol momentini, kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Yörüngesel dipol moment yaklaşımı esas alınır ve spin kuantum sayısı $s=1/2$ deneysel sonucu kullanılırsa, spin açısal momentumunun büyüklüğü,

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.1.10)$$

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

$$|\vec{S}_z| = m_s \hbar \quad (2.1.11)$$

biçiminde tanımlanır. Spin manyetik momentini ile spin açısal momentumu arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \beta \vec{S} \quad (2.1.12)$$

olur. Spin manyetik momentin z bileşeni ise,

$$\mu_{s_z} = -g_s \beta m_s \quad (2.1.13)$$

biçiminde olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup +s den -s ye kadar (2s+1) tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen; elektron spin açılal momentum durumunda $g_s = g_e = 2$ olup, boyutsuzdur (Bransden ve ark., 1989). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açılal momentumundan katkı gelir. Landé g faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen g, bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir.

Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Denk. 2.1.12, elektronun yükü $-e$ ve çekirdeğin yükü $+e$ olmak üzere,

$$\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_e = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g \beta \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.1.1.4.a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \frac{\vec{I}}{\hbar} = g_N \beta_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (2.1.1.4.b)$$

Atomik birim sisteminde $\hbar = 1$ olduğu gözönüne alınırsa yukarıdaki ifadeler $\vec{\mu}_s = -g_s \beta \vec{S}$ ve $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ haline gelir. Denk. 2.1.14 a ve 2.1.14 b eşitliklerinde, \vec{S} ve \vec{I} sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açılal momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N sırasıyla Bohr manyeton ve nükleer manyeton olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve

$\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G' tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

2.1.2. ESR' de Rezonans Koşulu

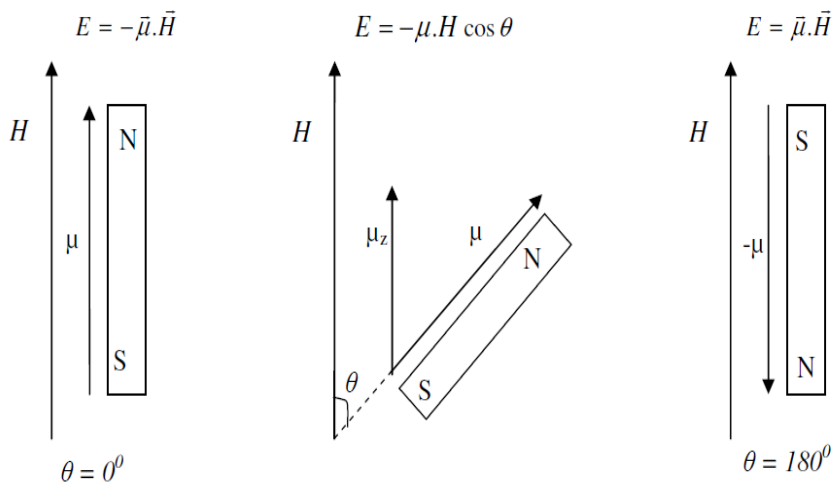
\vec{H} şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol moment $\vec{\mu}$ olan bir sistem konulduğunda, sisteme

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.1.15)$$

biçiminde bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentiyile alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.1.16)$$

şeklinindedir. Burada θ , manyetik alan vektörü \vec{H} ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. ESR'nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, \vec{H} manyetik alanına konulan ve $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Wertz ve ark., 1972). Bu durum Şekil 2.2.' de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi.

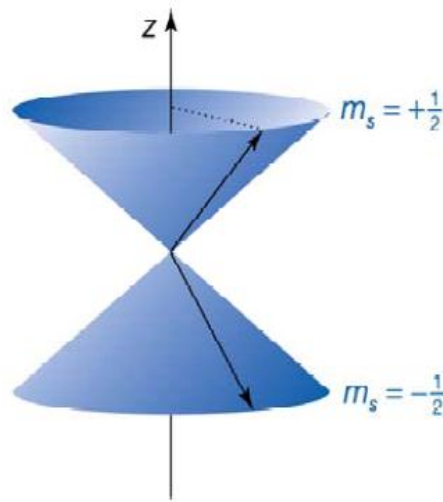
Denk. 2.1.16 daki manyetik moment elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 2.1.14 a kullanılarak enerji,

$$E = -(-g\beta\vec{S}) \cdot \vec{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.1.17)$$

olur. Manyetik alan +z yönünde seçilirse yani $\vec{H} = H_z \vec{k}$ durumunda, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $s = 1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile gösterilir ve $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, +s = 2s+1$ olduğundan, enerji seviyesi sayısı çokluk ifadesinden $2(1/2)+1=2$ bulunur, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır ve aşağıda Şekil 2.3. de gösterilmiştir. Bu durumda Denk. 2.1.17

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \hbar \quad (2.1.18)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $m_s = -1/2$ ve $m_s = +1/2$ için manyetik alanda yönelimi.

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü,

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (2.1.19)$$

dır. Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre enerji, belirli iki değer alır;

$$E_{+1/2} = g_s \beta H_z \left(+\frac{1}{2} \right) = \left(+\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.1.20. a)$$

$$E_{-1/2} = g_s \beta H_z \left(-\frac{1}{2} \right) = \left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.1.20. b)$$

biçiminde elde edilir. Bu enerji seviyeleri manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. 2.1.20 a ve 2.1.20 b' deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

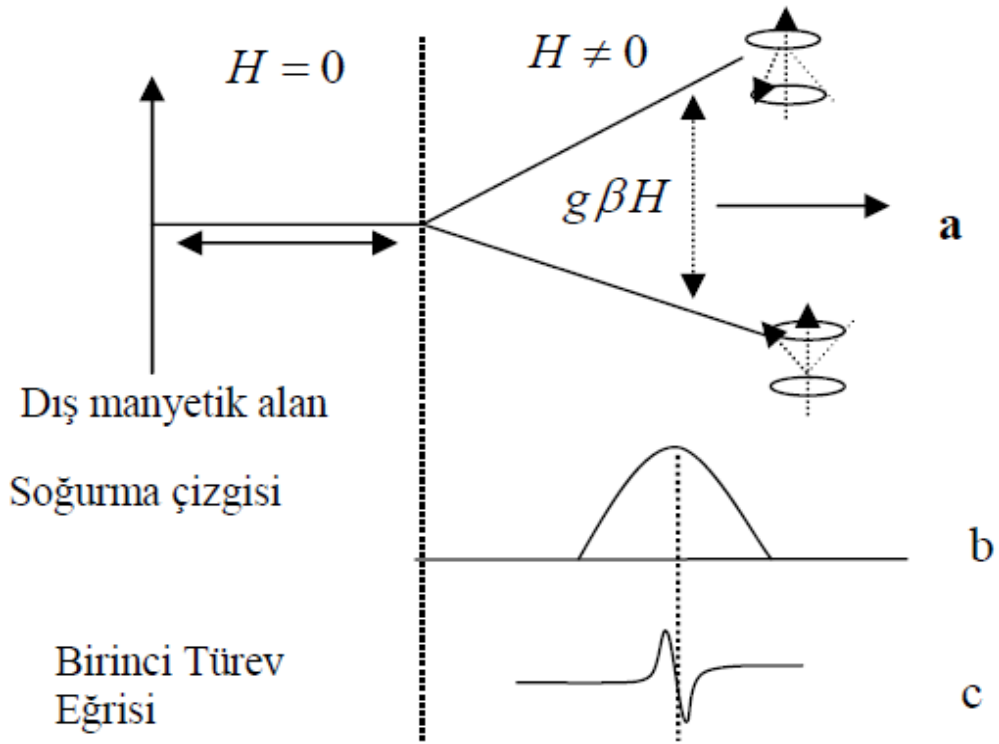
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \left(+\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z - \left(\left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \right) = g_s \beta H_z \quad (2.1.21)$$

olur (Atherton, 1973). Elektronu, bu seviyeler arası enerji farkına eşit, yani;

$$h\nu = g \beta H_z \quad (2.1.22)$$

kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderilirse, elektron üst enerji seviyesine uyarılır.

Böylece iki Zeeman enerji seviyesindeki spinlerin Boltzman dağılımına uygun olarak mikrodalga alanları geçişler yaptırır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir. İşte bu Elektron Spin Rezonans'ın gerekli ve yeterli şartıdır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir (Başkan, 2004). Bu çizim Şekil 2.4.' de gösterilmiştir. ESR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için ESR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir (Aydın, 2006).



Şekil 2.4. a) Dış manyetik alan içinde elektronun enerji seviyelerinin yarılması.

b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali.

c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.

2.2. Spin Hamiltoniyeni

Spin Hamiltoniyeni, ilk olarak 1951 yılında Abraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır (Birey, 1989). Denk. 2.1.21.' de bulunan sonuç, sadece elektron-Zeeman etkileşmesi dikkate alınarak bulunmuştur. Ancak, kristal içindeki paramanyetik merkezin veya iyonun manyetik alan içindeki enerjisini ifade eden Hamiltoniyen, çeşitli terimlerden meydana gelmiştir. EPR için önemli olan Hamiltoniyen terimleri,

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} - \beta_N \bar{H} \cdot \bar{g}_N \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{D} \cdot \bar{S} + \bar{I} \cdot \bar{Q} \cdot \bar{I} + \lambda(r) \bar{L} \cdot \bar{S} + \dots \quad (2.2.1)$$

şeklindedir.

Denk. 2.2.1' deki birinci terim dış manyetik alan ile elektron spinini arasındaki etkileşmeyi temsil eden **Elektron Zeeman** terimidir. İkinci terim dış manyetik alan ile çekirdek spinini arasındaki etkileşmeyi temsil eden **Çekirdek Zeeman** terimidir. Üçüncü terim elektron spinini ile çekirdek spinini arasındaki etkileşmeyi temsil eden **Aşırı İnce Yapı** terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron spinleri arasındaki etkileşmeyi temsil eden **İnce Yapı Etkileşme Enerji** terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki **Çekirdek Dört Kutup (Kuadrupole)** terimidir. Altıncı terim **Spin-Yörünge Etkileşmesi**'ni temsil eder. Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı spin-dönme, manyetik alan-yörünge ve kristal alanı gibi terimler de eklenebilir. İlgilenilen konuya bağlı olarak uygun terimler göz önüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır. ESR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda belirtilen spin hamiltoniyenindeki çeşitli değişkenler ve bu değişkenlerin özelliklerine bağlı olarak elde edilir. En çok kullanılan ve yararlı bilgiler veren değişkenler:

- a) Çizginin yeri (g-çarpanı)
- b) Çizgiler arası uzaklık (aşırı ince yapı etkileşme sabiti)
- c) Çizgi sayısı (aşırı ince yapı veren çekirdek sayısı)
- d) Çizgi şiddeti (rezonans çizgisi altında kalan alan) gibi niceliklerdir.

Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir (Aydın, 2006).

2.2.1. Elektron Zeeman ve Lande g-Faktörü

Atomların çoğunda elektronların hareketinden kaynaklanan bir μ manyetik momentleri vardır. Bu durumda bir \vec{H} dış manyetik alanı uygulandığında, atomun enerji düzeylerinde $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ kadar bir değişme meydana gelir. Böylece bir dış manyetik alan yardımıyla atomların spektrum çizgilerinin yarılması olayına **Zeeman Olayı** denir (Karaoğlu,1996). Elektron paramanyetik rezonansa g çarpanı, uygulanan \vec{H} manyetik alanı ile etkin alan arasındaki farkın bir göstergesidir. Bir serbest elektron için rezonans koşulu $h\nu = g_e \beta H_z$ 'dir. burada $g_e = 2$ 'dir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan \vec{H} alanından başka, yerel alanlardan da etkilenir. Uygulanan alan ile gerçek alan arasındaki fark g -çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yerleştirilir. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g = g_e$ ve elektron bir atoma aitse, $g = g_j$ yani Lande g çarpanı olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SH} = g \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.2.2)$$

şeklinde verilir. Atomik bir yörüngedeki elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan g çarpanı hem spin hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin-yörünge çiftleniminin (Russel-Saunders çiftlenimi) göz önüne alınması ile bu çarpan,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.2.3)$$

şeklinde verilir. Eşlenmemiş elektronun yörüngeleri genel olarak homojen olmadığından ve uygulanan manyetik alanın değişik yönlerinde L farklı olduğundan,

farklı g değerleri gözlenmektedir. Bu nedenle g çarpanı, ikinci mertebeden simetrik, gerçel bir tensördür ve

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.2.4)$$

şeklinde gösterilir. Paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektronun bir yörüngesi olduğundan g faktörüne hem spin hem de yörüngeden bir katkı gelir. Bu yüzden spin-hamiltoniyene yalnız elektron-Zeeman terimi değil, spin-yörünge ve manyetik alan yörünge terimleri de ilave edilerek spin-hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad (2.2.5)$$

biçiminde yazılır. Burada g_e serbest elektronun Lande- g faktörü ve λ spin-yörünge etkileşme sabitidir. Üçüncü terim, **manyetik alan-yörünge etkileşme terimidir** ve geçiş elementleri dışında Hamiltoniyene dikkate değer bir katkı getirmez. Denklem 2.2.5 ile verilen Hamiltoniyenin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak, yönelime bağlı bir g tensöründe tüm etkileşmeleri içine alan;

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.2.6)$$

hamiltoniyeni yardımıyla bulunur. Kartezyen koordinat sisteminde

$$\vec{H} = H_x \vec{i} + H_y \vec{j} + H_z \vec{k} \quad (2.2.7)$$

$$\vec{S} = S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k}$$

ve \vec{g} 'de ikinci dereceden gerçek bir tensör olmak üzere;

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.2.8)$$

biçiminde yazılır ise hamiltoniyen daha açık olarak,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.2.9)$$

biçiminde yazılır. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan \vec{g} tensörü ($g_{ij} = g_{ji} : i, j = x, y, z$) uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür. Buradan g tensörünü oluşturmak için Denk. 2.2.2 ifadesinden,

$$H_{etkin} = \frac{1}{g_e} \vec{g}^T . H, \quad H_{etkin}^T = \frac{1}{g_e} H^T . \vec{g} \quad (2.2.10)$$

yazabiliriz. Buradan etkin alanın büyüklüğü,

$$H_{etkin} = \left[\left(\overline{H \cdot \vec{g}^T} \right)^T \left(\overline{\vec{g}^T \cdot H} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{g_e} \quad (2.2.11)$$

biçiminde yazılır. İç çarpım yer değiştirmeden bağımsız olduğu için;

$$H_{etkin} = \frac{1}{g_e} \left[H^T \cdot \overline{\vec{g} \vec{g}^T} \cdot H \right]^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{1}{g_e} \left[\vec{n}^T \cdot \left(\overline{\vec{g} \cdot \vec{g}^T} \right) \cdot \vec{n} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} H \quad (2.2.12)$$

olarak yazılabilir. \vec{n} , H yönünde birim vektör olmak üzere ($\vec{H} = H\vec{n}$),

$$\vec{n} = (\cos \theta_x \vec{i} + \cos \theta_y \vec{j} + \cos \theta_z \vec{k}) = (c_x \vec{i} + c_y \vec{j} + c_z \vec{k}) \quad (2.2.13)$$

ifadesi Denk. 2.2.12'de yerine yazılırsa,

$$g^2 = \vec{n}^T \cdot \left(\overline{\vec{g} \cdot \vec{g}^T} \right) \cdot \vec{n} \quad (2.2.14)$$

olur. Burada;

$$\vec{n} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad \vec{n}^T = [c_x \quad c_y \quad c_z] \quad (2.2.15)$$

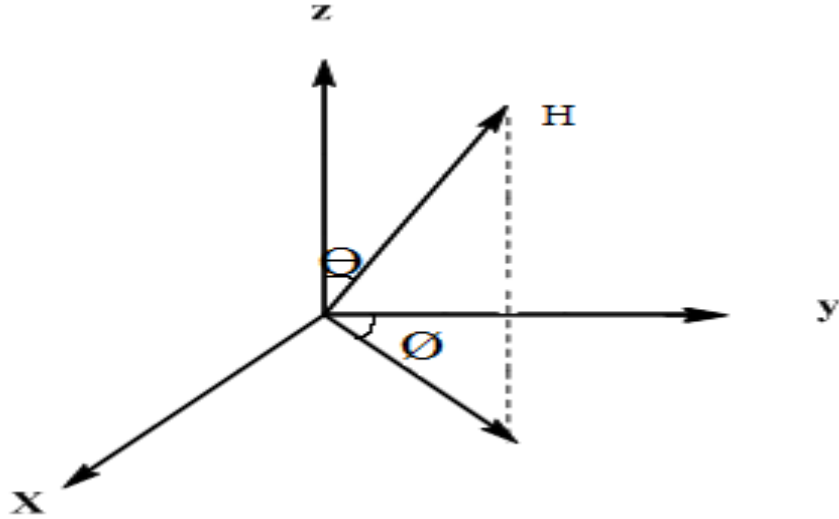
olmak üzere;

$$g^2(\theta) = [c_x \ c_y \ c_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.2.16)$$

olur. Bu durumda, $g^2 = (\overline{\overline{g}} \cdot \overline{\overline{g}}^T)$ tensörü simetriktir ve gerçektir. Bu tensörün elemanları manyetik alan xy, xz ve yz düzlemleri içinde kalacak biçimde kristalin döndürülmesi ile bulunabilir. Yön kosinüsleri Şekil 2.5'e göre küresel koordinatlarda

$$c_x = \sin \theta \cos \phi; \quad c_y = \sin \theta \sin \phi; \quad c_z = \cos \theta \quad (2.2.17)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.5. Deneysel koordinat sisteminde $\overline{\overline{H}}$ manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

H alanı xz düzlemi içinde $\phi = 0$, θ ise 0° ile 180° arasında değiştirildiğinden,

$$\begin{aligned}c_x &= \sin \theta \cos \phi = \sin \theta \\c_y &= \sin \theta \sin \phi = 0 \\c_z &= \cos \theta\end{aligned}\tag{2.2.18}$$

olur. Denk. 2.2.16'deki denklem takımında yerine yazılırsa,

$$g^2(\theta) = [c_x \ 0 \ c_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ 0 \\ c_z \end{bmatrix}\tag{2.2.19}$$

burada y eksenini etrafında hareket edildiği için

$$(g^2)_{yy}(\theta) = (g^2)_{xx} \sin^2(\theta) + (g^2)_{zz} \cos^2(\theta) + 2(g^2)_{xz} \sin(\theta) \cos(\theta)\tag{2.2.20}$$

olacaktır. Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H 'nin içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak g^2 'nin fonksiyonları Tablo 2.1.'de görüldüğü gibi elde edilir. \vec{g} tensörü gerçel, simetrik ($g_{ij} = g_{ji}; j = x, y, z$) ve ikinci dereceden bir tensördür.

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.

Dönme eksenini	Manyetik alan ile paralel düzlem	g^2 fonksiyonu
z	xy	$(g^2)_{zz}(\phi) = (g^2)_{xx} \cos^2(\phi) + (g^2)_{yy} \sin^2(\phi) + 2(g^2)_{xy} \sin(\phi)\cos(\phi)$
y	zx	$(g^2)_{yy}(\theta) = (g^2)_{zz} \cos^2(\theta) + (g^2)_{xx} \sin^2(\theta) + 2(g^2)_{xz} \sin(\theta)\cos(\theta)$
x	yz	$(g^2)_{xx}(\theta) = (g^2)_{yy} \cos^2(\theta) + (g^2)_{zz} \sin^2(\theta) + 2(g^2)_{yz} \sin(\theta)\cos(\theta)$

Deneysel veriler her üç düzlemde Tablo 2.1. denklemlerine uydurularak g^2 tensörü elde edilebilir. Bu simetrik ve gerçel tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü altında diagonal hale getirebiliriz. Benzerlik dönüşümü matrisine R, diagonal $\overline{\overline{g^2}}$ tensörüne $\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d$ dersek,

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = R \left(\overline{\overline{g^2}}\right) R^T \quad (2.2.21)$$

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^x \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.2.22)$$

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.23)$$

olur. Burada g_x , g_y ve g_z tensörünün esas eksen değerleridir. R^T ise R 'nin transpozesidir. Simetrik matrisler için $R^T = R^{-1}$ olacağı için doğrudan R^{-1} yerine R^T kullanılmıştır. $\overline{\overline{g}}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması $\overline{\overline{g}}$ 'nin izotropik değerini verir ve

$$\overline{\overline{g}} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.2.24)$$

olur. Tek kristallerde bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülürse bu $g_x = g_y = g_z$ durum $\overline{\overline{g}}$ tensörünün izotropik durumu olarak bilinir. Eğer $g_{//} = g_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$ ise bu durum seçilen $\overline{\overline{g}}$ tensörünün eksensel simetrik durumuna karşılık gelir ve bu durumda Denk. 2.2.24

$$\overline{\overline{g}} = \frac{g_{//} + 2g_{\perp}}{3} \quad (2.2.25)$$

biçiminde yazılabilir. Burada, manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerine $g_{//}$ ve dik doğrultuda ölçülene ise g_{\perp} denir. Eğer $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise rombik simetri durumuna karşılık gelir (Atherton, 1973).

2.2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektrona komşu olan spini sıfırdan farklı çekirdek veya çekirdek gruplarının manyetik dipol momentleri, dış manyetik alanın yanında yerel bir manyetik alan oluşturur ve eşlenmemiş elektron, çekirdeğin oluşturduğu bu yerel manyetik alanla da etkileşir. Bu etkileşme **aşırı ince yapı etkileşmesi** olarak adlandırılır. Bu durumda dış manyetik alan H ve çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan H_N olmak üzere eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_e = H + H_N \quad (2.2.2.1)$$

olur. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir. Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı $m_l = l, (l-1), \dots, -l$ arasında toplam $2l+1$ tane değer alacağından çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan da $(2l+1)$ tane değer alır. Dolayısıyla kaydedilen ESR spektrumundaki çizgilerde de $(2l+1)$ tane çizgiye yarıma gözlenecektir. Elektron ile çekirdek spin sistemleri arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi bu iki spin sistemi arasındaki **dipol-dipol** etkileşmesi'dir. Dipol moment etkileşmesinden dolayı çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 &= g_N \beta_N \vec{I} \\ \vec{\mu}_2 &= -g_e \beta_e \vec{S} \end{aligned}, \quad \vec{H} = \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_2}{r^3} \quad (2.2.2.2)$$

olarak ifade edilir. Burada \vec{r} elektron ile çekirdek arası uzaklık vektörü, \vec{I} çekirdeğin spin vektörü, μ_1 çekirdeğin, μ_2 elektronun manyetik dipol moment vektörleri, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin spektroskopik yarıma faktörü ve

nükleer manyetondur. Elektronun dipol momentinin Denk. 2.2.2.2 ile verilen manyetik alanla etkileşme enerjisini veren hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{st} = -\vec{\mu} \vec{H} = \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} \quad (2.2.2.3)$$

$$\mathcal{H}_{st} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{I} \cdot \vec{S})}{r^3} \right]$$

ile ifade edilir. Burada g_e , β_e ve \vec{S} sırasıyla spektroskopik yarıma faktörü, Bohr manyetonu ve elektronun spin açısal momentum vektörüdür. Vektör çarpımları yapılarak Denk. 2.2.2.3

$$\mathcal{H}_{st} = g g_N \beta \beta_N \vec{I} \cdot \overleftrightarrow{A}_d \cdot \vec{S} \quad (2.2.2.4)$$

şeklinde tensör içeren bir ifadeye dönüşür. Burada \overleftrightarrow{A}_d tensörü dipolar etkileşme veya aşırı ince yapı tensörü olup

$$\overleftrightarrow{A}_d = \frac{1}{5} \begin{bmatrix} 3x^2 - y^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.2.5)$$

şeklinde açık yazılır. Bu gerçekte ve simetrik tensörün köşegen elemanlarından iz $\text{tr} \overleftrightarrow{A}_d = 0$ olduğu görülür. Herhangi bir benzerlik dönüşümüyle tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfır olur. Bu yüzden sıvı ve gaz fazında rastgele dönmelerden dolayı ESR spektrumlarında ince yapı etkisinin gözlenmemesi gerekir. Oysa bu fazlarda da ince

yapı etkileşmesi olmaktadır. Bu durum elektron ve çekirdek spinleri arasındaki dipolar etkileşmeyle birlikte sabit bir etkileşmenin daha olduğunu gösterir. Eşlenmemiş bir elektron ile çekirdek arasındaki yönelime bağlı olmayan bu katkı **İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi** yada **Fermi Etkileşmesi** olarak adlandırılır.

Bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin,

$$E_{iso} = -\frac{8\pi}{3} \mu_n \mu_e |\psi_0|^2 \quad (2.2.2.6)$$

olduğu Fermi tarafından ifade edilmiştir. Burada $|\psi_0|^2 = 0$ elektronun, çekirdekte, yani $r=0$ daki olasılık yoğunluğunu verir. Denklem 2.1.14 a ve 2.1.14 b' de verilen elektron ve çekirdek spinleri için manyetik dipol moment vektörlerini Denk. 2.2.2.2' de yazarsak etkileşme enerjisini veren Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi_0|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.2.2.7)$$

olarak elde edilir. Sabitler a ile gösterilirse,

$$\mathcal{H}_{SI} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.2.2.8)$$

olarak yazılır. Burada a sabiti izotropik aşırı ince yapı sabiti olarak adlandırılıp elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı olan $|\psi_0|^2$ ile orantılıdır. Dolayısıyla **Fermi Etkileşmesi**'nin var olabilmesi için elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığının sıfırdan farklı olması şartı aranır. p, d, f... atomik yörüngeleri çekirdekte düğüme sahip oldukları için çekirdekte bulunma olasılıkları sıfırdır ve bu şartı sağlamazlar. Küresel simetrik s atomik yörüngesinde elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı olup bu etkileşme enerjisinin ortaya çıkması

mümkündür. Aşırı ince yapı etkileşmesinin iki temel kaynağı vardır; Birincisi **Fermi Etkileşmesi** sonucu $|\psi_0|^2$ için $r=0$ olduğu durumlarda mümkün **İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi** veya başka bir ifadeyle belirtecek olursak; manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda **İzotropik Aşırı İnce Yapı Yarılması** ortaya çıkar (Gordy, 1981), ikincisi $r \neq 0$ durumunda **Dipol-Dipol Etkileşmesiyle** oluşan yönelime bağlı yani anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi her iki etkileşmenin toplamıyla elde edilir. Hem dipolar hem de Fermi etkileşmesini dikkate alarak manyetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini veren Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \cdot \vec{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (2.2.2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\vec{\overline{A}}$ ile gösterilen tensör, toplam aşırı ince yapı tensörüdür. Denklem 2.2.2.9 daha açık biçimiyle

$$\mathcal{H}_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.2.10)$$

şeklinde yazılabilir. $\vec{\overline{A}}$ tensörü gerçek ve simetriktir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak oluşturulan bilgisayar programı yardımıyla $(\vec{\overline{A}})^2$ tensörü elde edilebilir. Uygun benzerlik dönüşümleriyle tensör köşegenleştirilerek A faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunabilir. Esas eksen değerleri A_x , A_y ve A_z olmak üzere köşegen hale getirilen diyagonal $(\vec{\overline{A}})^2$ tensörü,

$$\left(\overline{\overline{A}}\right)_d^2 = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.2.11)$$

şeklinde elde edilir. Daha önce \overline{g} tensörü için yapılan işlemler $\overline{\overline{A}}$ aşırı ince yapı tensörü için de geçerlidir. $\overline{\overline{A}}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması A nın izotropik değerini verir ve değeri,

$$a = \frac{(A_x + A_y + A_z)}{3} \quad (2.2.2.12)$$

olur.

- 1) Esas eksen değerlerinin $A_x = A_y = A_z$ olması durumu, $\overline{\overline{A}}$ tensörünün izotropik durumu olarak bilinir ve kristalde bütün yönelimlerde ölçülen A değeri aynıdır.
- 2) $\overline{\overline{A}}$ tensörünün eksensel simetrik durumunda ise $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{//}$ olur ve esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$A = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (2.2.2.13)$$

ifadesiyle hesaplanabilir.

- 3) $A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise anizotropik durumdur.

Sonuç olarak **Elektron-Zeeman, Çekirdek-Zeeman** ile birlikte **Aşırı Yapı Etkileşme Terimini'** de kullanarak elde edilen toplam Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.2.2.14)$$

şeklinde yazılabilir (Atherton, 1973).

2.3. Paramanyetik Maddeler

Atomların tüm kabukları dolu olan maddeler paramanyetik değildir. Bir çok molekül, bağları dolu olduğundan elektronik olarak paramagnetik özellik göstermezler. Elektronik paramanyetizma şu şekilde görülür.

1) Tek sayıda elektrona sahip olan sistemler açısal momentuma sahip olduklarından paramanyetiklerdir. Ayrıca atom ve iyonlar çift sayıda elektrona sahip olsalar bile dolmamış kabukları olabilir. Bu sebeple paramanyetik özellik gösterebilirler.

2) Moleküller ve molekül iyonları: kararlı moleküller genellikle dolu atomik kabuklara ve doymuş bağlara sahip olduklarından diyamanyetiklerdir. Buna rağmen NO ve NO₂ gibi tek sayıda elektrona sahip moleküller istisna oluştururlar ve paramanyetiklerdir. Tek sayıda elektrona sahip pek çok molekül kararlıdır ve bu sebeple paramanyetiklerdir. Ayrıca çiftlenmiş elektron ihtiva eden bağlar ışınlamayla kırılarak ayrılırlar ve bunun sonucunda radikaller oluşur. Kimyasal reaksiyonların ara kademelerinde elektron transferiyle oluşan radikaller de paramanyetik özellik gösterirler.

3) Uyarılmış durumlar: Bir çok molekülün temel durumu paramanyetik olmayan singletler şeklinde olsa bile uyarılmış triplet düzeylerden dolayı paramanyetizma gözlenebilir.

4) Katılarda yüksek düzeyde delokalize elektronlar: Enerji bantları dolmamış katılardaki iletkenlik elektronları buna örnektir.

Ferromanyetik, ferrimanyetik ve anti ferromanyetik katılar paramanyetizmaya örnek teşkil etmeseler bile bu kategori içindedirler (Özmen, 1994).

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

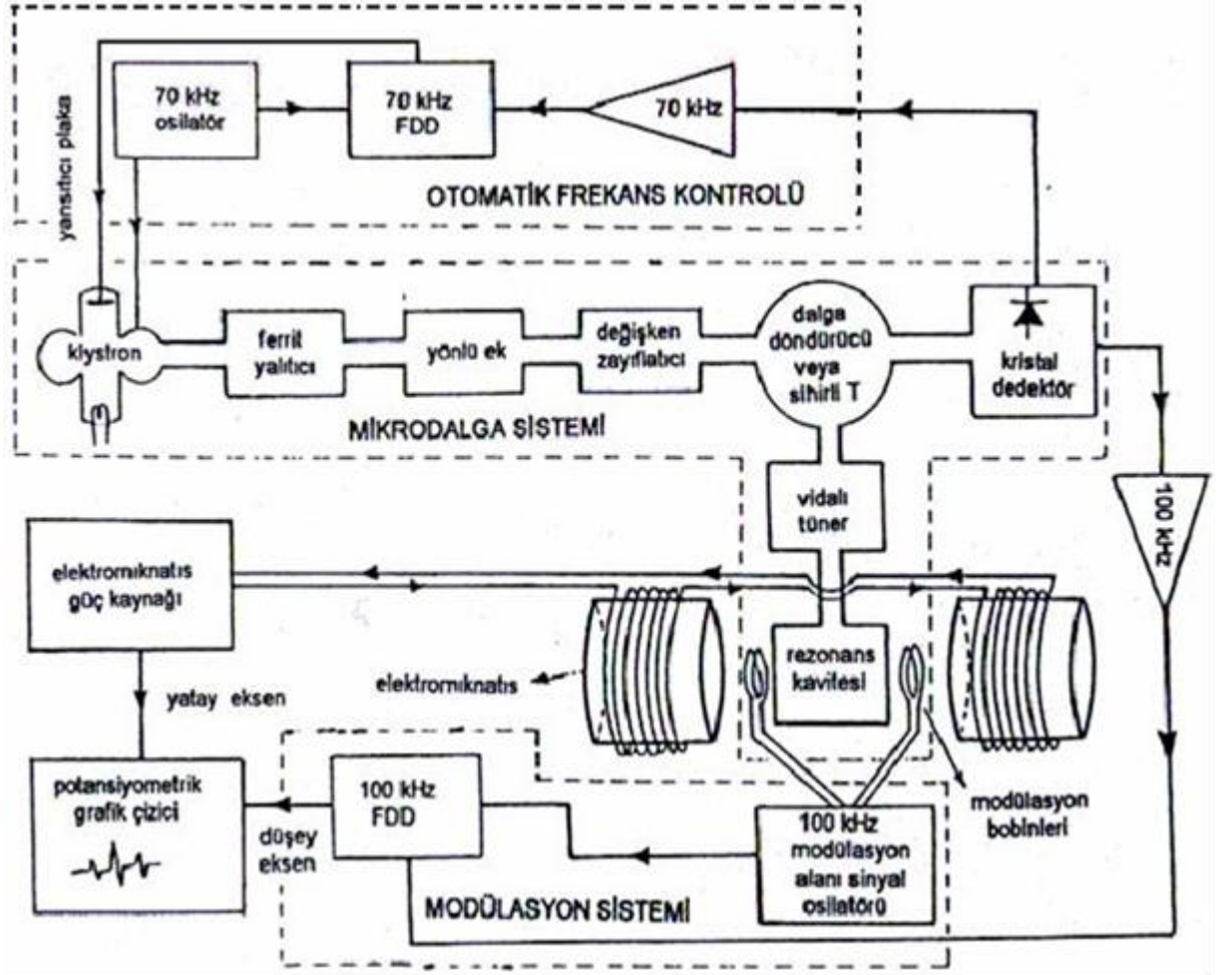
3.1. Elektron Spin Rezonans Spektrometresi

Deneysel amaçlar için bir ESR spektrometresi tasarlanırken spin geçişlerinin gözlenebileceği $h\nu = g\beta H_r$ rezonans şartının sağlanması dikkate alınır. Rezonans şartının sağlanabilmesi iki değişkene bağlıdır. Bunlardan ν , gönderilen elektromanyetik dalganın frekansı ve H manyetik alandır. ESR geçişleri mikrodalga aralığında gerçekleşmektedir. Bu sebeple manyetik alanın da rezonans şartını sağlayacak şekilde buna uygun seçilmesi gereklidir. Mikrodalga frekansını sürekli olarak değiştirebilmek teknik olarak oldukça güç olmasına karşın manyetik alanı yüksek hassasiyette ve oldukça geniş bir aralıkta değiştirebilmek mümkündür. Bu nedenle ESR spektrometrelerinde dar bir aralıkta sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir mikrodalga kaynağı olan klaystron ile frekansa uygun olarak rezonans şartını sağlayacak değişken aralıkta ve hassasiyete manyetik alan oluşturabilen bir manyetik alan kaynağı kullanılır. Mikrodalganın frekansını değiştirmenin güç olması nedeniyle ESR spektrometreleri, deneysel amaçlara uygun olarak dar mikrodalga bant aralıklarında imal edilirler. Bu bantlardan bazıları Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı bantlarda ESR spektrometreleri

Bant Adı	Frekans Bölgesi (GHz)	ESR Manyetik Alan Bölgesi (G)
L	1,5	540
S	3	1100
C	6	2200
X	9,5	3400
K	23	8200
Q	36	13000
V	50	18000
E	70	25000
W	95	34000

Bir ESR spektrometresinin şeması Şekil 3.1 de görülmektedir. Bu spektrometre temel olarak; kaynak sistemi, miknatis sistemi, otomatik frekans kontrol sistemi, kılavuz ve kavite sistemi, modülasyon ve dedeksiyon sistemi ile çıkış birimlerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Bir ESR spektrometresinin şeması.

3.1.1. Kaynak Sistemi

Sabit frekansta mikrodalga üreten, mikrodalganın frekansını ve şiddetini ölçen sistem olan kaynak sistemini oluşturan elemanlar ve görevleri şunlardır;

3.1.1.1. Klaystron

Mikrodalga kaynağı olarak kullanılan bir elektron tüpüdür. ESR spektrometrelerinde düşük güçte, dar bir bant aralığında kararlı mikrodalga üretir. Bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların modülasyona uğratılmasıyla mikrodalga frekansında elektromanyetik dalga yayması ilkesiyle çalışır. Kavitenin geometrik boyutlarındaki mekanik değişikliklerle mikrodalga frekansında değişiklik yapmak mümkündür.

3.1.1.2. Dalga Kılavuzu

ESR spektrometresinde mikrodalga şiddetini kaybetmeden iletilmesini sağlayan elemandır. Mikrodalga iletilmesi, iletken devreler vasıtasıyla yapıldığında iletkende akım taşıyan yüzeyi daraltan yüzey etkisi nedeniyle direncin artması, enerjide kayıplara neden olur. Bu nedenle dalga kılavuzları tasarlanmıştır. Dalga kılavuzları amaca göre dairesel, dikdörtgen veya eliptik kesitlerde tüp kanallar şeklinde, iletkenliği yüksek maddelerden yapılmaktadır. Dalga kılavuzunun boyutları elektromanyetik dalga boyuna bağlı olduğundan fiziksel boyutları mikrodalgalarda kullanılmasına uygundur. Düşük frekanslarda dalga kılavuzunun boyutları büyüyeceğinden tercih edilmez.

3.1.1.3. Ferrit Yalıtıcı

Klaystron' dan dalga kılavuzuna tek yönlü mikrodalga ileten elemandır. Kılavuz ve kavite sisteminden yansıtılarak geri dönen mikrodalga, klaystronun çalışmasında düzensizliklere neden olur. Ferrit yalıtıcı, elektromanyetik dalga polarizasyonu yoluyla kılavuz ve kavite sisteminden dönen mikrodalga klaystrona ulaşmasını engelleyen tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır (Carrington, 1974).

3.1.1.4. Dalga Döndürücü (Sihirli T)

Rezonans kavitesindeki numune üzerine gelen mikrodalga etkileştikten sonra geri dönüşü sırasında kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır.

3.1.2. Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan meydana getiren ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır (Bozkurt, 2008). Elektromıknatıs, rezonans kavitesine gelen mikrodalga frekansına uygun olarak rezonans şartının sağlanabilmesi için gereken, değiştirilebilir manyetik alanı üretir. Bobinler için yüksek bir akım kaynağı ile değiştirilebilir akım elde edilir.

3.1.3. Kılavuz ve Kavite Sistemi

Kılavuz ve kavite sistemi, numunenin tutulduğu rezonans kavitesi ile numuneye gelen ve giden mikrodalgayı kontrol edebilen iris (vidalı tuner) den oluşmaktadır.

3.1.3.1. Rezonans Kavitesi

Numunenin manyetik alanda mikrodalga ile etkileştiği birimdir. Numunenin içine konulduğu kavite, dikdörtgen prizması şeklinde olup amaca göre boyutları ve geometrisi farklı seçilebilir. Kavite boyutları ses dalgası boyutlarında olduğu için mikrodalganın yanında ses dalgaları da rezonansa geldiğinden kavite duvarlarının titreşmesine ve mikrofonik gürültülere neden olur. Bu nedenle kavite duvarları ince ve esnek olmalıdır. Bununla birlikte numunenin gerektiğinde kavitede ısıtılıp soğutulabilmesine olanak verecek şekilde, sıcaklıkla genleşme katsayısı küçük iletkenlerden yapılmalıdır.

3.1.3.2. İris veya Vidalı Tuner

Numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlayarak dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan vidadır. Bu uyum, irisin kılavuz ve kavite arasındaki boşluğa ayarlı biçimde daldırılmasıyla sağlanır.

3.1.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Mikrodalga sinyalini algılayarak sinyali kontrol eden sistemdir. Üç kısımdan oluşur.

3.1.4.1. Manyetik Alan Modülasyonu

Kavitenin iki kenarına yerleştirilen iki küçük bobin ile, mıknatıs sisteminin durgun manyetik alanına paralel doğrultuda alternatif manyetik alan oluşturularak modülasyon sağlanır. 25-100 kHz arası düşük frekans ve değişebilen genlikte akım üreten osilatörle beslenen bobinlerin oluşturduğu bu alan, küçük şiddette olup zamana bağlı olarak değiştirilebilir. Manyetik alan modülasyonu, kavitede örneklerle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlar.

3.1.4.2. Kristal Dedektör

Üzerine düşen mikrodalgayı elektrik akımına dönüştürebilen, katkılı yarı iletken kristalden yapılmış tek yönlü iletme sahip elemandır.

3.1.4.3. Faz Duyarlı Dedektör (FDD)

İki giriş ve tek çıkışa sahip devre elemanıdır. Aynı frekanstaki giriş sinyalleri arasındaki faz farkıyla orantılı tek DC çıkış voltajı verir. ESR spektrometrelerinde iki tanedir. Bunlardan birisi manyetik alan modülasyon sisteminde, diğeri otomatik frekans kontrol sistemindedir.

3.1.5. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (OFK)

Klaystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlayan kapalı bir devredir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 Hz frekanslı bir sinyal uygulayarak bu frekansta modüleli olmasını sağlar. Bu sinyal, kristal dedektör üzerinden faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine ulaşır. FDD girişine, kristal dedektör üzerinden gelen bu OFK sinyali ile esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali arasındaki faz kayması ile orantılı bir çıkış voltajı verir. Böylelikle OFK, klaystronun frekansını,

numunenin kavite rezonans frekansına sabitleyerek klaystrondan numuneye gelen frekansın değişimini engeller (Carrington, 1974).

3.1.6. ıkış Birimleri

ıkış sinyallerinin spektrum olarak çizdirildiği veya gözlendiği bilgisayar, osiloskop ya da potansiyometrik grafik çizici gibi birimlerdir (Kolukısa, 2006).

3.2. Kristallerin Elde Edilmesi

ESR spektrometresinde ölçümü yapılacak tek kristal yeterli büyüklükte olmalıdır. Tek kristal çeşitli yöntemlerle büyütülebilir. Bu çalışmadaki tek kristallerin büyütülmesinde buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bunun için önce örneğin hangi tür zc ile çözünmesi gerektiğinin bulunması gerekir. Madde ile çözücüsü arasında tamamen homojen bir çözelti oluşmalıdır. Oluşturulan homojen çözeltiler yavaş yavaş buharlaşmaya bırakılır. Bu zelti doyum noktasına ulaştıktan sonra numune kristallenmeye başlayacaktır. Çözeltinin doyum noktasına ulaştırılma süresi değiştirilebilir. Bu değişim sıcaklığın artırılması ya da azaltılmasıyla olur. Çözeltide büyümeye başlayan kristallerden uygun büyüklükte olanlar alınarak koruma altına alınır. Tek kristalin spektrumunu kaydedebilmek için bundan sonraki aşama, tek kristalin uyduğu kristal simetrisi belirlenerek deneysel eksen takımının seçilmesidir.

3.3. Spekturumların Alınması, llmesi ve Hesaplanması

Tek kristaller, 10 bölmeli olan ve 360^0 dönebilen bir gonyometrenin diamanyetik olan teflon çubuğu ucuna, paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile kaviteye konulmuştur.

2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) toz rneği, kloroform çözücüsünde çözünmüş ve 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) toz rneği de etanol çözücüsünde çözünmüştür. Elde edilen bu çözeltiler yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir.

Tek kristaller, 296 K'de 233,5 saat boyunca (yaklaşık 40 gün) 0,713 kGyh⁻¹'lik ⁶⁰Co-γ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristallerin spektrumları, Bruker EMX 081 ESR spektrometresinde 2 mW mikrodalga gücünde iken Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları kaydedilmiştir.

Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 0,5 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 125 K sıcaklığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

Spektrumlar, tek kristalin birbirine dik üç eksenine etrafında, 10° aralıklarla 0°-180° arasında döndürülerek alınmıştır. Bu spektrumlardan ölçüm yapılarak spektroskopik yarılnma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı sabiti (A) hesaplanmıştır.

3.4. Deneysel Eksen Takımı Seçimi

Paramanyetik iyon içeren ya da ışınlama yolu ile paramanyetik merkez oluşturulan tek kristal örnekleriyle çalışmaların temel amacı, g ve A tensörleri ile varsa kuadropol etkileşmelerinin incelenmesidir. Deneysel olarak ESR çalışmalarının yapılması demek, kuramsal olarak oluşturulan bağıntıların deneysel verilere uygulanarak g ve A tensörlerini incelemek demektir. g ve A tensörlerinin deneysel olarak incelenmesi için; **Deneysel Eksen Takımı** ya da **Laboratuvar Eksen Takımı** adı verilen sabit ve dik bir eksen takımının seçilmesi gerekir. Deneysel eksen takımının seçimi, genellikle incelenen tek kristalin uyduğu kristal sistemine göre yapılır. Eğer incelenen kristalin, kristal sistemi önceden bilinmiyorsa, deneysel eksen takımının seçimi, kristalin düzgün yüzeyleri göz önünde tutularak yapılabilir.

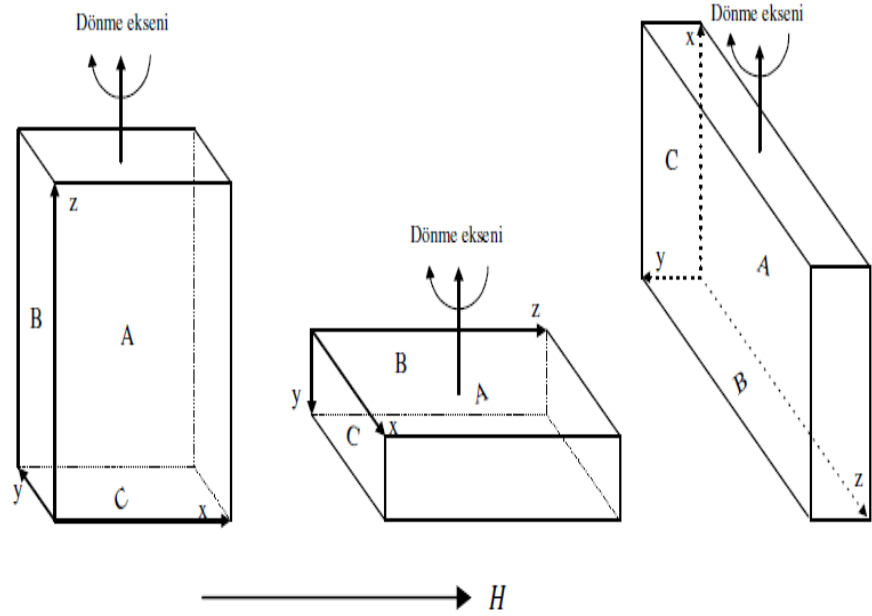
Bir kristalin iç yapısına bakılmaksızın yüzeyleri arasındaki açılar ölçülmesiyle elde edilebilen ve ESR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde başvurulabilecek kristal sistemi sayısı yedidir. Bunlar; kübik, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik, trigonal ve hegzagonaldir (Morton ve Preston 1983).

Eğer incelenen kristalin, kristal sistemi önceden biliniyorsa deneysel eksen takımı, bu kristal sistemine göre seçilir. Örneğin incelenen kristal ortorombik, tetragonal ya

da kübik ise deneysel eksen takımı doğrudan (a, b, c) kristal eksen takımı olarak seçilebilir. Çünkü bu kristal sistemlerinde (a, b, c) kristal eksenleri birbirine diktir.

Monoklinik kristal sisteminde ise a ve b deneysel eksen takımının iki eksenini oluştururlar. Üçüncü olarak da (ab) düzlemine dik doğrultu seçilir. Eğer bu doğrultuyu c^* ile gösterirsek monoklinik sistemde deneysel eksen takımı (abc^*) olur.

Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbirisi deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b' ye dik doğrultuda a^* eksenini belirleriz. (ba^*) düzlemine dik doğrultu c^* eksenini olarak işaretlenir. Böylece triklinik bir sistemde deneysel eksen takımı olarak (ba^*c^*) seçilmiş olur.



Şekil 3.2. ESR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 2,6-Di-Tert-Bütil-4-Metilfenol (C₁₅H₂₄O) Tek Kristalinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ile İncelenmesi

2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol gıda antioksidanı olarak kullanılmakta, bu fenol türevler serbest radikallerle reaksiyona girerek, gıdanın renk ve lezzetinde değişimlere yol açan otooksidasyonun hızını yavaşlatmaktadır. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol yağlarda iyi çözünebilir, ancak suda çözünemeyen beyaz renkli ve kristal yapıda bir madde olup, 760 mmHg basınçta kaynama noktası 265 °C dir. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol, katı, sıvı yağlar ve sıvı yağ içeren gıdalarda bozulmayı yavaşlatmakta; çeşitli tahıl ürünleri, sakız patates cipsi gibi bitkisel kaynaklı yağların kullanıldığı ürünlerde, bu ürünlerin havaya maruz kalmalarından kaynaklanabilecek renk, aroma veya tek tür değişimlerini önlemektedir. Bu ürünlerin dışında, 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ayrıca vitamin ve mineral katkı prepatlarında dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır.

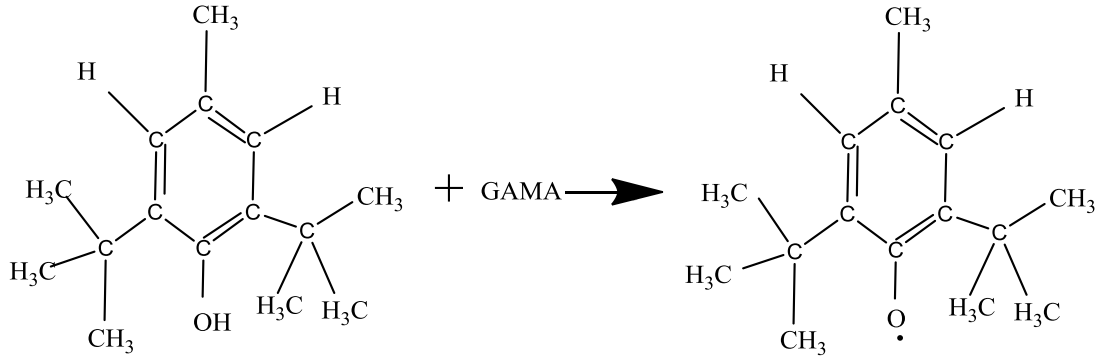
2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol'nin plastiki lastik ve petrol endüstrisinde kullanımı, gıda alanındaki kullanım oranlarından çok daha büyüktür. Sahip olduğu buhar uçuculuğu nedeniyle ambalaj materyallerinde kullanılır (www.yilmazkimya.com.tr). 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol (C₁₅H₂₄O) toz örneği kloroform çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 296 K'de 233,5 saat boyunca 0,713 kGyh⁻¹ lik ⁶⁰Co-γ ışınları ile ışınlanmış ve ESR spektrumları 125 K'de alınmıştır. Elde edilen tek kristallerin spektrumları, Bruker EMX 081 ESR spektrometresinde 2 mW mikrodalga gücünde iken Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları kaydedilmiştir.

Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 0,5 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 296 K'de tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistem kullanılmıştır.

Numune, 125 K sıcaklıkta incelenmiştir. Ancak manyetik alanın değişimine bağlı olarak ESR parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 10'ar derece aralıklarla 180 derece boyunca çekilmiştir. Yapılan detaylı incelemeler ve alınan tüm ölçümler sonunda CH₃ protonlarından dolayı 1:3:3:1 şiddet oranında spektrumlar elde edilmiştir. Buna

göre kristalin kimyasal yapısı dikkate alındığında aşağıdaki radikalin oluştuğu sonucuna varılmıştır.

2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikal nötral fenoksi radikali olarak adlandırılmıştır. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan nötral fenoksi radikali ise Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) maddesinin açık formülü ve 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan nötral fenoksi radikali.

Bu maddenin kristal sistemi, monoklinikdir. Birim hücre boyutları $a = 1.050 M_g m^{-3}$, $b = 8.488(1)$, $c = 16.481(7) \text{ \AA}$, uzay grubu ise, $C2/c$, $Z = 8$ dir (Limura, Y. ve ark., 1983).

Gerekli literatür çalışması yapıldığında 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol maddesinin oksidasyon yöntemi ile çalışıldığı görülmüştür. Bu çalışmaya göre elde edilen g-spektroskopik yarıma faktörü için tek bir değer bulunmuş, eksenlere göre değişiminin incelenmediği görülmüştür (Marnett, L. J., ve ark. 1982). Diğer bir çalışmada ise alüminyum katalizörü üzerindeki 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol'ün oksidasyon yöntemiyle incelendiği görülmüştür (Suzuki, I. ve ark., 1970).

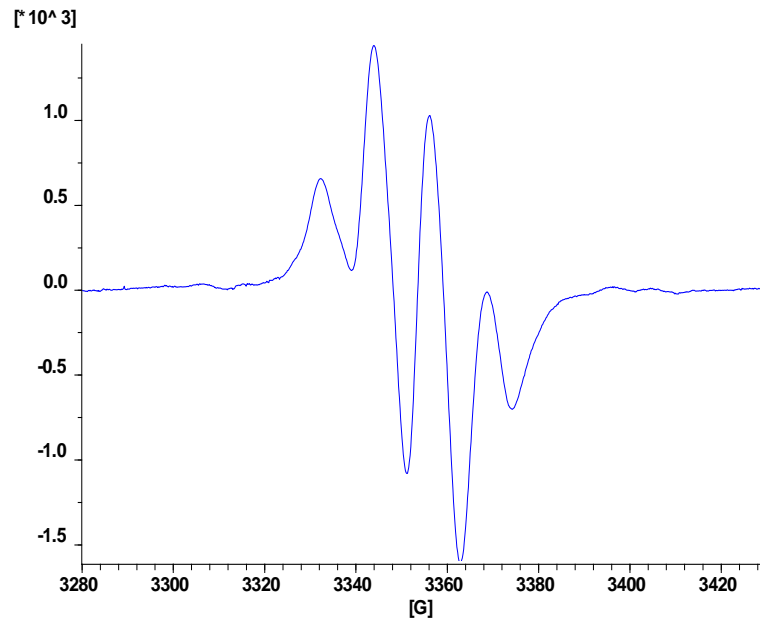
2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol gibi fenoller, hidrokarbonların otooksidasyonunda, antioksidasyonlar gibi yararlıdır. Sikloheksan içindeki kurşun dioksit ile fenolların

oksidasyonu esnasında oluşan radikaller iki türdür. Yine bu konu hakkında farklı çalışmalarda farklı görüşler ileri sürülmüştür (Becconsall, ve ark., 1959a, 1960b; Buchachenko, ve ark., 1961; Pokhodenko, ve ark., 1962).

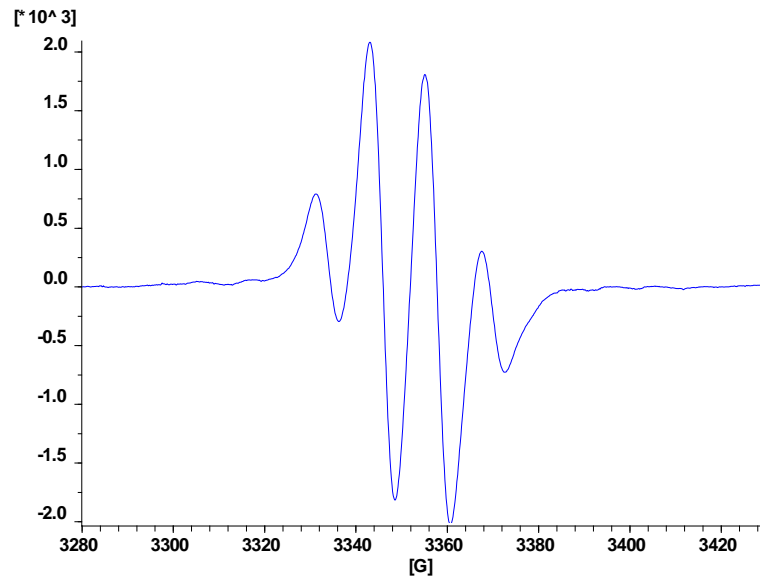
Bizim çalışmamızda çiftlenmemiş elektronun izotropik aşırı ince-yapı sabiti $a_{CH_3} = 11.987 G$; spektroskopik yarıma faktörü, $g_{ort} = 2.001947$ ve spin yoğunluğu, $\rho = 0.444$ olarak bulunmuştur. Spin yoğunluğu McConnell eşitliği ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte $Q_{CH_3} = |27| G$ olarak alınmıştır (Nemoto, F., ve ark., 1981). Şiddet oranları 1:3:3:1 şeklinde 4 yarıma elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerde alınan spektrumların özellikleri açığa bağlı olarak değişmiştir. Bu nedenle radikal anizotropiktir. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristaline ait $g(\theta)$ ve $A(\theta)$ tensörlerinin açığa bağlı değişimleri Şekil 4.8, Şekil 4.9'da; bu parametrelerin açığa bağlı teorik ve ölçülen değerleri ise Tablo 4.2, Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.1. $^{60}Co-\gamma$ ile ışınlama sonucu 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinden elde edilen nötral fenoksi radikali için ESR parametreleri.

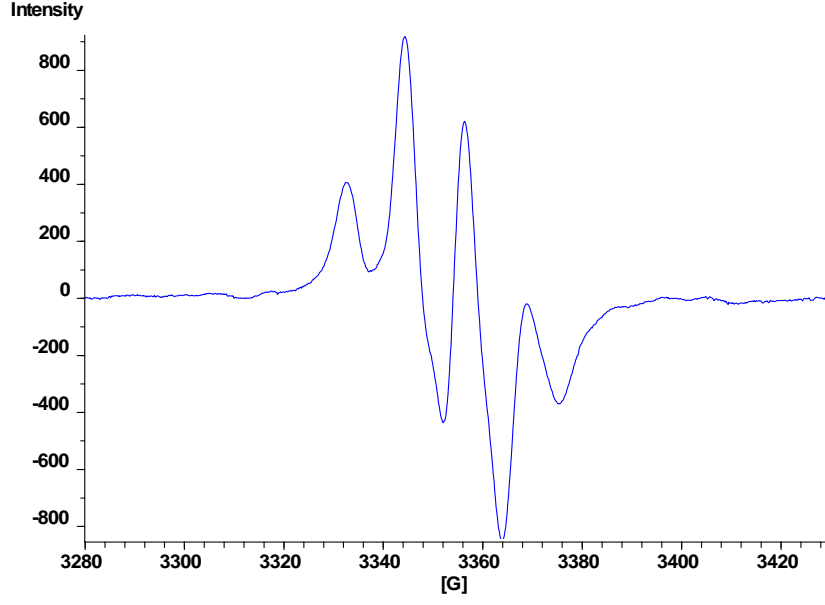
	Esas Eksen	Doğrultu Kosünüsleri		
	Değerleri			
A_{CH_3}	$A_{xx} = 12,788$	0,074435242	-0,859358576	0,505927102
	$A_{yy} = 12,060$	0,775242462	0,368983197	0,512689503
	$A_{zz} = 11,112$	-0,627262721	0,354054005	0,693676611
	$a_{ort} = 11,987$			
	$\rho = 0,004$			
g_{CH_3}	$g_{xx} = 2,00394$	0,080815555	0,719359122	0,689921227
	$g_{yy} = 2,00187$	-0,856278324	-0,304172021	0,417452768
	$g_{zz} = 2,00003$	0,510153190	-0,624501269	0,591389793
	$g_{ort} = 2,001947$			



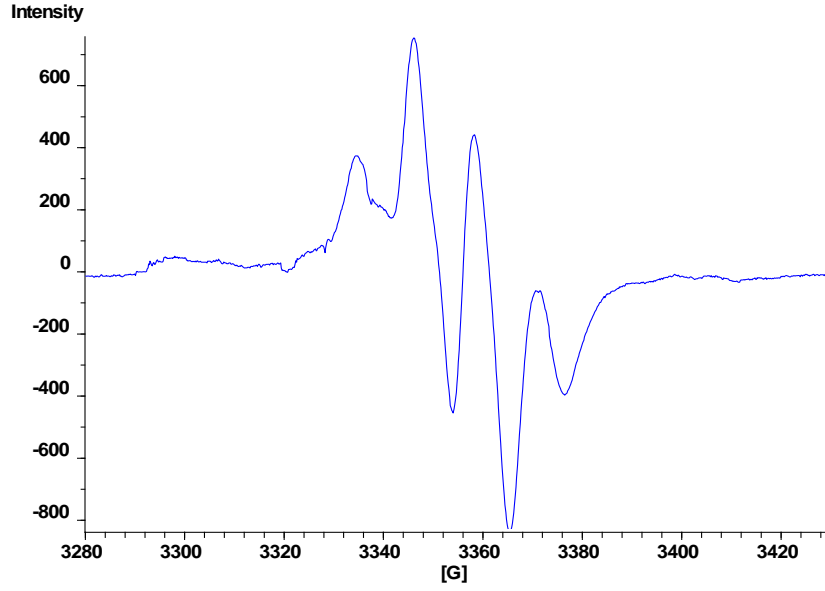
Şekil 4.2. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 0^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



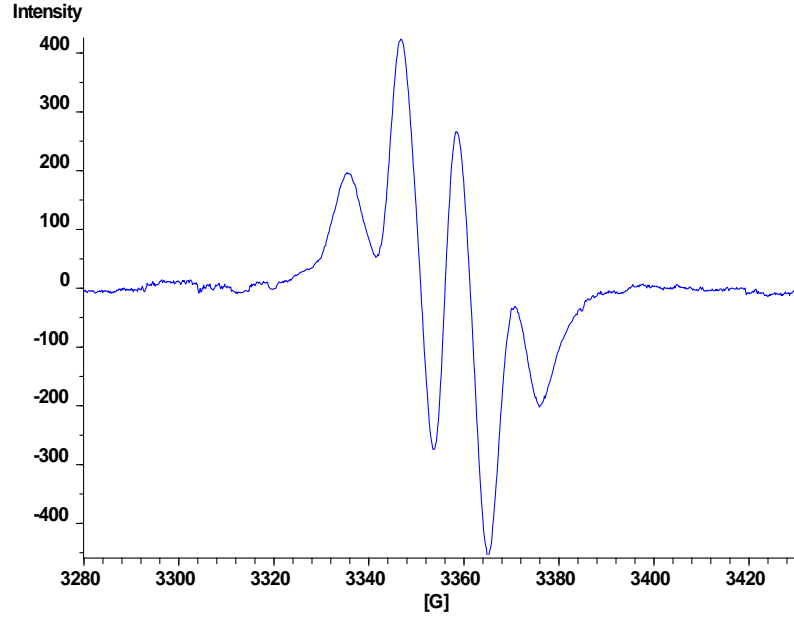
Şekil 4.3. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 150^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



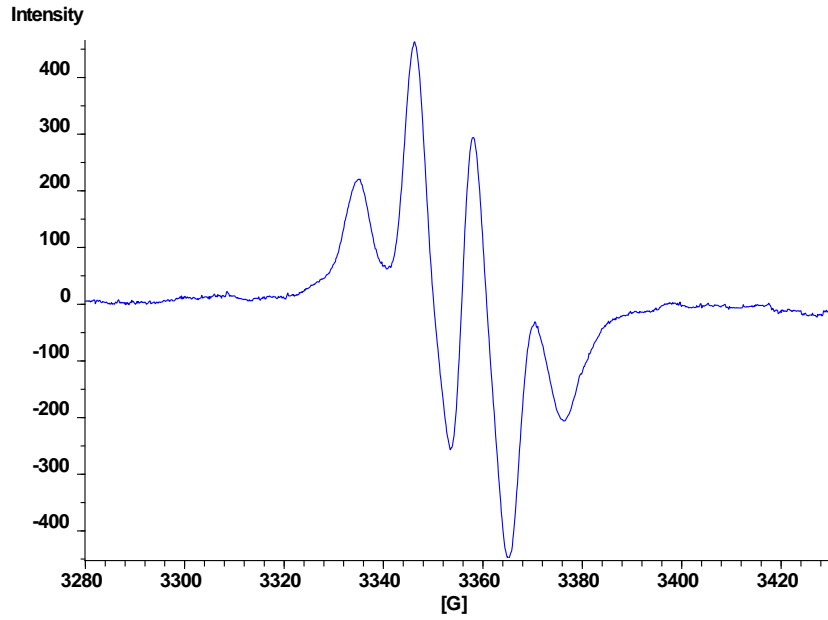
Şekil 4.4. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında y-ekseni ile $\theta = 40^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



Şekil 4.5. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında y-ekseni ile $\theta = 140^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



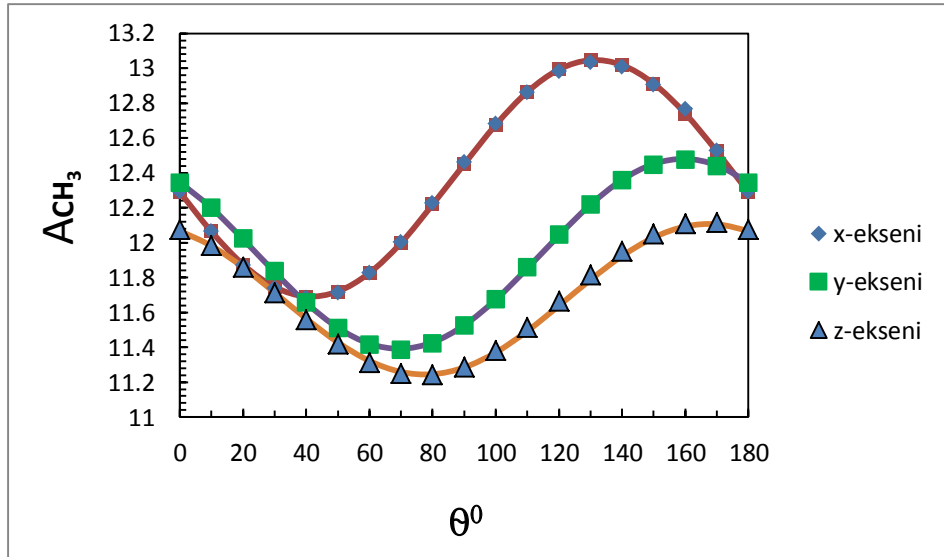
Şekil 4.6. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında z-ekseni ile $\theta = 150^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



Şekil 4.7. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında z-ekseni ile $\theta = 180^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.

Tablo 4.2. 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikaline ait A_{CH_3} (G) değerinin θ açısına göre x, y, z –eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

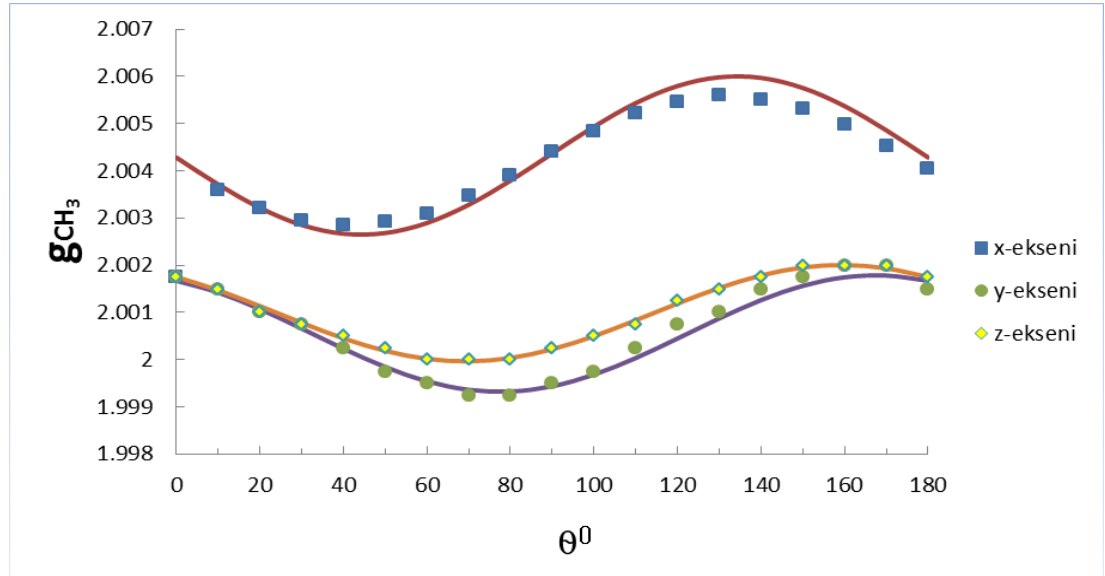
Açılar θ^0	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	12,2934	12,28858	12,3451	12,345873	12,0759	12,06698
10	12,0653	12,06312	12,2019	12,198604	11,985	11,98099
20	11,8716	11,87456	12,0256	12,019656	11,86	11,85817
30	11,7379	11,74572	11,8365	11,830614	11,7125	11,71334
40	11,6824	11,69208	11,6574	11,65428	11,559	11,56396
50	11,713	11,72012	11,5106	11,511921	11,42	11,42805
60	11,8254	11,82646	11,4158	11,420709	11,3132	11,32201
70	12,0041	11,99828	11,3854	11,391664	11,25	11,25862
80	12,225	12,21852	11,4237	11,428233	11,242	11,24556
90	12,46017	12,45005	11,5254	11,526063	11,288	11,28433
100	12,6811	12,67552	11,676	11,673333	11,3828	11,37032
110	12,8626	12,86448	11,8584	11,85228	11,5136	11,49314
120	12,984	12,99291	12,0471	12,041322	11,664	11,63798
130	13,0347	13,04655	12,2205	12,217657	11,8153	11,78736
140	13,0072	13,01851	12,3588	12,360015	11,9496	11,92326
150	12,905	12,91217	12,4465	12,451227	12,0516	12,0293
160	12,7645	12,74037	12,4743	12,480292	12,1098	12,09269
170	12,527	12,52378	12,4393	12,443703	12,1179	12,10578
180	12,293	12,28858	12,345	12,345873	12,075	12,06698



Şekil 4.8. 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikaline ait A_{CH_3} değerinin θ açısına göre değişimi.

Tablo 4.3. 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ açısına göre x, y, z –eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

Açılar θ^0	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	2.00174	2.00248	2.00174	2.00167	2.00174	2.00175
10	2.00359	2.00371	2.00149	2.00142	2.00149	2.00147
20	2.00322	2.00321	2.00999	2.00107	2.00099	2.00113
30	2.00294	2.00285	2.00740	2.00065	2.00074	2.00078
40	2.00284	2.00266	2.00240	2.00063	2.00049	2.00045
50	2.00292	2.00268	2.00740	1.99984	2.00024	2.00018
60	2.00309	2.00289	1.99949	1.99954	2	2.00001
70	2.00347	2.00328	1.99924	1.99936	2	1.99996
80	2.00389	2.00379	1.99924	1.99932	2	2.00003
90	2.00439	2.00436	1.99949	1.99943	2.00024	2.00022
100	2.00484	2.00493	1.99974	1.99968	2.00049	2.00049
110	2.00521	2.00543	2.00024	2.00335	2.00074	2.00083
120	2.00546	2.00579	2.00074	2.00044	2.00124	2.00119
130	2.00559	2.00598	2.00099	2.00087	2.00149	2.00152
140	2.00551	2.00597	2.00149	2.00126	2.00174	2.00178
150	2.00531	2.00575	2.00174	2.00156	2.00199	2.00195
160	2.00498	2.00537	2.00199	2.00174	2.00199	2.00200
170	2.00451	2.00486	2.00199	2.00178	2.00199	2.00193
180	2.00404	2.00428	2.00149	2.00167	2.00174	2.00175

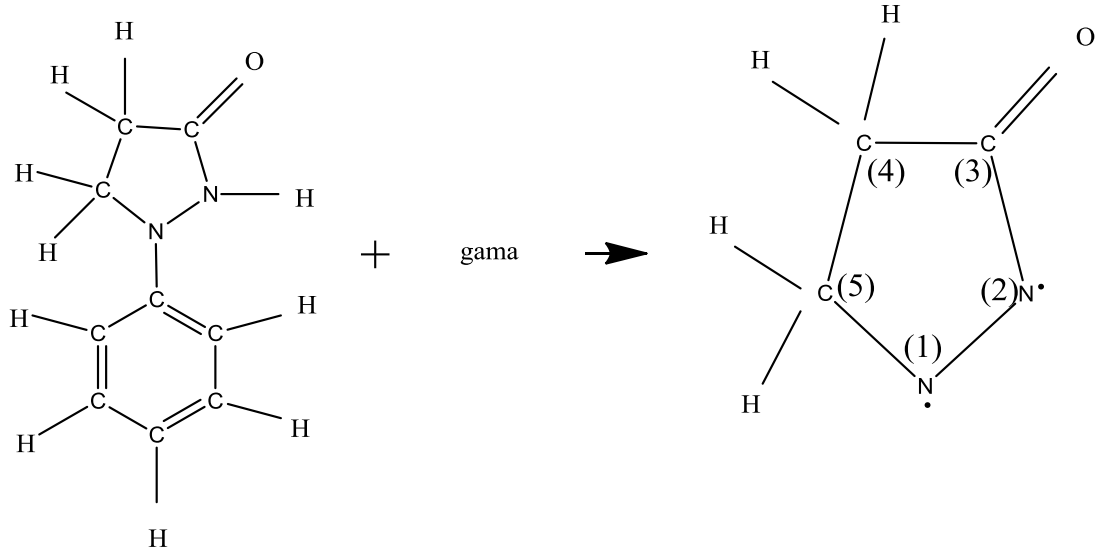


Şekil 4.9. 125 K’de 2,6-di-tert-bütül-4-metilfenol tek kristalindeki nötral fenoksi radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ açısına göre değişimi.

4.2. 1-Fenil-3-Pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) Tek Kristalinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ile İncelenmesi

1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) toz örneği etanol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller 296 K'de 233,5 saat boyunca $0,713 \text{ kGyh}^{-1}$ ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanmış ve ESR spektrumları 125 K'de alınmıştır. Elde edilen tek kristallerin spektrumları, Bruker EMX 081 ESR spektrometresinde 2 mW mikrodalga gücünde iken Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 0,5 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 296 K'de tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistem kullanılmıştır. Manyetik alanın değişimine bağlı olarak ESR parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 10° 'ar derece aralıklarla 180 derece boyunca çekilmiştir. Spektrumlar, çok fazla karmaşık ve çözümü zor olduğu için simülasyon çalışması yapılarak çözülmeye çalışılmıştır.

1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikal, Şekil 4.10'da gösterilmiştir ve oluşan radikalın biradikal olduğuna karar verilmiştir.

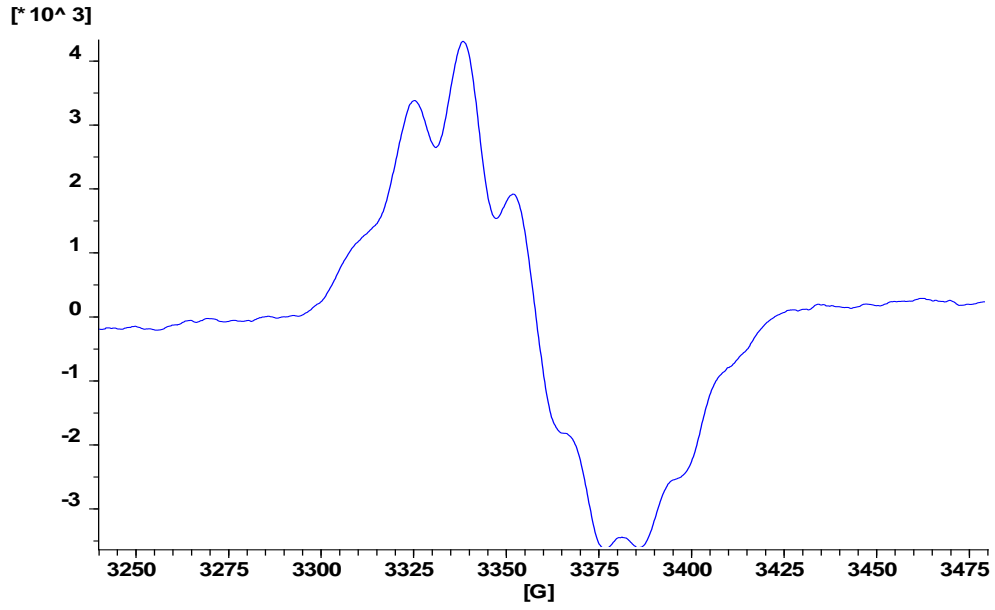


Şekil 4.10. 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikalın yapısı.

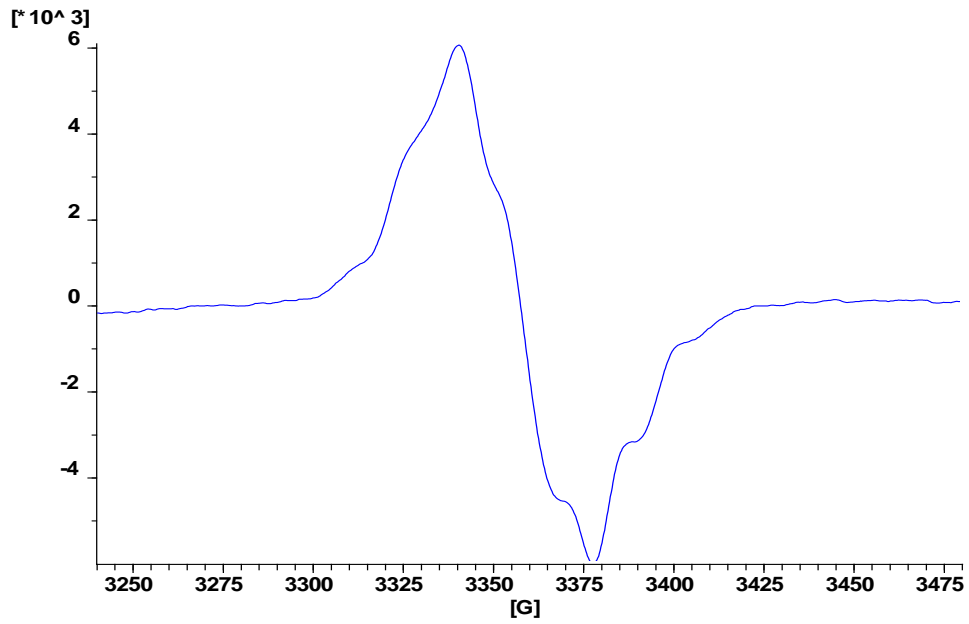
1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) kristalinin özellikleri: kristal sistemi monoklinik, birim hücre boyutları $a = 5.4337$ (2), $b = 10.1221$ (5), $c = 16.1178$ (10) Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 10.18 \times 10^4$ uzay grubu: ise $P21/c$. $Z = 4$ ' dir (Ghozlan, S. A. S. ve ark., 2006).

1-fenil-3-pirazolidinon maddesi ile ilgili gerekli literatür çalışması yapıldığında bu maddeyle ilgili az sayıda çalışma yapıldığı görülmüştür. İncelenen çalışmalarda 1-fenil-3-pirazolidinon ve onun türevleri önem kazanmaktadır. 1-fenil-3-pirazolidinon bileşiği oksidasyon yöntemi birkaç grup tarafından çalışılmıştır (Lee, 1965) Bu çalışmalarda 1-fenil-3-pirazolidinon maddesinin farklı özellikleri incelenmiştir.

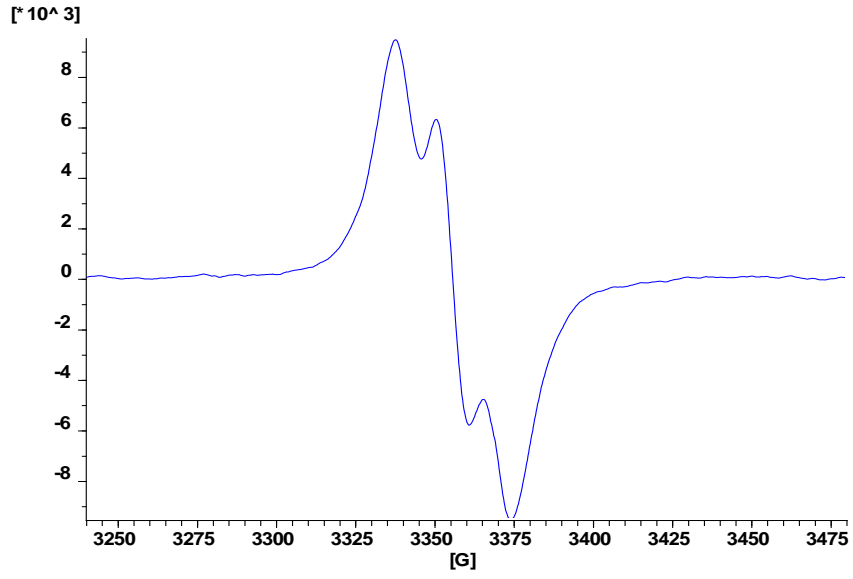
Bizim çalışmamızda ise oluşan biradikal için yapılan ölçümler sonucunda , biradikalın anizotropik özellik sergilediği görülmüştür. \vec{g} , \vec{A} tensörleri köşegenleştirilmesi yapılarak esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri (doğru kosinüsleri) bulunmuştur. Biradikal için spektroskopik yarıma faktörü $g_{ort} = 2.003218923$ aşırı ince yapı sabitleri $a_{N(1)} = 6.777 G$, $a_{N(2)} = 9.835 G$, $a_{CH_2(4)} = a_{CH_2(5)} = 13.126 G$ olarak bulunmuştur. Biradikalın ESR spektrumları, genellikle çok açık yapıda olmadığından dolayı simülasyon çalışması yapılarak değerlerin uyumu sağlanmaya çalışılmıştır ve simülasyon ile elde edilen değerler deneysel değerlerle uyumlu oluncaya kadar değerler değiştirilmiş ve makul bir sonuç elde edilmiştir. Böylece parametreler hesaplanmıştır. Seçilen bazı spektrumlar Şekil 4.11., Şekil 4.12., şekil 4.13., Şekil 4.14., Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Simülasyon çalışmaları ise Şekil 4.17., Şekil 4.18., Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. Bu şekillerdeki spektrumların aşırı ince-yapı sabitlerinin simülasyon değerleri Tablo 4.4.'de verilmiştir. Tablo 4.5.'de bu radikalın ESR parametreleri verilmiştir. Biradikalın 125 K'de aşırı ince-yapı sabitleri ve g spektroskopik yarıma faktörünün açısal değişimleri Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'de, bu parametrelerin açılara bağlı teorik ve ölçülen değerleri ise Tablo 4.6. Tablo 4.7. Tablo 4.8. ve Tablo 4.9.'da verilmiştir.



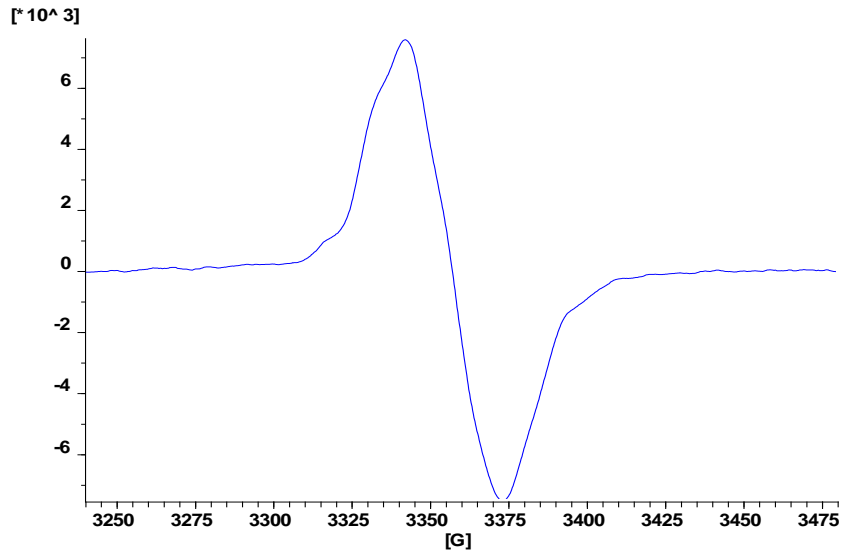
Şekil 4.11. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 0^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



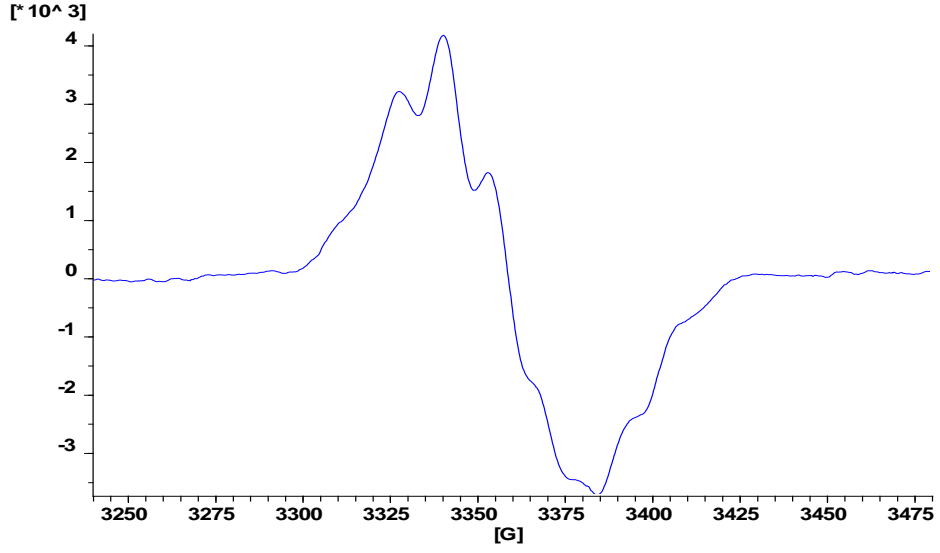
Şekil 4.12. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 20^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



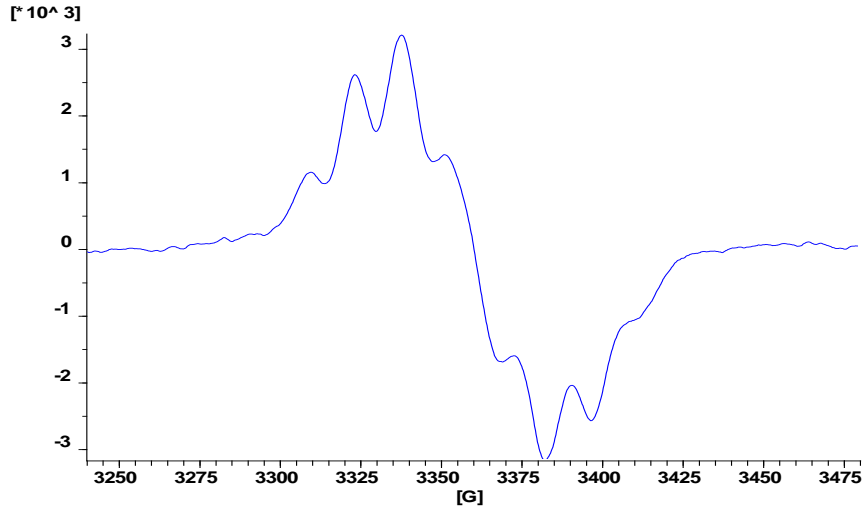
Şekil 4.13. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 50^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



Şekil 4.14. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 90^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



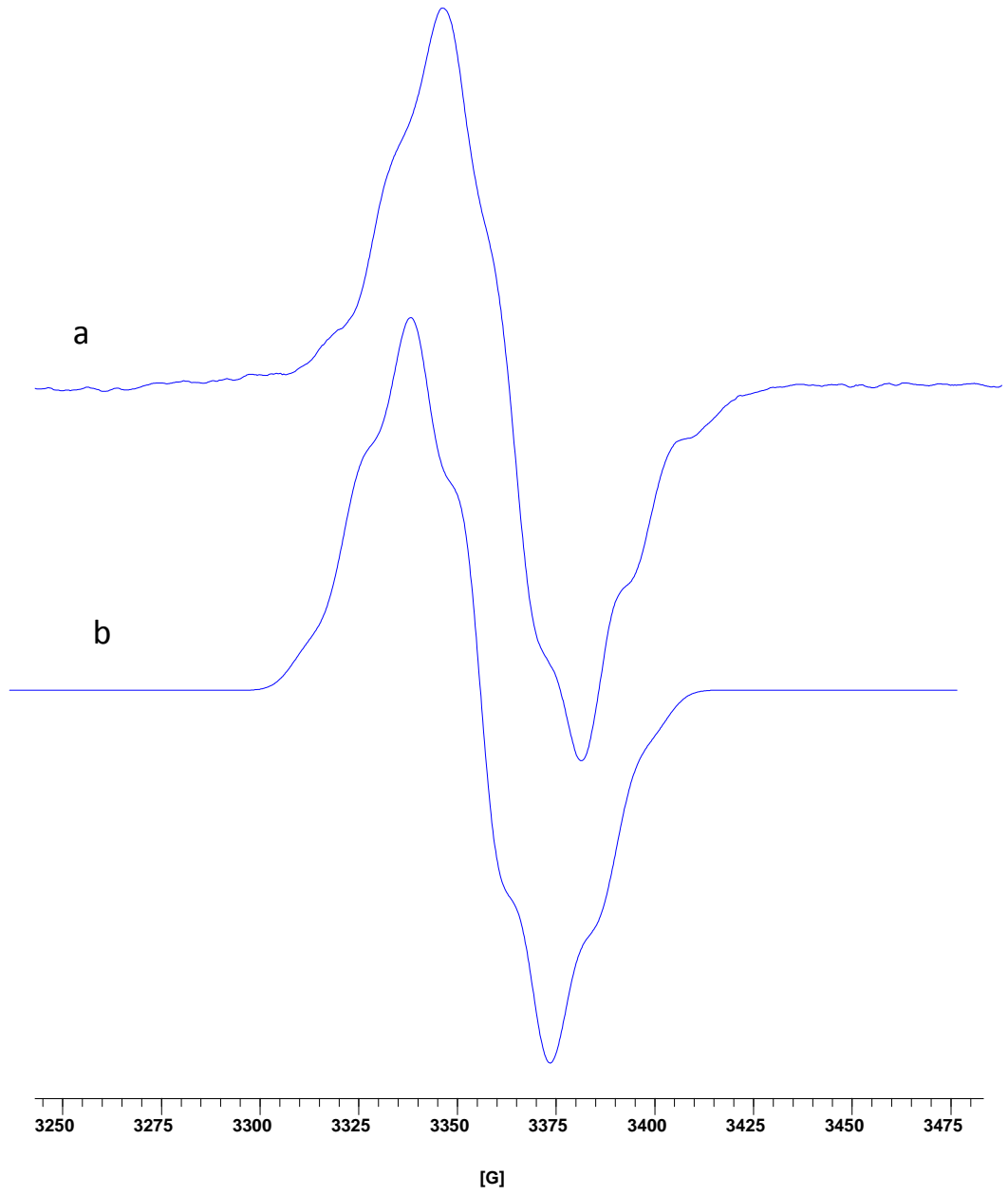
Şekil 4.15. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 120^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.



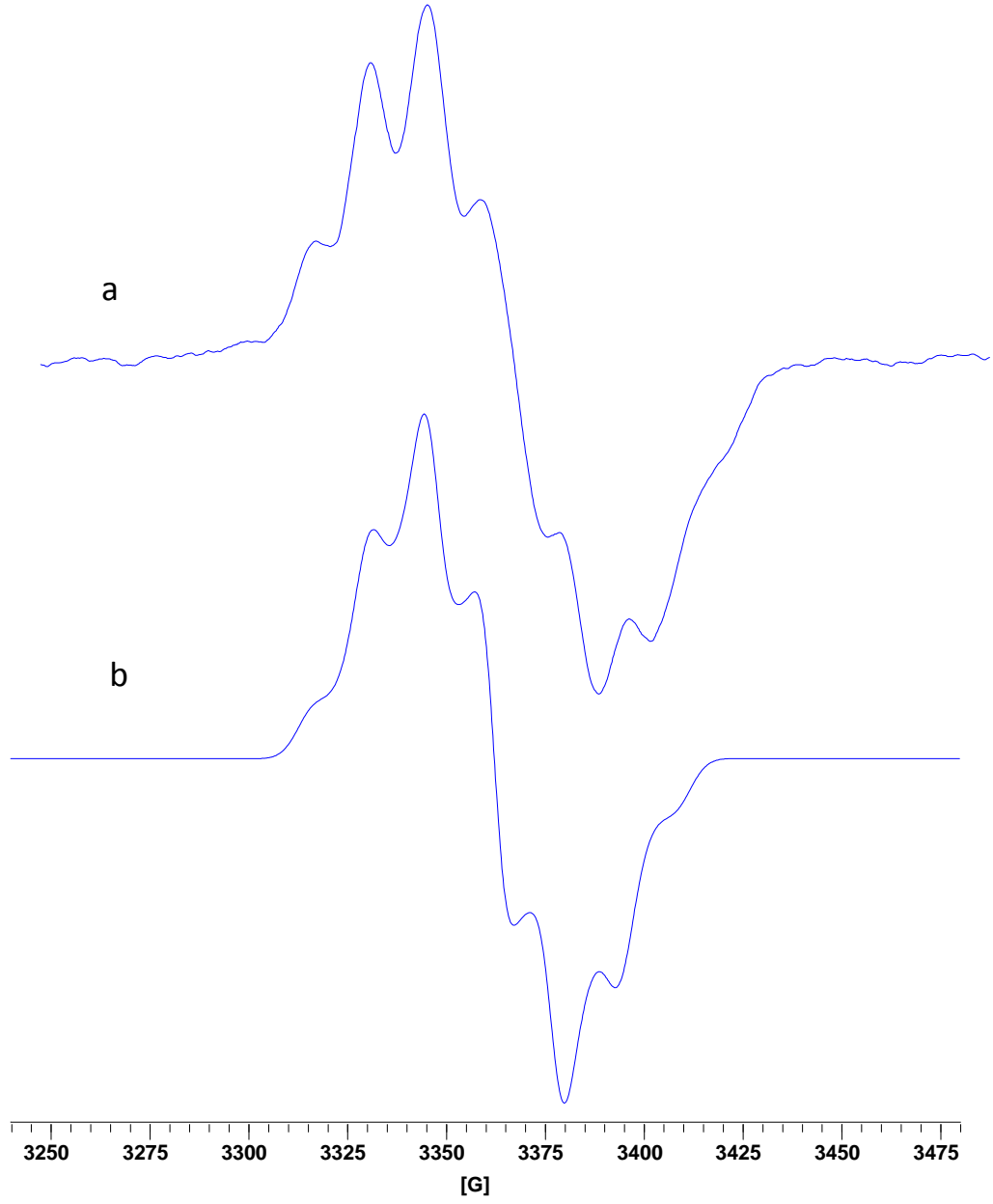
Şekil 4.16. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanan 1-fenil-3-pirazolidinon ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) tek kristalinin 125 K sıcaklığında x-ekseni ile $\theta = 140^\circ$ yaparken alınan ESR spektrumu.

Tablo 4.4. Simülasyonlar için aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri (Gaus birimindedir).

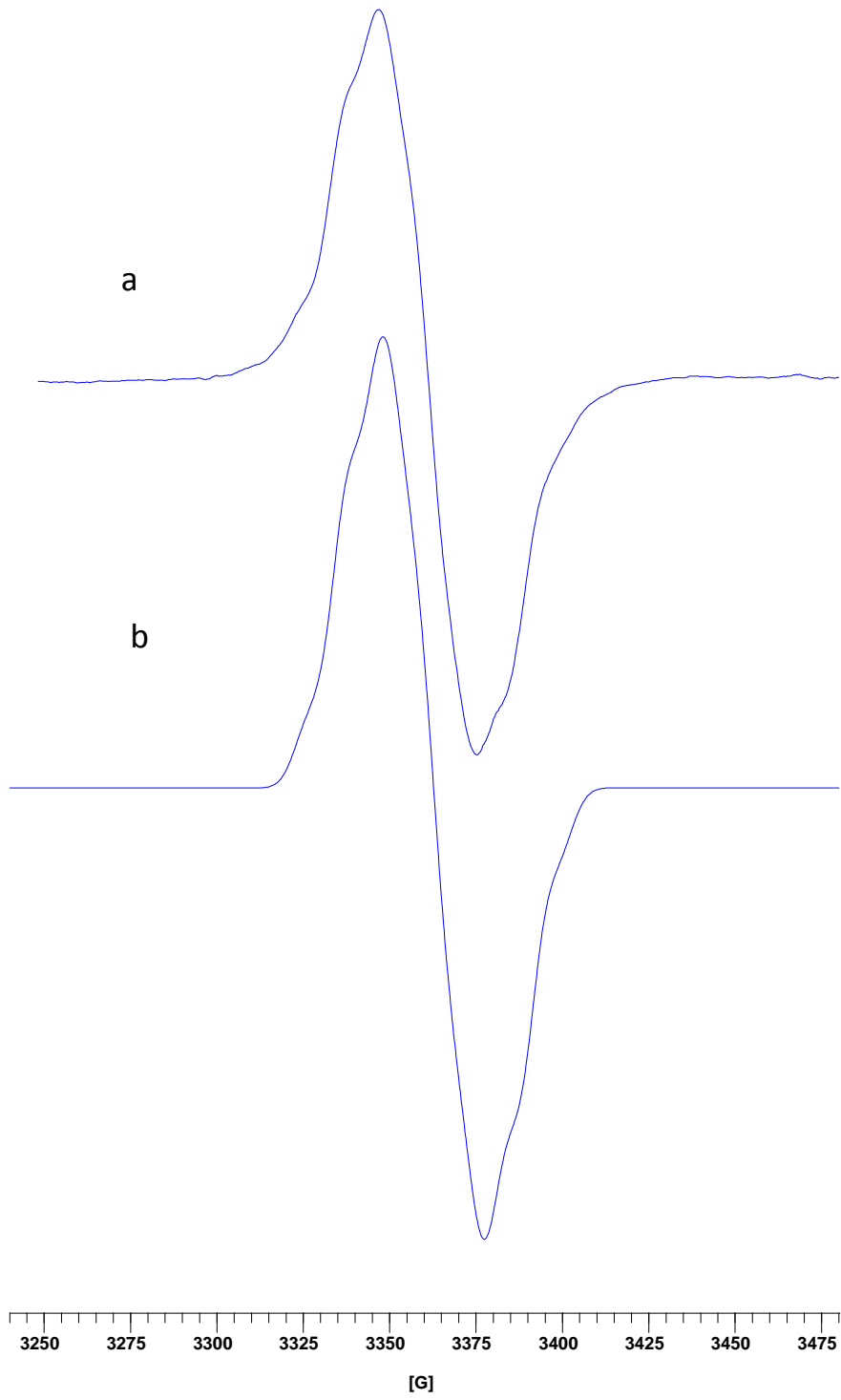
Radikal	Parametreler	Şekil 1	Şekil 2	Şekil 3	Şekil 4
	$A_{N(1)}$	6,48	6,06	6,76	7,58
	$A_{N(2)}$	7,43	7,16	4,49	8,06
	$A_{CH_2(4)} \cong A_{CH_2(5)}$	13,18	14,9	11,49	14,12
	<p>Shape 1 shape 2 shape 3 shape 4</p> <p>10,2 8,8 8,6 9,5</p>				



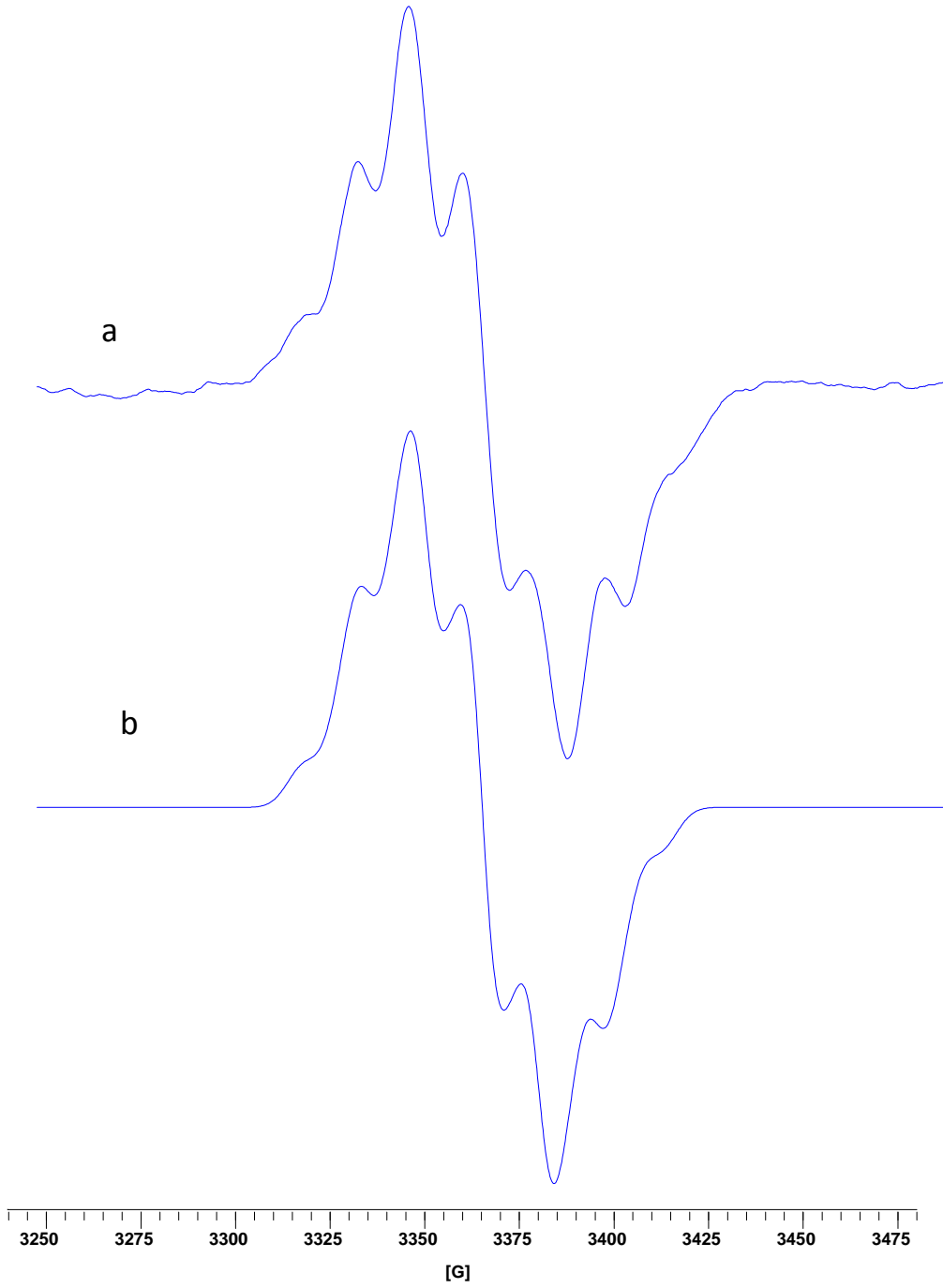
Şekil 4.17. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a) Manyetik alan x- eksenine ile 100’lik açı altında iken; b) Spektrumun simülasyonu.



Şekil 4.18. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K'de iken ESR spektrumu; a) manyetik alan x-ekseni ile 170'lik açı altında iken; b) Spektrumun simülasyonu .



Şekil 4.19. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K’de iken ESR spektrumu; a) manyetik alan 2. eksen ile 30’lik açı altında iken; b) Spektrumun simülasyonu .



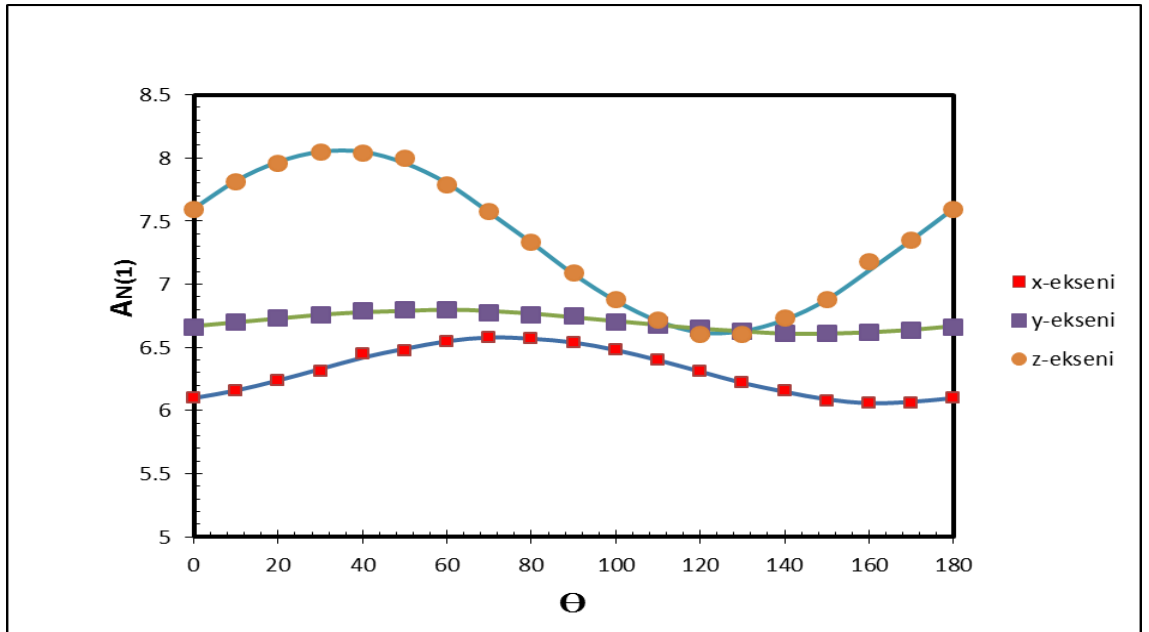
Şekil 4.20. ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinin 125 K'de iken ESR spektrumu; a) manyetik alan 3. eksen ile 70'lik açı altında iken;b) Spektrumun simülasyonu.

Tablo 4.5. 125 K’de 1-fenil-3-pirazolidinon (C₉H₁₀N₂O) tek kristalinde gözlenen biradikale ait parametreler.

	Esas Eksen Değerleri	Doğrultu Kosünüsleri		
$A_{N(1)}$	$A_{xx} = 7,690$ $A_{yy} = 6,410$ $A_{zz} = 6,230$ $A_{ort} = 6,777$	0,074435242	-0,859358576	0,505927102
$A_{N(2)}$	$A_{xx} = 12,985$ $A_{yy} = 9,340$ $A_{zz} = 7,180$ $a_{ort} = 9,835$	0,074435242	-0,8593585	0,505927102
$A_{CH_2} \cong A_{CH_2}$ $(A_{C_2H_4})$	$A_{xx} = 15,656$ $A_{yy} = 13,179$ $A_{zz} = 10,543$ $a_{ort} = 13,126$	0,775242462	0,368983197	0,512689503
g	$g_{xx} = 2,00423$ $g_{yy} = 2,00309$ $g_{zz} = 2,00233$ $g_{ort} = 2,00321$	-0,627262721	0,354054005	0,693676611
		0,464138132	-0,268590314	-0,844058669
		0,863002340	-0,077507536	0,499218933
		-0,199506278	-0,960131150	0,195819867
		0,553857566	0,795733224	0,245051896
		0,531091309	0,110968419	0,840016685
		0,641236164	0,595394529	0,484067698

Tablo 4.6. 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(1)}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

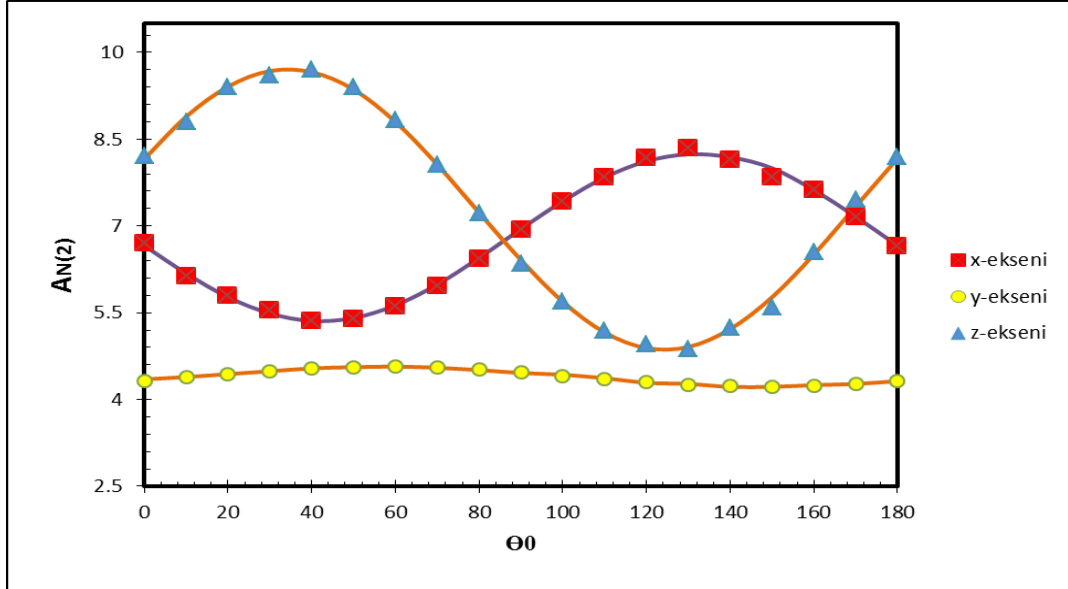
Açılar θ°	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	6.1	6.1	6.66	6.67	7.59	7.6
10	6.16	6.16	6.7	6.7	7.81	7.8
20	6.24	6.24	6.73	6.73	7.96	7.9
30	6.31	6.33	6.76	6.76	8.05	8.05
40	6.45	6.42	6.79	6.78	8.04	8.05
50	6.47	6.49	6.8	6.79	8	7.96
60	6.55	6.55	6.8	6.8	7.79	7.8
70	6.58	6.58	6.77	6.79	7.58	7.57
80	6.57	6.57	6.76	6.77	7.33	7.33
90	6.54	6.54	6.75	6.74	7.09	7.08
100	6.48	6.48	6.7	6.71	6.88	6.87
110	6.4	6.4	6.68	6.68	6.72	6.71
120	6.31	6.31	6.65	6.65	6.6	6.62
130	6.22	6.22	6.63	6.63	6.6	6.63
140	6.16	6.15	6.61	6.61	6.73	6.72
150	6.08	6.09	6.61	6.62	6.88	6.88
160	6.06	6.06	6.62	6.62	7.18	7.11
170	6.06	6.07	6.64	6.64	7.35	7.35
180	6.1	6.1	6.66	6.67	7.59	7.60



Şekil 4.21. 125 K’deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(1)}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.

Tablo 4.7. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(2)}$ değerinin θ açısına göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

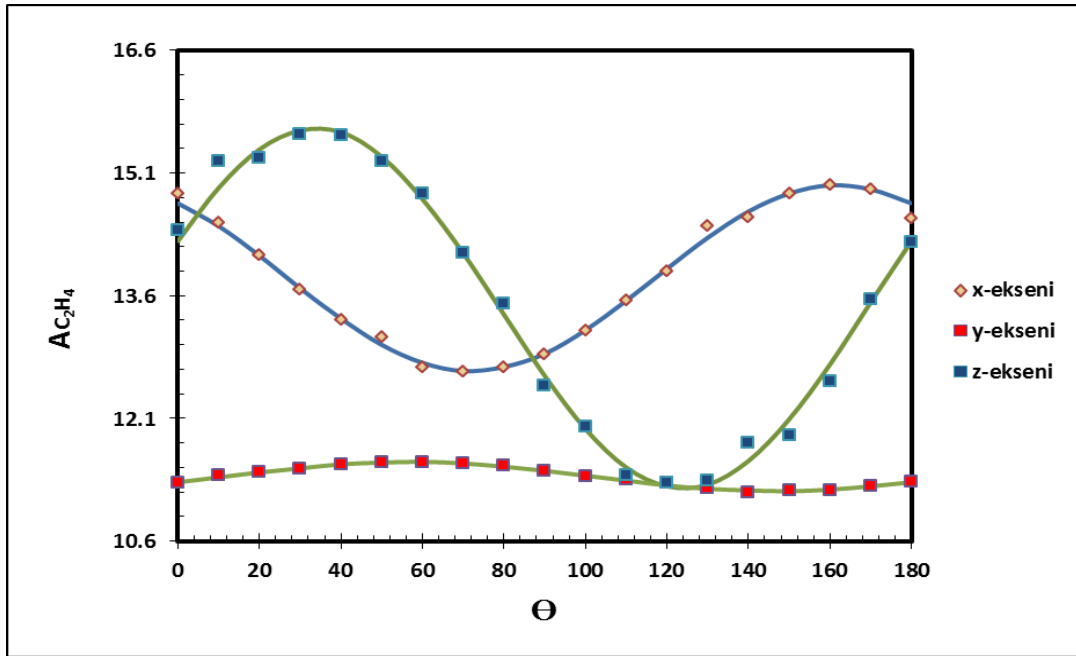
Açılar θ°	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	6,7	6,66	4	4,32	8,22	8,16
10	6,14	6,18	4,39	4,38	8,8	8,89
20	5,8	5,77	4,44	4,44	9,4	9,41
30	5,55	5,49	4,49	4,49	9,6	9,68
40	5,36	5,36	4,54	4,54	9,7	9,66
50	5,4	5,41	4,56	4,56	9,41	9,36
60	5,61	5,63	4,57	4,57	8,83	8,8
70	5,96	5,99	4,55	4,55	8,06	8,06
80	6,43	6,45	4,51	4,52	7,22	7,23
90	6,94	6,95	4,46	4,47	6,35	6,41
100	7,43	7,43	4,43	4,41	5,7	5,69
110	7,84	7,84	4,37	4,35	5,2	5,16
120	8,18	8,12	4,29	4,3	4,95	4,89
130	8,35	8,24	4,27	4,26	4,88	4,91
140	8,14	8,19	4,22	4,23	5,25	5,22
150	7,85	8,24	4,22	4,22	5,6	5,77
160	7,62	7,62	4,25	4,24	6,55	6,51
170	7,16	7,16	4,27	4,27	7,45	7,34
180	6,66	6,66	4,32	4,32	8,2	8,17



Şekil 4.22. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{N(2)}$ değerinin θ açısına göre değişimi.

Tablo 4.8. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{C_2H_4}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

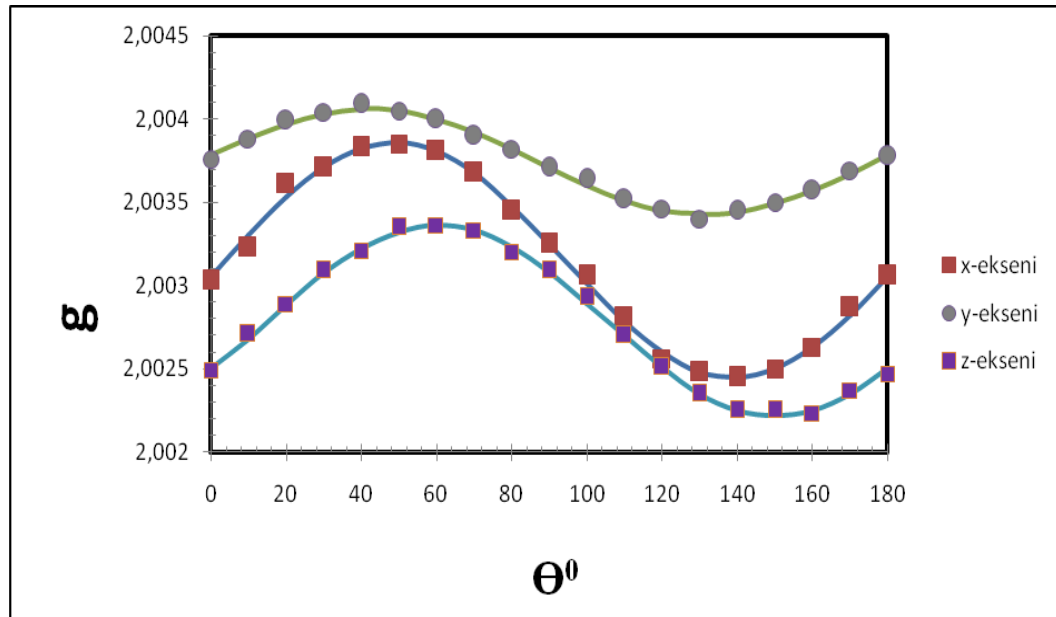
Açılar θ°	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	14,85	14,73	11,32	11,32	14,4	14,27
10	14,5	14,45	11,4	11,38	15,25	14,92
20	14,1	14,09	11,44	11,44	15,29	15,39
30	13,68	13,69	11,49	11,49	15,58	15,62
40	13,3	13,32	11,54	11,54	15,56	15,6
50	13,1	13	11,57	11,56	15,25	15,3
60	12,73	12,78	11,56	11,57	14,85	14,78
70	12,67	12,68	11,55	11,55	14,12	14,12
80	12,72	12,73	11,52	11,51	13,5	13,37
90	12,89	12,89	11,46	11,46	12,5	12,62
100	13,18	13,18	11,39	11,4	12	11,97
110	13,54	13,54	11,35	11,34	11,4	11,5
120	13,9	13,93	11,31	11,28	11,32	11,27
130	14,45	14,31	11,25	11,24	11,34	11,29
140	14,56	14,63	11,19	11,22	11,8	11,58
150	14,85	14,85	11,22	11,21	11,9	12,09
160	14,95	14,95	11,22	11,23	12,55	12,76
170	14,9	14,9	11,27	11,27	13,56	13,52
180	14,55	14,73	11,33	11,32	14,25	14,27



Şekil 4.23. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait $A_{C_2H_4}$ değerinin θ° açısına göre değişimi.

Tablo 4.9. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait g değerinin θ açısına göre x, y, z – eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.

Açılar θ°	Ölçülen değer (x-ekseni)	Teorik değer (x-ekseni)	Ölçülen değer (y-ekseni)	Teorik değer (y-ekseni)	Ölçülen değer (z-ekseni)	Teorik değer (z-ekseni)
0	2.00303	2.00305	2.00376	2.00378	2.00249	2.00250
10	2.00323	2.00330	2.00388	2.00388	2.00271	2.00268
20	2.00361	2.00353	2.00399	2.00397	2.00289	2.00288
30	2.00371	2.00371	2.00404	2.00403	2.00309	2.00307
40	2.00383	2.00382	2.00409	2.00406	2.00321	2.00322
50	2.00385	2.00386	2.00405	2.00405	2.00335	2.00332
60	2.00381	2.00381	2.00400	2.00400	2.00336	2.00336
70	2.00368	2.00368	2.00390	2.00392	2.00333	2.00333
80	2.00345	2.00348	2.00382	2.00382	2.00320	2.00323
90	2.00325	2.00325	2.00371	2.00371	2.00309	2.00308
100	2.00306	2.00301	2.00364	2.00360	2.00293	2.00289
110	2.00281	2.00278	2.00352	2.00351	2.00270	2.00270
120	2.00256	2.00260	2.00346	2.00345	2.00251	2.00251
130	2.00248	2.00248	2.00340	2.00343	2.00235	2.00235
140	2.00245	2.00245	2.00345	2.00344	2.00225	2.00225
150	2.00250	2.00250	2.0.350	2.00349	200225	2.00222
160	2.00263	2.00263	2.00357	2.00357	2.00223	2.00225
170	2.00287	2.00282	2.00369	2.00367	2.00237	2.00235
180	2.00306	2.00305	2.00378	2.00378	2.00247	2.00250



Şekil 4.24. 125 K'deki 1-fenil-3-pirazolidinon tek kristalinde gözlenen biradikale ait g değerinin θ açısına göre değişimi.

5.SONUÇ

Bu tezde kullandığımız maddeler 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) ve 1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) maddeleridir. Öncelikle bu maddeler için uygun çözücüler bulunarak çözeltileri oluşturulmuştur. Bu çözeltiler laboratuvar ortamında yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen tek kristaller $^{60}Co-\gamma$ ışınları ile ışınlanmış ve ESR spektrumları alınmıştır. Manyetik alanın değişimine bağlı olarak ESR parametrelerinin değiştiği görülmüştür.

2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol ($C_{15}H_{24}O$) tek kristalinin $^{60}Co-\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikal nötral fenoksi radikali olarak adlandırılmıştır. Yapılan detaylı incelemeler ve alınan tüm ölçümler sonucunda CH_3 protonlarından dolayı 1:3:3:1 şiddet oranına sahip spektrumlar elde edilmiştir. Nötral fenoksi radikali için gerekli ölçümler yapıldığında çiftlenmemiş elektronun izotropik aşırı ince-yapı sabiti $A_{CH_3} = 11.987 G$, spektroskopik yarıma faktörü, $g_{ort} = 2001947$ ve spin yoğunluğu, $\rho = 0.444$ olarak bulunmuştur. Spektrumlar üzerinde yapılan ölçümlerde ESR parametrelerinin açığa bağlı olarak değişim gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle radikal anizotropik özellik sergilemektedir. Nötral fenoksi radikali için esas eksen değerleri ve doğrultu kosinüsleri bulunmuştur. 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol tek kristalindeki nötral phenoxy radikaline ait A_{CH_3} ve g_{CH_3} değerlerinin θ açısına göre x,y,z- eksenlerindeki değişiminin grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir.

1-fenil-3-pirazolidinon ($C_9H_{10}N_2O$) tek kristalinin $^{60}Co-\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikalın yapısı biradikal formundadır. Manyetik alanın değişimine bağlı olarak ESR parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 10° ar derece aralıklarla 180° derece boyunca elde edilmiştir. Biradikalin ESR spektrumları, simülasyon çalışması sonucu yorumlanmaya çalışılmıştır. Simülasyon çalışmasından elde edilen değerler doğrultusunda, aşırı-ince yapı sabitlerinin , eksenlere ve eksenlerdeki açılara göre nasıl değiştiği takip edilmeye çalışılmıştır.

Deneysel olarak elde edilen spektrumlar ile simülasyon çalışmasından elde edilen spektrumların üst üste çakışması sonucu, radikalın yapısı hakkındaki tereddütlerimiz ortadan kalkmıştır. Bu radikal için esas eksen değerleri ve doğrultu kosinüsleri elde edilmiş spektroskopik yarıma faktörü ve aşırı-ince yapı sabitlerinin değerleri ise $g_{ort} = 2.003218923$, $a_{N(1)} = 6.777 G$, $a_{N(2)} = 9.835 G$, $a_{CH_2(4)} = a_{CH_2(5)} = 13.126 G$ olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, her iki radikalın spektroskopik yarıma sabitlerinin ve aşırı ince yapı yarıma sabitlerinin açığa bağlı anizotropik özellik taşıdıkları ve manyetik alanın değişimine bağlı olarak ESR parametrelerinin değiştiği görülmüştür. İki numunenin gama ışınlanması sonucu yapısal değişim gösteren kısımları tespit edilerek gerekli ESR parametreleri bulunmuştur. Bulunan sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Atherton, N. M.**, 1973. "Electron Spin Resonance Theory and Applications." John-Wiley and Sons Inc., U.S.A.
- Abragam, A., Bleaney B.**, 1970. "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions." Clarendon Press, 12, pp 700, Oxford, England.
- Aydın, M.**, 2006. "İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin ESR ile İncelenmesi". (Doktora Tezi), 120, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Birey, M.**, 1989. "Organik ve inorganik Maddelerde γ -irradiasyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi." (Doktora Tezi), G. Ü. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Bransden B. H., Joachain C. J.**, 1989. "Atom ve Molekül Fiziği." Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın no 43, 273, Samsun.
- Başkan, M. H.**, 2004. " γ -Işınları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik Asit Türevlerinin EPR İle İncelenmesi". D.Ü. Fen Bil. Enst., (Doktora Tezi), Diyarbakır.
- Becconsall, J. K., Clough, S., and Scott, G.**, 1960. "Electron Magnetic Resonance of Phenoxy Radicals". *Trans. Faraday soc.*, Vol. **56**, 459-465.
- Bozkurt, E.**, 2008. "Bazı Tetrametilamonyum Tuzlarını EPR Tekniği ile İncelenmesi".(Doktora Tezi), 172, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Becconsall, J. K., Clough, S., and Scott, G.**, 1959. "Electron Magnetic Resonance Study of Free Phenoxy Radicals." *American Chemical Society*, 308(9), ISSN: 0369- 8718.
- Buchachenko, A. L. and Neimann, M. B.**, 1961. "Investigation of Antioxidant Radicals by The Electron Paramagnetic Resonance Method". *Journal of Structural Chemistry*, Vol. **2**, Issue 5, pp 516-519.
- Carrington, A.**, 1974. "Microwave Spectroscopy of Free Radicals." Academic Press, 253, London.
- Carrington, A. and Mclachlan A. D.**, 1969. "Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics." pp 266, New York.
- Gordy, J.E.**, 1981. "The Theory of Electron Spin Resonance." John-Wiley and Sons Inc., London.
- Ghozlan, S. A. S., Abdelhamid I. A., Andelnagdi M. H.**, 2006. "Functionally substitute darylhydrazones as building blocks in heterocyclic synthesis: routes to pyridazines and pyridazinoquinazolines." *Arkivoc*, Vol. **13**, 147-157.
- Harriman, J. E.**, 1978. Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance. Academic Pres, 1, New York.

- Kolukisa, H.**, 2006. ‘ $K_4LiH_3(SO_4)_4$ ve $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$ Karışık Tuzlarının EPR Tekniği ile İncelenmesi’. (Yüksek Lisans), 74, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karaoğlu, B.**, 1996. “Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik” Bilgi Tek Yayıncılık, 204, İstanbul.
- Lee, W. E.**, 1965. “Pyrazolidinone Oxidation. The Oxidation of 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidinone in alkaline solution”. *J. Org. Chem.*, Vol. **30(8)**, pp 2571-2575.
- Limura, B. Y., Sakurai, T., Ohno, Y., Asahi, K., Isono, K.**, 1983. “Structure of the Monoclinic of 2,6-Di-tert-4-methylphenol (DBMP) ($C_{15}H_{24}O$)”. *Acta Cryst.*, Vol. **39**, pp 778-780.
- Nemoto, F., T, N., Mukai, K. Ishizu, K.**, 1981. “Radical Cations of 2,6-Di-tert-butyl-4-alkylphenols Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy”. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. **85**, Issue 17, pp 2450-2454.
- Margett, L. J., Siedlik, P. H., Fung, W. F.**, 1982. “Oxidation of phenidone and BW755C by Prostaglandin Endoperoxide Synthetase”. *The Journal of Biological Chemistry* Vol. **257**, Issue 12, pp. 6957-6964.
- Morton, J. R. and Preston, K. F.**, 1983. “EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer”. *Journal of Magnetic Resonance*, Vol. **52**, Issue 3, pp 457-474.
- Suzuki, I. Ono, Y. Keii, T.**, 1970. “Electron Spin Resonance Study of 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol”. “Oxidation on Alumina”. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. **74**, Issue 15, pp 2923-2928.
- Şenvar, C.**, 1982. “Atom, Molekül ve Çekirdek”. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 42, 381, Ankara.
Url-1 <<http://www.yilmazkimya.com>>, alındığı tarih 29.04.2012.
Url-2 <<http://www.belgelerim.com>>, alındığı tarih 10.04.2012.
- Wertz, J. E. and Bolton, J. R.** 1972. “Electron Spin Resonance” New York.
- Weil, J. A., Bolton, J. R. and Wertz, J. E.** 1993. “Electron Paramagnetic Resonance” Mc-Graw-Hill, Canada.
- Walker, S. And Straw, H.** “Spectroscopy” Volume **I**, Great Britain University Pres, 1, Aberdeen.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Hafize TOKGÖZ
Doğum Yeri ve Tarihi : DARENDE -27.09.1983
Adres : Mithat Paşa Cad. Sevgi Yolu 92/B Salihli/MANISA
Lisans : Pamukkale Üniversitesi -2008
Tezsiz Yüksek Lisans : Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü -2009