

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PARAMANYETİK İYON KATKILI TEK KRİSTALLERİN**  
**ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS YÖNTEMİYLE**  
**İNCELENMESİ**

**ESRA OKUMUŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2015**

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PARAMANYETİK İYON KATKILI TEK  
KRİSTALLERİN ELEKTRON  
PARAMANYETİK REZONANS  
YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**ESRA OKUMUŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI  
YRD. DOÇ. DR. SİNAN KAZAN**

**GEBZE  
2015**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**PARAMAGNETIC ION DOPED SINGLE  
CRYSTALS INVESTIGATION BY THE  
ELECTRON PARAMAGNETIC  
RESONANCE TECHNICQUE**

**ESRA OKUMUŞ**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR  
ASSİST. PROF. DR. SİNAN KAZAN**

**GEBZE**

**2015**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/06/2015 tarih ve 2015/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Esra OKUMUŞ' un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Yrd.Doç. Dr. Sinan KAZAN

ÜYE

:Prof. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

:Doç.Dr. Muhammed AÇIKGÖZ

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılmış  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  tek kristal örnekler Elektron Spin Rezonans Tekniği (ESR) ile incelenmiştir. Spektrumlar X band ESR spektrometresiyle kaydedilmiştir.

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılmış  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  tek kristalin, birbirine dik üç düzlemde ( $a^*c$ ), ( $a^*b$ ), ( $bc$ ) ESR spektrumları kaydedildi. Bu spektrumların ayrıntılı bir şekilde incelenmesiyle  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin birinci düzleminde iki site, ikinci ve üçüncü düzleminde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna ait tek site gözlemlendi. Spektrumların açılma değişimi  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun örgüde  $\text{Co}^{2+}$  nin yerine girdiğini göstermiştir. EPR analizinden  $g$  (spektroskopik yarıma faktörü) ve  $A$  (aşırı ince yapı tensörü) tensörlerinin öz eksen değerleri, kovalentlik parametresi ( $\alpha'$ )<sup>2</sup>, karışma katsayıları ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) ve Fermi-temas terimi ( $K$ ) elde edilmiştir. Kovalentlik parametresi ve karışma katsayılarını kullanarak  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun taban durumu dalgafonksiyonu oluşturulmuştur. Bu örgülerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun yerel çevresinin rombik simetriye sahip olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** ESR,  $\text{Cu}^{2+}$ .

## SUMMARY

In this study,  $\text{Cu}^{2+}$  ion doped  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , single crystal and powder samples were examined by using Elektron Spin Resonance (ESR) technique. Spectra were recorded with the X-band ESR spectrometer.

The ESR spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  ions doped of  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  single crystal were recorded at three perpendicular geometry. Detailed analysed ESR spectra show that there are two paramagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  sites at first plane and one sites at other two planes. The angular variation of the spectra showed that the  $\text{Cu}^{2+}$  ion locates the  $\text{Co}^{2+}$  site in the lattice. Principal  $g$  and  $A$  values, covalency parameter  $(\alpha')^2$ , mixing coefficients ( $\alpha$  and  $\beta$ ) and Fermi-contact term ( $K$ ) have been obtained from the analysing of ESR spectra. The ground state wavefunction of  $\text{Cu}^{2+}$  ion has been  $\text{Cu}^{2+}$  evaluated by using of the covalency parameter and mixing coefficients. The local site symmetry of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the crystallized paramagnetic lattices are found to be in rhombic symmetry.

**Key Words: ESR,  $\text{Cu}^{2+}$  ion.**

## TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve her türlü desteği şahsıma sağlayan danışman hocam Yrd. Doç.Dr. Sinan KAZAN 'a teşekkür ederim.

Kristalin elde edilmesi için kimyasal malzemeleri temin eden, laboratuvar imkânlarını kullandıran, bilgi ve tecrübelerini paylaşan Prof.Dr. Yusuf YERLİ 'ye teşekkür ederim.

Akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli hocam Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Doç.Dr. Esat BOZKURT' a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar imkânlarını sağlayan, bilimsel tartışmaları ile ufkumuzu açan değerli bilim insanı hocamız Prof.Dr. Bekir AKTAŞ' a ve değerli araştırma görevlisi ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini üzerimden hiç eksik etmeyen aileme, özellikle abim Selami OKUMUŞ' a ve aile dostumuz Ali Gün beye çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1.ESR Nedir?	4
2.2.ESR Tekniğinin Kullanım Alanları	4
2.3.Elektron Spini ve Manyetik Moment	5
2.4. Manyetik Alandaki Serbest Elektronun Enerjisi, Rezonans Şartı ve Yönelimi	7
2.5.Lange g Faktörü ve g Faktörünün Belirlenmesi.	10
2.6. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	13
2.6.1. Aşırı Yapı Tensörünün Belirlenmesi	15
2.7. Geçiş Metal İyonları	18
2.8. Kristal Alan Potansiyeli	19
2.8.1. Tetrahedral Kompleksler	23
2.8.2. Kare Düzlem Kompleksler	24
2.8.3. Oktahedral Kompleksler	25
2.9. Termal Denge, Durulma Zamanı ve Doyum	26
2.10. Spin Hamiltoniyeni	30
3.DENEYSEL YÖNTEMLER	38
3.1. ESR Spektrometresi	38
3.1.1. Kaynak Sistemi	39



3.1.2. Kavite-Kılavuz Sistemi	40
3.1.3. Mıknatıs Sistemi	41
3.1.4. Modülasyon ve Algılama Sistemi	42
3.2 Kristalin Hazırlanması	42
3.3. Deney Eksen Takımının Seçilmesi	43
3.4. ESR Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	45
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	49
4.1. Cu <sup>2+</sup> Katkılandırılmış [Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Kompleksinin ESR Çalışması	50
4.1.1. Kristalin Hazırlanması	50
4.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	51
4.3. Sonuçlar ve Tartışma	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64
EKLER	65

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
E	: Enerji
a	: Aşırı ince yapı sabiti
$\beta$	: Bohr manyetonu
$\vec{\mu}_N$	: Çekirdek manyetik moment
i	: Elektrik akımı
$m_e$	: Elektronun kütlesi
$\vec{S}$	: Elektronun spin açısal momentumu
$\vec{\mu}_s$	: Elektronun spin manyetik momenti
$\vec{L}$	: Elektronun yörünge açısal momentumu
$\vec{\mu}_L$	: Elektronun yörünge manyetik momenti
$\vec{J}$	: Elektronun toplam açısal momentumu
$\vec{\mu}_J$	: Elektronun toplam manyetik momenti
e	: Elektronun yükü
$\beta_N$	: Çekirdek manyetonu
$m_p$	: Protonun kütlesi
$g_e$	: Lange yarıлма faktörü
H	: Hamiltoniyen
$\hbar$	: Planck sabiti
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: $e$ elektriksel yüküne sahip bir parçacığın $r$ yarıçaplı bir yörüngede $v$ çizgisel hızı ile dönmesi.	5
2.2: Manyetik alan ve dipol eksenini arasında $\theta$ açısına bağlı olarak manyetik dipol'un potansiyel enerjisi.	8
2.3: a) $\vec{H}$ manyetik alanı uygulanmadığında elektron spin vektörünün hareketi, b) $\vec{H}$ manyetik alanı etkisinde presesyon hareketi.	8
2.4: Enerji düzeylerinin yarılması ve ESR geçişi.	9
2.5: Tipik ESR spektrumu.	10
2.6: a) Yörünge ve spin açısal momentumun, zayıf manyetik alan ( $\vec{H}$ ), b) Güçlü manyetik alan ( $\vec{H}$ ) altında vektörel toplamı.	11
2.7: $\vec{J}$ ye paralel toplam manyetik moment bileşenlerinin toplanması.	11
2.8: $M_I = 1/2$ durumu için, elektron ( $\mu_e$ ) ve çekirdek spininden ( $\mu_n$ ) kaynaklanan dipollerin etkileşmesi. ( $\mu_n$ ) vektörü .	14
2.9: Deneysel koordinat sisteminde $\vec{H}$ manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.	16
2.10: 3d orbitallerinin gerçek şekilleri.	20
2.11: a) Tetrahedral, b) kare düzlem ve c) oktahedral komplekslerin şematik gösterimi.	20
2.12: $q_j$ yükünün koordinatı ve kristal alan hesaplamalarında kullanılan eksen takımı.	21
2.13: Merkez pozitif iyonundan (beyaz yuvarlak) $d$ uzaklığındaki altı negatif iyonun (mavi yuvarlak) oktahedral dizilişi.	22
2.14: a) Tetrahedral kompleksin yapısı, b) $d$ yörüngelerinin eksenler üzerindeki şekilleri.	23
2.15: Tetrahedral alanda $d$ yörüngelerinin enerji seviyeleri.	24
2.16: a) Kare düzlem kompleksin yapısı, b) $d$ yörüngelerinin eksenler üzerindeki şekilleri.	24
2.17: Kare düzlem alanda $d$ yörüngelerinin enerji seviyeleri.	25
2.18: Oktahedral alanda $d$ yörüngelerinin enerji seviyeleri.	26

2.19:	a)Oktahedral kompleksin yapısı, b) d yörüngesilerinin eksenler üzerinde dizilişleri.	26
2.20:	Kristalin üç ayrı başlangıç yönelimleri, manyetik alanın yönelimi ve xyz eksen takımı.	31
2.21:	xyz koordinat sistemiyle x'y'z' koordinat sisteminin birbirlerine göre durumları.	33
2.22:	Ölçüm için kristalin başlangıç durumu.	35
3.1:	ESR spektrometresinin blok şeması.	40
3.2	TE102 modunda çalışan dikdörtgen kavite içerisindeki durağan dalga dağılımı.	41
3.3:	Soğurma sinyali üzerine uygulanan 100 kHz lik modülasyon alanı.	42
3.4:	Yavaş buharlaşma tekniği.	43
3.5:	Birbirine dik üç eksen tanımı.	45
3.6:	a) aşırı ince yapısız ( $g_{//} > g_{\perp}$ ), b) Aşırı ince yapılı.	47
3.7:	Rombik simetrlili toz EPR spektrumu.	48
4.1:	[M(sac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin kimyasal yapısı.	49
4.2:	[Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı(turuncu halkalar pyrazole, mavi halkalar saccharin molekülüne ait bölgeler.	50
4.3:	EPR ölçümü alınırken kullanılan geometri.	51
4.4:	(a * c) düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.	51
4.5:	(a * b) düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.	52
4.6:	(bc) Birinci düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.	52
4.7:	Cu <sup>2+</sup> katkılanırılmış Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> tek kristalinin oda sıcaklığında toz EPR spektrumu.	53
4.8:	Cu <sup>2+</sup> katkılanırılmış Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen çizgilerin yönelime bağlı değişimleri.	54
4.9:	Cu <sup>2+</sup> katkılanırılmış Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen g <sup>2</sup> değerlerinin ardışık üç düzlemde yönelim.	54
4.10:	Cu <sup>2+</sup> katkılanırılmış Co(sac) <sub>2</sub> (Hpz) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> tek kristaline ait oda sıcaklığında gözlenen A <sup>2</sup> değerlerinin üç düzlemde yönelim.	55

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.	17
3.1: Farklı band aralıklarında alışan ESR spektrometresi.	38
3.2: Çeşitli kristal sistemlerinin rastgele yönelimdeki, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.	44
3.3: Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişimin eksenlerde tekrarlanması.	46
4.1: $\text{Cu}^{2+}$ katkılandırılmış $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen $\text{Cu}^{2+}$ paramanyetik iyonuna ait $g^2$ tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	55
4.2: $\text{Cu}^{2+}$ katkılandırılmış $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen $\text{Cu}^{2+}$ paramanyetik iyonuna ait $A^2$ tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	56

# 1. GİRİŞ

Elektron Paramanyetik Rezonans, maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesini inceleyen spektroskopik bir tekniktir. Bu tekniğin temeli Stern-Gerlach deneyinin etkileyici sonucuna dayanır.1920 yılında yapılan bu deneyde manyetik alanda bulunan gümüş atomu elektronun manyetik momentinin beklenilmedik bir şekilde yöneldiği gözlemlendi. Yaklaşık 5 yıl kadar elde edilen bu sonuç açıklanamadı, 1925 yılına gelindiğinde George Uhlenbeck ve Samuel Goudsmith elektronun manyetik momenti ile spin açısız momentum kavramlarını birleştirdiler ve ilk defa elektronun eksensel bir hareket yaptığını yani spin hareketine sahip bir iç hareketinin olduğunu açıkladılar. Bu çalışmaları, Breit ve Rabi' nin çekirdek ve elektron spinine bağlı olarak manyetik alanda hidrojen atomunun enerji seviyelerini belirlemesi takip etti. İlk EPR spektrumu 1945 yılında Rus fizikçi Evgeniy Zavoyskiy tarafından  $CuCl_2$  örneğine ait bir soğurma spektrumu olarak gözlemlendi [1]-[4].

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik dalga ile etkileşen madde, dönme, titreşim, elektronik geçiş, spin veya yörünge hareketine denk gelen bir frekanstaki radyasyonu soğurabilir. Soğurulmanın olabilmesi için iki şart meydana gelmelidir; birincisi, kuantum enerjisinin molekülün enerji düzeyleri arasındaki farka karşılık gelmelidir. İkincisi, titreşen elektrik alan (veya manyetik alan) bileşeni moleküldeki titreşen elektrik dipolü (veya manyetik dipolü) uyaramalıdır [5]. Soğurulan spektrumun analizinden maddenin moleküler yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Spektrumdaki çizgiler veya bantlar molekülün enerji düzeyleri arasındaki geçişleri temsil eder. Bu nedenle her bir çizgi ya da bant iki düzey arasındaki enerji farkının ölçüsüdür. Yeterli veri ve teori yardımıyla bir spektrumdan enerji-düzey diyagramı oluşturulabilir [6]. Elektromanyetik radyasyon, yayılma doğrultusuna ve birbirine dik titreşen birbiriyle bağımlı manyetik ve elektrik alanlardan meydana gelir. Manyetik dipola sahip bir molekül elektromanyetik radyasyonun manyetik alan bileşeni ile etkileşebilir, elektrik dipola sahip bir molekül ise elektrik alan bileşeni ile etkileşebilir.

ESR tekniğinde incelenecek malzemenin eşleşmemiş elektrona sahip olması gerekir. Bu tip malzemeye paramanyetik malzeme denir. Paramanyetik malzemenin

eşleşmemiş elektronlarının spinleri rastgele bir yönelime sahiptir. Bu tarz bir malzemeye statik bir manyetik alan uygulandığında, eşleşmemiş elektronların manyetik alanla etkileşmesi sonucu soğurduğu enerjiyle birlikte spin yönelimlerini, manyetik alana paralel veya anti paralel olacak şekilde değiştirir. Bu iki durum arasında bir enerji farkı meydana gelir. Sisteme meydana gelen bu enerji farkı kadar bir radyasyon uygulandığında düşük enerji seviyesindeki elektronlar yüksek enerji seviyesine çıkar. Bu geçiş sırasında bir enerji soğurur ve ESR spektrometresi bu soğurulan enerjiyi algılayarak bir spektrum elde etmemize olanak sağlar. ESR de spin enerji seviyeleri arasında elektronik geçişleri gözlemlenir [7]-[11]. Spin geçişlerini sadece dış manyetik alan değil bunun yanında yerel manyetik alanlar da etkiler. Yerel manyetik alanların kaynağı, paramanyetik elektronun etkileştiği spini sıfırdan farklı çekirdeğe sahip atomlar ve paramanyetik merkezlerdir. Bu durumda EPR paramanyetik merkezin etrafı hakkında detaylı bilgi almamıza olanak sağlar.

Diamanyetik özelliğe sahip malzemeler belirli kimyasal veya fiziksel yollar kullanılarak ESR spektrometresi ile incelenecek hale getirilebilir. Fiziksel yöntemlere; Yüksek enerjili parçacıklar ile ışınlama, yüksek enerjili fotonlar ile ışınlama gibi teknikleri [12]-[15], kimyasal yöntemlere; kimyasal reaksiyonlar, spin etiketleme [5], [16], [17] , madde içine geçiş metal iyonu katkılandırma gibi örnekleri verebiliriz [2], [18].

ESR tekniğinden birçok bilim dalı faydalanmaktadır. Fizikte iletkenlik, yarıiletkenlik, ışınlama hasarları, kusur merkezleri, radikaller, süper iletkenler gibi alanlarda kullanılır [6], [19], [20]. Kimyada reaksiyon kinetikleri, elektron transferi moleküler magnetlerin araştırılması, paramanyetik metal iyonları ve komplekslerin analizlerinde kullanılır [21]. Materyal araştırmalarında polimerler, süper iletkenler, korozyonlar araştırmada [22]. Arkeoloji ve Jeoloji araştırmalarında çeşitli madenler ve zeolitler içerisine giren paramanyetik maddelerin özelliklerinden faydalanılarak yapıları hakkında bilgi elde etmede [23]. Ziraat araştırmalarında ışınlanan gıdalarda istemeyen radikallerin tespitinde, ışınlanmış tohumların DNA yapılarının incelenmesinde kullanılır [24].

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılı  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristali  $\text{Co}^{2+}$  geçiş metali, saccharin

ve pyrazole gibi malzemelerin belirli oranlarda kullanılarak elde edilen bir moleküler yapıdır. Bu yapının bileşiklerinden olan saccharin, dünyadaki en çok bilinen ve en yaygın şekilde kullanılan yapay tatlandırıcıdır. Kalorisiz ve vücuttan değişikliğe uğramadan atılma gibi özelliklere sahip olan saccharin, şekerden 550 kez daha tatlıdır [47]. Çok fonksiyonlu bir ligant olan saccharin anyonu, beş üyeli halka üzerinde bulunan hem negatif hem de karbonil ve sülfonil gruplarındaki paylaşılmamış elektron çiftleri üzerinden metal atomunu koordine edebilir. Saccharin, alkali ve toprak alkalilerle oksijen atomları üzerinden etkileşirken, geçiş metal iyonlarıyla ise azot üzerinden etkileşime girer [48]. Saccharin bir çok metal iyonu kolaylıkla kompleks oluşturabilir. Saccharinin iki değerlikli komplekslerinin genel formülü,  $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 81 \text{ Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg}$ ) şeklindedir. Bu bileşiklerin kristal ve moleküler yapıları benzerdir [49].

Yapının başka bir bileşeni olan pyrazol, kimyasal özelliklerinden dolayı ilaç sektöründe üzerinde uzun süredir araştırmalar yapılan bir moleküldür. Bu molekül geçmişte lokal anestezi ve yatıştırıcı ilaçlarda kullanıldı. Günümüzde ise tümör ve kanser tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili olarak yoğun çalışmalar devam etmektedir [50]. Bunun yanı sıra sara nöbetlerine karşı [51], antidepresan [52], ateş düşürücü[53], mide salgılarını arttırıcı [54], eklem iltihaplarını önleyici [55], antibakteriyal [56], bitki öldürücü [57], mantar öldürücü[58], boyar madde [59], güneşten koruyucu madde [60] gibi çok çeşitli kullanım alanları vardır. Bütün bu özelliklerine ek olarak bünyesinde bulunan N atomunun üzerinden geçiş metal iyonlarıyla ligant olabilme özelliği de vardır [61].

$\text{Cu}^{2+}$  geçiş metal iyonu katkılıdırıldığı bileşiklerde paramanyetik merkezler oluşturma özelliği olan bir iyonudur. Paramanyetik merkezlerin oluşmasıyla bu merkezin kristal alanı ve yerel çevresi hakkında bilgi elde edilebilir [45-46]. Bakırın yüzde %69.2 oranıyla  $^{63}\text{Cu}$  ve yüzde %30.8  $^{65}\text{Cu}$  olmak üzere iki izotopu vardır. Çekirdek spinleri  $I=3/2$  olan bu iki izotop, EPR de dört çizgi verir.

Bizim çalışmamızda  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılı  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristalinin EPR analizini yaparak bu analiz sonucunda g ve A tensörlerinin öz eksen değerlerini bulmak ve bu değerlerden faydalanarak kovalentlik parametresi  $(\alpha')^2$ , karışma katsayıları ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) ve Fermi-temas terimi ( $K$ ) elde etmektir. Daha sonra Kovalentlik parametresi ve karışma katsayılarını kullanarak  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun taban durumu dalgafonksiyonu oluşturmak ve bu örgülerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun nasıl bir yerel simetriye sahip olduğunu anlamaktır.



## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. ESR Nedir?**

Manyetik rezonans, manyetik momente sahip olan sistemlerde gözlenen bir olaydır. Rezonans manyetik sistemin doğal frekansına bağlıdır ve bu frekans durgun dış manyetik alanda manyetik momentin jiroskobik presesyonuna karşılık gelir [25].

Spektroskopi, maddeyle elektromanyetik dalganın etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik dalga ile etkileşen madde üzerine düşen değişik dalga boylarındaki radyasyonun sadece bazılarını soğurur. Maddenin bu özelliğinden yararlanarak içyapısı hakkında farklı spektroskopik teknikler kullanılarak bilgi elde edilebilir. Elektron Spin Rezonans (ESR) de bu tekniklerden biridir.

ESR spektroskopisi eşleşmemiş elektrona sahip atom veya molekül sistemlerine uygulanabilir. Eşleşmemiş elektronlar serbest haldeyken rastgele bir yön dağılımı sergilerken ortama bir manyetik alan uyguladığımızda bu elektronlar alana paralel ya da anti paralel bir dağılım gösterirler. Sisteme oluşan bu iki durum arasındaki enerji farkı kadar enerji uyguladığımızda, spin durumları arasında bir geçiş meydana gelir. Bu geçiş, ESR spektroskopisi ile incelenir.

### **2.2. ESR Tekniğinin Kullanım Alanları**

ESR tekniğinden birçok bilim dalı faydalanmaktadır. Bunların başında fizik olmakla birlikte kimya, malzeme bilimi, tıp, arkeoloji, jeoloji ve ziraat gelmektedir.

Fizik araştırmalarında kullanıldığı alanlar: İletkenlik, yarıiletkenlik, ışınlama hasarları, kusur merkezleri, radikaller, süper iletkenler [6], [19], [20].

Kimya araştırmalarında kullanıldığı alanlar: Reaksiyon kinetikleri, elektron transferi moleküler magnetlerin araştırılması, paramanyetik metal iyonları ve komplekslerin analizleridir [21].

Materyal araştırmalarında kullanıldığı alanlar: Polimerler, süper iletkenler, korozyonlar sayılabilir [22].

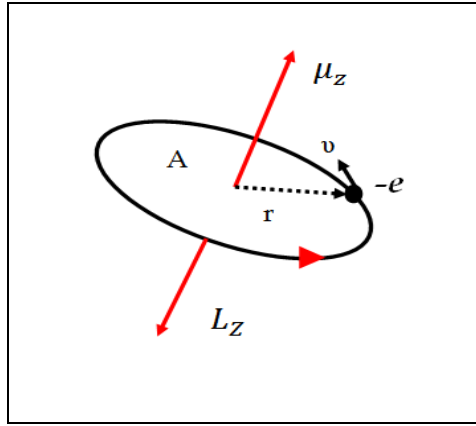
Arkeoloji ve Jeoloji araştırmalarında kullanıldığı alanlar: Çeşitli madenler ve zeolitler içerisine giren paramanyetik maddelerin zellilerinden faydalanılarak yapıları hakkında bilgi elde edilmektedir [23].

Ziraat araştırmalarında kullanıldığı alanlar: Işınlanan gıdalarda istemeyen radikallerin tespitinde, ışınlanmış tohumların DNA yapılarının incelenmesinde kullanılır [24].

### 2.3. Elektron Spini ve Manyetik Moment

Kapalı bir yörünge üzerinde hareket eden akım, yörünge düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan oluşturur. Benzer şekilde yörünge açısal momentuma sahip bir elektron da, yörünge düzleminde dolaşırken, yörünge düzlemine dik bir manyetik alan oluşturur.

şekil 2.1 de gösterildiği gibi kendine özgü açısal momentuma sahip  $m$  kütleli  $e$  elektriksel yüküne sahip bir elektron,  $r$  yarıçaplı dairesel bir yörünge de  $v$  hızı ve  $\nu = 1/T$  frekansı ile dolandığında elektronun bu hareketi kararlı bir  $i$  akımına benzetilebilir.



şekil 2.1:  $e$  elektriksel yüküne sahip bir parçacığın  $r$  yarıçaplı bir yörünge de  $\nu$  çizgisel hızı ile dönmesinden dolayı oluşan manyetik dipol moment ve açısal momentumu.

Bu akım,

$$i = ev \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır. Bu  $i$  akımı  $A$  kesit alanına sahip bir yörüngede hareket ediyor ise bu sistemin manyetik dipol momenti

$$\vec{\mu} = i \cdot \vec{A} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Akım ve alan değerlerini yerlerine yazıldığında, manyetik moment,

$$\mu = ev\pi r^2 \quad (2.3)$$

olarak ifade edilir. Dönme frekansı olan  $\nu$ , hız cinsinden ifade edildiğinde

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} \quad (2.4)$$

şeklini alır. Denklem (2.3) de  $\nu$  ifadesi yerine yazılıp, denklemi,  $m_e$  (elektronun kütlesi) ile çarpıp böldüğümüzde

$$\mu = \frac{evr}{2} = \frac{em_e \nu r}{2m_e} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Açısal momentum,

$$m_e \nu r = \ell \quad (2.6)$$

Olduğu için denklemi aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{\ell} \quad (2.7)$$

olur. Kuantum mekaniğinde  $\vec{\ell}$  açısal momentumunun alan yönünde kuantumlaşmasından dolayı o yöndeki  $\ell_z$  bileşeni

$$\ell_z = m\hbar \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir.  $m$  yörüngesel açısal momentum kuantum sayısıdır +1 den -1'e kadar değerler alır. Manyetik moment z bileşeni,

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m_e}m \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\frac{e\hbar}{2m_e} = \beta_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ , Bohr manyetonu olarak adlandırılır. Bu durumda manyetik moment,

$$\mu = -\beta_e m \quad (2.10)$$

olur. Elektron için spin açısal momentum  $s$  ile temsil edilir ve bu formül

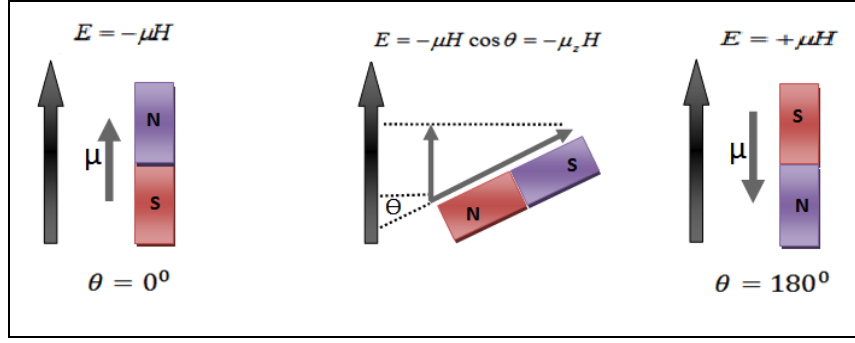
$$\mu_e = -g_e \beta_e m_s \quad (2.11)$$

olarak ifade edilir. Burada  $g_e$  elektrona ait spektroskopik yarıma faktörüdür. Serbest elektron için değeri  $g_e=2,0023$ 'dir.

## 2.4. Manyetik Alandaki Serbest Elektronun Enerjisi, Rezonans Şartı Ve Yönelimi

Şekil 2.2' de gösterildiği gibi, serbest elektron dış bir  $\vec{H}$  manyetik alanında küçük bir mıknatıs gibi davranır [18].

Manyetik alana konulan manyetik dipol moment, alan ile aynı yönde yöneliyor ise bu durum enerjinin minimum olduğu kararlı durumu temsil eder. Mıknatıs manyetik alan ile zıt yöneliyor ise, bu durum enerjinin soğurulduğu maksimum durumu ifade eder. Enerjinin soğurulduğu maksimum durumda mıknatıs, manyetik alana paralel yönden anti paralel yöne döner.

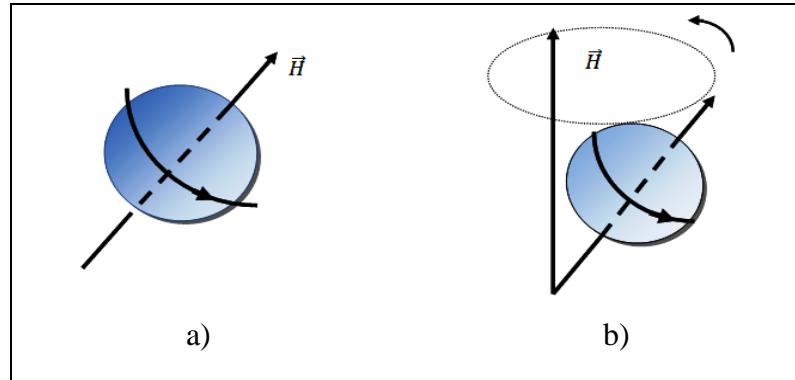


Şekil 2.2: Manyetik alan ve dipol eksenini arasında  $\theta$  açısına bağlı olarak manyetik dipolün potansiyel enerjisi.

Dipol momentin üzerine uygulanan sabit bir manyetik alan ( $\vec{H}$ ) ile etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi verilir.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.12)$$

$\vec{H}$ ,  $\vec{\mu}$  manyetik dipol momentini üzerine  $\vec{H} \times \vec{\mu}$  kadar bir tork uygular. Bu tork manyetik momentin, dış manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapmasına yol açar. Bu presesyon hareketi,  $\omega = -\gamma H$  açısal frekanslı Larmor presesyonu olarak bilinir [8].



Şekil 2.3: a)  $\vec{H}$  manyetik alanı uygulanmadığında elektron spin vektörünün hareketi, b)  $\vec{H}$  manyetik alanı etkisinde presesyon hareketi.

Elektronun manyetik momentini ve uygulanan  $\vec{H}$  alanı arasındaki etkileşme aşağıdaki Hamiltoniyenle temsil edilir.

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \quad (2.13)$$

$$H = g\beta\vec{H}m_s \quad (2.14)$$

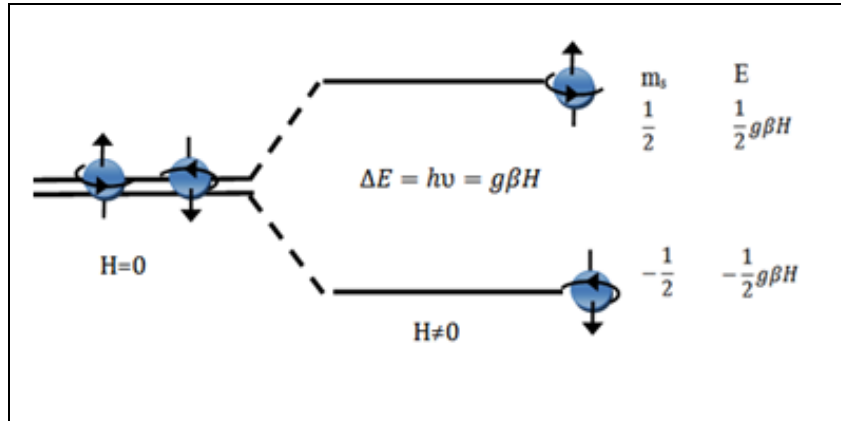
Homojen bir  $\vec{H}$  manyetik alanda serbest elektronun kuantum sayısı ( $m_s$ )  $\pm\frac{1}{2}$  değerlerine sahiptir. Bu durum spinin alanla aynı yönde veya zıt yönde yönelmesini ifade eder. Her bir duruma karşılık gelen enerji  $\pm\frac{1}{2}g\beta H$  şeklinde verilir. Bu enerji elektronik Zeeman enerjisi olarak bilinir. İki durum arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = g\beta H \quad (2.15)$$

Buna göre, iki enerji seviyesi arasında elektronik geçiş olabilmesi için rezonans koşulu aşağıdaki gibi olmak zorundadır.

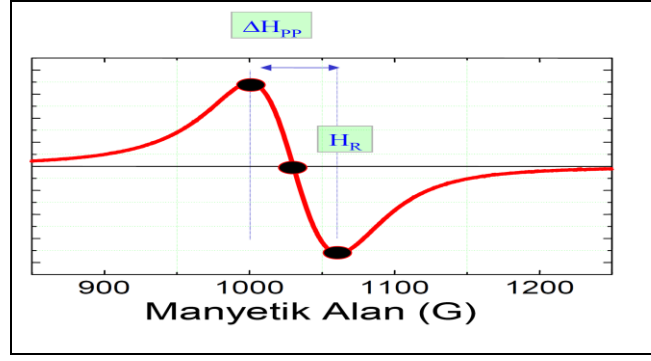
$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (2.16)$$

Bu rezonans, kullandığımız X-band 9.86 GHz için 3470 Oe civarında bir dış manyetik alan ( $H$ ) ve bu alan dik bir mikrodalga alanı ( $h$ ) ile sağlanır. Rezonans durumunda soğrulan enerji Şekil 2.4 de temsilen gösterilmektedir [8], [10], [11], [26].



Şekil 2.4: Enerji düzeylerinin yarılması ve ESR geçişi.

Manyetik alan yavaşça değiştirilerek  $h\nu = g\beta H$  rezonans şartı sağlandığında, soğrulan güç bir bilgisayar yardımıyla kaydedilir. Uygun deneysel tekniklerle soğrulan güç eğrisinin türevi alınarak daha kolay analiz yapılmasına olanak sağlayan rezonans çizgisi elde edilir. Aşağıda tipik bir ESR çizgisi gösterilmektedir



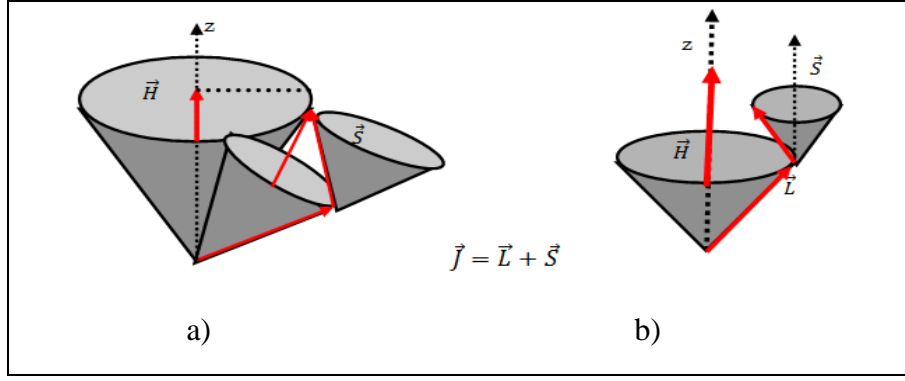
Şekil 2.5: Tipik ESR spektrumu.

ESR spektrumu, aslında her bir spinin hissettiği farklı etkin manyetik alandan dolayı çok dar tek bir soğrulma eğrisinin genişlemiş (zarf etkisi) halidir.

## 2.5. Lande g Faktörü ve g Faktörünün Belirlenmesi

Her bir paramanyetik iyon ve molekülün manyetik momentlerinin büyüklükleri birbirlerinden farklıdır. Bunun nedeni manyetik momente sadece serbest elektronun spin momentinden değil buna ek olarak yörünge hareketinden bir katkı gelmesi ve bu manyetik momentin çevresiyle olan etkileşmeleridir. Bundan dolayı her malzemenin g değeri birbirinden farklı ve buna bağlı olarak ta Elektron Paramanyetik Rezonans deneylerinde her örneğe ait ESR çizgisinin ( $H_{rez.}$ ) yeri de birbirinden farklıdır.

Serbest bir atomda, yani herhangi bir dış manyetik alana maruz kalmamış atomda, spin ve yörünge açısal momentumu, sabit bir harekete sebep olacak şekilde bağlaşım (Coupling) yaparlar. Toplam açısal momentum bulunurken elektronun spin ve yörünge açısal momentumlarının toplanması gerekir (Şekil 2.6 ). Hafif elementler için geçerli olan Russell-Saunders bağlaşımında, toplam açısal momentum, bütün elektronların toplam spin ve toplam yörünge açısal momentumunun bağlaşımından meydana gelir [6].



Şekil 2.6: a) Yörünge ve spin açısal momentumun, zayıf manyetik alan ( $\vec{H}$ ),  
b) Güçlü manyetik alan ( $\vec{H}$ ) altında vektörel toplamı.

Toplam açısal momentum,  $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$  şeklinde ifade edilir. Birim yörünge açısal momentumuna karşılık gelen  $\mu_L$  manyetik momenti

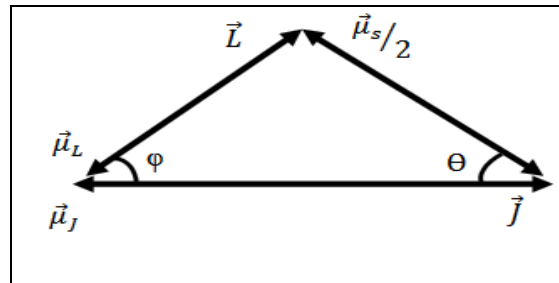
$$\vec{\mu}_L = -\beta\vec{L} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılır. Spin açısal momentumuna karşılık gelen manyetik moment ise,

$$\vec{\mu}_S = -2\beta\vec{S} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır.  $\vec{J}$  doğrultusundaki manyetik moment,  $\vec{S}$  ve  $\vec{L}$  açısal momentlerinin geometrik toplamlarından meydana gelir.

$$\mu_J = \mu_L \cos \theta + \mu_S \cos \varphi \quad (2.19)$$



Şekil 2.7:  $\vec{J}$  ye paralel toplam manyetik moment bileşenlerinin toplanması.

Denklem (2.17), (2.18) ve kosinüs kuralı kullanılarak  $\mu_J$  için aşağıdaki genel denklem türetilir



$$\mu_J = \beta \left[ \{L(L+1)\}^{1/2} \left\{ \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\{L(L+1)J(J+1)\}^{1/2}} \right\} + 2\{S(S+1)\}^{1/2} \left\{ \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\{S(S+1)J(J+1)\}^{1/2}} \right\} \right] \quad (2.20)$$

(2.20) deki denkleme gerekli sadeleştirme işlemleri yapıldığında,

$$\mu_J = \beta \left\{ \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2\{J(J+1)\}^{1/2}} \right\} \quad (2.21)$$

şeklini alır.  $\vec{J}$  doğrultusundaki manyetik moment vektörü bu yöndeki birim vektörle  $\mu_J$  nin çarpımından elde edilir. Buna göre  $\vec{\mu}_J$  aşağıdaki gibi elde ederiz.

$$\vec{\mu}_J = - \frac{\mu_J \vec{J}}{\{J(J+1)\}^{1/2}} \quad (2.22)$$

Manyetik momentin ve açısal momentumun antiparalel olmasından dolayı denklem negatif işaretlidir. Sonuç olarak,

$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta \vec{J} \quad (2.23)$$

yazılır. Burada  $g_J$  değeri spektroskopik yarıma faktörü veya kısaca  $g$  faktörü olarak adlandırılır ve aşağıda gösterildiği gibi yazılır [4], [8], [27].

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.24)$$

Bir dış  $H$  manyetik alanındaki bir atomun “Spin Hamiltoniyeni” aşağıdaki gibi yazılmaktadır

$$H = -\vec{\mu}_J \vec{H} = g_J \beta \vec{J} \vec{H} \quad (2.25)$$

Bu hamitoniyeinin özdeğerleri,

$$E_J = g_J B H M_J \quad M_J = +J \dots -J \quad (2.26)$$

Böylece eşit aralıklı  $2J+1$  tane enerji düzeyi meydana gelir ve aralarındaki enerji farkı

$$\Delta E_J = g_J \beta H \quad (2.27)$$

dir. Ardışık iki enerji seviyesi arasında elektronik geçiş olabilmesi için  $\Delta E_J$  enerji farkının mikrodalga enerjisine eşit olması gerekir ve elektronik geçişlerin gerçekleştiği manyetik alan değeri Rezonans manyetik alan değeri olarak isimlendirilir.

$$H_{rez} = \frac{h\nu}{g_J \beta} \quad (2.28)$$

Denklemden görüldüğü gibi bir manyetik alanda enerji düzeylerindeki yarılmayı  $g_J$  belirlemektedir.

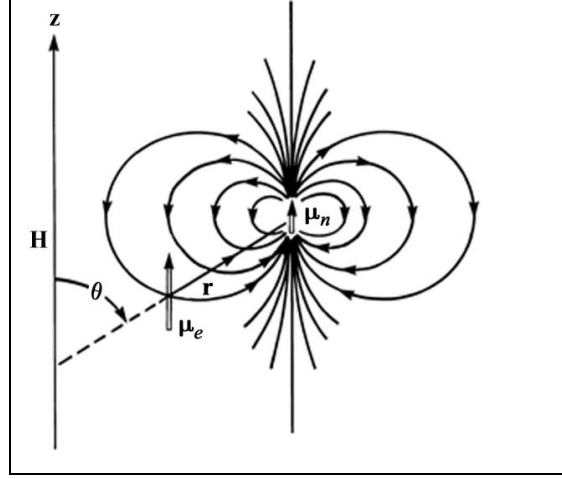
## 2.6. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Elektron Spin Rezonans (ESR), yalnızca elektronun manyetik alan ile etkileşmesini gösteren bir spektroskopi tekniği değildir. Elde edilen spektrumlardan yalnızca  $g$  değeri veren spektrumlar değil başka etkileşmelerinde var olduğunu gösteren çizgilerin olduğu gözlenmektedir.

Bu çizgi bileşenleri, eşleşmemiş elektronun spin manyetik momenti ile çevresindeki sıfırdan farklı çekirdek spin manyetik momentine sahip çekirdek veya çekirdek guruplarıyla etkileşmesiyle oluşur. Bazı çekirdekler kendine özgü spin açısal ( $I$ ) momentuma sahiptirler. Bu çekirdeklerin spin kuantum sayısı  $\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2 \dots$  değerlerinden birini alır. Kütle numarası ve atom numarası çift olan bütün çekirdekler için  $I = 0$  dir. Eğer atom numarası tek ve kütle numarası çift ise  $I$  tam sayıdır. Kütle numarası tek ise  $I$  yarı tam sayıdır.

Aşırı ince yapı etkileşmesi, spini sıfırdan farklı olan çekirdeklerin manyetik momentleri ile elektron spin manyetik momentlerinin etkileşmesiyle meydana gelir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi anizotropik (yönelime bağlı) ya da izotropik (yönelimden bağımsız) olabilir. Durgun manyetik alanda, çekirdek spinin elektron spin manyetik momenti ile etkileşmesiyle  $2I + 1$  tane izinli geçişi gösteren bir EPR spektrumu meydana gelir.



Şekil 2.8:  $M_I = \frac{1}{2}$  durumu için, elektron ( $\mu_e$ ) ve çekirdek spinininden ( $\mu_n$ ) kaynaklanan dipollerin etkileşmesi. ( $\mu_n$ ) vektörü.

Elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme hamiltoniyeni,

$$H = -g_e \beta_N g_N \beta_N \left\{ \frac{(\vec{I} \cdot \vec{S}) r^2 - 3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) \delta(\vec{r}) \right\} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\vec{r}$  elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık vektörüdür.  $\delta(r)$  Dirac-delta fonksiyonudur. Denklem 2.6.1 deki birinci terim elektron-çekirdek dipolar etkileşmesini gösterir. İkinci terim Fermi temas etkileşmesi diye adlandırılır ve elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı ile orantılıdır [28], [29].

Birinci terimdeki  $\vec{S}, \vec{I}, \vec{r}$  vektörleri,  $x, y, z$  bileşenleri cinsinden yazılarak vektör çarpım işlemleri yapılırsa oluşacak uzun ifade tensör biçiminde yazılabilir.

$$H_D = \vec{I} \cdot \vec{A}_D \cdot \vec{S} \quad (2.30)$$

Burada  $A_D$  tensörü, dipolar etkileşme tensörüdür. Bu dipolar terim simetriktir ve izi sıfırdır. Dipolar etkileşme tensörünün İz ( $A_D$ )=0 olduğunda, molekül yönelime bağlı ve ortalaması sıfırdır.

Fermi temas etkileşmesi olan ikinci terimin meydana gelebilmesi için elektronun, çekirdek üzerinde bulunabilme olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. Bu etkileşme yönelimden bağımsızdır. Fermi temas etkileşmesi,

$$H_F = a\vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir.  $a$ , izotropik aşırı ince yapı sabiti,

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\Psi(0)|^2 \quad (2.32)$$

olarak ifade edilir.  $\psi(0)$ , çekirdek üzerinde, çiftlenmemiş elektron dağılımına karşılık gelen dalga fonksiyonudur.

Dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesinin toplamını aşırı ince yapı etkileşmesi olarak alırsak,

$$H_{hf} = \vec{I} \cdot (a\bar{U} + \bar{A}_d) \cdot \vec{S} = \vec{I} \cdot \bar{A} \cdot \vec{S} \quad (2.33)$$

olur. Burada  $\bar{U}$ , birim tensör ve  $\bar{A}$ , toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür.  $\bar{A}$  gerçek ve simetriktir. Elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme terimleri ile birlikte toplam spin hamiltoniyeni,

$$H = \beta\vec{H} \cdot g \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \bar{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \bar{A} \cdot \vec{S} \quad (2.34)$$

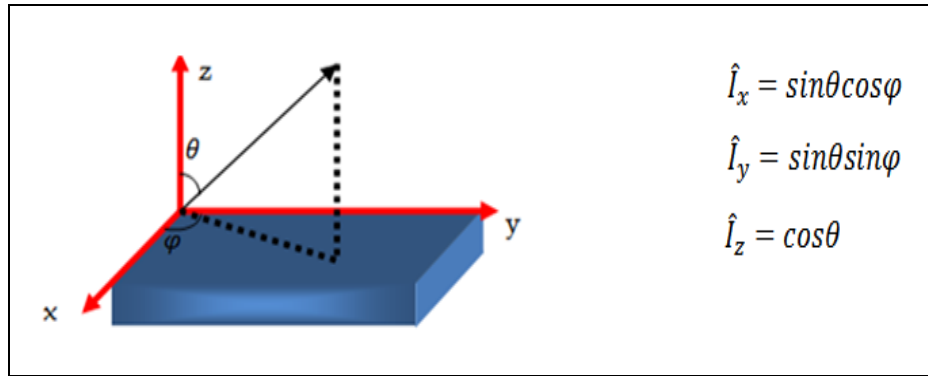
olarak ifade edilir.

### 2.6.1. Aşırı İnce Yapı Tensörünün Belirlenmesi

XRD kırınım deneyleri sonucunda belirlenen veya yaygın olarak kullanılan pratik ölçüm teknikleri ile paramanyetik tek kristalin dış görünüşüne bakılarak

birbirine dik x, y, z eksen takımı seçilir. ESR ölçüm süresince kristal düşey bir z eksenini etrafında döndürüldüğünde, statik manyetik alan xy düzleminde döner ve her açı değerinde ölçüm yapılarak aşırı ince yapı tensörünün xy düzlemindeki bileşenlerine ait değerler elde edilir. Aynı işlemi sırasıyla x ve y eksenleri için uyguladığımızda, sırasıyla yz ve zx düzlemlerindeki bileşenler hakkında da bilgi elde edilir.

Elde edilen bilgilerden A tensörünün eleman değerleri türetilir. A tensörünü köşegenleştiren dönüşüm matrisi bulunarak, radikalın öz eksenlerine göre x, y, z sisteminin bağlı yönelimi tanımlanır. Böylece radikalın yönelimini kristallografik eksenlerle ilişkilendirmek mümkündür [6].



Şekil 2.9: Deneysel koordinat sisteminde  $\vec{H}$  manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

Seçilen x, y, z eksenlerine göre tensör elemanları türetilir. Hamiltoniyen, çekirdek Zeeman enerjisi ihmal edilerek pertürbasyon teorisi kullanılarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H_{SI} = [S_x, S_y, S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Aşırı ince yapı yarılmasının yönelime bağlı izdüşümü aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$A^2 = (A^T \cdot \hat{n})^T \cdot (A^T \cdot \hat{n}) = \hat{n}^T \cdot A A \cdot \hat{n} \quad (2.36)$$

(2.36) daki denklemin matris biçiminde ifadesi

$$A^2(\theta, \varphi) = [I_x, I_y, I_z] \begin{bmatrix} A^2_{xx} & A^2_{xy} & A^2_{xz} \\ A^2_{yx} & A^2_{yy} & A^2_{yz} \\ A^2_{zx} & A^2_{zy} & A^2_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

yazılır. Kristal, x-ekseni etrafında dönecek şekilde takılırsa manyetik alan yz düzleminde hareket eder ve kristalin z-ekseni ile uygulanan alan arasındaki açı  $\theta$  olur. Manyetik alanın bütün yönelimleri yz düzleminde  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  olduğu için  $l = [0, \sin \theta, \cos \theta]$  olur. (2.35) deki denklemini bu değerleri yerlerine koyarak ifade edersek,

$$A^2(\theta) = A^2_{zz} \cos^2 \theta + A^2_{yy} \sin^2 \theta + 2A^2_{yz} \sin \theta \cos \theta \quad (2.38)$$

elde edilir. Diğer düzlemler içinde bu işlemler yapıldığında her biri için üç değer aynı şekilde elde edilebilir. Tablo 2.1 de bu değerler gösterilmiştir.

Tablo 2.1:  $A^2(\theta)$  fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

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

$A^2(\theta)$  fonksiyonlarında  $(A^2)_{ii}$  terimlerinin ve  $(A^2)_{ij}$  terimlerinin ortalamasını alarak  $\bar{A}^2$  tensörünü yazabiliriz. Uygun benzerlik dönüşümü altında  $A^2$  tensörü köşegen hale getirilebilir. Benzerlik dönüşümü matrisine  $l$ , köşegen  $\bar{A}^2$  tensörünü de  $(\bar{A}^2)^d$  denilirse,  $(\bar{A}^2)^d = l(\bar{A}^2)l^T$  olur ve açık yazılımı

$$(\bar{A}^2)^d = \begin{bmatrix} A_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & A_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & A_z^2 \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

şeklinde olur. Burada  $l$  seçilen eksenlerin esas eksenlere göre yön kosinüsleridir.

Eğer  $x$  ve  $z$  eksenleri eksensel simetrik bir sistemin esas eksenlerine karşılık gelirse,  $A^2(\theta)$  fonksiyonu aşağıdaki gibi olur.

$$A^2(\theta) = A_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (2.40)$$

## 2.7. Geçiş Metal İyonları

Geçiş metal iyonları, ESR çalışmalarında incelenmek istenen kompleks yapılara katılarak, yapının elektronik yapısı hakkında bilgi almamızı sağlar. İncelenmek istenen yapı paramanyetik özellikte olmadığında bu yapıya katkılanıran geçiş metal iyonu ile yapı paramanyetik özellik kazanmış olur.  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ,  $4f$  ve  $5f$  gruplarından olan geçiş-metal, nadir-toprak ve aktinid iyonları EPR incelemelerinin ana konusu olmuştur ve bu elementlerin özellikleri birçok araştırmacı tarafından geniş olarak incelenmiştir [30]-[35]. Bunlar  $d$  veya  $f$  yörüngeleri kısmen dolu elementlerdir. Yaklaşık olarak bilinen 106 elementten 55 i bu serilere aittir. Bu elementlerin elektron spinleri  $S=0$  ile  $S=7/2$  arasında değişir. EPR de geçiş metal iyonlarının geniş olarak incelenmesinin ana sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- İyonların yerleştiği yerlerin elektronik teorilerinin çok kolay açıklanabilmesi, geometrilerinin ve simetrilerinin çok sade olması.
- İyonların yapıya kolayca girebilmesi ve kararlılıklarının çok iyi olması
- Geçiş-metal iyonlarının özelliklerini doğru yorumlayabilmek için, ilgili enerji terimlerinin doğru sıralanması gerekir. Bu enerjiler elektronlar coulomb etkileşmesi, spin-yörünge etkileşmesi ve Zeeman enerjileridir. Zeeman terimi diğerleri ile kıyaslandığında küçüktür. Spin-yörünge enerjisi, coulomb etkileşmesi ile kıyaslandığında, periyodik tablonun üst yarısındaki iyonlar için küçük olma eğilimindedir; bununla birlikte,  $f$  elektronlu sistemlerde büyük öneme sahiptir.
- Geçiş grubu pozitif iyonlar çoğunlukla, nötr moleküller ya da çok atomlu büyük moleküllere katkılanırlır. Geçiş metal iyonlarının komşularına ligand denir.
- Geçiş-grubunun EPR çizgi genişlikleri kısa durulma zamanlarından dolayı geniş olma eğilimindedir. Bu durumda gözlenebilir bir EPR spektrumu elde etmeye yönelik yeterince uzun durulma zamanı için düşük sıcaklıklar gerekli olabilir. Bununla birlikte, bir iyon spektrumunun nitel anlaşılması bile her bir iyon ve

çevresinin ayrıntılı incelenmesini gerektirir. Böylesi ayrıntılı bir analizin sonuçları; elementlerin tanınması, öz değerlik durumu ve elektronların yerleşimi, bir iyonun etkisinde kaldığı kristal elektrik alanın simetrisi, değeri, spin Hamiltoniyenindeki parametrelerin sayısal değerleri gibi bilgileri sağlayabilir.

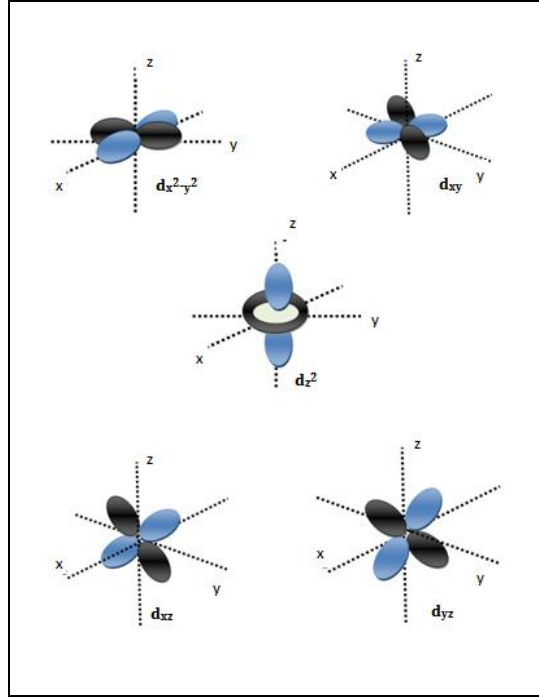
- Geçiş elementlerini, başka bir inceleme konusu haline getiren bir yanı da değişken değerlikleridir. Bu özellik dolu olmayan elektron kabuklarının bir karakteristiğidir. Örneğin, demirin +2 ve +3 durumları arasında değişme eğilimi, biyolojik yükseltgenme-indirgenme sistemlerinde, elektron transferi için yerler sağlar. Aşırı ince yapı yarılmamasının gözlenmesi böylesi bir ortamda merkez çekirdeğin tanımlanmasına yardım edebilir. Bu çekirdek ana iyonunki değildir; bunun yerine, tabii olarak mevcut olan yabancı bir çekirdek olabilir ya da katkılamayla ortama sokulur.

## 2.8. Kristal Alan Potansiyeli

Kristal alan teorisinde ligandlar negatif yükler olarak düşünülür. Merkez atomu ile ligandlar arasında elektrostatik bir etkileşme bulunmaktadır.

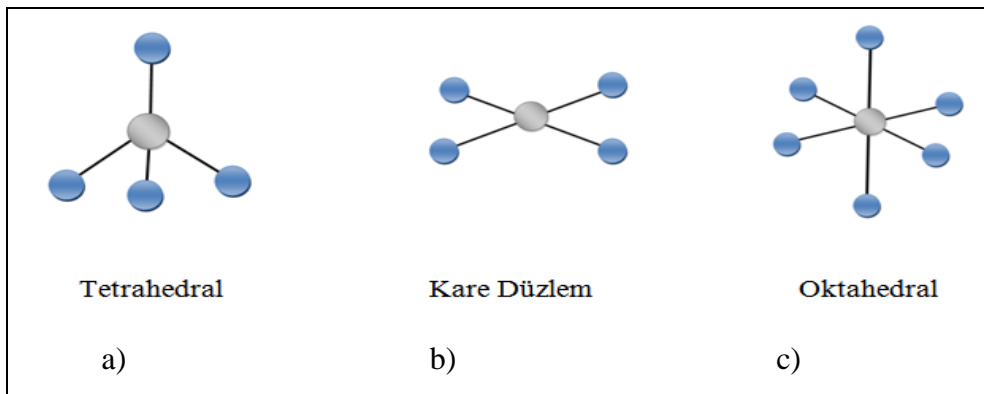
Merkez atomun d yörüngelerindeki elektronlar, liganlarla bağ yaptığında pozitif yüklü paramanyetik iyon üzerinde bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel, aynı enerji seviyesinde bulunan d yörüngelerinin enerjilerini etkileyen iç bir (intrinsic) etkidir. Merkez atomunun d yörüngelerinin uzaydaki yönelim şekillerini dikkate alarak, meydana gelen elektrik potansiyelin bu yörüngeleri nasıl etkilediğini anlayabiliriz. 3d orbitallerinin gerçek şekilleri Şekil 2.10 gösterilmiştir.





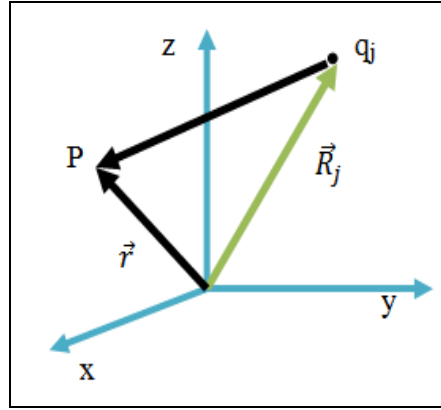
Şekil 2.10: 3d orbitallerinin gerçek şekilleri.

Aynı enerji seviyesinde bulunan beş d yörüngesi dilimleri koordinat eksenleri boyunca yönelmiş olanlar  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) ve koordinat eksenlerinin açılımları boyunca yönelmiş olanlar  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) olarak iki gruba ayrılır. Geçiş metal iyonlarının çoğu herhangi bir kompleks yapı içerisinde 4'lü veya 6'lı ligandlardan oluşur. Bunlar oktahedral kompleksler, tetrahedral kompleksler ve kare düzlem komplekslerdir. En sık karşılaşılan bu yapıların hepsi gerçekte kübik bir simetriye dayalıdır.



Şekil 2.11: a) Tetrahedral, b) Kare düzlem, c) Oktahedral komplekslerin şematik gösterimi.

Kristal örgü içerisine yerleşmiş periyodik tablonun birinci geçiş gurubu elementlerinden bir iyon, onu çevreleyen komşu iyonlarından dolayı çok güçlü bir Stark etkisine maruz kalır. Bu etki spin yörünge etkileşimi ile kıyas edilebilir mertebededir. Katıların çoğunda, pozitif iyon üzerinde ki kristal elektriksel alan, kendisini çevreleyen oktahedral, tetrahedral veya kübik dizilime sahip negatif iyonların tesiri altındadır. Kristal potansiyeli belirlerken en yakın komşuluk esas alınır.



Şekil 2.12:  $q_j$  yükünün koordinatı ve kristal alan hesaplamalarında kullanılan eksen takımı.

Orijinden  $r$  yarıçap vektörü kadar uzak bir  $P$  noktasında,  $R_j$  konumuna sahip  $q_j$  yükünden dolayı oluşan elektriksel potansiyel ( $V_j$ ) ifadesini şu şekilde yazabiliriz

$$V_j = \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \quad (2.41)$$

$N$  tane negatif yüklü ligand iyonunun  $r$  konumunda oluşturduğu elektriksel potansiyel

$$V_j = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\vec{r}_j - \vec{R}_j|} \quad (2.42)$$

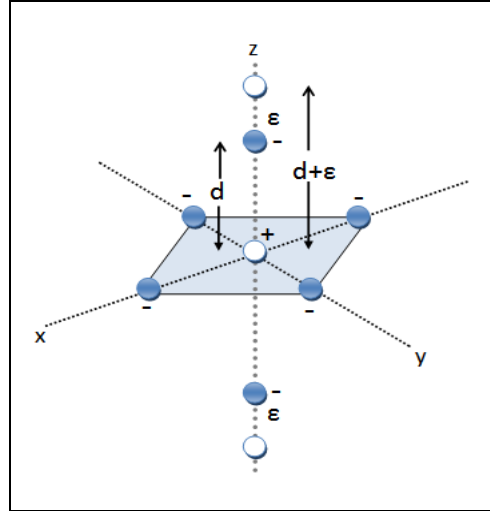
şeklinde yazılabilir. Geçiş iyonun belirli yörüngesindeki çiftlenmemiş elektronun bu potansiyelle (2.42) etkileşmesini dikkate almamız gerekir.  $\mathbf{r}_i$  konum vektörüyle

tanımlanan çiftlenmemiş elektronlardan dolayı oluşan yük  $q_i$  ve bu noktadaki potansiyel de  $V_i$  ise, potansiyel enerji  $W_{krst}$ ,

$$W_{krst} = \sum_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.43)$$

şeklinde olur. Noktasal yüklerden dolayı potansiyel biçimi merkez iyon etrafındaki negatif nokta yüklerin diziliş düzeni ve merkez iyona olan  $d$  uzaklığı ile belirlenir.  $y = \pm d$  konumlarındaki iki nokta yükten dolayı  $\mathbf{r}_i$  konumundaki potansiyele  $V_y$  katkısı, Şek. 2.8.3 den görülebilir. Yani  $V_y$ , aşağıdaki gibi olur.

$$V_y = q \left[ (r^2 + d^2 - 2dy)^{-\frac{1}{2}} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.44)$$



Şekil 2.13: Merkez pozitif iyonundan (beyaz yuvarlak)  $d$  uzaklığındaki altı negatif iyonun (mavi yuvarlak) oktahedral dizilişi.  $z$  eksenini üstündeki boş yuvarlaklar, bu eksen boyunca negatif iyonların,  $\epsilon$  kadar uzaklaşması ile oluşan tetragonal bozulmayı gösterir.

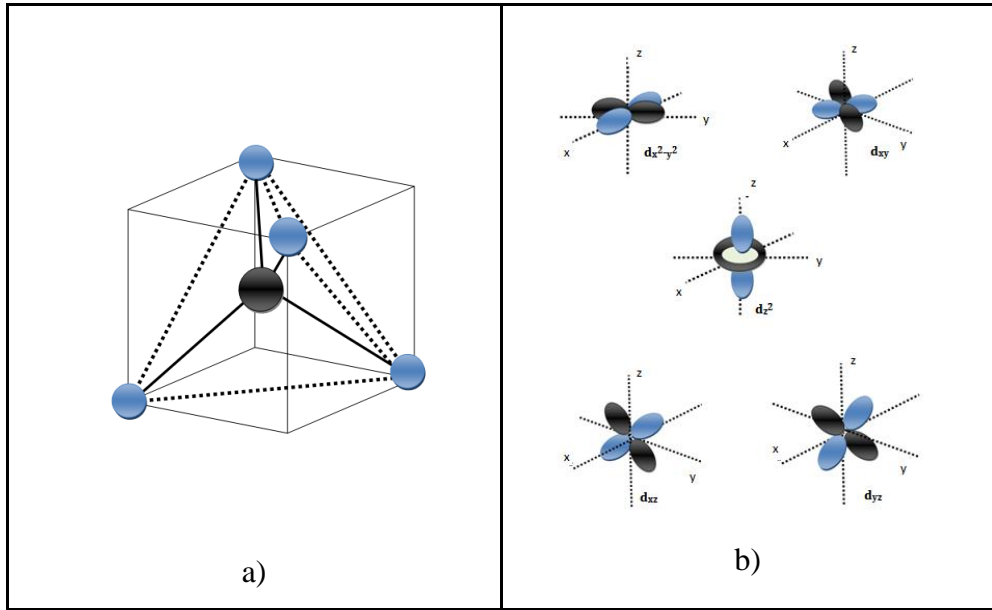
Burada  $y$ ,  $r$ 'nin üç boyutlu bileşenlerinden biridir.  $x$  ve  $z$  eksenlerinde yerleşik yüklerden gelen katkılar da  $V_y$  katkısı gibi yazılır.  $V(x, y, z) = V_x + V_y + V_z$  toplamı

$$V_{oct}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] - \frac{21q}{2d^7} (x^6 + y^6 + z^6) + \frac{21q}{2d^7} \left[ \frac{15}{4} (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad (2.45)$$

Bu ifadeye  $3d$  elektronlarına sahip iyonlar için, sadece dördüncü kuvvet terimleri gereklidir. Tam ifadeyi  $4f$  elektronlarına sahip iyonlar için kullanılır. Sabit terim bütün düzeyleri eşit olarak değiştirdiği için dikkate alınmasına gerek yoktur [6].

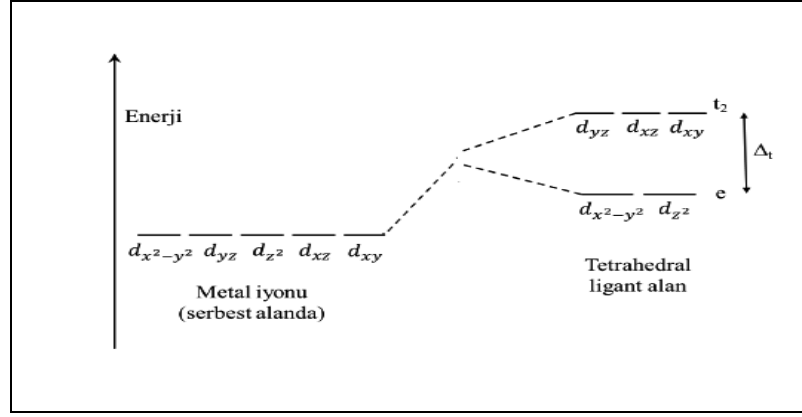
### 2.8.1. Tetrahedral Kompleksler

Merkez atomun küpün merkezinde bulunduğu, dört ligantın küpün ardışık dört köşesinde yer aldığı komplekslere tetrahedral kompleksler denir. Bunların birbiriyle etkileşmesinden düzgün dört yüzlü elde edilir. Oluşan elektriksel potansiyel, geçiş iyonunun ( $3d$  ion) yörüngelerinin enerji seviyelerinde yarılmalar meydana getirir.  $d$  orbitallerinden  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) küpün kenar noktalarına,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) ise eksenler üzerinde yer alır.



Şekil 2.14: a) Tetrahedral kompleksin yapısı, b) d yörüngelerinin eksenler üzerindeki şekilleri.

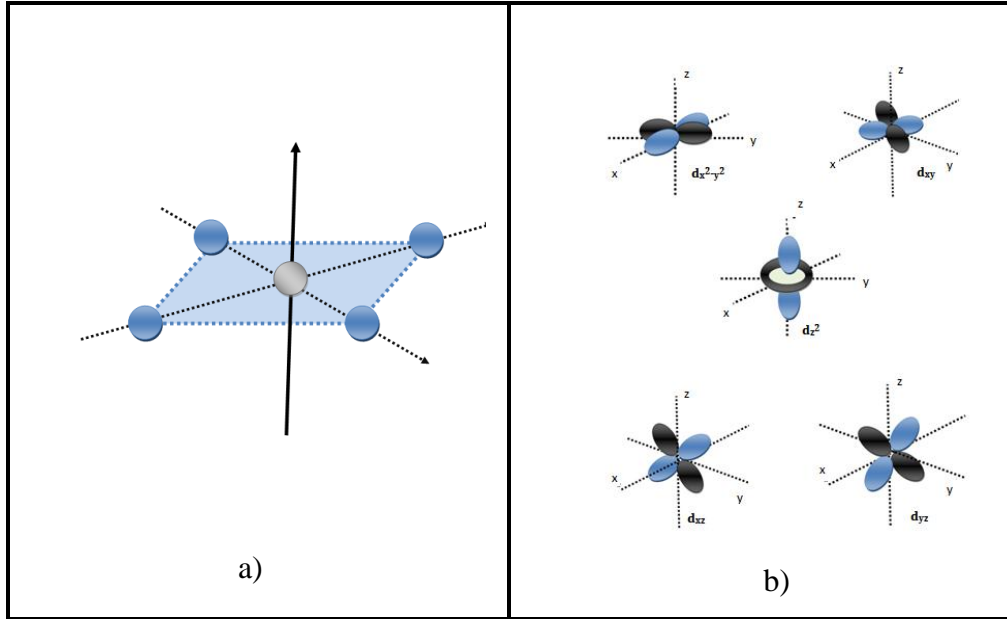
Küpün dört köşesinde yer alan dört ligantın hiçbiri  $d$  yörüngesi ile doğrudan etkileşmez. Kristal alan yarılmaları oldukça küçüktür. Bunun nedeni ligantların az olması ve  $3d$  yörüngelerinin hiçbirinin ligantlarla doğrudan etkileşmemesidir [35].



Şekil 2.15: Tetrahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri.

## 2.8.2. Kare düzlem Kompleksler

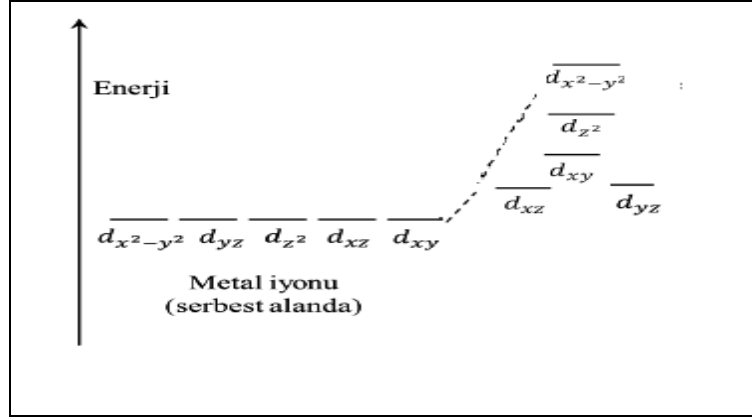
Merkez atomun karenin merkezinde olduğu ve dört ligantın karesel örgünün ardışık köşesinde yer aldığı komplekslere kare düzlem kompleksler denir.



Şekil 2.16: a) Kare düzlem kompleksin yapısı, b) d yörüngelerinin eksenler üzerindeki şekilleri.

Kare düzlem komplekste merkez atoma ligandların yaklaşması sonucunda,  $d_{x^2-y^2}$  orbitali en fazla etkilenen yörüngesidir. Bundan dolayı kristal alanda enerjisi en yüksek olan yörüngesi olur.  $d_{xy}$  orbitali x ve y ekseninin açtortayları üzerindedir ve enerjisi  $d_{x^2-y^2}$  den düşüktür. Ligandlar sadece xy düzleminde etkilediğinden  $d_{z^2}$  orbitali ortalama enerji seviyesinden daha düşük enerjiye sahiptir.  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$

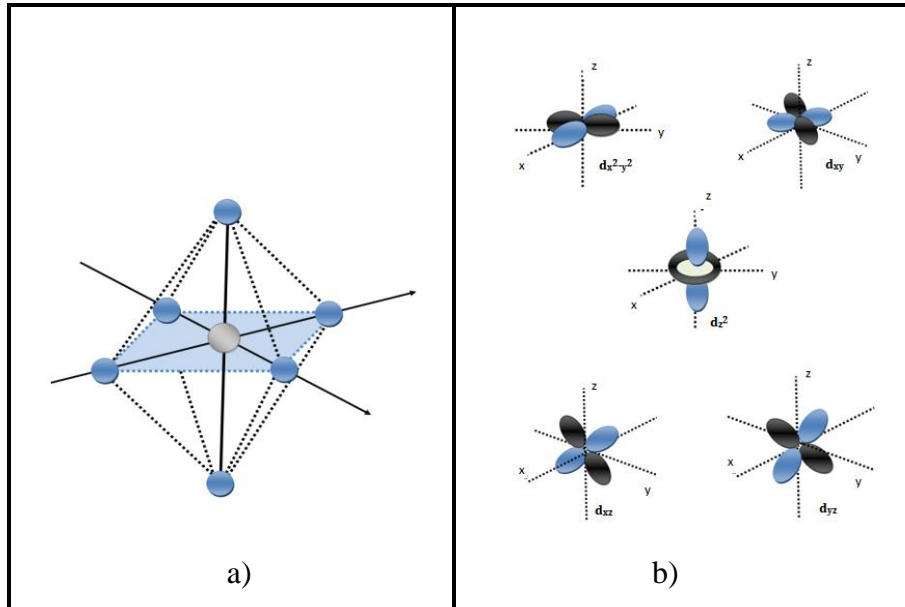
orbitalleri xy düzleminde olmadığından, ligandlardan en az ve eşit derecede etkilenir [23].



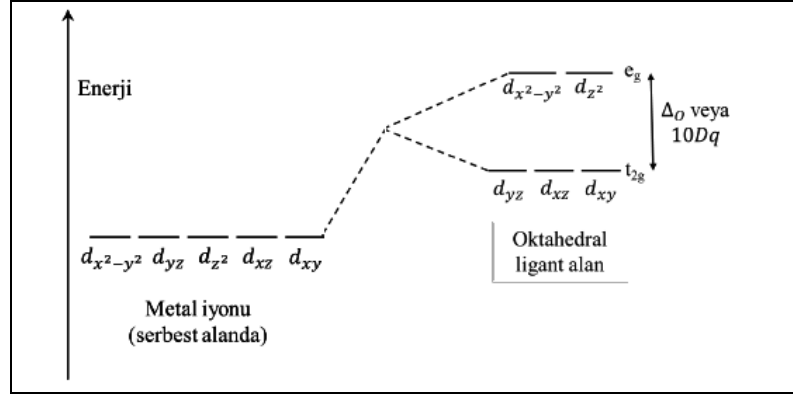
Şekil 2.17: Kare düzlem alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri.

### 2.8.3. Oktahedral Kompleksler

Merkez atomun düzgün sekiz yüzlünün merkezinde bulunduğu ve altı ligantın düzgün sekiz yüzlünün köşelerinde yer aldığı komplekse oktahedral kompleks denir.



Şekil 2.19: a) Oktahedral kompleksin yapısı, b) d yörüngelerinin eksenler üzerinde dizilişleri.



Şekil 2.18: Oktahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri.

Oktahedral kristal alanda,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , ( $e_g$ ) orbitalleri ligandlarla doğrudan etkileştiğinden enerjisi artar,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) orbitalleri ligandlarla doğrudan etkileşmediğinden enerjisi azalır.  $t_{2g}$  ve  $e_g$  yörüngemileri arasındaki enerji farkı  $\Delta_0$  veya  $10 Dq$  kristal alan yarılmaması olarak adlandırılır. Toplam kararsızlık enerjisi toplam kararlılık enerjisine eşit olmalıdır [35].

## 2.9. Termal Denge, Durulma Zamanı ve Doyum

Sabit bir manyetik alanda toplam  $N$  tane spine sahip makroskopik bir sistemi düşünelim. Bu sistemde taban enerji düzeyindeki spinlerin sayısı  $N_-(M=-1/2)$ , uyarılmış düzeydeki spinlerin sayısını da  $N_+(M=+1/2)$  şeklinde ifade edilebilir. Termal dengedeki enerji seviyelerinin dağılımı Boltzmann dağılımı ile aşağıdaki şekilde verilir. Bu sistem sabit bir  $H$  manyetik alanda ve sabit bir  $T$  sıcaklığında dengededir.

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = e^{\left(\frac{-g\beta H}{kT}\right)} \quad (2.46)$$

Sistemdeki toplam spinlerin sayısı  $N$  sabittir fakat sabit frekanslı bir manyetik alan uygulandığında  $N_+$  veya  $N_-$  değişmeye zorlanacaktır.  $M=-1/2$  durumunda bir spinin uygulanan manyetik alanın etkisiyle bir saniyede  $M=+1/2$  durumuna geçme olasılığını  $W_{(-)\rightarrow(+)}$ ,  $M=+1/2$  durumundan  $M=-1/2$  durumuna geçme olasılığını  $W_{(+)\rightarrow(-)}$  şeklinde ifade edelim. Ve  $N_-$  nüfus değişimini zamana bağlı olarak

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-) \rightarrow (+)} - N_+ W_{(+) \rightarrow (-)} \quad (2.47)$$

şeklinde meydana gelir. Zamana bağlı pertürbasyon teorisinden etkileşmesinin enerjisi, (-) durumundan, (+) durumuna geçişten ya da tam tersi için  $W_{(+) \rightarrow (-)} = W_{(-) \rightarrow (+)} \equiv W$  yazılır.

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (2.48)$$

Düzeyleler arasındaki nüfus farkını  $n = N_+ - N_-$  şeklinde ifade ederek  $N_+$  ve  $N_-$  ifadelerini  $n$  ye ve  $N$  ye bağlı şekilde ifade edebiliriz.

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n) \quad (2.49)$$

$$N_- = \frac{1}{2}(N - n) \quad (2.50)$$

Denklem (2.48) deki  $N_+$  ve  $N_-$  yerine koyarsak,

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (2.51)$$

elde ederiz. Bu denklemin çözümü

$$n = n(0)e^{-2Wt} \quad (2.52)$$

dir. Burada  $n(0)$ ,  $n$ ' nin  $t=0$  anındaki değeridir. Bu ifade bize başlangıçta bir nüfus farkının olduğunu ve uyarılmalar sonucunda bu farkın sıfır olacağını gösterir.

Enerjinin zamanla değişimini, saniyede alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçen spinlerin sayısından, üst enerji seviyesinden alt enerji seviyesine geçen spinlerin sayısı çıkartılarak elde edilir [25].



$$\frac{dE}{dt} = N_+ W \hbar \omega - N_- W \hbar \omega = \hbar \omega W_n \quad (2.53)$$

Bu durumda nüfus farkının sıfır olması demek ( $N_+ = N_-$ ) enerjinin soğurulmadığı anlamına gelir. Enerji soğurulabilmesi için iki enerji düzeyindeki spinlerin sayılarında fark olmalıdır. ESR sinyalini gözlemleyebilmemiz için de nüfus farkının olması gerekir. Eğer sinyal elde edemiyorsak sistem doyuma gitmiştir [25].

Sisteme durgun bir manyetik alan uygularsak, manyetik alanla aynı yönde yönelen spinler  $N_+$  durumundaki spinler olur. Bu durumdaki spinlerin sayısı  $N_-$  durumundaki spinlerin sayısından fazladır. Yüksek enerji durumunda bulunan spinler alçak enerjiye geçmek isteyecektir, çünkü sistem her daim en küçük enerjide olmak ister. Bu geçişler sırasında spinler sisteme enerji verir ve bununda bir ısı iletimi olduğu söylenir. Bundan dolayı sisteme verilen bu enerjiyi kabul edecek herhangi bir başka sisteme ihtiyaç vardır. Meydana gelecek nüfus farkı kabul edilebilecek enerjiye bağlıdır. Yani enerjiyi kabul edecek öteki sistemin ne kadar enerji alabileceğiyle orantılıdır. Isı akışı  $N_-/N_+$  bağlı nüfusları, enerjinin verildiği öteki sistemin T sıcaklığına karşılık gelinceye kadar devam eder [25].

Denge nüfuslarını  $N_+^0$  ve  $N_-^0$  şeklinde denklem (2.54) gösterildiği gibi ifade edebiliriz

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\gamma \hbar H_0 / kT} \quad (2.54)$$

$N_+^0$  ve  $N_-^0$  arasındaki geçişlerin öteki sistemin etkisiyle var olduğunu göz önüne alırsak, böyle bir etkinin saniyede, yüksek enerjiye ( $+ \rightarrow -$ ) spin geçirme olasılığını  $W_{\downarrow}$  ve tersinide  $W_{\uparrow}$  şeklinde gösterelim. Buradan bir hız denklemi ifade edersek,

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow} \quad (2.55)$$

şeklinde olur. Önceden değişken olarak kabul ettiğimiz  $n$  ve  $N$  değişkenlerini tekrar kullanalım. Fakat geçiş olasılıklarının eşit olduğunu kabul etmeyeceğiz. Kararlı durum için  $dN_+/dt = 0$  olduğundan denklem (2.55) den aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{N_{-}^0}{N_{+}^0} = \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}} \quad (2.56)$$

Denklem (2.54) u kullanarak  $W_{\uparrow}$  'nın  $W_{\downarrow}$  ' e eşit olmadığını fakat

$$\frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}} = e^{\gamma \hbar H_0 / kT} \quad (2.57)$$

olduğunu buluruz. Denklem (2.49)  $N_{+}$  ve  $N_{-}$  değerlerini yerlerine yazarsak

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (2.58)$$

elde edilir. Burada

$$n_0 = N (W_{- \downarrow} - W_{- \uparrow}) / (W_{- \downarrow} + W_{- \uparrow}) \quad (2.59)$$

$$\frac{1}{T_1} = (W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) \quad (2.60)$$

ifadelerini kullanarak (2.58) deki denklemi

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.61)$$

ve çözümü,

$$n = n_0 + Ae^{-t/T_1} \quad (2.62)$$

şekline ifade edilir. Burada  $n_0$  sıcaklık dengesinde nüfus farkını ve  $T_1$  de sıcaklığın dengeye ulaşmaya kadar devam eden süreci temsil eder.  $T_1$  spin örgü durulma zamanı olarak adlandırılır. Sistemin nüfus farkı değeri sıcaklık dengesine exponansiyel olarak ulaşır.

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.63)$$

$T_1$  spin örgü durulma zamanı, denge durumundan sapmış spinlerin tekrar denge durumuna geçmesi için geçen zamanı belirtir.  $T_1$  spin sistemi ile örgü arasında ya da spin sisteminin çevresi ile termal dengesini içerir.

Meydana gelecek geçişleri birleştirirsek,

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.64)$$

şeklinde elde edilir. Sistemin kararlı olduğu durumda (2.63) denklemi

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (2.65)$$

şeklinde olacaktır.  $W$  değişen manyetik alanın karesiyle doğrudan orantılıdır. Bu sonuç bize mikrodalga alanı çok yüksek ise nüfus eşitliği meydana geleceğini ifade eder. Denklem (2.53) de (2.65) yazarak

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2TT_1} \quad (2.66)$$

bağıntısının elde etmiş oluruz.

Soğurulan enerji oranı,  $2WT \ll 1$  durumunda mikro dalga genliğinin artmasıyla artacağını,  $W$  yeterince büyük ise  $2WT \gg 1$  durumunda soğurulan enerji mikro dalga gücünden bağımsız olur. Spin farkı sıfıra yaklaştığında soğulan enerjide bir değişim meydana gelmez, sistem doyuma ulaşmış olur [25].

## 2.10. Spin Hamiltoniyeni

Geçiş metal iyonu katkılı paramanyetik malzemelere bir manyetik alan uyguladığımızda, manyetik alandan etkilendiğini onlardan elde ettiğimiz spektrumlardan gözlemleyebiliriz. Bu spektrumlar bu yapıların kristal alan simetrisine, spin yörünge etkileşmelerine ve spin ile çekirdek arasındaki aşırı ince

yapı etkileşimi gibi etkilere bağlıdır. Manyetik alan altında değişen bu özellikler bize farklı atomlar için farklı hamiltoniyenleri verir [36].

Bir kristal örgü içine girebilmiş paramanyetik bir iyonun toplam elektron spini  $S$  ve çekirdek spini  $I$  olsun. Bu kristale  $H$  durgun manyetik alanı uyguladığımızda bu iyonun Hamiltoniyeni [2].

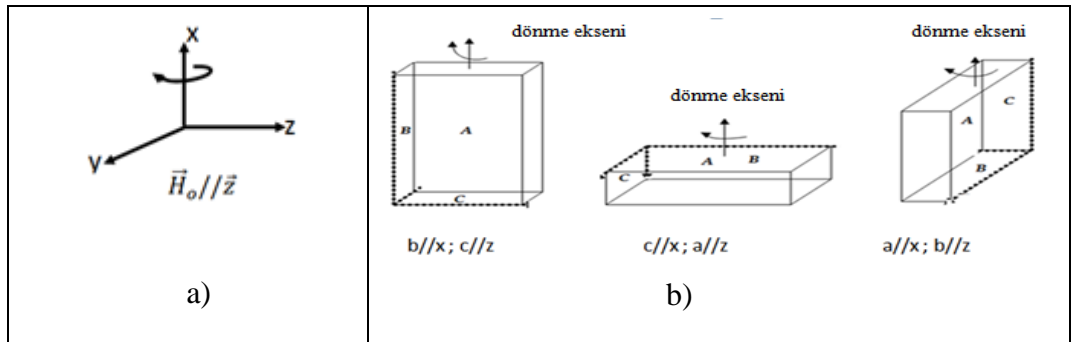
$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{D} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \vec{P} \cdot \hat{I} \quad (2.67)$$

şeklinde elde ederiz. Burada  $\hat{S}$  ve  $\hat{I}$  elektronik ve çekirdek spin işlemcileridir. Birinci terim iyonun manyetik alanla etkileşmesini temsil eden zeeman terimi, ikinci terim ince yapı terimi, üçüncü terim iyonun elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmesini temsil eden aşırı ince yapı terimi, dördüncü terim çekirdeğin manyetik alanla etkileşmesini temsil eden terim ve son terim de çekirdeğin kuadrupol etkileşmesini temsil eden terimdir. Bu hamiltoniyedeki ifadeler çoğaltmak ya da azaltmak mümkündür. Çünkü ifadeler incelenecek olan iyonun yapısını göre değişmektedir.

$\text{Cu}^{+2}$  iyonunun elektronik spini  $S = 1/2$  ve çekirdek spini de  $I = 3/2$  dir. Çekirdek ile etkileşmeler ihmal edilir ise (2.67) deki genel Hamiltoniyen denklemini

$$H = \beta \hat{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (2.68)$$

şekline dönüşür. Genel Hamiltoniyedeki ikinci terim spini  $S = 1/2$  den büyük iyonlar için ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.20: a) Manyetik alanın yönelimi ve xyz eksen takımı, b) Kristalin üç ayrı başlangıç yönelimleri.

Manyetik alanı şekil 2.20 deki gibi z eksenine doğrultusunda uyguladığımızda hamiltoniyenimiz

$$H = \beta H_z (g_{zx} \hat{S}_x + g_{zy} \hat{S}_y + g_{zz} \hat{S}_z) \quad (2.69)$$

şeklini alır. Bu hamiltoniyenin enerji özdeğerleri

$$E_{1,2}^{III} = (\pm 1/2) g_3 \beta H_z \quad (2.70)$$

çözümü ile belirtilmiştir. Bu ifadedeki  $g_3$  katsayısı

$$g_3^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2 \quad (2.71)$$

şeklinde tanımlanmış bir niceliktir. Benzer şekilde manyetik alan diğer eksenler doğrultusunda uygulandığında enerji özdeğerleri için

$$g_2^2 = g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{zy}^2 \quad (2.72)$$

$$g_1^2 = g_{xx}^2 + g_{yx}^2 + g_{zx}^2$$

tanım ifadeleri kullanılarak,

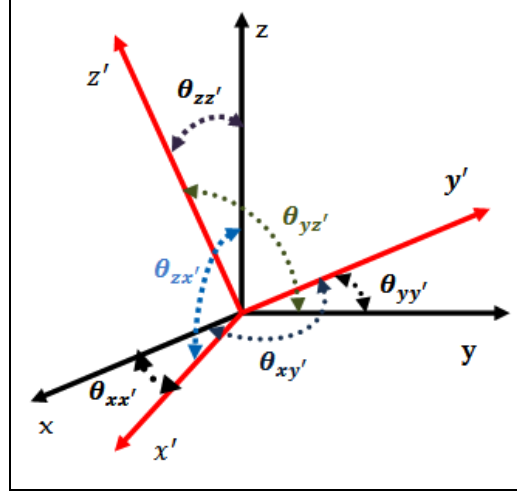
$$E_{1,2}^{II} = (\pm 1/2) g_2 \beta H_y \quad (2.73)$$

$$E_{1,2}^I = (\pm 1/2) g_1 \beta H_x$$

çözümlerini elde ederiz. Manyetik alanımızı şekil 2.20 de gösterildiği gibi z eksenine doğrultusunda uygulayalım. Kristalimizin üç değişik başlangıç yöneliminde şekilde gösterildiği gibi kabul edelim. Kristalimizi her üç başlangıç durumundan itibaren x-ekseni etrafında saat yönünde  $\theta_i$  açısı kadar döndürdüğümüzde enerji özdeğerini

$$E_{1,2}^i = (\pm 1/2) g(\theta_i) \beta H \quad (2.74)$$

şeklinde bir ifade ile gösterebiliriz.



Şekil 2.21: xyz koordinat sistemiyle x'y'z' koordinat sisteminin birbirlerine göre durumları.

xyz eksen takımında  $\bar{g}$  tensörünü

$$\bar{g}_{(xyz)} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

şeklinde yazılır. Bir xyz eksen takımından başka bir eksen takımı olan x'y'z' geçmek için

$$\bar{g}_{(x'y'z')} = \bar{R}\bar{g}\bar{R}^t \quad (2.76)$$

bağıntısını kurarız. Bu ifadedeki  $\bar{R}$  bir dönüşüm matrisi,  $\bar{g}_{(x'y'z')}$  ise  $\bar{g}$  tensörünün yeni eksen takımındaki şeklidir.

$\bar{g}$  tensörünün köşegen olduğu koordinat sistemine asal eksen takımı denir. Asal eksen takımında

$$\bar{g}_{(x'y'z')} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.77)$$

şekliyle ifade edilir. Eğer  $\bar{g}$  tensörü (  $x'y'z'$  ) sisteminde köşegen ise, bu tensör herhangi bir (xyz) koordinat sisteminde

$$\bar{g}_{(xyz)} = \bar{R}\bar{g}_{(dia)}\bar{R}^t \quad (2.78)$$

olur.  $\bar{R}$  dönüşüm matrisini şekil 2.21 den elde edebiliriz.

$$\bar{R} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{xz'} \\ \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{yz'} \\ \cos\theta_{zx'} & \cos\theta_{zy'} & \cos\theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (2.79)$$

denklem (2.79), denklem (2.78) de yerine konularak (xyz) eksen takımındaki  $\bar{g}$  tensörünün (ij) elemanı

$$g_{ij} = g_1 \cos\theta_{ix} \cos\theta_{jx'} + g_2 \cos\theta_{iy} \cos\theta_{jy'} + g_3 \cos\theta_{iz} \cos\theta_{jz'} \quad (2.80)$$

elde edilmiş olur. Bu ifadedeki i ve j ler birden üçe kadar sayılardır ve  $\bar{g}$  tensörünün sırasıyla satır ve sütunlarını gösterir. Kristalografik eksen takımı (abc) de  $\bar{g}$  tensörü

$$\bar{g}_{(abc)} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ba} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ca} & g_{cb} & g_{cc} \end{bmatrix} \quad (2.81)$$

biçiminde yazılır.

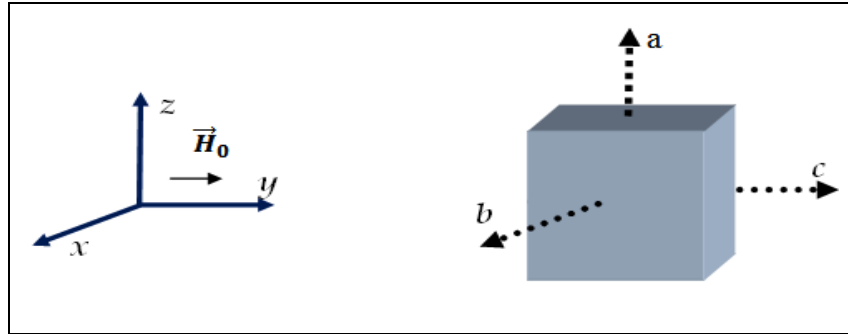
$$\bar{g}_{(abc)}^2 = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ba} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ca} & g_{cb} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ba} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ca} & g_{cb} & g_{cc} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_2 & R_3 & R_2 \\ R_3 & P_3 & R_1 \\ R_2 & R_1 & P_1 \end{bmatrix} \quad (2.82)$$

şeklinde  $\bar{g}^2$  tensörü elde edilir.  $Q_1 = P_3$ ,  $Q_2 = P_1$ ,  $Q_3 = P_2$  ifadeleri arasında bu şekilde bir bağıntı vardır. Buradaki  $P_1, P_2, P_3, R_1, R_2, R_3$

$$\begin{aligned}
P_1 &= g_{ca}^2 + g_{cb}^2 + g_{cc}^2 & R_1 &= g_{ab}g_{ac} + g_{bb}g_{bc} + g_{bc}g_{cc} \\
P_2 &= g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 & R_2 &= g_{aa}g_{ac} + g_{ab}g_{bc} + g_{ac}g_{cc} \\
P_3 &= g_{ba}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2 & R_3 &= g_{ab}g_{aa} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc}
\end{aligned} \tag{2.83}$$

şeklindedir. Kristalin (abc) eksen takımında bulunan  $\bar{g}$  tensörü, bir dönüşüm matrisi  $\bar{R}$  ile köşegen hale geldiği eksen takımında da bulunmuş olur. Bu eksen takımında aynı zamanda  $\bar{g}$  tensöründe köşegendir.  $\bar{g}^2$  tensörü görüldüğü gibi P ve R parametrelerine bağlıdır. Deneyde ölçülebilen niceliklere P ve R parametreleri matematiksel olarak bağlandığında deneysel olarak bu değişkenleri bulunmuş olur [43].

Kristali, (xyz) eksenleri etrafında sırasıyla  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  kadar döndürerek ölçümümüzü yapalım. Bu durumda dönüşüm matrislerini



Şekil 2.22: Ölçüm için kristalin başlangıç durumu.

$$\bar{R}_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta_1 & \sin\theta_1 \\ 0 & -\sin\theta_1 & \cos\theta_1 \end{bmatrix}$$

$$\bar{R}_y = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & 0 & -\sin\theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 \end{bmatrix} \tag{2.84}$$

$$\bar{R}_z = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & \sin\theta_3 & 0 \\ -\sin\theta_3 & \cos\theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$



bu şekilde yazabiliriz. Her defasında denklem (2.84) deki matrislerden birisi uygulanarak (xyz) eksenlerindeki  $g$  bulunur.  $x$  eksenini etrafında  $\theta_1$  lik bir açı ile dönme için laboratuvar eksen takımındaki tensör

$$\bar{g}_{(\theta_1)} = \bar{R}_x^t g_{(abc)} \bar{R}_x \quad (2.85)$$

dir. Denklem (2.84) deki bağıntıyı denklem (2.85) de yerine koyduğumuzda (xyz) eksen takımının  $\bar{g}$  tensörü elde edilir. Denklem (2.71) ve denklem (2.72) deki bağıntılarında kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} g^2(\theta_1) &= P_1 \cos^2 \theta_1 + P_3 \sin^2 \theta_1 - 2R_1 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \\ g^2(\theta_2) &= P_2 \cos^2 \theta_2 + P_1 \sin^2 \theta_2 - 2R_2 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \\ g^2(\theta_3) &= P_3 \cos^2 \theta_3 + P_2 \sin^2 \theta_3 - 2R_3 \sin \theta_3 \cos \theta_3 \end{aligned} \quad (2.86)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu denklemlerin sol tarafları ve  $\theta$  açıları deneylerden ölçülebildiği için  $P$  ve  $R$  parametrelerini bu şekilde elde edebiliriz. Çekirdek spini dikkate aldığımız durumda Hamiltoniyen

$$H = \beta \hat{S} \cdot \bar{g} \cdot \vec{H} + \hat{S} \cdot \bar{A} \cdot \hat{I} \quad (2.87)$$

olur.  $\vec{\ell}$  manyetik alan yönünde bir birim vektörü göstermek üzere, aşırı ince yapı enerji düzeyleri arasındaki fark için deneysel olarak ölçülen  $A_{den}$  niceliğini elde edebiliriz [37].

$$A_{den}^2 = \frac{1}{g^2} \vec{\ell} \cdot \bar{g} \cdot \bar{A}^2 \cdot \bar{g} \cdot \vec{\ell} \quad (2.88)$$

$\bar{A}^2$  tensörünün özdeğerleri  $\bar{g}^2$  tensöründe olduğu gibi, birbirlerine dik üç eksen etrafında döndürülerek elde edilebilir.

$$\bar{K}^2 = \bar{g} \cdot \bar{A}^2 \cdot \bar{g} \quad (2.89)$$

Şeklinde tanımlayabiliriz.  $\bar{g}^2$  tensörüne benzetilir ise

$$g^2 A_{den}^2 = P'_i \cos^2 \theta_i + Q'_i \sin^2 \theta_i - 2R'_i \sin \theta_i \cos \theta_i \quad (2.90)$$

ifadesi yazılabilir. Bu son ifade  $P'_i, Q'_i, R'_i$  ile gösterilen parametreler yönelme açısından bağımsız olup,  $\bar{K}^2$  tensörü elemanlarına

$$\begin{bmatrix} P'_2 & R'_3 & R'_2 \\ R'_3 & P'_3 & R'_1 \\ R'_2 & R'_1 & P'_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{xx}^2 & K_{xy}^2 & K_{xz}^2 \\ K_{yx}^2 & K_{yy}^2 & K_{yz}^2 \\ K_{zx}^2 & K_{zy}^2 & K_{zz}^2 \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

bağlıdır.  $\bar{K}^2$  matrisi bulunduğundan sonra (2.89) bağıntısının tersi olan

$$\bar{A}^2 = \bar{g}^{-1} \cdot \bar{K}^2 \cdot \bar{g}^{-1} \quad (2.92)$$

ifadesi kullanılarak aşırı ince yapı tensörü  $\bar{A}^2$  bulunur [44].

## 3. DENEYSEL YÖNTEM

### 3.1 ESR Spektrometresi

ESR spektrometresinde spin geçişlerini gözlemleyebilmek için  $h\nu = g\beta H$  rezonans şartının meydana gelmesi gerekir. Bu ifadedeki manyetik alan ve frekans dışındaki değerlerin sabit olduğu görülür. Rezonans koşulunun meydana gelebilmesi için manyetik alan veya frekans üzerinde değişiklik yapılmalıdır. Manyetik alanı yüksek hassasiyetle değiştirmek frekansı değiştirmekten daha kolay olduğu için sabit bir frekans altında manyetik alanı değiştirmek tercih edilir. ESR spektrometreleri belirli frekans bantlarında yapılır. Bu bantlar tablo 3.1 de gösterilmiştir

Tablo 3.1:Farklı band aralıklarında çalışan ESR spektrometresi.

Band	S	X	K	Q	E
Uygun Frekans (GHz)	3	9	24	35	70
Uygun Dalga Uzunluğu (cm)	90	30	12	8	4
g=2 için uygun alan (kG)	1.1	3.3	8.5	12.5	25

ESR spektrometresi başlıca dört kısımdan meydana gelir.

- i) Kaynak sistemi
- ii) Kavite kılavuz sistemi
- iii) Mıknatıs sistemi
- iv) Modülasyon ve dedeksiyon (algılama) sistemi

Bu kısımlar (şekil 3.1.1) de blok şema halinde gösterilmiştir.

### 3.1.1. Kaynak Sistemi

- Klystron

Küçük bir frekans aralığında mikrodalga üreten elektron tüpüdür. Potansiyel altında hızlandırılan elektronların tüp içerisinde bulunan levhaya çarpması sonucunda mikrodalga frekansı elde edilir.

- Otomatik Frekans Kontrolü (AFK)

Rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğu, klystrondan gelen mikrodalğanın frekansına duyarlı olduğu için frekans üreticinin belirli frekansta, sabit ve kararlı mikrodalga üretmesi gerekir. Bu durumu otomatik frekans sistemi sağlamaktadır.

- Yalıtıcı

Tek yönlü iletme sahip bir devre elemanıdır. Klystron ve dalga döndürücü arasındaki yansılardan dolayı meydana gelebilecek etkiyi engelleyerek, klystron frekansındaki değişimleri en aza indirir.

- Dalga metre

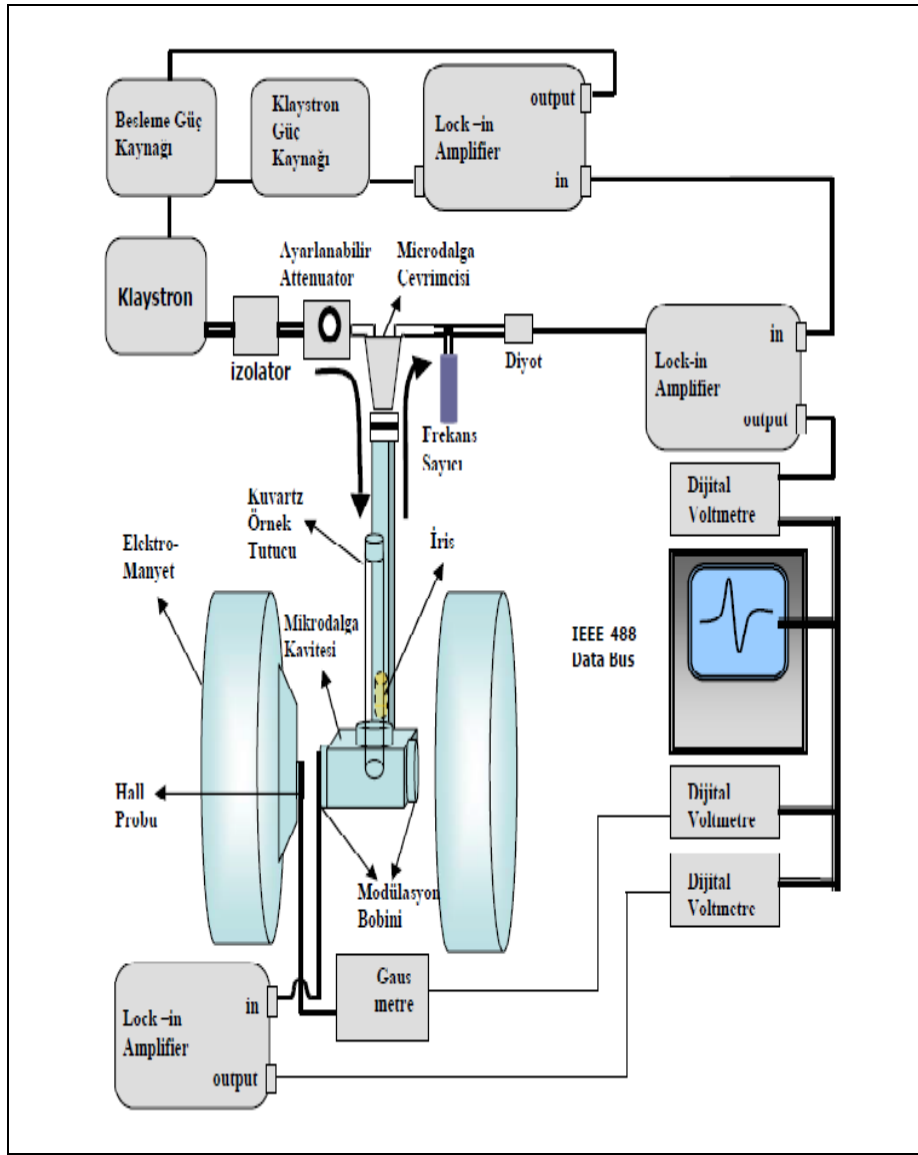
Mikrodalga frekansını veya dalga boyunu ölçen bir devre elemanıdır.

- Zayıflatıcı (ATTENUATOR)

Örnek üzerine düşürülen mikrodalğanın şiddetini değiştirmeyi sağlayan yutucu bir devre elemanıdır. Zayıflatıcının ölçeği ya mW (miliwatt) ya da dB (desibel)

olarak düzenlenir. Desibel,  $dB = 10 \log \frac{P_c}{P_g}$  olarak ifade edilir. Burada  $P_g$

zayıflatıcıdaki giriş gücüdür.  $P_c$  çıkış gücüdür. EPR spektrometrelerinde kullanılan klystron gücü birkaç yüz mW civarındadır. Bu sistemdeki güç kaynağı klystronu besler.



Şekil 3.1: ESR spektrometresinin blok şeması.

### 3.1.2. Kavite-Kılavuz Sistemi

Mikrodalgayı malzeme üstüne taşıyan ve malzeme ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalganın da algılayıcıya iletilmesini sağlayan, dalga kılavuzu ve malzemenin yerleştirildiği bir rezonans kavitesinden meydana gelir.

- Dalga kılavuzu

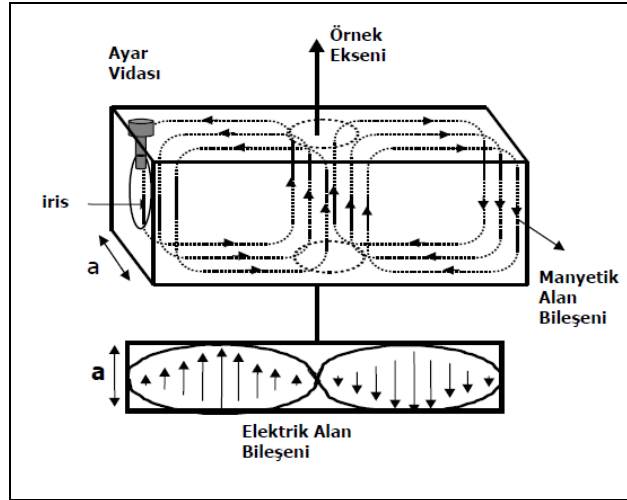
Alaşımlardan veya iyi iletken yapılan dikdörtgen şeklinde bir borudur (başka geometrik şekillerde de olabilir). Dalga kılavuzu üstündeki vidalı tünere veya iris, dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlar.

- Sihirli T veya dalga döndürücü (CIRCULATOR)

Klystrondan gelen mikrodalgayı kaviteye iletir. Ve kavitede numune ile etkileşen mikro dalgadan geri yansıyanları dalgaları detektöre yönlendirir.

- Rezonans Kavitesi

Malzemenin mikrodalga ile etkileşmek üzere yerleştirildiği dikdörtgen şeklinde bir hücredir. Farklı geometrik şekillerde de olabilir. Mikrodalga frekansındaki dalgaların dalga boyu, santimetre mertebesinde olması rezonans kavitesi için uygundur. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi kavite boyu ile dalga boyunun aynı mertebede olması duran dalgaların oluşmasına ve rezonans olayının gerçekleşebilmesine imkan sağlar.



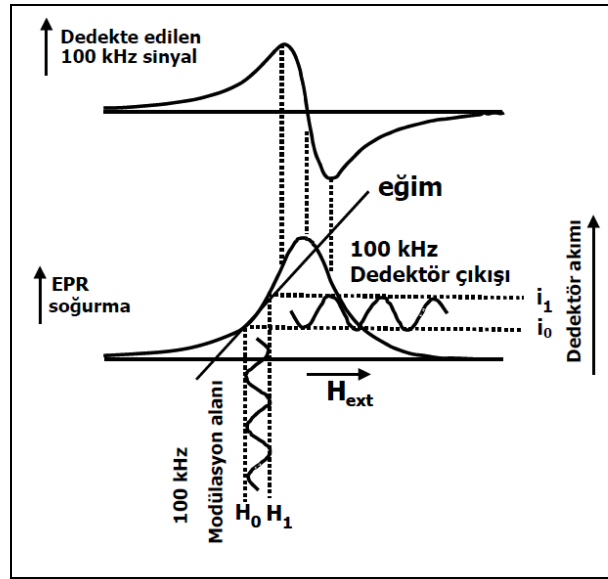
Şekil 3.2: TE<sub>102</sub> modunda çalışan dikdörtgen kavite içerisindeki durağan dalga dağılımı. a) Elektrik alan bileşeni y eksenine paraleldir ve z doğrultusunda tam bir dalga sığmaktadır, b) Manyetik alan bileşeni x eksenine paraleldir.

### 3.1.3. Mıknatıs Sistemi

Ferromanyetik madde üzerine sarılmış bir çift bobinden meydana gelen elektromıknatıs, düzgün ve kararlı durgun bir manyetik alan üretir. Mıknatıs sistemi değiştirilebilir manyetik alanı üretir. Bunun nedeni, rezonans kavitesine gelen mikrodalga frekansına göre rezonans şartının sağlanabilmesidir. Güç kaynağına bağlı tarama sistemi sayesinde doğrusal değişen alan elde edilir.

### 3.1.4. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Kaviteye gelen mikrodalga alanın bir kısmı malzeme tarafından soğrulur. Sirkülatör aracılığıyla kaviteden yansıyan dalga dedektöre gönderilir, dedektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen dalga ile orantılı elektrik akımı meydana gelir. Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağı için detektör akımında değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükselticisi tarafından yükseltilir. Daha sonra bu sinyalin manyetik alana karşı değişimi kaydedilir veya bilgisayar yardımıyla görüntülenir. Detektörün yaydığı gürültü oranı algıladığı soğurma sinyalinin frekansıyla ters orantılıdır. Sinyal-gürültü oranını değiştirmek için soğrulma sinyali, modülasyon bobinlerinden uygulanan 100 kHz frekanslı başka bir alanla modüle edilir. Bu durum Şekil 3.3 de gösterilmektedir. Doğrusal olarak değişen statik manyetik alan üzerine sinüsoidal bir sinyal uygulanmış olur [64].

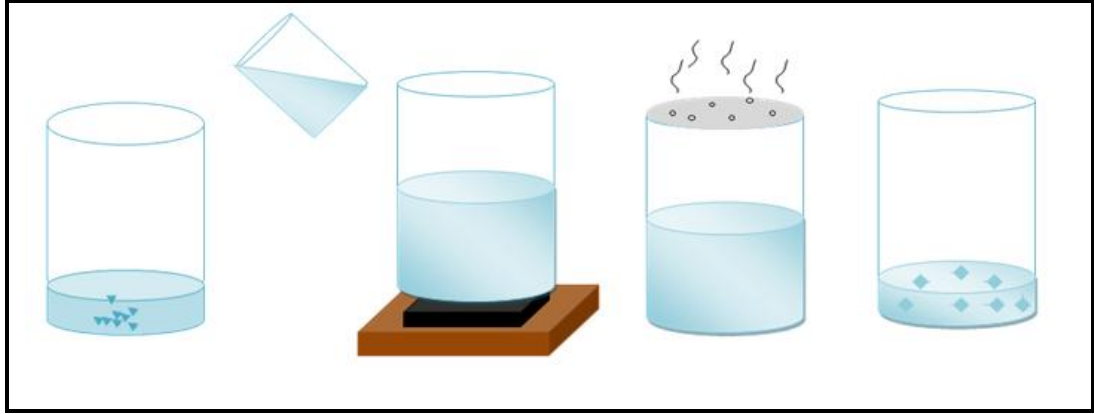


Şekil 3.3: Soğurma sinyali üzerine uygulanan 100 kHz lik modülasyon alanı.

## 3.2. Kristalin Hazırlanması

ESR spektrometresinde ölçüm yapılabilmesi için paramanyetik iyon içeren bir malzemeye (single kristal, ince film vs.) ihtiyaç vardır. Bu çalışmada en sık kullanılan yöntem olan yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak tek kristal örneği

elde edilmiştir. Şekil 3.4 de gösterildiği gibi bu yöntemde ilk kristallendirilmek istenen malzemenin çözücüsü bulunur ve doygun çözeltisi hazırlanır. Kristalizasyon kabının ağzı sıkıca kapatılır ve çözücünün çok yavaş buharlaşması için çok küçük bir delik açılır ve kristallenmeye bırakılır. Doygun çözelti içerisinde büyümeye başlayan kristallerden geometrisi ve büyüklüğü ESR de ölçülebilecek olan kristaller ölçülecek malzeme olarak seçilir.



Şekil 3.4: Yavaş buharlaşma tekniği.

### 3.3. Deney Eksen Takımının Seçilmesi

Kristaller elde edildikten sonra EPR spektrumu alınacak tek kristalin deney eksen takımı seçilir. Paramanyetik iyon içeren örneklerde EPR spektrumlarının alınmasındaki amaç,  $g$  ve  $A$  tensörlerini deneysel olarak belirlemektir. Bu deneysel inceleme yapılırken kristalin sabit ve dik bir eksen takımı seçilmesi gerekir. Bu seçim yapılırken incelenecek kristalin simetrisi dikkate alınır. Eğer incelenecek kristalin simetrisi önceden bilinmiyor ise deneysel eksen takımının seçimi, kristalin düzgün yüzeyleri göz önüne alınarak yapılmalıdır. EPR spektrometresinde tek kristalle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde kullanılacak kristal simetri sayısı yedidir (Tablo 3.2) [38]. Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetrilerinden birine göre seçilir. İncelenecek kristal orthorombik, tetragonal ya da kübik ise, deneysel eksen takımı doğrudan  $(a,b,c)$  eksen takımındır. Çünkü bu kristal sistemlerinde eksen takımları birbirine diktir.



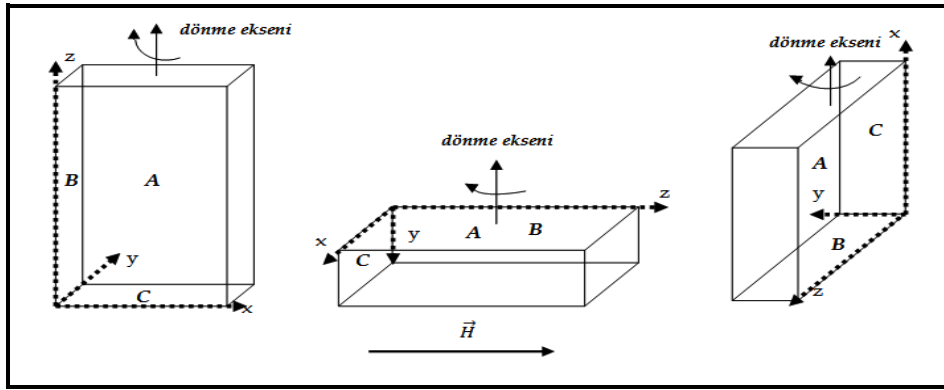
Tablo 3.2: Çeşitli kristal sistemlerinin rastgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.

Kristal sistemi	Kristal sınıfı	Özelliği	Site sayıları							
			Rastgele Yönelim	Eksen boylarında[abc]				Düzlemlerde (abc)		
Triklinik	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$	1	1	1	1	1	1	1	1
	1									
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
	m 2/m									
Ortorombik	222	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
	mm2 2/m2/m2/m									
Tetragonal	$\frac{4}{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	$\frac{4}{4}$ 4/m									
	422									
	4mm		8	2	1	2	4	4	4	4
	$\frac{4}{4}$ 2m									
	4/m2/m2/m									
Trigonal	$\frac{3}{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ$	3	1	3	-	-	3	3	-
	$\frac{32}{3}$									
	3m $\frac{32}{3}$ /m		6	1	3	-	-	6	6	-
Hegzagonal	$\frac{6}{6}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	1	3	-	-	6	3	-
	6m									
	622 6mm $\frac{6}{6}$ m2 6/m2/m2/m		12	1	3	-	-	6	6	-
Kübik	23	$\alpha = \beta = \gamma$ $a = b = c$	12	3	3	6	4	6	6	12
	$\frac{2}{m\bar{3}}$									
	432 $\frac{43}{m}$ 4/m $\frac{32}{3}$ /m		24	3	3	6	4	12	12	12

Monoklinik kristal simetri yapısına sahip bir sistemde b ve c kristal eksenleri birbirine dik olduğu için bu eksenler deneysel eksen takımının iki eksenini oluşturur ve üçüncü eksen olarak da (bc) düzlemine dik doğrultu seçilir. Bu doğrultu da a\* olarak tanımlanırsa deneysel eksen takımı (a\*bc) olur. Triklirik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilmez. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b' ye dik doğrultu a\*

ekseni olarak belirlenir. ( $ba^*$ ) düzlemine dik doğrultu da  $c^*$  olarak alınır. Böylece triklilik bir sistemde de deneysel eksen takımı ( $ba^*c^*$ ) olur.

Deneysel eksen takımı seçildikten sonra  $g$  ve  $A$  tensörleri bölüm 2 de anlatılan model yardımıyla belirlenmeye çalışılır.  $g$  ve  $A$  tensör elemanları bulunur, bu tensör elemanları köşegenleştirilerek  $g$  ve  $A$  tensörlerinin esas değerleri bulunur. Bu değerlere karşılık gelen esas eksenlerin deney eksen takımı ve kristal göre yön kosinüsleri bulunur.



Şekil 3.5: Birbirine dik üç eksen tanımı.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alanı değerlerini ölçmek gerekir. Burada dikkate edilmesi gereken nokta,  $g$  ve  $A$  değerlerinin manyetik alan içindeki yönelime bağlılığıdır. Deneysel eksen takımı Şekil.3.5'e göre seçilirse,  $g^2$  tensörünün birinci ekseninde  $g_{xx}^2$  ve  $g_{yy}^2$ , elemanları elde edilecektir. Buradan bir terimin iki farklı ekseninde aynen tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgiyi aynı siteye ait olacaktır.

### 3.4. ESR de Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

ESR spektrometresi ile deney yapılırken, örneğin toz ya da tek kristal olmasına göre farklı ölçüm teknikleri uygulanır. Toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüplere konur. Tek kristaller ise  $360^\circ$  dönebilen,  $1^\circ$  bölmeli bir gonyometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de

rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Bazı örneklerin havadan su çekmeleri veya su kaybetmelerini engellemek için ince parafin veya plastikle kaplandıktan sonra gonyometreye takılır. Spektrumlar, tek kristallerin birbirine dik üç eksen etrafında açısız bağımlılığının şiddetine göre 5° veya 10° lik adımlarla toplam 180° döndürülmesiyle, spektrumlar kaydedilir.

Tek kristal spektrumlarında yönelime bağılı olan deneysel  $g$  ve  $A$  değerleri, en küçük kareler yöntemi kullanılarak  $g^2$  ve  $A^2$  değerlerine uydurulur. Daha sonra  $g^2$  ve  $A^2$  tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri bulunur. Deneysel spektrum anizotropik birçok rezonans çizgisinden oluşuyor ise her bir rezonans çizgisinin diğer eksenlerdeki değeri çözümlenerek  $g^2$  ve  $A^2$  tensörlerinin bileşenleri belirlenir. EPR' de incelenen tek kristalde birden fazla site varsa, her bir site çizgisini ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin  $g^2$  ya da  $A^2$  grafikleri bilgisayar programı yardımı ile çizilir. Spektrum da gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangisine ait olduğunu bulmak için üç ardışık düzlemde kristal döndürülerek ölçümler alınır. Tekrarlanan spektrumların her üç dönme eksenine göre tekrarlanması tablo 3.3'de gösterilmiştir [6].

Tablo 3.3:Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişimin eksenlerde tekrarlanması.

Eksen	Açı	Eksen	Açı
I. eksen	0°	II. eksen	90°
II. eksen	0°	III. eksen	90°
III. eksen	0°	I. eksen	90°

Toz örnekler için, manyetik alana göre her yönelimde bir manyetik moment bulunmasından dolayı spektrum her bir manyetik momentin rezonans çizgisinin üst üste gelmesinden oluşur. EPR toz spektrumunu çözümlenerek  $g$  ve  $A$  nın esas eksen değerlerine ulaşılır. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içinde safsızlık olarak ilave edilen paramanyetik iyon ya da ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri kıyaslanarak toz spektrumların çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içersindeki çevre simetrisi,

durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında farklı şekillerde olur.

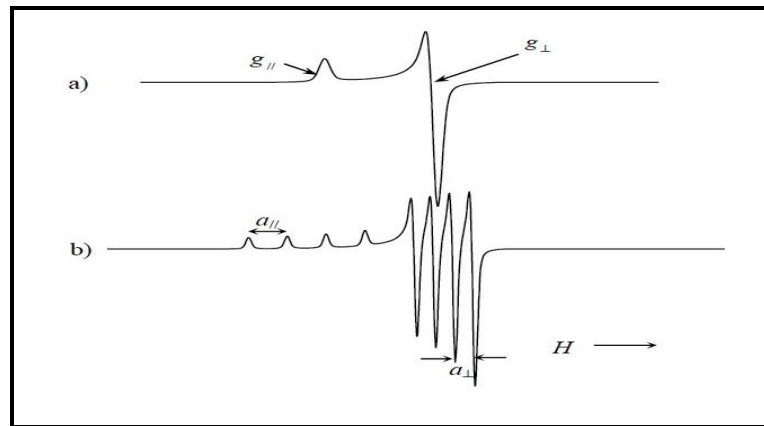
- Kübik simetri

Tek kristal ile toz spektrumu arasında fark yoktur. Rezonans alan çizgilerinin değişimleri  $g$  ye bağlıdır. Yani  $H$  alanı içerisindeki değişimi,  $g$  nin minimum veya maksimum değeri ile belirlenir.  $g_x = g_y = g_z$  ve  $A_x = A_y = A_z$  olduğu için bir çizgi grubu gözlenir.

- Eksensel simetri

EPR spektrumu, çizgi şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiri ile karşılaştırılabilen iki farklı çizgi grubundan meydana gelir. Eğer çizgi genişliği ince yapı sabitinden küçükse, kristalin toz spektrumundan  $A$  ve  $g$  değerlerini ölçebiliriz. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumdur ve buradan  $g_{//}$  ve  $A_{//}$  değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durumdaki spektrumdur, bu durum  $x$  ve  $y$  doğrultusu için olabildiğinden alanın eksene paralel olması durumundakinin iki katıdır. Buradan  $g_{\perp}$  ve  $A_{\perp}$  değerleri hesaplanır. Bu simetride  $g$  ve  $A$  nın ortalama veya izotropik değerleri aşağıdaki denklemlerdeki gibi ifade edilir.

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (3.1)$$



Şekil 3.6: a) aşırı ince yapısız ( $g_{//} > g_{\perp}$ ), b) Aşırı ince yapılı.

- Rombik simetri

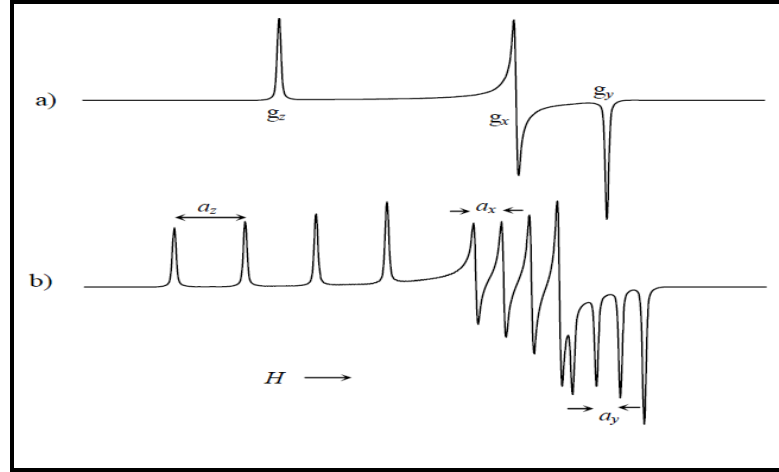
Bu simetri grubuna sahip toz spektrumlarında eğer aşırı ince yapı yarılmaları yok ise üç ayrı çizgi grubu oluşur Şekil 3.6 a) Burada  $g_z > g_x > g_y$  olur ve izotropik değeri ise

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (3.2)$$

Eğer spektrumda aşırı ince yapı mevcut ise çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak, her grup bir dizi çizgi içerir ve buradan gruplara ait  $g$  ve  $A$  değerleri bulunur. İzotropik aşırı ince yapı değeri,

$$a_{izo} = \frac{1}{3}(a_x + a_y + a_z) \quad (3.3)$$

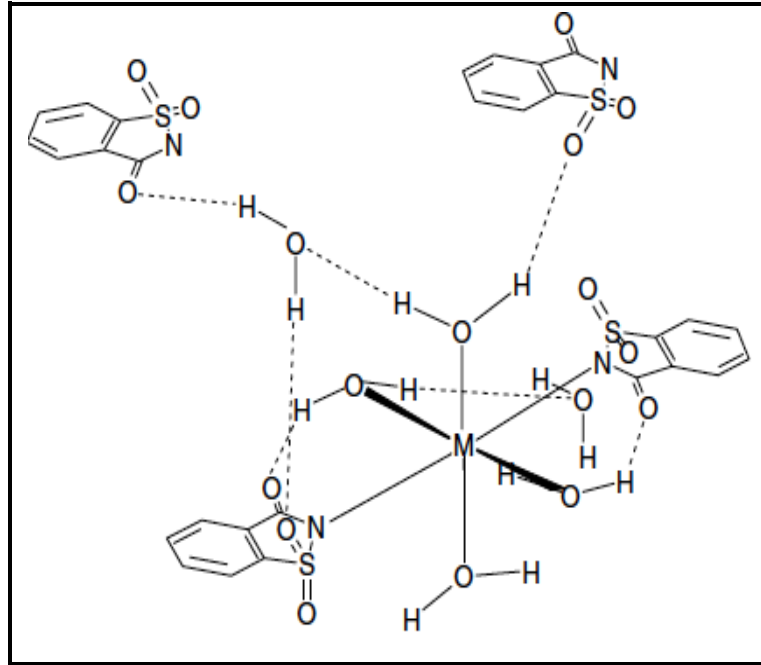
Örnek olarak  $I = 3/2$  ise  $M_I = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  dir ve her bir gruba ait çizgi sayısı dört tane olur.



Şekil 3.7: Rombik simetrlili toz EPR spektrumu a) Aşırı ince yapı olmadığı zaman, b) Aşırı ince yapı olduğu zaman.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada  $\text{Cu}^{2+}$  geçiş metal iyonu,  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  tek kristaline katkılandırılarak yerel simetrisi araştırılmıştır. Şekil4.1 de gösterildiği gibi katkılandırılan geçiş metal iyonu, kristal içinde paramanyetik merkezler oluşturur. Bu yapıda bu paramanyetik merkezler EPR tekniği ile inceleyerek  $g^2$  ve  $A^2$  değerleri hesaplandı. Bu hesaplamalardan faydalanarak spin–hamiltoniyen parametreleri elde edildi. Elde edilen parametrelerden yararlanarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklandı.



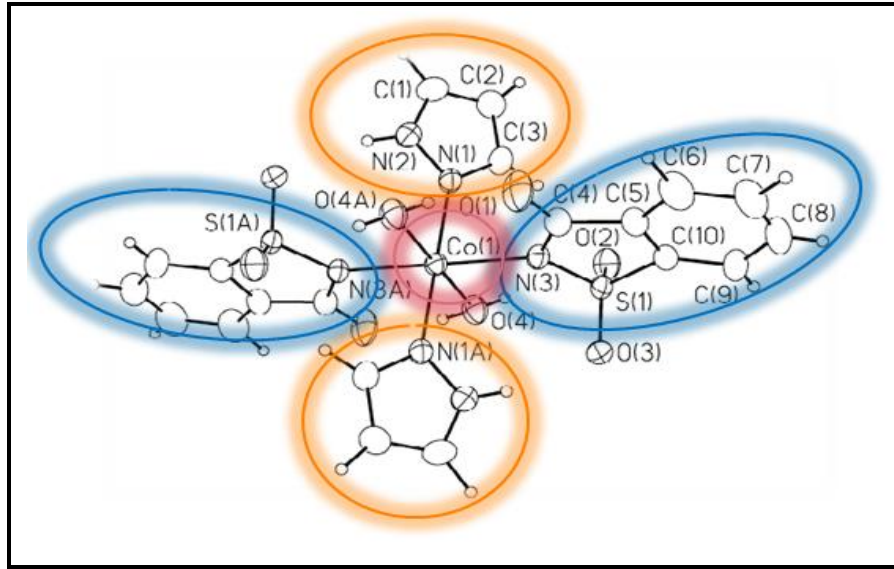
Şekil 4.1:  $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kimyasal yapısı (M=Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)).

### 4.1. $\text{Cu}^{2+}$ Katkılandırılmış $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek Kristalinin EPR Çalışması

#### 4.1.1. Kristalin Hazırlanması

Bu çalışmada kullandığımız tek kristal iki aşamalı bir yöntem ile elde edildi. İlk aşamada  $\text{Co}^{2+}$  + saccharinate çözeltisini 1 mol  $\text{Co}^{2+}$ , 2 mol saccharinate oranında 25 ml etil alkol çözeltisi ile oda sıcaklığında 40 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda

karıştırıldı. Hazırladığımız doygun çözelti yavaş buharlaştırma tekniği ile iki hafta boyunca kristalleşme sürecine bırakıldı. Elde ettiğimiz kristaller cam çubuk ile toz haline getirildi. 25 ml etil alkol çözücüsünün içine, 0.53 gr toz numuneden ve 0.27 gr pyrazole ekleyerek 40 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak doygun çözelti elde edildi. Doygun çözeltiye yaklaşık yüzde 0,5 oranında  $\text{CuCl}_2$  katılarak 1-2 dk kadar daha karıştırıldı. Sonra doygun çözelti oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma yöntemi ile kristalleşme süresine bırakıldı. Yaklaşık dört hafta sonra çözelti içerisinde, ESR de ölçümü yapılabilecek uygun kristaller meydana geldi.  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristalinin moleküler yapısı Şekil 4.1.1.1 verilmektedir. Yapı monoklinik simetriye sahiptir. Uzay grubu  $P2_1/n$  dir. Örgü parametreleri,  $a = 12.3254\text{\AA}$ ,  $b = 8.3149\text{\AA}$ ,  $c = 12.6947\text{\AA}$  ve  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.231^\circ$  dir. Her bir metal merkezin etrafı iki pyrazole molekülü, iki su molekülü ve iki saccharinate ligandıyla çevrilidir [29].



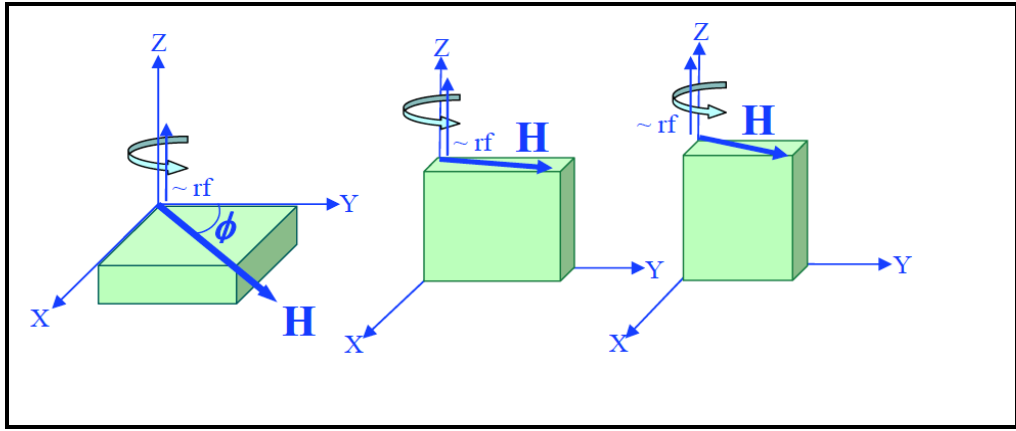
Şekil 4.2:  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin molekül yapısı(turuncu halkalar pyrazole, mavi halkalar saccharin molekülüne ait bölgeler).

## 4.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

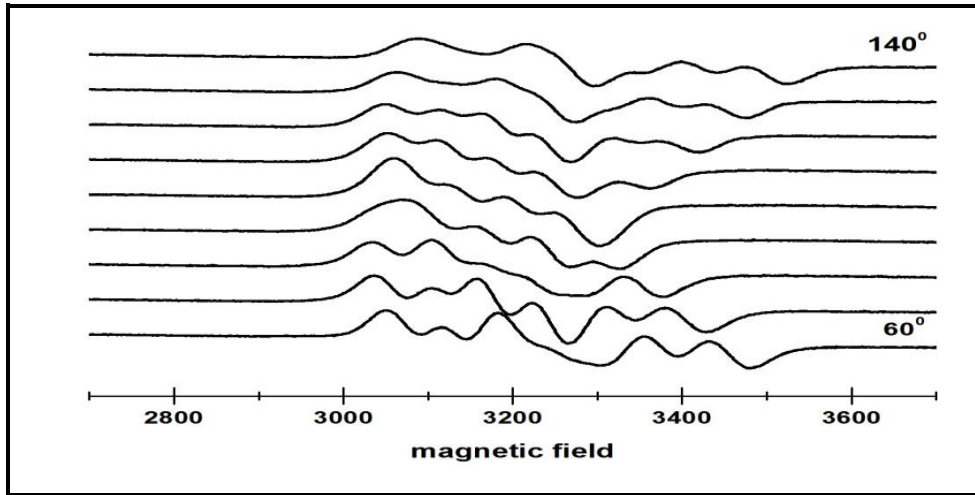
Bu çalışmada  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristali gonyometreye sırasıyla manyetik alan ( $a^*c$ ), ( $a^*b$ ), ( $bc$ ) düzlemlerinde kalacak şekilde takılıp, her bir düzlemde  $10^\circ$  lik adımlarla  $0^\circ$  ile  $180^\circ$  aralığında Şekil4.3 de gösterildiği gibi döndürülerek, oda sıcaklığında EPR spektrumları ve toz EPR

spektrumu alındı. Tek kristal içindeki paramanyetik merkezlerin g faktörünü matematiksel olarak hesaplayabilmek için bir tensör oluşturulmalıdır. Bu tensörü oluşturan bütün elemanlar Şekil 4.3 de gösterilen ardışık üç düzlemde ölçüm yapılarak bulunabilir [40].

Elde ettiğimiz spektrumlarda pik sayıları birinci düzlemde en az dörtle başlayarak en fazla altı, ikinci düzlemde genel itibari ile dört bazen beş, üçüncü düzlemde genel itibari ile dört bazı açılarda iki ve bir olarak gözlemlendi. Bu spektrumların, bir bilgisayar programı yardımıyla ESR spektrumlarının açığa bağlı yığın grafikleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de verilmiştir.

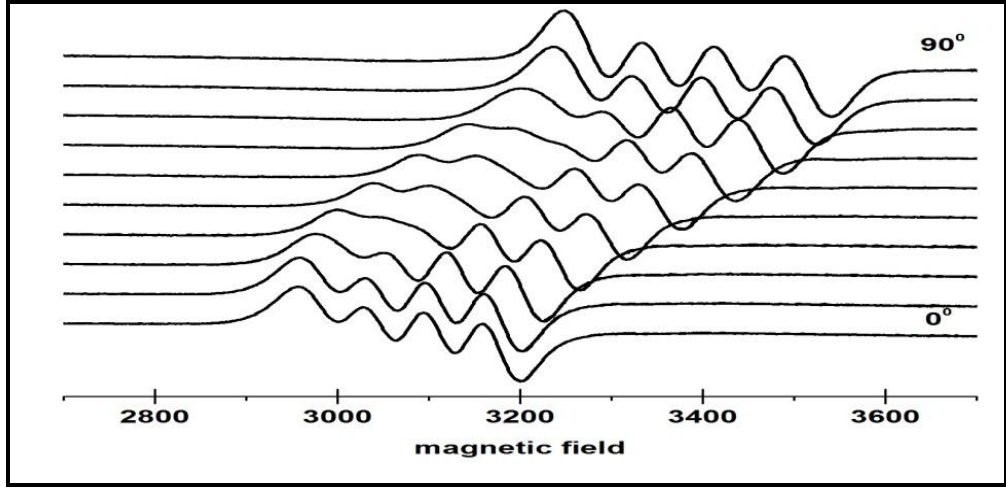


Şekil 4.3: EPR ölçümü alınırken kullanılan geometri.

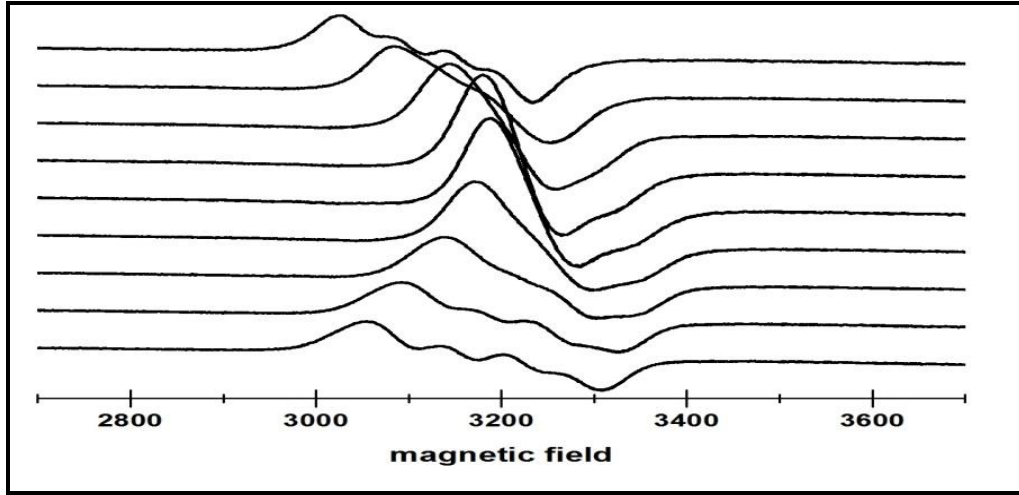


Şekil 4.4: (a\*) düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.



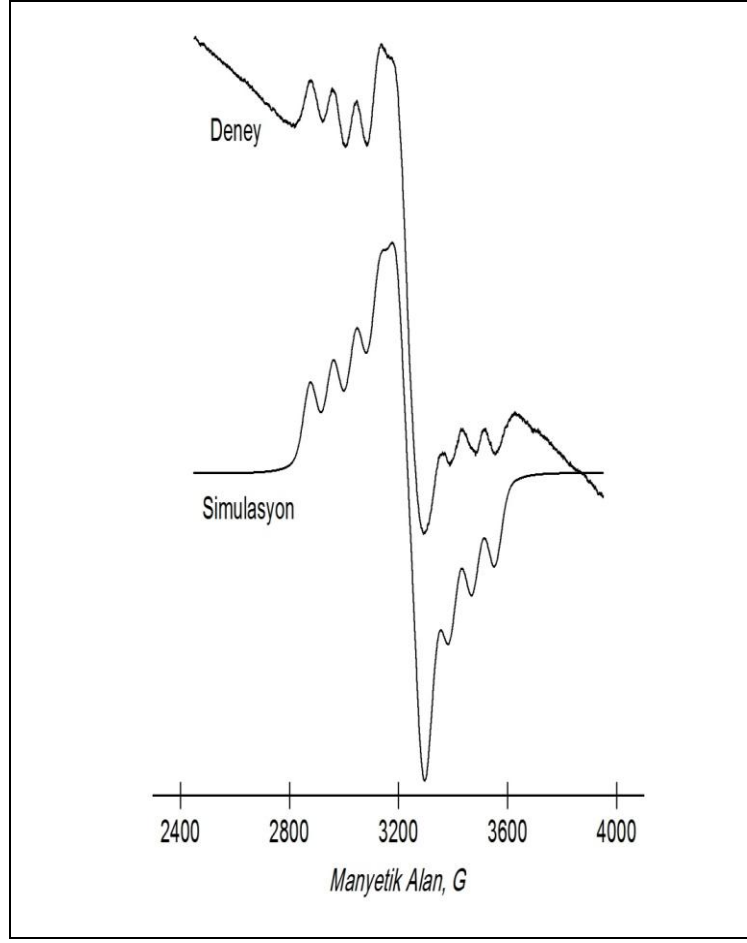


Şekil 4.5: (a\*b) düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.



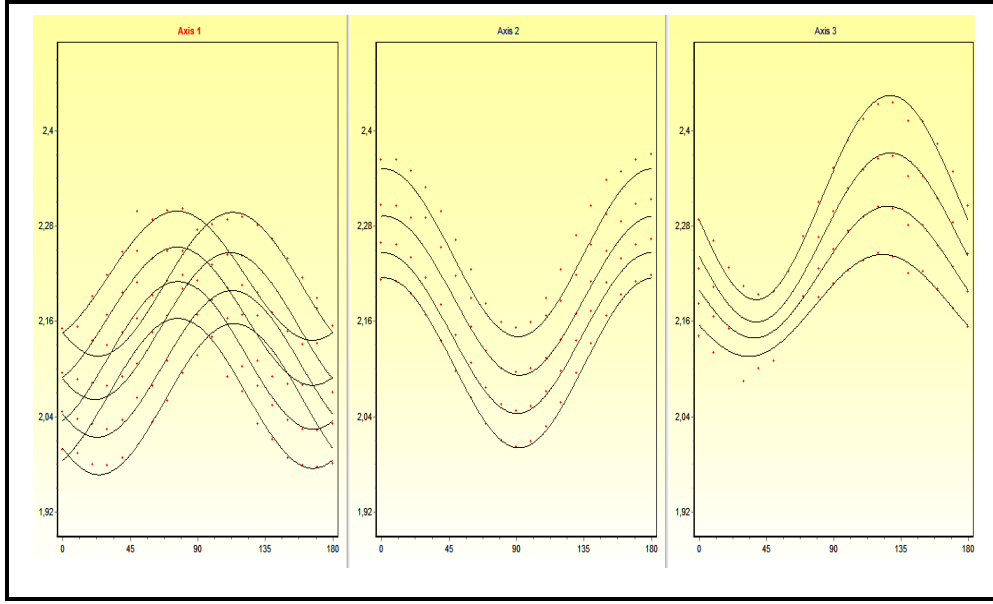
Şekil 4.6: (bc) düzlemde manyetik alanın açığa bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.7 de  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  kompleksinin oda sıcaklığında kaydedilen toz spektrumu görülmektedir. Toz spektrumundan  $g_{xx} = 2.152$ ,  $g_{yy} = 2.032$ ,  $g_{zz} = 2.321$  ve  $A_{xx} = 1,7$  mT,  $A_{yy} = 8,3$  mT,  $A_{zz} = 8,4$  mT olarak ölçülerek  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  ve  $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$  birbirlerine eşit olmadığı görülmektedir. Bu değerlerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonun yerel simetrisinin rombik bir bozulmaya uğradığını göstermektedir. Rombik simetrisinin spin-Hamiltoniyeni  $H = \beta(g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) + A_{xx}I_xS_x + A_{yy}I_yS_y + A_{zz}I_zS_z$  göre fit edilir [41].



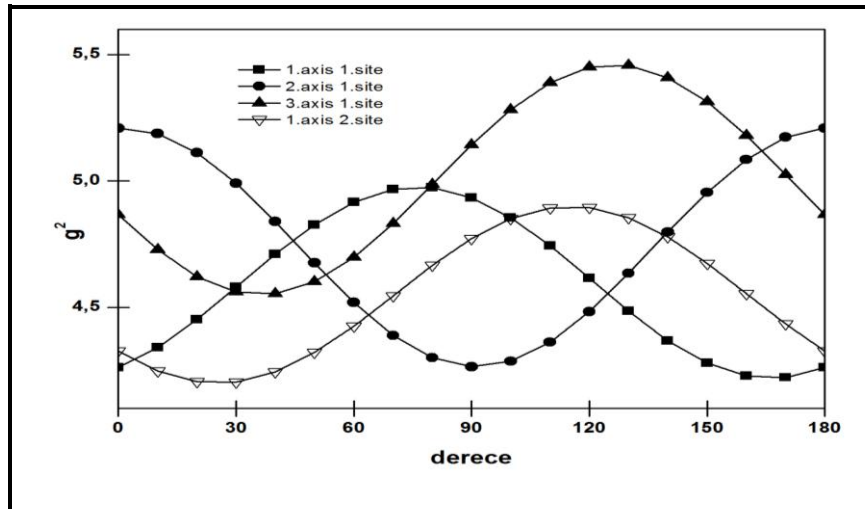
Şekil 4.7:  $\text{Cu}^{+2}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristaline ait oda sıcaklığında toz EPR spektrumu.

Birbirine dik ardışık üç düzlemden elde edilen EPR spektrumları ve bu spektrumlardan elde edilen g değerlerinin açisal bağımlılığı geliştirilen bir bilgisayar programı (EPRES) ile simüle edilerek g'nin yönelime bağımlılığı ortaya konulmuştur [65]. Sonuçlar Şekil 4.8 de gösterilmiştir.

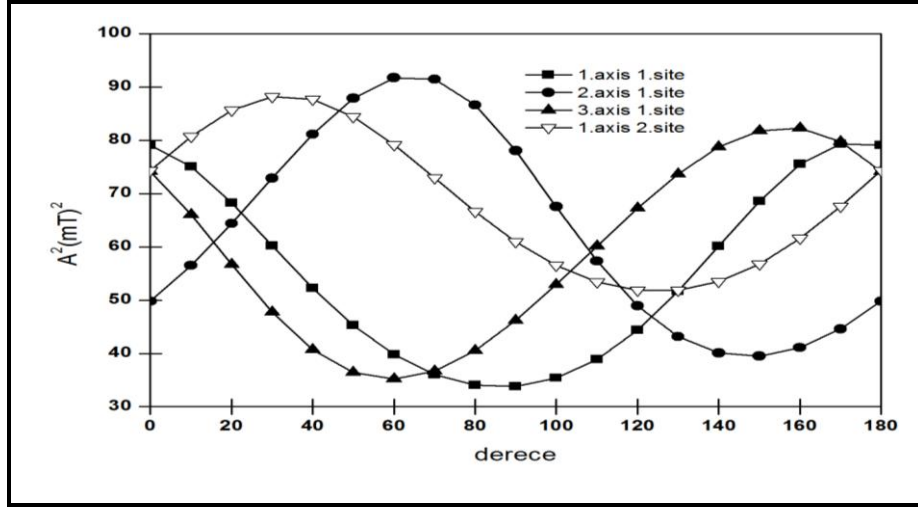


Şekil 4.8:  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristaline ait oda sıcaklığında gözlenen rezonans çizgilerin yönelime bağlı değişimleri (axis1=(a\* c),axis2=(a\* b),axis3=(bc)).

Bu şekle baktığımızda manyetik alan (a\* b) ve (bc) düzlemlerinde uzandığı geometride tek bir  $\text{Cu}^{2+}$  paramanyetik merkeze ait beklenen dört rezonans çizgisi, (a\* c) düzleminde ise iki  $\text{Cu}^{2+}$  paramanyetik merkeze ait rezonans çizgilerinin olduğu görülür. Alınan ölçümlerden  $g^2$  ve  $A^2$  tensörlerinin açığa bağlı şekilleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 da gösterilmiştir. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden g ve A'nın öz eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.9:  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristaline ait oda sıcaklığında gözlenen  $g^2$  değerlerinin üç düzlemde yönelime bağlı değişimleri.



Şekil 4.10:  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristaline ait oda sıcaklığında gözlenen  $A^2$  değerlerinin üç düzlemde yönelime bağlı değişimleri.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 deki sonuçlara bakıldığında  $g$  ve  $A$  nın öz eksen değerlerinin üçü de birbirinden farklıdır. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin rombik simetride olduğu bilgisini vermektedir [6], [41].

Tablo 4.1:  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen  $\text{Cu}^{2+}$  site'larının  $g^2$  tensörleri, öz eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Site	$g^2$ tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
I	4,263	0,173	0,020	$g_{xx}=2,154$	0,928	-0,332	-0,167
	0,173	4,901	-0,434	$g_{yy}=2,048$	0,365	0,728	0,579
	0,0209	-0,434	5,175	$g_{zz}=2,345$	-0,070	-0,598	0,797
II	4,296	-0,271	0,020	$g_{xx}=2,155$	0,863	0,470	0,182
	-0,271	4,819	-0,434	$g_{yy}=2,038$	-0,482	0,667	0,567
	0,0209	-0,434	5,175	$g_{zz}=2,343$	0,145	0,577	0,803
				$g_{izo}=2.179$			

Tablo 4.2:  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen  $\text{Cu}^{2+}$  site'lerinin  $A^2$  tensörleri, öz eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

site	$A^2$ tensörü			Esas eksen değerleri (mT)	Yön kosinüsleri		
I	77,384	-3,743	21,998	$A_{xx}=5,09$ $A_{yy}=7,60$ $A_{zz}=9,63$ $A_{izo}=7,44$	0,798	0,313	0,513
	-3,743	52,247	-19,087		0,521	0,786	-0,330
	21,998	-19,087	47,114		-0,299	0,532	0,791
II	76,383	16,950	21,998	$A_{xx}=4,65$ $A_{yy}=8,84$ $A_{zz}=9,53$ $A_{izo}=7,67$	0,871	0,418	0,254
	16,950	67,304	-19,087		-0,191	0,769	-0,608
	21,998	19,087	47,114		-0,451	0,481	0,751

### 4.3. Sonuçlar ve Tartışma

$\text{Cu}^{2+}$  geçiş metal iyonu katkılandırıldığı tek kristal örneklerde, çevresindeki kristal alan, lokal (yerel) simetri ve bozunma hakkında bilgi verebilen paramanyetik merkez gibi davranabilir [45-46]. Bakırın  $^{63}\text{Cu}$  ve  $^{65}\text{Cu}$  olmak üzere iki izotopu vardır ve bolluk oranları sırası ile %69.2, ve %30.8 dir. Her iki izotopun çekirdek spinleri  $I = 3/2$  olup EPR de dört çizgi verir. Spektrumlarda görülen çizgiler bolluk oranı daha fazla olan  $^{63}\text{Cu}$  izotopundan gelmektedir. Diğer izotopa ait çizgiler bu çizgilerin altında kalmaktadır. Birçok  $\text{Cu}^{2+}$  katkılanmış bileşiklerde,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları yük denklığı sağlayarak iki değerli katyonlarla yer değiştirir [6].

Biz saccharin bileşiklerine  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırarak bileşik içerisindeki local simetriyi EPR tekniği ile inceledik. Saccharin, dünyadaki en çok bilinen ve en yaygın şekilde kullanılan yapay tatlandırıcıdır. Şekerden 550 kez daha tatlı, kalorisiz ve vücuttan değişikliğe uğramadan atılma gibi özelliklere sahiptir [47]. Saccharin anyonu beş üyeli halka üzerinde bulunan hem negatif hem de karbonil ve sülfonil gruplarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri üzerinden metal atomu koordine edebilen çok yönlü ve fonksiyonlu bir liganttır. Saccharin, geçiş metal iyonlarıyla azot üzerinden etkileşime girerken alkali ve toprak alkalilerle oksijen atomları üzerinden etkileşir [48]. Saccharin kolaylıkla bir çok metal iyonu ile kompleks oluşturur. Saccharinin iki değerlikli komplekslerinin genel formülü,

$[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 81$  Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg) biçimindedir. Bütün bu bileşiklerin kristal ve moleküler yapıları benzerdir [49].

Bu çalışmamızda, saccharinin kimyasal özelliklerinin, tıpta kullanım amaçlarına uygun olarak pyrazol ile modifiye edilmiştir. Pyrazol, kimyasal özelliklerinden dolayı ilaç sektöründe üzerinde araştırmalar yapılan bir moleküldür. Bu molekül geçmişte lokal anestezi ve yatıştırıcı ilaçlarında kullanılmaktaydı. Günümüzde tümör ve kanser tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili olarak yoğun çalışmalar devam etmektedir [50]. Ayrıca sara nöbetlerine karşı [51], antidepresan [52], ateş düşürücü[53], mide salgılarını arttırıcı[54], eklem iltihaplarını önleyici [55], antibakteriyal [56], bitki öldürücü[57], mantar öldürücü[58], boyar madde [59], güneşten koruyucu madde [60] olarak çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bütün bu özelliklerine ek olarak bünyesinde bulunan N atomunun üzerinden geçiş metal iyonlarıyla ligant olabilme özelliği vardır [61].

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılı  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristalinin oda sıcaklığında bütün yönelimleri için kaydedilen EPR spektrumları incelendiğinde monoklinik kristal sistemine uygun biçimde aşırı ince yapı çizgilerinin herhangi bir eksen için iki site halinde dörder çizgiden meydana geldiği görülmüştür  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .tek kristalinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu kristal örgünün belli bölgesinde  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun yerini safsızlık olarak almış ve paramanyetik merkez meydana getirmiştir. Şekil 4.8 dan görüleceği gibi g değerlerinin her bir düzlemde açığa bağlı değişimi incelendiğinde sitenin varlığı açıkça görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılı  $\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  tek kristalinin Şekil 4.1 molekül yapısı gösterilmiştir. Bu şekilde merkezde bulunan pozitif yüklü  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun çevresi geçiş metal iyonu iki saccharin, iki pyrazole ve iki oksijen iyonundan oluşan ligant atomları ile çevrildiği görülmektedir. Elde ettiğimiz ESR spektrumlarıyla merkezdeki  $\text{Co}^{2+}$  iyonun yerini  $\text{Cu}^{2+}$  iyonun aldığı sonucuna ulaşılmıştır.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun yarıçapı (0,72 Å)  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun yarıçapından (0,82 Å) küçük olduğundan onun yerini alarak komplekste paramanyetik bir merkez meydana getirmiştir. Bütün bu sonuçlar,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun  $\text{Co}^{2+}$  iyonu ile yer değiştirdiğini ve rombik simetriye sahip oktahedral bir çevrede bulunduğunu gösterir.

Ortorombik bir çevrede eşlenmemiş elektron zamanının belli bir kısmını  $3d_{z^2}$  yörüngesinde, diğer bir kısmını  $3d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirebilir. Bu durumda eşlenmemiş elektrona ait taban durumu dalga fonksiyonu bunların karışımı olmaktadır.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 den elde edilen  $g$  ve  $A$  değerleri incelendiğinde  $g_x \neq g_y \neq g_z$  ve  $A_x \neq A_y \neq A_z$  ilişkisi vardır. Bu da bize paramanyetik merkezin yerel simetrisinin rombik olduğunu göstermektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun eşlenmemiş elektronunun taban durum dalga fonksiyonu Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 deki  $g$  ve  $A$  değerleri kullanılarak her bir site için ayrı ayrı hesaplanarak aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

Ortorombik bir çevrede bir  $3d$  iyonunun temel durum dalgafonksiyonu,

$$\Psi = (\alpha'^2)^{1/2}[\alpha|x^2 - y^2 \rangle + \beta|3z^2 - r^2 \rangle] \quad (4.1)$$

ile verilir. Bu denklem bir çok yazar tarafından kullanılmıştır [41], [62], [63]. Burada  $\alpha'^2$  elektronun  $d$  yörüngesinde bulunma ihtimali ve kovalentliğinin bir ölçüsüdür.  $\alpha$  ve  $\beta$  karışma katsayıları olup, bunlar için normalizasyon şartı  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$  dir. Elde ettiğimiz  $g$  ve  $A$  değerlerini tarafından geliştirilen bir bilgisayar programında hesaplayarak aşağıdaki dalga denklemlerini elde ettik.

$$\Psi_I = (0,809)^{1/2}[0,951|x^2 - y^2 \rangle + 0,307|3z^2 - r^2 \rangle] \quad (4.2)$$

$$\Psi_{II} = (0,808)^{1/2}[0,941|x^2 - y^2 \rangle + 0,337|3z^2 - r^2 \rangle] \quad (4.3)$$

Bu değerlere göre, merkezdeki birinci site için eşlenmemiş elektron zamanının %19,1'ini ligant orbitallerinde, %80,9'sini ise bakır iyonunun  $3d_{x^2-y^2}$  ve  $3d_{z^2}$  orbitallerinde geçirir.  $3d$  orbitallerinde geçirdiği zamanın %90,4'sını  $3d_{x^2-y^2}$  orbitalinde %9,4'ünü ise  $3d_{z^2}$  orbitalinde geçirir. İkinci site için eşlenmemiş elektron zamanının %19,2 'ini ligant orbitallerinde, %80,8'sını ise bakır iyonunun  $3d_{x^2-y^2}$  ve  $3d_{z^2}$  orbitallerinde geçirir.  $3d$  orbitallerinde geçirdiği zamanın %88,5'ini  $3d_{x^2-y^2}$  orbitalinde %11,4'unu ise  $3d_{z^2}$  orbitalinde geçirir.

## KAYNAKLAR

- [1] Atherton N. M., (1973), "Electron Spin Resonance Theory and Applications", 1th Edition, John Wiley & Sons.
- [2] Abragam A., Bleaney B., (1970), "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", 1th Edition, Clarendon Press.
- [3] Rieger P.H., (2007), "Electron Spin Resonance, Analysis and interpretation", 1th Edition, Royal Society of Chemistry.
- [4] Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E., (1994), "Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Application", 2th Edition, Mc-Graw Hill.
- [5] Swartz H.M., Bolton J.R., (1972), "Biological Applications of Electron Spin Resonance", 1th Edition, Mc Graw Hill.
- [6] Yerli Y., (2002), "Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- [7] Poole J.R., (1967), "Elektron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", 1th Edition, Jhon Wiley & Sons.
- [8] Atherton N.M., (1973), "Electron Spin Rezonance Theory and Applications", 1th Edition, Jhon Wiley & Sons.
- [9] Pake G.E., (1973), "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance", 2th Edition, W.A. Benjamin.
- [10] Carrington A., (1974), "Microwave Spectroscopy of Free Radicals", 1th Edition, Academic Press.
- [11] Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E., (1993), "Electron Paramanyetic Rezonance", 3th Edition, A Wiley İnterscience Publication.
- [12] Pshezhetskii S.Y., Katov A.G, Milinchuk V.K., Roginskii V. A., (1974), "EPR of Free radicals in Radiation Chemistry", 1th Edition, Wiley.
- [13] Atkins P. W., Symons M.C.R., (1967), "The Structure of Inorganic Radicals", Elsevier, 157, 536.
- [14] Marfunin A. S., (1979), "Spectroscopy, Luminescence and radiation Centers in Minerals", 1th Edition, Springer Verlag.
- [15] Tapramaz R., (1991), "Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile incelenmesi", Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.



- [16] Berliner L. J., (1976), "Spin Labeling Theory and Applications", 1th Edition, Academic Press.
- [17] Likhtenshtein G. H., (1974), "Spin Labeling Methods In Molecular Biology", 1th Edition, Nauka.
- [18] Wetz J.E., Bolton J.R., (1972), "Electron Spin Rezonance Elementary Theory and Pratical Applications", 1th Edition, Mc-Graw Hill.
- [19] Ertaş M., (2012), "Mn katkılanmış inn ince filminin manyetik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [20] Yıldız H., (2010), "Superparamagnetic resonance studies on ferrite nanoparticles", Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi.
- [21] Erdal E., (2009), "Manyetik özelliklere sahip bakteriyel polyster esaslı nanokürelerin hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- [22] Akın H., (2010), "İletken polimerlerin in situ ESR tekniği ile incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [23] Eren K., (2012), "Elektron spin rezonans (ESR) tekniği ile gösel gsrropoda kavkılarının tarihlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [24] Paksu U., (2013), "Gama ışınları ile ışınlanmış örneklerin electron spin rezonans (ESR) ve termoluminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [25] Köksal F., "Katıhal Fiziğinden Örneklerle Magnetik Rezonans İlkeleri", 1.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- [26] Assenheim H.M., (1966), "Introduction to Electron Spin Resonance", 1th Edition, Hilger & Watts.
- [27] Apaydın F, (1991), "Temel İlkeler Deney Düzenekleri Ölçme Yöntemleri", 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları.
- [28] Carrington A., Mclachlan A.D, (1969), "Introduction to magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics", 2th Edition, Harper.
- [29] Gordy J.E, (1981), "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", 1th Edition, Jhon Wiley & Sons Inc.
- [30] Viswanath A.K., Radhakrishna S, (1991), "EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals", J. Phys. Chem. Solids, 52, 227.
- [31] Satyanarayana N., (1986),. "EPR Studies of Cu<sup>2+</sup> Ion in CdK<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O single Crystals", J. Phys. Chem. Solids, 47, 55-58.

- [32] Rao T.B., Narayana M., (1981), "A Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of  $\text{Cu}^{2+}$  in Low-Symmetry Crystal Fields", *Phys. Stat. Sol.*, 106, 601.
- [33] Rao K.V.S, Sastry M.D., Venkateswarlu P., (1968), "Electron Paramagnetic Resonance Studies of  $\text{VO}^{2+}$  Doped in  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  Single Crystals", *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984-4988.
- [34] Kasthuriengan S., Soundararajan S., (1975), "Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 357-364.
- [35] Venkataraman B., (1996), "Thermally Stimulated Luminescence, Ligand Copper(II) Complexes, Structural Phase Transitions, Soft Donor Ligands", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 34, 273-305.
- [35] Güzel P., (2008), " $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile katkılandırılmış  $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{HCOO})_6 (\text{H}_2\text{O})_4$  ve  $[\text{Co}(\text{nicotinamide})_2 (\text{H}_2\text{O})_4 ] \cdot (\text{saccharinate})_2$  kristallerinin EPR incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [36] Bowers K.D., Owen J., (1955), "Paramagnetic Resonance\_II", 1th Edition ,The Clarendon Laboratory.
- [37] Poole C.P., Farach H.A., (1972), "Theory of Magnetic Resonance", 1th Edition, Wiley Interscience.
- [38] Mortan J.R., Preton K.F., (1983), "EPR spectroscopy of single crystals Using a Two-circle Goniometer", *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.
- [39] Grettel V., Pineda L.W., Falvello L.R., Luser R., Weyhermuelle T., (2007), "Synthesis, structure and spectroscopic characterization of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with saccharinate and pyrazole", *Polyhedron*, 26, 4470–4478.
- [40] Açıkgöz M., (2008), "Heat Capacity Anomalies of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlGaS}_2$  Single Crystals Detected by Differential Scanning Calorimetry (DSC)", *Turk J Phys.*, 32, 145-150.
- [41] Rao T.B., Narayana M., (1981), "A quantitative estimation of the admixture in the ground state wave function of  $\text{Cu}^{2+}$  in low-symmetry crystal fields", *Phys. Stat. Solids B*, 106, 601-606.
- [42] Yerli Y., Köksal F., Karadağ A., (2003), "EPR of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  in a Cobalt saccharin complex,  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , single crystals", *Solid State Science*, 54, 1319-1323.
- [43] Aktaş B., (1979), "İstatistiksel bir yöntemle EPR spektroskopisinde  $g^2$  ve  $T^2$  tensörlerinin bulunması", Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

- [44] Aktaş B., (1984), “Bazı oksalik ve tartarik asit bileşiklerinde elektron paramagnetik rezonans incelenmesi”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- [45] Yerli Y., Karadağ A., Köksal F., (2002), “EPR of  $\text{Cu}^{2+}$  in cadmium saccharin  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{HydEt-en})_2]$  complexes in single-crystal and powder forms”, *Applied Magnetic Resonance*, 23, 43-49.
- [46] Köksal F., Karabulut B., Yerli Y., (2000), “Electron paramagnetic resonance of  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  single crystal”, *J. Inorg. Mater.*, B3, 413-416.
- [47] Nabors L.O., Robert C.G., (1991), “Alternative Sweeteners”, 2th Edition, Marcel Dekker.
- [48] Cotton F.A., Falvello L.R., Liusar R., Libby E., Murillo C.A., Schwotzer W., (1986), “Synthesis and Characterization of Vanadium(II) Compounds, Including Vanadium(II) Sulfate Hexahydrate and Vanadium(II) Saccharinates”, *Inorg. Chem.*, 25, 3423-3428.
- [49] Haider S.Z., Malik K.M.A., Das S., (1984), “Structural Studies of Tetraaquabis (Saccharinato-N) zinc (II) Dihydrate and Tetraaquabis (Saccharinato-N) cadmium (II) Dihydrate”, *Acta Cryst.*, C40, 1147-1150.
- [50] Dias L.R.S., Alvim M.J., Freitas A.C.C., Barreiro E.J., Miranda A.L.P., (1994), “Synthesis and analgesic properties of 5-acyl-arylhydrazone 1-H pyrazolo [3,4-b] pyridine derivatives”, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 69,163-169.
- [51] Korkusuz E., Şahin E., Yildirim İ., (2012), “Crystal and Molecular Structure of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazole-3-carbonitrile”, *Scientific Research*, 1, 1-8.
- [52] Bailey D.M., Hansen P.E., Hlavac A.G, Baizman E.R., Pearl J., Defelice A.F., Feigenson M.E., (1985), “3,4-Diphenyl-1H-pyrazole-1-propanamine antidepressants”, *J. Med. Chem.*, 28, 256–260.
- [53] Behr L. C., Fusco R., Jarboe C.H., (1967), “In The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings”, 1th Edition, John & Wiley.
- [54] Palwinder S., Kamaldeep P., Wolfgang H., (2006), “Synthesis of pyrazole-based hybrid molecules: Search for potent multidrug resistance modulators”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 5061-5071.
- [55] Kurowaski M., Dunky A., Geddawi M., (1987), “Transsynovial distribution and protein binding of pirazolac in patients with rheumatoid arthritis”, *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 31, 307-311.
- [56] Mahajan R.N., Havaladar F.H., Fernandes P.S., (1991), “Syntheses and Biological Activity of Heterocycles Derived from 3-Methoxy-1-Phenyl-1H-Pyrazole-5-Carboxylate”, *J.Indian Chem. Soc.*, 68, 245-246.

- [57] Dutra G.A., Hamper B.C., Mischke D.A., Moedritzer K., Rogers M.D., (1992), "PCT Int. Appl", Chem. Abstr., 117, 962.
- [58] Natsume B., Kyomura N., Kikutake K., Fukuch T., (1992), "Eur. Pat. Appl. EP", Chem. Abstr., 116, 462.
- [59] Lubs H.A., (1965), "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", 1th Edition, American Chemical Society.
- [60] Garcia H., Iborra S., Miranda M. A., Morera, I. M., (1991), "Pyrazoles and Isoxazoles Derived from 2-Hydroxyaryl Phenylethynyl Ketones: Synthesis and Spectrophotometric Evaluation of Their Potential Applicability as Sunscreens", Heterocycles, 32, 1745-1755.
- [61] Hopa Ç., (2009), "Bazı Pirazol Bileşikleri ile Tek ve Çok Çekirdekli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- [62] Bleaney, K.D., Bowers, K.D., Pryce M.H.L., (1955), "Paramagnetic Resonance in Diluted Copper Salts. III. Theory, and Evaluation of the Nuclear Electric Quadrupole Moments of  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{65}\text{Cu}$ ", Proceedings of the Royal Society of London, 228, 166-174.
- [63] Kartal İ., Karabulut B., Köksal F., İçbudak H., (2000), "EPR Studies of  $\text{Cu}^{2+}$  Doped Zinc Saccharin,  $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Single Crystals", Z. Naturforsch, 55, 887-890.
- [64] Kazan S., (2008), "TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> ve TlGaSe<sub>2</sub> Bileşiklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [65] Tapramaz R., Bıyık R., Çemberci M., (2005) "Program to help for the resolution of complex single crystal EPR spectra", Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.

## ÖZGEÇMİŞ

Esra Okumuş, 1984 yılında İstanbul'da doğdu.2003 yılında Eyüp Anadolu İmam Hatip Lisesinde mezun oldu. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Iğın M.Y. O Bilgisayar Teknolojisi Ve Programlama bölümünü kazandı, bu bölümden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı ve 2011 yılının ara döneminde bu bölümden mezun oldu. 2011-2012 yılları arasında Dede Korkut İlköğretim Okulunda öğretmenlik yaptı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

## **EKLER**

### **Ek A:Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiri**

Okumuş E.,Kazan S.,Yerli Y., (2014) “An EPR Study of Cu<sup>2+</sup> doped Co(sac)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Complex Single Crystal” XI. Kimyasal Fizik Kongresi, Pendik, İstanbul, Türkiye, 17-18 Ekim.