

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ ANABİLİM
DALI
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA
HASARLARININ DENEYSEL VE TEORİK ESR İLE
İNCELENMESİ

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN

HAZIRLAYAN
Ebru KARAKAŞ

KONYA 2010



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ebru KARAKAŞ	
	Numarası	075202041005	
	Ana Bilim / Bilim Dah	Fizik Öğretmenliği A.B.D.	
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	BAZI KRİSTAL YAPILARDA İŞINLAMA HASARLARININ DENEYSEL VE TEORİK ESR İLE İNCELENMESİ	

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Öğrencinin imzası
(İmza)

Ebru Karakaş



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ebru KARAKAŞ
	Numarası	075202041005
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN
Tezin Adı	BAZI KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA HASARLARININ DENEYSEL VE TEORİK ESR İLE İNCELENMESİ	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan BAZI KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA HASARLARININ DENEYSEL VE TEORİK ESR İLE İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma 15/07/2010 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN		
Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ		
Prof. Dr. Ülfet ATAV		

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ercan Türkkkan yönetiminde hazırlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans öğrenimim süresince karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan ve bana her türlü desteği veren, engin bilgilerinden yararlandığım, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN'a teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, hesaplamalarda yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca hep desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN'e ve Prof. Dr. Mehmet BİREY'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ESR laboratuvarında deneylerin yapılması için gerekli kolaylığı gösterip, spektrometrenin kullanılmasında çok yardımcı olan Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a çok teşekkür ederim.

Numunenim kristallendirilmesine yardım eden, bilgisayar programlarında, şekil çizimlerinde ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Ülkü AKPINAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca numunenin kristallendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Fatih SEVGİ'ye teşekkür ederim.

Ve bütün çalışmalarım da maddi manevi desteğini esirgemeyen, beni hep yüreklendiren, varlığı ile bana güç veren babam Selahattin KARAKAŞ'a, aileme ve nişanlıma teşekkür ederim.

Ebru KARAKAŞ

Konya 2010

	T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü		
Öğrencinin	Adı Soyadı	Ebru KARAKAŞ	Numarası: 075202041005
	Ana Bilim/Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi /Fizik Eğitimi	
	Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN	
Tezin Adı		BAZI KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA HASARLARININ DENEYSEL VE TEORİK ESR İLE İNCELENMESİ	

ÖZET

Bu çalışmada gama ışınına maruz bırakılmış (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride (HETPPC) tek kristali, oda sıcaklığında Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniği ile incelenmiştir. HETPPC molekülünün kimyasal yapısını ve deneysel spektrumları göz önüne alınarak, HETPPC tek kristalinin ışınlanması sonucu yapısında, çiftlenmemiş elektronun Fosfor (^{31}P) ve birkaç Hidrojen (^1H) çekirdeği üzerinde delokalize olduğu, paramagnetik bir yapının olduğu düşünülmüştür. Deneysel spektrumlardan ilk aşamada sadece radikale ait g-tensörü ve Fosfor (^{31}P) çekideğine ait A tensörü belirlenebilmiştir.

Radikale ait Hidrojen yarılmalarını ve radikalın kimliğini belirleyebilmek için B3LYP/6-31+G (d) DFT metodunu kullanarak onbeş olası radikal modellenmiştir. Bu model radikallere ait EPR parametreleri B3LYP/TZVP method/baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri kullanılarak Hidrojen çekirdeklerine ait yarılmalar deneysel olarak belirlenmiştir. R15 model radikaline ait teorik olarak hesaplanan parametreler kullanılarak çizilen simülasyon spektrumları ile deneysel spektrumlar örtüşmüştür.

Böylece ışınlanmış HETPPC tek kristalinin yapısında oluşan paramanyetik yapının kimliği, R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) model radikal olarak tanımlanmıştır. $\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$ radikalinin aşırı ince yapı sabitleri ve g-faktörü anizotropik olarak bulunmuştur ve izotropik değerleri $g_{iso}=2.00372$, $a_{rad}^P=117.22$ G, $a_{CH_2}^{H1}=4.33$ G, $a_{CH_2}^{H2-3}=18.48$ G, and $a_{CH_2}^{H4}=30.21$ G dir.

Anahtar Kelimeler: ESR, EPR, Serbest Radikal, g-faktörü, A sabiti, Ab-initio, Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride

		T.C. SELÇUK ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü			
Student's	Name Surname	Ebru KARAKAŞ		ID: 075202041005	
	Department/Field	Middle School Science and Mathematics Education / Physical Education			
	Advisor	Assoc. Dr. ERCAN TÜRKKAN			
Research Title		EXPERİMENTAL AND THEORETICAL ESR INVESTIGATION OF RADIATION DAMAGE IN SOME CRYSTAL STRUCTURES			

SUMMARY

In this study, single crystal of (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride (HETPPC) were investigated using an Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique at room temperature, with gamma irradiation of the crystals at different orientations in the magnetic field. Taking into consideration the chemical structure and the experimental spectra of the irradiated single crystal HETPPC, we assumed that one paramagnetic species were produced, it having an unpaired electron delocalized among Phosphorus (^{31}P) and several Hydrogen (^1H) nucleus. Firstly only the hfcc tensor of Phosphorus (^{31}P) nucleus and g-tensor of possible radical were measured experimental spectra.

Pursuant to above assumptions and assignment of Hydrogen splitting, fifteen possible radicals were modeled using the B3LYP/6-31+G (d) level of DFT. EPR parameters were calculated for these modeled radicals using the B3LYP/TZVP method/basis set combination. The calculated A constants were used as supporter to assignment of Hydrogen splitting.

The experimental and theoretically simulated spectra for each of the three crystallographic axes were well matched for the modeled radical R15. We thus

identified the R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radical as a paramagnetic species produced in single crystal of HETPPC. The experimental g-factor and A constants of the $\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$ radical were found to be anisotropic, with the isotropic values $g_{iso} = 2.00372$, $a_{rad}^P = 117.22$ G, $a_{CH_2}^{H1} = 4.33$ G, $a_{CH_2}^{H2-3} = 18.48$ G, and $a_{CH_2}^{H4} = 30.21$ G.

Key Words: ESR, EPR, Free Radical, g- Factor, A Constant, Ab-initio, Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	i
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR	xi
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiv
GİRİŞ.....	1
1. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS	4
1.1. Açısal Momentum.....	4
1.1.1. Orbital Açısal Momentum	4
1.1.2. Spin Açısal Momentum	5
1.2. Toplam Açısal Momentum	6
1.2.1. J-J Eşlenmesi.....	9
1.2.2. L-S Eşlenmesi (Russell-Saunders Eşleşmesi).....	9
1.3. Elektronun Spin ve Manyetik Momenti.....	11
1.4. ESR’de Rezonans Şartı	13
1.5. ESR’de Spin Hamiltoniyeni.....	16
1.5.1. Spin-Yörünge Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması	16
1.5.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi ve A Tensörünün Bulunması	20
1.5.2.1. Bohr Manyetik Momenti	21
1.5.2.2. V Hızıyla Çekirdek Etrafında Hareket Eden Elektron	22
1.5.2.3. Çekirdek ile Elektronun Spin Manyetik Momentinin Etkileşmesi	23

2. TEORİK TEMELLER	28
2.1. Schrödinger Denklemi	29
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	30
2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denkleminin Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları.....	31
2.4. <i>Ab Initio</i> Moleküler Orbital Teori Metodları	34
2.4.1. Hartree-Fock Metodu.....	34
2.4.2. Slater Determinantları	35
2.4.3. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu.....	40
2.5. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT).....	41
2.6. Baz Setleri.....	46
2.6.1. Gaussiyen Tipi Orbitaller.....	48
2.6.2. Gaussiyen Baz Setleri	52
2.6.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG).....	54
2.6.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri	54
2.6.2.2.1. Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri.....	54
2.6.2.2.2. Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri.....	55
2.6.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri.....	55
2.6.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri.....	56
2.6.2.2.5. Double ve Triple-Zeta Baz Setleri ve Split-Valans Baz Setleri	57
2.7. Geometri Optimizasyonu	58
2.8. Konformasyon Analizi.....	61
3. MATERYAL VE METOT	63
3.1. Deneysel Materyal ve Metot.....	63
3.1.1. ESR Spektrometresi.....	63
3.1.1.1. Mikro dalga kısımları	63
3.1.1.1.1. Klaystron.....	64

3.1.1.1.2. Ayarlanabilir Zayıflatıcı.....	64
3.1.1.1.3. Dalga Döndürücü (Sihirli T).....	65
3.1.1.1.4. Detektör.....	66
3.1.1.1.5. Dalga Kılavuzu.....	66
3.1.1.1.6. Kavite.....	66
3.1.1.2 Elektromıknatıs.....	67
3.1.1.3 Gonyometre.....	67
3.1.1.4. ESR Cihazının Özellikleri.....	67
3.1.2. Işınlamanın Madde Üzerine Etkileri.....	68
3.1.3. Kristallerin hazırlanması.....	70
3.1.4. Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi.....	71
3.1.5. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar.....	74
3.1.6. Tek Kristal Ölçümlerinin Hesaplamaları.....	75
3.1.7 Site Yarılımları.....	77
3.2. Hesapsal Materyal ve Metot.....	79
4. DENEYSEL-HESAPSAL SONUÇLAR VE BULGULAR.....	83
4.1 Deneysel Sonuçlar ve Bulgular.....	83
4.1.1. (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride (HETPPC) Tek Kristalinin ESR İle İncelenmesi.....	83
4.2. Hesapsal Sonuçlar ve Bulgular.....	91
5. TARTIŞMA SONUÇ.....	105
6. KAYNAKÇA.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	115

KISALTMALAR

HETPPC	: (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride
SCF	: Öz Uyumlu Alan Yöntemi
HF	: Hartree-Fock Yöntemi
MO	: Moleküler Orbital
CI	: Konfigurasyon Etkileşmeleri (Configuration Interaction) Yöntemi
MP	: Moller-Plessent Pertürbasyon Teorisi Metodu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (Density Functional Theory)
LCAO	: Atomik Orbitalerin Lineer Toplamı
MO-LCAO	: Moleküler Orbitalerin, Atomik Orbitalerin Lineer Toplamı cinsinden ifade edilmesi
RHF	: Spin Sınırlı Hartree-Fock Yöntemi
ROHF	: Spin Sınırlı Açık Kabuk Hartree-Fock Yöntemi
UHF	: Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi
HK	: Hohenberg ve Kohn
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LSDA	: Yerel Spin Yoğunlukları Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation)
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (General Gradient Approximation)

LYP	: Lee, Yang ve Parr
ETO	: Üstel Tipte Orbital (Exponential Type Orbitals)
GTO	: Gaussiyen Tipi Orbital (Gaussian Type Orbitals)
STO	: Slater Tipi Orbital (Slater Type Orbitals)
CGF	: Daraltılmış Gaussiyen Fonksiyonu (Contracted Gaussian Functions)
STO-NG	: Küçük Ölçekli Slater Tipi Orbital (Slater Type Orbitals)
TZVP	: Triple Zeta Valans Polarize
B3LYP	: Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi
DFT B3LYP	: Density Functional Theory Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi
PM3	: Parametrizasyon Metodu 3
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo-1.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.	19
Tablo-1.2 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A_z^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri	26
Tablo-1.3 Radikalde bulunan atomların çekirdek spinleri, doğada bolluk oranları ile s ve p yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronun vereceği aşırı ince yapı yarılmaları	27
Tablo-3.1. X bandı ve Q bandı özellikleri	68
Tablo-3.2. Fotonların ve bazı parçacıkların enerjileri ve bunların tipik kaynakları.....	70
Tablo-3.3 Çeşitli kristal sistemlerinin rasgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.....	73
Tablo-3.4 Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması	75
Tablo-4.1 HETPPC radikaline ait g değerlerini açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	88
Tablo-4.2 HETPPC radikalinin g tensörünün esas eksen değerleri, izotropik değeri ve yön kosinüsleri.....	89
Tablo-4.3 HETPPC tek kristalinin Fosfor için \bar{A} aşırı ince yapı tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri	90
Tablo-4.4. Model Radikallerin B3LYP/TZVP metodu ile hesaplanmış izotropik aşırı ince yapı (Gauss biriminde) ve izotropik g-faktörü değerleri.	96
Tablo-4.5 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde H1 Hidrojeni için \bar{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri.....	102
Tablo-4.6 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde özdeş H2-3 hidrojenleri için \bar{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri	103
Tablo-4.7 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde H4 Hidrojeni için \bar{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri.....	104

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil-1.1 Hareket eden m kütleli parçacığın açısal momentumu	4
Şekil-1.2 Spin açısal momentum vektörünün z eksenindeki iz düşümü	6
Şekil-1.3 Toplam açısal momentum vektörü ve bileşenleri ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$)	8
Şekil-1.4 (a) $\ell=2$ için \vec{L} nin z eksenindeki bileşenleri (b) \vec{J} nin dış alan etrafında yaptığı konisel dönüşüm	10
Şekil-1.5 q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momenti	11
Şekil-1.6 Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri	14
Şekil-1.7 Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri	15
Şekil-1.8. Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri	18
Şekil-1.9 Elektronun çekirdek etrafındaki hareketi	21
Şekil-1.10 Çekirdeğin kendi etrafındaki hareketi	22
Şekil-1.11 V hızıyla çekirdek etrafında hareket eden elektronun gösterimi	22
Şekil-1.12 Çekirdek ve elektron arasındaki manyetik etkileşme	24
Şekil 2.1 a) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırlı b) Açık kabuklu sistemelerde spin sınırlı c) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırsız durumlarda orbitallerde ki elektron yerleşimi ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi	40
Şekil-2.2 Hidrojen atomunun 1s orbitali için STO (düz çizgili) ile Gaussiyen ilkel fonksiyonların (kesik çizgili) karşılaştırılması	50
Şekil-2.3 Hidrojen atomunun 1s orbitali için farklı üslere sahip iki GTO (kesik çizgili, altta) nun lineer kombinasyonunun (kesik çizgili, üstte) bir STO'ya (düz çizgili, üstte) uydurulması	52
Şekil-2.4 Geometri Optimizasyonuna ait noktaların gösterimi	59
Şekil-2.5 İzomer Algoritması	62
Şekil-3.1 ESR spektrometresi	64
Şekil-3.2 Sihirli T – Dalga döndürücü şekli	65

Şekil-3.3 X-Band ESR sistemi'nin genel görünümü.....	67
Şekil-3.4 Bruker ELEXSYS E580 cihazının görünümü	68
Şekil-3.5. Tek kristalin manyetik alan içinde birbirine dik düzlemlerde yönlendirilmesi	72
Şekil-3.6 Monoklinik kristallerde site yarılımlarını gösteren radikaller.....	79
Şekil-3.7 HETPPC molekülü.....	80
Şekil-4.1 HETPPC maddesinin ışınlamadan önceki resmi	83
Şekil-4.2 HETPPC maddesinin ışınlamadan sonraki resmi	84
Şekil-4.3 HETPPC molekülü.....	85
Şekil-4.4 HETPPC tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z-ekseniyle 0° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu.....	86
Şekil-4.5 HETPPC radikalinin g tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi	89
Şekil-4.6 Işınlanmış HETPPC tek kristaline ait EPR spektrumlarının dönme açısına bağlı değişimi	90
Şekil 4.7 Fosfor için (A_p) aşırı ince yapı tensörünün açığa bağlı değişimi	91
Şekil 4.8. Model Radikallerin optimize edilmiş geometrileri.	92
Şekil 4.9 Model radikallere ait spin yoğunluk haritaları.	98
Şekil-4.10 H1 Hidrojeni için \overline{A} nün açığa bağlı değişimi	102
Şekil-4.11 H2-3 hidrojenleri için \overline{A} nün açığa bağlı değişimi.....	103
Şekil 5.1 R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radikalinin oluşum adımları.....	108
Şekil 5.2 HETPPC tek kristalinin manyetik alan zx düzleminde ve y-ekseniyle 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu (üstteki eğri) ve simülasyonu (alttaki eğri)	109
Şekil 5.3 HETPPC tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z-ekseniyle 0° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu (üstteki eğri) ve simülasyonu (alttaki eğri)	110

GİRİŞ

Atom ve Molekül Fiziğinde maddenin içyapısını aydınlatmak için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılır. Spektroskopi, ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir: Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Eğer bu frekans deneysel olarak ölçülürse, elde edilen sonuca uygun bir hipotez oluşturulabilir. Bu durumda da hipotezden yararlanarak atom ya da molekül hakkında bilgiler elde edilebilir.

Genelde, bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların manyetik momentleri, üzerlerine uygulanan magnetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) ya da Elektron Spin Rezonans (ESR)dır. Burada rezonans deyimi dış bir etkenin, magnetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirlemek üzere kullanılmaktadır. Doğal frekans, magnetik alan içindeki magnetik momentlerin Larmor dönü hareketinin frekansıdır. Dış etkende, Larmor dönü frekansı ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga, radyo frekans enerjisidir. EPR de sözü edilen magnetik moment ise elektronun magnetik momentidir. O halde EPR, çiftlenimsiz elektronu bulunan magnetik sistemleri inceler.

Elektron Paramagnetik Rezonans ilk kez 1945 yılında Zavoisky (Zavoisky, 1945) tarafından gözlenmiştir. Bilim dünyası bu gelişmelere 10 yıldan beri hazırды. Çünkü C.J. Gorter çok düşük sıcaklıklarda başarılı olan adiabatik mıknatıslanma metoduyla bağlantılı biçimde katılarda spin davranışlarını inceliyordu. II. dünya savaşından sonra mikro dalga teknikleri geliştiğinden deneysel ESR çalışmaları yapılmaya başlandı.

İlk yıllarında, EPR yalnızca temel fizikteki bazı sorunları çözmede kullanılmıştır. 1940'ların sonlarına doğru, değişik simetri gösteren kristallerdeki paramagnetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı biçimde, çözümlenmesinde

kullanılmıştır. 1950'lerde ise, paramagnetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak üzere kimyada uygulama alanı bulmuştur.

1950'lerden sonra Elektron Paramagnetik Rezonans, ya kimyasal tepkiler ya da ışınlama yolu ile kimyasal bileşiklerde oluşturulan ve aktif paramagnetik merkez rolü oynayan serbest radikallerin tanımlanması, yoğunluklarının saptanması, yapılarının çözümlenmesi gibi yapıya ilişkin özellikleri incelemeye başlamıştır. Bu inceleme sonucu, molekül hareketler, kimyasal bağ yapıları ve kimyasal tepkime süreçleri hakkında bilgiler elde edilmiştir.

1960'larda büyük moleküller içeren biyolojik sistemleri örnek alarak inceleme alanını genişleten elektron paramagnetik rezonans, daha sonraları, canlı organlardan alınan örnekleri inceleme yoluna gitmiştir. Özellikle normal ve kanserli dokulardan alınan örneklerde g spektroskopik yarıma çarpanı ve spin yoğunluğu ölçümleri üzerine birçok çalışma yapılmış ve nitel sonuçlar alınmıştır.

Ülkemizde manyetik rezonans tekniklerinin (ESR, NMR vs) üretimi ve yeni teknolojilerin ortaya çıkarılmasında rolü çok azdır halbuki kalkınmış ülkelerde kurulmuş olan araştırma laboratuvarları sayesinde yeni teknolojilere geçiş hızlanmasında sağlanmıştır. Bu laboratuvarlara örnek olarak JEOL (Japonya), BRUKER (Almanya), Illinois EPR Araştırma Merkezi (Amerika) ve Uluslararası Biyomedikal EPR Merkezi (Amerika) verilebilir.

Fizikte Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR=ESR) serbest radikal konsantrasyonlarının ölçülmesinde ve manyetik merkezler ile manyetik alanların etkileşme enerjilerinin ölçümünde kullanılır. Kimyada madde analizi yapılır. Biyolojide DNA ve RNA'daki genetik bilgilerin ortaya çıkarılmasında ve biyoteknolojik ürünlerin üretilmesinde kullanılır. İyonlaştırıcı radyasyonda alanın radyasyon dozimetrisi, radyasyon zararı ve ışınlanmış gıdalarda kullanılır. Tıpta antioksidan ve oksidanların radikalik özelliklerinin tespitinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca; EPR' nin manyetik rezonansın mikrodalga ve radyo frekansı bölgesindeki rezonans geçişlerinde yapılacak bilimsel çalışmalarda teşhis ve tedavide ve ileri teknoloji ürünlerinin standart uygunluğunun tespitinde kullanılan etkin bir yöntem olduğu bilinmektedir.

Özetle EPR; modern biyoteknolojinin, ileri teknolojinin, modern tıbbın ve temel bilimlerde araştırma yapan fizik, kimya, biyoloji, çevre, eczacılık ve temel tıp alanında çalışan herkesin yoğun olarak kullandığı bir yöntemdir.

ESR'nin çalışma konuları katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller, geçiş metal iyonu içeren yapılar, katılardaki değişik nokta kusurları, yüksek enerjili radyasyona maruz kalmış yapılar ve birden fazla eşlenmemiş elektrona sahip sistemler olabilir. EPR spektroskopisinde incelenen maddeler paramanyetik maddeler olabileceği gibi, çeşitli kimyasal veya fiziksel yöntemlerle paramanyetik hale getirilen diamanyetik özelliğe sahip olan kimyasal bileşikler de olabilir. Bu kimyasal ve fiziksel yöntemler, gama ve x-ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor-ötesi ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara tutma, değişik sıcaklık ve basınç gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Cs-137 gama radyasyonuna maruz bırakılan (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride (HETPPC) tek kristalinde oluşan paramanyetik merkezler EPR tekniğiyle incelenmiştir. Bu tuzlar madde sentezlerinde ve Wittig Reaksiyonlarında tepkimenin hızını azaltan inhibitör (engelleyici) olarak kullanılmaktadır. Wittig Reaksiyonları Georg Wittig tarafından 1954 de keşfedilmiş ve 1979 da kendisine Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır. Bu fosfonyum merkezli tuzun ve türevlerinin teorik ve deneysel EPR çalışmaları literatürde şu ana kadar mevcut değildir. Fosfonyum merkezli HETPPC tuzunun EPR parametreleri, bu çalışmada hem deneysel yöntemler hem de DFT hesaplamaları birlikte kullanılarak ortaya çıkarılmış ve ışınlanmış HETPPC tek kristalin yapısında oluşan radikalın kimliği belirlenmiştir.

1. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS

1.1. Açısal Momentum

Elektronun toplam enerjisi, potansiyel enerji (çekirdeğe olan uzaklık) ve bu enerjiye elektronun hareketinden gelen katkı cinsinden ifade edilir. Bu katkı elektronun hareketinden ileri gelen magnetik alan ile dış alan arasındaki etkileşimden ileri gelir.

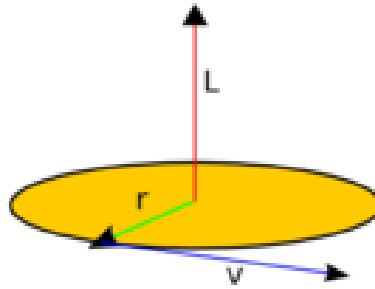
Elektronun hem çekirdeğin çevresinde, hem de kendi eksenini etrafında döndüğünü varsaydıgımıza göre, bu hareketlerden ileri gelen iki çeşit açısal momentum vardır.

- Orbital açısal momentum
- Spin açısal momentum

1.1.1. Orbital Açısal Momentum

Klasik mekanikte hareket eden m kütleli bir taneciğin \vec{L} açısal momentum yer vektörü cinsinden şu bağıntı ile ifade edilir.

Şekil-1.1 Hareket eden m kütleli parçacığın açısal momentumu



$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P} = m(\vec{r} \times \vec{V}) \quad (1.1)$$

Burada \vec{P} : taneciğin çizgisel momentumu, \vec{r} : yer vektörü ve \vec{V} : taneciğin hızıdır.

Açısal momentum \vec{r} ve \vec{P} vektörlerinin çarpımı olduğundan, bu iki vektörün oluşturduğu düzleme dik olan üçüncü bir vektördür. \vec{L} açısal momentum vektörünün uzunluğu

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \ell=0, 1, 2, \dots \quad (1.2)$$

(1.2) bağıntısı ile hesaplanır. Bu denklem bize, açısal momentum vektörünün uzunluğunun da kuantumlu olduğunu göstermektedir.

Atom herhangi bir dış etki yokken, ℓ sayıları aynı olan elektronlar aynı enerji seviyesindedirler, yani dejeneredirler. Fakat atom z eksenine doğrultusunda yönelmiş bir magnetik alanın etkisinde kalırsa bu dejenerasyon bozulur. Elektronun hareketi anında, açısal momentum vektörünün x ve y eksenleri üzerindeki iz düşüm uzunlukları devamlı değiştiği halde, z eksenine üzerindeki iz düşüm uzunluğu sabit kalır, yani kuantumludur. Ancak elektronun çekirdek etrafındaki yörünge düzlemi sabit olmadığından, açısal momentum vektörünün, z eksenine etrafında dönmesi bir koni meydana getirir. Buna ‘Preesyon hareketi’ denir.

Orbital açısal momentum vektörleri toplanırken, bu vektörlerin z eksenine üzerindeki iz düşümlerinin alınması, vektör toplama işlemini bir cebirsel toplama işlemine haline getirir.

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, |\ell_1 - \ell_2| \quad (1.3)$$

Bu bağıntı, ancak momentum toplamı alınan orbitallerin birincil kuantum sayıları (n), ve orbital açısal kuantum sayılarının (ℓ), her ikisinin veya birinin farklı olması halinde uygulanır.

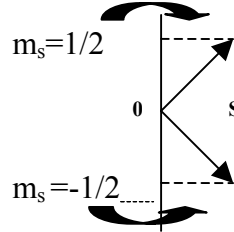
1.1.2. Spin Açısal Momentum

1925’de Pauli alkali metal spektrumlarının verdiği ve o zamanki Bohr teorisinin açıklayamadığı dubletlerin neden ileri geldiğini ‘Spin Kuantum Sayısı’ kavramı ile açıkladı. Aynı sıralarda Goudsmit ve Uhlenbeck elektronun çekirdek etrafında döndüğünü ve bu nedenle de ayrıca bir açısal momentuma sahip olması

gerektiğini ortaya attılar. Buna spin açısal momentum veya kısaca SPİN denir. Spin açısal momentum ile spin kuantum sayısı arasında şu bağıntı vardır.

$$S = \left(\frac{h}{2\pi} \right) \sqrt{s(s+1)} \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (1.4)$$

Şekil-1.2 Spin açısal momentum vektörünün z eksenindeki iz düşümü



Bütün spin vektörlerinin büyüklükleri birbirine eşittir ve bu vektörler

$$s_1 = s_2 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{h}{2\pi} \quad (1.5)$$

değerindedir.

Spin açısal momentum vektörlerinin toplanması ise,

$$S = (s_1 + s_s + \dots + s_n), (s_1 + s_s + \dots + s_n - 1), \dots, 0 \text{ veya } \frac{1}{2}$$

1.2. Toplam Açısal Momentum

Elektronların enerji düzeylerine bu iki momentumun da katkısı vardır. Bu nedenle çok elektronlu atomlarda enerji düzeyleri belirlenirken orbital ve spin açısal momentumları arasındaki etkileşim düşünülmelidir.

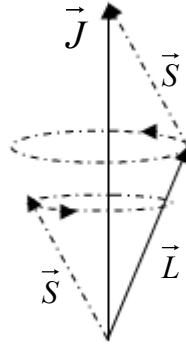
Bir dış magnetik alan ve spin-yörünge etkileşmesi yoksa, \vec{L} orbital açısal momentum vektörü ile \vec{S} spin açısal momentum vektörünün büyüklükleri ile bunların z bileşenlerinin büyüklükleri sabit kalır. Bu büyüklükler sırasıyla l, m, s ve m_s kuantum sayılarına bağlıdır. Bu durumda atomun kuantum hali n, l, m, m_s kuantum sayılarıyla belirtilir; yani sistemin dalga fonksiyonu $\psi_{n l m m_s}$ şeklindedir.

Elektronun yörünge hareketinden, yörünge düzlemine dik \vec{L} orbital açısal momentum vektörünün kendi merkezi etrafındaki dönme hareketinden de \vec{S} spin açısal momentum vektörünün oluştuğunu biliyoruz. Bu vektörlerin zıt yönlerinde, birer magnetik moment (magnetik dipol) vardır. Çekirdeğin görünen (zahiri) hareketinden (elektrondan çekirdeğe bakıldığında), elektronun bulunduğu noktada bir \vec{B} magnetik alanı oluştuğunu biliyoruz. \vec{B} vektörü, \vec{L} ile aynı yöndedir, bu yüzden yörünge düzlemine dik olur; yani bu iç magnetik alanın doğrultusu \vec{L} ye bağlıdır. Mademki elektron spini daha doğrusu $\vec{\mu}_s$ spin magnetik momenti kendisini bir magnetik alanda bulmaktadır, bu alanın etrafında, LARMOR presesyonuna uğrayacak demektir. Bu presesyon (dönme) hareketi, elektron spinine ($\vec{\mu}_s$ yüzünden) etki eden bir dönme momentinden (torktan) ileri gelmektedir. \vec{L} vektörü ile zıt yöndeki $\vec{\mu}_l$ orbital magnetik momenti kendisini, $\vec{\mu}_s$ dipolünden ileri gelen bir magnetik alanda bulacağından \vec{L} vektörüne de, bir reaksiyon (tepki) dönme momenti etki eder. Bu dönme momenti \vec{L} ve \vec{S} vektörleri arasında bir eşlenme oluşturur. Bu eşlenme, vektörlerden birinin yönelimini, diğerinin yönelimine bağlı kılar. Bunun sonucu olarak, vektörlerden hiç birinin z bileşeni sabit kalmaz; çünkü her iki vektör,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.6)$$

Bileşkeleri etrafında presesyon hareketi yapar. Şekil 1.3 de görüldüğü gibi. \vec{J} ye toplam açısal momentum vektörü denir. Bu ifade, spin-yörünge etkileşmesinin varlığını gösterir. Bu formül; hafif atomlar için geçerli olmakla beraber, ağır atomlarda meydana gelen jj eşleşmesinin ilk evresinde de geçerlidir.

Şekil-1.3 Toplam açısal momentum vektörü ve bileşenleri ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$)



Bütün açısal momentum vektörleri gibi, \vec{J} toplam açısal momentum vektörü ile bunun z bileşeni kuantumludur:

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.7)$$

$$J_z = m_j \hbar \quad (1.8)$$

Burada j ye toplam açısal momentum kuantum sayısı denir. Manyetik kuantum sayısı m_j ($2j+1$) değer alır.

$$m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (1.9)$$

Eğer şimdi de J nin maksimum ve minimum değerlerini düşünürsek. \vec{J} toplam açısal momentum vektörüdür. \vec{L} ve \vec{S} vektörlerinin toplamından oluşur. Bu nedenle J;

$$|L + S| \geq J \geq |L - S| \quad (1.10)$$

(1.10) değerlerini alır.

Genellikle açısal momentumların eşleşmesinde iki sınır durum ortaya çıkar.

1. J-J eşleşmesi
2. L-S eşleşmesi (Russell-Saunders Eşleşmesi)

1.2.1. J-J Eşlenmesi

Bir elektronun spin ve orbital açısal momentumları toplanır ve o elektron için bir toplam açısal momentum $\vec{J} = \vec{s} + \vec{\ell}$ elde edilir. İşlem bütün elektronlar için tekrarlanır ve daha sonra bütün toplam açısal momentumlar toplanarak atomun toplam açısal momentumu J hesaplanır.

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{J}_3 + \dots + \vec{J}_n \quad (1.11)$$

Bu yöntemi izlemekle, elektronun kendi spin ve orbital açısal momentumları arasındaki etkileşimin, diğer elektronlarla orbital-orbital ve spin-spin etkileşmesinden daha kuvvetli olduğu düşünülür. Böyle hallerde elektronlar arası etkileşimin zayıf olması nedeniyle, elektronların daha bağımsız davranmakta olduklarını söyleyebiliriz. Bu nedenle yöntem, çekirdekten uzakta elektronu olan büyük atomlar için uygulanmalıdır.

1.2.2. L-S Eşlenmesi (Russell-Saunders Eşleşmesi)

L-S eşlenmesinin meydana geldiği hafif atomlarda, elektronlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri ile Pauli kuvvetleri, bu atomlardaki spin-yörünge magnetik etkileşmesindeki magnetik kuvvetlerden daha üstündür.

$$J=L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L - S| \quad (1.12)$$

Bu yöntemde uygulanan kurallar şunlardır.

1.Toplama işleminde vektörlerin gerçek değeri yerine z iz düşümleri toplanır.

2.z iz düşümleri, ilgili kuantum sayılarının $\frac{h}{2\pi}$ katı olduklarından, toplama işlemi kuantum sayıları toplanarak yapılır.

3.İki orbitalin açısal momentumlarının toplanmasına

$$L= \ell_1+ \ell_2, \ell_1+\ell_2-1, \dots, |\ell_1 - \ell_2| \quad (1.13)$$

bağıntısı uygulanır.

4. İki'den fazla elektrona ait orbital açısal momentum vektörleri, elektronlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri yüzünden vektörel olarak toplanır ve

$$\vec{L}_Z = \vec{l}_{Z_1} + \vec{l}_{Z_2} + \vec{l}_{Z_3} \dots \vec{l}_{Z_n} \quad (1.14)$$

bağıntısı uygulanmalıdır.

5. Spin açısal momentum vektörleri toplanır.

$$S = (s_1 + s_s + \dots + s_n), (s_1 + s_s + \dots + s_n - 1), \dots, 0 \text{ veya } \frac{1}{2} \quad (1.15)$$

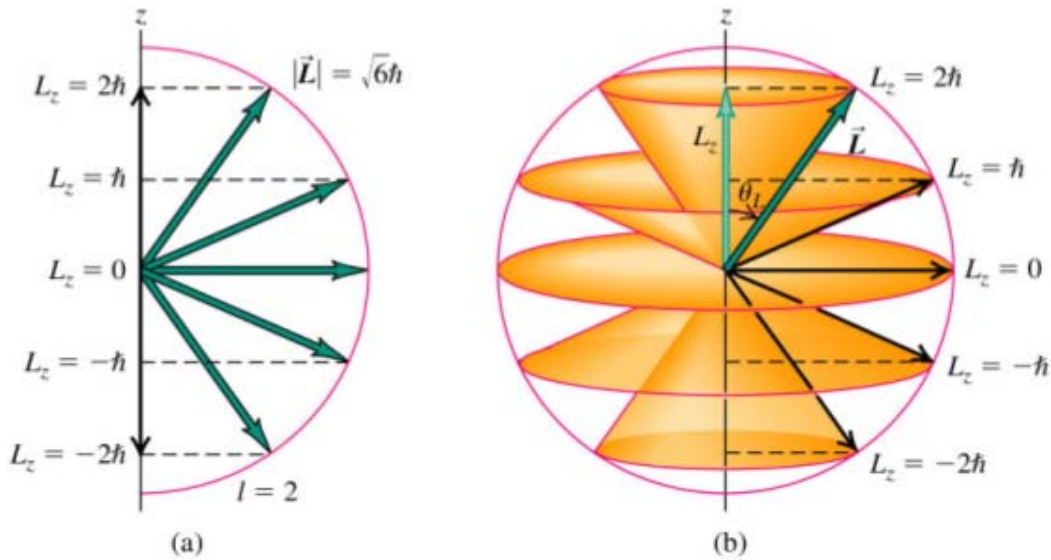
6. Toplam açısal momentum vektörünün büyüklüğü

$$|\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}|, |\vec{L} + \vec{S} - 1|, |\vec{L} + \vec{S} - 2|, \dots, |\vec{L} - \vec{S}| \quad (1.16)$$

bağıntısı ile bulunur.

\vec{L} ve \vec{S} vektörlerinin etkileşerek eşleşip \vec{J} vektörünü vermesi şematik olarak gösterilebilir.

Şekil-1.4 (a) $\ell=2$ için \vec{L} nin z eksenindeki bileşenleri (b) \vec{J} nin dış alan etrafında yaptığı konisel dönüşüm



Eğer bir dış alan yoksa veya başka deyişle \vec{L} ve \vec{S} in büyüklükleri zamanla değişmiyorsa bu vektörlerin eşlenmesinde her iki vektörde bileşkeleri etrafında konisel dönüş yapsa bile, şekilde görüldüğü gibi bileşkeleri sabittir.

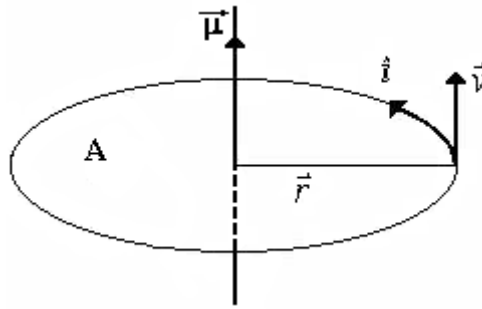
Eğer bir dış alan varsa, bileşke bu alanın yarattığı dönme momentinin etkisi ile konisel dönüş yapar. Gerçekte dış alan \vec{L} ve \vec{S} yi de dönme momenti ile etkiler.

Pek çok halde \vec{L} ve \vec{S} ' nin ortalama değeri pek değişmez. Eğer değişirse \vec{L} ve \vec{S} artık iyi bir kuantum sayısı değildir ve \vec{L} ve \vec{S} eşlenmesinden bahsedilemez. İlk şekilde verildiği gibi $\vec{L} > \vec{S}$ ise dış alan yokken J'nin alabileceği değerler $2S+1$ tanedir. $2S+1$ terimine multiplisite veya spin çokluğu denir. Bir tayf terimini J, L ve $2S+1$ değerleri ile sembolik olarak göstermeğe başlanmıştır. Bunlara Terim Sembolü denir.

1.3. Elektronun Spin ve Manyetik Momenti

EPR de sözü edilen magnetik moment ise elektronun magnetik momentidir. O halde EPR, çiftlenimsiz elektronu bulunan magnetik sistemleri inceler.

Şekil-1.5 q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momenti



y -düzleminde yarıçapı r olan bir yörüngede sabit bir v hızıyla dolanan m kütleli, q yüklü bir parçacık i akımı oluşturur.

Bu parçacığın açısal momentum (\vec{L}) z yönündedir ve büyüklüğü;

$$|L_z| = \left| (\vec{r} \times \vec{p})_z \right| = m v r \quad (1.17)$$

olur. Parçacığın manyetik momentini ise;

$$\vec{\mu} = I \cdot A \quad (1.18)$$

dir. Parçacığın kapalı alanda oluşturduğu akım,

$$I = \frac{q}{T} \quad (1.19)$$

ve dolandığı kapalı yörüngenin alanı $A = \pi r^2$ dir.

Parçacığın açısal momentumu ile dipol momenti birbirine paralel olduklarından, manyetik momentin büyüklüğü;

$$|\vec{\mu}_z| = I A = \frac{q}{2m} m V r = \frac{q}{2m} L_z \quad (1.20)$$

bağıntısı ile verilebilir. 1.20 denklemini ($q = -e$, $m = m_e$) elektron spinini için yeniden oluşturduğumuzda;

$$\vec{\mu}_z = g \frac{q}{2m} \vec{S}_z \quad (1.21)$$

şeklinde yazılabilir. 1.21 denkleminde g elektron için *spektroskopik yarıлма faktörü* olarak adlandırılır. g çarpanı çevresiyle ilişkili olmayan elektron için yani sadece spin açısal momentumu söz konusu ise $g_s = 2,0023193$ ve sadece orbital açısal momentumu söz konusu ise $g = 1$ değerini alır. Fakat elektronun toplam manyetik momentine, hem orbital hem de spin açısal momentumundan katkı geleceğinden g çarpanı her ikisinden gelen değerler içerir. 1.21 de elde edilen manyetik moment ifadesi elektron ve çekirdek spinleri için vektörel olarak;

$$\vec{\mu}_e = -g \frac{e\hbar}{2.m_e} \vec{S} = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (1.22)$$

$$\vec{\mu}_N = g \frac{e\hbar}{2.m_p} \cdot \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad (1.23)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdek ve elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir. Denklem 1.22 de \vec{S} , elektronun spin

açısal momentum vektörünü, denklem 1.23 deki \vec{I} ise çekirdeğin spin açısal momentum vektörünü temsil etmektedir. g_e ve g_N sırasıyla elektron ve çekirdek için g -çarpamıdır. β_e ve β_N ise;

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2.m_e} = 9,2741 \times 10^{-21} \text{ erg.G}^{-1} = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ joule.T}^{-1} \quad (1.24)$$

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2.m_p} = 5,0509 \times 10^{-24} \text{ erg.G}^{-1} = 5,0509 \times 10^{-27} \text{ joule.T}^{-1} \quad (1.25)$$

şeklinde elektron ve çekirdeğin *Bohr magnetonlarını* ifade etmektedir.

1.4. ESR'de Rezonans Şartı

Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmelerine bağlıdır. Manyetik momentleri sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu yapı taşlarının meydana getirdiği maddelere paramanyetik madde denir. Atoma sürekli manyetik momenti, çekirdek ve elektronlar kazandırır. O halde atomun toplam manyetik momenti elektron ve çekirdek manyetik momentlerinin toplamıdır. Manyetik rezonans, statik manyetik alan uygulayarak bu manyetik momentlerle bağlantılı enerji düzeyleri yaratıp bunlar arasında geçişler oluşturma esasına dayanır. ESR, elektronik manyetik momentlere ilişkin enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceler.

H_0 manyetik alanına konmuş $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip bir dipolün enerjisi,

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (1.26)$$

(1.26) denkleminde dönüşür. Bir hamiltoniyen ile ifade edilebilir. Büyüklüğü H_0 olan durgun manyetik alanı içine konmuş bir serbest elektron için bu ifadeyi, Z kuantumlanma doğrultusu olarak alındığında,

$$H = g\beta H_0 \quad (1.27)$$

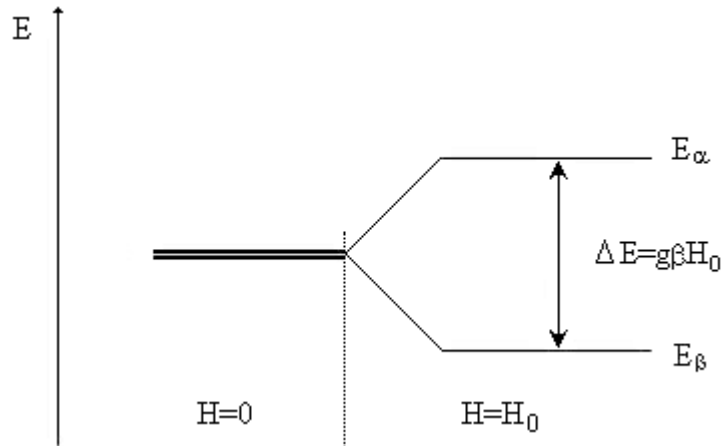
Denklem (1.27) ifadesine dönüşür. Burada g spektroskopik yarıma çarpanıdır ve serbest elektron için 2.0023193 değerindedir. β ise Bohr magnetonudur ($\beta=9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$). Serbest elektron için $\vec{S} = \pm 1/2$ değerlerini alır ve özvektörleri de $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ 'dir. " $g\beta H_0$ " skaler bir nicelik olduğundan, \vec{S} 'nin özvektörleri aynı zamanda H hamiltoniyenin de özvektörleri olurlar. Böylece serbest elektron için öz enerji ifadeleri,

$$E_\alpha = +1/2 g\beta H_0$$

$$E_\beta = -1/2 g\beta H_0 \quad (1.28)$$

(1.28) olarak bulunur. Başka bir deyimle, spini 1/2 olan bir elektron üzerine uygulanan dış manyetik alan, Şekil 1.6 'daki gibi aralarında ΔE kadar enerji farkı olan enerji düzeyleri yaratır.

Şekil-1.6 Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri



Bu enerji düzeyleri arasındaki fark,

$$\Delta E = g \beta H_0 \quad (1.29)$$

kadardır. Eğer elektrona ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga (MD) enerjisi verilirse, elektron bu enerjiyi soğurur. Soğurulan MD enerjisi ile ΔE arasında,

$$h \nu_0 = \Delta E \quad (1.30)$$

(1.30) eşitliği ile verilen bağıntıya rezonans koşulu denir. Burada h Planck sabiti ve ν_0 da MD'nin frekansıdır. Manyetik alan sabit bir H_0 değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı,

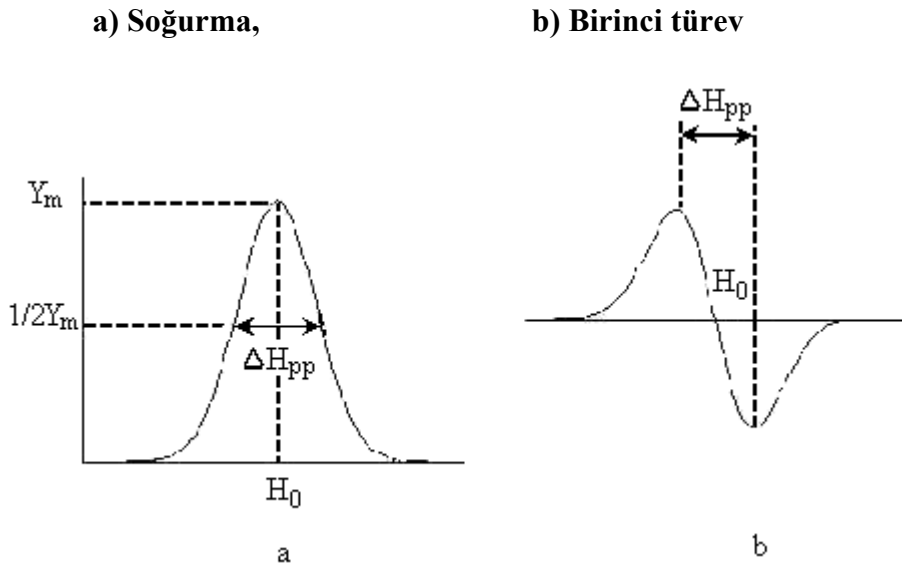
$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0 \quad (1.31)$$

olur. Rezonans koşulu ise,

$$h \nu_0 = g \beta H_0 \quad (1.32)$$

(1.32) eşitliğine dönüşür. Bu bağıntıya uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu enerjinin gözlenmesi ESR spektrumu olarak nitelenir. Son bağıntıdaki H_0 rezonans alanı ve ν_0 da rezonans frekansıdır. Rezonans koşulu, manyetik alan ile mikrodalga frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle pratikte ya manyetik alan sabit alınarak frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir, ya da frekans değişmez alınarak manyetik alan değiştirilir. Çözünürlüğün artırılması, gürültü düzeyinin düşürülmesi vb. nedenlerden dolayı ESR spektrumları pratikte genellikle MD frekansı sabit tutulup manyetik alan değiştirilerek soğurma eğrisinin birinci türevi olarak çizilirler. Bu yolla çizdirilen spektrumların karakteristik özellikleri Şekil 1.7' de verilmiştir. Burada H_0 rezonans alan değeri, ΔH_{pp} tepeden-tepeye çizgi genişliği ve Y_m de sinyal şiddeti olarak adlandırılır. H_0 rezonans alan değerinden yararlanılarak spektroskopik yarıлма çarpanı g , ΔH_{pp} ve Y_m değerlerinden ise soğurma eğrilerinin altında kalan alan hesaplanır.

Şekil-1.7 Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri



Genelde, bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların, üzerine uygulanan magnetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) yada Elektron Spin Rezonans (ESR) dir. Burada rezonans kavramı dış bir etkenin, magnetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirlemek üzere kullanılmaktadır. Doğal frekans, magnetik alan içindeki magnetik momentlerin Larmor dönü hareketinin frekansıdır. Dış etkende, Larmor dönü frekansı ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga, radyo frekans enerjisidir (Haken ve Wolf, 2000).

1.5. ESR'de Spin Hamiltoniyeni

1.5.1. Spin-Yörünge Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması

Serbest bir atomun spin manyetik momenti kullanılarak rezonans şartı oluşturulmuştur. Bir elektronun serbest olması demek bir atomun ve atomun içinde bulunduğu moleküller ya da kristal yapı tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Buna göre g değeri sadece spin hareketi için 2, saf yörünge için 1 değerinde olmalıdır. Fakat gerçekte bu değer göreceli hareketin etkisi ile $g_e=2.0023193$ olarak bulunmuştur (Harriman, 1978).

Bu ifadeler göz önüne alındığında, böyle bir ortamda spin-yörünge etkileşmesinin g faktörüne etkisi,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.33)$$

(1.33) eşitliği ile verilir. Buradaki g_j spektroskopik yarıma çarpanı ya da Lande faktörü olarak bilinir (Atherton, 1973; Weil, Bolton and Wertz, 1972). g faktörü paramanyetik sistemlerin açıklanmasında ayırt edici bir özelliğe sahiptir. g faktörünün değeri, sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alandan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değer alır (Tabner, 1976).

Spin-yörünge etkileşmesi, paramanyetik iyonun oluşturduğu merkezin ya da radikalin g faktörünün manyetik alan içinde yönelimine neden olur. Bunun nedeni yörüngelerin belirli geometrik yapılarda olmasıdır. Bu geometrik yapılar dışardan alan uygulandığı zaman değişebilir. Bu yüzden paramanyetik merkezde eşlenmemiş bir elektronun yörüngesi olduğundan g faktörüne hem spin hem de yörüngeden katkı gelir. Bu durumda g tensörü anizotropik (yönelime bağlı) olacaktır. Bu durumda spin-Hamiltoniyenine yalnız elektron Zeeman terimi değil, spin yörünge ve manyetik alan yörünge terimleri de ilave edilirse,

$$H = g_e \beta_e \vec{S} \cdot \vec{H} - \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \beta \vec{L} \cdot \vec{H} \quad (1.34)$$

(2.34) olacağını yukarda göstermiştik. Burada g_e serbest elektronun g faktörü, λ spin yörünge etkileşme sabiti, üçüncü terim de manyetik alan yörünge etkileşme terimidir. Russell-Saunders etkileşmesi ile verilen hamiltoniyeni uygun moleküler yörüngelerde pertürbasyon yaklaşımı yapılarak bulunabilir. Sonuçta, tüm bu etkileşmeler yönelime bağlı bir \vec{g} tensörü içinde toplanır ve etkin spin-hamiltoniyeni terimi,

$$\vec{H}_{SH} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (1.35)$$

şeklinde olur ve Hamiltoniyen daha açık şekilde yazılırsa,

$$\vec{H}_{SH} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g)_{xx} & (g)_{xy} & (g)_{xz} \\ (g)_{yx} & (g)_{yy} & (g)_{yz} \\ (g)_{zx} & (g)_{zy} & (g)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

(1.36) biçimin de yazılır.

H_{et} ve g_{et} , serbest elektrona etkiyen manyetik alan ve etkin jromanyetik oran olmak üzere,

$$H_{SH} = \beta g_{et} \vec{H}_{et} \vec{S} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (1.37)$$

(1.37) şeklinde yazılabilir. Bu durumda,

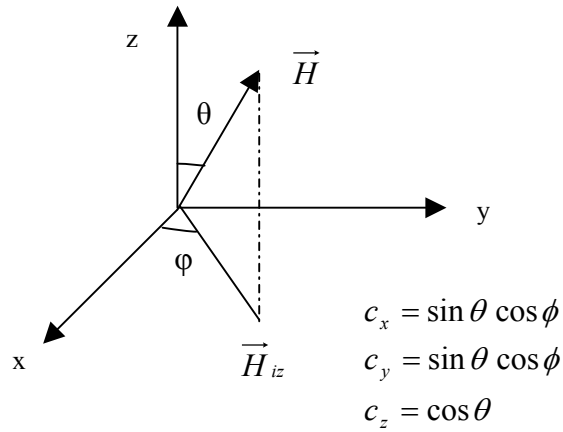
$$\overline{\overline{g}}_{et} \cdot \overrightarrow{H}_{et} = \overrightarrow{H} \cdot \overline{\overline{g}} \quad (1.38)$$

ifade edilebilir. Bu ifadenin her iki tarafı da vektörelidir ve kareleri alındığında,

$$\overline{\overline{g}}_{et}^2 \cdot \overrightarrow{H}_{et}^2 = \overrightarrow{H} \cdot \overline{\overline{g}}^2 \cdot \overrightarrow{H} \quad (1.39)$$

biçimini alır.

Şekil-1.8. Deneysel koordinat sisteminde \overrightarrow{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri



Şekil 1.8 de gösterilen \overrightarrow{H} manyetik alan ve yön kosinüsleri yardımıyla,

$$g^2(\theta) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

(1.40) bağıntısı elde edilir. \overrightarrow{H} xy düzlemi içinde kalacak şekilde döndürdüğümüzde yön kosinüsleri $(\cos\theta, \sin\theta, 0)$ olur. Böylece,

$$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (1.41)$$

olacaktır. Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H' 'nin içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak $g^2(\theta)$ fonksiyonları Tablo 1.1'de görüldüğü gibi elde edilir. $\overline{g^2}$ tensörü; gerçek, simetrik ve ikinci dereceden bir tensördür.

Tablo-1.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kösinüslerine göre ifadeleri.

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$g_y^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + (gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$g_x^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + (gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Burada g_x, g_y ve g_z, \overline{g} tensörünün esas eksen değerleridir. Elde edilen \overline{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması \overline{g} 'nin izotropik değerini verir ve

$$\overline{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (1.42)$$

(1.42) olur. Bütün yönelimlerde alınan spektrumlarda $g_x = g_y = g_z$ ise bu durum \overline{g} tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve tek kristalde tüm yönelimler için aynı \overline{g} değeri ölçülür.

Eğer elde edilen \overline{g} değerlerinden ikisi $g_{\perp} = g_y = g_z$ ve diğeri $g_{\parallel} = g_x$ ise burada elde edilen \overline{g} tensörünün *eksensel simetrik* olduğu anlamına gelir. Manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerine g_{\parallel} ve simetri eksenine dik olduğunda ölçülen esas eksen değerine g_{\perp} denir ve

$$\overline{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (1.43)$$

şeklinde yazılır. Esas eksen değerleri arasındaki fark, spektrum çizgi genişliğinden büyük olması durumunda toz ve polikristal spektrumlarında gözlenebilir. (Atherton, 1973). Eğer alınan spektrumlarda $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise *rombik* simetridedir.

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (1.44)$$

(1.44) ifadesinden g_{izo} değeri bulunur.

1.5.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi ve A Tensörünün Bulunması

Bir paramanyetik merkez ya da radikalde eşlenmemiş tek bir elektron dışardan uygulanan bir manyetik alanla etkileşmiş olsaydı gözlenen EPR spektrumu tek çizgi olacaktı. Eşlenmemiş elektronun yanında $I \neq 0$ olan bir çekirdek varsa, çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı manyetik alan meydana getirecektir. Böylece elektrona etki eden toplam manyetik alan, dışardan uygulanan manyetik alan ile birlikte elektronun etkileştiği çekirdeğin yerel manyetik alanının toplamı,

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{CZ} + \hat{H}_{SL} + \hat{H}_{HFS} \text{ (hamiltoniyen)} \quad (1.45)$$

\hat{H}_{EZ} : Elektronun zeeman yarılmalarını verecek olan hamiltoniyen

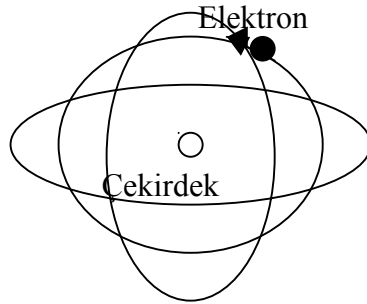
\hat{H}_{CZ} : Çekirdeğin zeeman yarılmalarını verecek olan hamiltoniyen

\hat{H}_{SL} : Spin-Orbit etkileşme terimini veren hamiltoniyen

\hat{H}_{HFS} : Aşırı ince yapı yarılmalarını verecek olan hamiltoniyen

Yani bu hamiltoniyeni dalga fonksiyonuna uyguladığımızda hangi hamiltoniyen hangi özellik hakkında bilgi verecek bunu belirttik.

Şekil-1.9 Elektronun çekirdek etrafındaki hareketi



Elektronun yörüngede hareket ettiği durumu düşünersek yukarda incelediğimiz olayla aynı olduğunu görürüz.

$$\vec{\mu} = \vec{A} \times i \quad (1.46)$$

$$A = \pi r^2 \quad T = \frac{2\pi r}{v} \quad v = \frac{1}{T} \quad (1.47)$$

$$i = ev = \frac{e}{Tc} = \frac{eV}{2\pi r c} \quad (1.48)$$

Birim zamanda kaç kere dönerse akım o kadar artar. v artması akımı artırır.

Bir halkada akım artarken oluşan manyetik moment

$$\mu = \pi r^2 \frac{eV}{2\pi r c} = \frac{eVr}{2c} \frac{m}{m_e} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L} \quad (L = m V r \text{ 'dir}) \quad (1.49)$$

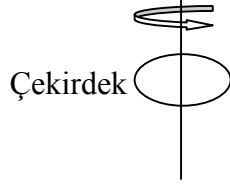
Elektron çekirdek etrafında dönerken bu kadarlık bir manyetik moment oluşturur.

1.5.2.1. Bohr Manyetik Momenti

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L} = \frac{e}{2m_e c} \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} = -\beta_e \vec{L} \quad (1.50)$$

Bohr manyetik momentini (1.50) eşitliği olarak yazılır.

Şekil-1.10 Çekirdeğin kendi etrafındaki hareketi



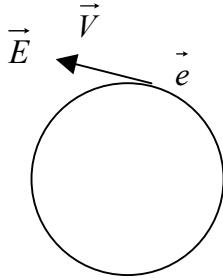
$$|\vec{\mu}_\zeta| = \frac{-e\hbar}{2m_p c} \sqrt{I(I+1)} \Rightarrow \vec{\mu}_\zeta = -\beta_\zeta \vec{I} \quad (1.51)$$

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \neq -(-\beta_e \vec{L} \cdot \vec{H}) = g_e \beta_e \vec{L} \cdot \vec{H} \quad (1.52)$$

Denklem (1.52) yörünge manyetik momentinin uygulanan manyetik alanla etkileşmesidir

1.5.2.2. V Hızıyla Çekirdek Etrafında Hareket Eden Elektron

Şekil-1.11 V hızıyla çekirdek etrafında hareket eden elektronun gösterimi



Elektron kendi oluşturduğu \vec{E} alan içinden geçer ve bir manyetik alanla karşılaşır. Elektronun oluşturduğu elektrik alan:

$$\vec{E} = \frac{ze}{r^3} \hat{r} \quad (1.53)$$

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{s} \quad (\text{manyetik moment}) \quad (1.54)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{E} \times \vec{V}}{c} = \frac{\frac{z_e}{r^3} \hat{r} \times \vec{V} m_e}{c m_e} \Rightarrow \vec{H} = \frac{z_e}{m_e c r^3} \vec{r} \times \vec{P} = \frac{z_e}{m c r^3} \vec{L} \quad (1.55)$$

$$\begin{aligned}
E &= -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = -(g_e \beta_e \vec{S}) \frac{z_e}{m c r^3} \vec{L} \\
&= \frac{g_e \beta_e z_e}{m c r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \\
&= \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} \tag{1.56}
\end{aligned}$$

$\xi(r)$: spin- yörünge etkileşme ifadesi

Sıfır manyetik alan yarılmaları dış bir manyetik alan uygulanmadığında olan yarılmalardır. Bu da böyle bir yarılmaya neden olur.

Bu elde ettiklerimizi Hamiltoniyende yerine yazalım.

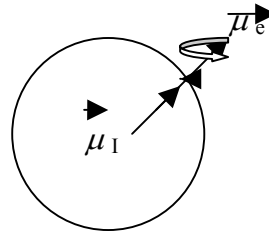
$$\hat{H} = g_e \beta_e \vec{S} \cdot \vec{H} - \vec{\mu}_c \cdot \vec{H} + \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} + g_e \beta_e \vec{L} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \tag{1.57}$$

Burada son terim hyperfine yarılmalarını gösteren terimdir. İzotropik yarılmaya varken yukarıda formülde yazıldığı gibidir. Eğer yarılmaya anizotropik ise $\vec{a} \cdot \vec{S} \cdot \vec{I}$ hamiltoniyenin son terimi \vec{a} bir tensör olmak üzere bu şekilde yazılır.

1.5.2.3. Çekirdek ile Elektronun Spin Manyetik Momentinin Etkileşmesi

İki manyetik moment arasındaki klasik etkileşme veya iki yüklü parçacık arasındaki klasik etkileşme gibidir. Bu yüklü parçacıklardan birinin yükü diğer yüklü parçacığın oluşturduğu manyetik alanda kazandığı enerjiden dolayı meydana çıkar.

Şekil-1.12 Çekirdek ve elektron arasındaki manyetik etkileşme



Orijinde bulunan μ_I manyetik momentine sahip olan yüklü parçacıktan dolayı (proton kastediliyor) r kadar uzaklıkta bulunan diğer yüklü parçacığın bulunduğu noktada bir vektörel potansiyel doğar.

$$\left. \begin{aligned} \vec{\Phi} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_I \times \vec{r}}{r^3} \\ \vec{H} &= \vec{\nabla} \times \vec{\Phi} \end{aligned} \right\} \text{Elektromanyetik teoriden yazılır}$$

$$\vec{\Phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \mu_{I_x} & \mu_{I_y} & \mu_{I_z} \\ x & y & z \end{vmatrix} \quad (1.58)$$

$$\vec{\Phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[(\mu_{I_y} z - y \mu_{I_z}) \vec{i} - (\mu_{I_x} y - x \mu_{I_z}) \vec{j} + (\mu_{I_x} y - x \mu_{I_y}) \vec{k} \right] \quad (1.59)$$

$$\vec{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{(\mu_{I_y} z - y \mu_{I_z})}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{(x \mu_{I_z} - \mu_{I_x} y)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{(\mu_{I_x} y - \mu_{I_y} x)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \end{vmatrix}$$

türev aldıktan sonra

$$\vec{H} = -\frac{3(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{\vec{\mu}_I}{r^3} \quad (1.60)$$

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = 3 \frac{(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_I \cdot \vec{\mu}_e}{r^3} \quad (1.61)$$

dır ve sonuç olarak en son enerji ifadesini yazarsak

$$E = g_I g_e \beta_I \beta_e \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad (1.62)$$

elde edilir. Ayrıca açık olarak

$$\begin{aligned} &= g_e \beta_e g_I \beta_I \left[\frac{3x^2 - r^2}{r^5} I_x S_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} I_y S_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} I_z S_z \right] \\ &+ \frac{3xy}{r^5} [I_x S_y + I_y S_x] + \frac{3yz}{r^5} [I_y S_z + I_z S_y] + \frac{3xz}{r^5} [I_x S_z + I_z S_x] \end{aligned} \quad (1.63)$$

yazılabilir.

Bu denklemde izotropik yapılar ve anizotropik yapılar içindir. İzotropik yapılarda ilk terim sıfıra gidecektir ve anizotropik etkileşme hamiltoniyeni

$$\vec{H} = \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} \quad (1.64) \quad \vec{A}_{ii} = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad \vec{A}_{ij} = g_e \beta_e g_N \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (1.65)$$

Elektron-Zeeman, Çekirdek-Zeeman ve İnce yapı etkileşme terimleri ile birlikte toplam Spin- Hamiltoniyeni,

$$H = \beta \vec{H} g \vec{S} - \beta_N \vec{H} g_N \vec{I} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} \quad (1.66)$$

şekline dönüşmüş olur.

Anizotropik aşırı ince yapı yarılımalarının yönelime bağlı iz düşümü uygun işlemler sonucunda (Karabulut, 1998) matris biçiminde,

$$A^2(\theta, \phi) = [c_x \ c_y \ c_z] \cdot \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (1.67)$$

elde edilir. Bu ifade daha açık yazılırsa,

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \phi) &= (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \\ &+ 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi \\ &+ (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{zx} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (1.68)$$

olur. Eğer manyetik alan xy düzlemi içinde ve x- eksenini ile yaptığı açı θ ise bu durumda $\phi = 0$ olacağından,

$$A_z^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + (AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (1.69)$$

şeklinde yazılabilir. Birbirine dik üç farklı düzlem için işlem yapıldığında elde edilen $A_z^2(\theta)$ ifadeleri bulunarak yönelime bağlılık elde edilir. Bu değerler tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo-1.2 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A_z^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri

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

$A_z^2(\theta)$ ’ nin esas eksen değerlerine A_x, A_y, A_z denilirse,

$$a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (1.70)$$

olur. $A_x = A_y = A_z$ durumunda A tensörü izotropiktir. Kristalin her yönelimi için elde edilecek ince yapı değeri ile toz spektrumundan elde edilen değer aynı olacaktır. İkinci durum ise $A_x = A_y \neq A_z$ eksensel simetrik durumudur ve $A_{\perp} = A_x = A_y$ ve $A_{\parallel} = A_z$ olarak alındığında izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_{\perp} + 2A_{\parallel}) \quad (1.71)$$

şeklinde yazılır. Diğer bir durum ise, $A_x \neq A_y \neq A_z$ olarak bilinen anizotropik durumdur ve rombik simetri ile gösterilir.

Bir radikalde herhangi bir atom için izotropik a değeri, çiftlenmemiş elektronun küresel simetriye sahip atomik s yörüngesinde bulunma olasılığının bir ölçüsüdür. Çiftlenmemiş elektronun tümüyle atomun s yörüngesinde bulunduğu durumdaki aşırı ince yapı yarılması biliniyorsa basit bir orantı ile çiftlenmemiş elektronun s yörüngesinde bulunma olasılığı hesaplanabilir.

Bizim radikalimizde bulunan atomların s ve p yörüngelerine ait aşırı ince yapı yarılmaları Tablo 1.3 te verilmiştir.

Tablo-1.3 Radikalde bulunan atomların çekirdek spinleri, doğada bolluk oranları ile s ve p yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronun vereceği aşırı ince yapı yarılmaları

Atom	Çekirdek Spini (I)	Bolluk Oranı (%)	s yörüngesi A_0 (Gauss)	p Yörüngesi B_0 (Gauss)
^1H	1/2	99.98	520	-
^2H	1	0.015	80	-
^{13}C	1/2	1.108	1111	32.5
^{17}O	5/2	0.037	1650	51
^{31}P	1/2	100	3634	102
^{35}Cl	3/2	75.4	1665	49
^{37}Cl	3/2	24.6	1395	42

Kaynak: Weil, 1972: 534.

2. TEORİK TEMELLER

Kuantum mekaniğinin birinci postülası bir sistemin durumunun Ψ_0 dalga fonksiyonu ile tanımlanabileceğini ifade eder. İkinci postülasına göre her fiziksel niceliğe karşılık gelen bir \hat{O} operatörü vardır. Üçüncü postülasına göre ise bir operatörün öz fonksiyonları o operatörün işleyeceği uzayı geren baz vektörlerini oluştururlar. Baz vektörleri yani Ψ_0 dalga fonksiyonları normalize değilse operatörün beklenen değeri

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \frac{\int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 \, dv}{\int \Psi_0^* \Psi_0 \, dv} \quad (2.1)$$

ile tanımlanır. Ψ 'ler normalize fonksiyonlar iseler bu ifade

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 \, dv$$

şeklinde olur. Moleküler bir sistemde herhangi bir fiziksel niceliği hesaplamak için öncelikle o fiziksel niceliğe karşılık gelen operatör belirlenir. Daha sonra o moleküler sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen, normalize edilmiş dalga fonksiyonları kullanılarak Denk. (2.1) 'deki integraller hesaplanır. Kuantum mekaniğine göre, bir sisteme ait Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilirse, sistemin enerjisi ve buna bağlı olarak diğer fiziksel özellikleri hesaplanabilmektedir. Hidrojen atomu için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir. Fakat çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Elektronik yapı teorisi çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşıklıkları kullanarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler sağlamayı amaçlayan bir teoridir. Schrödinger denkleminin yazılmasında ve çözümlenmesinde ise molekülün geometrisi önem taşımaktadır

Elektronik yapı teorisinde hesaplama metotları iki ana başlık altında toplanabilir:

- Yarı deneysel metotlar

- Ab-initio metotları

Yarı deneysel metotlarda bilinen bazı deneysel parametreler teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elde edilmeye çalışılmaktadır.

Ab-initio metodlarında ise hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniğinin ilkeleri ve matematiksel yaklaşımlar kullanılarak tamamıyla teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab-initio* metodları, *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio* MO) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory DFT) olmak üzere iki farklı teoriye dayandırılarak türetilen metotlardan oluşmaktadır.

2.1. Schrödinger Denklemi

Moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında öncelikle moleküle ait,

$$H \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi_0(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

şeklindeki zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümlerinin bilinmesi gerekir (Schrödinger, 1926). Burada \vec{r} elektronların, \vec{R} çekirdeklerin konum vektörlerini temsil etmektedir. H hamiltoniyen operatörü, E sistemin enerjisi, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ise sistemin dalga fonksiyonlarıdır. Genel olarak bir sistemin hamiltoniyen operatörü, sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

ile potansiyel enerjisi,

$$V = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

ne karşılık gelen operatörlerinin toplamı,

$$H = T + V \quad (2.5) \quad H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Buradaki toplamlar bütün parçacıklar üzerindedir. m_i parçacıkların kütlesi, h Planck sabiti, r_{ij} iki parçacık arasındaki mesafe, q_i ve q_j sırasıyla parçacıkların yükleridir. Elektronlar için $q_i = -e$ çekirdekler içinse $q_i = +Z_i e$ 'dir.

Elektron ve M çekirdekten oluşan bir molekülün Denklem (2.6) 'daki hamiltonieni atomik birimlerde yazarsak

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

şeklinde olur. Burada $r_{iA} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_A \right|$, i.elektronla A. çekirdek arasındaki mesafe, $r_{ij} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|$, i. elektronla j. elektron arasındaki mesafe, $R_{AB} = \left| \vec{R}_A - \vec{R}_B \right|$, A ile B çekirdeği arasındaki mesafe, M_A , A. çekirdeğin kütlesi ile elektron kütlesi arasındaki oran ve Z_A , A. çekirdeğin atom numarasıdır. Bu hamiltoniyedeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim atom çekirdeklerinin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektronla atom çekirdekleri arasındaki Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim elektron-elektron etkileşmesini, beşinci terim ise çekirdek-çekirdek etkileşmesini temsil eder.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu atom ve moleküllerin için yazılan Schrödinger denkleminin çözümünü yapabilmek amacıyla bazı yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born-Oppenheimer Yaklaşımıdır. Born ve Oppenheimer yaklaşımına göre; nükleer hareketlerle, elektronik hareketler birbirinden ayrılır (Born ve Oppenheimer, 1927). Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronlarınkinden çok büyük olduğundan çekirdekler elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle elektronlar sabit bir çekirdeğin alanında hareket eden parçacıklar olarak kabul edilebilir. Bu durumda Hamiltoniyen ifadesi içindeki çekirdeklerin kinetik enerjisi terimi ihmal edilebilir. Çekirdekler arasındaki etkileşme ise bir sabit kabul edilir. Hamiltoniyenin kalan terimleri elektronik hamiltoniyen olarak tanımlanır. Elektronik hamiltoniyen M tane sabitlenmiş çekirdek yükü etrafında hareket eden N elektronu tanımlar.

$$H_{elect} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{IA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Bu durumda elektronik Schrödinger denklemi,

$$H^{elect} \Psi(\vec{r}) = E^{elect} \Psi(\vec{r}) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Burada çekirdeklerin koordinatları olan R hesaplara parametrik olarak katılır. E^{elect} elektronik enerjidir. Sisteme ait toplam enerji ise,

$$E^{topl}(\vec{R}) = E^{elect} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

Denk. (2.10) farklı çekirdek dizilişlerine karşılık gelen moleküler potansiyel enerji yüzeylerini tanımlar. Schrödinger denklemini çok elektronlu bir sistem için yazmak kolay olsa da He atomu gibi iki elektronlu bir sistem için bile denklemin tam çözümü yapmak imkânsızdır. Bu imkânsızlığın sebebi, hamiltoniyen içindeki elektron-elektron Coulomb etkileşim operatörüdür. Bu operatör çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayrılmasını imkânsız kılmaktadır. Çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denklemine ancak bir takım yaklaşıklıklar yapılarak çözülebilir. Elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elektronik yapı teorisi hesaplamaları ile yapılır. Bu amaçla Elektronik yapı teorisi içerisinde pek çok farklı metod geliştirilmiştir. Bu metodlar ya varyasyonel metodlar ya da pertürbasyon metodlarıdır. Varyasyonel metodlar iteratif yöntemlerle Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler sağlar. Bu şekilde elde edilen yaklaşık çözümlerin enerjileri, gerçek enerjiye bir üst sınır olmaktadır.

2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denkleminin Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Elektronik yapı teorisi çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşımlar kullanarak Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler sağlamayı amaçlayan bir teoridir. Elektronik yapı teorisinde hesaplama metodları ikiye ayrılır;

- Yarı deneysel metodlar
- Ab-initio metodları

Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılmaktadır.

Ab-initio metodlarında ise hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniğinin kanunları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab-initio* metodları, *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio* MO) ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı teoriye dayandırılarak türetilen metodlardan oluşmaktadır. Her iki teorisinin de temelinde elektronik Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler sağlamak vardır. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar tamamen teorik olduğundan yarı deneysel metodlardan bahsedilmeyecektir.

Ab-initio metodlarıyla hesaplama yapılırken öncelikle hesaplamanın yapılacağı sisteme ve hesaplanacak özelliklere uygun olacak şekilde bir hesaplama yöntemi kurulmalıdır. Hesaplama yöntemi kurulurken dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır.

- Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi
- Hesaplama için kullanılacak olan baz setinin seçimi

Ab-initio metodlarıyla hesaplama yapmak demek, bu metodlardan herhangi birisinin kullanılması ile elde edilen dalga fonksiyonlarının hesaplamalarda kullanılması demektir. Hesaplanacak olan fiziksel parametreye, istenilen hassasiyet değerine ve hesaplamanın yapılacak olduğu bilgisayar sistemine bağlı olarak uygun olan metodlardan biri seçilerek hesaplamada kullanılır. Burada metod seçimi tamamıyla araştırmacının konu hakkındaki bilgi ve deneyimine bağlıdır. *Ab-initio* hesaplamalarında kullanılacak olan bir metodun aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir.

- *Büyüklik uyumlu:* Birbirinden bağımsız olarak parçalara ayrılabilen herhangi bir moleküler sistem düşünelim. Öyle ki parçalardan her biri yine bir molekül olsun. Böyle bir sistemin herhangi bir özelliği bir metodla hesaplanmak istendiğinde; ayrı ayrı parçalar için yapılan hesaplama sonuçlarının toplamı, toplam sistem için parçalar arasındaki mesafe sonsuza gittiği zaman yapılan hesaplamanın sonucuna eşitse hesaplamada kullanılan metod, büyüklik uyumludur. Başka bir ifade ile bir dizi molekül için yapılan hesaplamalarda ortaya çıkan hatalar molekül büyüklüğü ile orantılı olarak artıyorsa hesaplamada kullanılan metodun büyüklik uyumlu olduğu söylenebilir.

- *Schrödinger denkleminin tam çözümüne uygun:* Hesaplamalarda kullanılan metodun teorik alt yapısı çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümüne mümkün olduğu kadar yakın sonuçlar verecek şekilde olmalıdır.

- *Varyasyonel:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod varyasyonel olmalıdır. Metodla hesaplanan enerji gerçek enerji değerinin bir üst sınırı olmalıdır.

- *Verimli:* Atomik ve moleküler sistemlerde yapılan *ab-initio* hesaplamaları oldukça fazla sayıda integral hesaplaması gerektirmekte ve hesaplamalarda varyasyonel bir döngü kurulmaktadır. Bu nedenle bu hesaplamalar ancak bilgisayarda yapılabilmektedir. Hesaplamalarda kullanılacak olan metod bilgisayar için verimli olmalıdır. Yani metodun çok fazla hafıza gereksinimi olmamalı ve hesaplamalar makul bir süre içerisinde yapılabilmelidir.

- *Tam sonuçlar veren:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod hesaplanacak olan özelliği mümkün olduğunca doğru hesaplamalıdır.

Fakat henüz bütün bu kriterlerin hepsini birlikte sağlayan ideal bir metod yoktur.

Hesaplamada kullanılacak olan baz setinin seçimi hesaplama için önemlidir. Baz setleri hesaplamalarda atomik veya moleküler orbitalleri temsil etmek üzere tasarlanmış matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Baz setlerinin boyutu büyüdükçe atomik ve moleküler orbitaller daha iyi temsil edilebilmekte fakat buna bağlı olarak hesaplamalarda metodun verimini düşürmektedir.

2.4. *Ab Initio* Moleküler Orbital Teori Metodları

Hiçbir deneysel veri kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında *Ab-initio* hesaplama teknikleri kullanılır. Hesaplamalarda deneysel verilere ihtiyaç duyulmaması ve tamamıyla teorik olması deneyicilerin çalışmalarını mukayese etme olanağı sağlamaktadır.

Bütün *ab-initio* hesaplamaları temelde zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamakta karşılaşılan zorluklar nedeniyle Schrödinger denkleminin çözümü imkansız hale gelmektedir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemleri kuantum mekaniksel olarak incelerken bir dizi yaklaşık metodlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) metodu, (Configuration Interaction) Konfigurasyon Etkileşmeleri (CI) metodu, Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi metodu (MP), *ab-initio* MO metodlarıdır.

2.4.1. Hartree-Fock Metodu

Hartree-Fock metodu çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerinin yapılabilmesi amacıyla kullanılır. Elde edilen dalga fonksiyonları antisimetriktir ve Pauli dışarlama ilkesine uygundur. Metodun en önemli özelliği varyasyonel mantığa uygun bir formalizme sahip olmasıdır.

1928 de Hartree çok elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümü hakkında, öz uyumlu alan SCF (Self Consistent Field) adı verilen başarılı bir varyasyonel yöntem geliştirmiştir (Hartree, 1928). Bu yönteme göre her elektron, çekirdeğin çekim alanı ile diğer elektronlardan kaynaklanan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Yani çok elektronlu bir sistem için yazılan Denk. (2.9) Schrödinger denklemi tek elektron dalga denklemine dönüştürülür. Atom veya moleküldeki elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonuna orbital denir (Hartree, 1928). Şayet atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **atomik orbital**, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna da **moleküler orbital** denir.

Sadece radyal kısımları tanımlayan $\psi_i(r)$ şeklindeki orbitallere **uzaysal orbitaller** adı verilir. Moleküldeki bir elektronu tam olarak tanımlayabilmek için dalga fonksiyonuna o elektronun spinini tanımlayan bir spin fonksiyonun da ilave edilmesi gerekmektedir. Elektron spinini belirleyen $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ şeklinde ortonormal iki spin fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi elektron spininin yukarı yönlü, ikincisi de aşağı yönlü olduğunu ifade eder. Bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlayan dalga fonksiyonuna da $\chi(x)$ **spin orbitali** adı verilir.

Böylece her bir $\psi(\vec{r})$ uzaysal orbitalinin α ve β spin fonksiyonu ile çarpılmasından iki tane spin orbitali oluşmaktadır.

$$\chi(x) = \begin{matrix} \psi(\vec{r}) \alpha(\omega) \equiv \psi(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r}) \beta(\omega) \equiv \bar{\psi}(\vec{r}) \end{matrix} \quad (2.11)$$

Bu spin orbitalleri, N elektronlu bir sistem için,

$$\begin{matrix} \chi_{2i-1}(x) = \psi(\vec{r}) \alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) = \psi(\vec{r}) \beta(\omega) \end{matrix} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.12)$$

şeklinde olup ortonormaldirler. Spin fonksiyonları da ortonormal olduğundan spin orbitalleri de ortonormal olacaktır. Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \chi_a(\vec{r}_1) \cdot \chi_b(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \chi_N(\vec{r}_N) \quad (2.13)$$

Hartree sezgi yoluyla bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmış ve öz uyum gerekliliğini temel alan bir tekrarlama süreciyle (Self Consistent Field SCF) bu denklemleri çözmüştür. Fakat Hartree'nin Denk. (2.13) 'deki dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygun değildir.

2.4.2. Slater Determinantları

1930 yılında Slater N elektronlu bir sistem için Hartree tarafından tanımlanmış olan dalga fonksiyonlarının yerine Slater determinant dalga fonksiyonlarını

geliştirmiştir (Slater, 1930). Slater tarafından geliştirilen dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygundur.

Slater determinantlarında, Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak üzere, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarına göre antisimetrik olan toplam N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ tek elektron spin orbitallerinden oluşturulur. Burada bahsedilen N elektronlu sistem atom veya molekül olabilir. Atomda bağımsız parçacıkların durumlarına karşılık gelen (n, l, m_l, m_s) dört kuantum sayısını x_i 'lerle temsil edilirse, N elektronlu bir sistem için en genel Slater determinant dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Slater determinantlarının sadece köşegen elemanları alınarak

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1), \chi_j(x_2), \dots, \chi_k(x_N)\rangle = |\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k\rangle \quad (2.15)$$

şeklinde kısa bir gösterim kullanılır.

Determinantın açık ifadesi

$$|\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_N\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \wp_n \{\chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_N(N)\} \quad (2.16)$$

şeklindedir. Burada \wp_n permütasyon operatörü, $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ normalizasyon faktörüdür. N tane elektron ve N tane spin orbitali vardır. Bu durum elektronların fark edilmezliği ilkesini karşılar. Determinantın satırlarını elektronlar, sütunlarını da spin orbitalleri etiketlemiştir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği de sağlar. İki

elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli ilkesine uygun olduğunu gösterir.

Ab-initio hesaplamalarında spin orbitalleri tam set olan bazı temel fonksiyonlar cinsinden yazılabilmektedir. Böylelikle dalga fonksiyonları spin orbitallerinin yerine kullanılan temel setlerin açılım katsayıları cinsinden ifade edilebilecektir.

Fock Slater'in Pauli ilkesine uygun olan Slater determinant dalga fonksiyonlarını kullanarak, Hartree'nin sezgi yoluyla yazdığı denklemlerin yerine literatürde Hartree-Fock denklemleri olarak bilinen denklemleri yazmıştır (Fock, 1930: 126, 795).

$$\hat{F}(r_i) \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.17)$$

Burada N tane elektron ve N_N tane çekirdekten oluşan bir molekül için $\hat{F}(r_i)$ fock operatörü atomik birimlerde

$$F(r_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_N} V_{IA}(r_{iA}) + \sum_{b \neq a}^N [J_b(r_i) - K_b(r_i)] \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır. Buradaki ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdek-elektron etkileşmesidir.

Bununla birlikte:

$$J_b(r_i) \chi_a(r_i) = \left[\int \chi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \right] \chi_a(r_i) \quad (2.19)$$

terimi coulomb etkileşim terimi ve

$$K_b(r_i) \chi_a(r_i) = \left[\int \chi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \right] \chi_b(r_i) \quad (2.20)$$

terimi değiş tokuş (exchange) etkileşimi terimidir.

Hartree-Fock (HF) denklemleri nümerik metotlarla çözülebilmektedir. Fakat nümerik metotlarla yapılan çözümler aslında pratik olmamaktadır. Roothaan ve Hall HF denklemlerinin çözümünü basitleştirmek amacıyla moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (MO-LCAO) şeklinde yazmışlardır (Roothaan, 1951: 69; Hall, 1951: 541). Böylece HF denklemlerinin çözümü basit bir dizi matris denkleminin çözümüne indirgenmiştir. Herhangi bir ψ_i moleküler orbitali ϕ_i atomik orbitalleri cinsinden

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada $C_{\mu i}$ ler katsayılar, N ise atomik orbitallerin sayısıdır. Atomik orbitaller ise daha sonra Bölüm 2.6'da verilen baz setleri cinsinden yazılmaktadır. Denk. (3.21) de verilen açılım Denk. (3.17) de yerine yazılırsa,

$$\sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0 \quad v = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

elde edilir. Burada $F_{\mu v}$ Fock-matrisinin elemanları, $S_{\mu v} = \langle \phi_{\mu} | \phi_v \rangle$ ise overlap integralleridir. Kapalı kabuklu bir sistemde Fock matrisinin elemanları,

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda \sigma} \left[(\mu v | \lambda \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | v \sigma) \right] \quad (2.23)$$

şeklinde dir. Burada $H_{\mu v}$ teriminin açık ifadesi,

$$H_{\mu v} = \langle \phi_{\mu} | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_v \rangle \quad (2.24)$$

olur. Denk. (2.23) de verilen $P_{\lambda \sigma}$ yoğunluk matrisi, $(\mu v | \lambda \sigma)$ ise elektron elektron etkileşme integralleridir ve sırasıyla, ieo lar moleküler orbitaller olmak üzere

$$P_{\lambda \sigma} = 2 \sum_{i=1}^{ieo} C_{\lambda i} C_{\sigma i} \quad (2.25)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\mu(2) \phi_\nu(2) \rangle \quad (2.26)$$

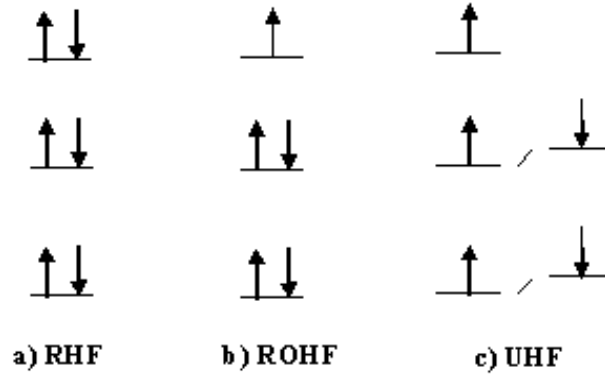
şeklinde verilirler.

Bu formalizm sadece kapalı kabuklu sistemler için geçerlidir. Kapalı kabuklu sistemlerde eşit sayıda α spinli ve β spinli elektron bulunur. Bu nedenle kapalı kabuklu sistemlerde $N/2$ tane uzaysal dalga fonksiyonu vardır ve Roothaan-Hartree-Fock formalizmine uygun $(N/2) \times (N/2)$ tane denklemin çözülmesi gerekmektedir.

HF metoduyla yapılan hesaplamalarda, başlangıçta sisteme ait Denk. (2.14) de verilen başlangıç dalga fonksiyonları kurulur. Slater determinantının içerdiği spin orbitalleri LCAO şeklindedir. Daha sonra Denk. (2.22) Hartree tarafından önerilen varyasyonel bir metot olan SCF metoduyla çözülerek Denk. (2.21) de verilen $C_{\mu i}$ katsayıları hesaplanır. Hesaplama sonucunda enerjiyi minimum yapan $C_{\mu i}$ katsayıları elde edilir. ϕ_μ atomik orbitalleri de bilinen baz setleri cinsinden yazıldığı için SCF hesaplamalarının sonunda enerjiyi minimum yapan ψ_i moleküler orbitalleri dolayısıyla Denk. (2.12) de verilen spin orbitalleri ve sistemin toplam dalga fonksiyonu belirlenmiş olur.

Kapalı kabuklu sistemler için yapılan HF hesaplamalarına literatürde spin sınırlı HF (Restricted Hartree-Fock RHF) denir. Bu çalışmada radikallere ait hesaplamalar yapılmıştır. Radikaller en az bir tane eşleşmemiş elektron bulunduran moleküllerdir. Dolayısı ile radikaller kapalı kabuklu sistemler değildir. Açık kabuklu sistemlerin Hartree-Fock metoduyla çalışılabilmesi için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi ROHF (Restricted Open Shell Hartree-Fock) spin sınırlı açık kabuk Hartree-Fock metodudur. Diğer metod ise UHF (Unrestricted Hartree-Fock) spin sınırsız Hartree-Fock metodudur. RHF metodunda herhangi bir spin orbitalinde bulunan α ve β spinli elektronların uzaysal orbitalleri Denk. (2.12) de verildiği gibi aynıdır. ROHF metodunda ise eşleşmemiş elektronların bulunduğu orbitalin dışında kalan spin orbitallerinin uzaysal kısımları aynı olmaktadır. UHF metodunda ise α ve β spinli elektronların uzaysal kısımları da birbirinden farklıdır. Şekil 2.1 de RHF, ROHF ve UHF metotlarında elektronların orbitallere dizilişleri şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 2.1 a) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırlı b) Açık kabuklu sistemelerde spin sınırlı c) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırsız durumlarda orbitallerde ki elektron yerleşimi ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi



ROHF metoduyla magnetik özellikleri hesaplamak için spin polarizasyon etkilerinin ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca ROHF metodunda hesaplanan varyasyonel enerji değerleri oldukça yüksek çıkmaktadır ve hesaplamalar için pratik bir metod değildir. Bu nedenle hesaplamalarda pek tercih edilmez.

2.4.3. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu

Kapalı kabuklu sistemler için Hartree-Fock metodu ve formalizmi yukarıda verilmiştir. Açık kabuklu sistemlerle yapılan çalışmalarda kullanılan UHF metoduna ait formalizm bundan biraz farklıdır. UHF metodunda HF denklemleri iki farklı spin durumu için ayrı ayrı yazılmalıdır. Bu durumda Denk. (2.18) 'deki HF denklemleri,

$$\hat{F}^{\alpha} c^{\alpha} = \hat{S}^{\alpha} c^{\alpha} \epsilon^{\alpha} \quad (2.27)$$

$$\hat{F}^{\beta} c^{\beta} = \hat{S}^{\beta} c^{\beta} \epsilon^{\beta}$$

biçiminde olur. Burada

$$F^{\alpha}(r_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_N} V_{IA}(r_{iA}) + \sum_{b \neq a}^N J_b(r_i) - \sum_{b \neq a} K_b^{\alpha}(r_i) \quad (2.28)$$

$$K_b^a(r_i)\chi_a(r_i) = \left[\int \chi_a^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(x_j) dx_j \right] \chi_b(r_i) \quad (2.29)$$

olup K ile temsil edilen exchange terimi sadece paralel spinli durumlarda ortaya çıkmaktadır (Szabo ve Ostlund, 1996). Açık kabuklu bir sistemde eşleşmemiş elektronun alfa spinli olduğunu düşünelim. Böyle bir sistemde alfa spinli elektronlar için yazılan Fock denklemindeki exchange etkileşmelerinin değeride büyüyecektir. Bu değer enerjiye negatif katkı sağladığından alfa spinli elektronların işgal ettiği orbitallerin enerjileri, beta spinli elektronların işgal ettikleri orbitallerin enerjilerinden biraz daha düşük olacaktır. Bu durum eşleşmemiş elektronların kendisi ile zıt spinli olan diğer elektronları polarize etmesi şeklinde de yorumlanabilmektedir. UHF metoduyla elde edilen dalga fonksiyonları açık kabuklu sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanışlı olmasına rağmen, metod az da olsa spin kirlenmelerine yol açmakta örneğin doublet bir sistem bir miktar quadret özellik gösterebilmektedir.

2.5. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)

Elektron korelasyon problemine çözüm getirmek için Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory (DFT)) alternatif bir yaklaşım getirmektedir. CI metotları ile DFT metotlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılık vardır (Parr, 1989; Politzer, 1995 ve Parr ve Yang, 1996). N elektronlu bir sistemde DFT, HF ve CI metotlarında olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında yerleşmiş elektron yoğunluğuyla ilgilenir. HF ve CI metotlarındaki sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini DFT de sistemin elektron yoğunluğu almaktadır (Parr, 1989; Parr ve Yang, 1996).

DFT'nin temelinde 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (HK) tarafından ortaya konmuş olan iki ana teorem vardır (Slater, 1974).

- Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebiliri, örneğin enerji, prensipte tam olarak sadece taban durum yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.

- Taban durum yoğunluğu, varyasyonel metod kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

Bu teoremler çok orijinal bir mantık ile türetilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlardan oluşmuş sistemde çekirdeklerin konumları sabit kabul edilir. Taban durumunda sistemin toplam enerjisini minimum yapan çekirdek koordinatları seçilir. Dolayısıyla böyle bir çekirdek alanında elektron yoğunluğu dahil her şey sistemin toplam enerjisini en düşük yapacak şekilde kendilerini ayarlarlar.

Hohenberg ve Kohn daha ilginç bir soru sormuştur. Çekirdeklerin oluşturduğu dış potansiyel tek olarak elektron yoğunluğundan hesaplanabilir mi? Taban durumundaki elektron yoğunluğunu biliyorsak çekirdeklerin yerini bulabilir miyiz? Evet gerçekte bu dönüşüm vardır. Bunun önemi yoğunluğu bildiğimizde sistemle ilgili tüm bilgiye sahip olacağımızdır.

Birinci teorem N elektronlu bir sistemin $V(r)$ dış potansiyelinin bağımsız olarak $\rho(r)$ elektron yoğunluklarıyla belirlenebileceğini ifade eder. Sisteme ait hamiltoniyen ve taban durumu dalga fonksiyonları sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Böylece sistemin enerjisi elektron yoğunluklarının bir fonksiyoneli olarak

$$E[\rho] = \int \rho(r) V(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T[\rho]$ kinetik enerji, $V_{ee}[\rho]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir.

HK tarafından ortaya konan ikinci teorem ise varyasyon prensibine benzemektedir. Herhangi bir sisteme ait $\rho'(r)$ elektron yoğunluğuna karşılık gelen $E[\rho']$ enerjisi, sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerji değerine bir üst sınırdır.

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (2.31)$$

Burada $E[\rho]$ sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerjiyi temsil eder.

1965 yılında Kohn ve Sham (KS) teoriiyi biraz geliştirerek DFT nin pratik bazı uygulamalarını yapmışlardır (Vosko, vd, 1980). KS birbiriyle etkileşen N elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemini, sistemin elektron yoğunluğunu veren bir dizi tek parçacık denklemi cinsinden yazdı.

Başlangıçta birbiriyle etkileşmeyen N elektronlu bir referans sistem olsun. KS tarafından bu N elektrona ait N tane orbitali elde etmek için önce,

$$H_s = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.32)$$
 hamiltoniyen ifadesi yazılmıştır. Sistemin taban

durumuna ait gerçek dalga fonksiyonu

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \rangle \quad (2.33)$$

dir. Burada ψ_i 'ler tek elektron Hamiltoniyenin en düşük enerjili öz fonksiyonlarıdır.

Yani

$$h_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.34)$$

$$h_s \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.35)$$

şekindedir. $V_N(r)$ dış potansiyeli içinde, birbiriyle etkileşmeyen sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r) \rho(r) dr \quad (2.36)$$

dir. Burada $T_s[\rho]$ referans olarak alınan sistemin kinetik enerjisidir ve

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.37)$$

şeklinde verilir.

Gerçek bir sistemde N elektron birbiriyle etkileşmekte ve enerji ifadesi, $J[\rho]$ Coulomb etkileşim enerjisini ve $E_{xc}[\rho]$ exchange-korelasyon terimlerini de içermelidir. Böylece gerçek bir sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.38)$$

şeklinde yazılmalıdır. Burada $T[\rho]$ gerçek sistemin kinetik enerji fonksiyoneli olmak üzere $E_{xc}[\rho]$ terimi,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.39)$$

şeklinde yazılır. Sistemin efektif potansiyeli ise,

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.40)$$

dir. Burada $V_{xc}(r)$ exchange-korelasyon potansiyelidir ve

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.41)$$

şeklinindedir. Denk. (2.34) Hamiltoniyeni, referans sistemine ait kinetik enerji ile gerçek sisteme ait efektif potansiyel terimlerini içermektedir. Buraya kadar yapılan işlemlerin ışığında KS tek elektron denklemleri için

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i^{KS} = \epsilon_i\psi_i^{KS} \quad i = 1,2,3,\dots,N \quad (2.42)$$

şeklinde bir ifade türetmiştir. Buradaki ψ_i^{KS} özfonksiyonları Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitaller kullanılarak,

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (2.43)$$

şeklinde sistemin elektron yoğunluğu yazılabilir. Denk. (2.51) ile verilen KS denklemleri Denk. (2.23) ile verilen HF denklemlerine benzemektedir. KS orbitalleri LCAO yaklaşımına göre yazıldığında ancak $E_{xc}[\rho]$ terimi bilinirse KS denklemleri, HF denklemlerinin çözüldüğü gibi çözülebilir. Ne yazık ki $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli tam olarak yazılamamaktadır. Bu terimi yazabilmek için yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation LDA) (Parr, 1989; Politzer, 1995; Vosko, 1980 ve Ziegler,

1991) ve geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) (Perdew, 1986; Becke, 1988) gibi yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar yapıldığında E_{xc} terimi, exchange fonksiyonelleri E_x ve korelasyon fonksiyonelleri E_c şeklinde iki parçaya ayrılmaktadır:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.44)$$

KS tarafından geliştirilen DFT teorisinin moleküler sistemlere uygulanabilmesi için yapılan ilk yaklaşım yerel spin yoğunlukları yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) (Parr, 1989; Politzer, 1995 ve Slater, 1974) dır. Bu yaklaşımda Exchange-korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (2.45)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ε_{xc}^{LSDA} , parçacık başına exchange-korelasyon enerjisidir. Bu yaklaşım dahilinde exchange fonksiyonelleri Slater tarafından, korelasyon terimleri de Vasko, Wilk ve Nusair tarafından geliştirilmiş ve SVWN fonksiyonelleri oluşturulmuştur (Ziegler, 1991). LSDA fonksiyonelleri moleküler hesaplamalarda kullanışlı olmakla birlikte moleküler bağ enerjilerinin hesaplanmasında gerçek değerlerden çok büyük sapmalar tespit edilmiştir (Labanowski ve Andzelm, 1991).

GGA yaklaşımı LSDA yaklaşımı ile elde edilen exchange-korelasyon fonksiyonellerine yerel spin gradyentlerini de ilave eden düzeltmeler getirerek

$$E_{xc}^{GGA} = \int [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)] dr \quad (2.46)$$

şeklinde yazılmaktadır. Korelasyon fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew literatürde (P86) (Perdew, 1986: 8822, 7406), Lee, Yang ve Parr literatürde (LYP) (Vosko, 1980), Perdew ve Wang literatürde (PW91) (Weniger, 1983) olarak bilinen korelasyon düzeltmeleri yapmışlardır. Bunlar içinde özellikle LYP fonksiyonelleri korelasyon enerjilerini oldukça iyi hesaplamaktadır.

Exchange fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew ve Yang literatürde (PW86) (Perdew, 1986: 8800), Becke (B88) (Becke, 1988: 3098) olarak bilinen fonksiyonelleri türetmişlerdir.

LSDA yaklaşımına GGA düzeltmeleri yapıldığında pek çok hesaplamada daha iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen termokimyasal hesaplamalarda ve reaksiyon bariyer yüksekliklerinin hesaplanmasında bir takım sıkıntılarla karşılaşmıştır. Bu sıkıntıları gidermek amacıyla Becke tarafından adyabatik uyum formülü türetilmiş ve yarım-yarım fonksiyonelleri adı verilen fonksiyoneller elde edilmiştir (Becke, 1993: 1372).

DFT'ye en büyük katkılardan bir tanesi 1993 yılında Becke tarafından exchange teriminin hibrit fonksiyonelleri adı verilen fonksiyonellerle ifade edilmesi ile olmuştur (Becke, 1993: 1372). Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli B3LYP olarak bilinen bu fonksiyonel HF exchange, LSDA exchange-korelasyon, ve gradyent düzeltme terimlerini içermektedir. Becke'nin elde ettiği hibrit exchange fonksiyonelleri ile farklı korelasyon fonksiyonelleri birleştirilerek amaca göre farklı DFT metodları oluşturulabilmektedir. Örneğin B3LYP metodunda Exchange fonksiyoneli Becke'nin hibrit fonksiyonelleri ile LYP korelasyon fonksiyonellerinin birleşimi ile oluşturulmuştur.

2.6. Baz Setleri

Buraya kadar çok elektronlu sistemlere ait elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini bulmak amacıyla tasarlanmış *Ab-initio* metodlarının teorik temelleri verilmiştir. *Ab-initio* metodlarının tamamında hesaplamalara Denk. (2.14) 'de verilen başlangıç dalga fonksiyonları seçilerek başlanır. Bu dalga fonksiyonuna deneme dalga fonksiyonu adı verilir. Burada akla 'sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümü bilinmiyorsa deneme dalga fonksiyonlarındaki moleküler orbitaller nasıl yazılıyor?' şeklinde bir soru gelmektedir. Bilindiği gibi *Ab-initio* metodlarında moleküler orbitaller, Denk. (2.27) de verildiği gibi atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yazılmaktadır. Benzer şekilde atomik orbitaller de Denk. (2.28) 'de olduğu gibi tam set olan bazı fonksiyonlar cinsinden yazılabilir. Böylece moleküler orbitaller Denk. (2.29) ifadesinde olduğu gibi baz fonksiyonları cinsinden ifade edilebilmektedir. Bu şekilde yalnız bir orbitali temsil eden fonksiyonlara **baz fonksiyonu**, atomun bütün orbitallerini temsil eden baz fonksiyonları kümesine de **baz seti** denir. Moleküler hesaplamalarda atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları iki grup altında toplanabilir. Bunlardan

birincisi (Exponential Type Orbitals) Üstel Tipte Orbitaler (ETO), ikincisi ise (Gaussian Type Orbitals) Gaussiyen Tipi Orbitaler (GTO) den oluşur.

ETO'leri üç grupta inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi Hidrojen' e benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkarlar. Schrödinger denkleminin çözümleri, genellikle, doğru değerlere en yakın olarak kabul edildiğinden atomlar için uygun baz olurlar. Bu dalga fonksiyonlarına **Hidrojenik dalga fonksiyonları** denir. Bu fonksiyonlar içerisindeki **Associated Legendre** ve **Associated Laguerre polinomları** tam bir settir. Ancak bunlar, atomik ve moleküler hesaplamalar için kullanışlı değildirler.

ETO'lerin ikinci gurubunda Weniger ve Steinborn'un **B fonksiyonlarını** söyleyebiliriz (Weniger ve Steinborn, 1983: 2026). Bu fonksiyonların asimptotik durumları, Bessel polinomlarının bazı özellikleri üzerine dayanmaktadır. Bessel polinomları ise indirgenmiş Bessel fonksiyonları ile yakından ilişkilidir. Ancak indirgenmiş bessel fonksiyonlarının asimptotik açılımlarında yer alan, yüksek mertebeli terimlerin türetilmesi için uygun hızlandırıcı metodlara ihtiyaç vardır. İndirgenmiş Bessel fonksiyonları lineer ve logaritmik yakınsak seriler için kullanılan bağıntılarla hızlandırılmadıkça kullanışlı sayılmazlar (Pauling, 1935).

ETO'lerin üçüncüsü **Slater Tipi Orbital** (STO) 'lerdir. Moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital tipi, bir elektron Slater fonksiyonlarıdır. İşgal edilmiş her bir orbital için, bir veya daha fazla STO'in göz önüne alındığı çok elektronlu bir atoma ait temel bir set oluşturulabilir (Pauling, 1935). İşgal edilmiş her bir orbital için sıklıkla üstel terimleri aynı olan bir temel minimum set tanımlanabilir. Slater tipi orbitaller,

$$\psi_{nlm}(r, \zeta) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.47)$$

şeklindeki fonksiyonlardan oluşur. Burada N normalizasyon sabiti, n orbitalin baş kuantum sayısı, ζ orbital üssü, ve $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir. Slater buradaki ζ 'yı, Z atom numarası ve s ekranlaşma sabiti olmak üzere,

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (2.48)$$

şeklinde tanımlamıştır.

Denk. (2.47) 'de verilen fonksiyonlar ya da bu fonksiyonların lineer kombinasyonları atomik orbitalleri çok iyi bir şekilde temsil edebilmektedir. Atomlarda bu fonksiyonlar kullanılarak yapılan *ab-initio* çalışmalarında çok iyi sonuçlar elde edilmektedir. Fakat moleküler hesaplamalarda karşılaşılan çok merkezli integrallerin hesaplamalarında sıkıntılar ortaya çıkmaktadır. Çok merkezli integraller STO'lar kullanıldığında hesaplanamamaktadır. Bu nedenle STO'lar moleküler hesaplamalarda verimli bir şekilde kullanılamamaktadır.

İlk olarak S.F. Boys 1950 yılında yaptığı bir çalışmada moleküler hesaplamalarda STO'lara alternatif olarak GTO'ların kullanılabileceğini göstermiştir (Boys S.F, 1950: 542-554). Bu çalışma moleküler *ab-initio* hesaplamalarında devrim niteliğindedir. Çünkü o zamanlarda tıkanmış olan moleküler hesaplamaların önünü açmış ve bu alanda çok büyük gelişmelere yol açmıştır. Günümüzde *ab-initio* hesaplamalarının hemen hemen hepsi GTO'lar kullanılarak yapılmakta, bu alanda hazırlanan paket programların hepsi GTO'lara uygun olarak düzenlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada GTO'lar kullanılmıştır.

2.6.1. Gaussiyen Tipi Orbitaller

Ne yazık ki ETO'lerle hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli integraller istenilen kolaylıkta ve hassasiyette aynı zamanda makul bir süre içerisinde hesaplanamamaktadır. Bu nedenle bu integrallerin daha hızlı ve daha kolay bir şekilde hesaplanmasında kolaylık sağlayan GTO'leri burada tanıtacağız.

Gaussiyen tipi orbitaller

$$g(\alpha(l, m, n, x, y, z)) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.49)$$

şeklindeki fonksiyonlar veya bu fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşturulurlar. Bu fonksiyonlara Gaussiyen ilkel fonksiyonları denir. Burada N normalizasyon sabiti, l, m, n pozitif tam sayılar (Kuantum sayılarıyla karıştırılmamalıdır!), α orbital üssü, x, y, z kartezyen koordinatlardır. Gaussiyen ilkel fonksiyonlarındaki l, m, n tam sayılarının toplamı tanımladığı atomik orbitalin açılmal

momentum kuantum sayısına eşittir ($L = l + m + n$). Eğer $l + m + n = 0$ ise g fonksiyonu, S tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 1$ ise g, p tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 2$ ise g, d tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyondur.

Farklı katsayılarla ve farklı üslere sahip birçok Gaussiyen tipi ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu alınarak STO'lere yakın fonksiyonlar elde edilebilir. Bir STO'yu dört, beş veya daha fazla GTO ile temsil etsek bile integral hesaplamaları STO'lerle yapılan integral hesaplamalarından daha hızlı ve daha kolay olmaktadır.

Aslında Gaussiyen tipi orbital şeklinde bir tanımlama yapmak yanlıştır. Çünkü bunlar gerçek orbital değildirler. Ancak bunların lineer kombinasyonu ile oluşturulan ve STO'lara benzetilen fonksiyonlar kümesi bir orbital oluşturabilir.

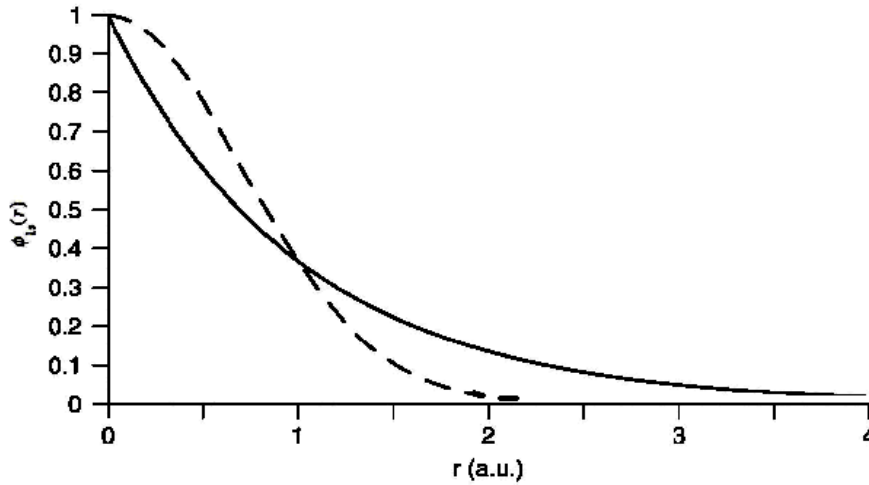
Bu nedenle biz yukarıda yazdığımız fonksiyonlara Gaussiyen ilkel fonksiyonları diyeceğiz. Gaussiyen ilkellerinin STO'lardan farkı r^{n-1} çarpanının olmamasıdır ve açısal momentuma bağlı kısım kartezyen koordinatların bir fonksiyonu olarak yazılmasıdır. Ayrıca üstel ifadenin üssü ise r yerine r^2 olarak yazılır. Gaussiyen fonksiyonlarda veya Gaussiyen ilkellerinde r^{n-1} teriminin yokluğu nedeni ile sadece 1s, 2p, 3d, 4f tipi orbitaller belirlenebilir. Diğer orbitaller ise bu temel ilkel fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Örneğin 2s, 1s lerin lineer kombinasyonu, 3p, 2p lerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Bu durum ise integral hesaplamalarında bize kolaylık sağlamakta ve integrallerin hesaplanması daha az zaman almaktadır.

Gaussiyen ilkel fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$\begin{array}{lll}
 1s = Ne^{-ar^2} & 3d_{xx} = Ne^{-ar^2} x^2 & 4f_{xxx} = Ne^{-ar^2} x^3 \\
 2p_x = Ne^{-ar^2} x & 3d_{xy} = Ne^{-ar^2} xy & 4f_{xxy} = Ne^{-ar^2} x^2 y \\
 2p_y = Ne^{-ar^2} y & 3d_{xz} = Ne^{-ar^2} xz & 4f_{xyz} = Ne^{-ar^2} xyz. \\
 2p_z = Ne^{-ar^2} z & 3d_{yy} = Ne^{-ar^2} y^2 & \\
 & 3d_{yz} = Ne^{-ar^2} yz & \\
 & 3d_{zz} = Ne^{-ar^2} z^2 &
 \end{array}$$

Gaussiyen ilkel fonksiyonları ile çok merkezli integrallerin hesaplanması oldukça kolaydır (Dereli, 2002). Fakat bu fonksiyonlar atomik orbitalleri istenildiği gibi temsil edemezler. Gaussiyen ilkel fonksiyonları her ne kadar çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kolaylıklar sağlasa ve ayrıca bu integrallerin hesaplanması bilgisayar tekniği açısından az zaman alsa da, bu fonksiyonlar moleküler orbitallere pek benzemezler. Yani Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uymaz.

Şekil-2.2 Hidrojen atomunun 1s orbitali için STO (düz çizgili) ile Gaussiyen ilkel fonksiyonların (kesik çizgili) karşılaştırılması.



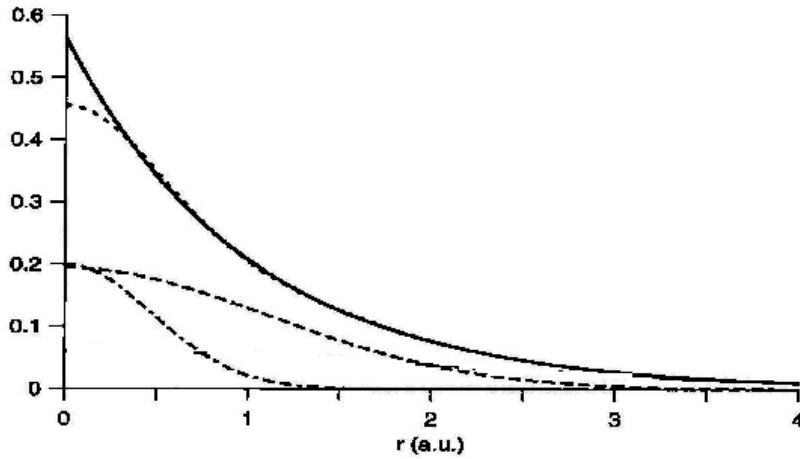
Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi Gaussiyen ilkel fonksiyonlar bilhassa çekirdekten çok uzak ve çekirdeğe çok yakın bölgelerde gerçek atomik orbitalleri iyi tanımlayamazlar. Bu nedenle çok sayıda ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonları kullanılarak oluşturulan baz fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uydurulmaya çalışılır. Bu şekilde Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile oluşturulan baz fonksiyonlarına,

$$G_{\mu} = \sum_i \zeta_{\mu i} g_i(\alpha_i, \vec{r}) \quad (2.50)$$

(Contracted Gaussian Functions) daraltılmış veya gruplanmış Gaussiyen baz fonksiyonları (CGF) denir. Burada $\zeta_{\mu i}$ açılım katsayılarını, $g_i(\alpha_i, \vec{r})$ Gaussiyen ilkel fonksiyonlarını göstermektedir. Bir orbitali temsil eden baz fonksiyonu G_{μ} , $\zeta_{\mu i}$

katsayıları ve α_i üsleri ile tanımlanır. Baz setleri ise bir atom için ζ_{μ_i} ve α_i lerin temsil ettiği baz fonksiyonlarından oluşan bir küme ile tanımlanır. CGF'ler STO lara uydurularak (fit edilerek) ya da atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilir. Mesela bir STO iki, üç veya daha fazla ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu ile temsil edilebilir Şekil 2.3 de Hidrojen atomunun 1s orbitali için tanımlanan STO, iki Gaussiyen ilkel fonksiyon ile temsil edilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi çekirdeğe çok yakın bölgelerde iki eğrinin uyumu iyi değildir. Bu uyum daha fazla ilkel fonksiyon seçilerek sağlanmaya çalışılmaktadır ya da herhangi bir atomik orbitali temsil etmek üzere çok sayıda gaussiyen ilkel fonksiyon seçilerek atomik SCF hesaplaması yapılır. Hesaplama sonucunda elde edilen katsayılar veya üsler moleküler hesaplamalarda kullanılır. Fakat atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilen bu baz fonksiyonları ve baz setleri moleküler hesaplamalar için kullanışlı olmayabilir. m baz fonksiyonundan oluşan bir baz seti için hesaplanacak olan $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane bir elektron integrali ve $\frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m)$ tane iki elektron integrali vardır (Pauling L, 1935). m oldukça küçük olsa bile hesaplanacak integrallerin sayısının oldukça çok olacağı görülmektedir. Bu durum bilgisayar tekniği açısından büyük bir hesaplama zamanını gerektirir. Bu durumda atomik veya moleküler orbitalleri temsil edecek olan temel setlerin mümkün olduğunca az sayıda fonksiyonlardan oluşan bir set olması istenir. Bu nedenle hesaplama sonunda elde edilen Gaussiyen ilkel fonksiyonları gruplandırılarak CGF'ler oluşturulur.

Şekil-2.3 Hidrojen atomunun 1s orbitali için farklı üslere sahip iki GTO (kesik çizgili, altta) nun lineer kombinasyonunun (kesik çizgili, üstte) bir STO'ya (düz çizgili, üstte) uydurulması.



2.6.2. Gaussiyen Baz Setleri

Gaussiyen ilkel fonksiyonları her ne kadar çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kolaylıklar sağlasa ve ayrıca bu integrallerin hesaplanması bilgisayar tekniği açısından az zaman alsa da, bu fonksiyonlar moleküler orbitallere pek benzemezler. Yani gaussiyen ilkel fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uymaz. Bu sorunu aşmak için gaussiyen ilkel fonksiyonlarının çok sayıda lineer kombinasyonları kullanılarak atomik orbitallere uygun baz fonksiyonları oluşturulur. Atomik orbitallere uygun baz fonksiyonları ya direk olarak SCF hesaplamalarıyla yada o atoma ait STO lara fit etme yoluyla elde edilir. Bir atoma ait bütün orbitalleri bu şekilde tanımlayan fonksiyonlar kümesi ise o atoma ait baz seti olarak tanımlanır. Bazı durumlarda gaussiyen baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonları kullanılarak ta baz setleri oluşturulabilmektedir.

Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının lineer kombinasyonu alınarak oluşturulan fonksiyonlara Daraltılmış Gaussiyen Fonksiyonlar (CGF) (Contracted Gaussian Functions) denir.

$$\phi_{\mu}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^W d_{p\mu} g_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, r - R_p) \quad (2.51)$$

Buradaki W daraltmanın boyutu, $d_{p\mu}$ ise daraltma katsayılarıdır.

Gaussian baz fonksiyonları bazı durumlarda Daraltılmış Gaussian Fonksiyonların (CGF) lineer kombinasyonundan oluşturulurlar. Gaussiyen baz setleri de bu şekilde daraltılmış Gaussiyen fonksiyonların bir kümesidir. CGF lerin daraltma katsayıları, üsleri ve daraltmanın boyutu uygun bir şekilde seçilerek istenilen herhangi bir fonksiyona veya atomik orbitale benzetilebilir. Bu şekilde elde edilen fonksiyonlar moleküler hesaplamalarda kullanılabilir. Moleküler hesaplamalarda kullanılan CGF lerin üsleri ve katsayıları hesaplama boyunca değişmez. Baz setlerini oluşturmakta kullanılan daraltılmış fonksiyonları oluştururken atomik SCF hesaplamalarının sonuçları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalara başlarken oldukça fazla sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonu kullanılır. Sonra bu Gaussiyen ilkellerinin üsleri ve katsayıları SCF hesaplamaları ile bulunur. Bulunan bu üsler ve katsayılar daha sonra yapılacak olan moleküler hesaplamalar için gerekli olan CGF leri oluşturmakta kullanılır. Yani çok sayıda ilkel fonksiyonla atomik hesaplama başlanır. İlkel fonksiyonlar belirlendikten sonra daraltma işlemi yapılır ve moleküler hesaplamalarda bu CGF ler kullanılır.

Literatürde gaussiyen baz setleri verilirken daraltmadan önceki ve sonraki baz fonksiyonlarını ifade etmek için sırasıyla normal parantez () ve köşeli parantez [] kullanılmaktadır. a , b , c ve x , y , z pozitif tam sayılar olmak üzere (as, bp, cd) notasyonu ile verilen bir baz setinde a tane s tipi, b tane p tipi, c tane d tipi gaussiyen ilkel fonksiyon kullanıldığı ve SCF hesaplamalarının sonunda s , p , d , ... orbitallerinin belirlendiği gösterilmektedir. Aynı baz seti moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere gruplandırıldığında oluşturulan CGF'ler ise $[xs, yp, zd]$ notasyonu ile verilmektedir. Bunun anlamı ise a tane s tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak x tane s tipi CGF'nin oluşturulmuş, b tane p tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak y tane p tipi CGF'nin oluşturulmuş, c tane d tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde gruplandırılarak z tane d tipi CGF'nin oluşturulmuştur. Bu $(as, bp, cd) / [xs, yp, zd]$ şeklinde veya $(a, b, c) / [x, y, z]$ şeklinde gösterilir.

Baz setleri iki ana kategoride incelenmektedir. Bunlardan ilki literatürde kullanılan küçük ölçekli baz setleri (Minimal Basis Sets), diğeri ise genişletilmiş baz setleri (Extended Basis Sets) Küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital yalnızca bir fonksiyonla temsil edilirken, genişletilmiş baz setlerinde ise bir orbital birden fazla fonksiyonla temsil edilmektedir.

Küçük ölçekli baz setleri literatürde STO-NG'ler olarak bilinir. Genişletilmiş baz setleri ise; Bütün orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Double-Zeta, Triple-Zeta, Quadrupole-Zeta Basis Sets), değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Split-Valence Basis Sets), polarizasyon fonksiyonu içeren baz setleri (Polarised Basis Sets), difüzyon fonksiyonu içeren baz setleri (Diffuse Basis Sets) şeklinde pek çok farklı baz setinden oluşmaktadır.

2.6.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG)

STO-NG baz setlerinde atomik orbitali temsil eden bir STO, N tane gaussiyen primitif fonksiyonun lineer kombinasyonundan oluşturulmaktadır. Her orbital bir baz fonksiyonu ile temsil edildiğinden orbitallerin toplam sayısı ile baz fonksiyonlarının sayısı birbirine eşittir. Bu tip temel setlere tek zetalı temel setler de denir. Bu tür temel setler küresel simetrik dağılımları çok iyi tanımlayabilirken, atom merkezli oldukları için çekirdekler arasındaki farklı elektron dağılımlarını çok iyi temsil edememektedirler. Ayrıca STO-NG'ler varyasyonel esnekliğide oldukça sınırlandırmaktadırlar. Çünkü atomik orbitaller birtek STO'nun tek zeta değeri ile temsil edildiğinden molekül içerisindeki atomlarda çeşitli etkilerle oluşan genişleme ve daralmaları ifade edememektedirler.

2.6.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri

2.6.2.2.1. Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Küçük ölçekli baz setlerinin hesaplamalarda karşılaşılan eksikliklerini gidermek amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Bu baz setlerinde farklı zetalı STO ların lineer kombinasyonu ile temsil edilen herhagi bir atomik orbital GTO lar cinsinden ifade edilmektedir. Şayet atomik orbital iki farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise iki zetalı (Double-Zeta Basis Set), üç farklı zetalı STO'nun

lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise üç zetalı (Triplet-Zeta Basis Set) baz setleri vb. şekilde ifade edilmektedir. Bu tip baz setlerinde s, p, d... tipi atomik orbitaller aynı tipte çok sayıda gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu kullanılarak SCF hesaplamalarıyla belirlenir ve daha sonra moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere CGF' ler oluşturulur. Bu tip baz setleri hesaplamalarda hassasiyeti artırırken hesaplama süresini ve hafıza gereksinimini artırmaktadır.

2.6.2.2.2. Değerlik Orbitaleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Bütün orbitaleri çok zetalı olan baz setlerinde karşılaşılan hesaplama süresi ve hafıza ile ilgili sıkıntıları azaltmak amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Pek çok kimyasal özelliğin incelenmesinde atomların değerlik orbitaleri, iç kabuk orbitalerinden daha fazla öneme sahiptir. Atomlar molekülleri oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde moleküler orbital teoriye göre iç kabuk orbitalerinde çok fazla değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle değerlik orbitalerini temsil eden fonksiyonlar iç kabuk orbitalerini temsil eden fonksiyonlara göre daha esnek olmalıdır. Bu nedenle değerlik orbitaleri çok zetalı olan baz setlerinde iç kabuk orbitaleri tek zetalı gaussiyen fonksiyonlarla ifade edilirken, değerlik orbitalerini temsil eden baz fonksiyonları iki veya daha fazla zetalı olmaktadır.

Bu baz setleri literatürde n-ijG veya n-ijkG şeklindeki bir notasyonlarla verilmektedir. Burada n, i, j, k pozitif tam sayılardır. n iç kabuk orbitalerini temsil eden baz fonksiyonundaki gaussiyen ilkel fonksiyonlarının sayısını vermektedir. İlk notasyondaki ij değerlik orbitalerinin iki zetalı, ikinci notasyondaki ijk ise değerlik orbitalerinin üç zetalı olduğunu göstermektedir. Her iki notasyondaki ij ve ijk' ler değerlik orbitalerindeki CGF' lerin içerdiği ilkel fonksiyonların sayısını temsil etmektedir.

2.6.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri

Buraya kadar anlatılmış olan baz setleri bazı hesaplamalarda istenilen hassasiyette sonuçlar verse de bazı eksiklikleri de vardır. Bu baz setlerinde atomik orbitaller s, p, d, f şeklinde bağımsız olarak düşünülmektedir. Molekül içerisinde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayrık bir şekilde düşünülemez.. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir polarizasyon etkisine sebep

olmaktadır. Yani pozitif yükler bir tarafta negatif yüklerde başka bir tarata yoğunlaşmaktadır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. S orbitallerine bir miktar p, p orbitallerine de bir miktar d karakteri karışır. Bu durum hibrit orbitallerinin oluşması şeklinde de düşünülebilir. Moleküler sistemlerde gözlenen atomik orbitallerin bu şekildeki deformasyonları, hafif atomlarda baz setlerine d ilkel fonksiyonlar, hidrojen atomuna ise p tipi ilkel fonksiyonlar ilave edilerek sağlanır. Hesaplamalarda kullanılan baz setimi tek zetalı, çok zetalı veya değerlik orbitalleri çok zetalı olabilir. Bu baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edilerek polarizasyon etkileride hesaplamalara katılmış olur.

Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edildiğinde

$n-ijG^*$ [n-ijG (d)] veya $n-ijG^{**}$ [n-ijG (d, p)] şeklinde özel bir notasyon kullanılır. Burada (*) hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonlarının (**) ise hafif atomlara d tipi, hidrojen atomuna ise p tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiğini göstermektedir.

2.6.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri

Bazı hesaplamalarda çekirdekten çok uzak bölgelerin hassas bir şekilde temsil edilmesi gerekebilir. Anyonların, zayıf bağların doğru bir şekilde tanımlanmasında, dipol momentlerin ve kutuplanabilirlik özelliklerinin hesaplanmasında dalga fonksiyonlarının çekirdekten uzak bölgeleri iyi tanımlaması gerekmektedir. Böyle durumlarda baz setlerine difüzyon fonksiyonları denen ilave fonksiyonlar eklenir. Bu fonksiyonların üsleri küçüktür ve çekirdekten uzaklaştıkça dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji değerleri azalır. Difüzyon fonksiyonları çoğunlukla s ve p tipi gaussiyen ilkel fonksiyonlarından oluşur. Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edildiğinde $n-ij+G$ veya $n-ij++G$ şeklinde özel bir notasyon kullanılır. $n-ij+G$ notasyonu hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun ilave edildiğini, $n-ij++G$ notasyonu da hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun, hidrojen atomuna ise bir s tipi gaussiyen ilkel fonksiyonun ilave edildiğini gösterir.

2.6.2.2.5. Double ve Triple-Zeta Baz Setleri ve Split-Valans Baz Setleri

Split valans (SV) baz setleri 1970 lerde John Pople ve arkadaşları tarafından bulundu. Bu baz setleri toplam fonksiyonunu daha kesin ve mantıklı yapmak için baz setlerinin genişletilmiş halidir.

Moleküler orbital teori, atomların molekülleri oluştururken iç kabuklarının çok etkilenmediğini asıl değişikliğin değerlik orbitalinde oluştuğunu kabul eder. Dolayısıyla bir baz setini büyütürken molekülü oluşturan atomların değerlik orbitallerini temsil eden baz fonksiyonu sayısı arttırılabilir. Sonuç olarak; SV'de iç kabuklar küçük ölçekli baz setleri ile, değerlik orbitalleri ise fazla sayıda fonksiyon ile temsil edilir ve değerlik orbitalini temsil eden fonksiyon sayısına göre isimlendirilir. Örneğin; değerlik orbitlini temsil eden fonksiyon sayısı iki tane ise değerlik orbitalleri iki-zetalı baz setleri (valans double-zeta baz seti-VDZ), üç tane ise değerlik orbitalleri üç-zetalı baz setleri (vajans triple-zeta baz seti-VTZ) şeklinde isimlendirilir. Dunning ve arkadaşlarının D95 baz setleri DZ-tipi baz setleridir ve bu 1s ve 2s atomik orbitallerini tanımlamak için 9 s-tipi ilkel Gaussian ve 2p atomik orbitallerini tanımlamak için 5 p-tipi ilkel Gaussian kullanır.

SV baz setleri N-klG ve N-klmG notasyonu ile gösterilir. Burada N, iç kabuk orbitallerini temsil eden baz fonksiyonundaki Gaussian ilkellerinin sayısını; kl ve klm ise değerlik orbitallerini temsil eden CGTF'ların sayısını temsil eder. N-klG valans double-zeta (VDZ), N-klmG ise valans triple-zeta (VTZ) baz setleridir.

En küçük SV baz setleri 3-21G olarak belirtilir. 3-21G; 1s orbitali için (yani iç orbital) 3 ilkel kullanır. Valans orbitalleri iki baz fonksiyonuna yararılır. Daha içteki fonksiyon 2 Gaussianin daraltılmışıdır ve onun dışındaki fonksiyon tek bir gaussiandır. Örneğin hidrojen atomu için; tek valans orbitali iki Gaussian grubuna ayrılır.

Hidrojen için 3-21G dalga fonksiyonu şu şekilde gösterilebilir;

$$\phi_H = \phi_S + \phi_{S_1} \quad (2.52)$$

$$\phi_S = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} \quad (2.53)$$

$$\phi_{s^1} = c_3 e^{-\beta_{31} r^2} \quad (2.54)$$

SV baz seti prensibine dayalı C atomu; içteki 1s orbitali bir ve 2 (2s, 2px, 2py, 2pz) =2 4=8 valans orbitali ile gösterilebilir. Karbon atomunun daha içteki orbitali (1s) altı ilkel belirtilir ve dört valans orbitali (2s, 2px, 2py, 2pz) iki daraltılmış orbitalle belirtilir. Her bir daraltılmış orbital; üç tane daraltılmış ve bir tane de daraltılmamış orbitalden oluşan dört ilkel içerir. Bu yüzden karbon atomunu belirtmek için gerekli ilkelerin sayısı; 6 (iç) + 4x4 (valans elektronlar) = 22 tanedir.

4-31G ve 6-31G baz setleri aynı ilke üzerinde biraz daha geniş değişimlerdir. SV ya da DZ-tipi baz setlerinde valans orbitaller için daha iç ve daha dış fonksiyonların kullanımı bu orbitallerin genişlemesine ya da moleküler hesaplamalarda daraltmaya izin verir. 6-311G baz seti bir üçlü split valans baz setidir; değerlik kısmında TZ nitelikleri vardır fakat çekirdekte en az derecededir. Karbon atomu için 6-311G, 26 ilkel Gaussian ile 13 baz fonksiyonuna yarılr. Split valans baz setleri orbitalin boyutunu değiştirmeye izin verir. Bu bir moleküler orbital çevresi sağlamak için ilk basamaktır. Moleküler orbital formülasyonunda, atomik orbitalin biçimi bile değiştirilir. Bu yüzden baz setinde daha çok ilavelere gerek duyarız. (Ramachandran, Deepa ve Namboori, 2008)

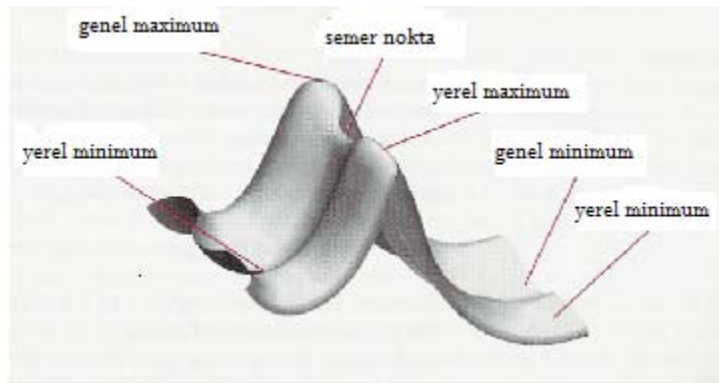
2.7. Geometri Optimizasyonu

Moleküler kuantum mekaniğinin en başarılı uygulamalarından biri moleküler geometrinin teorik olarak belirlenebilmesidir. Bir çok durumda ab-initio metotları kullanılarak, bağ uzunlukları deneysel değerlere ± 0.02 Angstrom ve bağ açıları deneysel değerlere $\pm 5^0$ yaklaşıklıkla hesaplanabilmektedir (Szabo ve Ostlund, 1982).

Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonun amacı molekülün en kararlı olduğu yani enerjinin minimum olduğu durumları belirlemektir. Geometri optimizasyonu sonucunda, molekülün enerjisinin minimum olduğu atomik dizilişler elde edilir.

Farklı molekül geometrilerinin, molekül enerjisi üzerindeki etkisi moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile anlaşılır. Denk. (.210) 'da verildiği gibi molekül enerjisi çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen şekildeki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi tanımlar.

Şekil-2.4 Geometri Optimizasyonuna ait noktaların gösterimi



Potansiyel enerji yüzeyi molekül geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometriyi tanımlar.

Potansiyel enerji yüzeylerinde özel önemi olan bazı noktalar şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Genel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasıdır.

Yerel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.

Genel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasıdır.

Yerel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.

Semer Nokta: Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılır. Bu çalışmada bizim için bir önem taşımamaktadırlar.

Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farklı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Genel minimum en düşük enerjili konformasyonu belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı konformasyonlarını belirler. Molekül eğer farklı konformasyonlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma sahip olacaktır.

Saddle point iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünlerde kararlı yapılarıdır.

Geometri optimizasyonunda amaç minimumları belirlemektir. Bir başlangıç geometrisi ile hesaplamaya başlanır. Daha sonra bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Bu enerji potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyenti hesaplanarak enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (2.55)$$

enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden saddle pointler de olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılır. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda bütün frekanslar reel iken, saddle point noktalarına karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner frekans vardır (Bohr, 1913).

Eğer üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen atomik dizilişler kolaylıkla belirlenecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmesi

gerekir. Açık formüller potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgeden optimizasyona başlamamızı sağlarlar. Ayrıca literatürde kimyacılar tarafından kullanılan ve belli bazı atomlar arasındaki bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve dihedral açıları veren referans kartların kullanımı da optimizasyon başlangıcında uygun bir geometrinin belirlenmesinde yararlı olmaktadır.

Moleküllerin geometri optimizasyonları *ab-initio* metotlarıyla yapılmaktadır. Geometri optimizasyonunda ard arda yapılan SCF hesaplamaları içeren bir döngü kurulmaktadır. Bazı durumlarda bu döngülerin sayısı oldukça fazladır. Bu ise hesaplama süresini oldukça artırmaktadır. Bu sıkıntıyı ortadan kaldırmak için optimizasyonda genellikle küçük ve orta ölçekte baz setleri tercih edilmektedir.

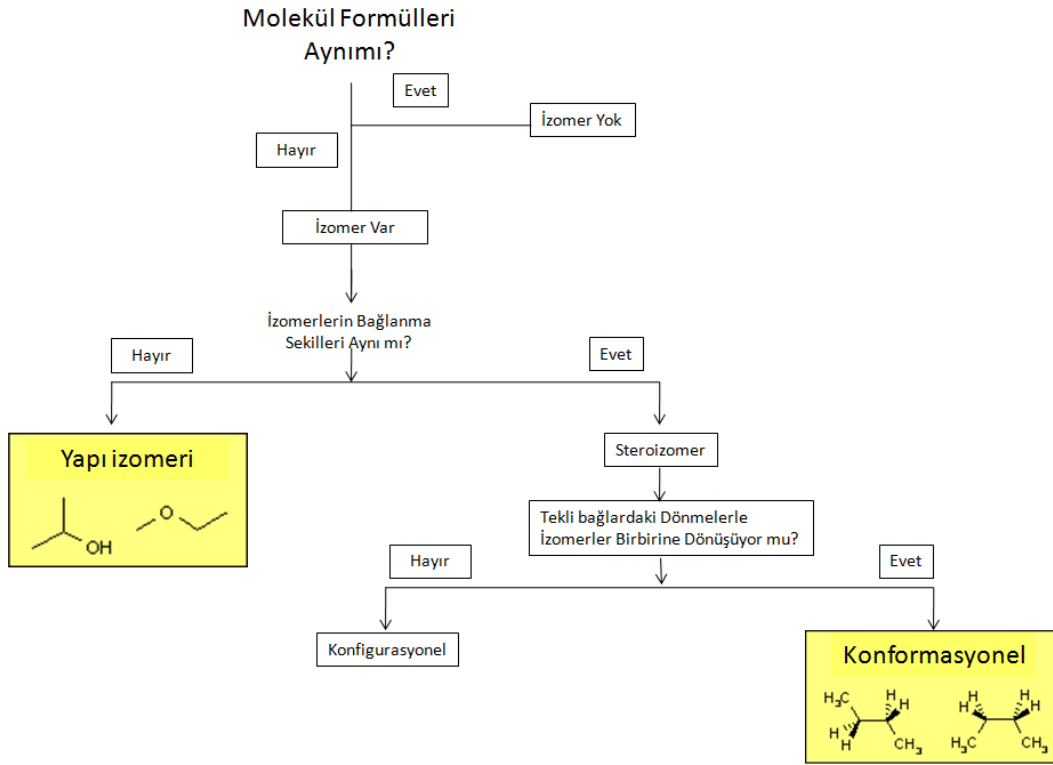
Optimize edilmiş molekül geometrisi kullanılarak yapılan *ab-initio* enerji hesaplamalarıyla sistemin enerjisini minimum yapan dalga fonksiyonları elde edilir. Bu dalga fonksiyonları ile sisteme ait fiziksel özelliklerin beklenen değerleri hesaplanabilir.

2.8. Konformasyon Analizi

Molekül enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül özelliklerinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün özelliklerini etkiler.

Aynı molekül formülüne sahip, farklı bileşiklere izomer denir. İzomerlerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri birbirinden farklıdır ve iki alt grupta incelenir. Aynı molekül formülüne sahip ancak atomlarının birbirine farklı bir sıra ile bağlanmaları nedeniyle farklılaşan izomere yapı izomerleri denir. Stereoizomerler, yapı izomerleri olmayıp yapılarındaki atomlar aynı sırada bağlanmışlardır. Stereoizomerler yalnızca moleküllerin düzenlemeleriyle farklılaşırlar.

Şekil-2.5 İzomer Algoritması



Sadece sigma bağına sahip gruplarda bu bağlar etrafında dönmeler vardır. Sigma bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekillerine molekülün konformasyonları denir. Grupların sigma bağı etrafında dönmeleri sonucu molekülün uğradığı enerji değişiminin analizine ise **konformasyon analizi** denir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde çalışmamızda kullandığımız materyal ve metodu iki alt başlık altında inceleyeceğiz. Bunlardan ilki, deneysel ESR ölçümlerinin ve analizlerinin nasıl gerçekleştirildiği ve ikincisi de teorik EPR parametre hesaplamalarının hangi aşamalarla gerçekleştirildiği şeklinde olacaktır.

3.1. Deneysel Materyal ve Metot

3.1.1. ESR Spektrometresi

ESR spektrometresi, $h\nu = g\beta H$ rezonans şartını sağlayarak spin geçişlerinin gözlenebilmesi için yapılmıştır. Bu şarta göre değişkenler; mikrodalga frekansı ve manyetik alandır. ESR geçişleri 3-40 GHz mikrodalga frekans aralığında oluşmaktadır. Bu nedenle manyetik alanında bu aralıktaki olması gerekir. Deneysel çalışmalarımız da değişkenlerden manyetik alan düzgün ve hassas bir şekilde değiştirilirken, teknik nedenlerden dolayı mikro dalga frekansını sürekli olarak düzgün bir şekilde değiştirmek zordur. Bütün bu nedenlerden dolayı ESR spektrometresinde, istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klaystron ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı bulunmalıdır.

ESR spektrometresini oluşturmak için 4 gerekli birleşene ihtiyacımız vardır.

- Monokromatik (tek renkli) mikro dalga kaynağı
- Örneğe (numuneye) yol gösteren mikro dalga gücü için dalga kılavuzuna
- Örnek ile gelen dalga arasındaki uygun çiftlenimi sağlamak için tasarlanan kaviteye
- Mikrodalga bozulmaları için örneğin etkilemesini tespit edecek mikro dalga güç için detektöre

ESR spektrometresinin şematik çizimi Şekil 3.1 de gösterilir.

3.1.1.1. Mikro dalga kısımları

ESR deneyinde kullanılan mikro dalga parçaları aşağıdaki gibi listelenir.

3.1.1.1.1. Klaystron

Mikrodalga'nın monokromatik kaynağıdır. Temel frekans burada $\nu \sim 10\text{GHz}$ ' dir. Frekansın ayarlanması osilatörün metalik kısmının tepesindeki vida yavaşça döndürülerek yapılabilir. Frekandan sonraki kaynağa yerleşen frekans sayacı ile çıktı alınabilir.

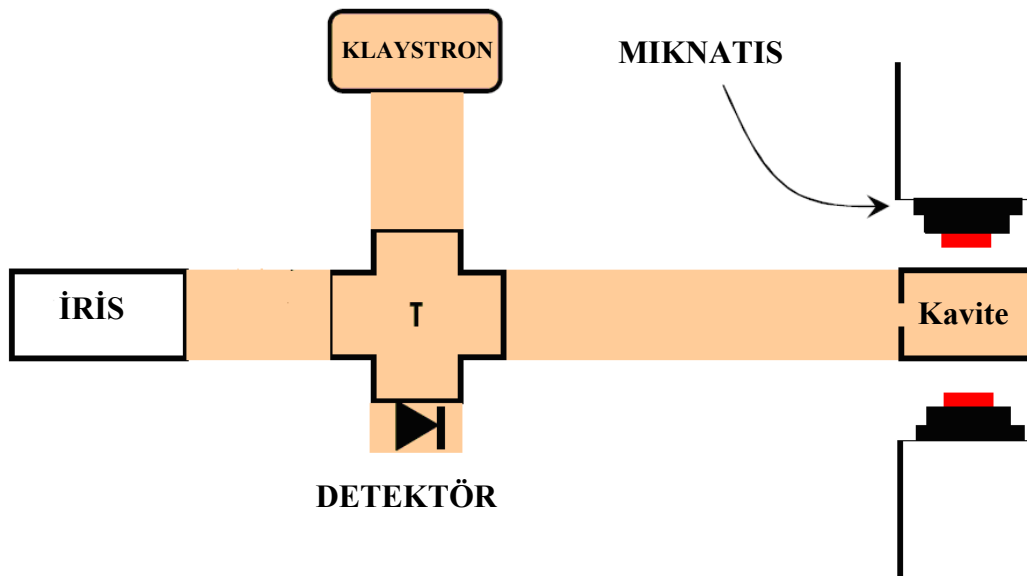
3.1.1.1.2. Ayarlanabilir Zayıflatıcı

Numune incelenirken değişik mikro dalga gücüne ihtiyaç vardır. Bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen mikrodalga yutucu madde istenilen derinlikte kılavuz içine daldırılarak rezonans kavitesine giden mikrodalga'nın gücü azaltılır. Yani, Kaynaktan çıkan mikro dalga gücünün seviyesini kontrol etmek için kullanılır. Skala logaritmiktir. Güç zayıflaması dB ölçülür. Klaystronun ürettiği mikrodalga'nın gücü P_0 ve numune üzerine P gücü düşürülmek isteniyorsa, dB ifadesi

$$\chi_{dB} = 10 \text{Log} \frac{P_0}{P} \quad (3.1)$$

ile verilir.

Şekil-3.1 ESR spektrometresi

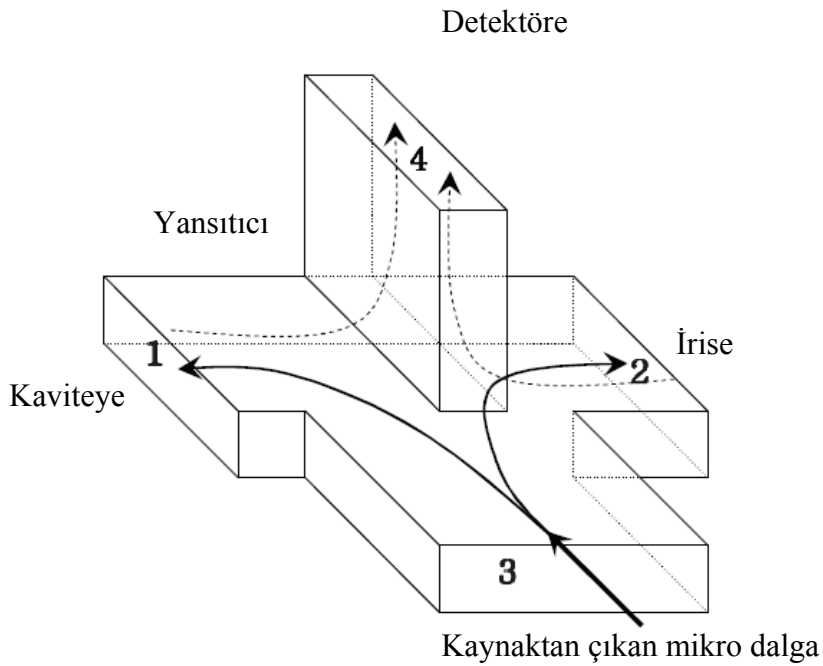


Kaynak: Dr. B. Simoviç, 2004

3.1.1.1.3. Dalga Döndürücü (Sihirli T)

Klaystrondan gelen mikrodalmanın rezonans kavitesine yönelmesi ve kavitede örnekle etikledikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalmanın kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır. Dalga dönüştürücü Şekil 3.2 de taslağı yapılan 4-kısmımlı cihazdır. Giriş 3 de kaynaktan gelen dalga 1 ve 2 ye gelen iki dalgayı eşit bir şekilde ayırır. Kısım 4 ortogonal olur, kısım 3 den kısım 4'e geçiş izni yoktur. Ayrıca kaynak ve detektörün varlığından dolayı kısım 3 ve dörtte herhangi bir etki meydana gelmez. Dalgalar böylece sadece 1 ve 2 kısımlarından yansıtılır. Burada $\Delta\phi$ iki dalga arasındaki fark olsun. Eğer $\Delta\phi = 0$ olursa o zaman iki kısım 3 de yeniden düzenlenir. Eğer $\Delta\phi = \pi$, iki kısım 4 de düzenlenir. ESR deneyinde, Giriş 1 ve 2'nin bağlı faz ve genliği alternatör ve hibritin sağ kolu üzerinde yerleşen iris ile kontrol edilebilir.

Şekil-3.2 Sihirli T – Dalga döndürücü şekli



Kaynak: Dr. B. Simoviç, 2004

Mikrodalga kavite ile iris adı verilen boşlukla birleştirilir. İrisin büyüklüğü, mikrodalmanın kaviteden yansıyan ve kaviteye ulaşan miktarını belirler.

3.1.1.1.4. Detektör

Yarı iletken materyallerde bulunan kristal doğrultucudur. Mikrodalga güç yükü anlık akıma neden olur. Akım I mikrodalga gücü P ile artar ve taramanın hassasiyeti güçlü bir şekilde her bir diyota özgü olan $\frac{dI}{dP}$ eğimine dayanır.

3.1.1.1.5. Dalga Kılavuzu

Elektromanyetik dalgaları Maxwell denklemlerine karşılık gelecek artıran dielektrik araçları sınırlayan dikdörtgen şeklinde açılan kapanan metalik tüptür. Sınır koşulları metalik duvarlar üzerinde dalganın elektrik ve manyetik bileşenleriyle doldurulmak zorundadır. Sonuç olarak yayılma dalga denkleminin karakteristik değerlerindeki çok iyi tanımlanan frekanslarda meydana gelen modlarının setinde sınırlanır. Burada yayılmaya izin verilmediğinde ve $\lambda_c = \frac{a}{2}$ için, dikdörtgen şeklindeki dalganın a genişliğine karşılık geldiğinde dalgaboyu kesilir.

3.1.1.1.6. Kavite

İçinde ve dışında mikrodalga çiftlenimine izin veren irisli metalik kutu kapanır. (Bak Şekil 4.1). Herhangi bir kavite enerji depolamasının büyük değerlere ulaştığı rezonans frekansına sahiptir. Buradaki frekanslar kavitenin boyutları ile ilgilidir. Kavitenin kalite faktörü Q rezonansın frekans genişliği veya onun seçiciliğine denk bir şekilde ölçülür.

$$Q = \omega_0 \frac{\text{DepolananEnerji}}{\text{KaybolanEnerji}} \quad (3.2)$$

gibi hesaplanır.

Denklemdaki; ω_0 rezonans frekansıdır.

Genelde Q değerleri kondansatörün hacim yüzeyine oranının büyüklüğünün dizisidir, rezonans frekansında iletken yüzey derinliği (skin dept) aracılığıyla ayrılır.

3.1.1.2 Elektromıknatıs

Kutupları arasında düzgün, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan üreten bir çift bobinden oluşmuştur. Bu bobinlere bir akım gönderilir. Akımla orantılı olarak manyetik alan üretilir. Rezonans olayının gözlenmesi için gerekli olan manyetik alan bu sistem sayesinde elde edilir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı olanlar kullanılır.

3.1.1.3 Gonyometre

Kavitenin üzerinde bulunur. Kaviteye istendiği zaman montaj edilecek şekilde dizayn edilmiştir. Bilgisayar tarafından otomatik olarak ya da elle çevrilir. Numune ile manyetik alan arasındaki açı bu sistem sayesinde istenildiği değere getirilir.

3.1.1.4. ESR Cihazının Özellikleri

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Teknoloji Bölümü, Malzeme biriminde bulunan ESR sistemi ile paramagnetik örnekler Bruker EMX model, 8 inç magnet (1T lik magnetik alan üretebilir), 2.7kW güç kaynağı, X band (9.4 GHz) özelliklerine sahiptir. Tarama alanı olarak 104 G'luk bir manyetik alanı tarar. Bu özelliği diğer ticari EPR spektrometrelerine göre önemli bir özelliktir. 100-500K mertebesinde sıcaklık kontrolü ve programlanabilir gonyometreye (açıya bağlı ölçümler için) de sahiptir. ESR sistemin kapalı devre soğuk su soğutma sistemi vardır.

Şekil-3.3 X-Band ESR sistemi'nin genel görünümü



Kaynak: TAEK, 2010

ESR spektrometresi 10" magnet ile X ve Q-bantlarında çalışır. Oda sıcaklığındaki çalışmalarda kullanılabilecek elektrokimyasal ve özel yassı hücreler mevcuttur. Standart X-bant kavitesi ile birlikte kullanılmak üzere sıvı helyum kryostatları da vardır ve bu sayede 4 K dan oda sıcaklığına kadar olan ölçümler yapılabilmektedir. Bu cihazla Sürekli Dalga (CW) ESR, Puls- ESR ve Düşük sıcaklık deneyleri yapılmaktadır.

Şekil-3.4 Bruker ELEXSYS E580 cihazının görünümü



Kaynak: TAEK, 2010

Tablo-3.1. X bandı ve Q bandı özellikleri

	X-Bandı kavitesi	Q-Bandı kavitesi
Rezonans Frekansı	9,85 GHz	34 GHz
Modülasyon Frekansı	30–100 kHz	100 kHz
Örnek sıcaklık aralığı	4–373 K	3,8–323 K
Maksimum Modülasyon Yüksekliği	20 G	20 G

3.1.2. Işınlamanın Madde Üzerine Etkileri

EPR' de radikal elde etme çalışmalarında, radikal oluşumu için maddelerin ışınlama işlemi çok kullanılan bir yöntemdir. Çünkü böylelikle diamanyetik maddeler

paramanyetik hale getirilebilirler. Işınlama işlemi başlıca; yüksek enerjili parçacıklar: elektron, proton, nötron veya yüksek enerjili fotonlar: mor ötesi ışınlar, x-ışınları ve γ -ışınları ile yapılabilir. (Tablo 3.2) Işınlama işleminden sonra maddenin yapısında çeşitli bozukluklar meydana getirebilir. Ayrıca, ışınlamanın doz ve süresi oluşan bozuklukları ikinci bir bozukluğa da değiştirebilir. Hatta ışınlamada oluşan bozukluklar zamanla radikal özelliklerini kaybettikten sonra tekrar ışınlamayla yeni radikaller oluşabilir.

Katı maddelerde, ışınlama sonucu kimyasal bağlar kırılır. Bağların kırılması sonucu bazı atom veya grupları kristal örgü içinde bir bölgede tuzaklanabilir. Ayrıca ışınlama sonucu moleküller uyarılır veya iyonize olurlar. Tuzaklanan parçacıklar her zaman paramanyetik olmayabilir veya sürüklendikleri bölgelerde yeni bağlar oluşturarak diamanyetik duruma geçebilirler. Işınlama sonucu kristalin örgü bağlarının kopması suretiyle çatlaklar oluşabilir ve bu çatlaklar arasına bir elektron, atom veya atom grubu tuzaklanabilir. Çatlaklar arasına yerleşen bu parçacıklar sıcaklık ve basınç gibi çevre etkenlerine bağlı olarak ya geri bileşerek ya da başka bağlar oluşturmak suretiyle diamanyetik hale dönerler. Radikallerin yaşama süresi milisaniye mertebesinde olabileceği gibi, yıllarca yaşayan radikaller de olabilir. Kısa ömürlü radikallerin EPR' de gözlenebilmesi için ışınlama işleminden hemen sonra ölçüm yapılması gerekir.

Parçacıklarla ışınlamada, parçacıklar maddenin yüzeyine yakın katmanlarda durdurulduklarından, bozukluklar maddenin yüzeyinde oluşur. Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamada madde içinde; fotoelektrik etkisi, Compton etkisi ve elektron-pozitron çift oluşumu sebebiyle fotonlar saçılırlar (yönleri değişir), enerjilerini kaybederler (frekansları azalır) veya şiddetlerini kaybederler (sayıları azalır). Yüksek enerjili fotonlarla ışınlama, madde içine yeni parçacık sokmadığı için ve madde içine girici olmalarından dolayı daha fazla tercih edilirler.

Tablo-3.2. Fotonların ve bazı parçacıkların enerjileri ve bunların tipik kaynakları

Işınlama	Enerji kcal/mol eV		Tipik Kaynakları
Gama ışını	10^6-10^8	10^5-10^7	^{60}Co
x-ışını	10^3-10^6	40-40.000	X-ışını Tüpü
UV	70-350	3.2-15	Ark Lambası
Görünür Bölge	35-70	1.6-3.2	Akkor Lamba
IR	1-35	0.04-1.6	Akkor Lamba
Elektronlar	$\sim 2 \times 10^7$	$\sim 1 \times 10^6$	Van de Graaff Jen.
Protonlar	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^7$	Siklotron
Termal Nötronlar	~ 0.6	~ 0.025	Nükleer Reaktörler
Hızlı Nötronlar	$\sim 10^8$	$\sim 5 \times 10^6$	Nükleer Reaktörler
A-parçacıkları	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^7$	Siklotron

3.1.3. Kristallerin hazırlanması

ESR spektrometresinde, numunenin spektrumunu alabilmek için numunenin tek kristalinin büyütülmesi gerekir. Erimiş katıyı soğutarak, süblimleşme yaparak ya da yavaş buharlaştırma (slow evaporation) tekniği ile kristal elde edebiliriz. Organik kimya laboratuvarlarında en çok kullanılan kristallendirme tekniği yavaş buharlaştırmadır. ESR de incelenecek maddelerin çoğu bu teknikle kristallendirilir.

Kristallendirmeye başlamadan önce maddenin polar veya apolar olduğuna karar verilir. Bunun sebebi polar maddenin polar çözücüde, apolar maddenin apolar çözücüde daha kolay çözünmesidir. Kristallendirme işlemi sırasında birçok çözücü az miktar da madde kullanılarak denenir ve uygun çözücü belirlenmeye çalışılır. Çözücünün kristallendirme için uygun olduğuna karar vermek için önce maddenin kullanılan çözücüde soğukta (oda sıcaklığında) çözünüp çözünmediğine bakmak gerekir. Eğer çözücü maddeyi soğukta çözmiyorsa sıcakta çözüp çözmediğine bakılır. Eğer çözüyorsa berraklaşır. Çözmiyorsa farklı bir çözücü ile aynı işlemler tekrarlanır. Berraklaşan çözelti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılır. Çözeltideki madde hemen çöküyorsa kabın etrafı bir havluyla sarılarak veya ağzına cam kapatılarak yavaş

soğuması sağlanır. Eğer seçilen çözelti maddenin kristallenmesini sağlayabiliyorsa çözücünün bir kısmı buharlaştıktan sonra çözeltinin bulunduğu kabın dibinde kristaller gözlenir. Yeterli büyüklükte kristaller elde edildikten sonra çözücü süzülür ve kristaller kurumaya bırakılır. Kristalleri kabın içinden alırken kırmamak için çok dikkatli olmak gerekir. Kuruyan tek kristaller arasından düzgün yapılı olanlar seçilir ve kuru bir kap içerisinde muhafaza edilir.

3.1.4. Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi

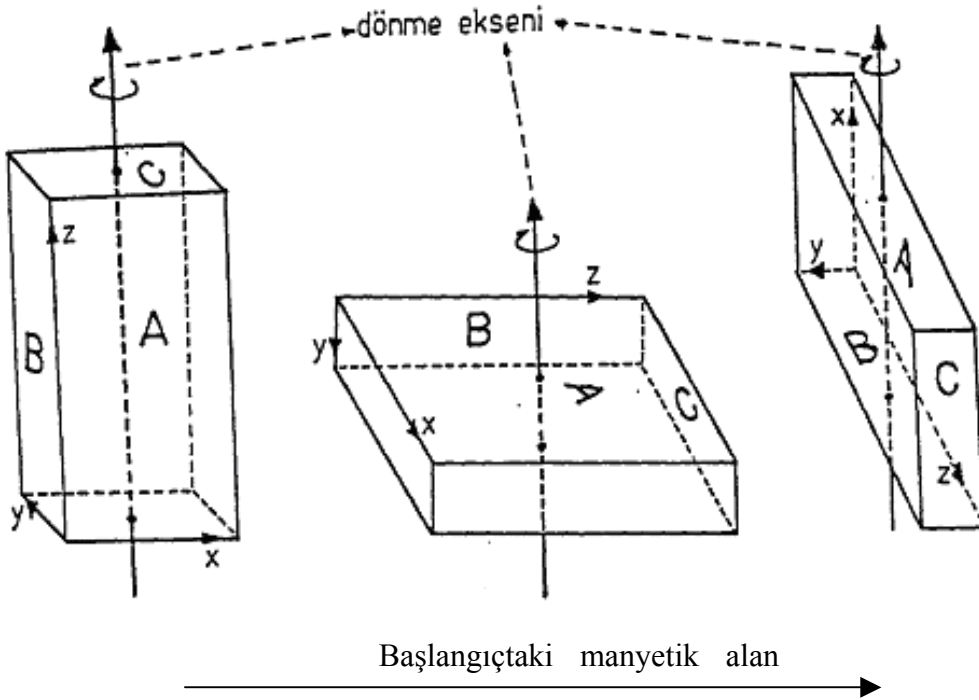
Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetrisinden birine göre seçilir. İncelenecek kristal orthorombik, tetragonal ya da kübik ise, deneysel eksen takımı doğrudan (a, b, c) eksen takımındadır. Çünkü bu kristal sistemlerinde eksen takımları birbirine diktir. Monoklinik kristal simetri yapısına 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 doğrultuda a^* eksenini olarak belirlenir. (ba^*) düzlemine dik doğrultu da c^* olarak alınır. Böylece triklirik bir sistemde de deneysel eksen takımı ($b a^* c^*$) olur.

Uygun deneysel eksen takımı seçildikten sonra g ve A tensörlerinin bulunması için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır.

- Deneysel eksen takımından g ve A tensörlerinin elemanları bulunur.
- Bu tensör elemanları köşegen yapılarak **g** ve **A** tensörlerinin esas değerleri bulunur.
- Bu değerlere karşılık gelen esas eksenlerin deneysel eksen takımı kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, ESR spektrometresi ile gözlenen ESR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Burada göz önüne alınması gereken nokta, g ve A değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olmasıdır.

Şekil-3.5. Tek kristalin manyetik alan içinde birbirine dik düzlemlerde yönlendirilmesi



Kaynak: Özmen, 1993: 69

Deneysel eksen takımı şekil 3.5 deki gibi seçilirse, g^2 tensörünün birinci düzlemde alanın yönlendirilmesiyle g^2_{xx} ve g^2_{yy} , ikinci düzlemde g^2_{zz} ve g^2_{xx} , üçüncü düzlemde ise g^2_{yy} ve g^2_{zz} 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 çizgi aynı siteye ait olacaktır.

Tablo-3.3 Çeşitli kristal sistemlerinin rasgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları

Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	Özelliği	Site sayıları							
			Rastgele Yönelim	Eksen Boylarında				Düzlemlerde (abc)		
				[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(100)	(111)
Triklinik	1 1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoklinik	2 m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
Ortorombik	222 mm2 2/m 2/m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
Tetragonal	4 $\bar{4}$ 4/m 422	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	4mm $\bar{4} 2m$ 4/m 2/m 2/m	//	8	2	1	2	4	4	4	4
Trigonal	3 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\langle 120^\circ \neq 90^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-
	32 3m $\bar{3} 2/m$	//	6	3	1	-	-	3	3	-
Hegzagonal	6 $\bar{6}$ 6m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	622 6mm $\bar{6} m2$ 6/m 2/m 2/m	//	12	3	1	-	-	6	6	-
Kübik	23 2/m $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	12	3	3	6	4	6	6	12
	432 $\bar{4} 3m$ 4/m $\bar{3} 2/m$	//	24	3	3	6	4	12	12	12

Kaynak: Düzgün, 2007: 50

3.1.5. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

EPR spektrometresi ile deney yapılırken, örneğin toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz örnekler 4–5 mm çaplı kuartz tüplere konur. Tek kristaller ise 360° dönebilen, 1° bölmeli bir gonyometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Spektrumlar, tek kristallerin birbirine dik üç eksen etrafında 5° veya 10° lik adımlarla toplam 180° döndürülmesiyle, kaydedilir.

Çalışmalarda kullanılan bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde (2–200 mW) güç taraması yapılır. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedilir.

Bu çalışmada incelenen numunenin ESR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesinde kurulmuş olan ESR laboratuvarında, **Varian E–109 Line Century Series E.P.R. Spektrometresinde** alınmıştır. Spektrometre X bandındadır. Spektrumların alınması için tek kristal numune paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile gonyometrenin diamagnetik çubuğun ucuna yerleştirilmiştir. Spektrumlar 10° lik açılarla $0-180^{\circ}$ arasında, tek kristallerin birbirine dik olan üç eksen etrafında alınmıştır.

Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki kaymalar DPPH (Difenil Pikril Hidrazil) radikalinin bilinen g faktörü değeri ($g = 2.0036193$) referans alınarak düzeltilmiştir. Herhangi bir eksen de gözlenen pikin diğer bir eksen de belirlenmesi önemlidir. Özellikle anizotropik birçok çizginin bulunduğu durumlarda bu çizgileri belirlenebilmesi önemlidir. Özellikle anizotropik birçok çizginin bulunduğu durumlarda bu çizgileri belirleyebilmek daha da çok önem kazanmaktadır. Bu belirlemeyi yapabilmek için her üç eksen de gözlenen tüm çizgilerin DPPH düzeltmesi yapılmış g^2 değerlerinin dönme açısına göre grafiklerinin çizilmesi uygun bir yöntemdir. Bu durumda her çizgiye ait g^2 değerlerinin açıya göre değişimi sinüsel olduğundan çözümlenebilir. Bir eksen de herhangi bir çizginin diğer eksenlerdeki çizgilerden hangisi olduğunu belirleyebilmek için Tablo 1.1 den görüldüğü gibi g^2 tensörünün köşegen elemanları g_x^2 , g_y^2 ve g_z^2 nin her üç eksen de ikişer tane elde edilmesinden yararlanır.

3.1.6. Tek Kristal Ölçümlerinin Hesaplamaları

Tek kristal spektrumlarında yönelime bağlı g ve A değerleri $g^2(\theta)$ ve $A^2(\theta)$ ifadeleri kullanılarak g^2 ve A^2 tensör elemanları elde edilir. Sonra g^2 ve A^2 tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile onların seçilen eksenlere göre yön kosinüsleri bulunur. Bir spektrumda anizotropik birçok çizgi ise bu çizgilerin her bir $g^2(\theta)$ değerinin açıya göre grafikleri çizilebilir, değişim sinüsel olduğundan her bir eksendeki çizgiler çözümlenebilir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunur.

ESR de incelediğimiz tek kristalde birden fazla site olduğundan, her bir site çizgisini ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin g^2 ve A^2 grafikleri EPRES bilgisayar programı yardımıyla çizilir (Tapramaz, Çemberci ve Bıyık, 2005). Her bir site için elde edilen sinüsel eğriler program yardımıyla fit edilir. Her ekseninde tensör elemanları bulunur. Bulunan tensör değerleri köşegenleştirilip g^2 ve A^2 değerleri üç eksen içinde bulunur.

Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangisine ait olduğunu bulmak için 0° , 90° ve 180° ' lerde aynı spektrum farklı eksenlerde tekrarlanır. Tekrarlanan bu spektrumları a, b ve c harfleriyle işaretlersek bu spektrumların eksenlerde tekrarlanması Tablo 3.4. te gösterilmiştir.

Tablo-3.4 Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması

Açı	I. Eksen	II. Eksen	III. Eksen
0°	a	b	c
90°	c	a	b
180°	a	b	c

Çok fazla aşırı ince yapı yarılımları görülen spektrumlarda ikinci mertebe etkileşmelerde etki etmektedir. Böyle spektrumlarda g^2 ve A^2 tensör elemanlarının hassas bir şekilde hesaplanabilmesi için Denklem 3.3 ile verilen spin- Hamiltonienin

özel çözümünün yapılması gerekmektedir. Manyetik alan spinlerin kuantumlandığı z eksenine doğrultusuna paralel olarak alındığında ikinci merteye etkileşme Hamiltoniyeni,

$$H = g\beta HS_z - g_N\beta_N HI_z + a S_z I_z + \frac{a}{2}(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (3.3)$$

biçiminde yazılabilir (Harriman, 1978).

Eğer çalışılan örneklerde izotropik A değeri 100 G civarında ve üzerindeyse ya da çizgiler arasındaki aralık taranan bölgede sürekli değişiyorsa bu nedenle ESR spektrometresinde küçük alandan büyük alana doğru tarama yapılırken aşırı ince yapı yarılmalarının büyümesinden dolayı çizgiler arası uzaklık hassas bir şekilde ölçülemez. Bu yüzden ikinci merteye kaymalar da dikkate alınmalıdır. Deneysel hesaplamalarda kullanmak için ESR spektrometrelerinin çalışma ilkesi olan sabit mikrodalga frekansı ve değişken manyetik alan koşulu için yeniden yazmak uygun olur. Bunun için;

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}, \quad a = \frac{a}{g\beta} \quad \text{ve} \quad H_{M_I} = H_Z \quad (3.4)$$

tanımlamaları yapılarak H_{M_I} için çözüldüğünde,

$$H_{M_I} = H_0 + aM_I + \frac{(\alpha)^2 [I(I+1) - M^2]}{2H_0} \quad (3.5)$$

bağıntısı bulunur. Herhangi bir çekirdek spini için $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ izinli geçiş için genelleştirildiğinde,

$$\Delta H = \frac{4H_0^2}{4H_0^2 - a^2} (2M_a) \quad (3.6)$$

elde edilir. Bu denklem düzenlendiğinde a' ya bağlı ikinci dereceden iki bilinmeyenli bir eşitlik oluşturulur. Bu denklem çözüldüğünde pozitif kök,

$$a = \frac{-8 H_0 M + 4\sqrt{4 H_0^2 M^2 + (\Delta H)^2 H_0^2}}{2(\Delta H)} \quad (3.7)$$

biçiminde olur. Denklem 3.3'deki spin- Hamiltonieni keyfi bir $|M_S M_I\rangle$ bazında çözümlenerek enerji özdeğerleri ve dalga fonksiyonları bulunur (Tapramaz, 1991). $\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_I = 0$ ESR seçim kuralları kullanılarak uygun enerji farkını alınmasıyla,

$$\Delta E = h\nu = g \beta H_z + a M_I + \frac{a^2 [I(I+1) - M_I^2]}{2 g \beta H_z} \quad (3.8)$$

sonucu bulunur (Harriman, 1978). Bu ifade ikinci mertebe yaklaşımın bir ölçüsüdür. Bu denklemler kullanılarak ikinci mertebe kaymaları da dikkate alan bir bilgisayar programı hazırlanmıştır ve bu program yardımıyla paramanyetik merkezlerin spin-Hamiltonien parametre değerleri hesaplanmaktadır (Karabulut, 1998). Bu programda her bir düzlemde çizgilerin g^2 ve A^2 'nin dönme açısına göre değişimleri,

$$g_k^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + g_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + g_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j$$

$$A_k^2(\theta) = A_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + A_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + A_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad (3.9)$$

ifadeleri kullanılarak eğri uydurma ile belirlenir. Burada i, j, k =x, y, z laboratuvar koordinatları ve θ dönme açısıdır. g_{ii}^2, g_{jj}^2 ve g_{ij}^2 ile A_{ii}^2, A_{jj}^2 ve A_{ij}^2 en küçük kareler metodu kullanılarak eğriye uydurma işleminden sonra bulunacak g^2 ve A^2 'nin tensör elemanlarıdır (Tabner, 1976). Elde edilen bu g^2 ve A^2 tensörlerin köşegenleştirilerek g ve A 'nin esas eksen değerleri hesaplanır.

3.1.7 Site Yarılımları

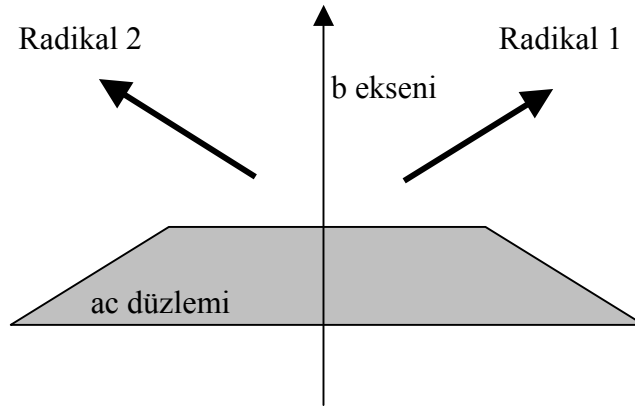
Tek kristal incelemelerinde spektrumun birçok yönelimler için basit fakat bazı yönelimler içinde çok karmaşık olması sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. 'Basit' kelimesiyle spektrumun simetrik ve aşırı ince yapı terimleriyle kolay biçimde yorumlanabilmesi, 'karmaşık' kelimesiyle de spektrumun asimetrik ve basit durumdakinden çok daha fazla çizgiye sahip olduğunu kastediyoruz. Genellikle bu durum bize kristalde manyetik olarak eşdeğer olmayan radikallerin varlığını gösterir. Bu radikaller kimyasal olarak özdeş, fakat farklı yönelimlere sahiptirler. O yüzden bunlar genellikle manyetik alanın belirli bir yönelimi için farklı spektrumlara sahip olacaklardır. Radikallerin bağlı yönelimleri kristal simetrisiyle belirlenir. Kristal

simetrisi genelde orijinal olan molekülün ki ile aynıdır. Site yarılmasının simetri davranışı kristal simetrisini yansıtır. ESR spektrumlarında kimyasal olarak farklı radikallerin üst üste binmesinden kaynaklanan yarılmalarda oluşur. Bu yarılmalar site yarılmasından, aşırı ince yapı görünümündeki büyük farkların yanı sıra simetri özellikleri ile de ayırt edilir. Spektrumu site yarılması gösteren kristallerden en yaygın olanları monoklinik ya da ortorombik simetriye sahip olanlardır.

Bir kristalin temel simetrisi a, b, c birim hücre vektörlerinin uzunlukları ve onlar arasındaki α, β, γ açılarıyla belirlenir. Örneğin monoklinik bir kristalde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ dır. b eksenini iki katlı simetriye sahip bir eksenidir. Site yarılmasının manyetik alanının yönelimine göre nasıl değiştiğini anlamak için bir radikal çiftinin yönelimini iki vektör gibi düşünmek yararlı olacaktır. Mesela, bu iki vektör çiftlenmemiş elektronun olduğu p-yörüngesinin eksenleri ya da iki α -protonunun bağ eksenleri olabilir. Eğer iki vektör manyetik alanla eşit açılar yapmıyorsa iki radikal farklı spektruma sahip olacaktır. Şekil 3.6 da, monoklinik bir kristalde site yarılmasını anlamamızı sağlayan simetri özelliklerini gösterir. b-ekseni sayfa düzleminde ve ac-düzlemi sayfa düzlemine diktir. a ve c yönelimleriyle ilgili özel bir bilgiye ihtiyaç yoktur. İki radikalın yönelimini temsil eden vektörler koyu oklarla gösterilmiştir ve sayfa düzleminde yer almaktadırlar. Buradan b nin iki katlı olduğu açıkça görülür. Manyetik alan b ye paralel ya da ac düzleminde herhangi bir yerde iki vektörle eşit açı yapıyorsa, bu yönelimler için, spektrumda site yarılması gözükmeyecektir. Diğer yönelimler için site yarılması olacaktır.

Site yarılması genellikle asimetriktir. Bu asimetri g-faktörünün anizotropisinden kaynaklanır. Serbest radikaller için bu genellikle küçüktür ve aşırı ince yapı analizinin esaslarını etkilemez. Yani site yarılmalı spektrumun her bir bileşeni kendi merkezi etrafında simetriktir (Birinci merteye aşırı ince yapı yarılmasında). Asimetriklik, iki spektrum merkezlerinin bağıl olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Önce site yarılmasının olmadığı yöndeki spektrum elde edilirse site yarılmasının gelişimi yönelim değiştirildikçe takip edilebilir.

Şekil-3.6 Monoklinik kristallerde site yarılmalarını gösteren radikaller



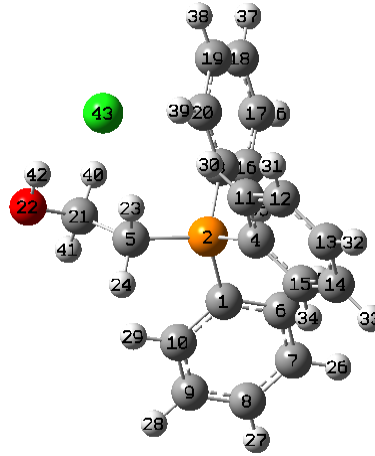
Yaygın olarak karşılaşılan diğer bir durum ise ortorombik simetridedir. Burada manyetik olarak farklı dört molekül vardır. Bu çeşit kristalde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ dir. Bu durumda b-ekseni aynı kalır, fakat sayfa düzlemine bir a-ekseni ve buna dik sayfa düzleminin dışına doğru bir c-ekseni yerleştirilir. Burada sayfa düzleminin dışında iki vektör ve sayfa düzleminin altında iki vektör olmak üzere dört vektör düşünülür. Bunlar ab-düzlemine (sayfa düzlemi) göre simetrik olacaklardır. bc-düzleminin de bir simetri düzlemi olduğu açıkça görülür. Manyetik alanın rasgele bir yönelimi için dört site içeren bir spektrum olması beklenir, fakat ab-, ac- ya da bc-düzlemlerinde radikaller manyetik olarak eşdeğer iki çift oluştururlar. Site yarılmasının olmadığı yönelimler manyetik alanın, sadece kristal eksenlerinden biri boyunca olduğu yönelimlerdir. Dört bağlaşım tensörünün köşegen dışı elemanları, site yarılmaları arasında bağıl olarak işaretler değişmesine rağmen, nümerik olarak özdeştir.

3.2. Hesapsal Materyal ve Metot

Bu bölümde teorik hesaplamaların nasıl gerçekleştirildiğine ait adımları vereceğiz. Teorik hesaplamalarda ilk adım molekülü doğru biçimde modellemektir. Bunun için numuneye ait X-ray yapı analizi mevcutsa bu analiz sonucu elde edilen moleküler yapı ele alınarak hesaplamalara başlanabilir. Şayet yapıya ait X-ray yapı analizi mevcut değil ise konformasyon analizi yaparak hesaplamalar gerçekleştirilebilir. Literatürde (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride (HETPPC) bileşiğine ait X-ray çalışması mevcut değildir. Bu nedenle hesaplamalara konformasyon analizi

yapılarak başlanmıştır. Bu amaçla Spartan 08 programında bütün tekli bağlara 30° lik dönmeler tanımlanmış ve PM3 yarı deneysel metodu kullanılarak konformasyon analizi yapılmıştır. Konformasyon analizi sonucunda elde edilen en kararlı yapı üzerinden hesaplamalara başlanmıştır. HETPPC molekülünün en kararlı yapısına moleküler geometri şematik olarak, atom numaraları ile birlikte Şekil 3.7 de verilmiştir.

Şekil-3.7 HETPPC molekülü



Burada gri atomlar karbonları, beyaz atomlar Hidrojenleri, yeşil atom Kloru, turuncu atom Fosforu, kırmızı atomda Oksijeni temsil etmektedir. İkinci adımda konformasyon analizi sonucu elde edilen en kararlı moleküler yapının geometri optimizasyonu, B3LYP (Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) (Becke, 1993: 5648-5652). DFT metodunda standart 6-31+G (d) Pople'nin Lee vd., 1988: 785–789; Stephens vd., 1994: 11623–11627). baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu hesaplamalarında hiçbir sınırlama yapılmamıştır. Yani Full optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geometri optimizasyonu hesaplamasında kullanılan metod/baz seti kombinasyonu ile molekülün harmonik titreşim frekansları da hesaplanarak yapının lokal minimuma karşılık gelip gelmediği test edilmiştir. Frekans hesaplamasında imajiner frekans görülmemiş dolayısıyla yapının bir lokal minimuma karşılık geldiği anlaşılmıştır. Hesapsal materyal ve metodun üçüncü adımında ise numunenin ışınlanması sonucunda elde edilebilecek olası radikaller, optimize edilmiş moleküler yapı kullanılarak modellenmiştir. Literatürde bu bileşiğin benzeri veya türevi üzerinde bize ışık tutacak ve radikal modellemesine yardımcı olacak uygun bir EPR çalışmasına rastlanmamıştır. Dolayısıyla ışınlama sonucu oluşabilecek radikali

belirleyebilmek adına 15 tane olası radikal modellenmiştir. Modellenen radikaller R1 den R15 e kadar verilen etiketlerle etiketlenmiştir. Radikal modellemeleri yapılırken, ya atom veya atom gruplarının kopması ile oluşabilecek nötr-dublet radikaller yada tam veya atom gruplarının kopması ile oluşabilecek katyonik (+1 yüklü) -triplet radikallerin oluşabileceği öngörülmüştür. Bu radikal modellemeleri yapıldıktan sonra her bir radikal modeli B3LYP/6-31+G (d) metot/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmişlerdir. Yine frekans hesabı, optimizasyon hesabı ile birlikte yapılarak lokal minimumların elde edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Dördüncü adımda sıra optimize edilmiş radikal modellerinin, izotropik aşırı ince yapı tensörü (a_{iso}) ve izotropik g-tensörü (g_{iso}) şeklinde isimlendirilen EPR parametrelerinin beklenen değerlerinin hesaplamasına gelmiştir. Bu noktada *ab-initio* yöntemleriyle EPR parametrelerinin nasıl hesaplandığı noktasında teorik açıklamalar yapmak yerinde olacaktır.

Aşırı ince yapı parametresi, bir radikalde çiftlenmemiş elektron ile manyetik bir çekirdeğin etkileşimi olarak tanımlanabilir. İzotropik aşırı ince yapı parametresi $a_{iso}(N)$, ‘Fermi Contact’ terimi olarak da isimlendirilir ve manyetik bir çekirdek üzerindeki elektron spin yoğunluğunun bir ölçüsü olarak tanımlanır. İzotropik aşırı ince yapı parametresinin beklenen değeri *ab-initio* metotları kullanılarak;

$$a_{iso}(N) = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_Z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta} \quad (3.10)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada β_e Bohr manyetonu, β_N çekirdek manyetonu, g_e serbest elektron g-değeri ($g_e=2.0023193$), g_N çekirdek g-değeri, $\langle S_Z \rangle$ toplam elektron spin açılal momentumunun z-bileşeninin beklenen değeri ve $\rho_N^{\alpha-\beta}$ ise N çekirdeği üzerindeki toplam elektron spin yoğunluğudur (Munzarova, 2004).

Radikale ait g-tensörü bileşenleri bu çalışmada Neese’in CP-DFT (Neese, 2001), formülasyonu ile hesaplanmıştır ve bu hesaplamada g-tensörü dört terimi içerir;

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g^{RMC} \delta_{ij} + \Delta g_{ij}^{GC} + \Delta g_{ij}^{OZ/SOC} \quad (3.11)$$

Burada ilk terim, serbest elektron g değerini (g_e) temsil eden izotropik bir katkıdır. İkinci terim relativistik kütle düzeltmesi (RMC) terimidir ve Angstl tarafından

düzenlenmiştir (Angstl 1989). Bu terim temel seviye spin yoğunluğu kullanılarak aşağıda verildiği gibi hesaplanır;

$$\Delta g^{RMC} = -\frac{\alpha^2}{S} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \hat{T} | \phi_\nu \rangle \quad (3.12)$$

Burada α ince yapı sabitidir. S temel seviyedeki toplam spindir, $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$ yoğunluk matrisidir, $\{\phi\}$ baz seti ve \hat{T} kinetik enerji operatörüdür. Üçüncü terim Stone (Stone, 1963) tarafından düzenlenmiştir ve diamagnetik bir düzeltme olup temel seviye spin yoğunluğu kullanılarak;

$$\Delta g^{GC} = \frac{1}{2S} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \sum_A \left[\frac{\alpha^2 Z_{eff}^4}{2|r_i - R_A|^3} \right] (\vec{r}_A \vec{r}_O - \vec{r}_{A,s} \vec{r}_{O,s}) | \phi_\nu \rangle \quad (3.13)$$

şeklinde hesaplanır. Burada, \vec{r}_A A çekirdeğine göre elektronun konum vektörü, \vec{r}_0 gauge orijinine göre konum vektörüdür, Z_{eff} efektif nükleer yüküdür ve parantez içindeki terim A çekirdeği üzerindeki i . Elektronun efektif spin-yörünge çiftlenimini gösteren terimdir. Dördüncü terim en baskın düzeltme terimidir ve bu terim yörünge-Zeeman (OZ) ile spin-yörünge çiftlenimini (SOC) birleştiren bir terim olup Neese' in (Neese, 2001) CP-DFT metodolojisi kullanılarak hesaplanır.

Bu açıklamaların ışığı altında yukarıda bahsettiğimiz radikal modellerimizin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak her bir modelin EPR parametreleri B3LYP/TZVP metot / baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Yukarıda sözünü ettiğimiz tüm geometri optimizasyonu ve EPR parametre hesaplamaları GAUSSIAN 03 (Frisch vd., 2003) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

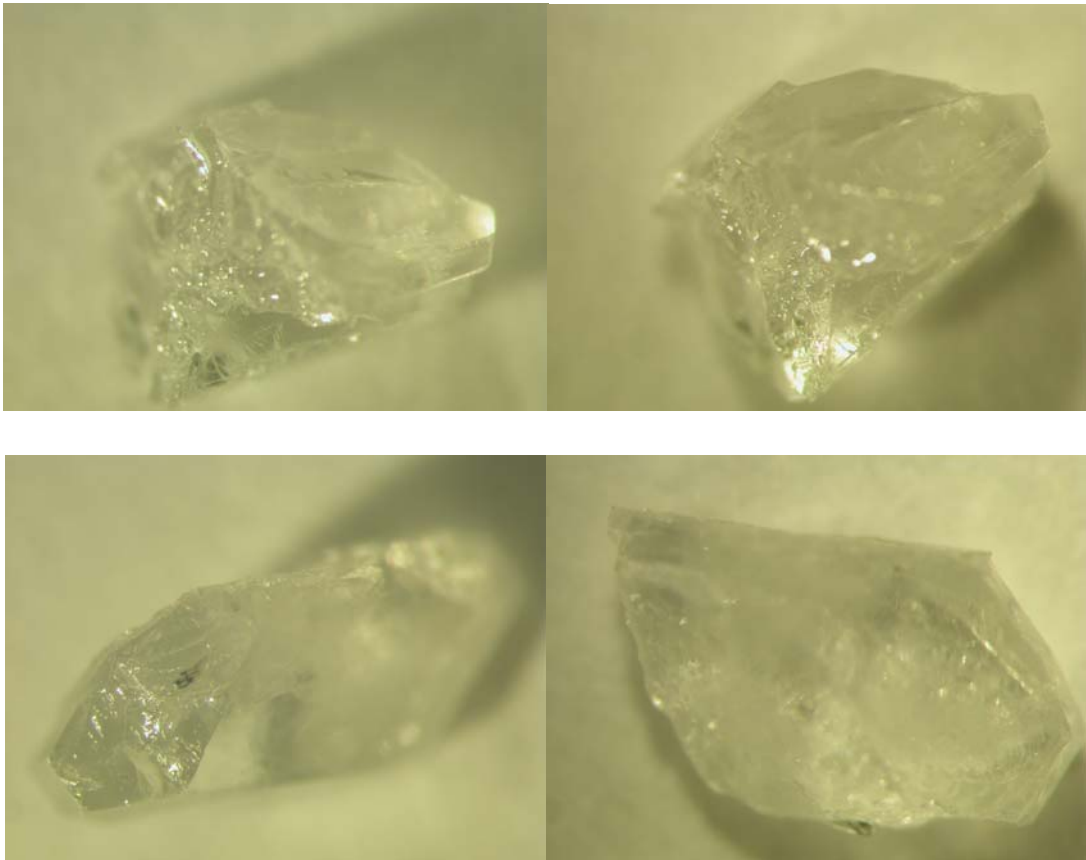
4. DENEYSEL-HESAPSAL SONUÇLAR VE BULGULAR

4.1 Deneysel Sonuçlar ve Bulgular

4.1.1. (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride (HETPPC) Tek Kristalinin ESR İle İncelenmesi

(2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$) oda sıcaklığında asetonitril çözeltisi kullanılarak yavaş buharlaştırma yoluyla kristallendirilmiştir. Oluşan kristaller arasından düzgün yapılı olanlar belirlenmiştir. Seçilen kristaller Türkiye Atom Enerjisi Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi (TAEK) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 0, 818 kGy/ saat olan Cs-137 - γ gama Cell kaynağında 37 saat boyunca ışınlanmıştır. Işınlamadan önce kristalin çekilen resmi Şekil 4.1 deki gibi renksizdir. Işınlamadan sonra Şekil 4.2 de görüldüğü gibi renk değiştirmiştir.

Şekil-4.1 HETPPC maddesinin ışınlamadan önceki resmi

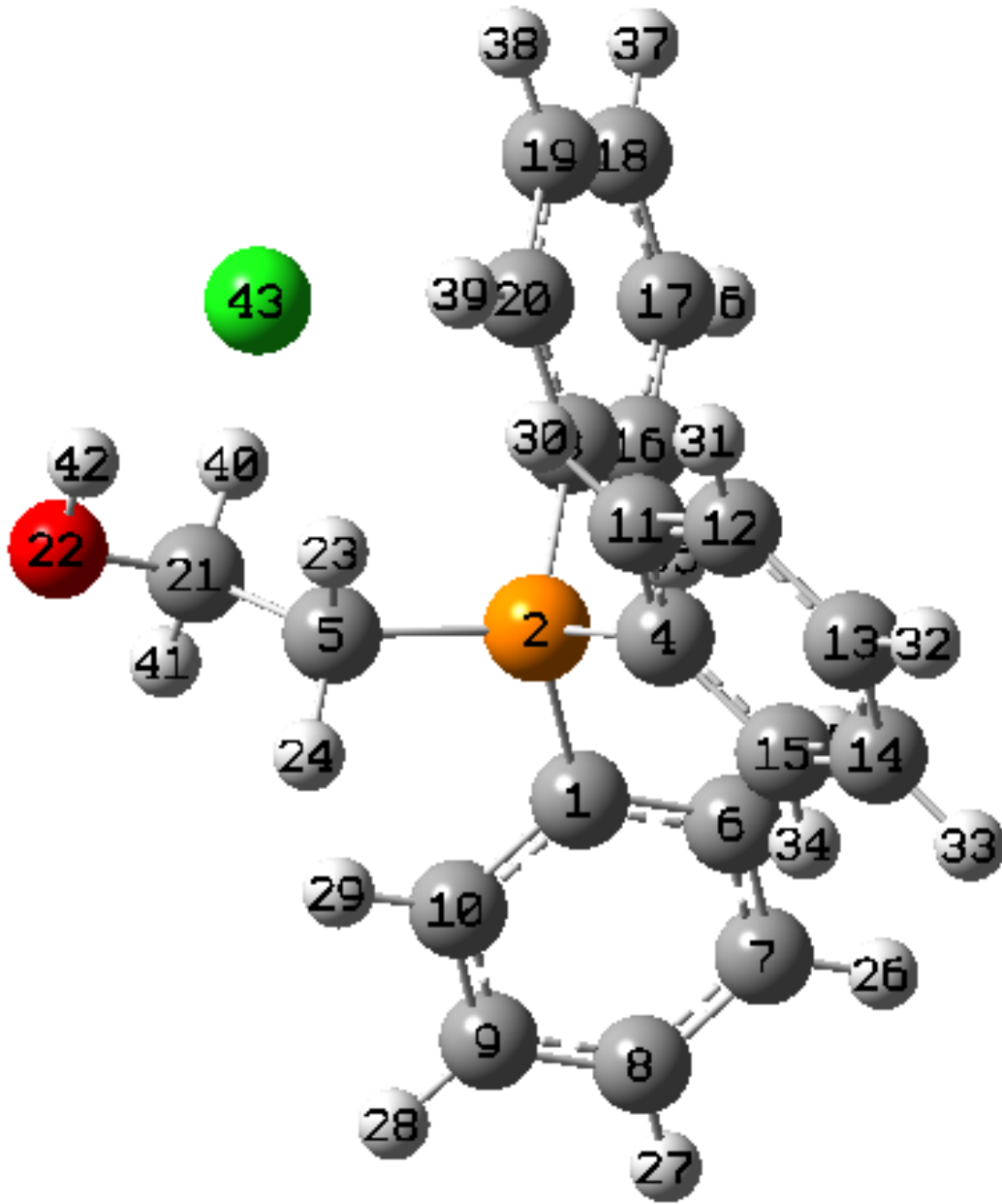


Şekil-4.2 HETPPC maddesinin ışınlamadan sonraki resmi



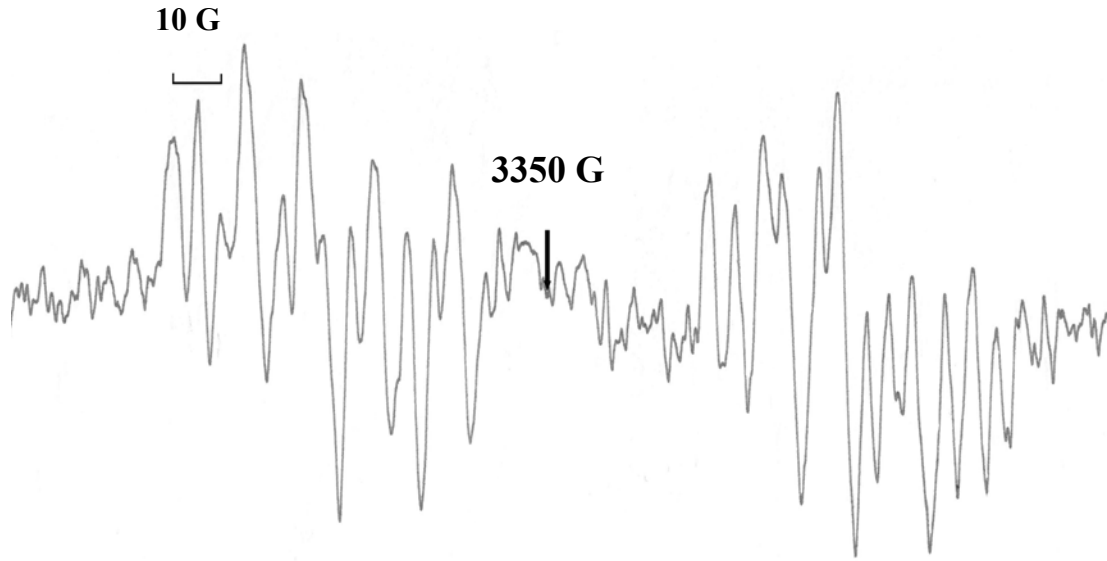
Kaynaktan çıkarılan ışınlanmış numunelerin ESR spektrumları Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan Varian E-109 Line Century Series E.P.R. Spektrometresinde alınmıştır. Spektrometre X bandındadır. Spektrumların alınması için tek kristal numune paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile gonyometrenin diamagnetik çubuğunun ucuna yerleştirilmiştir. HETPPC molekülünün geometrisi şematik olarak Şekil 4.3 de verilmiştir.

Şekil-4.3 HETPPC molekülü



(2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium Chloride HETPPC tek kristalinin Cs-137 - γ gama ışınları ile ışınlanmasından sonra oda sıcaklığında spektrumları birbirine dik üç kristolografik xy, yz ve zx düzlemlerinde manyetik alanın ana eksen sistemi ile arasındaki açı 10 ar derece artırılarak alınmış ve toplam 57 spektrum elde edilmiştir. Bu spektrumlardan manyetik alan yz düzleminde ve z-ekseniyle 0° açı yaparken kaydedilen örnek bir EPR spektrumu Şekil 4.4 de verilmiştir.

Şekil-4.4 HETPPC tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z-ekseniyle 0° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu.



Elde edilen bu spektrum ve diğer tüm spektrumlar incelendiğinde, bu spektrumların hemen çözümlenebilir spektrumlar olmayıp karmaşık spektrumlar olduğu söylenebilir. Spektrumlar incelendiğinde ve moleküler yapı da göz önünde bulundurulduğunda, aşağıdaki ilk deneysel analizler yapılmıştır;

- Şekil 4.4 deki örnek spektrumda olduğu gibi, ışınlanmış HETPPC tek kristalinin her üç eksenindeki tüm EPR spektrumları incelendiğinde; Çekirdek spini $I=1/2$ olan manyetik bir çekirdeğin çiftlenmemiş elektronla etkileşimi sonucunda yaklaşık 100 Gaussluk büyük bir dublet yarılmanın meydana geldiği görülmüştür. HETPPC molekülünü oluşturan atomlara bakıldığında çekirdek spini $I=1/2$ olan iki çekirdek mevcuttur. Bunlardan biri Hidrojen (^1H) diğeri ise Fosfor (^{31}P) dur. Literatürde Fosfor çekirdeğinin 100 Gauss ve civarında yarılmalar verdiği EPR çalışmaları mevcuttur (Hermosilla vd., 2005; Nguyen vd., 1997; Agarwal vd., 2007). Bu analizler ışığı altında, Şekil 4.4 deki örnek spektrum gibi diğer tüm mevcut spektrumlarda; 100 gaussluk iki ana çizgi yarılmasını, Fosfor (^{31}P) çekirdeğinin oluşturduğu düşünülmüştür. Daha sonra bu iki çizginin, yapıdaki bazı hidrojen çekirdekleri ile çiftlenmemiş elektronun etkileşimi sonucunda tekrar alt çizgilere yarıldıkları düşünülmüştür. Elbette ki bu noktadan sonra deneysel olarak elde edilen spektrumlar analiz edilerek, bu hidrojenlerin hangi hidrojenler oldukları ve kaç tane Hidrojen çekirdeğinde, hangi büyüklükte yarılmalar meydana geldiğini belirleyebilmek çok zordur.

• Elde edilen EPR spektrumlarından yukarıdaki analizler göz önünde bulundurularak, ilk aşamada radikale ait g-tensörü ve Fosfor (^{31}P) çekirdeğine ait aşırı ince yapı tensörünü deneysel olarak belirleyebilmek mümkündür. Bu tensörler aşağıda detaylarını verdiğimiz yöntemlerle belirlenmiştir.

HETPPC radikale ait g-tensörü bulmak için; Öncelikle deneysel hesaplamalarda kullanmak için ESR spektrometrelerinin çalışma ilkesi olan sabit mikrodalga frekansı hesaplanmıştır. Bu hesabı yapmak için her ekseninde 180^0 de DPHH maddesinin rezonans manyetik alanı belirlenmiştir. Sonra;

$$g \beta H_0 = h\nu \quad (4.1)$$

Burada DPHH için $g = 2,0036$ ve $\frac{h}{\beta} = 714,4842 \text{ G/MHz}$ 'dir. Spektrumda merkez alan 3350 G dur. 180^0 de DPHH' a ait yarılmının merkez alana uzaklığı ölçülmüştür. x, y ve z eksenleri için H_0 değerini 3359 G olarak bulunmuştur. Bu veriler Denklem 4.1 de yerine yazılarak denklem çözüldüğünde

$$\nu = 9,42 \text{ MHz} \quad (4.2)$$

olarak bulunmuştur. Bu Frekans g değerlerinin deneysel olarak belirlenmesinde düzeltme frekansı olarak kullanılmıştır. Sonra her bir spektrumdaki rezonans manyetik alanının konumu belirlenmiştir. Bu konumdan merkez alana olan uzaklıklar belirlenmiştir. Daha sonra Denklem 4.1 kullanılarak x, y ve z eksenlerindeki her bir açı için g değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan g değerlerinin her ekseninde anizotropik değiştiği gözlenmiştir. Bu değerler radikale ait g spektroskopik yarıлма çarpanını belirlemek için HF FİT (Linear Curve Fitting by Method of Least Squares) (Tapramaz, 1988) programına girilmiştir. HF programında g (θ) eğrileri en küçük kareler yöntemini kullanarak çizdirilmiştir.

Radikale ait g- tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri Tablo 4.1 de verilmiştir

Tablo-4.1 HETPPC radikaline ait g değerlerini açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.

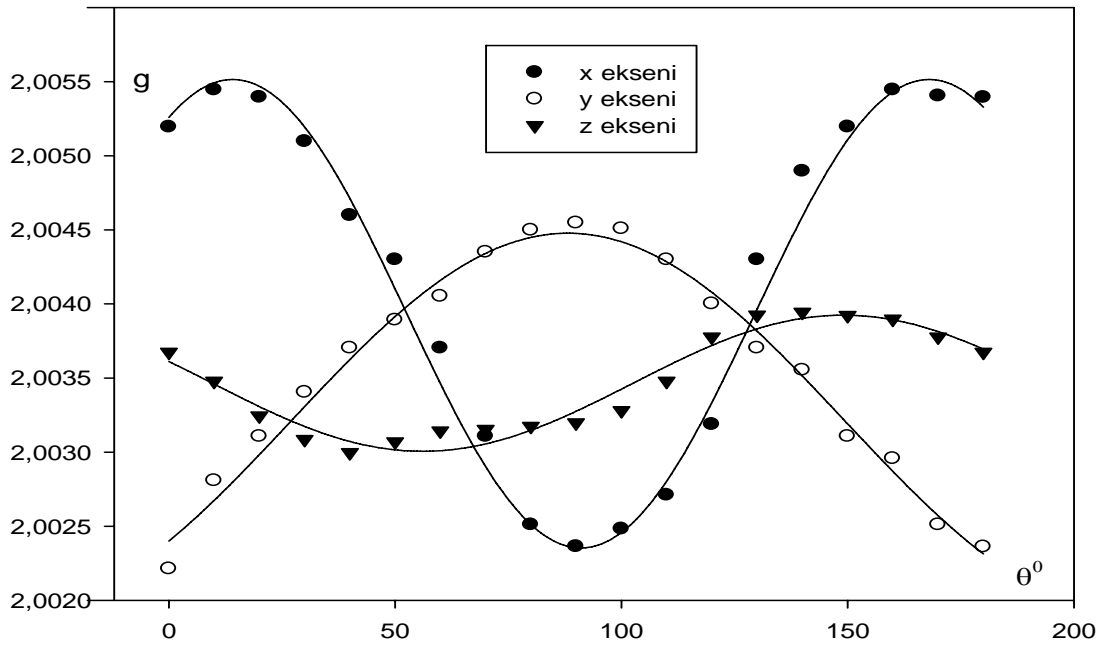
Açı (θ^0)	Ölçülen Değer (x eksen)	Hesaplanan Değer (x eksen)	Ölçülen Değer (y eksen)	Hesaplanan Değer (y eksen)	Ölçülen Değer (z eksen)	Hesaplanan Değer (z eksen)
0	2, 005494	2, 005701	2, 002213	2, 002611	2, 003675	2, 003636
10	2, 005345	2, 005617	2, 002809	2, 002690	2, 003479	2, 003490
20	2, 005196	2, 005353	2, 003107	2, 002878	2, 003245	2, 003330
30	2, 004897	2, 004941	2, 003405	2, 003153	2, 003087	2, 003186
40	2, 004599	2, 004431	2, 003703	2, 003481	2, 002998	2, 003074
50	2, 004300	2, 003885	2, 003793	2, 003824	2, 003071	2, 003009
60	2, 003703	2, 003367	2, 003852	2, 004140	2, 003144	2, 002999
70	2, 003107	2, 002942	2, 004151	2, 004390	2, 003155	2, 003044
80	2, 002511	2, 002659	2, 004599	2, 004545	2, 003175	2, 003139
90	2, 002213	2, 002553	2, 004748	2, 004586	2, 003199	2, 003272
100	2, 002362	2, 002638	2, 004509	2, 004507	2, 003281	2, 003428
110	2, 002511	2, 002901	2, 004300	2, 004319	2, 003479	2, 003588
120	2, 003107	2, 003313	2, 004002	2, 004044	2, 003777	2, 003733
130	2, 004300	2, 003823	2, 003703	2, 003716	2, 003926	2, 003844
140	2, 004897	2, 004370	2, 003554	2, 003373	2, 003945	2, 003909
150	2, 005196	2, 004887	2, 003107	2, 003057	2, 003923	2, 003920
160	2, 005345	2, 005313	2, 002958	2, 002807	2, 003899	2, 003875
170	2, 005405	2, 005596	2, 002511	2, 002652	2, 003777	2, 003780
180	2, 005494	2, 005701	2, 002362	2, 002611	2, 003675	2, 003646

Radikalinin g tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri HF programında $g^2(\theta)$ eğrileri en küçük kareler metodu kullanılarak çizdirilerek, Tablo 1.1 deki değerler bulunmuştur. Bu değerlerle matris oluşturulmuştur. Oluşturulan bu matris HF Matrix Programına girilmiştir. Bu Matrix programı yardımıyla öz değerler elde edilmiştir. Bu değerler Tablo 4.2 de verilmiştir. Radikale ait g değerlerinin açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi Şekil 4.5. de verilmiştir.

Tablo-4.2 HETPPC radikalinin g tensörünün esas eksen değerleri, izotropik değeri ve yön kosinüsleri.

Esas eksen değerleri		Doğrultu Kosinüsleri		
g	$g_{xx}=2,0051$	-0,011	0,639	-0,768
	$g_{yy}=2,0034$	-0,012	-0,768	-0,639
	$g_{zz}=2,0025$	-0,999	0,002	0,017
	$g_{av}=2,0037$			

Şekil-4.5 HETPPC radikalinin g tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi

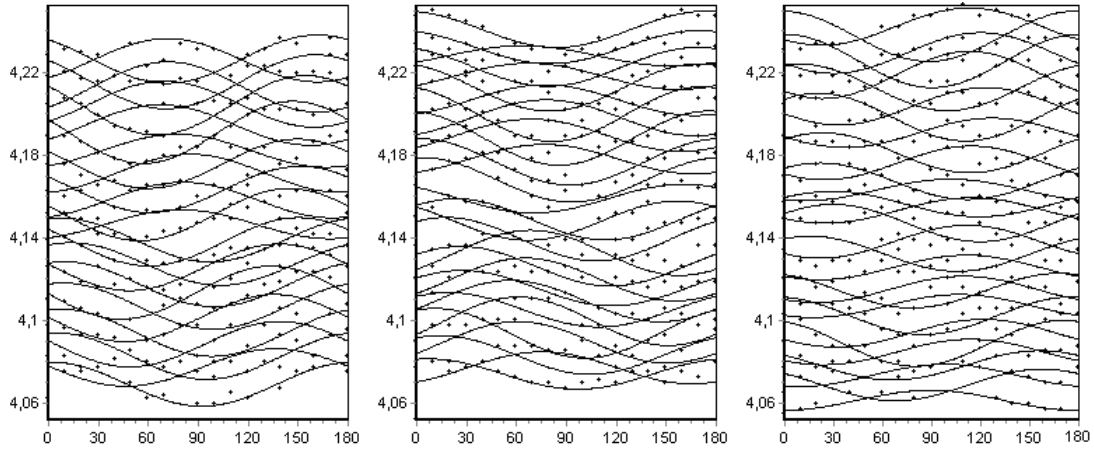


Fosfor için A tensörünün hesabını yapmak için her bir ekseninde 0° den 180° kadar 10 ar derece aralıklarla alınan spektrumlarda, Fosfor (^{31}P) çekirdeğine ait çizgilerin merkez alana olan uzaklıkları mm biriminde ölçülerek değerler EPRES (Tapramaz vd., 2005) programına girilmiştir. Burada mm olarak ölçülen her bir değer bir g^2 değerine karşılık gelmektedir. g^2 değerlerinin açığa göre değişimleri Şekil 4.6. da verilmiştir. Bu değişimden tüm çizgiler eğri uydurma yoluyla belirlenmiştir.

Her bir çizginin $\overset{=2}{A}$ tensörü oluşturularak çizgiler belirlenmiştir. Spin Hamiltonien parametresi olan A değerleri, Denklem 3.9 ifadesi yardımıyla sayısal

tekrarlama tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Bu tensör köşegenleştirilerek elde edilen Fosfor (^{31}P) çekirdeğine ait esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 4.3 de verilmiştir.

şekil-4.6 Işınlanmış HETPPC tek kristaline ait EPR spektrumlarının dönme açısına bağlı değişimi

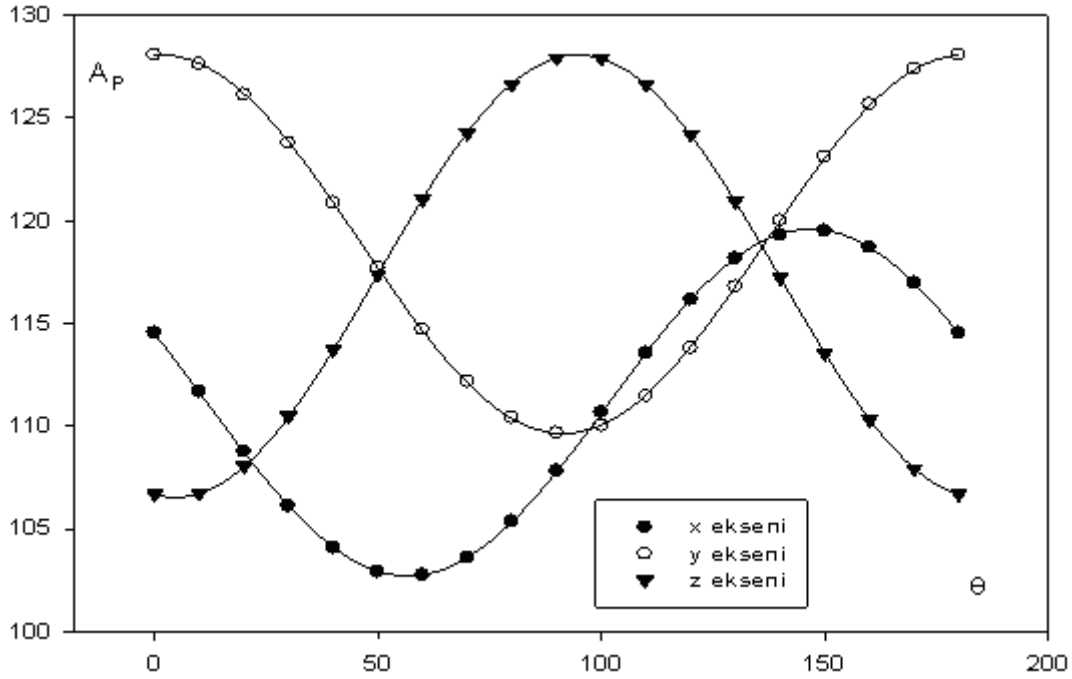


Tablo-4.3 HETPPC tek kristalinin Fosfor için \overline{A} aşırı ince yapı tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

$\overline{(AA)}$ Tensörü	(G)	Yön Kosinüsleri
	$A_{xx}=101,02$	
$\begin{bmatrix} 12102,40 & -2095,77 & -280,02 \\ -2095,77 & 13014,48 & -1455,49 \\ -280,02 & -1455,49 & 16567,81 \end{bmatrix}$	$A_{yy}=119,76$	$\begin{bmatrix} 0,7411 & 0,6465 & 0,1805 \\ -0,6628 & 0,6620 & 0,3497 \\ 0,1066 & -0,3789 & 0,9192 \end{bmatrix}$
	$A_{zz}=130,90$	
	$A_{av}=117,22$	

Fosfor (^{31}P) çekirdeğine ait aşırı ince yapı etkileşiminin her üç eksen de açuya bağlı değişiminin grafikleri şekil 4.7 de verilmiştir.

Şekil 4.7 Fosfor için (A_p) aşırı ince yapı tensörünün açığa bağlı değişimi



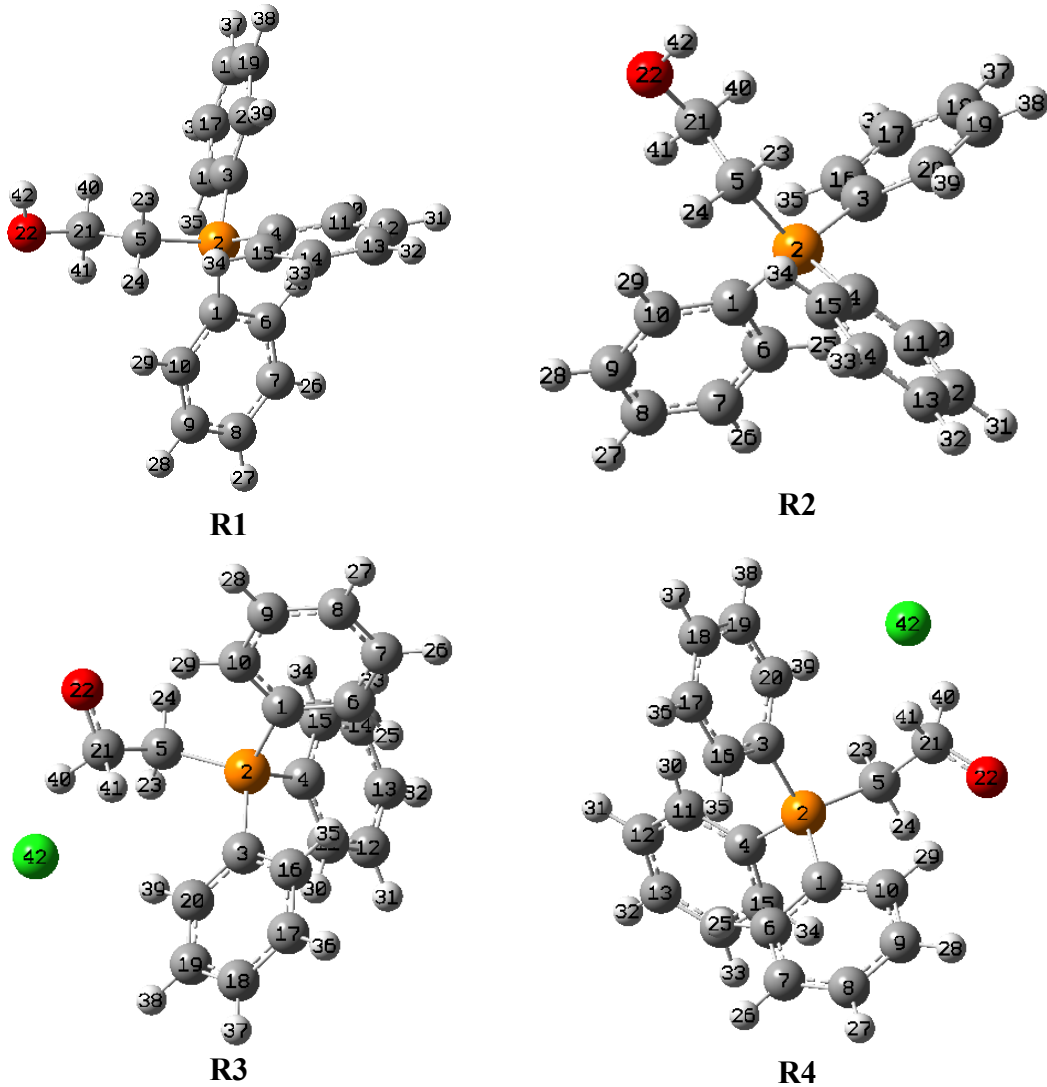
İlk aşamada deneysel olarak elde edilen spektrumlardan, radikalın g-tensörü ve Fosfor (^{31}P) çekirdeğine ait aşırı ince yapı parametreleri belirlenmiştir. Ancak bu verilerle deneysel spektrumları çözümlüyüp, radikalın kimliğini belirleyebilmemiz mümkün değildir. Zira radikale ait spektrumlarda var olduğunu düşündüğümüz hidrojen yarılmaları henüz belirlenememiştir. Bu noktada, deneysel spektrumları çözümlüyebilmek, radikalın kimliğini belirleyebilmek ve hidrojen yarılmalarını ölçmemize ışık tutmak amacıyla teorik hesaplamalar yapmanın yerinde olacağı düşünülmüştür.

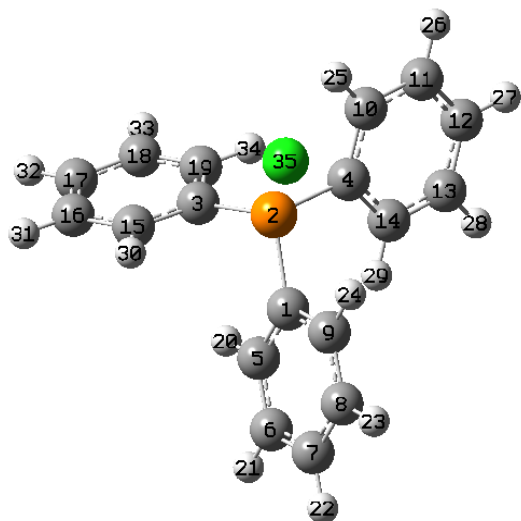
4.2. Hesapsal Sonuçlar ve Bulgular

Teorik olarak, ışınlama sonucu oluşabilecek radikali belirleyebilmek adına 15 tane olası radikal modellenmiştir. Radikal modellemeleri yapılırken, ya atom veya atom gruplarının kopması ile oluşabilecek nötr-dublet radikaller yada tam veya atom gruplarının kopması ile oluşabilecek katyonik (+1 yüklü) -triplet radikallerin oluşabileceği öngörülmüştür. Buna göre; R1 ve R3 radikal modelleri optimize edilmiş HETPPC molekülünden sırasıyla Cl43 ve H42 atomunu koparılması yoluyla oluşan nötr-dublet radikaller olarak modellenmişlerdir. R5, R7, R9, R11, R13, R15 radikal

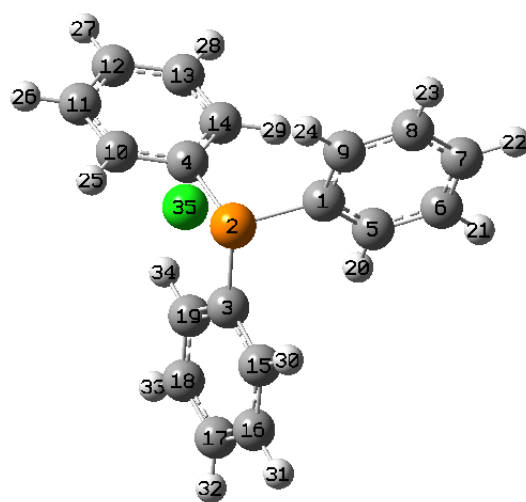
modelleri: sırasıyla molekülden $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Fenil halkası1, Fenil halkası2, Fenil halkası3, CH_2OH ve OH parçalarının koparılması ile oluşan nötr-dublet radikaller olarak modellenmişlerdir. R2, R4, R6, R8, R10, R12 ve R14 radikal modelleri ise sırasıyla R1, R3, R5, R7, R9, R11 ve R13 radikal modellerinin +1 yüklü katyonik-triplet radikalleri olarak modellenmişlerdir. Bu radikal modelleri yapıldıktan sonra her bir radikal modeli B3LYP/6-31+G (d) metod/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmişlerdir. Tüm radikal modellerin en kararlı yapılarına ait geometrileri, şematik olarak atom numaraları ile birlikte Şekil.4.8 de verilmiştir.

Şekil 4.8. Model Radikallerin optimize edilmiş geometrileri.

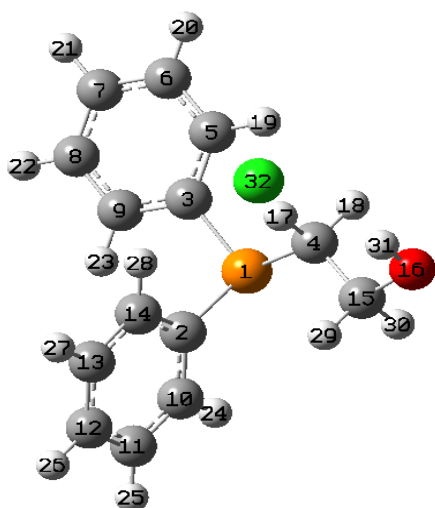




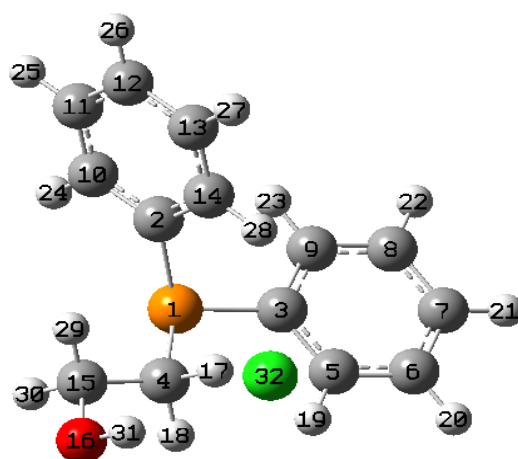
R5



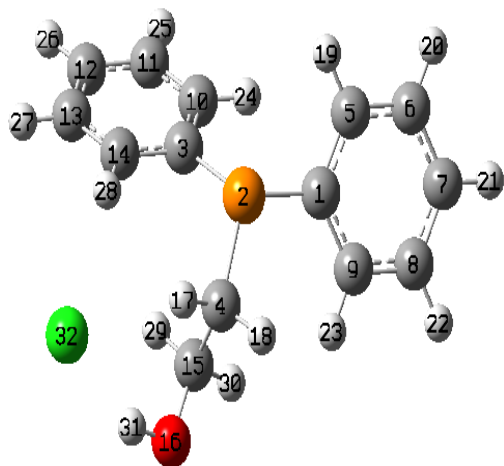
R6



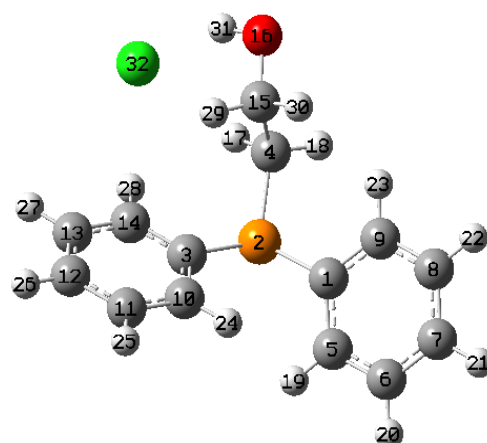
R7



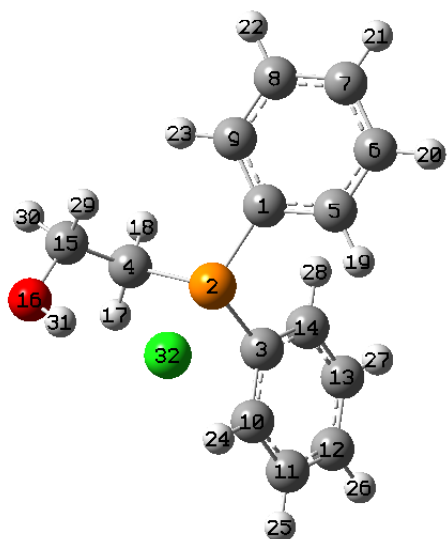
R8



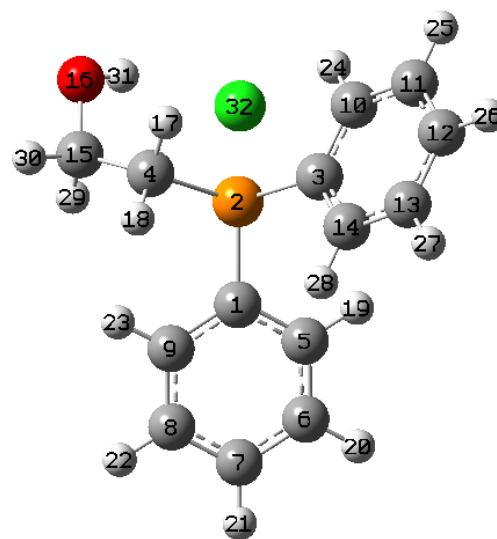
R9



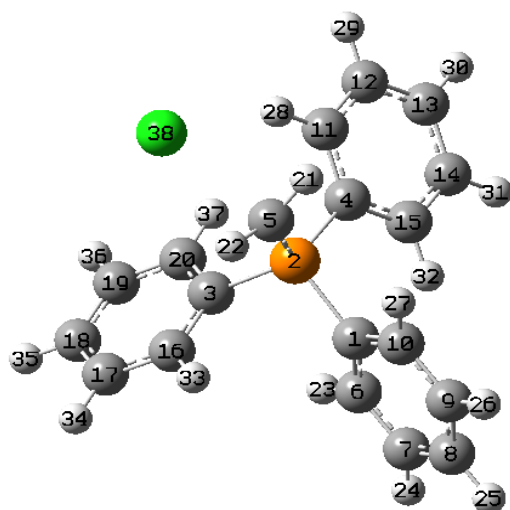
R10



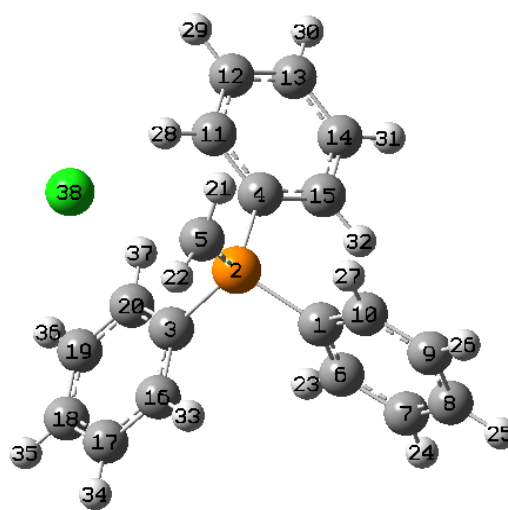
R11



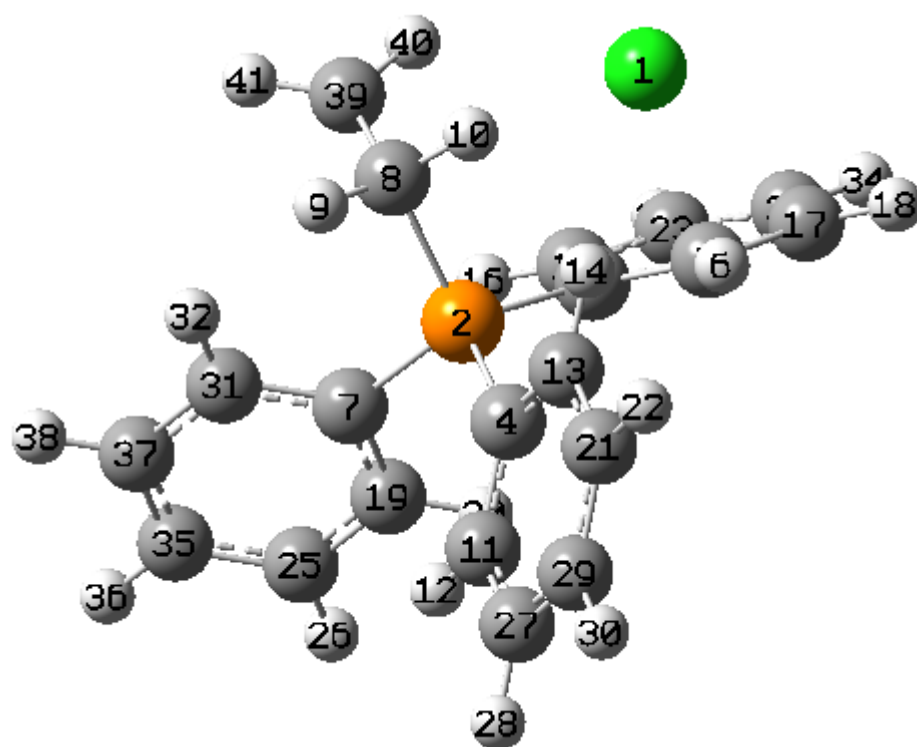
R12



R13



R14



R15

Model Radikallerin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak her bir modelin izotropik aşırı ince yapı (a_{iso}) ve izotropik g-faktörü (g_{iso}) parametreleri, B3LYP/TZVP metot/baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.4. de verilmiştir.

Tablo-4.4. Model Radikallerin B3LYP/TZVP metodu ile hesaplanmış izotropik aşırı ince yapı (Gauss biriminde) ve izotropik g-faktörü değerleri.

R1		R2		R3	
Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}
P2	40.02	P2	22.69	P2	15.86
H24	4.19	H24	1.25	H40	99.67
H25	-2.28	H25	-2.04	H41	28.36
H27	-4.21	H27	-4.44	Cl42	10.62
H28	1.18	H29	-1.19		
H29	-2.50	H30	-2.04		
H30	-1.80	H32	-4.56		
H32	-3.67	H34	-1.07		
H33	1.14				
H34	-2.02				
H37	-1.66				
H39	-1.23				
g_{iso}	2, 00379	g_{iso}	2, 00504	g_{iso}	2, 02238
R4		R5		R6	
Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}
P2	2.00	P2	564.34	P2	292.22
H23	2.39	H30	-1.06	H22	-1.097
H24	-1.23	H32	-1.30	H30	-1.33
H40	21.51	Cl35	37.09	Cl35	21.22
H41	45.36				
Cl42	7.34				
g_{iso}	2, 25007	g_{iso}	2, 01421	g_{iso}	4, 84416

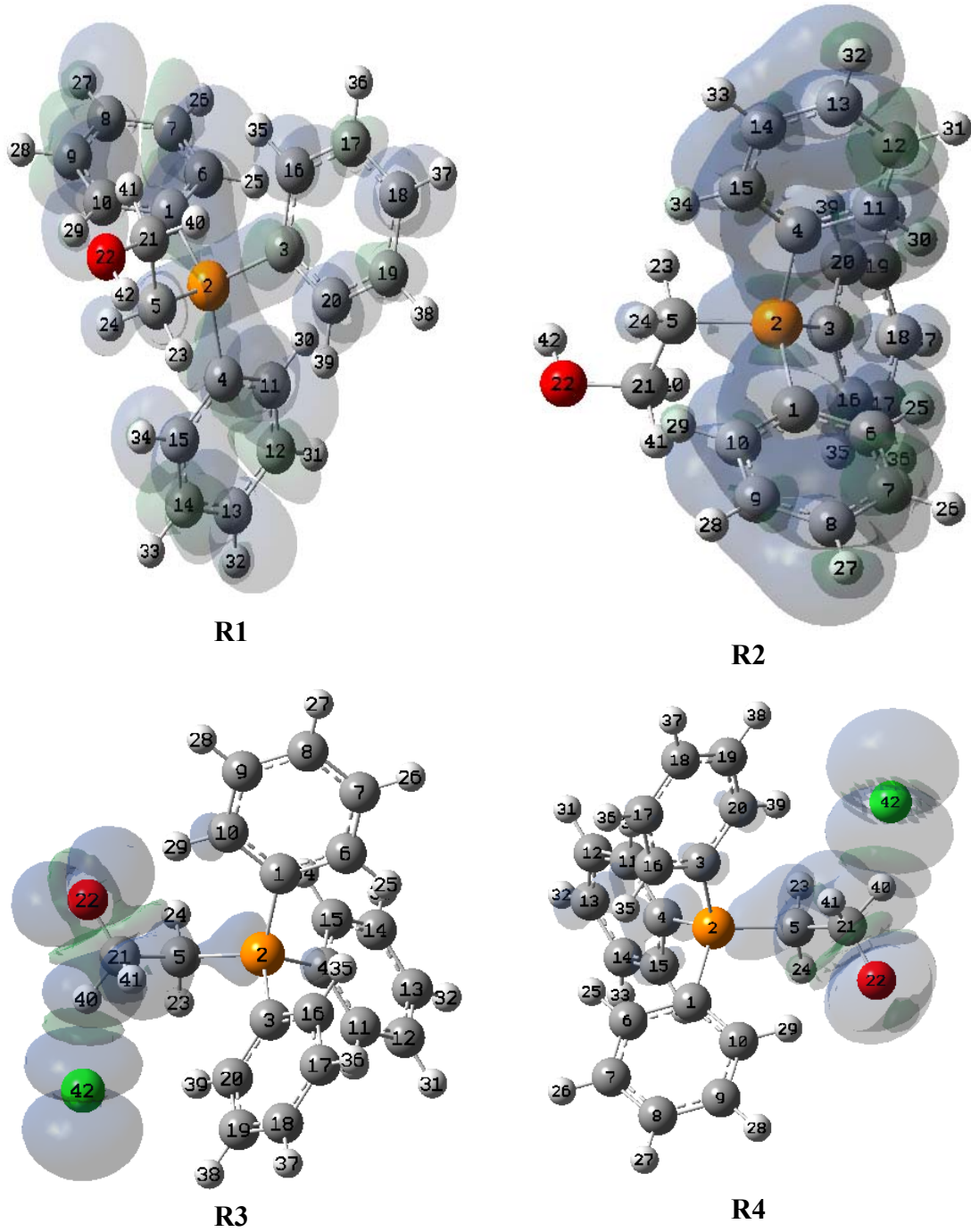
R7		R8		R9	
Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}
P1	149.48	P1	143.79	P2	204.60
H17	32.22	H17	13.80	H17	6.03
H21	-1.05	H21	-2.02	H18	-1.06
H30	4.71	H23	-1.09	H24	-1.01
Cl32	10.68	H27	1.04	H26	-1.51
		H30	5.63	H30	2.61943
		Cl32	9.12	H31	-1.56
				Cl32	5.00
g_{iso}	2, 05357		2, 58103		2, 16374

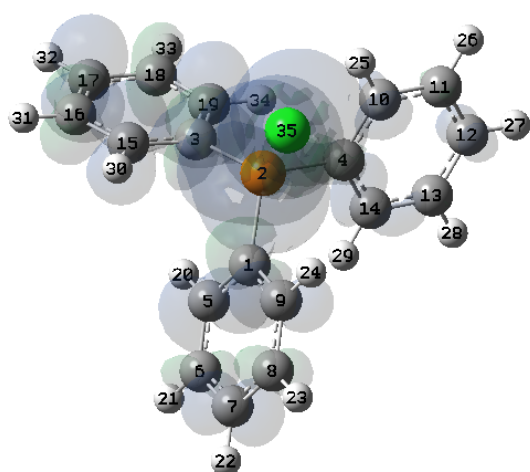
R10		R11		R12	
Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}
P2	145.93	P2	554.58	P2	275.16
H17	3.77	H18	8.45	H18	3.49
H26	-1.40	H19	-1.25	H19	-1.54
H30	2.93	H21	-1.62	H21	-1.34
H31	-1.10	H23	-1.32	H26	-1.51
Cl32	7.05	Cl32	35.82	H29	1.91
				H30	3.38
				H31	-1.46
				Cl32	18.35
g_{iso}	3, 58345		2, 01210		2, 61097

R13		R14		R15	
Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}	Atom	a_{iso}
P2	-24.74	P2	-17.01	P2	125.29
H21	-11.994	H21	-9.01	H9	3.93
H22	-11.23	H22	-8.75	H10	28.71
Cl38	26.31	Cl38	17.00	H40	-19.69
				H41	-20.34
g_{iso}	2, 01447		3, 06830		2, 00375

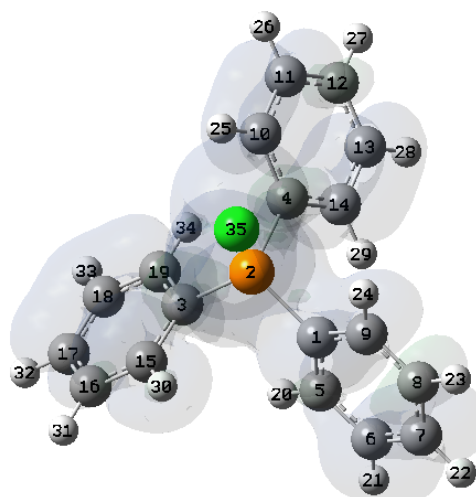
Model radikallerin hesaplanan spin yoğunlukları kullanılarak, spin yoğunluk haritaları GaussWiew Programında çizdirilmiştir. Her bir model radikale ait spin yoğunluk haritaları Şekil 4.9 da verilmiştir.

Şekil 4.9 Model radikallere ait spin yoğunluk haritaları.

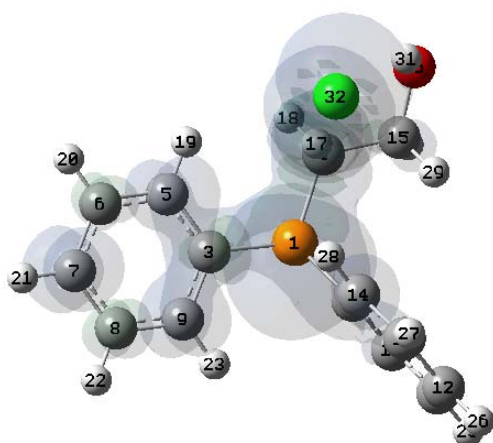




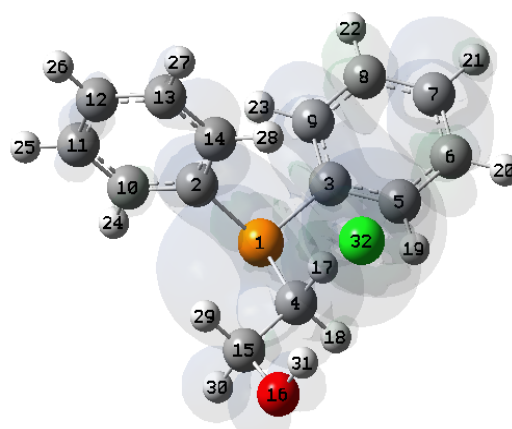
R5



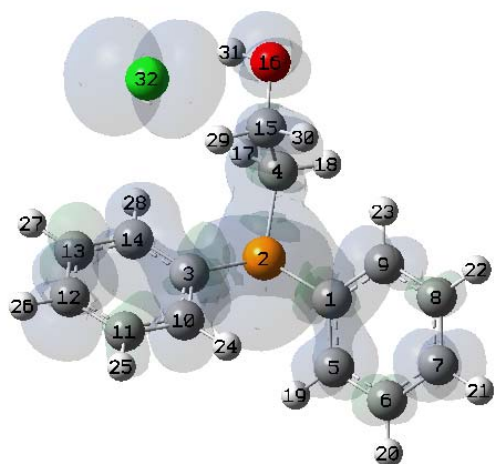
R6



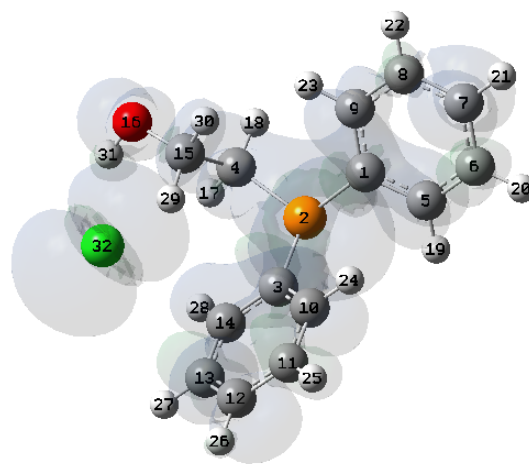
R7



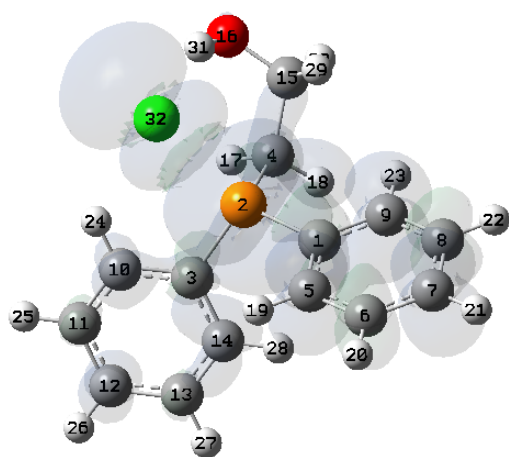
R8



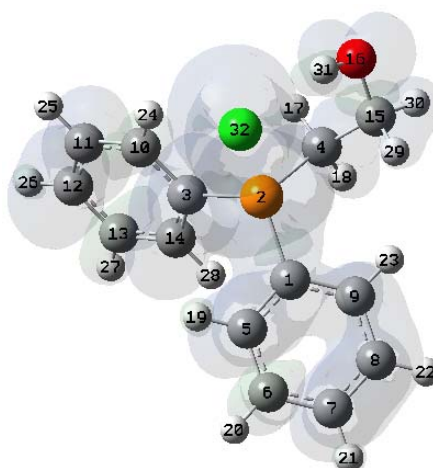
R9



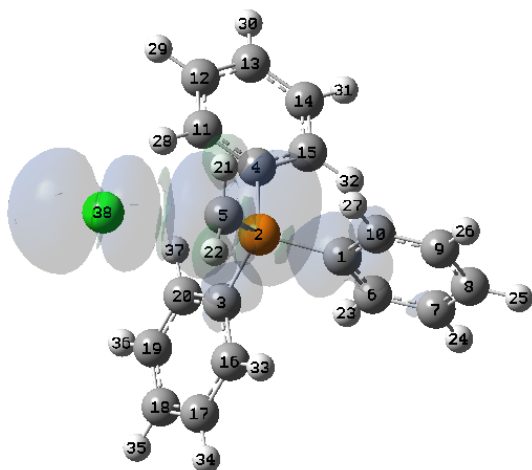
R10



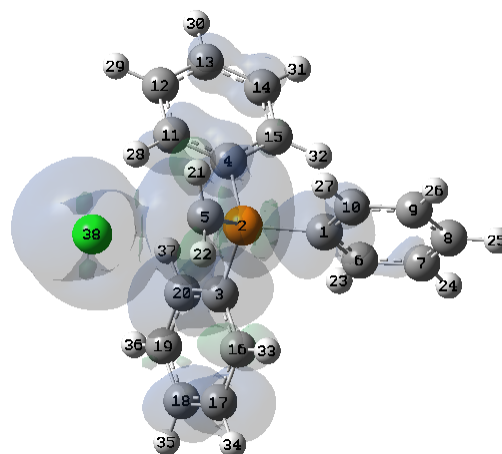
R11



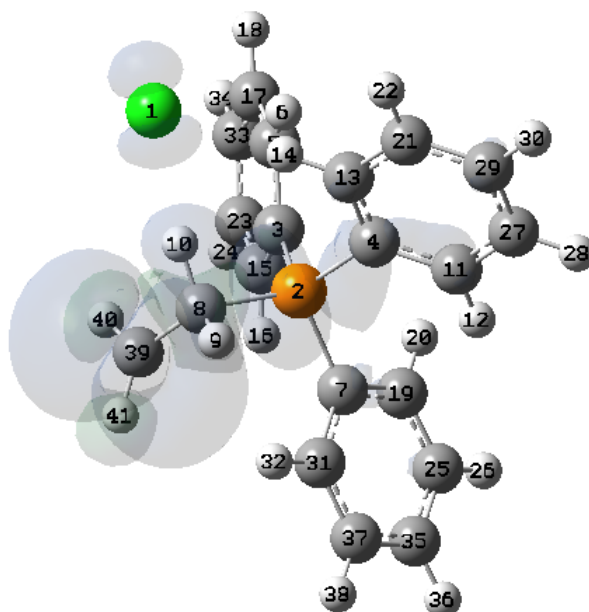
R12



R13



R14



R15

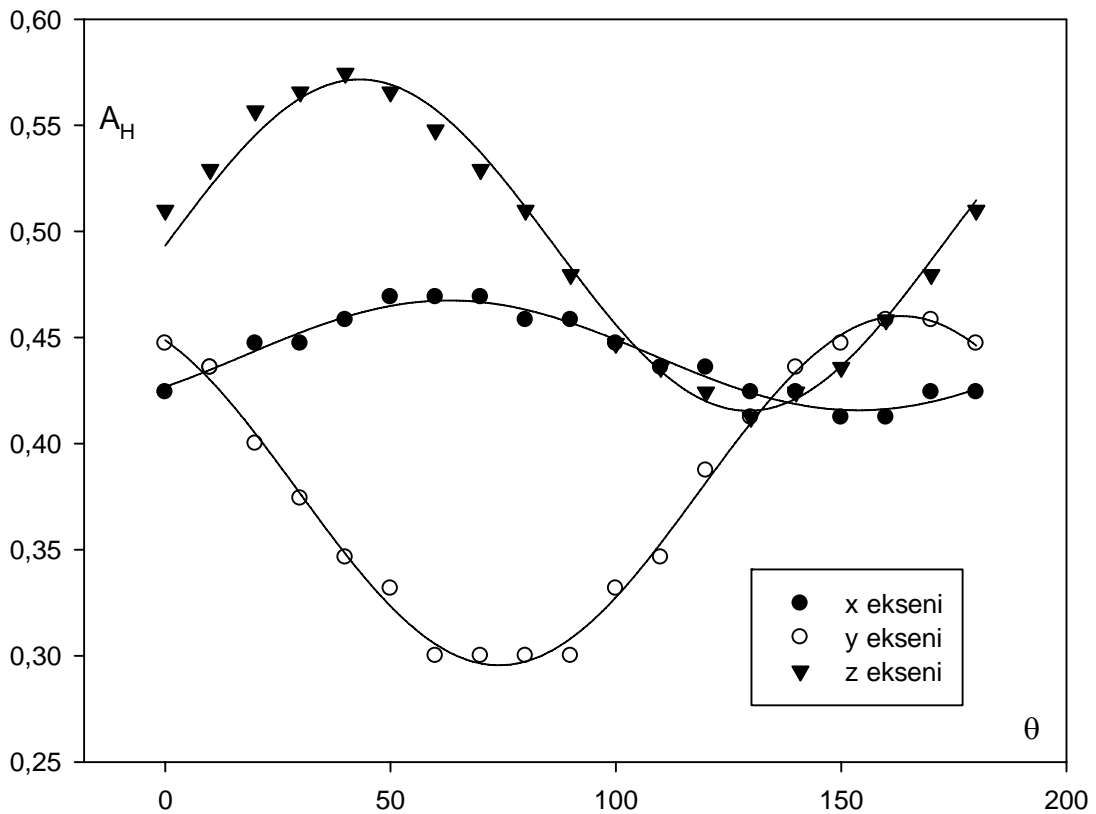
Tablo 4.4'de model radikallerin B3LYP/TZVP metot/baz seti kombinasyonunda hesaplanmış g_{iso} ve a_{iso} değerleri incelendiğinde; teorik olarak modellenmiş R15 model radikalın g_{iso} değeri (2.00372) ve ^{31}P çekirdeğinin izotropik aşırı ince yapı a_{iso} değeri (125.29 G), radikalın deneysel olarak belirlenen g_{iso} değeri (2.00373) ve ^{31}P çekirdeğinin izotropik aşırı ince yapı a_{iso} değerine (117.22 G) çok yakın değerlerdir. Ayrıca Tablo 4.4 de görüldüğü üzere R15 model radikalde, ikisi kendi arasında özdeş dört farklı hidrojen yarılması (3.93 G, 28.71 G, -19.69 G ve -20.34 G) hesapsal olarak belirlenmiştir. Spektrumlara ait ilk deneysel analiz kısmında belirttiğimiz üzere radikalde bir Fosfor ve birkaç Hidrojen yarılması mevcuttur. Dolayısı ile HETPPC tek kristalinin ışınlanması sonucu numune içinde oluşan radikalın, R15 model radikali yapısında bir radikal olduğu kararına varılmıştır.

Bu tesbitlerden sonra, R15 model radikalının hesaplanan Hidrojen çekirdeklerine ait izotropik aşırı ince yapı değerleri göz önünde bulundurularak, deneysel spektrumlardaki Hidrojen yarılmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için her üç eksen ve 0° den 180° kadar tüm açılarda elde edilen spektrumlardaki tüm çizgilerin merkez manyetik alana olan uzaklıkları mm cinsinden ölçülerek bu değerler EPRES programına girilmiştir. Burada mm olarak ölçülen her bir değer bir g^2 değerine karşılık gelmektedir. g^2 değerlerinin açığa göre değişimleri Şekil 4.6. da verilmektedir. Bu değişimden tek tek tüm çizgiler eğri uydurma yoluyla belirlenmiştir ve her bir çizginin \mathbf{A}^2 tensörleri her bir Hidrojen çekirdeği için oluşturularak çizgiler ayrılmıştır. Spin Hamiltoniyen parametresi olan A değerleri her bir Hidrojen çekirdeği için, Denklem 3.9 ifadesi yardımıyla sayısal tekrarlamaya tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Bu tensörler köşegenleştirilerek her bir Hidrojen çekirdeğine ait esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 de verilmiştir. Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı etkileşiminin her üç eksen ve açığa bağlı değişiminin grafikleri de sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de verilmiştir. Burada Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı yarılmaları, R15 model radikalindeki Hidrojen yarılmaları göz önünde bulundurularak radikalın CH_2CH_2 parçasındaki hidrojenlere ait yarılmalar $A_{\text{CH}_2}^{\text{H}1}$, $A_{\text{CH}_2}^{\text{H}2-3}$ ve $A_{\text{CH}_2}^{\text{H}4}$ şeklinde etiketlenmiştir.

Tablo-4.5 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde H1 Hidrojeni için \overline{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri

\overline{AA} Tensörü	$A_{CH_2}^{H1}$ (G)	Yön Kosinüsleri
$\begin{bmatrix} 0.13784 & 0.01847 & -0.03300 \\ 0.01847 & 0.23515 & 0.07463 \\ -0.03300 & 0.07463 & 0.21573 \end{bmatrix}$	$A_{xx}=3, 26$	$\begin{bmatrix} 0.7640 & -0.4019 & 0.5046 \\ -0.0511 & 0.7420 & 0.6684 \\ -0.6431 & -0.5365 & 0.5463 \end{bmatrix}$
	$A_{yy}=5, 48$	
	$A_{zz}=4, 25$	
	$A_{av}=4, 33$	

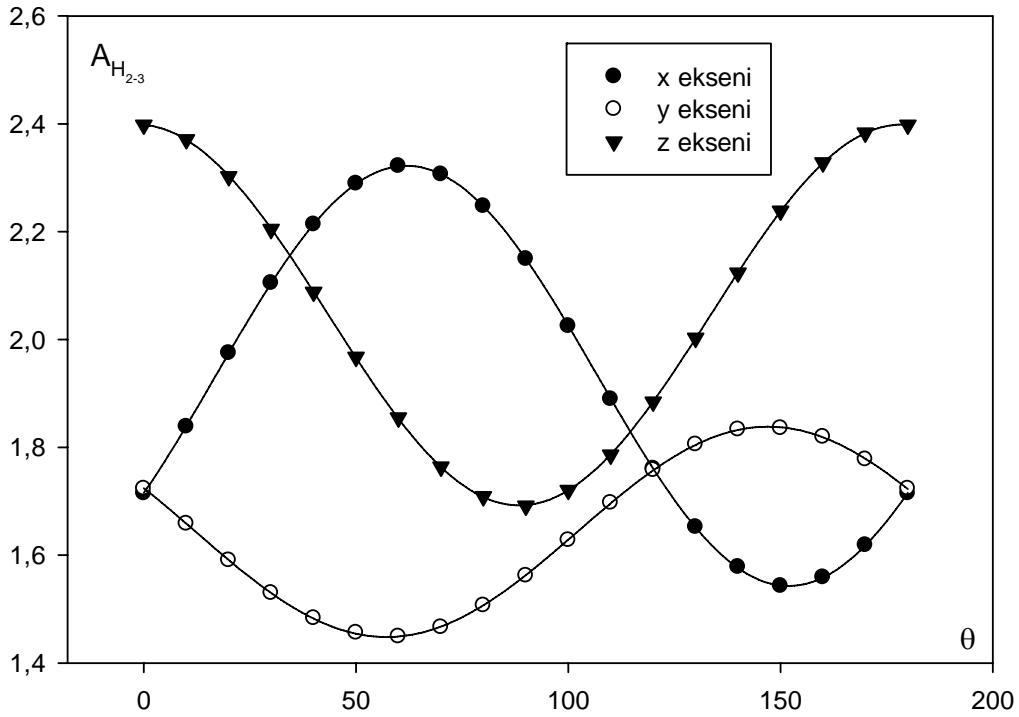
Şekil-4.10 H1 Hidrojeni için \overline{A} nün açığa bağlı değişimi



Tablo-4.6 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde özdeş H2-3 hidrojenleri için \overline{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri

\overline{AA} Tensörü	$A_{CH_2}^{H2-3}$ (G)	Yön Kosinüsleri
	$A_{xx}=13,83$	
$\begin{bmatrix} 2.71221 & 1.25093 & -0.58391 \\ 1.25093 & 5.17342 & -0.07483 \\ -0.58391 & -0.07483 & 2.89070 \end{bmatrix}$	$A_{yy}=23,93$	$\begin{bmatrix} 0.8268 & -0.3066 & 0.4714 \\ 0.3983 & 0.9111 & -0.1059 \\ -0.3970 & 0.2754 & 0.8754 \end{bmatrix}$
	$A_{zz}=17,69$	
	$A_{av}=18,48$	

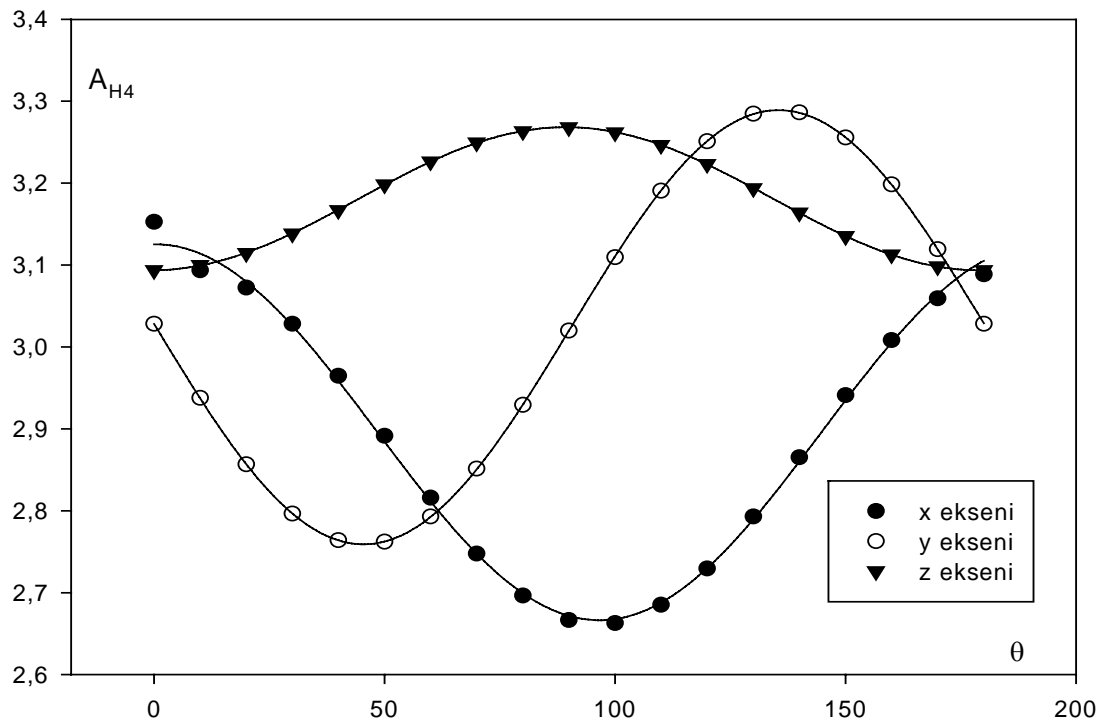
Şekil-4.11 H2-3 hidrojenleri için \overline{A} nün açya bağlı değişimi



Tablo-4.7 Işınlanmış HETPPC tek kristalinde H4 Hidrojeni için \overline{A} tensörünün esas eksen değeri ve yön kosinüsleri

\overline{AA} Tensörü	$A_{CH_2}^{H4}$ (G)	Yön Kosinüsleri
	$A_{xx}=28,0$	
$\begin{bmatrix} 9.34112 & 0.28792 & -1.60308 \\ 0.28792 & 8.32883 & 0.01222 \\ -1.60308 & 0.01222 & 9.93973 \end{bmatrix}$	$A_{yy}=29,05$	$\begin{bmatrix} 0.6947 & -0.4687 & 0.5455 \\ 0.3263 & 0.8813 & 0.3417 \\ -0.6409 & -0.0593 & 0.7652 \end{bmatrix}$
	$A_{zz}=33,58$	
	$A_{av}=30,21$	

Şekil-4.12 HETPPC tek kristalinin H4 için \overline{A} nün açığa bağlı değişimi



5. TARTIŞMA SONUÇ

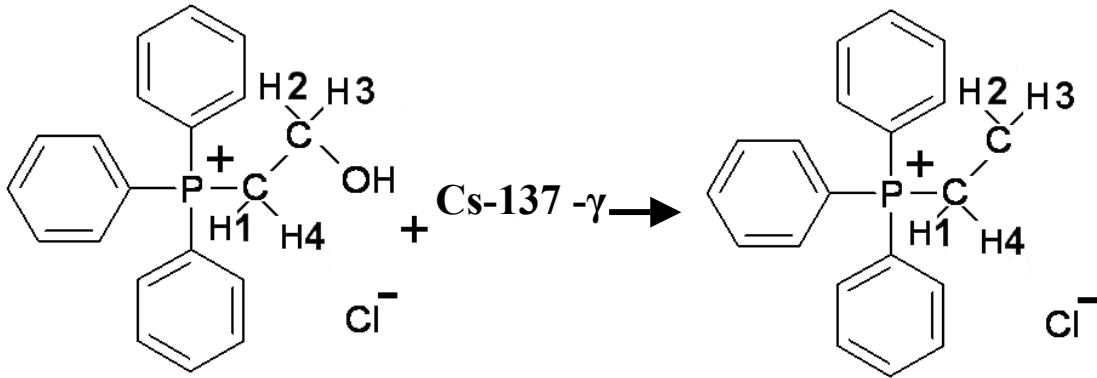
Bu çalışmada Cs-137 gama radyasyonuna maruz bırakılan (2-Hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride (HETPPC) tek kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumları incelendiğinde oluşan radikalın EPR parametrelerinin, manyetik alan içindeki kristalin yönelimine bağlı olduğu görülmüştür. Elde edilen spektrumlardan çiftlenmemiş elektron delokalize olduğu ve oluşan radikalın EPR parametreleri anizotropik olduğu görülmüştür. Işınlanmış HETPPC tek kristalinin her üç eksendeki tüm EPR spektrumları incelendiğinde; Çekirdek spini $I=1/2$ olan manyetik bir çekirdeğin çiftlenmemiş elektronla etkileşimi sonucunda yaklaşık 100 Gaussluk büyük bir dublet yarılmanın meydana geldiği görülmüştür. Bu yarılmayı Fosfor (^{31}P) çekirdeğinin oluşturduğu, daha sonra bu iki çizginin, radikalın yapısındaki bazı hidrojen çekirdekleri ile çiftlenmemiş elektronun etkileşimi sonucunda tekrar alt çizgilere yarıldıkları öngörülmüştür. Bu belirlemelerden sonra elde edilen deneysel spektrumlardan ilk adımda sadece, radikalın g-tensörünün ve Fosfor (^{31}P) çekirdeğinin aşırı ince yapı tensörünün ölçülebileceği mümkün görülmüş ve bu parametrelerin değerleri deneysel olarak belirlenmiştir. g-tensörünün ve Fosfor (^{31}P) çekirdeğinin aşırı ince yapı tensörünün esas eksen değerleri, yön kosünüsleri ve izotropik değerleri sırasıyla Tablo 4.2. ve Tablo 4.3 de verilmiştir. Bu tablolardan görüleceği üzere, g-tensörünün izotropik değeri 2.00372 ve Fosfor (^{31}P) çekirdeğinin aşırı ince yapı parametresinin izotropik değeri 117.22 G olarak ölçülmüştür. Radikale ait spektrumlarda var olduğunu düşündüğümüz hidrojen yarılmalarını deneysel olarak ölçmek ilk adımda mümkün olmamıştır. Bu noktada, deneysel spektrumları çözümlenebilmek, radikalın kimliğini belirleyebilmek ve hidrojen yarılmalarını ölçmemize yol göstermesi amacıyla olası radikaller modellenerek detaylı bir şekilde DFT hesaplamaları yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle moleküle ait konformasyon analizi yapıp en kararlı yapı seçilmiştir. Konformasyon analizi sonucunda elde edilen en kararlı yapı B3LYP/6-31+G (d) metot baz seti kombinasyonunda optimize edilmiştir HETPPC nin optimize edilmiş moleküler geometrisi şematik olarak Şekil 4.3 de verilmiştir. Molekülün optimize edilmiş geometrisi kullanılarak 15 farklı olası radikal modellenmiştir ve bu model radikaller R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 şeklinde etiketlenmiştir. Buna göre; R1 ve R3 radikal modelleri

optimize edilmiş HETPPC molekülünden sırasıyla Cl43 ve H42 atomunu koparılması yoluyla oluşan nötr-dublet radikaller olarak modellenmişlerdir. R5, R7, R9, R11, R13, R15 radikal modelleri: sırasıyla optimize edilmiş molekülünden CH₂CH₂OH, Fenil halkası₁, Fenil halkası₂, Fenil halkası₃, CH₂OH ve OH parçalarının koparılmaları ile oluşan nötr-dublet radikaller olarak modellenmişlerdir. R2, R4, R6, R8, R10, R12 ve R14 radikal modelleri ise sırasıyla R1, R3, R5, R7, R9, R11 ve R13 radikal modellerinin +1 yüklü katyonik-triplet radikalleri olarak modellenmişlerdir. Bu radikal modellemeleri yapıldıktan sonra her bir radikal modeli B3LYP/6-31+G (d) metot/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmişlerdir. Tüm radikal modellerin optimize edilmiş geometrileri, şematik olarak atom numaraları ile birlikte Şekil.4.8 de verilmiştir. Model Radikallerin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak her bir modelin izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) ve izotropik g-faktörü (g_{iso}) parametreleri, B3LYP/TZVP metot/baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Bu metot/baz seti kombinasyonu Hermosilla ve arkadaşları tarafından Fosfor içeren radikalik yapıların izotropik aşırı ince yapı parametrelerinin hesaplamalarında kullanılmış ve çok başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Hermosilla vd., 2005). Dolayısı ile incelediğimiz radikal fosfor içeren bir radikal olması sebebiyle EPR parametrelerinin hesabında bu metot/baz seti kombinasyonunun kullanılması uygun görülmüştür. Hesaplanan değerler Tablo 4.4. de verilmiştir. Tablo 4.4 de hesaplanan izotropik g-faktörü (g_{iso}) ve izotropik aşırı ince yapı sabiti (a_{iso}) değerleri incelendiğinde; R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14 model radikallerin hesaplanan izotropik g-faktörü değerleri deneysel değerden oldukça farklıdır. Deneysel izotropik g-faktörü 2.00372 iken bu radikal modeller için hesaplanan izotropik g-faktörü değerleri sırasıyla 2.00504, 2.02238, 2.25007, 2.01421, 4.84416, 2.05357, 2.58103, 2.16374, 3.58345, 2.01210, 2.61097, 2.01447, 3.06830 dir. İzotropik g-faktörü (g_{iso}) değeri bir radikalın kimliğinin belirlenmesinde çok önemli bir parametredir ve radikalın parmak izi hüviyetindedir. Bunun yanında aynı model radikallerin Fosfor çekirdeği için hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitinin değerleri de deneysel değerle uyum göstermemektedir. Deneysel olarak ölçülen Fosfor çekirdeğinin izotropik aşırı ince yapı sabitinin değeri 117.22 G iken bu radikal modeller için hesaplanan Fosfor çekirdeğinin izotropik aşırı ince yapı sabitinin değerleri sırasıyla 22.69, 15.86, 2.00, 564.34, 292.22, 149.48, 143.79, 204.60, 145.93, 554.58, 275.16, -24.74, -17.01 G dur. Ayrıca Tablo 4.4 de görüleceği üzere, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9,

R10, R11, R12, R13, R14 model radikallerinde hesaplamalar sonucunda 5 ile 37 G aralığında değişen Klor çekirdeğine ait izotropik aşırı ince yapı sabiti değerleri bulunmuştur. Ancak deneysel spektrumlarda Klor çekirdeğine ait yarılımlar gözlemlenmemiştir. Buradan görüldüğü gibi Bu model radikallerin g_{iso} ve a_{iso} değerleri deneysel değerlerle ve gözlemlerle uyuşmamaktadır.

Bununla birlikte R1 ve R15 model radikallerinin hesaplanan İzotropik g-faktörü değerleri deneysel olarak ölçülen izotropik g-faktörü değeriyle (2.00372) uyum içindedir ve sırasıyla değerleri 2.00379 ve 2.00375 dir. Ancak R1 modelindeki çekirdeklerin hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri incelendiğinde, Fosfor çekirdeğine ait olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitinin değeri 40.02 G dur ve deneysel değerden (117.22) yaklaşık 80 G farklıdır. Ayrıca 1 ile 4 G aralığında değişen çok küçük 11 farklı hidrojen yarılması mevcuttur. Dolayısı ile g_{iso} değerindeki uyuma rağmen Fosfor ve Hidrojen çekirdeklerine ait hesaplanan a_{iso} değerleri ile deneysel olarak ölçülen ve olması beklenen yarılımlardan çok farklı sonuçlar içerdiğinden, bu model de aradığımız radikal modeli değildir sonucuna varılmıştır. R15 model radikalde Fosfor çekirdeği için hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitinin değeri 125.29 G dur ve deneysel değerle (117.22 G) uyum içindedir. Ayrıca R15 model radikaldeki Hidrojen çekirdeği yarılımlarının büyüklükleri Fosfor yarılması ile birlikte deneysel spektrumlardaki toplam spektrum genişliğini verebilecek miktardadır. Dolayısı tüm bu değerlendirmeler ışığında Işınlanmış HETPPC tek kristalinin yapısındaki radikalın, Şekil 4.8 de gösterildiği gibi ana molekülden OH parçasının kopması ile oluşan R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) model radikal kimliğine sahip bir radikal olduğuna karar verilmiştir. Bu sonuca göre Işınlanmış HETPPC tek kristalinin yapısındaki radikalın radikalın oluşum adımları Şekil 5.1 de verilmiştir.

Şekil 5.1 R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radikalinin oluşum adımları



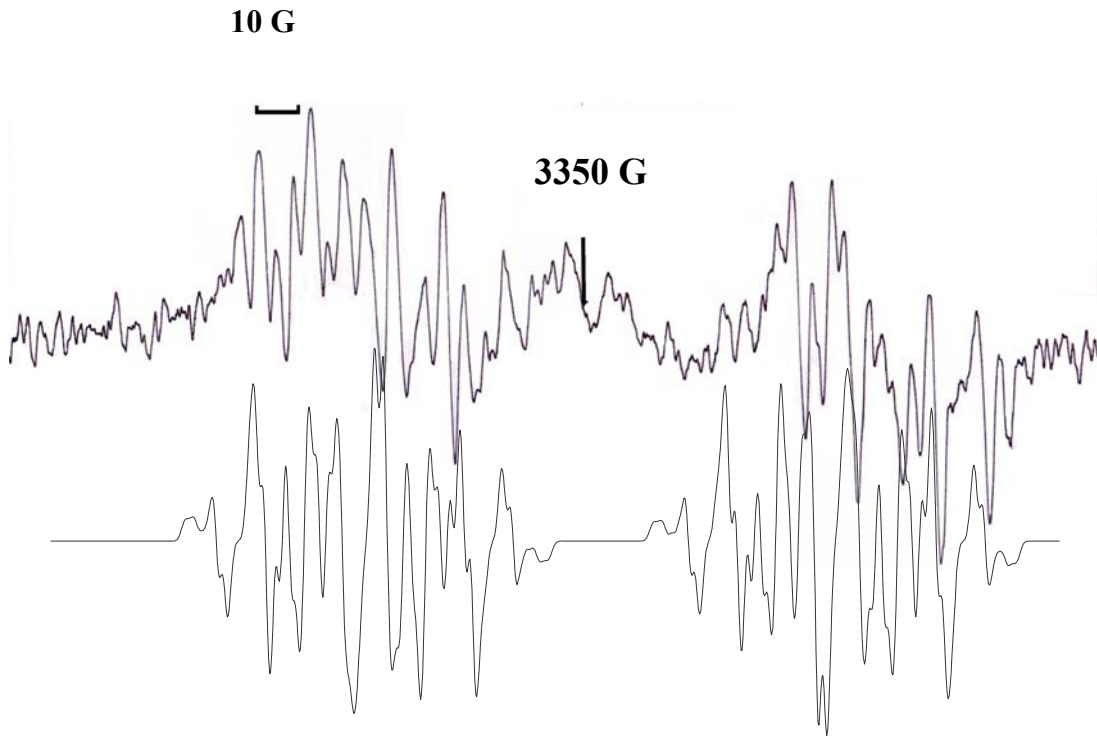
R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) model radikaline ait DFT metodu ile hesaplanan Hidrojen çekirdeklerine ait izotropik aşırı ince yapı sabitleri dikkate alınarak deneysel spektrumlardan EPRES programı yardımıyla Hidrojen çekirdeklerinin aşırı ince yapı tensörlerinin esas eksen değerleri, yön kosinüsleri ve izotropik aşırı ince yapı sabitleri belirlenmiş ve değerleri Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 de verilmiştir. Burada Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı yarılımları, R15 model radikalindeki Hidrojen yarılımları göz önünde bulundurularak, radikalın CH_2CH_2 parçasındaki hidrojenlere ait yarılımlar oldukları belirlenmiştir. Bu bu hidrojenler H1, H2-3 ve H4 olarak etiketlenmişlerdir.

Spektrumdaki şiddet oranları incelenerek Fosfor çekirdeği geniş bir dublet şeklinde spektrumu 1: 1 şeklinde yarmış, H4 hidrojen çekirdeği bu dublet çizgilerin her birini 1: 1 şeklinde yarmış ve daha sonra özdeş iki hidrojen çekirdeği olan H2-3 çekirdekleri bu dublet çizgileri 1: 2: 1 oranında yarmıştır. Ve en sonunda H1 çekirdeğinde tüm bu 1: 2: 1 yarılımlarını tekrar 1: 1 oranında yarmıştır. Tüm bu deneysel ve teorik analizlerin birleştirilmesiyle R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radikaline ait deneysel g-faktör ve aşırı ince yapı sabitlerinin izotropik değerleri; $g_{iso}^{exp} = 2.00372$; $a_{rad}^P = 117.22$ G, $a_{CH_2}^{H1} = 4.33$ G, $a_{CH_2}^{H2-3} = 18.48$ G, $a_{CH_2}^{H4} = 30.21$ G olarak bulunmuştur. R15 model radikaline ait DFT metodu ile hesaplanan g-faktörü ve aşırı ince yapı sabitlerinin izotropik değerleri $g_{iso}^{teo} = 2.00375$; $a_{rad}^P = 125.29$ G, $a_{CH_2}^{H1} = 3.93$ G, $a_{CH_2}^{H2} = -19.69$ G, $a_{CH_2}^{H3} = -20.34$ G, $a_{CH_2}^{H4} = 28.71$ G şeklindedir.

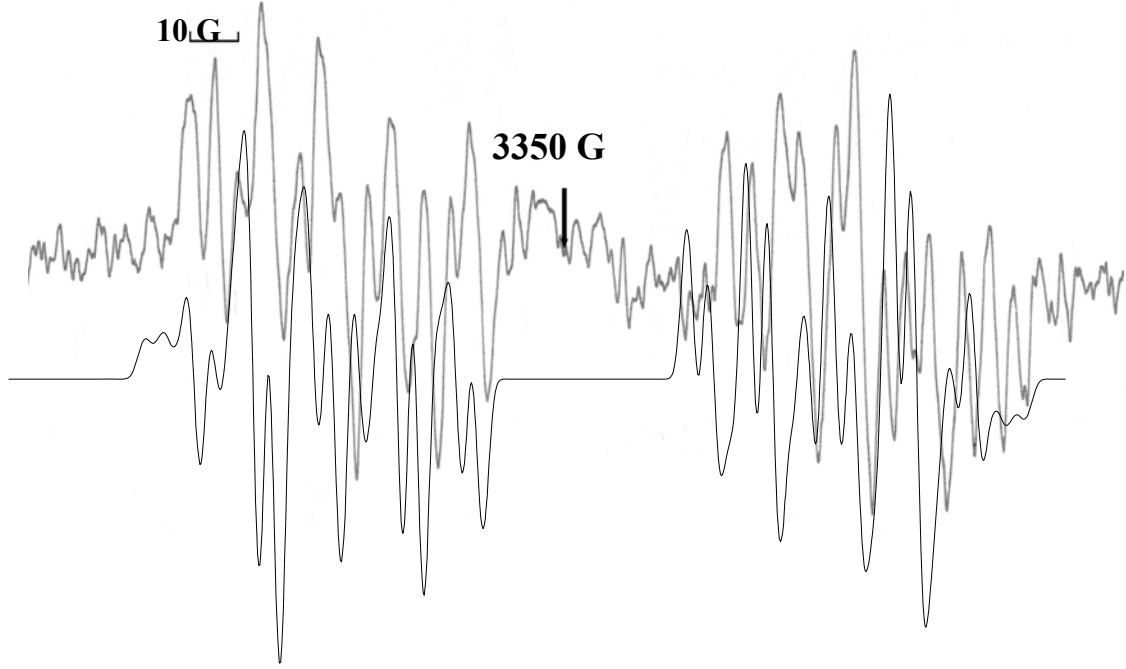
Teorik ve Deneysel EPR çalışmalarındaki yorumlamalarda, izole edilmiş molekül için teorik olarak hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin, deneysel değerden %20 civarındaki sapmaları kabul edilebilir sapmalar olarak görülmektedir (Chipman, 1995). Buna ilaveten g_{iso} değerini, yaklaşık 10^{-3} mertebesindeki hassasiyetten daha hassas ölçebilmek oldukça zordur. Böylece deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak hesaplanan g_{iso} değerleri arasındaki 500 ppm lik sapmanın deney hatalarının içine düşeceği hatta 1000 ppm (1 ppt) lik bir sapmanın kabul edilebilir bir sapma olduğu belirtilmektedir (Neese, 2001). R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radikali için hesaplanan izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında %20 den daha az sapmalar göstermiştir. Ayrıca deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak hesaplanan g_{iso} değerleri arasındaki fark 30 ppm dir.

R15 ($\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$) radikalinin hesapsal değerleri (B3LYP/TZVP) ile çizilen simülasyonlar ve iki farklı ekseninde farklı açılarda elde edilen deneysel spektrumlar Şekil 5.2 ve Şekil 5.3de verilmiştir.

Şekil 5.2 HETPPC tek kristalinin manyetik alan zx düzleminde ve y-ekseniyle 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu (üstteki eğri) ve simülasyonu (alttaki eğri)



Şekil 5.3 HETPPC tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z-ekseniyle 0° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu (üstteki eğri) ve simülasyonu (alttaki eğri)



6. KAYNAKÇA

- Angstl, R. (1989). Contribution of the relativistic mass correction to the g-tensor of molecules. *Chem. Phys.* 132, 435–442.
- Agarwal, Paresh, Piro, Nicholas A., Meyer, Karsten, Müller, Peter ve Cummins, Christopher C. (2007). ‘An Isolable and Monomeric Phosphorus Radical That Is Resonance-Stabilized by the Vanadium (IV/V) Redox Couple’, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3111–3114
- Atherton, N.M., (1973). *Electron Spin Resonance Theory and Applications*, New York: Jhon-Wiley and Sons.
- A. Szabo ve N. S. Ostlund (1982), *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (First Edition), New York.
- Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A*, 38, 3098.
- Becke, A.D., (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact, exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652.
- Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- Bohr, N. (1913), *Phil. Mag.*, 26, 1.
- Born, M.ve Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Physik*, 84, 457.
- Boys S.F. (1950). *Proc. Roy. Soc. A.200*: 542-554, London.
- Chipman, D.M., (1995). *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Press, Netherlands pp. 109-138.
- Düzgün, Filiz (2007). VO₂⁺ ve Cu²⁺ Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Arsenik, Maleik ve Pikolin Komplekslerinin EPR İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Fock V. (1930). *Z. Phys.*, 61, 126.
- Fock V. (1930). *Z. Phys.*, 62, 795.
- Foresman JB, Frisch A (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (2nd edn). Gaussian: Pittsburgh, PA.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez ve C., Pople, J.A., (2003). Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.

Haken, H. ve Wolf, H. C. (2000). Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve Teoriye Giriş (Çeviren: İbrahim Okur). Ankara: Değişim Yayınları

Hall, G. G. (1951). Proc. Roy. Soc. London A, 205, 541.

Harrıman, J.E. (1978). The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance. J. Phys. Chem. 37.

Hartree D R Proc. (1928). Camb. Phil. Soc. 24, 111.

Hermosilla, L., Calle, P. ve Sieiro, C. (2005). ‘Assignments of Hyperfine Splittings by DFT Methods of Radicals Containing ^{33}S ($I = 3/2$), ^{31}P ($I = 1/2$), and ^{29}Si ($I = 1/2$) Nuclei’ Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 180: 5, 1421 — 1422

Karabulut, B. (1998). Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Labanowski, J. K. ve Andzelm, J. W. (1991). Eds.; *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer: New York.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., (1988). Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789.
- Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry, Seminario, I. M. (1995). Politzer, P., Eds.; Elsevier.
- Munzarova, M.L. (2004). *Calculation of NMR and EPR Parameters: DFT Calculation of EPR Hyperfine Coupling Tensors, Part D*. Wiley-Vch, Weinheim.
- Neese, F. (2001). Prediction of electron paramagnetic resonance g-values by Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory. *J. Chem. Phys.* 115, 11080–11096.
- NGUYEN, MINH THO, CREVE, STEVEN, ERIKSSON, LEIF A. andVANQUICKENBORNE, LUC G. (1997) 'Calculation of the hyperfine constants of phosphorus-containing radicals', *Molecular Physics*, 91: 3, 537 — 550
- Özmen, Ayhan (1993). *Kristal Yapılarda Işınlama Hasarlarının ESR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.*
- Pauling L. ve Wilson E.B. (1935). *Introduction to Quantum Mechanics.*, McGraw-Hill, New York.
- Parr, R. G.ve Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Pres.
- Parr, R. G.ve Yang, W. (1996). *J. Phys. Chem.*, 100, 12974.
- Perdew, J. P. (1986). *Phys. Rev. B*, 33, 8822. (b) Perdew, J. P. (1986) *Phys. Rev. B*, 34, 7406.
- Perdew, J. P.ve Wang, Y. (1986). *Phys. Rev. B*, 33, 8800.
- Ramachandran, K.I., Deepa, G. Ve Namboori, K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling*, Verlag Berlin Heidelberg: Springer.
- Roothaan, C. C. (1951). *J. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69

- Schrödinger, E. (1926). *Ann. der Physik*, 79, 361.
- Simoviç, B. (2004). *Introduction to the Technique of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy*, www.physik.ethz.ch/phys/students/bachelor/vp/experimente/VP-Expliste/ESR.pdf, Erişim Tarihi: 01.12.2009
- Slater, J.C. (1930). *Phys.Rev.*, 35, 210.
- Slater, J. C. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids*. New York: McGraw Hill.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. (1994). *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*. *J. Phys. Chem.* 98, 11623–11627.
- Stone, A.J. (1963). *Gauge invariance of the g-tensor*. *Proceedings of the Royal Society London Ser. A* 271, 424–434.
- Szabo, A.ve Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc.
- Tabner, B.L.. (1976). *Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Ed. By B.F. Straughan and S. Walkers, London: Chapman and Hall,, 209.
- TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu) (2010).www.taek.gov.tr, Erişim Tarihi: 01.02.2010
- Tapramaz, Recep (1988).*HF Fıt (Linear Curve Fitting by Method of Least Squares)*, Ondokuz MayısÜniversitesi, Fizik Bölümü, Samsun.
- Tapramaz, Recep, Çemberci, Mustafa ve Bıyık, Recep (2005). *EPRES (Program to help for the resolution of complex single crystal EPR spectra)*, Ondokuz MayısÜniversitesi, Fizik Bölümü, Samsun.
- Vosko, S. H., Wilk, L.ve Nusair, M. Can. (1980). *J. Phys.*, 58, 1200.
- Weil, John A., Bolton, James R. ve Wertz, John E. (1972). *Electron Paramagnetik Resonance*, New York: Jhon-Wiley and Sons
- Weniger E.J. ve Steinborn E.O. (1983). *Phys. Rev. A*, 28, 2026.
- Ziegler, T. (1991). *Chem. Rev.*, 91, 651.



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı:	Ebru KARAKAŞ	İmza:	
Doğum Yeri:	Bingöl		
Doğum Tarihi:	19.10.1984		
Medeni Durumu:	Bekar		
Öğrenim Durumu			
Derece	Okulun Adı	Program	Yer
İlköğretim	Kalkan Mustafa Kocakaya İ.Ö.O		Antalya /Kaş
Ortaöğretim- Lise	Manavgat Anadolu Lisesi		Antalya / Manavgat
Lisans	Selçuk Üniversitesi	Fizik Öğretmenliği	Konya / Meram
Yüksek Lisans	S.Ü. Eğitim Bilimleri Enstitüsü	Fizik Öğretmenliği	Konya / Meram
Becerileri:			
İlgi Alanları:	Yüzmek, Seyahat Etmek, Yürüyüş yapmak		
İş Deneyimi:	2007-2008 Eğitim ve Öğretim Yılı 2.Döneminde Karaarslan Cumhuriyet İ.O. ve 2008-2009 Eğitim ve Öğretim Yılı 2. Döneminde Vali Kemal Katıtaş ve Karaarslan Atatürk İ.O. Ücretli İngilizce Öğretmeni olarak çalıştım. 2010 şubat itibari ile S.Ü. Fizik Öğretmenliğinde Araştırma Görevlisiyim.		
Aldığı Ödüller:			
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Yrd. Doç. Dr. Ercan Türkan Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ		
Tel:			
Adres:	Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi B Blok / 205 Meram/ Konya		