

34382

KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA
HASARLARININ ESR İLE İNCELENMESİ

AYHAN ÖZMEN

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

1994

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA HASARLARININ
ESR İLE İNCELENMESİ

Ayhan ÖZMEN

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

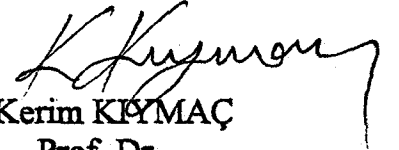
Bu tez 14.01.1994 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.



Hüseyin YÜKSEL
Prof. Dr.
(Danışman)



Fevzi KÖKSAL
Prof. Dr.
(Üye)



Kerim KİPMAÇ
Prof. Dr.
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi KRİSTAL YAPILARDA IŞINLAMA HASARLARININ ESR İLE İNCELENMESİ

Ayhan ÖZMEN
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr.Hüseyin YÜKSEL
1994, Sayfa :149

Jüri : Prof.Dr. Hüseyin YÜKSEL
Prof.Dr. Fevzi KÖKSAL
Prof.Dr. Kerim KIYMAÇ

Bu çalışmada oda sıcaklığında gama ışınıyla ışınlanan bazı kimyasal maddelerin polikristal ve tek kristallerindeki hasarlar ESR teknikleriyle incelenmiştir.

Işınlanan oksim bileşiklerinde oluşan radikallerin iminoksi radikalleri olduğu anlaşılmıştır. Fenilglioksim tek kristalinde izomerik iminoksi radikallerinin tuzaklandığı görülmüştür. *Cis*-izomerinde ¹⁴N aşırı ince yapı (aş.i.y.) tensörünün esas eksen değerleri ile *trans*-izomerinden elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde izomerlere ait g tensörlerinin esas eksen değerleri de birbirine çok yakın olmasına rağmen proton yarılmalarının esas eksen değerlerinin farklı olduğu anlaşılmıştır. Fenilglioksim tek kristalinde konsantrasyonu yüksek olan *anti*-iminoksi radikali iki site (sit) yarılması vermiştir. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde ise konsantrasyonu yüksek olan iminoksi radikalinin *trans*-izomeri olduğu ve iki site yarılması verdiği görülmüştür. O-tolil-glioksim (OTGH₂) tek kristalinde 26 G luk proton yarılması veren *anti*-iminoksi radikalleri tuzaklanmaktadır. Ayrıca oksim bileşiklerinin polikristalleri ESR ile incelenmiş ve paramagnetik merkezlerin iminoksi radikalleri olabileceği sonucuna varılmıştır

Işınlanan floroglisinol tek kristalinde meydana gelen hasar belirlenmiş ve OH.....O bağ uzunluğu 3.0 Å bulunmuştur.

Bu radikallerdeki aş.i.y. ve g tensörlerinden esas eksen değerleri, radikallerdeki spin dağılımları, bağ açıları ve site yarılması veren radikallerin bağıl yönelimleri hakkında bilgiler elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER : Elektron Spin Rezonans (ESR veya EPR), iminoksi radikali, ışınlama, oksim bileşikleri, tek kristal, ışınlama hasarları, site yarılmaları, aşırı ince yapı (aş.i.y.), g çarpanı, izomer.

ABSTRACT

Doctora Thesis ESR STUDIES OF RADIATION DAMAGE IN CRYSTAL STRUCTURES

Ayhan ÖZMEN
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
1994, Page: 149

Jury: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ

In this study, the damage produced by gamma irradiation in single and polycrystals of some chemical compounds were investigated at room temperature by ESR techniques.

It has been found that the radicals formed in irradiated oxime compounds are iminoxy radicals. Isomeric iminoxy radicals are found to be trapped in single crystal of phenylglyoxime. The eigenvalues obtained for ^{14}N hyperfine structure tensor of the *cis*-isomer are very close to those obtained for the *trans*-isomer. Similarly, the eigenvalues of g tensor of isomeric radicals are very close to each other while the eigenvalues for the proton splittings are different. Highly concentrated *anti*-iminoxy radical shows two site splittings in single crystal of phenylglyoxime.

On the other hand, for the single crystal of isonitrosoacetophenone, it has been observed that the highly concentrated iminoxy radical gives two site splittings and is *trans*-isomer.

In single crystal of *o*-tolil phenylglyoxime (OTGH_2), *anti*-iminoxy radical giving proton splittings of 26 G are trapped.

In addition, polycrystals of oxime compounds were also investigated and it is our conclusion that paramagnetic centers are possibly iminoxy radicals.

The radical formed in irradiated single crystal of phloroglucinol has been identified and $\text{OH}\cdots\text{O}$ bond distance has been found to be 3 Å

From hyperfine structure and g tensors of these radicals information on eigenvalues, spin densities and bond angles of these radicals were obtained. Relative orientations of the radicals giving site splittings were also determined.

KEYWORDS: Electron Spin Resonance (ESR or EPR), iminoxy radical, irradiation, oxime compounds, single crystal, radiation damage, site splittings, hyperfine structure (hfs), g factor, isomer.

ÖNSÖZ

Yüksek enerjili ışınlar canlılar ve biyolojik maddeler üzerinde dikkate değer hasarlar oluştururlar. Dokuların ve biyolojik maddelerin temel yapı taşları olarak kabul edilen organik bileşiklerde özellikle azotlu yapılar önemli bir yer tutup bunlardan oksim bileşikleri model bileşik olarak alınmaktadır. Ayrıca oksim ligandları ağır metallerle hızlı ve kolayca reaksiyona girdiklerinden günümüzde kanserin yayılmasını engelleyici etkileri araştırma konusudur. Bundan başka kuantum mekaniği ile hesaplanan atom ve moleküllere ait bazı parametrelerin deneysel olarak da doğrulanması teorik hipotezlerin daha güvenilir olmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada organik maddeler olan floroglisinol ve C=N-O grubunu ihtiva eden oksim bileşiklerinin kristallerinde gama ışınlarının oluşturduğu hasarlar ESR teknikleriyle incelenmiştir. Bu bileşikler S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında sentezlenmiş, ODTÜ Kimya Bölümündeki ⁶⁰Co gama kaynağında ışınlanarak 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde kurulmuş olan ESR spektrometresiyle incelenmiştir.

Gama kaynağı uygun olmadığı için düşük sıcaklıklardaki ışınlama hasarları ve kaynak spektrometreden uzak olduğu için de ömürleri kısa olan kararsız radikaller incelenememiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin kristal yapılarının bilinmesi önemli olmasına rağmen bu konudaki çalışmalarda bir kristallografın yardımına ve gelişmiş cihazlara ihtiyaç duyulduğundan maddelerin kristal yapıları aydınlatılamamıştır.

Çalışmam boyunca uyarıları ve moral desteğiyle beni yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL'e, ESR laboratuvarında deneylerin yapılması için gerekli kolaylıkları gösteren hocam sayın Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL'a, spektrometrenin kullanılmasında çok büyük yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Recep TAPRAMAZ'a, organik maddelerin sentezlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İsmet UÇAN'a, gama kaynağından yararlanmama izin veren ODTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ali USLANMAZ'a teşekkür ederim. Bilgisayar programlarında, şekil çizimlerinde ve tez yazımında yardımlarını gördüğüm Arş. Grv. Ülfet ATAV, Arş. Grv. Mehmet TAŞER, Arş. Grv. Haziret DURMUŞ ve Fiz. Müh. Mesut KAHVECİ'ye teşekkür ederim. Uzun ve yorucu çalışmamda beni destekleyen eşimi burada anmak isterim.

Bu çalışmayı maddi yönden destekleyerek souçlanmasına yardım eden S.Ü. Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
2. PARAMAGNETİZMA	4
2.1. Açısız Momentum, Spin, Magnetik Moment	4
2.2. Magnetik Alanda Serbest Elektron	6
2.3. Elektronik Paramagnetizma	7
2.4. Paramagnetik Maddeler	11
2.5. Işınlamanın Madde Üzerindeki Etkileri	12
3. MAGNETİK REZONANS	15
3.1. Magnetik Rezonansın Klasik Görünümü	15
3.2. Magnetik Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımlanması	18
3.3. Durulma Zamanı	21
3.4. Çizgi Şekli ve Çizgi Genişliği	23
4. ELEKTRON SPİN REZONANS	25
4.1. Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmeleri	26
4.2. g Faktörünün Yönelime Bağlılığı	30
4.3. Aşırı İnce Yapı	36
4.4. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri	47
4.5. Site (sit) Yarılımları	54
5. DENEYSEL YÖNTEMLER	59
5.1. ESR Spektrometresi	59
5.2. \bar{g} ve \bar{A} Tensörlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi	68
6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA	70
6.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	70
6.2. İminoksi Radikallerinin Özellikleri	72
6.3. Fenilgliksim ($C_8H_8N_2O_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi	77
6.3.1. Numunenin elde edilmesi, izomerleri ve kristallendirilmesi	77

6.3.2. Spektrumlar ve ölçümler	78
6.3.3. Radikallerin tanımlanması	85
6.4. İzonitrosoasetofenon ($C_8H_7NO_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi	99
6.4.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı, izomerleri ve kristallendirilmesi	99
6.4.2. Spektrumlar ve ölçümler	100
6.4.3. Radikallerin tanımlanması	106
6.5. Orto-tolil-aminogliksim ($C_9H_{11}N_3O_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi	113
6.5.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı ve kristallendirilmesi	113
6.5.2. Spektrumlar ve ölçümler	114
6.5.3. Radikalın tanımlanması	117
6.6. P-metil-izonitrosoasetofenon ($C_9H_9NO_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi	120
6.6.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı ve kristallendirilmesi	120
6.6.2. Spektrumlar, ölçümler ve radikallerin tanımlanması	122
6.7. Anilinofenilgliksim ($C_{14}H_{13}N_3O_2$) Polikristallerinin ESR ile İncelenmesi	124
6.8. Diğer Polikristal Vic-dioksimlerin ESR Spektrumlarının İncelenmesi	126
6.9. Floroglisinol ($C_6H_6O_3$) Tek Kristalinin İncelenmesi	127
7. SONUÇ ve ÖNERİLER	134
8. KAYNAKLAR	138

1. GİRİŞ

Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumu ilk olarak İkinci Dünya Savaşı'nın bitiminden hemen sonra (1945) E. Zavoisky[1] tarafından gözlemlenmiştir. Bu tarihten önce de deneyler için bilimsel ortam olmakla birlikte mikrodalga tekniklerinin hızlı gelişmesi İkinci Dünya Savaşı sonlarına rastladığından ESR deneylerinin yapılması da bu sıralarda mümkün olabilmektedir. Doğal paramagnetik maddeler olan geçiş metal komplekslerinin bir çoğu, fizikçiler için uzun yıllar boyunca verimli bir çalışma alanı oluştururken[2,3,4] bu arada NO_2 gibi inorganik radikaller de çalışılmıştır[5,6]. Organik π -radikallerinin çalışılmasına ise 1950 li yıllarda başlanmıştır[7,8,9,10]. Kararlı radikallerin çalışılmasından kısa bir süre sonra alkali metallere veya elektrokimyasal indirgenmeyle hazırlanan radikal anyonlarının büyük çoğunluğu incelenmiştir[11,12,13]. Elde edilen deneysel sonuçlar bu alanda teorik olarak çalışanlar tarafından kullanılmıştır [14,15,16,17]. 1950 lerin ortalarında normalde çok kararsız olan radikallerin katı ortamlarda belli bir süre için kararlı hale getirilebileceğinin keşfi önemli bir gelişme olmuştur. ESR tekniklerinin gelişmesiyle aletin duyarlılığı ve çözünürlüğü artırılarak düşük konsantrasyonlarda tuzaklanmış radikallerin algılanabilirliği sağlanmıştır. Ancak toz veya camsı maddelerden elde edilen kompleks zarf spektrumun yorumlanamayışı radikallerin tanınmasını engellemiştir. Tek kristallerden alınan spektrumların daha anlaşılır olması, bunlardan daha doğru ölçülerin alınabilmesi ve tozlara göre kristal spektrumlarından daha fazla bilgi edinilebilmesi deneylerin çoğunda tek kristallere yönelmesine neden olmuştur. İlk zamanlar ışınlanmış glisin tek kristali ve bazı organik moleküller üzerinde çalışılmış[8] ama spektrumlarının çok kompleks ve anizotropik olması nedeniyle bu spektrumlar uzun yıllar yorumlanamamıştır. Bunu

ışınlanmış organik tek kristallerdeki daha basit organik radikallerin çalışılması izlemiştir[18,19].

Katıhal fizikçileri de bu teknikle inorganik katılarda ışınlama etkilerini belirleme çalışmaları yapmışlardır. Bunun yanında kristal kusurları ve renk merkezleri de aynı teknikle çalışılmıştır[20,21,22]. Katıların elektriksel özelliklerini değiştiren renk merkezlerinin çalışılmasıyla elde edilen sonuçlar band teorisi ile tartışılmıştır[22,23]. Biyolojik maddelerde ışınlamayla oluşan bozuklukların ESR ile incelenmesi 1955 yılında Gordy ve arkadaşlarının ilk çalışmalarıyla başlamıştır[24,25].

Günümüzde ESR spektrometresi sadece fizik, kimya ve biyoloji dallarında temel bir alet olmayıp tıp ve elektrik mühendisliğinin de belirli alanlarında kullanılan bir cihaz durumundadır. ESR spektrometresi yarı iletkenlerdeki safsızlıkları[26,27], dolmamış iletkenlik bandındaki elektronları, ışınlama sonucu yapıda tuzaklanan elektronları[28,29], tek molekülleri, serbest radikalleri[30,31,32,33], biradikalleri, elektronik triplet durumlarını[34,35] ve geçiş metal iyonlarını[3,4,36] dedekte etmekte kullanılabilir. Bu incelemeler sonucunda tek elektron dalga fonksiyonlarına, elektron değişim oranlarına, bağ açlarına, spin dağılımlarına ait bilgiler elde ederken indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarında geçiş yapan bir elektronun kimyasal kinetiği ve çok atomlu radikallerin çevresinde çeşitli konumlarda oluşabilecek kimyasal aktiviteler açısından da bilgi sahibi olabiliriz. ESR ile inorganik maddeler, bunların tek kristallerinde ışınlamayla oluşan hasarlar ve tuzaklanmış radikaller de yaygın bir şekilde çalışılmaktadır[37,38,39].

ESR spektrometresi ile günümüze kadar azot (^{14}N) ihtiva eden bir çok organik radikal incelenmiştir. Bu çalışmalardan en yaygın olanları çiftlenmemiş elektronun π -moleküler orbitale yerleştiği π -radikalleri üzerine olanlarıdır[40,41,42,43]. Bunun yanısıra çiftlenmemiş elektronun σ -moleküler orbitale yerleştiği σ -radikalleri de çalışılmıştır[44,45,46]. 1960 yılından

sonra çeşitli oksim bileşiklerinde oluşturulan iminoksi radikalleri de incelenmeye başlanmıştır[47,48]. Bu radikaller daha çok sıvı ortamlarda çalışılmış katı oksimlerde yapılan çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır[49].

Oksim bileşiklerinin geçiş metalleriyle kolaylıkla kompleks yapabilmeleri, biyolojik mekanizmaların aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılmaları bu bileşiklerin önemini arttırmaktadır. Bu çalışmada çeşitli oksim bileşiklerinin gama ışınlarıyla ışınlanması sonucunda oluşan iminoksi radikalleri incelenmiş, gözlenen site(sit) ve proton yarılmaları yorumlanmıştır. Ayrıca floroglisinol tek kristalinde ışınlamayla oluşan hasarların verdiği ESR spektrumlarının yorumlanması amaçlanmıştır.



2. PARAMAGNETİZMA

2.1. Açısal Momentum, Spin, Magnetik Moment

r yarıçaplı kapalı bir iletken telden akan I şiddetinde bir akımın $a \gg r$ olmak şartıyla ilmeğin merkezinden a uzaklığında oluşturduğu magnetik alan, ilmeğin merkezinde bulunan bir dipolun oluşturacağı alanla aynıdır. Böyle bir magnetik dipolün $\vec{\mu}$ magnetik momenti, \vec{A} ilmeğin yüzey alanı olmak üzere

$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} \vec{A} \quad (2.1)$$

olur. Görüldüğü gibi magnetik moment vektörü alanın normali doğrultusundadır. Diğer yandan r yarı çaplı bir daire üzerinde v hızıyla hareket eden m kütleli bir parçacığın açısal momentumu

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m \cdot \vec{r} \times \vec{v} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Belli yörüngelerde dolanan elektronların akım etkisi bir akım ilmeği gibi düşünülebileceğinden bu elektronların bir yörüngesel magnetik momentleri ve yörüngesel açısal momentumları olmalıdır. Akım, birim kesitten birim zamanda akan yük miktarı olduğuna göre ve elektron yörüngede bir saniyede $v/2\pi r$ kez dolacağından $I = ev/2\pi r$ olacaktır. Denk.(2.1) e göre yörüngesel magnetik moment

$$\vec{\mu}_L = \frac{e\vec{v} \times \vec{r}}{2c} \quad (2.3)$$

olur. Denk.(2.2) deki $\vec{r} \times \vec{v}$ Denk.(2.3) de yerine konursa elektronun yörüngesel magnetik momenti ile yörüngesel açısal momentumunun birbiriyle orantılı ve antiparalel olduğu görülebilir. g_L orantı katsayısı olmak üzere

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2mc} \vec{L} \quad (2.4)$$

biçiminde yazılabilir. Saf yörüngesel hareketler için $g_L = 1$ dir. Elektronun açısal momentumu $L = \ell\hbar$ ve Bohr magnetonunun $\beta = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ olduğu gözönüne

alınırsa

$$\bar{\mu}_L = -g_L \beta \bar{L} \quad (2.5)$$

yazılabilir.

Elektron, yörüngesel hareketinden başka kendi eksenini etrafında dönmesine karşılık gelen bir spin hareketi de yapar. Bu hareketten doğan spin açısal momentumunun büyüklüğü $(1/2)\hbar$ dir. Spin hareketinin sonucu olarak elektron, spin açısal momentumuna ve spin magnetik momentine de sahiptir. Elektronun spin açısal momentumu \bar{S} olmak üzere spin magnetik momentini

$$\bar{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m} \bar{S} = -g_e \beta \bar{S} \quad (2.6)$$

olur. Benzer düşünceyle spin hareketi yapan çekirdek için de magnetik moment

$$\bar{\mu}_N = g_N \frac{e}{2m_p} \bar{I} = g_N \beta_N \bar{I} \quad (2.7)$$

biçiminde yazılabilir. I çekirdeğin spin açısal momentumu ve β_N nükleer magnetonudur. β_N elektron kütlelerinin proton kütlelerine oranı kadar β dan küçüktür.

$$\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24} \text{ erg G}^{-1} ; \quad \beta = 9.27408 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1} .$$

Saf spin hareketi yapan serbest elektron için $g_e = 2$ dir. Fakat rölativistik etkilerden dolayı $g_e = 2.0023$ olur. Rölativistik Dirac denklemlerinin çözümünden kuramsal olarak $g_e = 2.002319288$ olarak bulunmuştur[50].

Küçük ve orta değerli atom numarasına sahip atomlarda iyi bir yaklaşıklık olan L-S çiftlenimini (veya Russell-Sounders çiftlenimi) kullanırsak atomun toplam açısal momentumu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i \quad (2.8)$$

olur. Burada i atomun i inci elektronudur. $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ elektronların toplam yörüngeşel açısal momentumunu, $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ ise elektronların spin açısal momentumlarının toplamını göstermek üzere

$$\vec{J}_i = \vec{S}_i + \vec{L}_i \quad (2.9)$$

dir. O zaman toplam magnetik moment için

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} = -\gamma\vec{J} \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Burada g , toplam magnetik dipol momentine hem yörüngeşel hem de spin açısal momentumundan gelen katkıyı içeren bir katsayıdır ve Landé g faktörü ya da spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilir. γ jromagnetik oran olarak bilinir.

2.2. Magnetik Alanda Serbest Elektron

Bir serbest elektronun spin magnetik momenti $\vec{\mu}_s$, \vec{H} magnetik alanı ile etkileştiğinde klasik olarak enerji

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} \quad (2.11)$$

olur. Denk.(2.6) yı kullanarak işlemci formunda Hamiltoniyen için

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.12)$$

ifadesini elde ederiz. Hamiltoniyen sadece spin operatörlerini içermektedir. S_z spin açısasal momentumunun $\mp 1/2$ olan iki özdeğeri, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ şeklinde iki özfonksiyonu vardır. Buna göre Denk.(2.12) nin özdeğerleri

$$E_\alpha = \frac{1}{2}g_e\beta H_z ; \quad E_\beta = -\frac{1}{2}g_e\beta H_z \quad (2.13)$$

olarak elde edilir. Burada en düşük enerji düzeyi spinin magnetik alana anti-paralel olduğu negatif işaretli durumdur. Düzeyler arasında geçişlerin olabilmesi için sisteme, enerjisi $\Delta E = E_\alpha - E_\beta$ enerji farkına eşit bir elektromagnetik enerji (dalga) gönderilmelidir. Elektromagnetik dalganın frekansı ν ise

$$\Delta E = h\nu = g_e\beta H_z \quad (2.14)$$

olur. Bu eşitlik Elektron Spin Rezonansı için gerekli ve yeterli koşuldur. ESR geçişleri, yukarıdaki rezonans koşulunun sağlandığı z-yönündeki H_z magnetik alanında ve ν frekansında gözlenir.

Elektronun enerji düzeyinin bir magnetik alan içerisinde E_α ve E_β seviyelerine yarılması elektron-Zeeman olayı olarak bilinir. S spin kuantum sayısına sahip bir sistemin enerji seviyelerinin sayısı $n_s = (2S+1)$ ile verilir. Benzer ifade çekirdekler için de söylenebilir. I spinli bir çekirdek $(2I+1)$ seviyeye yarılr. Buna da nükleer-Zeeman olayı denir.

2.3. Elektronik Paramagnetizma

Bir maddenin atom veya moleküllerinin magnetik dipol momenti sıfırda o maddeye diyamagnetik madde denir. Paramagnetizma olgusu atom veya molekülleri magnetik momente sahip olan maddelerde görülür.

Paramagnetizma açısasal momentuma ve magnetik dipol momentine sahip bir yüklü parçacığın atomik ölçekteki dolanımından ileri gelir.

Elektron spin ve yörünge açısal momentumlarını gösteren Denk.(2.5) ve Denk.(2.6) ifadelerinde $g_L = 1$ alınarak toplam magnetik moment

$$\bar{\mu} = -\beta(\bar{L} + g_e \bar{S}) \quad (2.15)$$

elde edilir. Bu bağıntı açısal momentumun iyi tanımlı olduğu küresel simetriye sahip sistemlere uygulanır. Bazı katılarda olduğu gibi küresel simetri göstermeyen çevreler gözönüne alındığında \bar{L} nün yerine $\sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i / \hbar$ alınmalıdır[51]. Küresel simetri yaklaşımı esas olarak yalnızca tek atom üzerine yerleşmiş elektronlar için geçerlidir.

Denk.(2.15) ile verilen $\bar{\mu}$ magnetik dipol momentinin bir \bar{H} magnetik alanı içindeki enerjisi Denk.(2.11) formülüne benzer olarak

$$E = -\bar{\mu} \cdot \bar{H} \quad (2.16)$$

olur. Bu durumda kuantum mekaniğinde küresel simetrik bir sistem için Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = -\bar{\mu} \cdot \bar{H} = \beta(\bar{L} + g_e \bar{S}) \cdot \bar{H} \quad (2.17)$$

şeklinindedir. Bir atom veya iyon için $\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$ olduğunu hatırlayarak ve Wigner-Eckart teoremini kullanarak $\bar{\mu}$ magnetik dipol momentinin matris elemanları için

$$\langle J, M_j | \bar{\mu} | J, M'_j \rangle = \frac{\langle J | \bar{J} \cdot \bar{\mu} | J \rangle}{J(J+1)} \langle J, M_j | \bar{J} | J, M'_j \rangle \quad (2.18)$$

ifadesi yazılabilir. $\bar{\mu}$ nün Denk.(2.15) deki değeri kullanılarak ve $\bar{J} \cdot \bar{\mu}$ skaler çarpımı yapılarak

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - \ell(\ell+1)}{2J(J+1)} (g_e - 1) \quad (2.19)$$

bulunur[52]. Birbiriyle etkileşmeyen özdeş magnetik dipollerden biri için Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = -\bar{\mu} \cdot \bar{H} = g\beta \bar{H} \cdot \bar{J} = g\beta H J_z \quad (2.20)$$

şeklinde olur. Burada z eksenini \vec{H} magnetik alanın yönü olarak seçilmiştir. Hamiltoniyeinin çözümünden

$$E = g\beta H M \quad (M = -J, -J+1, \dots, J-1, J) \quad (2.21)$$

(2J+1) tane kesikli enerji düzeyi elde edilir.

Bununla birlikte parçacıklar çok düşük sıcaklıklar hariç tutulursa, termal kinetik enerjiye sahiptir. Bu enerji kullanılan magnetik alan değerlerinde parçacığın magnetik enerjisinden çok büyüktür. Bundan dolayı çok kuvvetli termal dalgalanmaların sonucu olarak magnetik alan içindeki küçük magnetler, en düşük enerji düzeyi olan magnetik alan yönünde yönelirler. Maxwell-Boltzmann dağılımına göre T mutlak sıcaklığında bir magnetik dipolün E_j enerji düzeyinde bulunma olasılığı P_j

$$P_j = \frac{\exp(-E_j / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır. Burada i tüm E_i ler üzerinden toplamı göstermektedir. Denk.(2.21) Denk.(2.22) de yerine konursa

$$P_M = \frac{\exp(-g\beta H M / kT)}{\sum_{M'=-J}^J \exp(-g\beta H M' / kT)} \quad (2.23)$$

bulunur. Birim hacimde magnetik moment olarak tanımlanan M mıknatıslanmasının sıfır olmayan z bileşeni

$$M_z = N \sum_{M=-J}^J \langle M | \mu_z | M \rangle P_M \quad (2.24)$$

ile verilir. Burada N birim hacimdeki dipol sayısıdır. Denk.(2.23) deki P_M ifadesi ve $\langle M | \mu_z | M \rangle$ nin değeri Denk.(2.24) de yerine konulursa

$$M_z = N \frac{\sum_{M=-J}^J -g\beta M \exp(-g\beta H M/kT)}{\sum_{M'=-J}^J \exp(-g\beta H M'/kT)} = N k T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z \quad (2.25)$$

$$Z = \sum_{M=-J}^J \exp(-g\beta H M/kT)$$

elde edilir. Z ifadesinde toplama yapıлып H ye göre türev alındığında

$$M_z = N g \beta J B_J \left(\frac{g\beta H}{kT} \right) \quad (2.26)$$

açık olarak bulunur. $B_J(gH/kT)$ Brillouin fonksiyonu olarak bilinir ve

$$B_J \left(\frac{g\beta H}{kT} \right) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \frac{g\beta H}{kT} \right] - \frac{1}{2J} \coth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (2.27)$$

biçimindedir. Düşük alanlarda veya yüksek sıcaklıklarda Denk.(2.26) ifadesi

$$M_z = NJ(J+1) \frac{g^2 \beta^2 H}{3kT} \quad (2.28)$$

şekline dönüşür ve bu durum Curie kanunu olarak bilinir. Yüksek alan veya düşük sıcaklıklarda ise

$$M_z = M_D = N g \beta J \quad (2.29)$$

bulunur. Bu doyum durumudur. Magnetik dipoller magnetik alana en yakın izinli açısız pozisyonda ($M_J = J$ durumunda) tutulurlar. Doyum için sıcaklığın 1K in altında olması ve alanın 10 kG u aşması gerekir. Bazı paramagnetik örneklerde (özellikle ferromagnetik maddelerde) doyuma ulaşmak için bu kadar yüksek alanlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Bunun sebebi kristallerdeki komşu iyonlar arasında var olan magnetik etkileşme ile açıklanmaktadır. Etkileşme alanı ile uygulanan magnetik alan üst üste binebilir. Bu alana

"Weiss moleküler alanı" denir. Bu sebeple bazı paramagnetik maddelerde fazla yüksek olmayan alanlarda da doyum durumu ile karşılaşılabilir[52,53,54].

2.4. Paramagnetik Maddeler

Bölüm 2.3 de de belirtildiği gibi atomlarının tüm kabukları dolu olan maddeler paramagnetik değildir. Birçok molekül, bağları dolu olduğundan elektronik olarak paramagnetik özellik göstermezler. Elektronik paramagnetizma şu durumlarda görülür:

1- Atom ve iyonlar: Tek sayıda elektrona sahip olan sistemler açısal momentuma sahip olduklarından paramagnetiktirler. Ayrıca atom ve iyonlar çift sayıda elektrona sahip olsalar bile dolmamış kabukları olabilir. Bu sebeple paramagnetik özellik gösterebilirler. Bununla birlikte bazı atom ve iyonlar (Na, Cl, Si da olduğu gibi) kararsız yük durumlarına sahip olduklarından pratikte kolayca gözlenemezler.

2- Moleküller ve molekül iyonları: Kararlı moleküller genellikle dolu atomik kabuklara ve doymuş bağlara sahip olduklarından diyamagnetiktirler. Buna rağmen NO ve NO₂ gibi tek sayıda elektrona sahip moleküller istisna oluştururlar ve paramagnetiktirler. Tek sayıda elektrona sahip pek çok molekül kararlıdır ve bu sebeple paramagnetiktirler. Bunlara trifenil metil, difenil pikril hidrazil (DPPH), naftalin negatif iyonu ve daha başka bir çok serbest radikal örnek teşkil eder. Ayrıca çiftlenmiş elektron ihtiva eden bağlar ışınlamayla kırılarak ayrılırlar ve bunun sonucunda radikaller oluşur. Kimyasal reaksiyonların ara kademelerinde elektron transferiyle oluşan radikaller de paramagnetik özellik gösterirler.

3- Uyarılmış durumlar: Bir çok molekülün temel durumu paramagnetik olmayan singletler şeklinde olsa bile uyarılmış triplet düzeylerden dolayı paramagnetizma gözlenebilir.

4- Katılardaki nokta kusurları: Kristal içindeki nokta kusurları kristal matris içine gömülmüş moleküle benzeyen kompleksler gibi görülebilir. Bunlar yarı iletkenlerdeki donar ve akseptörler (silisyumdaki fosfor safsızlığı), elektron veya deşik tuzaklanması (CdS de Fe^{3+} ün tuzaklanması gibi), renk merkezleri, ışınlama hasar merkezleri ve geçiş grubu elementleri safsızlıklarıdır.

5- Katılarda yüksek düzeyde delokalize elektronlar: Enerji bandları dolmamış katılardaki iletkenlik elektronları bunlara örnektir.

Ferromagnetik, ferrimagnetik ve antiferromagnetik katılar paramagnetizmaya örnek teşkil etmeseler bile bu kategori içindedirler.

2.5. Işınlamanın Madde Üzerindeki Etkileri

Bir katı veya sıvı ışındığında oluşan ışınlama hasarının türü gelen foton veya parçacıkların enerjisine bağlıdır. Maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre etkileri de bunda etkilidir.

Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2 nin karşılaştırılmasından da görülebileceği gibi fotonların büyük bir kısmının ve termal nötronlar hariç Çizelge 2.1 de verilen parçacıkların hepsinin enerjisi tipik bağ enerjilerinden (50-100 kcal / mol) çok büyüktür. Bu sebepten böyle yüksek enerjili ışınlar veya parçacıklar madde üzerine geldiklerinde enerji kaybederek bağları koparır ve hasarlar meydana getirirler.

Işınlama, katı maddelerdeki atom veya atom gruplarının bağlarını kopararak onları sürükler ve örgü içinde başka bir yerde tuzaklanmalarına yol açabilir. Ayrıca ışınlama sonucunda atom veya moleküller iyonize olabilir ya da uyarılabilirler. Işınlamayla örgüde çatlaklar oluşturulabilir. Oluşan bu çatlaklarda elektron veya atomlar tuzaklanabilir. Bu tuzaklanan bozukluklar baştan paramagnetik olmayabilir. Baştan paramagnetik olan bozukluklar bir süre sonra ya geri birleşerek ya da başka bağlar oluşturarak diyamagnetik hale

gelebilirler. Bu süre çok kısa (ms) olabileceği gibi çok uzun (yıl) da olabilir. Yavaş kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan radikaller bulunmuyorsa sıvı ve gaz ortamlarda ışınlama ile oluşan radikaller atom ve moleküllerin hızlı, sürekli hareketlerinden dolayı ESR spektrometrisiyle görülemeyecek kadar kısa ömürlüdürler.

Parçacıklar madde yüzeyinde ince tabakalarda durdurulduklarından hasarlar madde yüzeyinde oluşur. Buna karşılık küçük dalga boylu gama ve X-ışınları madde içinden ışık hızına yakın hızlarda geçerler. Bu ışınlar maddeden geçerken saçılırlar, şiddetleri azalır ya da enerji kaybederler. Fotonlar madde

Çizelge 2.1 Fotonların ve bazı parçacıkların enerjileri ve bunların tipik kaynakları.

Işıma	Enerji		Tipik Kaynakları
	kcal/mol	eV	
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
α -parçacıkları	$\sim 4 \times 10^8$	$\sim 2 \times 10^7$	Siklotron

Çizelge 2.2 Seçkin bazı bağların bağ enerjileri.

Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)
H - H	104.2	O - H	110.6	C = N	147
C - C	83.1	C - N	69.7	C = O	164-174
N - N	38.4	C - O	84.0	C \equiv C	194
O - O	33.2	C = C	147	N \equiv N	226
C - H	98.8	N = N	100	C \equiv N	207
N - H	93.4	O = O	96		

içine yeni parçacıklar sokmadıklarından ışınlama hasarları deneylerinde sıkça kullanırlar.

Gama ışınları nükleer geçişler sonucunda meydana gelen ışınlardır. Gama ışınının en yaygın kaynağı ^{60}Co olup yarı ömrü 5.27 yıldır.

Monokromatik X-ışınları ısıtılmış katottan çıkan elektronların yeterince ivmelendirildikten sonra bir ağır metal hedef üzerine gönderilmeleriyle elde edilir. Işınlamada kullanılan görünür ve UV bölgeye düşen optik fotonlar ise madde içinde boşluktaki hızlarından daha yavaş ilerlerler. Tipik moleküler bağ enerjileri 2 - 4 eV arasında, iyonik bağ enerjileri ise 9 - 10 eV arasındadır. Bağları koparabilmek için bağ enerjilerine eşit veya daha fazla enerjili fotonlar ya da parçacıklar gereklidir. Çizelge 2.1 de görülebileceği gibi foton ve parçacıkların hemen hemen hepsi bağ enerjileri ile karşılaştırıldıklarında bağları koparacak büyüklükte dirler[55,56]

3. MAGNETİK REZONANS

3.1. Magnetik Rezonansın Klasik Görünümü

Magnetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir mıknatıs düzgün \vec{H} magnetik alanı içine konulursa klasik teoriye göre magnetik alan mıknatısa $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}$ kadar bir tork uygular. Mıknatıs bu tork'un etkisiyle \vec{H} alanı boyunca yönelmeye çalışır. Mıknatıs çevresi ile etkileşmiyorsa denge durumu etrafında titreşir, çevresi ile etkileşirse sonunda \vec{H} alanı boyunca yönelir.

Mıknatıs aynı zamanda bir açısal momentumu da sahipse magnetik alan etrafında presesyon hareketi yapar. \vec{H} magnetik alanı içerisinde $\vec{\mu}$ spin magnetik momentine ve \vec{J} spin açısal momentumuna sahip olan bir elektronu gözönüne alalım. Tork açısal momentumun zamana göre değişimine eşit olduğundan

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.1)$$

bulunur. Denk.(2.10) dan da görülebileceği gibi $\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} = -\gamma\vec{J}$ olduğundan

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{H} \times \vec{\mu} \quad (3.2)$$

bulunur. \vec{H} nin zamana bağlı olup olmadığına bakmaksızın geçerli olan bu eşitlik bize, spin magnetik momentinde herhangi bir andaki değişmelerin hem $\vec{\mu}$ ye hemde \vec{H} ye dik olduğunu söylemektedir. $\vec{\mu}$ nün başlangıç noktası sabit tutulursa $\vec{\mu}$ ile \vec{H} arasındaki açı değişmez, magnetik alan zamandan bağımsız ise Şekil 3.1 de görüldüğü gibi $\vec{\mu}$ vektörü \vec{H} etrafında bir koni oluşturacak şekilde presesyon yapar.

Şimdi magnetik alan etrafında presesyon hareketi yapan magnetik momentin dönme frekansını bulalım. Bunun için z eksenleri çakışan ve $\vec{\Omega}$

açısal hızıyla bu eksen etrafında dönen bir koordinat sisteminden olaya bakalım. Dönen koordinat sisteminde $\bar{\mu}$ magnetik moment vektörünün zamanla değişimi, durgun koordinat sistemindeki değişime

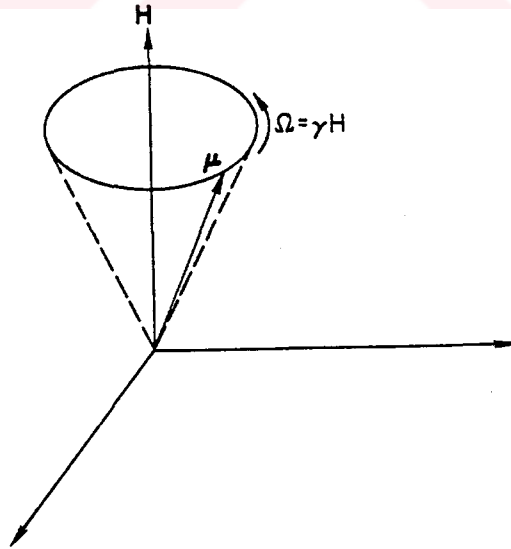
$$\frac{d\bar{\mu}}{dt} = \frac{d'\bar{\mu}}{dt} + \bar{\Omega} \times \bar{\mu} \quad (3.3)$$

şeklinde bağlıdır[51]. Burada $d'\bar{\mu}$ durgun koordinat sistemindeki sonsuz küçük $d\bar{\mu}$ değişimine karşılık gelen değişimdir. Denk.(3.3) ifadesi Denk.(3.2) ye taşınırsa sabit \bar{H} alanı için

$$\frac{d'\bar{\mu}}{dt} = (\gamma \bar{H} - \bar{\Omega}) \times \bar{\mu} \quad (3.4)$$

elde ederiz. $\bar{\Omega} = \gamma \bar{H}$ olarak seçilirse dönen koordinat sisteminde $\bar{\mu}$ magnetik momentinin sabit olduğu görülür. Tekrar durgun koordinat sistemine dönülürse $\bar{\mu}$ magnetik momentinin \bar{H} alanı etrafında $\gamma \bar{H}$ açısal frekansıyla döndüğü görülür. Bu frekansa "Larmor frekansı" denir.

Dönen koordinat sistemindeki etkin magnetik alanın Denk.(3.4) den



Şekil 3.1 Sabit bir \bar{H} magnetik alanı etrafında presesyon hareketi yapan $\bar{\mu}$ magnetik momentli spin.

$$\vec{H}_e = \vec{H} - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (3.5)$$

olduğu görülür.

Magnetik rezonans deneylerinde sabit \vec{H} magnetik alanına dik doğrultuda genliği bu alanla karşılaştırıldığında küçük olan değişken bir alan daha vardır. Sabit büyük alan z yönünde seçilirse bu alana dik doğrultuda, x eksen yönünde, $2H_1$ genlikli ve ω frekansıyla titreşen bir alan uygulanır. ω frekanslı titreşen alanı xy düzleminde ω frekansı ile zıt yönde dönen iki bileşene ayırabiliriz. \hat{i} , \hat{j} ve \hat{k} sırasıyla x, y, z yönlerindeki birim vektörler olmak üzere

$$\vec{H}_1 = \hat{i} 2 H_1 \cos \omega t = H_1 (\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_1 (\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \sin \omega t) \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. İlk terim \vec{H} alanı etrafında presesyon yapan dipolle ω frekansıyla aynı yönde, ikinci bileşen aynı frekansla zıt yönde dönmektedir. İkinci bileşen magnetik dipolle faz dışı olduğundan gözönüne alınmaz. Sabit magnetik alan \vec{H}_0 ile gösterilirse, \vec{H} toplam magnetik alanı

$$\vec{H} = \hat{i} H_1 \cos \omega t + \hat{j} H_1 \sin \omega t + \hat{k} H_0 \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi H_0 sabit magnetik alanı etrafında ω frekansıyla dönen bir koordinat sistemindeki etkin magnetik alan Denk.(3.5) den

$$\vec{H}_e = H_1 \hat{i}' + \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k}' \quad (3.8)$$

olarak bulunur. Burada üstlü birim vektörler dönen koordinat sisteminin eksenlerinin doğrultusunu göstermektedir. \vec{H}_e dönen koordinat sisteminde zamandan bağımsızdır. Bu sebeple $\vec{\mu}$ magnetik dipol momenti, ω frekansıyla dönen gözlem çerçevesinde \vec{H}_e alanı etrafında $\gamma \vec{H}_e$ açısal frekansıyla presesyon yapacaktır.

Böylece durgun koordinat sisteminde Şekil 3.3 de görüldüğü gibi $\vec{\mu}$, \vec{H}_e alanı etrafında $\gamma\vec{H}_e$ frekansı ile presesyon yaparken, \vec{H}_e de \vec{H}_0 etrafında ω frekansı ile presesyon yapar. $H_0 = \omega / \gamma$ olduğunda rezonans oluşur ve bu durumda $\vec{H}_e = \vec{H}_1$ dir. Eğer \vec{H}_0 rezonans değerinden büyükse ($H_0 > \omega / \gamma$) \vec{H}_e pozitif z bileşenine, \vec{H}_0 rezonans değerinden küçükse ($H_0 < \omega / \gamma$) \vec{H}_e negatif z bileşenine sahip olacaktır. Rezonans durumunda $\vec{H}_e = \vec{H}_1$ olduğundan $\vec{\mu}$ magnetik momentli spin \vec{H}_1 etrafında presesyon yapacaktır.

Şekil 3.4 de görüldüğü gibi $\vec{\mu}$ magnetik momentli spin aşağı ve yukarı $2\pi / \gamma H_1$ periyoduyla spiral hareketler yapacaktır. Rezonanstan uzaklaştıkça \vec{H}_e \vec{H}_1 den çok büyük ve \vec{H}_0 a hemen hemen ya paralel ya da antiparalel olacaktır. Bu periyodik spiral hareket esnasında $\vec{\mu}$ \vec{H}_0 dan uzağa eğmek için alınan enerji, spin geri dönerken geri verilir. Bu sebeple sistemden soğrulan net enerji yoktur fakat periyotlu olarak enerji alınması ve verilmesi vardır[52].

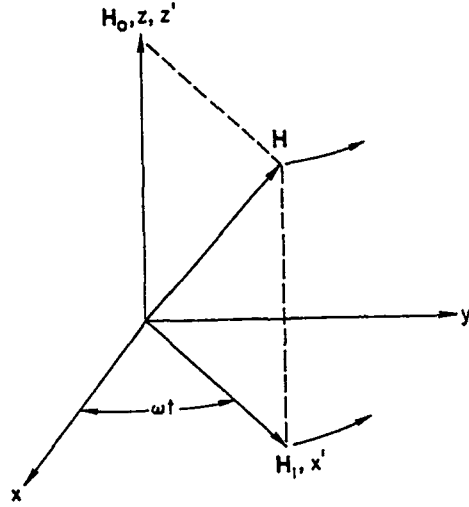
3.2. Magnetik Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımlanması

xy düzleminde ω açısal frekansı ile dönen $H_1 \ll H_0$ bileşen alanına sahip bir magnetik alanı gözönüne alalım. Denk.(3.7) yi Denk.(2.12) de yerine koyarsak Hamiltoniyen için

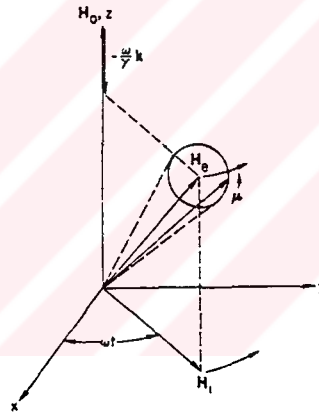
$$\mathcal{H} = 2\beta H_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t) + 2\beta H_0 S_z \quad (3.9)$$

eşitliğini buluruz. Burada $g_e = 2$ alınmıştır.

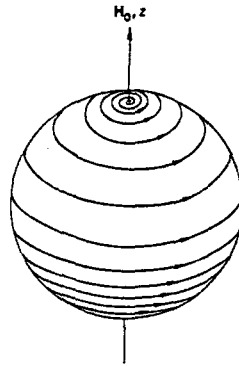
Bölüm 2.2 de statik alan durumunda spin Hamiltoniyeninin özdeğerlerinin $+\beta H_0$ ve $-\beta H_0$ (E_α ve E_β enerji düzeyleri) olduğu görülmüştür. Spin Hamiltoniyenin öz fonksiyonlarının $m_s = 1/2$ durumuna karşılık $|\alpha\rangle$ ve $m_s = -1/2$ durumuna karşılık $|\beta\rangle$ olduğunu kabul edelim. \vec{H}_0 statik alanına \vec{H}_1 alanı ilave edildiğinde Denk (3.9) un köşegen dışı terimleri bu enerji durumları arasında geçişlerin var olduğunu gösterir. Bu sebeple Denk (3.9) un



Şekil 3.2 Magnetik rezonans deneylerinde gözönüne alınan, \vec{H}_0 sabit bileşen ve \vec{H}_1 ω frekansıyla değişen bileşenden meydana gelmiş, \vec{H} magnetik alanının gösterimi.



Şekil 3.3 Magnetik rezonans yakınlarda $\vec{\mu}$ magnetik momentli spinin hareketi.



Şekil 3.4 Magnetik rezonansa spinin yaptığı spiral hareketin görünüşü.

$$\psi = C'_\alpha |\alpha\rangle + C'_\beta |\beta\rangle \quad (3.10)$$

şeklinde çözümleri yazılabilir. Hamiltoniyendeki \vec{H}_1 magnetik alanı zamana bağlı olduğundan C'_α ve C'_β da zamana bağlı olacaktır. Tüm dalga fonksiyonlarının zamana bağlı dalga denklemi

$$\mathcal{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3.11)$$

nin çözümleri olmalıdır. O zaman statik alan problemindeki ile uyumlu olan Denk.(3.11) in çözümleri

$$\psi_\alpha = |\alpha\rangle \exp\{-(i/\hbar)E_\alpha t\} \quad \text{ve} \quad \psi_\beta = |\beta\rangle \exp\{-(i/\hbar)E_\beta t\} \quad (3.12)$$

olacaktır. Bu durumda Denk. (3.9) Hamiltoniyenin çözümleri

$$\psi = C_\alpha \psi_\alpha + C_\beta \psi_\beta \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilebilir. Hamiltoniyeni $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ şeklinde yazmak uygundur. Burada $\mathcal{H}_0 = 2\beta H_0 S_z$ dir, ψ_α ve ψ_β da \mathcal{H}_0 in çözümleridir. Bu durumlar da gözönüne alınarak Denk. (3.13) deki dalga fonksiyonu Denk (3.11) dalga denkleminde yerine konarak sadeleştirilirse

$$\mathcal{H}'(C_\alpha \psi_\alpha + C_\beta \psi_\beta) = i\hbar \psi_\alpha \frac{dC_\alpha}{dt} + i\hbar \psi_\beta \frac{dC_\beta}{dt} \quad (3.14)$$

elde edilir. \mathcal{H}' nün ortogonal olduğu ve S_z nin öz değerlerine sahip olmadığı dikkate alınarak bu eşitlik önce soldan ψ_β^* ile çarpılıp integre edilirse, sonra aynı işlem ψ_α^* için de tekrarlanırsa

$$\frac{dC_\beta}{dt} = (C_\alpha / i\hbar) \langle \beta | \mathcal{H}' | \alpha \rangle \exp\{-(i/\hbar)(E_\alpha - E_\beta)t\} \quad (3.15a)$$

$$\frac{dC_\alpha}{dt} = (C_\beta / i\hbar) \langle \alpha | \mathcal{H}' | \beta \rangle \exp\{-(i/\hbar)(E_\beta - E_\alpha)t\} \quad (3.15b)$$

eşitlikleri elde edilebilir. $t = 0$ da sistemin ψ_β durumunda ($C_\beta = 1$) olduğu kabul edilir ve Denk. (3.15b) küçük zaman aralığı üzerinden integre edilirse

$$C_{\alpha} = (\beta H_1 / i \hbar) \left[\frac{\exp\{i(2\beta H_0 / \hbar - \omega)t\} - 1}{i(2\beta H_0 / \hbar - \omega)} \right] \quad (3.16)$$

bulunur. Burada $E_{\beta} - E_{\alpha} = -2\beta H_0$ alınmıştır. Sistemin bir t anında α durumunda bulunma olasılığı $C_{\alpha}^* C_{\alpha}$ ile verilir.

$$C_{\alpha}^* C_{\alpha} = (4\beta^2 H_1^2 / \hbar^2) \left\{ \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(2\beta H_0 / \hbar - \omega)t}{(2\beta H_0 / \hbar - \omega)^2} \right\} \quad (3.17)$$

α durumunda bulunma olasılığı zamanla değişmektedir. Bu spin geçişlerine karşılık gelir ve $\omega = 2\beta H_0 / \hbar = \gamma H_0$ olduğunda geçiş maksimuma ulaşır. \bar{H}_1 magnetik alanının frekansı $2\pi\nu = \omega$ olarak alınırsa $h\nu = 2\beta H_0$ bulunur. Bu rezonans durumudur. $2\beta H_0 / \hbar$ değerinin Ω Larmor frekansı olduğu görülebilir. O halde H_1 magnetik alanı Larmor frekansıyla döndüğünde soğurma olasılığı maksimumdur[57].

3.3. Durulma Zamanı

Bir magnetik alan içindeki radikallerde çiftlenmemiş elektronlar spin durumlarına bağlı olarak iki enerji durumunda bulunabilirler. Spin durumları arasındaki etkileşmelerin çok zayıf olduğu düşünülürse düzeylerdeki nüfus Boltzman dağılımına uyar. Termal denge durumunda bu iki düzeydeki bağlı nüfus oranları

$$\frac{n_{1/2}^0}{n_{-1/2}^0} = \exp(\Delta E / kT) = \exp(-2\beta H_z / kT) \quad (3.18)$$

şeklinde verilir. Sistem H_z magnetik alanı içinde belirli bir sıcaklıkta dengedeysen $h\nu$ enerjili bir mikrodalga uygulanarak sistem rezonansa getirilirse denge bozulur. Temelde üç işlem meydana gelir: Bunlar soğurma, uyarılmış yayılma ve rastgele yayılma. Soğurmanın hızı $n_{-1/2}^0$ nüfusuna ve mikrodalğanın şiddetine bağlıdır. Uyarılmış yayılmanın hızı soğurma hızıyla

aynı fakat nüfus farkından dolayı $n_{1/2}^0 / n_{-1/2}^0$ çarpanı kadar yavaştır. Rastgele yayılma yukarı düzeylerden aşağı düzeylere geçişlere ölçülebilir bir katkı yapmaz. Soğurma işlemi uyarılmış yayılmadan hızlı olduğu için iki düzey nüfusu sonuçta eşitlenecektir. Bu doyum durumudur ve bu durumda sistemden bir ESR sinyali gözlenemez. Bundan sonra ESR sinyalinin gözlenebilmesi için rezonans durumu ortadan kalkan sistemin aldığı enerjiyi geri vermesi ve bir süre sonra tekrar denge durumuna geri dönmesi gerekir. Bu işlem esas olarak iki yolla olur ve durulma zamanları ile açıklanır:

1. Spin-örgü durulma zamanı (T_1) : Radikaldeki bir spin çevresinden kaynaklanan sürekli ve kararsız bir magnetik alanın etkisindedir. Bu düzensiz alan, frekansı Larmor frekansına eşit olan bir bileşene sahip olabilir. Bu bileşen düzeyler arasında geçişler meydana getirir. Durulmanın etkisi zaman boyutunda bir parametreyle belirlenir. Bu parametre T_1 ile gösterilen spin-örgü durulma zamanıdır. T_1 durulması statik magnetik alan doğrultusundaki durulmayı gösterdiği için boyuna durulma olarak da adlandırılır. Spin-örgü durulmasının üstel olduğu gösterilebilir[51,57].

2. Spin-spin durulma zamanı (T_2) : Magnetik alan içindeki bir spin topluluğu aynı fazda ise ve kendi aralarında ya da örgüyle etkileşmiyorsa belirli bir fazda presesyon yapmaya devam ederler. Bununla birlikte spinler arasında magnetik etkileşme vardır ve farklı spinler z yönünde çok küçük, değişik yerel alanlar görürler. Bundan dolayı Larmor frekansından ayrılmalar olacaktır. Spinler bazen aynı fazda presesyon yapsalar bile büyük bir faz bozulması vardır. Rezonans durumunda spinlerin aldıkları enerjiyi birbirlerine göre değişik fazlarda presesyon yapan farklı spinlere aktararak denge durumuna dönmeleri için geçen süre T_2 ile gösterilir ve spin-spin durulma zamanı olarak bilinir. Spinler aynı fazda olsalardı xy düzleminde hacim mıknatıslanmasının bir bileşeni olacak ve üstel olarak bu mıknatıslık bozularak denge

durumuna dönecekti. Bu sebeble T_2 enine durulma zamanı olarak da adlandırılır.

3.4. Çizgi Şekli ve Çizgi Genişliği

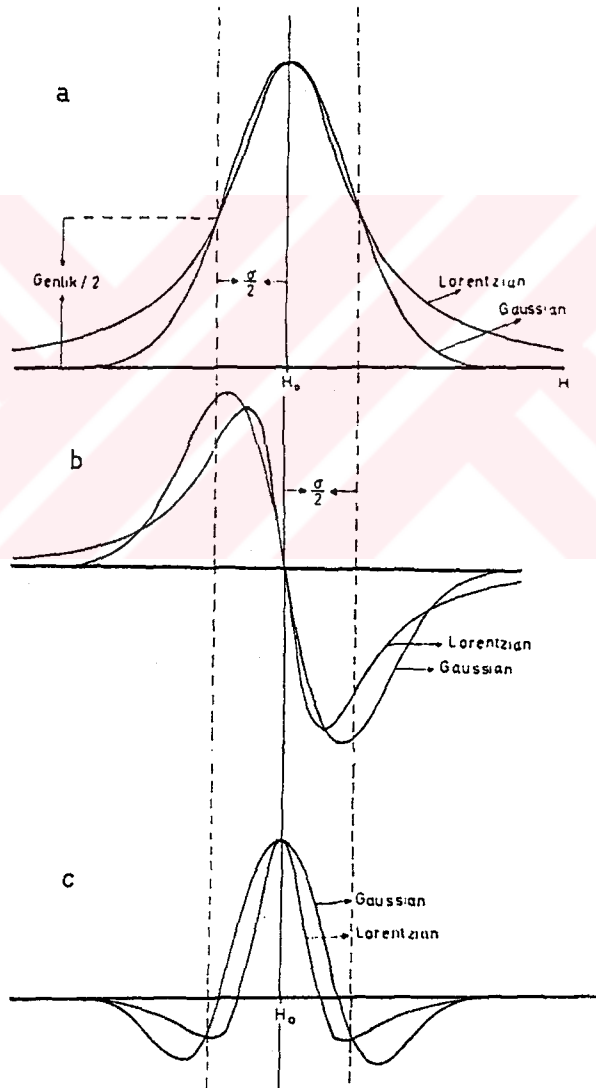
Çizgi genişlemesine yol açan etkilerin olmaması durumunda Bloch denklemlerinin çözümünden ESR çizgilerinin Lorentziyen olduğu görülebilir[55,57]. Bununla birlikte özellikle katı numunelerde çeşitli etkileşmelerden dolayı rezonans çizgisi merkez magnetik alan değerinde tek bir çizgi yerine birbirine çok yakın pek çok çizginin bir araya gelmesiyle oluşur. Bu sebeple çizgi şekli daha çok Gaussiyen olur. Gerçekte ESR çizgilerine her ikisinden de katkılar gelir. Sıvı numunelerde çizgi genişliği 10 ile 400 miligauss arasında değişirken katı numunelerde gauss mertebesinden birkaç yüz gaussa kadar değişebilir. Bu nedenle katılarda çizgiler birbiri içine girebilir ve çizgilerin analizi zorlaşır.

Çizgi genişlikleri durulma zamanıyla ilgilidir. T_1 spin-örgü durulma zamanı çoğunlukla uzundur. Bu nedenle çizgi genişliğine çok az katkıda bulunur. T_1 çok küçük olursa daha karışık etkilere sebep olur. Bu durumda spin-örgü durulması etkilidir. Çizgilerdeki genişleme rezonansın gözlenmesini imkansız kılar. Geçiş metal komplekslerinde bazen bu durum gözlenirken serbest radikallerde ortaya çıkmaz. Çizgi genişliğini T_2 spin-spin durulma zamanı belirler.

Çizgi genişlemesinin çeşitli sebepleri vardır. Sebeplerden bir kısmı çalışılan deneysel düzenden gelse de optimum koşulların sağlanmasıyla bunlar en aza indirilebilir. Çizgi genişlemesinin asıl nedenleri radikalın yapısından ileri gelir. Sıvı numunelerde tam yok olmayan anizotropik aşırı ince yapı (aş.i.y.) genişlemeleri, dipolar genişlemeler, spin-dönü genişlemesi,

çekirdek kuadrupol genişlemeleri ve g faktörünün etkileri bunların en önemlileridir.

Spektrometreler için en yaygın çıkış eğrisi, soğurma eğrisinden daha çok onun birinci türevidir. Bazı durumlarda gerçek soğurma eğrisine benzediğinden ve yorumlanması daha kolay olduğundan ikinci türev eğrisi de çıkış olarak alınabilir. Şekil 3.5 de Lorentziyen ve Gaussiyen eğrileriyle bunların birinci ve ikinci türevleri görülmektedir.



Şekil 3.5 a) Gaussiyen ve Lorentziyen rezonans çizgi biçimleri. b) Birinci türev eğrileri. c) İkinci türev eğrileri

4-ELEKTRON SPİN REZONANS

Bir atomun veya çiftlenmemiş elektron ihtiva eden bir radikalın enerjisi Hamiltoniyen işlemcisi ile ifade edilebilir. Çiftlenmemiş elektron ve spini sıfır olmayan bir çekirdek ihtiva eden radikalın Hamiltoniyeni

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{nz} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_Q \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. İlk üç terim atomik Hamiltoniyendir. Atomik Hamiltoniyenin ilk terimi olan \mathcal{H}_{el} elektronik Hamiltoniyen, elektronun kinetik ve potansiyel enerjileri ile elektronlar arası itişme enerjilerini içerir. Elektronik enerjinin büyüklüğü $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ olup elektromagnetik spektrumda optik bölgeye düşer. Kristal alan terimi \mathcal{H}_{CF} , elektrostatik yükler veya bağların oluşturduğu kristal alanları ihtiva eder. Bu terim elektronik enerjide kayma ve yarılmalara sebep olur. \mathcal{H}_{CF} Hamiltoniyeninden gelen enerjinin büyüklüğü $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olup spektrumda kızıl ötesi (IR) bölgeye veya optik bölgeye düşer. \mathcal{H}_{LS} atomdaki spin-yörünge etkileşmelerini temsil eder. Spin-yörünge etkileşme enerjileri geçiş elementlerinde kristal alan enerjilerinden çok küçük olup 10^2 cm^{-1} mertebesindedir. Nadir toprak elementlerinde ise kristal alan enerjilerinden büyüktür. λ spin-yörünge çiftlenim sabiti olmak üzere

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \bar{L}\bar{S} \quad (4.2)$$

olarak yazılır, Spin-yörünge etkileşmeleri bilhassa geçiş metal iyonlarında g değerinin serbest elektronun g değerinden sapmasına neden olur.

ESR spektroskopisi $0 - 1 \text{ cm}^{-1}$ mertebesindeki enerjilere duyarlı olduğundan Denk.(4.1) deki Hamiltoniyenin, spin Hamiltoniyeni kısmı gözönüne alınacaktır.

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{nz} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_Q \quad (4.3)$$

Genellikle ESR çalışmalarında spin Hamiltoniyenin tüm terimleri aynı anda dikkate alınmaz. Çekirdek spin-spin etkileşmelerini gösteren \mathcal{H}_{II} terimi NMR da önemli olup ESR çalışmalarında gözönüne alınmaz. Çekirdek kuadru-pol terimi olan $\mathcal{H}_Q = \bar{I} \bar{Q} \bar{I}$ nin enerjisi $0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ bölgesindedir ve ESR de sadece çizgi genişlemelerine neden olur. \mathcal{H}_{Iz} ise çekirdek-Zeeman terimidir ve enerjisi $0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ mertebesindedir. Bu enerji \mathcal{H}_{HF} aşırı ince yapı etkileşme enerjisiyle aynı mertebede veya ondan büyük olduğunda ESR de gözönüne alınır. O zaman ESR de önemli olan spin Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{ez} + [\mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{SS}] \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. \mathcal{H}_{ez} elektronik Zeeman terimi elektronun spini ile magnetik alanın etkileşmesini içerir. Elektronik Zeeman enerjisi $0 - 1 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olup ESR de esas olarak ölçülen enerjidir. Denk.(4.4) deki diğer terimler bir pertürbasyon olarak bu terim üzerine eklenir. \mathcal{H}_{HF} terimi çekirdek spiniyle çiftlenmemiş elektronun spini arasındaki etkileşmeleri içerir. Buna aşırı ince yapı (aş.i.y.) etkileşmesi denir. \mathcal{H}_{SS} terimi spin-spin etkileşmesini göstermektedir. Bu terim ortamda radikal çiftleri varsa gözönüne alınır. Spin-spin etkileşme enerjisi elektronik Zeeman enerjisi ile aynı mertebede olabilir. Bu durumda spektrum radikalın magnetik alan içerisindeki yönelimine bağlı olarak kuvvetli bir şekilde değişir.

4.1. Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmeleri

Elektronik Zeeman terimi

$$\mathcal{H}_{ez} = \beta \bar{H} \cdot (\bar{L} + g_e \bar{S}) \quad (4.5)$$

biçimindedir. g faktörü saf spinler için 2, saf yörüngeler için 1 değerine eşittir. Serbest elektronlar için g_e değeri göreceli etkiler yüzünden 2.0023 değerini alır. Denk.(2.14) de görüldüğü gibi serbest bir elektronun magnetik alan

içindeki enerji düzeyleri arasındaki fark ($\Delta E = h\nu = g_e \beta H_z$) g ile orantılıdır. Farklı paramagnetik numuneler için rezonans farklı ν frekanslarında gözlenir. Bu da her paramagnetik molekülün farklı g faktörüne sahip olmasının bir sonucudur. g faktörü paramagnetik merkezdeki çiftlenmemiş elektronun hem spin hem de yörüngesinden gelen katkılar yüzünden farklı değerler alır.

Yörüngelerin belirli bir geometrik yapıya sahip olmasından dolayı spin-yörünge etkileşmesi, paramagnetik merkezin magnetik alan içindeki yönelimine bağlı olarak g nin değerini değiştirir. \mathcal{H}_0 Hamiltoniyeni atom içi ve kristal alan terimlerini ihtiva eden atomik kısım olmak üzere, Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (4.6)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada \mathcal{H}_1 ve \mathcal{H}_2

$$\mathcal{H}_1 = g_e \beta \bar{H} \bar{S} \quad (4.7)$$

$$\mathcal{H}_2 = \beta \bar{H} \bar{L} + \lambda \bar{L} \bar{S} \quad (4.8)$$

olup \mathcal{H}_0 üzerine perturbasyonlar olarak alınırlar. Spin-yörünge çiftleniminin kristal alan yarılmalarından büyük olduğu nadir toprak element iyonları için bu yaklaşımın uygun olmadığını belirtmeliyiz. \mathcal{H}_0 ın öz fonksiyonları, l ve s ile temsil edilen yörünge ve spin fonksiyonlarının basit çarpımlarıdır.

$$\mathcal{H}_0 |l, s\rangle = E_n |l, s\rangle \quad (4.9)$$

\mathcal{H}_1 sadece spin işlemcisine bağlı olduğundan \mathcal{H}_1 in sıfır olmayan matris elemanları l bazında köşegen üzerinde olmalıdır. Yörüngesel açısal momentumun sönmesi sonucu \mathcal{H}_2 de sadece l ye göre köşegen dışı matris elemanları mevcuttur. Farklı l durumlarını birbirine bağlayan \mathcal{H}_2 matris elemanlarını sıfıra indirmek için

$$\mathcal{H}' = \exp(-iT) \mathcal{H} \exp(iT) \quad (4.10)$$

şeklinde dönüşmüş bir Hamiltoniyeni gözönüne alalım. Burada T bir Hermityen işlemci, $\exp(iT)$ ise projeksiyon işlemcisidir. \mathcal{H}_2 nin l ye göre

köşegen dışı matris elemanları çok küçük olduğundan T yi de çok küçük alabiliriz. $\exp(iT)$ seriye açılır ve

$$\mathcal{H}_2 + i[H_0 + H_1, T] = 0 \quad (4.11)$$

seçilirse

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + (i/2)[\mathcal{H}_2, T] \quad (4.12)$$

bulunur. Bu durumda T işlemcisinin matris elemanları Denk.(4.11) den bulunabilir. \mathcal{H}_0 in $|ls\rangle$ de ve \mathcal{H}_1 in l de köşegen olduğunu hatırlayarak, ayrıca l ye göre \mathcal{H}_2 nin köşegen dışı terimlerinin küçük olmasından dolayı farklarının ihmal edilebileceğini göz önüne alarak T işlemcisinin matris elemanlarını yazarsak

$$\langle l's' | T | l s \rangle = \frac{\langle l's' | \mathcal{H}_2 | l s \rangle}{i(E_l - E_{l'})} \quad (l \neq l') \quad (4.13)$$

$$\langle l's'' | T | l s \rangle = 0 \quad (l = l') \quad (4.14)$$

buluruz. Denk.(4.12) deki dönüşmüş Hamiltoniyenin matris elemanları Denk.(4.13) ve Denk.(4.14) yardımıyla hesaplanabilir.

Önce \mathcal{H}' nün l de köşegen dışı terimlerini hesaplayalım : \mathcal{H}_0 ve \mathcal{H}_1 , l de köşegen olduklarından, \mathcal{H}' Hamiltoniyenin köşegen dışı elemanları

$$\langle l's' | \mathcal{H}' | l s \rangle = (i/2) \langle l's' | [\mathcal{H}_2, T] | l s \rangle \quad (4.15)$$

şeklindedir. Komütatör açık olarak yazılır ve Denk (4.13) kullanılırsa

$$\langle l's' | \mathcal{H}' | l s \rangle = \frac{1}{2} \sum_{l''s''} \langle l's' | \mathcal{H}_2 | l''s'' \rangle \langle l''s'' | \mathcal{H}_2 | l s \rangle \left\{ \frac{1}{E_l - E_{l''}} - \frac{1}{E_{l''} - E_{l'}} \right\} \quad (4.16)$$

sonucu elde edilir. Dönüşmüş Hamiltoniyenin köşegen dışı terimleri \mathcal{H}_2 ninki ile karşılaştırılırlarsa \mathcal{H}_0 in özdeğerleri arasındaki farkın ters çarpımına bağlı olarak azaldıkları görülür. Özdeğerler arasındaki fark büyükse \mathcal{H}' nün köşegen dışı elemanları çok küçük olacağından ihmal edilebilir.

\mathcal{H}' Hamiltoniyenin köşegen üzerindeki elemanlarını hesaplamak için

Denk(4.13) Denk (4.12) de yerine konursa

$$\langle \ell s' | \mathcal{H}' | \ell s \rangle = E_\ell \delta_{ss'} + \langle \ell s' | \mathcal{H}_1 | \ell s \rangle + \sum_{\ell' s''} \frac{\langle \ell s' | \mathcal{H}_2 | \ell' s'' \rangle \langle \ell' s'' | \mathcal{H}_2 | \ell s \rangle}{E_\ell - E_{\ell'}} \quad (4.17)$$

bulunur. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk terim spin-yörünge ve Zeeman etkileşmesinin olmadığı $|\ell\rangle$ durumunun enerjisini verir. Bu terimi dönüşmüş

Hamiltoniyenden çıkarıp, uzaysal koordinatlar üzerinden integre edersek

$$\mathcal{H}' - \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \langle s' | \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 | s \rangle &= \sum_{\mu=x,y,z} \langle s' | g_e \beta H_\mu S_\mu | s \rangle + \sum_{\mu,v=x,y,z} \{ \Lambda_{\mu\nu} \beta^2 H_\mu H_\nu \langle s' | s \rangle \\ &+ \lambda \beta H_\mu \Lambda_{\mu\nu} \langle s' | S_\nu | s \rangle + \lambda \beta H_\nu \Lambda_{\mu\nu} \langle s' | S_\mu | s \rangle + \lambda^2 \Lambda_{\mu\nu} \langle s' | S_\mu S_\nu | s \rangle \} \end{aligned} \quad (4.19)$$

ifadesini elde ederiz. Burada $\Lambda_{\mu\nu}$,

$$\Lambda_{\mu\nu} = \sum_{\ell' s''} \sum_{\mu,v=x,y,z} \frac{\langle \ell s' | L_\mu | \ell' s'' \rangle \langle \ell' s'' | L_\nu | \ell s \rangle}{E_\ell - E_{\ell'}} \quad (4.20)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Sonuç olarak magnetik alandaki bir paramagnetik merkezin etkin Hamiltoniyeni

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu,v=x,y,z} \{ \beta (g_e \delta_{\mu\nu} + 2\lambda \Lambda_{\mu\nu}) H_\mu S_\nu + \lambda^2 \Lambda_{\mu\nu} S_\mu S_\nu + \beta^2 \Lambda_{\mu\nu} H_\mu H_\nu \} \quad (4.21)$$

olacaktır. Etkin Hamiltoniyedeki son terim spinden bağımsız olduğu için tüm enerji düzeylerini eşit olarak kaydırır. Bu sebeple ESR de gözlenmez. İkinci terim spin-yörünge çiftleniminden dolayı ikinci mertebe katkılar getirir ve spin-spin çiftlenimine benzer.

Denk.(4.21) deki birinci terim g tensörünün genel şeklini verir. g tensörünün matris elemanları

$$g_{\mu\nu} = g_e \delta_{\mu\nu} + 2\lambda \Lambda_{\mu\nu} \quad (4.22)$$

biçimindedir. $\Lambda_{\mu\nu}$ Denk.(4.20) de tanımlanmıştır ve bu tensör simetriktir. Bu sebeple $g_{\mu\nu}$ de simetrik bir tensördür. Her ikisi de aynı anda uygun eksen seçimiyle köşegenleştirilebilirler. Bu ifade g tensörünün elemanlarını kuramsal olarak hesaplamaya yarar.

Bununla birlikte çok atomlu moleküllerde spin-yörünge etkileşmesi atomlardaki kadar basit bir şekilde ifade edilemez. Çok atomlu moleküllerde elektron çeşitli merkezler üzerinde veya bir kaç atomun oluşturduğu potansiyel içinde moleküler yörüngelerde bulunacaktır. ψ_0 temel durumda tek elektronlu moleküler yörünge, ψ_n uyarılmış durumdaki tek elektronlu moleküler yörünge olmak üzere g tensörünün temel bileşenleri

$$g_{\alpha\alpha} = g_e - 2 \sum_n \frac{\sum_{\mu} \langle \psi_0 | \xi_{\mu} L_{\alpha\mu} | \psi_n \rangle \sum_{\nu} \langle \psi_n | L_{\alpha\nu} | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} ; (\alpha = x, y, z) \quad (4.23)$$

olarak verilir. Burada E_0 ve E_n yörünge enerjileri, ξ_{μ} μ inci atom için spin-yörünge çiftlenim sabitidir. Denk.(4.23) den nitel olarak şu sonuçları çıkarabiliriz:

Çiftlenmemiş elektron boş bir yörüngeye geçirilerek uyarılmış durumlar oluşturulduğunda $E_n > E_0$ dır ve bu durumda g tensor elemanına negatif bir katkı gelerek, değerinin g_e değerinden küçük olmasına neden olur. Şayet yarı dolu bir yörüngeye elektron geçirilerek uyarılmış durumlar meydana getiriliyorsa $E_n - E_0$ negatif olacak ve bunun g tensör elemanına yapacağı pozitif katkıdan dolayı, g nin değeri g_e den büyük olacaktır. g tensör elemanı ile g_e arasındaki fark enerji düzeylerine bağlıdır.

4.2. g Faktörünün Yönetime Bağlılığı

Belirli etkileşmelerden dolayı yönetime bağlı olarak g faktöründe meydana gelen değişmeler g nin tensör olarak yazılmasıyla ifade edilebilir. O zaman spin Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{SH} = -\beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (4.24)$$

şeklinde yazılır. Keyfi bir x, y, z sisteminde \mathcal{H}_{SH} Hamiltoniyeni açık biçimiyle

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta [H_x H_y H_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

olur. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi x, y, z keyfi eksen sisteminde \vec{H} magnetik alan vektörünün yön kosinüsleri ℓ, m, n olmak üzere \vec{H} magnetik alanı

$$\vec{H} = H [\ell \ m \ n] \quad (4.26)$$

olarak yazılır. Bu ifade göz önüne alınarak Denk.(4.25) deki çarpım yapılırsa

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta H [(\ell g_{xx} + m g_{xy} + n g_{xz}) S_x + (\ell g_{xy} + m g_{yy} + n g_{yz}) S_y + (\ell g_{xz} + m g_{yz} + n g_{zz}) S_z] \quad (4.27)$$

sonucu elde edilir. \mathcal{H}_{SH} Hamiltoniyenin $|S, M_s\rangle$ bazındaki matris elemanlarını bulmak için S_x, S_y ve S_z spin işlemcilerinin $|S, M_s\rangle$ fonksiyonu üzerine etkilerini belirlemek gerekir. Bunun için gerekli işlemciler ve bunların fonksiyonlara etkileri

$$S_z |S, M_s\rangle = M_s |S, M_s\rangle$$

$$S_x |S, M_s\rangle = \frac{1}{2} (S^+ + S^-) |S, M_s\rangle = \frac{1}{2} S^+ |S, M_s\rangle + \frac{1}{2} S^- |S, M_s\rangle$$

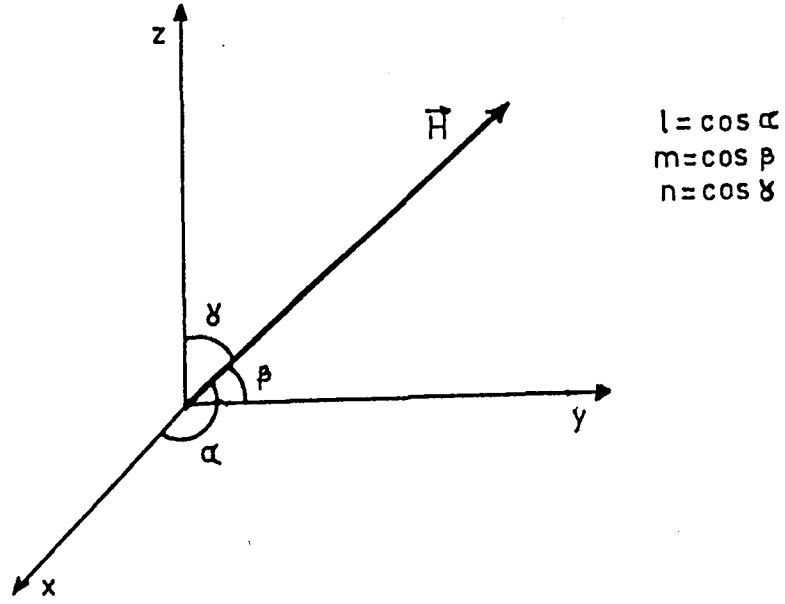
$$S_y |S, M_s\rangle = \frac{1}{2i} (S^+ - S^-) |S, M_s\rangle = \frac{1}{2i} S^+ |S, M_s\rangle + \frac{1}{2i} S^- |S, M_s\rangle \quad (4.28)$$

şeklinde dir. Burada S^+ ve S^- yükseltme ve alçaltma işlemcileri olup

$$\vec{g} S^\pm |S, M_s\rangle = [S(S+1) - M_s(M_s \pm 1)]^{1/2} |S, M_s \pm 1\rangle \quad (4.29)$$

biçiminde spin durumunu bir kuantum artırır veya azaltır.

Bir elektron için $s = 1/2$, $M_s = \pm 1/2$ olduğundan Denk.(4.27) Hamiltoniyenin $|s, M_s\rangle$ baz fonksiyonları için matris elemanları Denk.(4.28) ve



Şekil 4.1 Magnetik alan vektörü \vec{H} nin keyfi eksen sistemi x, y, z ye göre yön kosinüsleri.

Denk.(4.29) yardımıyla hesaplanabilir. Hamiltoniyenin matris elemanları Çizelge 4.1 de verilmiştir. Bu matrisin özdeğerleri $M_S = \pm 1/2$ durumlarına karşılık gelen enerjiler olacağından

$$E_{\mp 1/2} = \mp 1/2 \beta H [X^2 + Y^2 + Z^2]^{1/2} \quad (4.30)$$

olarak bulunur. Bu iki durum arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \beta H [X^2 + Y^2 + Z^2]^{1/2} \quad (4.31)$$

olur. Çizelge 4.1 deki X, Y, Z değerleri yerine konur ve Denk.(2.14) deki rezonans koşulu sağlanırsa, g faktörü doğrultu kosinüslerine bağlı olarak

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} = \left\{ (\ell_{g_{xx}} + m_{g_{xy}} + n_{g_{xz}})^2 + (\ell_{g_{xy}} + m_{g_{yy}} + n_{g_{yz}})^2 + (\ell_{g_{xz}} + m_{g_{yz}} + n_{g_{zz}})^2 \right\}^{1/2} \quad (4.32)$$

biçiminde bulunur. Şayet magnetik alan sırasıyla xy, xz ve yz düzlemlerine paralel yapılırsa ve sistem bu düzlemlere dik eksenler etrafında döndürülürse g faktörü daha sade bir biçimde olacaktır. Örneğin magnetik alan xy düzleminde

Çizelge 4.1 Denk.(4.27) de verilen Hamiltoniyenin bir elektron durumunda $|S, M_s\rangle$ baz fonksiyonları için matris elemanları

	$ 1/2, 1/2\rangle$	$ 1/2, -1/2\rangle$	
$\langle 1/2, 1/2 $	$1/2\beta HZ$	$1/2\beta H(X - iY)$	$X = \ell g_{xx} + m g_{xy} + n g_{xz}$
$\langle 1/2, -1/2 $	$1/2\beta H(X + iY)$	$-1/2\beta HZ$	$Y = \ell g_{xy} + m g_{yy} + n g_{yz}$
			$Z = \ell g_{xz} + m g_{yz} + n g_{zz}$

olduğunda $\ell = \cos\alpha$, $m = \cos(\pi/2 - \alpha) = \sin\alpha$ ve $n = 0$ olur ve bu düzlemdeki g faktörüne g_z dersek

$$g_z = \left\{ \begin{array}{l} \left(g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2 \right) \cos^2 \alpha + \left(g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{yz}^2 \right) \sin^2 \alpha \\ + 2 \left(g_{xz} g_{yz} + g_{xx} g_{xy} + g_{yy} g_{xy} \right) \cos \alpha \sin \alpha \end{array} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.33)$$

ifadesini elde ederiz. Bu ifade

$$g_z = \left[P_3 \cos^2 \alpha + Q_3 \sin^2 \alpha + 2R_3 \sin \alpha \cos \alpha \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.34)$$

şeklinde kısaltılabilir. Magnetik alan xz ye paralel olduğunda bu düzlemdeki g faktörü g_y yi ve alanın yz düzlemine paralel olduğundaki g faktörü g_x i aynı yollarla belirleyebiliriz. Buna göre üç eksen (veya düzlem) için g faktörlerinin kareleri Çizelge 4.2 de verilmiştir. \bar{g} tensörünün kendisiyle matris çarpımı yapıldığında \bar{g}^2 çarpım matris elemanlarının P_i , Q_i ve R_i ($i = 1, 2, 3$) den meydana geldiği görülebilir.

$$\bar{g}^2 = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [P_3 = Q_2] & R_3 & R_2 \\ R_3 & [P_1 = Q_3] & R_1 \\ R_2 & R_1 & [P_2 = Q_1] \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

Çizelge 4.2 x, y ve z eksen sisteminde ölçülen g faktörünün ifadeleri. Burada α H alanının, içinde bulunduğu düzlemdeki eksenle yaptığı açıdır.

Dönme Ekseni	H nin paralel olduğu düzlem	g^2 ifadeleri
z	xy	$g_z^2 = P_3 \cos^2 \alpha + Q_3 \sin^2 \alpha + 2R_3 \cos \alpha \sin \alpha$
y	zx	$g_y^2 = P_2 \cos^2 \alpha + Q_2 \sin^2 \alpha + 2R_2 \cos \alpha \sin \alpha$
x	yz	$g_x^2 = P_1 \cos^2 \alpha + Q_1 \sin^2 \alpha + 2R_1 \cos \alpha \sin \alpha$
		$P_1 = Q_3 = g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{zy}^2$ $P_2 = Q_1 = g_{zx}^2 + g_{zy}^2 + g_{zz}^2$ $P_3 = Q_2 = g_{xx}^2 + g_{yx}^2 + g_{zx}^2$
		$R_1 = g_{yx} g_{xz} + g_{yy} g_{yz} + g_{zz} g_{yz}$ $R_2 = g_{xx} g_{xz} + g_{xy} g_{yz} + g_{xz} g_{zz}$ $R_3 = g_{xz} g_{yz} + g_{xy} g_{xx} + g_{xy} g_{yy}$

Bölüm 4.1 de gördüğümüz gibi \bar{g} tensörü simetrik bir tensördür ($g_{ij} = g_{ji}$; $i, j = x, y, z$). Dolayısıyla herhangi bir koordinat sistemindeki g tensörü esas eksen sisteminde (x', y', z') köşegenleştirilebilir. Esas eksen sisteminde köşegenleştirilmiş matris

$$\bar{g}_{(\text{diyag})}(x', y', z') = \begin{pmatrix} g_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

şeklinde olacaktır. x, y, z laboratuvar sisteminden x', y', z' esas eksen sisteminde (3x3) lük bir \bar{R} dönüşüm matrisi ile geçilebilir.

$$\bar{g}_{(\text{diyog})}(x', y', z') = \bar{R}^{-1} \bar{g}(x, y, z) \bar{R} \quad (4.37)$$

\bar{R} matrisi koordinat sistemini döndüren bir matris olup ortogonal ve reeldir. Bu sebeple matrisin tersi transpozuna eşittir ($\bar{R}^{-1} = \bar{R}^T$). R matrisi

$$\overline{\overline{\mathbf{R}}} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{x'x} & \cos\theta_{x'y} & \cos\theta_{x'z} \\ \cos\theta_{y'x} & \cos\theta_{y'y} & \cos\theta_{y'z} \\ \cos\theta_{z'x} & \cos\theta_{z'y} & \cos\theta_{z'z} \end{bmatrix} \quad \overline{\overline{\mathbf{R}}}^T = \begin{bmatrix} \cos\theta_{x'x} & \cos\theta_{y'x} & \cos\theta_{z'x} \\ \cos\theta_{x'y} & \cos\theta_{y'y} & \cos\theta_{z'y} \\ \cos\theta_{x'z} & \cos\theta_{y'z} & \cos\theta_{z'z} \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

şeklindedir. Eğer x' , y' , z' esas eksen sisteminden x , y , z laboratuvar sistemine geçmek istersek

$$\overline{\mathbf{g}}(x, y, z) = \overline{\overline{\mathbf{R}}} \overline{\mathbf{g}}_{\text{diyog}}(x', y', z') \overline{\overline{\mathbf{R}}}^T \quad (4.39)$$

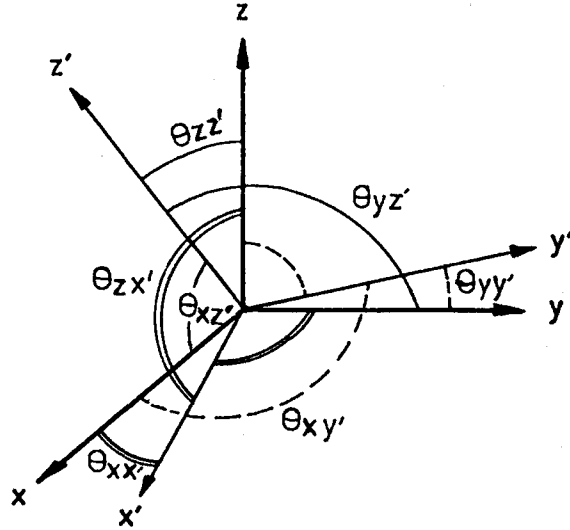
şeklinde bir dönüşüm uygulanmalıdır. $\overline{\overline{\mathbf{R}}}$ ve $\overline{\mathbf{g}}$ matrislerinin ikisi de reel matrisler olmasına rağmen yalnızca $\overline{\mathbf{g}}$ matrisi simetriktir. Yani

$$\cos\theta_{ij'} \neq \cos\theta_{ji'} \quad ; \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (4.40)$$

dir. Şimdi Denk.(4.35) de verilen $\overline{\mathbf{g}}^2$ matrisini de aynı $\overline{\overline{\mathbf{R}}}$ matrisi ile köşegenleştirirsek

$$\overline{\overline{\mathbf{R}}}^T \overline{\mathbf{g}}^2(x, y, z) \overline{\overline{\mathbf{R}}} = \overline{\overline{\mathbf{R}}}^T \overline{\mathbf{g}} \overline{\overline{\mathbf{R}}} \overline{\overline{\mathbf{R}}}^T \overline{\mathbf{g}} \overline{\overline{\mathbf{R}}} = \begin{pmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

bulunur.



Şekil 4.2. Laboratuvar koordinat eksen sistemleri x , y , z ile esas eksen sistemi x' , y' , z' arasındaki $\cos \theta_{ij}$ yön kosinüsleri.

Hem \bar{g} matrisini hem de elemanları P_i, Q_i, R_i den oluşan \bar{g}^2 matrisini köşegenleştiren \bar{R} matrisi, Şekil 4.2 de görüldüğü gibi x', y', z' esas eksen sistemi ile x, y, z laboratuvar sistemi arasındaki yön kosinüslerinden oluşur. g tensörünün esas eksen değerleri olan g_1, g_2, g_3 ün ortalama değerleri

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3) \quad (4.42)$$

paramagnetik merkezin veya radikalın izotropik g faktörüdür. Bu ortalama değer radikalın sıvı ortamlarda ölçülen değerini verecektir. Çünkü sıvı ortamlarda radikalın hızlı ve sürekli hareketlerinden dolayı g faktörü anizotropik göstermez. Toz veya polikristal numunelerde g faktöründeki tüm anizotropik tamamen kalkmaz. Çünkü radikalın hareketleri sıvıdaki gibi serbest ve hızlı olamaz. Bunun sonucunda g faktörü bütün yönelimlerdeki değerlerinin üst üste gelmesiyle oluşur. Eğer g faktöründeki anizotropik büyükse toz ve polikristallerde g_1, g_2 ve g_3 esas eksen değerleri birbirinden farklı olarak ölçülebilir. Bu durumda g faktörü anizotropiktir deriz. Üç değer birbirine eşit olarak bulunursa g faktörü izotropiktir. g faktörünün eksensel simetri gösterdiği durumlarda, simetri eksenine paralel olan eksen değeri $g_{//}$ ile bu eksene dik olan iki eşit değer ise g_{\perp} ile gösterilir. Bu durumda ortalama değer

$$\bar{g} = \frac{1}{2}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad (4.43)$$

ile hesaplanır.

4.3. Aşırı İnce Yapı

Deneysel ESR spektrumlarında sık sık çok sayıda çizgiyle karşılaşılır. Bu çizgilerin şiddetlerinin oranları basit tam sayılardır ve bir merkez etrafında simetrik olarak dağılmışlardır. Spektrumdaki bu yapı çiftlenmemiş elektronla çekirdek magnetik momentinin etkileşmesinden doğar. Bu tip yapıya aşırı ince

yapı (aş.i.y.) denir. Atom çekirdeklerinin pek çoğu sıfırdan farklı bir spine ve dolayısıyla bir magnetik momente sahiptir. Spinler izotopların bir karakteristiği olup ya 1 in ya da 1/2 nin katları olan değerleri alırlar.

Magnetik çekirdekli bir atom içeren organik radikalde (paramagnetik molekülde) çiftlenmemiş elektron, magnetik çekirdeğin neden olduğu yerel magnetik alanla etkileşir. Bu alanın büyüklüğü radikalın elektronik yapısı, çekirdeğin magnetik momenti ve çekirdek spininin toplam alan içindeki yönelimiyle belirlenir. ESR deneylerinde çiftlenmemiş elektron uygulanan \vec{H}_0 magnetik alanı ile çekirdeğin sebep olduğu yerel alanın toplamı kadar bir alan görür. Bu sebeple spektrum $(2I + 1)$ çizgiden oluşur ve çekirdek spin durum yoğunlukları hemen hemen eşit olduğundan bu çizgilerin şiddetleri de eşit olur.

Koordinat merkezinde bulunan $\vec{\mu}_I$ dipol magnetik momentli bir çekirdeğin \vec{r} vektörü ile tanımlanan bir noktada oluşturduğu magnetik alan

$$\vec{H} = \frac{3(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_I}{r^3} \quad (4.44)$$

ile verilir. Magnetik alan içindeki $\vec{\mu}_S$ magnetik momentli dipolün enerjisi

$$E = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{H} = -\frac{3(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_S \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{(\vec{\mu}_I \cdot \vec{\mu}_S)}{r^3} \quad (4.45)$$

olur. Bu bağıntılar boylarına göre aralarındaki uzaklıkları büyük olan nokta dipoller için geçerlidir. Şimdi Denk.(2.6) ve Denk.(2.7) de verilen μ_I ve μ_S spin işlemcilerini gözönüne alarak bu etkileşmenin Hamiltoniyenini yazarsak

$$\mathcal{H}_{SI}^A = g_N \beta_N g_e \beta \left\{ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{I} \cdot \vec{S})}{r^3} \right\} \quad (4.46)$$

buluruz. Spin Hamiltoniyenini uzay koordinatları üzerinden integre ederek değerini bulmaya çalışırsak bir güçlükle karşılaşırız. Genel olarak integral

$$\iiint \psi^*(r, \theta, \phi) \mathcal{H} \psi(r, \theta, \phi) dr d\theta d\phi \quad (4.47)$$

şeklindedir. Dalga fonksiyonları $r = 0$ da çok hızlı bir şekilde sifira gitmedikçe integral bu noktada sonsuz olur. Bu zorluk gerçekte çok kısa uzaklıklarda nokta dipol yaklaşımının klasik magnetler için işlemez hale gelmesidir. Bu davranışı basitleştirmek ve daha yararlı sonuçlar elde etmek için spin-yörünge çiftleniminin ihmal edildiği tek elektronlu bir atomu gözönüne alalım. Şayet çiftlenmemiş elektron p, d ya da yörüngesel açılal kuantum sayısının daha büyük olduğu bir yörüngede ise $r \rightarrow 0$ a giderken dalga fonksiyonu da üstel olarak azalarak sifira gider ve o zaman integral hesaplanabilir. Hamiltoniyen-deki çarpımı kartezyen koordinat sisteminde yazarsak

$$\mathcal{H} = g_e \beta g_N \beta_N \left\{ \frac{(3x^2 - r^2)}{r^5} I_x S_x + \frac{(3y^2 - r^2)}{r^5} I_y S_y + \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} I_z S_z + \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z + I_z S_y) + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) \right\} \quad (4.48)$$

elde ederiz. Burada $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ dir ve çekirdek koordinat sisteminin merkezinde bulunmaktadır. Bu uzun ifade tensör biçiminde yazılabilir. O zaman dipolar Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{SI}^A = \bar{I} \bar{A}^0 \bar{S} \quad (4.49)$$

şeklinde kısaltılabilir ve \bar{A}^0 tensörü dipolar etkileşme tensörüdür. Bu tensör reel ve simetriktir, altı farklı elemanı vardır. Matrisin köşegen ve köşegen dışı elemanları:

$$A_{ii}^0 = g_e \beta g_N \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle$$

$$A_{ij}^0 = g_e \beta g_N \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad i = x, y, z \quad (4.50)$$

şeklindedir. Bra-ke'tler elektronun dalga fonksiyonu üzerinden işlemcinin beklenen değerini göstermektedir. Tensör matris şeklinde yazılırsa

$$\overline{A^0} = \frac{g_e \beta_{g_N} \beta_N}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (4.51)$$

olur. Bu tensör görüldüğü gibi dipol etkileşme yönelimine bağlıdır. Tensörün sağ üstüne konan "0" işareti tensörün izinin sıfır olduğunu gösterir. Dipolar aşırı ince yapı tensörünün simetrik oluşundan da uygun eksen seçimiyle köşegen hale getirilebileceğini anlarız. Böyle bir dönüşüm altında tensörün izi değişmez, dolayısıyla etkileşmenin ortalama değeri sıfır olur. Buna göre sıvı ve gaz ESR spektrumlarında radikalın hızlı dönmesinden dolayı dipolar etkileşmenin ortalaması sıfır olmalı ve aş.i.y. yarılımları gözlenmemelidir. Diğer bir önemli sonuç dalga fonksiyonu küresel simetrik yapıda olan bir elektronun aş.i.y. yarılmasına hiç bir katkıda bulunmamasıdır. Şimdiye kadar çekirdekte sonlu değer veren s yörüngelerini tartışmanın dışında tuttuk. Sıvıların ve gazların ESR spektrumlarında gözlenen aş.i.y. yarılımları yörüngelerin böyle s karakterleri göstermelerinden ileri gelir. Dipolar etkileşmenin yanında gözlenen bu sabit etkileşmeye Fermi etkileşmesi veya kontakt etkileşme denir.

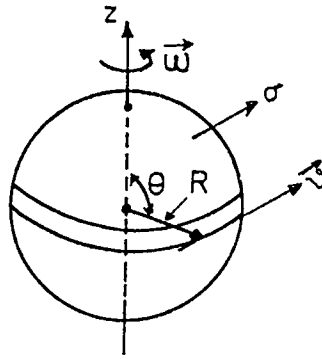
Şimdi elektronun s yörüngesinde bulunduğu durumu gözönüne alalım. Şekil 4.3 de görüldüğü gibi çekirdeği a yarıçaplı, σ yüzey yük yoğunluklu ve ω açısal hızıyla kendi eksenini etrafında dönen küresel simetrik bir spin hareketine sahip olarak düşüneceğiz. Küre içinde ve dönme eksenini üzerinde herhangi bir noktadaki magnetik alan, eşdeğer ilmek akımının oluşturduğu alan dikkate alınarak ve integral işlemleri küre yüzeyi üzerinden yapılarak hesaplanabilir.

$$H_z = \frac{8\pi}{3} \sigma \omega a \quad (4.52)$$

Toplam yüke e dersek ve $e = 4\pi a^2 \sigma$ dan

$$H_z = \frac{2\omega e}{3a} \quad (4.53)$$

bulunur. Küre için nokta-dipol tanımlaması kullanılarak çekirdeğin μ_N



Şekil 4.3 Fermi etkileşmesinde ele alınan çekirdek modeli

magnetik momenti

$$\mu_N = (\omega e a^2 / 3) \quad (4.54)$$

olarak yazılabilir. Bu ifade Denk. (4.53) de yerine konulduğunda

$$H_z = (2\mu_N / a^3) \quad (4.55)$$

olarak magnetik alan çekirdeğin magnetik dipol momenti cinsinden bulunur. a yarıçaplı küre kabul edilen çekirdeğin dışında magnetik alan sıfırdır. Bu sebeple çekirdeğin magnetik alanıyla etkileşecek olan elektronun, a yarıçaplı küre içinde yani çekirdek içinde bulunması gerekir. Elektron yörüngelerinden sadece s yörüngeleri küresel simetriye sahip olup bunların çekirdek içinde bulunma olasılıklarından söz edilebilir. Küre içindeki bir noktada magnetik alanla etkileşen elektronun o noktadaki magnetik momenti, basitçe elektronun magnetik momenti ile o noktada bulunma olasılığının çarpımı olarak alınabilir. Toplam enerji ise küre hacmi üzerinden integral alınarak hesaplanabilir. Ayrıca elektronun dalga fonksiyonunu çekirdeğin küçük hacmi içerisinde sabit kabul edersek küre içindeki etkileşme enerjisi

$$E = -\mu_e H = -(4/3)\pi a^3 |\psi(0)|^2 \mu_e (2\mu_N / a^3) \quad (4.56)$$

olarak bulunur. Sabit olduğu kabul edilen $|\psi(0)|^2$, elektronun yörünge yarıçapına göre çok küçük olan a yarıçaplı çekirdek içinde bulunma olasılığıdır.

Magnetik momentlerin spin operatörlerine bağlı olan değerleri Denk. (4.56) da yerine konursa Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_{gN} \beta_N |\psi(0)|^2 \bar{S} \bar{I} \quad (4.57)$$

biçiminde olur. Sabit çarpanlar a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = a \bar{S} \bar{I} \quad a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_{gN} \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (4.58)$$

olarak yazılabilir. a ya izotropik aşırı ince yapı sabiti denir. Denk.(4.57) deki Hamiltoniyen uzaysal koordinatlar üzerinden integre edilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_{gN} \beta_N \delta(r) \bar{S} \cdot \bar{I} \quad (4.59)$$

elde edilir. $r \neq 0$ olduğunda çekirdek-elektron radyal vektörü sıfırdır. Böylece çekirdekdeki elektron dalga fonksiyonu seçilmiş olur ve uzayın diğer bölgele-
rindeki elektron yoğunluğunun bu etkileşmeye hiç bir katkısı yoktur. Sonuçta dalga fonksiyonları çekirdekte bir düğüm oluşturuyorsa kontakt etkileşmeden dolayı hiçbir aş.i.y. yarılması olmayacaktır. Çok elektronlu atomlar için Hamiltoniyen tüm elektronlar üzerinden toplam olarak alınmalıdır. Fakat çiftlenmiş elektronlarda Hamiltoniyenin spin koordinatları üzerinden integral sonuçları birbirini yok eder ve sonuçta aş.i.y. yarılmalarına bir katkı getirmezler.

Buraya kadar sözü edilen dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesinin toplamı toplam aş.i.y. etkileşim tensörü olmak üzere Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{SI} = \bar{S} (\mathbf{a} \cdot \bar{\mathbf{u}} + \bar{A}^0) \bar{I} = \bar{S} \bar{A} \bar{I} \quad (4.60)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\bar{\mathbf{u}}$ birim tensördür. Bu ifade açık olarak yazılırsa

$$\mathcal{H}_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (4.61)$$

biçiminde olur.

Elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ve aş.i.y. etkileşme terimlerinden oluşan toplam Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \bar{g} \bar{S} - \beta_N \bar{H} \bar{g}_N \bar{I} + \bar{S} \bar{A} \bar{I} \quad (4.62)$$

olarak yazılır. Aşırı ince yapı yarılımlarının mertebesi spektrumun biçimini etkilendiğinden ESR spektrumları aş.i.y. yarılmasının mertebesine göre dört ayrı durum için ele alınmalıdır. Bu mertebeler aş.i.y. yarılımlarının çekirdek-Zeeman etkileşmesiyle aynı mertebede, çekirdek-Zeeman etkileşmesinden çok küçük, aş.i.y. yarılımlarının çok büyük ve orta değerde olma durumlarıdır.

Eğer aşırı ince yapı yarılımları çekirdek-Zeeman etkileşmesi mertebesinde ise spektrumda ESR seçim kurallarına uymayan yasak geçişler de gözlenir. Bu yasak geçişlerin şiddetleri izinli geçişlerle kıyaslanabilir büyüklüktedir. Aşırı ince yapı yarılması çekirdek-Zeeman etkileşmesinden çok küçükse yasak geçişler spin fipler (atlamalar) diye adlandırılır.

Bu çalışmada çekirdek-Zeeman etkileşmesi çok küçük olduğundan hesaplamalarda gözönüne alınmayacaktır. Bu yaklaşım aş.i.y. yarılımlarının çekirdek-Zeeman etkileşmesinden çok büyük olduğu sürece geçerlidir.

Aşırı ince yapı yarılımlarının spektrum üzerine etkisini incelemek için belli bir yönelimde hem \bar{g} tensörü hemde \bar{A} tensörü izotropik kabul edilebilir. Böylece Denk.(4.62) deki Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = g\beta \bar{H} \bar{S} + a \bar{I} \bar{S} \quad (4.63)$$

biçiminde olur. Magnetik alan spinlerin kuantumlanma yönü olan z yönünde seçilerek ayrıca yükseltme ve alçaltma işlemcileri kullanılarak Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = g\beta H_z S_z + a S_z I_z + \frac{1}{2} a (S^+ I^- + S^- I^+) \quad (4.64)$$

şeklinde bulunur. I_z ve S_z nin $|M_S, M_I\rangle$ bazındaki kuantum değerleri sırasıyla

$$\begin{aligned} I_z |M_S, M_I\rangle &= M_I |M_S, M_I\rangle & M_I &= -I, -I+1, \dots, I-1, I \\ S_z |M_S, M_I\rangle &= M_S |M_S, M_I\rangle & M_S &= 1/2, -1/2 \end{aligned} \quad (4.65)$$

olur.

$$M_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I = m_1, m_2, \dots, m_{k-1}, m_k \quad \text{ve} \quad h = g\beta H_z \quad (4.66)$$

alınarak Denk.(4.64) deki Hamiltoniyenin I spini için $|M_s, M_I\rangle$ bazında çözümlü yapılır. Sonuç matris Çizelge 4.3 de verilmiştir. Mertebesi $2I \times 2I$ olan bu matris 1×1 ve 2×2 lik alt matrislerden meydana gelmiştir. Bu alt matrislerin köşegenleştirilmesiyle enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları bulunabilir. Çizelge 4.4 de bu değerler verilmiştir.

ESR geçişleri sabit magnetik alana dik doğrultuda uygulanan mikrodalga alanı doğrultusundadır. Bu nedenle sabit alana dik olan S_x ve S_y nin özfonksiyonları ile geçiş olasılıklarına bakılmalıdır.

$$\left| \langle \psi_i | S_x | \psi_j \rangle \right|^2 = p_{ij} \quad i \neq j \quad (4.67)$$

Çizelge 4.4 den

$$\left| \langle \psi_1 | S_x | \psi_2 \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_3 | S_x | \psi_4 \rangle \right|^2 = \dots = \left| \langle \psi_{N-1} | S_x | \psi_N \rangle \right|^2 \cong 1 \quad (4.68)$$

olduğu görülür ve diğer bütün geçişlerin yasak olduğu sonucuna varılır. Bu sonuç ESR seçim kurallarını verir. Bunlar

$$\Delta M_I = 0 \quad \Delta M_S = \mp 1 \quad (4.69)$$

olarak özetlenebilir. Bu durum geçişlerin sadece elektron spinleri arasında olduğunu gösterir.

Seçim kurallarına uyan durumlar arasındaki enerji farkları ($E_{N-1} - E_N$) şeklindedir. Bu enerji farkı Binom açılımıyla sadeleştirilerek kullanım kolaylığı sağlanabilir.

$$\begin{aligned} \Delta E_i = h\nu = g\beta H_z + a m_i + \frac{1}{2} [I(I+1) - m_i^2] \frac{a^2}{g\beta H_z} \\ + \frac{1}{2} m_i [m_i^2 + 1/2 - I(I+1)] \frac{a^3}{(g\beta H_z)^2} \end{aligned} \quad (4.70)$$

$i = 1, 2, 3, 4..$ dir. Burada ikinci derece terime kadar olan terimler gözönüne alınacaktır.

Çizelge 4.3 Denk.(4.63) de verilen Hamiltoniyenin $|M_s, M_1\rangle$ spin fonksiyonları bazındaki matris gösterimi

		$\mathcal{H} = g\beta H_z + aM_z + \frac{1}{2}a(S^+S^- + S^-S^+)$							
		$ 1/2, m_1\rangle$	$ -1/2, m_1\rangle$	$ 1/2, m_2\rangle$	$ -1/2, m_2\rangle$	$ 1/2, m_3\rangle$	$ -1/2, m_{k-1}\rangle$	$ 1/2, m_k\rangle$	$ -1/2, m_k\rangle$
$\langle 1/2, m_1 $		$\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_1$	0	0	0	0	0	0	0
$\langle -1/2, m_1 $		0	$-\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}am_1$	$\frac{a}{2}\sqrt{l(l+1) - m_2(m_2+1)}$	0	0	0	0	0
$\langle 1/2, m_2 $		0	$\frac{a}{2}\sqrt{l(l+1) - m_1(m_1-1)}$	$\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_2$	0	0	0	0	0
$\langle -1/2, m_2 $		0	0	0	$-\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}am_2$	$\frac{a}{2}\sqrt{l(l+1) + m_3(m_3+1)}$	0	0	0
$\langle 1/2, m_3 $		0	0	0	0	$\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_3$	0	0	0
\vdots		\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\langle -1/2, m_{k-1} $		0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}am_{k-1}$	$\frac{a}{2}\sqrt{l(l+1) - m_k(m_k+1)}$	0
$\langle 1/2, m_k $		0	0	0	0	0	$\frac{a}{2}\sqrt{l(l+1) - m_{k-1}(m_{k-1}+1)}$	$\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_{k-1}$	0
$\langle -1/2, m_k $		0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}am_k$

$$h = g\beta H_z \quad m_{i+1} = m_i - 1$$

Çizelge 4.4 Denk. (4.63)de verilen Hamiltoniyen matrisinin enerji özdeğer ve özfonksiyonları

$E_1 = \frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_1$	$\psi_1 = \left \frac{1}{2}, m_1 \right\rangle$
$E_2 = -\frac{1}{4}a - \frac{1}{4} \sqrt{h^2 + \frac{1}{4}a^2 + ah(2m_1 - 1) + a^2 l(l+1)}$	$\psi_2 = \frac{p_1}{\sqrt{p_1^2 + (q_1 + E_2)^2}} \left \frac{1}{2}, m_1 \right\rangle + \frac{q_1 + E_2}{\sqrt{p_1^2 + (q_1 + E_2)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle$
$E_3 = -\frac{1}{4}a - \frac{1}{4} \sqrt{h^2 + \frac{1}{4}a^2 + ah(2m_1 - 1) + a^2 l(l+1)}$	$\psi_3 = \frac{p_1}{\sqrt{p_1^2 + (q_1 + E_3)^2}} \left \frac{1}{2}, m_1 \right\rangle + \frac{q_1 + E_3}{\sqrt{p_1^2 + (q_1 + E_3)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle$
$E_4 = -\frac{1}{4}a - \frac{1}{4} \sqrt{h^2 + \frac{1}{4}a^2 + ah(2m_2 - 1) + a^2 l(l+1)}$	$\psi_4 = \frac{p_2}{\sqrt{p_2^2 + (q_2 + E_4)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle + \frac{q_2 + E_4}{\sqrt{p_2^2 + (q_2 + E_4)^2}} \left \frac{1}{2}, m_3 \right\rangle$
$E_5 = -\frac{1}{4}a - \frac{1}{4} \sqrt{h^2 + \frac{1}{4}a^2 + ah(2m_2 - 1) + a^2 l(l+1)}$	$\psi_5 = \frac{p_2}{\sqrt{p_2^2 + (q_2 + E_5)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle + \frac{q_2 + E_5}{\sqrt{p_2^2 + (q_2 + E_5)^2}} \left \frac{1}{2}, m_3 \right\rangle$
$E_N = -\frac{1}{2}h - \frac{1}{2}am_k$	$\psi_N = \left \frac{1}{2}, m_k \right\rangle$
$p_i = \frac{1}{2}a \sqrt{l(l+1) - m_i(m_i - 1)}$	$h = g\beta Hz$
$q_i = \frac{1}{2}h + \frac{1}{2}am_i$	$i = 1, 2, 3, \dots, k$

Aş.i.y. yarılımları orta büyüklükte ise birinci derece terime kadar olan terimleri gözönüne almak yeterlidir ve ESR spektroskopilerinde en çok karşılaşılan durumdur.

Birinci merteye aş.i.y. yarılımlarında Denk.(4.70) deki ikinci ve üçüncü merteye terimler ihmal edilir. ESR spektrometrelerinin çalışma ilkesi olan sabit mikrodalga frekansı ve değişen magnetik alan koşuluna uyarak $H_0 = h\nu/g\beta$, $a' = a/g\beta$ ve $H_z = H_{M_I}$ alırsak

$$H_{M_I} = H_0 + a' M_I \quad (4.71)$$

olur. Böylece aş.i.y. etkileşmesinin olmadığı durumdaki rezonans alanının etrafında simetrik olarak yerleşmiş çizgiler olacaktır. Bu çizgilerin sayısını çekirdeğin spin kuantum sayısı belirler. Çekirdek spin durum yoğunlukları eşit alınabileceğinden çizgilerin şiddetleri de eşit olur. En yüksek enerjili geçiş en düşük alanda görülür. Aşırı ince yapı etkileşme faktörünün işareti negatif olursa spektrumun görünümü değişmez. Bu nedenle aş.i.y. etkileşme faktörünün işareti birinci derece spektrumdan bulunamaz.

I spinli tek bir çekirdek için türetilen bu ifade çok sayıda çekirdek için genelleştirilebilir. Önce I_1 spinli çekirdek spektrumu $(2I_1 + 1)$ tane eşit şiddetli çizgiye yarar. Sonra I_2 spinli ikinci çekirdek bu $(2I_1 + 1)$ tane çizginin herbirini tekrar $(2I_2 + 1)$ tane eşit şiddetli çizgiye yarar. Bu işlem n çekirdek için yapılır. Eğer çekirdekler özdeş çekirdekse aş.i.y. yarılımları aynı olacağından bazı çizgiler üst üste biner. Aş.i.y. yarılımları çok büyükse Denk (4.70) deki ikinci merteye terimini de işlemlere katmamız gerekir. Bu durumda çizgiler birinci derece aş.i.y. etkileşmesiyle belirlenen yerlerinden daha düşük alanlara kayar ve spektrumun merkezi g faktörüne karşılık gelmez. Ayrıca çizgiler artan magnetik alanla beraber eşit aralıklı olarak bulunmaz.

4.4. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri

Denk.(4.62) deki Hamiltoniyende çekirdek-Zeeman etkileşmeleri ihmal edilip g faktörü izotropik alındığında, aş.i.y. yarılmasının yönelime bağlılığı açıkça görülebilir (Radikallerde çekirdek-Zeeman etkileşmesini ihmal etmek iyi bir yaklaşım olmasına rağmen kristallerde tuzaklanmış radikaller için g nin izotrop olması ender rastlanan bir durumdur). Hamiltoniyeni x, y, z kristal eksen sisteminde bu haliyle açık olarak yazarsak

$$\mathcal{H} = g\beta H_x S_x + g\beta H_y S_y + g\beta H_z S_z + S_x A_{xx} I_x + S_x A_{xy} I_y + \dots + S_z A_{zz} I_z \quad (4.72)$$

biçiminde olur. Burada x, y, z kristalin referans eksenleridir ve aş.i.y. tensörünü temsil eden baz görevi yaparlar. x, y, z koordinat sistemi \bar{H} magnetik alanının z' eksenine doğrultusunda ve elektron-Zeeman teriminin köşegen olduğu x', y', z' eksen sistemine dönüştürülebilir. Böylece x', y', z' sisteminde $H_{x'}$ ve $H_{y'}$ sıfır olur. Şekil 4.2 de görüldüğü gibi x, y, z ye göre x', y', z' nün yön kosinüsleri $(\ell_{x'}, m_{x'}, n_{x'}), (\ell_{y'}, m_{y'}, n_{y'})$ ve $(\ell_{z'}, m_{z'}, n_{z'})$ ise \bar{R} dönüşüm matrisi

$$\bar{R} = \begin{pmatrix} \ell_{x'} & \ell_{y'} & \ell_{z'} \\ m_{x'} & m_{y'} & m_{z'} \\ n_{x'} & n_{y'} & n_{z'} \end{pmatrix} \quad (4.73)$$

biçimindedir. Bu matrisin \bar{H} ve \bar{S} vektörleri üzerine etkileri

$$\bar{R}\bar{H}_{z'} = \bar{H} \quad \bar{R}\bar{S}' = \bar{S} \quad (4.74)$$

olur. Buna göre

$$\begin{aligned} S_x &= \ell_{x'} S_{x'} + \ell_{y'} S_{y'} + \ell_{z'} S_{z'} \\ S_y &= m_{x'} S_{x'} + m_{y'} S_{y'} + m_{z'} S_{z'} \\ S_z &= n_{x'} S_{x'} + n_{y'} S_{y'} + n_{z'} S_{z'} \end{aligned} \quad (4.75)$$

bulunur. ESR çalışmalarında $|A_{ij}| \ll |g\beta H|$ olduğunda birinci derece pertürbasyon teknikleri kullanılabilir. Bu işlem Hamiltoniyendeki farklı S_z durumlarını birbirine bağlayan köşegen dışı terimlerin sıfır olmasını gerektirir. Bu yaklaşımla S_x ve S_y lü köşegen dışı terimler düşer ve Hamiltoniyen

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H_z' S_z' + \ell_z' S_z' A_{xx} I_x + \ell_z' S_z' A_{xy} I_y + \ell_z' S_z' A_{xz} I_z \\ & + m_z' S_z' A_{yx} I_x + m_z' S_z' A_{yy} I_y + m_z' S_z' A_{yz} I_z \\ & + n_z' S_z' A_{zx} I_x + n_z' S_z' A_{zy} I_y + n_z' S_z' A_{zz} I_z \end{aligned} \quad (4.76)$$

elde edilir. Burada yön kosinüslerindeki üst indisler düşürülebilir. Özdeğer hesaplamaları için uygun kısaltmalar yapılarak Hamiltoniyen

$$\mathcal{H} = g\beta H_z' S_z' + S_z' (A_x I_x + A_y I_y + A_z I_z) \quad (4.77)$$

bulunur. Bu ifadede

$$\begin{aligned} A_x &= \ell A_{xx} + mA_{yx} + nA_{zx} \\ A_y &= \ell A_{xy} + mA_{yy} + nA_{zy} \\ A_z &= \ell A_{xz} + mA_{yz} + nA_{zz} \end{aligned} \quad (4.78)$$

dir.

$I = 1/2$ spinli çekirdeklerden dolayı meydana gelen en basit aş.i.y. yarılmaları için Hamiltoniyen matrisi $|M_s, M_I\rangle$ bazında kolayca oluşturulabilir.

Denk.(4.77) deki Hamiltoniyende alçaltma ve yükseltme işlemcileri kullanılarak elde edilen matris 2×2 lik iki alt matristen oluşmuştur. Çizelge 4.5 de görülen bu matrisdeki alt matrisler köşegenleştirilerek özdeğerleri bulunabilir.

Hamiltoniyenin özfonksiyonları

$$\begin{aligned} \psi_i &= C_{i1} |1/2, 1/2\rangle + C_{i2} |1/2, -1/2\rangle \quad (i = 1, 2) \\ \psi_j &= C_{j3} |-1/2, 1/2\rangle + C_{j4} |-1/2, -1/2\rangle \quad (j = 3, 4) \end{aligned} \quad (4.79)$$

şeklinde olmalıdır. Çizelge 4.6 da $I = 1/2$ spinli çekirdek için enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları verilmiştir. Örneğin E_1 enerji özdeğeri için çözüm ψ_1 özfonksiyonunun katsayılarını verecektir. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 daki değerlerden yararlanarak

Çizelge 4.5 $I = 1/2$ spinli çekirdek için $|M_s, M_I\rangle$ bazında Hamiltoniyen matris elemanları

	$ 1/2, 1/2\rangle$	$ 1/2, -1/2\rangle$	$ -1/2, 1/2\rangle$	$ -1/2, -1/2\rangle$
$\langle 1/2, 1/2 $	$1/2 g\beta H_{Z'} + 1/4 A_z$	$1/4(A_x - iA_y)$	0	0
$\langle 1/2, -1/2 $	$1/4(A_x + iA_y)$	$1/2 g\beta H_{Z'} - 1/4 A_z$	0	0
$\langle -1/2, 1/2 $	0	0	$-1/2 g\beta H_{Z'} - 1/4 A_z$	$-1/4(A_x - iA_y)$
$\langle -1/2, -1/2 $	0	0	$-1/4(A_x + iA_y)$	$-1/2 g\beta H_{Z'} + 1/4 A_z$

Çizelge 4.6 Denk.(4.77) deki Hamiltoniyenin özdeğerleri ve özfonksiyonları

Özdeğerler	Özfonksiyonlar
$E_1 = 1/2 g\beta H_{Z'} + 1/4 R$	$\Psi_1 = [2R(R + A_z)]^{-1/2} [(A_x - iA_y) 1/2, 1/2\rangle - (R + A_z) 1/2, -1/2\rangle]$
$E_2 = 1/2 g\beta H_{Z'} - 1/4 R$	$\Psi_2 = [2R(R + A_z)]^{-1/2} [(A_x - iA_y) 1/2, 1/2\rangle - (R + A_z) 1/2, -1/2\rangle]$
$E_3 = -1/2 g\beta H_{Z'} + 1/4 R$	$\Psi_3 = [2R(R + A_z)]^{-1/2} [(A_x - iA_y) -1/2, 1/2\rangle - (R + A_z) -1/2, -1/2\rangle]$
$E_4 = -1/2 g\beta H_{Z'} - 1/4 R$	$\Psi_4 = [2R(R - A_z)]^{-1/2} [(A_x - iA_y) -1/2, 1/2\rangle + (R - A_z) -1/2, -1/2\rangle]$
$R = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)$	

$$(1/2 g\beta H_{Z'} + 1/4 A_z)C_{11} + 1/4(A_x - iA_y)C_{12} = E_1 C_{11} \quad (4.80)$$

yazılabilir. Buradan

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} = \frac{A_x - iA_y}{R - A_z} \quad (4.81)$$

bulunur. Burada $R = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2}$ dir. $C_{11}^2 + C_{12}^2 = 1$ normalizasyon şartı

kullanılarak katsayılar belirlenebilir.

ESR spektrometrelerinde \vec{H} alanına dik, sabit frekanslı bir mikrodalga alanı uygulandığından Denk.(4.67) den

$$\begin{aligned} [\langle \psi_1 | S_x | \psi_4 \rangle]^2 &= [\langle \psi_2 | S_x | \psi_3 \rangle]^2 \approx 1 \\ [\langle \psi_2 | S_x | \psi_4 \rangle]^2 &= [\langle \psi_1 | S_x | \psi_3 \rangle]^2 \approx 0 \end{aligned} \quad (4.82)$$

izinli geçişler bulunur. Buna göre ESR spektrumu iki çizgi ihtiva eder. Bu çizgilerin arasındaki uzaklık

$$\Delta E_{14} - \Delta E_{23} = R = \left[A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 \right]^{1/2} \quad (4.83)$$

olarak bulunur. Böylece aş.i.y. yarılmasının aş.i.y. tensörünün elemanlarına ve dolayısıyla radikalın yönelimine bağlı olduğu görülebilir. R^2 Denk.(4.78) kullanılarak daha açık olarak yazılırsa

$$\begin{aligned} R^2 &= \ell^2 (A_{xx}^2 + A_{xy}^2 + A_{xz}^2) + m^2 (A_{xy}^2 + A_{yy}^2 + A_{yz}^2) + n^2 (A_{xz}^2 + A_{yz}^2 + A_{zz}^2) \\ &+ 2\ell m (A_{xx}A_{xy} + A_{xy}A_{yy} + A_{xz}A_{yz}) \\ &+ 2\ell n (A_{xx}A_{xz} + A_{xy}A_{yz} + A_{xz}A_{zz}) \\ &+ 2mn (A_{xy}A_{xz} + A_{yy}A_{yz} + A_{yz}A_{zz}) \end{aligned} \quad (4.84)$$

olur. Bu ifade tekrar

$$R^2 = \ell^2 T_{xx} + m^2 T_{yy} + n^2 T_{zz} + 2\ell m T_{xy} + 2\ell n T_{xz} + 2mn T_{yz} \quad (4.85)$$

biçiminde yazılabilir. Burada T_{ij} bir tensörün elemanları olup bu tensör aş.i.y. çiftlenim tensörünün karesine eşittir.

$$\begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{xy} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{xz} & T_{yz} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.86)$$

Denk.(4.84) de görüldüğü gibi aş.i.y. etkileşim tensöründen ziyade karesini ölçmüş oluruz. Bu nedenle spektrumdan aş.i.y. çiftleniminin işaretini belirleyemeyiz.

\bar{T} tensörü \bar{g} tensörü gibi gerçek ve simetriktir. Uygun eksen seçimiyle köşegenleştirilebilir. \bar{T} tensörünün özdeğerleri \bar{A}^2 nin özdeğerleri olacaktır.

Tek kristal spektrumlarında Bölüm 5.2 de izlenen yöntemle üç dik düzlemde alınan spektrumlardan ölçülen a.ş.i.y. yarımaları Denk.(4.86) ile tanımlanan tensör ifadesine uyar. Tensörün elemanlarını elde etmek için Çizelge 4.7 deki bağıntılardan yararlanır. Örneğin xy düzleminde başlangıçta $\bar{H} // \bar{x}$ olacak biçimde alınan spektrumlar için yön kosinüsleri $l = \cos\theta$, $m = \cos(\pi/2 - \theta) = \sin\theta$ ve $n = 0$ olur. Diğer düzlemler için de benzer tanımlamalar yapılarak elde edilen R^2 ifadeleri Çizelge 4.7 de verilmiştir. Bu çizelgedeki bağıntılardan görüldüğü gibi \bar{T} tensörünün elemanları hemen bulunabilir. Bunun için 0° - 180° bölgesinde belirli aralıklı θ değerlerine karşılık gelen $R(\theta)$ değerleri spektrumdan ölçülür. Daha sonra $[R(\theta)]^2$ nin θ ya göre çizilen sinüsel eğrisine en uygun eğri uyuşum (fit) yöntemiyle bulunur. \bar{T} tensörünün köşegen elemanları

$$\begin{aligned} T_{xx} &= [R_z(0^\circ)]^2 = [R_y(90^\circ)]^2 \\ T_{yy} &= [R_x(0^\circ)]^2 = [R_z(90^\circ)]^2 \\ T_{zz} &= [R_y(0^\circ)]^2 = [R_x(90^\circ)]^2 \end{aligned} \quad (4.87)$$

değerlerinden hemen bulunabilir. Bu ifadelerden görüldüğü gibi \bar{T} nin herbir köşegen elemanı, biri $\theta = 0^\circ$ de diğeri $\theta = 90^\circ$ de olmak üzere iki kez bulunur. Bu yöntem kristalin tutulmasındaki doğruluğu kontrol için faydalı bir testtir. \bar{T} tensörünün köşegen dışı elemanlarını hesaplamak için iki ayrı yol vardır: Birincisinde $[R(\theta)]^2$ nin maksimum veya minimum değerlerine karşılık gelen θ_{\max} değerinden hareket edilir.

$$\begin{aligned} T_{xy} &= \frac{1}{2}(T_{xx} - T_{yy}) \tan 2\theta_{\max} \\ T_{xz} &= \frac{1}{2}(T_{zz} - T_{xx}) \tan 2\theta_{\max} \\ T_{zy} &= \frac{1}{2}(T_{yy} - T_{zz}) \tan 2\theta_{\max} \end{aligned} \quad (4.88)$$

İkincisinde $[R(\theta)]^2 - \theta$ eğrisinin 1 tepeden tepeye genliği ölçülür ve

Çizelge 4.7 Aşırı ince yapı yarılmalarının üç dik düzlemdeki değişmelerinin yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Düzlem	Dönme Eksenini	Başlangıç Durumu	Aş.i.y. Yarılımlarının Karesi
xy	z	$\bar{H} // \bar{x}$	$R_z^2(\theta) = T_{xx} \cos^2 \theta + T_{yy} \sin^2 \theta + 2T_{xy} \sin \theta \cos \theta$
zx	y	$\bar{H} // \bar{z}$	$R_y^2(\theta) = T_{zz} \cos^2 \theta + T_{xx} \sin^2 \theta + 2T_{zx} \sin \theta \cos \theta$
yz	x	$\bar{H} // \bar{y}$	$R_x^2(\theta) = T_{yy} \cos^2 \theta + T_{zz} \sin^2 \theta + 2T_{zy} \sin \theta \cos \theta$

$$T_{xy}^2 = \frac{1}{4} [I^2 - (T_{xx} - T_{yy})^2] \quad (4.89)$$

bağıntısından T_{xy} belirlenir. \bar{T} nin diğer köşegen dışı elemanları da aynı şekilde bulunur. Ancak Denk.(4.89) ve diğer köşegen dışı elemanları veren bağıntılardan bu tensör elemanlarının işaretleri bulunamaz. Buna rağmen Çizelge 4.7 deki bağıntılardan görülebileceği gibi $[R(\theta)]^2$ ilk çeyrekte bir maksimuma sahipse elemanın işareti pozitif, minimuma sahipse negatiftir.

Analizin ikinci kademesi \bar{T} nin temel değerlerini bulmaktır. Bu tam bir özdeğer problemidir. Aş.i.y. çiftlenim tensörü \bar{A} nın esas eksen değerleri \bar{T} tensörünün esas eksen değerlerinin kareköküne eşittir. Böylece g^2 tensörünün köşegenleştirildiği şekilde \bar{T} tensörü de ortogonal ve reel bir \bar{R} matrisi ile köşegenleştirilebilir. \bar{R} nin elemanları Şekil 4.2 de görülen yön kosinüslerini verir. $A_{\mu\mu}$ temel değerlerinin yön kosinüsleri ($l_{x\mu}, l_{y\mu}, l_{z\mu}$) ise dönüşüm

$$\begin{bmatrix} l_{xX} & l_{xY} & l_{xZ} \\ l_{yX} & l_{yY} & l_{yZ} \\ l_{zX} & l_{zY} & l_{zZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & A_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & A_{ZZ} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{xX} & l_{xY} & l_{xZ} \\ l_{yX} & l_{yY} & l_{yZ} \\ l_{zX} & l_{zY} & l_{zZ} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{XX} & A_{XY} & A_{XZ} \\ A_{YX} & A_{YY} & A_{YZ} \\ A_{ZX} & A_{ZY} & A_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (4.90)$$

şeklindedir.

Son adım ölçümlerden elde edilen esas eksen değerlerinin izotropik ve anizotropik bileşenlerini ayırmaktır. Bunların ortalama değeri olan

$$a = \frac{1}{3}(A_{XX} + A_{YY} + A_{ZZ}) \quad (4.91)$$

izotropik aş.i.y. yarılması diğer bir ifadeyle Fermi etkileşmesidir. Sıvı ortamlarda bulunan radikallerin hızlı ve rastgele dönmelerinden dolayı dipolar etkileşmenin ortalaması gözlenir. Bu ortalama sıfır olduğundan sıvı ortamlarda sadece izotropik aş.i.y. yarılması görülür. Aş.i.y. tensörünün esas eksen değerlerinden ikisinin eşit birinin farklı olması durumunda aş.i.y. yarılması eksensel simetriye sahiptir. Radikalin simetri eksenine paralel doğrultudaki esas eksen değeri $A_{//}$ ve buna dik olan diğer iki eksen doğrultusundaki eşit değerler A_{\perp} ile gösterilir. Bu durumda aş.i.y. yarılmasının izotropik bileşeni

$$a = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (4.92)$$

ile hesaplanır. 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 aş.i.y. yarılması biliniyorsa basit bir orantı ile çiftlenmemiş elektronun s yörüngesinde bulunma olasılığı hesaplanabilir. Örneğin azot (^{14}N) un s yörüngesi için hesaplanan aş.i.y yarılması 552 G tur. Bir iminoksi radikalinde (NO) azot yarılmasının izotropik değeri 31.67 G tur. Buna göre NO radikalinde çiftlenmemiş elektronun yörüngesi $\rho_{\text{N}} = 31.67/552 = 0.058$ oranında s karakterindedir. Çok karşılaşılan bazı atomların s ve p yörüngelerine ait aş.i.y. yarılmaları Çizelge 4.8 de verilmiştir.

Aşırı ince yapı yarılmalarının anizotropik kısmı dipolar etkileşmeden kaynaklanır. Denk.(4.60) a göre dipolar kısım, esas eksen değerleri ile izotropik kısım arasındaki farktır. Bu

$$A_{xx}^0 = A_{xx} - a ; \quad A_{yy}^0 = A_{yy} - a ; \quad A_{zz}^0 = A_{zz} - a \quad (4.93)$$

ile hesaplanır. Deneysel spektrumdan belirlenen esas eksen değerlerinin işaretleri bilinemez. Bu nedenle izotropik ve dipolar çiftlenim sabitlerinin sekiz farklı işaretli olası değeri olacaktır. İzotropik yarılmamanın değeri çok küçükse esas eksen değerleri arasında işaret farkı görülür. Genellikle çiftlenim tensörünün esas eksen değerlerinin işaretleri aynı olur[57,58,59].

4.5. Site (sit) Yarılımları

Tek kristal çalışmalarında spektrumun bir kaç yönelimde basit bazı yönelimlerde karmaşık olması durumuyla sık sık karşılaşılır. Basit sözcüğü ile spektrumun simetrik ve aş.i.y. yarılımlarının yorumlanabilir olduğu, karmaşık sözcüğüyle spektrumun asimetrik ve aş.i.y. yarılımları çizgi sayısının basit durumdakinden daha fazla olduğu kastedilmektedir. Karmaşık durumlar genellikle kristalde magnetik olarak özdeş olmayan aynı radikallerin var olmasından ileri gelir. Bir madde içinde kimyasal olarak farklı radikaller olmasa bile kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak tek kristalde farklı siteler gözlenebilir. Site terimi kimyasal olarak aynı olan fakat kristalde farklı yönelimlere sahip radikaller için kullanılır. Herbir site kristalin magnetik alan içindeki yönelimine göre farklı değişimler gösterir. Ölçümler sonucu elde edilen \bar{g} ve aş.i.y. yarılımlarının tensörleri farklı fakat esas eksen değerleri aynı olur.

Radikalin bağlı yönelimi genellikle orijinal molekülün yönelimiyle aynı olan kristal simetrisiyle belirlenir. Dolayısıyla site yarılımlarının simetri davranışı kristalin simetrisini yansıtır. Genel olarak bir radikalin esas eksenleri kristalin eksenleriyle çakışmaz. Fakat bunların çakıştığı özel durumlarla da

Çizelge 4.8 Bazı atomların çekirdek spinleri, doğada bolluk oranları ile s ve p yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronun vereceği aş.i.y. yarılmaları.

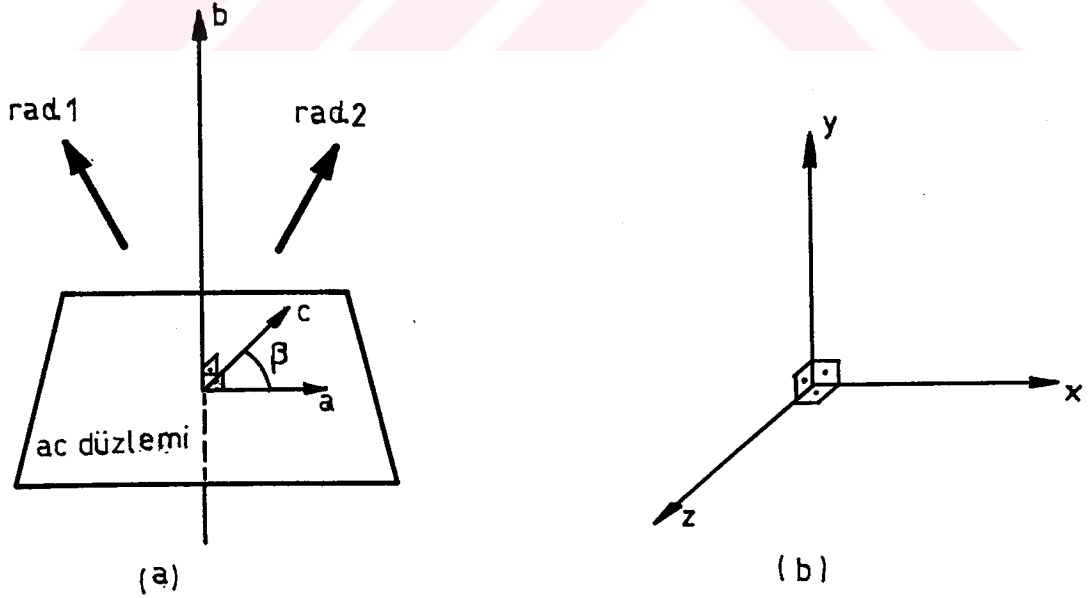
Atom	Çekirdek Spini (I)	Bolluk Oranı (%)	s Yörüngesi A_0 (Gauss)	p Yörüngesi B_0 (Gauss)
^1H	1/2	99.98	520	--
^2H	1	0.015	80	--
^{13}C	1/2	1.108	1111	32.5
^{14}N	1	99.63	552	17.1
^{15}N	1/2	0.365	775	24
^{17}O	5/2	0.037	1650	51
^{11}B	3/2	81.17	721	19
^{19}F	1/2	100	17110	540
^{31}P	1/2	100	3634	102
^{35}Cl	3/2	75.4	1665	49
^{37}Cl	3/2	24.6	1395	42
^{79}Br	3/2	50.57	7800	228
^{81}Br	3/2	49.43	8400	282

karşılaşılabılır. Her iki durumda kristal simetrisinin etkileri değişmez.

Kristalin temel simetrisi birim hücre vektörlerinin uzunlukları a , b , c ve bu eksenler arasındaki α , β , γ açılarıyla belirlenir. Örneğin monoklinik bir kristalde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ dir. b eksenini iki katlı simetriye sahip olan bir eksenidir. Magnetik alanın yönelimi ile site yarılmalarının nasıl değiştiğini anlamak için radikal çiftlerinin yönelimini iki vektörle göstermek yararlıdır. Örneğin bu vektörler çiftlenmemiş elektronların bulunduğu p yörüngelerinin eksenleri veya iki α -protonunun bağ eksenleri olabilir. Magnetik alan bu iki vektörle eşit açı yapmadığında vektörlerin temsil ettiği radikaller farklı spektruma sahip olacaktır. Şekil 4.5 de monoklinik bir kristalde site yarılmalarını anlamamız için gerekli olan simetri özellikleri görülmektedir. İki katlı simetriye sahip olan b eksenini ile kalın oklarla gösterilen radikaller kağıt düzlemi içerisinde dirler. ac düzlemi kağıt düzlemine

diktir. Magnetik alan b eksenine paralel olduğunda ya da ac düzlemi içinde herhangi bir yönde yönlendirildiğinde radikalleri temsil eden vektörlerle aynı açıyı yapar ve bu yönelimlerde spektrum site yarılması göstermez. Diğer yönelimlerde site yarılmaları gözlenecektir. Ölçümlerimizi Şekil 4.5b de görülen x, y, z referans eksen sisteminde yaptığımızı kabul edersek $y // b$ ve $z // a$ olup x bu iki eksene dik olacaktır. Ölçüm yapılan eksen sisteminde a.ş.i.y. çiftlenim tensörü köşegen değildir. Bu nedenle iki farklı çiftlenim tensörü elde edilir. Magnetik alan xz (ac) düzlemi içinde yöneldiğinde iki tensör özdeş A_{xz} elemanına sahip olurlar. Magnetik alanın xy düzlemindeki $(l, m, 0)$ ve $(-l, m, 0)$ yönelimlerinde spektrum aynı, alan bu iki yönelim arasında ise spektrumlar farklı olacaktır. Bundan dolayı iki çiftlenim tensörü aynı büyüklükte fakat zıt işaretli xy elemanlarına sahip olur. Magnetik alan yz düzleminde yöneldiğinde ölçülen A_{yz} elemanları da A_{xy} ye benzerdir.

Burada yorumu gerektiren iki nokta vardır: Birincisi aynı birim hücrede iki radikali gözönüne aldığımızdan böyle iki radikalin triplet durumun karek-



Şekil 4.5a) Monoklinik kristallerde site yarılmaları gösteren radikaller ve kristal eksenleri. b) Ölçümlerin yapıldığı laboratuvar eksenleri

teristik spektrumuna sahip olması çok muhtemeldir. Gerçekte bu radikaller birim hücrede bağıl olarak birbirlerinden çok uzaktırlar ve ötelenme magnetik alana göre simetri davranışını etkilemez. İkinci nokta asimetric spektrum g faktörünün anizotropluğundan da doğabilir. Serbest radikaller için bu asimetriclik genellikle küçüktür ve aş.i.y. çiftlenim analizinin prensiplerini değiştirmez. Site yarılmalı spektrumun her bileşeni kendi merkezi etrafında simetrikdir. Asimetriclik iki site spektrumunun merkezlerinin bağıl kaymasının sonucudur. Site yarılmalarının olmadığı bir yönelimde spektrum belirlenip yöneliminin değişimine göre yarılmaların değişimi takip edilebilir. Böylece site yarılmalı asimetric spektrumun özellikleri belirlenebilir. g faktöründe 0.001 lik bir fark (bu fark serbest radikal için tipiktir) X-bandında 1.7 G civarında bir kaymaya karşılık gelir ve bu değer bir çok tipik aş.i.y. anizotropilerinden daha küçüktür.

Çeşitli kristal sistemlerinde magnetik alanın yönelimlerine bağıl olarak gözlenebilecek maksimum site sayıları Çizelge 4.10 da verilmiştir. Tek kristal ölçümlerinin standart olması ve daha önemlisi spektrumun birim hücrenin eksenleri doğrultusunda kristalin simetrisine göre belirli biçimler alması, magnetik alanla kristal eksenlerinin ve düzlemlerinin paralel yönlendirilmesini zorunlu kılar. Eğer tek kristalin kristal eksenleri biliniyorsa magnetik alan içindeki yönlendirmeler kolayca yapılabilir. Kristal eksenleri ve kristal simetrisi bilinmese bile Çizelge 4.10 da verilen özelliklere dayanılarak yönlendirme denemeleri yapılabilir. Bu bize kristalin simetrisi hakkında bilgiler verir[57,60].

Çizelge 4.10 Çeşitli kristal simetrisinde bazı yönelimlerde gözlenebilecek maksimum site sayıları

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

5. DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1. ESR Spektrometresi

Bir ESR spektrometresinde ESR geçişlerini izleyebilmek için $h\nu = g\beta H_0$ rezonans koşulunu sağlayacak biçimde bir büyük sabit H_0 magnetik alan kullanılır. ESR geçişleri 3 - 35 GHz mikrodalga frekansları arasında olduğundan magnetik alan da buna uygun olarak seçilmelidir. Rezonans koşulunu sağlamak için ya magnetik alan ya da mikrodalga frekansı değiştirilmelidir. Mikrodalga üretici (Klystron) nin güç çıkışının kuvvetli bir şekilde frekansa bağlı olması ayrıca dalga klavuzu ve numune kavitesi gibi mikrodalga elemanlarının karakteristik impedanslarının frekansa bağlılığı ve klystron frekans bandının dar olması gibi teknik nedenlerden dolayı mikrodalga frekansını değiştirmek pek pratik değildir. Bu sebeple ESR spektrometrelerinde mikrodalga frekansı sabit tutulur ve magnetik alan değiştirilerek ESR geçişleri gözlenir.

ESR spektrometreleri mikrodalğanın belli frekans bandlarında imal edilirler. Yaygın olarak kullanılan bazılarının isimleri, çalıştıkları seçkin frekans bandları ve H_0 durgun magnetik alanları Çizelge 5.1 de verilmektedir.

ESR spektrometresinin çalışma esasını kısaca şöyle açıklayabiliriz. Klystronda üretilen mikrodalga gücü H_0 durgun magnetik alanına dik olacak

Çizelge 5.1 Yaygın olarak kullanılan ESR spektrometreleri ve çalıştıkları frekans bandları

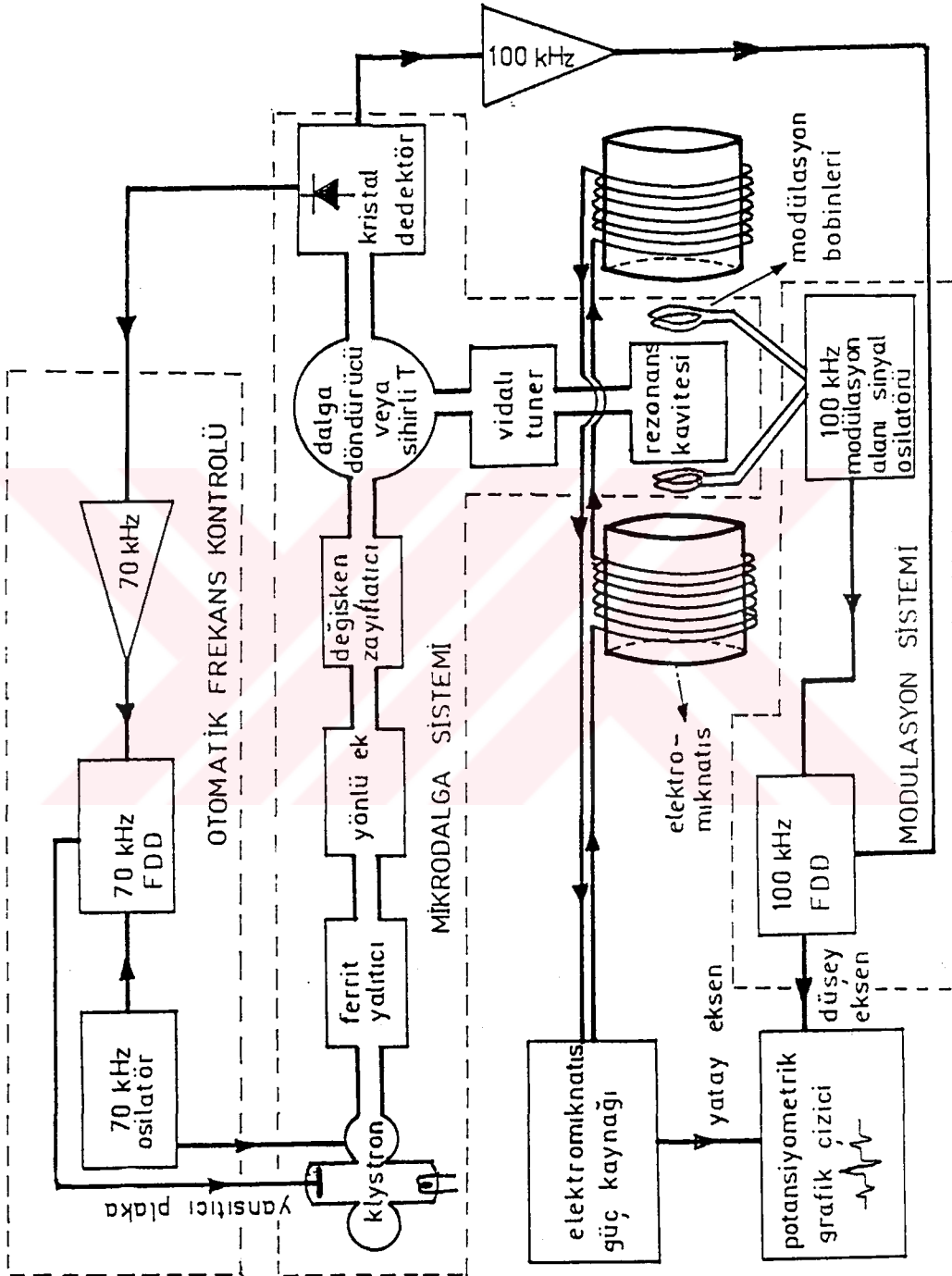
Bandı	Çalıştığı Frekans	Çalıştığı Magnetik Alan
S Bandı	3 GHz	1.1 kG
X Bandı	10 GHz	3.6 kG
K Bandı	24 GHz	8.6 kG
Q Bandı	70 GHz	25 kG

şekilde bir mikrodalga köprüsü aracılığıyla durgun magnetik alan oluşturan magnetler arasındaki rezonans kavitesine gönderilebilir. Rezonans sırasında kavitenin impedansı değişir ve bir miktar mikrodalga gücünü soğurur. Rezonansta soğrulan bu güçle sistem rezonanstan uzakta iken soğrulan güç arasındaki fark bir kristal dedektör yardımıyla ESR sinyalleri olarak algılanır. Bu sinyaller yükseltılarak kaydedilir.

Şekil 5.1 de bir ESR spektrometresinin blok şeması görülmektedir. ESR spektrometresinin bir parçası olan elektromıknatıs ferromagnetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden meydana gelir ve kutuplar arasında düzgün, kararlı bir magnetik alan oluşturmak için kullanılır.

Magnet güç kaynağı elektromagnetin sargılarına düzgün, kontrollü akım sağlar. Bu güç kaynağının girişine voltaj kontrolünü sağlayan tarama birimi bağlanarak akım lineer olarak değiştirilebilir. Böylece H_0 magnetik alanının lineer olarak süpürülmesi sağlanır. Süpürülme işlemi hızı ayarlanabilen bir motor vasıtasıyla yapılabilir ve bu motor aynı zamanda grafik çizici kalemin yatay eksenindeki hızını sağlar. Bu sebeple ESR spektrumunun yatay eksenini magnetik alana bağlıdır.

Klystron çeşitli güçlerde ve dar band aralığında kararlı dalga üreten bir elektron tüpüdür. Klystron tüpünde ısıtılmış katottan çıkan elektronlar bir elektrik alanı vasıtasıyla sabit hızlı demetler şeklinde ivmelendirilirler. Bu demet arzu edilen çıkış frekansına akortlu mikrodalga kavitesindeki alternatif elektrik alanına gönderilir. Alan içinde hızları artıp azalan elektronlar frekansı klystronun kavitesi tarafından belirlenen mikrodalga bölgesinde elektromagnetik dalgalar yayarlar. Kaviteyi geçen elektronlar reflektör (yansıtıcı) diye adlandırılan negatif yüklü bir elektrot vasıtasıyla durdurulur ve kaviteye geri yansıtılırlar. Kaviteye dönen elektronlar uygun fazda iseler enerjiyi arttırır ve titreşime katkıda bulunurlar. Uygun fazda değilse bir çıkış vermezler.



Şekil 5.1 Bir ESR spektrometresinin blok şeması

Klystron titreştiğinde bir frekans bandında güç çıkışına sahiptir. Bu güç çıkışı klystronun işlem modu olarak adlandırılır.

Klystron frekansı kavite hacminin mekanik olarak ayarlanmasıyla, elektron demetini ivmelendiren voltajla veya reflektör voltajıyla değiştirilebilir. ESR spektrometrelerinde klystron çıkış frekansının kararlı olması ve ilk değerinden kaymaması istenir. Frekans kararlılığı frekanstaki değişimleri ayarlanan değere döndürecek bir mekanizma yardımıyla sağlanır.

Klystron genel olarak bir sıvı ya da hava ile soğutulur. Soğutma işlemi kavitenin titrememesi ve dengesinin bozulmaması açısından önemlidir. Denge-deki bozulma frekansın kötüleşmesine ve kaydedilen spektrumda gürültünün artmasına neden olur.

Otomatik frekans kontrolü (AFC) klystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlayan kapalı bir devredir. 70 kHz frekanslı bir sinyal üretici klystronun reflektörüne ve faz dedektörünün girişlerinden birine frekans sinyali sağlamak üzere sinyal üretir. Bu sinyal klystron çıkışının modüleli olmasını sağlar. Kristal dedektör modüleli çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan modülasyon sinyalini faz duyarlı dedektörün (FDD) diğer girişine gönderir. FDD çıkışı FDD girişlerinin faz kaymasıyla orantılı bir dc voltajdır. Bu işlem sonucunda FDD, klystron frekansı ile numune kavitesinin rezonans frekansını karşılaştırarak doğabilecek kaymayla orantılı küçük bir "hata voltajı" oluşturur. Bu hata voltajı frekansın artmasına, azalmasına göre artı veya eksi kutuplu olur. Hata voltajı yükseltilip klystronun yansıtıcı plakasına uygulanarak mikrodalga frekansının ilk değerine dönmesi sağlanır.

Faz duyarlı dedektör ESR spektrometrelerinde biri klystron frekansını kararlı tutmak için AFC sisteminde diğeri de alan modülasyonu sisteminde olmak üzere iki tanedir. FDD Lock-in dedektörü veya koherent dedektör olarak da bilinir. Referans sinyali ile giriş sinyali aynı fazlı ise çıkış dc voltaj olup maksimumdur. Giriş sinyalleri arasında 90° faz farkı varsa çıkış sıfır olur.

Giriş işaretleri arasındaki faz farkı bu iki değer arasında ise çıkış dc voltajı maksimum değerle sıfır arasında herhangi bir değer alır. Faz farkı 180° olduğunda dc çıkışı 0° lik faz durumu ile aynı büyüklükte fakat zıt işaretli olacaktır. 270° lik faz farkında ise çıkış tekrar sıfır olur.

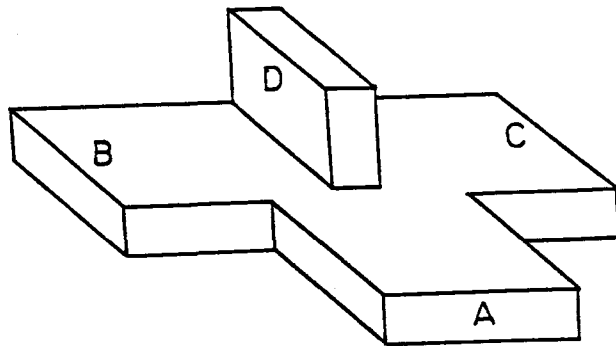
Dalga klavuzu mikrodalga iletim elemanıdır. Dalga klavuzu klystron çıkışını mikrodalga köprüsüne aktarmak için klystron kavitesi ile çiftlenimlenir. Mikrodalga bölgesindeki elektromagnetik dalgalar taşınma esnasındaki yüksek kayıplardan dolayı diğer iletim yollarıyla taşınamazlar. Bu nedenle mikrodalga iletiminde dalga klavuzları kullanılır. Dalga klavuzları kullanım amacına göre değişik geometrik kesitlerde, iletken metal veya alaşımlardan yapılırlar. En çok kullanılan dalga klavuzları dikdörtgen kesitli olanlarıdır. Mikrodalga klavuzu verilen bir frekansta karakteristik bir impedansa sahiptir. Dalga klavuzunun sonu bu karakteristik impedansla bitirilmedikçe mikrodalganın bir kısmı geri yansır. Elektromagnetik dalganın yansması impedans uyumsuzluğunun sonucudur. Mikrodalga köprüsünden klystrona yansıyan güç onun çıkış frekansını etkiler. Klystronu dalga klavuzuna bağlayan ferrit yalıtıcı mikrodalga faraday dönmelerine sebep olur. Bunun sonucunda ferrit yalıtıcı ileri yönde hiç güç soğurmazken ters yöndeki güçte ikinci ve üçüncü mertebeden kayıplara neden olur. Böylece klavuz-kavite sisteminden yansıyan gürültü ve mikrodalgaların klystronun çalışmasını bozması engellenir.

ESR çalışmaları için değişik mikrodalga gücü gerekir. Bunu sağlamak için dalga klavuzuna eklenen mikrodalga yutucu maddenin klavuzun içine çeşitli derinliklerde daldırılmasıyla rezonans kavitesine giden mikrodalganın gücü ayarlanabilir. Güç değişmesi dB birimlerinde ölçülür.

ESR spektrometrelerinde ana koldan çok az gücü çiftlenimle yan kola aktarmak için yönlü ek kullanılır. Bu yan kola frekansı ölçmek için kristal dedektör, mikroampermetre veya dalgametre bağlanabilir. Dalga klavuzu klystron gücünü bir melez ekleme (sihirli T) kaviteye gönderir. Sihirli T gelen

mikrodalganın önce rezonans kavitesine, numuneyle etkileştikten sonra kristal dedektöre yönelmesini sağlar.

Sihirli T iki kolu karşılıklı, iki kolu da birbirine dik olmak üzere dört kollu bir terminal şeklindedir (Şekil 5.2). Mikrodalga gücü klavuz sistemi aracılığıyla A kolundan girer. Gelen dalganın H magnetik alanı düzleminde kristal dedektörün bulunduğu D kolu çok dar olduğu için güç bu kola gidemez. Bu nedenle güç B ve C kollarına bölünür. Eğer ekleme B ve C kollarından aynı genlik ve aynı fazlı mikrodalga gücü girerse kristal dedektörün bulunduğu D kolunda güç olmaz. Fakat impedans ayarlanarak B veya C kolundan gelen sinyal A ve D kollarına bölünebilir. B kolundaki ayarlanmış yük rezistansı A kolundan gelen gücün yarısını soğurur kalan güç ise C kolunda impedans denkleştirilmesi yapılarak çiftlenmiş rezonans kavitesi tarafından tamamen soğurulur. Köprü dengede olduğunda D kolundaki kristal dedektöre mikrodalga girişi olmayacaktır. Rezonans durumunda numune kavitesinin impedansı değişecek ve köprünün dengesi bozulacaktır. Bunun sonucunda kristal dedektör üzerine mikrodalga gelecek ve bir çıkış verecektir.



Şekil 5.2 Sihirli T nin şekli

Kristal diyod olan kristal dedektörün sağlıklı çalışabilmesi için bir taban akımına ihtiyaç vardır. Bunun için gerekli olan referans sinyali B ya da C kolundan küçük bir mikrodalga enerjisi yansıtmakla elde edilebilir. C kolunda klavuz ve kavite arasındaki boşluğa iletken bir vidanın daldırılmasıyla yansıtılacak dalganın genliğinin belirlenmesi, vidanın dalga klavuzu boyunca konumunun ayarlanmasıyla da fazın belirlenmesi mümkündür. Böyle bir kayar vida kavitenin impedansını denkleştirerek impedans uyumu bozulması sonucunda kaviteden yansıyan çıkış gücünü yok etmek açısından da yarar sağlar.

Sihirli T de kollar arasında güç bölünmelerinden dolayı meydana gelen kayıplar vardır. Klystrondan gelen gücün ancak yarısı kaviteye girer. Kaviteden gelen sinyal gücünün de yarısı kristal dedektör koluna gider. Bu sebeple kaviteye giren H_1 alanı çıkışta $\sqrt{2}$ ile azaldığından kristal dedektör üzerine düşen sinyal voltajı da $\sqrt{2}$ ile azalır. Böylece klystron gücü sabit kaldığı sürece maksimum çıkış sinyali $\sqrt{2}$ ile azalacaktır.

Rezonans kavitesi ESR spektrometresinin en önemli kısmıdır. Rezonans kavitesi, içinde numunenin mikrodalga enerjisi ile etkileştiği dikdörtgen prizma veya silindirik biçimli bir hücredir. Klavuz sisteminden gelen kutuplanmış mikrodalga kavitenin duvarlarından yansıyarak çeşitli modlarda duran dalgalar oluşturur. Dikdörtgen TE_{102} (TE_{012}) modlu kaviteLER ESR spektrometrelerinde en çok kullanılan kaviteLERdir. Duran dalganın magnetik alan bileşeni dış magnetik alana dik doğrultuda, kavitenin ortasından başlayan bir kosinüs fonksiyonu şeklindedir. Bu dalganın elektrik alan bileşeni ise kavitenin orta noktasından başlamak üzere sinüs fonksiyonu şeklindedir. Dolayısıyla numunenin bulunduğu kavitenin orta noktasında magnetik alan maksimum, elektrik alanı sıfırdır. Kavitenin verimi Q kalite faktörü ile

$$Q = \omega \frac{(\text{kavitede depolanan enerji})}{(\text{kavitede kaybolan enerji})}$$

şeklinde verilir. Kullanılan numunenin miktarı çok fazla değil ya da boyutları çok büyük değilse ESR spektrometrelerinde dielektrik kayıplar çok küçük dolayısıyla Q çok büyüktür. Kavite içine sokulan numune, sıcaklık ölçer, ısıtıcı gibi elemanlar enerji kayıplarının artmasına neden olur ve kavitenin Q kalite faktörünü düşürürler. Kavitedeki toplam enerji Q ile orantılı olduğundan mikrodalga magnetik alanı \sqrt{Q} ile orantılıdır. Numune tutucular ve çözeltilerin bulunduğu tüpler düşük dielektrik sabitlerine sahip olan kuartzdan yapılırlar. Dışarıdan kaviteye veya kaviteden dışarıya çiftlenim, çiftlenim boşlukları veya irisle yapılabilir. Çiftlenimin büyüklüğü bir vida ile değiştirilebilir. Bu delikler yaklaşık olarak λ mikrodalganın dalgaboyu olmak üzere $\frac{1}{4}\lambda$ dan büyük olmadıkça kavitenin Q faktörüne veya frekansına hissedilir bir etki yapmazlar. Kavitede numuneyi ışınlamak, aydınlatmak için de kavite duvarlarında magnetik alana dik yarıklar açılabilir. Sistemi mikrofonik gürültülerden ve diğer etkilerden korumak için kavite duvarı kalın yapılır. Ayrıca deri etkisinden doğacak kayıpları azaltmak için kavitenin içi ince bir tabaka halinde gümüş gibi iyi bir iletkenle kaplanır. Magnetik alan tarandığında rezonans durumunda numune mikrodalgadan küçük bir miktar enerji soğurur. Kuvvetli bir paramagnetik numune kullanıldığında soğurma sonucunda enerjide meydana gelen değişiklik kristal dedektör çıkışından bir dc sinyali olarak gözlenebilir. Pek çok paramagnetik numune için çok küçük olan enerjideki bu değişiklik dedektör çıkışındaki dc sinyalinin yükseltilmesiyle gözlenebilir hale getirilebilir. Klystron güç çıkışının kararlılığının sınırlı olması, rastgele güç değişmelerinin rezonans soğurma sinyalini etkilemesi ve dc sinyalini gürültülerden ayırmanın güçlüğü gibi sebepler yüzünden bunu başarmak zordur. Bu güçlüğü yenmek için rezonans çizgi genişliğinden çok küçük bir alternatif magnetik alan durgun magnetik alana paralel olarak uygulanır. Numune üzerinde homojen olması gereken bu alan kavitenin iki yanına yerleştirilmiş modülasyon

bobinleriyle sağlanır. Alternatif magnetik alan kristal dedektöre gelen mikrodalganın modüleli olmasına neden olur. Alternatif magnetik alanın frekansı önemlidir. Ac taraması spin-spin durulma zamanına göre hızlı ise çıkış sinyalleri bozulur. ESR sinyallerinin çoğu bir mikrosaniyeden daha küçük durulma zamanına sahip olduğundan 100 kHz veya daha yüksek frekanslı modülasyon alanları kullanılabilir. Kristal dedektördeki gürültü voltajı frekansın karekökü ile ters orantılı olduğundan yüksek frekanslar arzulanır. Bunun yanında yüksek frekanslarda modülasyon bobinleri arasındaki rezonans kavitesinin duvarları kısa devre gibi davranır bu da çok büyük güç kayıplarına neden olur.

Kristal dedektör, üzerine düşen modüleli mikrodalgayı demodüle ederek akıma çeviren katkılılandırılmış yarı iletken ile ince bir tungsten çubuk kontakından oluşur. Tipik bir kristal dedektörün çıkış akımı mikrowatt bölgesinde mikrodalga gücüyle orantılıdır. Bu bölgede dedektör çıkışı kare kanununa uyar. Miliwatt bölgesinde ise çıkış akımı mikrodalga gücünün kareköküyle orantılır ve kristal dedektör çıkışı lineer karakterdedir. Kristal dedektörlerin gürültü gücü modülasyon frekansı ile ters orantılıdır. Bir dedektörde güç kayıplarının ve gürültü seviyesinin küçük olması istenir. Küçük akımlarda dönüşüm kayıpları, yüksek akımlarda ise gürültü büyük olduğundan iyi çalışma noktası orta değer akımlarıdır. Dedektörü besleyen mikrodalga taban akımı bu bölgede olmalıdır. Ayrıca mikrodalga taban akımı dedektörün lineer bölgede çalışmasını sağlar. Böylece çıkış, dc taban akımı üzerinde sürülen ESR bilgilerini içeren ac sinyalinden oluşur. Daha sonra dc taban akımı süzülüp ac sinyalleri bir yükselteçle yükseltilebilir. Bu ac çıkışının fazı ve genliği spektrumun rezonans eğrisinin eğimiyle orantılıdır.

Sinyaller yükseltildikten sonra FDD nin girişlerinden birine verilir. Diğer girişine de referans olarak modülasyon magnetik alanı gönderilir. FDD modülasyon alanının temel harmoniğine kilitlenirse faz farkıyla orantılı olan dc

çıkışı rezonans eğrisinin birinci türevi olacaktır (Şekil 3.5b). Şayet ikinci harmoniğine kilitlenirse çıkış rezonans eğrisinin ikinci türevi olur (Şekil 3.5c)[55].

Çıkış birimleri spektrumların gözlendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir[55,61,62].

Bu çalışmada spektrumlar Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ESR Laboratuvarında bulunan Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde alınmıştır.

5.2. \bar{g} ve \bar{A} Tensörlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Tek kristalde \bar{g} ve aş.i.y. tensörlerinin temel değerlerini ve yön kosinüslerini bulmak için birbirine dik üç eksen (x, y, z) seçilip $0^\circ - 180^\circ$ lik bir bölge üzerinde belirli aralıklarla ESR spektrumları kaydedilir. Bu üç eksen de Şekil 5.3 de görülen sırayla spektrumlar alınır. Sonra sırası ile şu işlemler yapılır.

1) Her eksen de ayrı ayrı belirli aralıklarla alınmış spektrumlardan deneysel $g_{de}(\theta_i)$ ve $A_{de}(\theta_i)$ değerleri ölçülür.

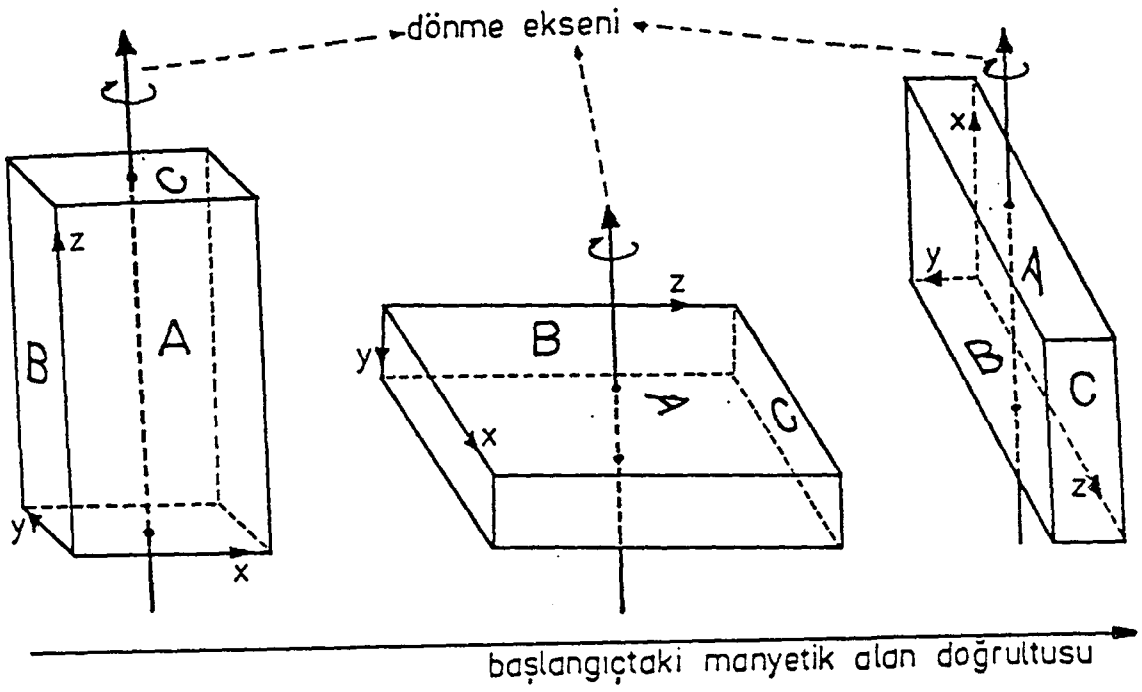
2) $g^2 = f(\theta_i)$ eğrisi çizilir. Bu eğri

$$g^2(\theta_i) = P_i \cos^2 \theta_i + Q_i \sin^2 \theta_i + 2R_i \sin \theta_i \cos \theta_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

denklemine uyacağından en küçük kareler metoduna göre en uygun P_i , Q_i , R_i değerleri bulunur.

3) Denk.(4.35) e uygun olarak P_i , Q_i , R_i elemanlarından \bar{g}^2 matrisi oluşturulur ve Denk.(4.41) e göre \bar{g}^2 matrisi köşegenleştirilir. Böylece diyagonal g_d ve yön kosinüsleri bulunur.

4) Aynı adımlar izlenerek aş.i.y. tensörünün elemanları bulunur. Bu tensörün köşegenleştirilmesiyle esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunur.



Şekil 5.3 Tek kristalin manyetik alan içinde birbirine dik düzlemlerde yönlendirilmesi

6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

6.1. Spektremlerin Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen numunelerin ESR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde kurulmuş olan ESR Laboratuvarında, Varian E-109 Line Century Series E.P.R Spektrometresinde alınmıştır. Spektrometre X bandındadır, modülasyon frekansı 100 kHz dir. Spektremlerin alınması için toz numuneler, 4 - 5 mm yarıçaplı tüplere uygun miktarda konarak kaviteye yerleştirilmiştir. Tek kristaller ise paramagnetik olmayan bir tutkalla gonyometrenin diyamagnetik çubuğunun ucuna yapıştırılarak kaviteye yerleştirilmiştir. Gonyometre 1° bölmeli olup 360° dönebilmektedir. Spektremler Şekil 5.3 de görülen sırayla, 10° lik aralıklarla 0 - 180° arasında, tek kristallerin birbirine dik olan üç ekseninde etrafında alınmıştır. Çizgilerin kompleks olduğu durumlarda ise ölçümler 5° lik aralıklarla yapılmıştır.

Spektremler 2 - 200 mW arasında çeşitli mikrodalga güçlerinde alınmış ve farklı radikallerin olup olmadığı kontrol edilmiştir. Diğer yandan modülasyon alan genişliği, tarama aralığı ve tarama hızı en uygun biçimde seçilerek optimum şartlar sağlanmıştır.

Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki kaymalar DPPH (Difenil Pikril Hidrazil) radikalinin bilinen g faktörü değeri ($g = 2.0036$) referans alınarak düzeltilmiştir. Herhangi bir ekseninde gözlenen pikin diğer bir ekseninde de belirlenebilmesi önemlidir. Özellikle anizotropik bir çok çizginin bulunduğu durumlarda bu çizgileri belirleyebilmek daha da çok önem kazanmaktadır. Bu belirlemeyi yapabilmek için her üç ekseninde gözlenen tüm çizgilerin DPPH düzeltmesi yapılmış g^2 değerlerinin dönme açısına göre grafiklerinin çizilmesi uygun bir yöntemdir. Bu durumda her bir çizgiye ait g^2 değerlerinin açığa göre

değişimi sinüsel olduğundan çözümlenebilir. Bir eksendeki herhangi bir çizginin diğer eksenlerdeki çizgilerden hangisi olduğunu belirleyebilmek için Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi \overline{g}^2 tensörünün köşegen elemanları g_x^2 , g_y^2 ve g_z^2 nin her üç ekseninde ikişer tane elde edilmesinden yararlanır. Örneğin x-ekseni etrafındaki dönmeye $\alpha = 0^\circ$ de $g_x^2 = P_1$ olup bu değer y-ekseni etrafındaki dönmeye $\alpha = 90^\circ$ ye karşılık gelen $g_y^2 = Q_2$ değerine eşittir. Bu yolla herhangi bir çizginin üç ekseninde de belirlenmesi mümkündür.

\overline{g}^2 ve \overline{A}^2 tensörlerinin elemanları, spektrumlardan hesaplanan yönleme bağlı g değerleri ve a.ş.i.y. yarılmalari Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.7 deki yönleme bağlı ifadelerle uydurularak elde edilmiştir.

\overline{g}^2 ve \overline{A}^2 tensörleri köşegenleştirilerek köşegen elemanlarının karekökü alınmış, bu yolla g ve a.ş.i.y. tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunmuştur.

g değerlerinin hesaplanması, frekans düzeltmeleri, eğri uydurma, grafik çizimleri, tensörlerin köşegenleştirilmesi, yön kosinüsleri ve tüm matris hesaplamaları bilgisayar yardımıyla yapılmıştır.

ESR çalışmalarında incelenecek numunelerin tek kristalleri doygun çözeltilerinden elde edilmiş, bu nedenle numunenin içinde kristallenebileceği uygun çözücüler seçilmiştir. Numunenin hazırlanan yarı doygun çözeltisinin doygun çözelti haline gelebilmesi için çözelti hareket ettirilmeden bekletilmiştir. Çözelti doyma sınırını aşınca kristaller oluşmaya başlamıştır. Daha büyük kristaller elde etmek istendiğinde bunlar bir süre daha çözeltide bekletilmiştir. Kristallerin ışınlanması Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümündeki ^{60}Co gama kaynağı ile yapılmıştır. Kaynağın aktivitesi 0.05 Mrad / saat tir.

6.2. İminoksi Radikallerinin Özellikleri

Oksim bileşiklerinde oluşturulan radikallere iminoksi radikalleri adı verilir ve genel olarak $RC=NO$ şeklinde gösterilirler. Burada R bir atom grubunu temsil etmektedir. Bu radikaller katı durumlarda ışınlamayla sıvılarda ise kurşuntetra asetat veya seryum(Ce) iyonları kullanılarak oksidasyon reaksiyonlarıyla elde edilirler[47,48]. İminoksi radikallerinin çoğu sıvı ortamlarda çalışılmıştır. Bununla birlikte az sayıda tek kristal çalışması vardır. En çok çalışılan kristal dimetilglioksim kristalidir. Miyagawa ve Gordy gama ışınıyla ışınlanmış dimetilglioksim tek kristalinde ^{14}N çekirdeğinin neden olduğu triplet yarılmaları gözlemişlerdir[49]. Bu araştırmacılar ışınlamayla oluşan radikalın iyonize olmuş pozitif yüklü dimetilglioksim molekülü olduğuna karar vermişlerdir. Symons ise oluşan bu radikalın katyon şeklinde olamayacağını ancak çiftlenmemiş elektronun azot ve oksijen atomlarının üzerinde delokalize olan iminoksi radikali olabileceğini göstermiştir[63]. Diğer yandan Muto ve Iwasaki oda sıcaklığında ve 77 K de UV ile ışınlanmış dimetilglioksim(DMG) tek kristalinde farklı azot çiftlenimlerine sahip olan izole olmuş iminoksi radikallerini gözlemişlerdir[64]. Bu farklı çiftlenimlerin değişik çevreden ziyade radikallerin oluşma mekanizmasının farklı olmasından ileri gelebileceğini önermişlerdir. Kurita 77 K de X-ışınlarıyla ışınlanmış DMG tek kristalinde oluşan radikalleri aynı sıcaklıkta ESR ile incelediğinde Miyagawa ve Gordy'nin gözlediği iminoksi radikali ile birlikte iminoksi radikal çiftleri de gözlemiştir[65]. Ancak oda sıcaklığında radikal çiftleri kısa sürede bozunmakta ve sadece iminoksi radikali kalmaktadır. Benzer çalışma Kashiwagi ve Kurita tarafından da yapılmıştır[66]. Bu araştırmacılar dimetilglioksim-O, O-d₂, glioksim ve metilglioksim tek kristallerini 77 K de X-ışınlarıyla ışınlamış ve meydana gelen radikalleri araştırmışlardır. Düşük sıcaklıklarda oluşan radikal çiftlerinin oda sıcaklığında bozunduğunu, sadece izole olmuş iminoksi radikallerinin kaldığını gözlemişlerdir. Fox ve Symons bir seri

polikristal oksimin ışınlanması sonucunda oluşan iminoksi radikallerinde azot yarılmalarının radikaldeki karbon gruplarının kompleksliğine rağmen değişmediğini gözlemişlerdir[67]. Ayrıca bir kısım oksim bileşikleri azot etkileşmelerinin yanısıra proton etkileşmeleri de göstermiştir. Bu çalışmalar iminoksi grubu üzerindeki çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğunun radikalın kalan kısmının yapısından bağımsız olduğunu göstermiştir. Bu araştırmacılar ayrıca iminoksi radikallerinin sıvı azot sıcaklığında dondurulmuş çözeltilerini çalışmışlar ve iminoksi radikallerinin yine aynı özellikleri gösterdiğini bulmuşlardır. Lin benzofenon kristalleri içine katılanmış benzofenon oksim tek kristalinin oda sıcaklığında UV ile ışınlanması sonucu meydana gelen difenil iminoksi radikalini incelemiştir[68].

Çözeltilerde iminoksi radikalleri ESR ile geniş bir şekilde çalışılmıştır. Benzaldoksim, asetofenonoksim ve bunlarla ilgili oksimlerle[47] birlikte halojen florenon oksimler [48,70] in çözeltilerinde oksidasyonla oluşturulan iminoksi radikalleri incelenmiştir. Çözeltilerde oluşturulan formaldiminoksi radikalleri Farmer ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır[71]. Gilbert ve Norman izomerik iminoksi radikallerindeki proton yarılmalarını radikalın izomerik yapısına bağlı olarak araştırmışlardır[72].

İminoksi radikalleri bilinen π -radikallerinden ayırtedebilmek için σ -radikalleri olarak karakterize edilirler. Bu radikaller iki ilginç özellik gösterir: Birincisi ^{14}N çiftlenim sabiti büyük ve karakteristiktir, değeri 28 G ile 35 G arasında değişir. Bu değer NO (10 - 17 G)[73,74,75], NH_3^+ (18.1 G), NH_2 (7 - 15 G)[30,76] ve N_2H_4^+ (11.5 G)[30] değerlerinden büyüktür. Çizelge 6.1 de katı oksim bileşiklerinde oluşturulan iminoksi radikallerinin ölçülmüş anizotropik parametreleri ve bazılarının çözeltilerindeki aş.i.y. değerleri görülmektedir. Bu çizelgede görüldüğü gibi iminoksi radikallerinde ^{14}N aş.i.y. yarılmaları radikalın iminoksi grubunun dışında kalan kısmından

Çizelge 6.1 Katı durumdaki oksimlerin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikallerinin anizotropik parametreleri.

Radikal (ana bileşik olarak)	g ₁	g ₂	g ₃	A ₁ ^N (G)	A ₂ ^N (G)	A ₃ ^N (G)	A ₁₀₀ ^{min} (G)	A ₁₀₀ ^{max} (G)	A ^H (G)	Ref.
Dimetilglioksim (γ-ile ışınlanmış)	2.0016	2.0057	2.0084	46.0	25.5	25.3	32.3	--	--	[67]
	2.0026	2.0063	2.0095	45.0	25.0	25.0	31.6	--	--	[49]
Dimetilglioksim (UV ile ışınlanmış, farklı radikal)	1.9997	2.0090	2.0134	41.1	22.7	19.7	27.8	--	--	[64]
	2.0007	2.0071	2.0094	47.9	26.0	24.3	32.7	--	--	[64]
Camphoroksim	2.0032	2.0056	2.0081	41.3	25.7	25.6	30.9	29.8	--	[67]
Fenchoneoksim	2.0016	2.0058	2.0079	41.9	24.0	24.2	29.7	29.9	--	[67]
1-Nitroso-2 naphthol	2.0034	2.0069	2.0087	39.7	21.3	21.1	26.8	27.4	--	[67]
1,4-Benzoquinone -4-oksım	2.0034	2.0058	2.0075	46.2	26.8	26.6	33.2	33.3	komp.	[67]
Anthraquinone monooksım	2.0020	2.0064	2.0086	45.1	25.9	24.4	32.2	30.0	6-7	[67]
Fluorenone oksım	2.0023	2.0055	2.0086	45.0	25.9	25.7	32.2	30.8	6-6.5	[67]
2 Hidroksi 1 - nitrosonaphthalene-3,6- disulfonik asid(buz içinde)	2.0070	2.0048	2.0064	38.5	21.4	21.6	27.2	28.3	--	[67]
2-Hidroksi-1-Nitroso naphthalene 3,6 disulfonik asid	2.0021	2.0055	2.0080	41.5	22.6	23.0	27.9	27.4	--	[67]
	2.0021	2.0055	2.0080	44.8	27.1	27.0	33.3	32.7	7	[67]
2 Hidroksi-1-Nitroso naphalene- 6 Sülfonik asid	2.0027	2.0066	2.0080	46.4	23.3	23.0	28.8	27.4	--	[67]
	2.0027	2.0066	2.0080	50.9	29.7	30.0	36.8	32.7	6.5	[67]
Benzofenon oksım	2.0031	2.0054	2.0104	42.5	26.2	25.4	31.4	--	1.5	[68]
Benzofenon oksım	2.0025	2.0062	2.0089	44.8	25.9	25.1	31.9	31.6	--	[67]
Asetofenon oksım	2.0021	2.0060	2.0084	43.4	26.5	27.7	32.6	33.0	--	[67]

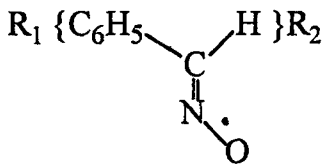
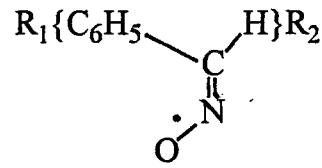
etkilenmez. Bu durum iminoksi grubu üzerindeki spin yoğunluğunun molekülün kalan kısmından hemen hemen bağımsız olduğunu gösterir. Ayrıca iminoksi radikallerinde izotropik ^{14}N a.ş.i.y. yarılımları π -radikallerinkinden çok daha büyüktür. Bu özellik çiftlenmemiş elektronun π -radikallerinden daha fazla s karakterine sahip olduğunu gösterir. Ayrıca dipolar etkileşmenin büyüklüğü genellikle π -radikallerinden daha küçüktür. Bunun anlamı iminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektronun π -radikallerinden daha az p karakterine sahip olması demektir.

İminoksi radikallerinin ikinci ilginç özelliği oksimlerin izomerlerinin proton yarılımlarından yararlanılarak ayırte dilediğidir. Sıvılarda çalışılmış serbest iminoksi radikallerinde 0.5 G ile 30 G arasında proton yarılımları gözlenmiştir. Özellikle sıvılarda çiftlenmemiş elektron uzun mesafedeki (5 - 6 bağ uzakta) protonlarla etkileşebilmektedir. Bu etkileşmelere uzun-mesafe etkileşmeleri denir. Uzun-mesafe etkileşmeleri $\text{H-C}_n=\text{N-O}$ kısmı düzlemsel olduğunda en büyüktür. Bundan başka orbitallerin üst üste binmesi (overlap) sonucu meydana gelen etkileşmeler ya da yapısal özelliklerden gelen etkileşmeler de vardır. Çizelge 6.2 de bazı serbest iminoksi radikallerinin ^{14}N ve proton izotropik a.ş.i.y. yarılımları verilmiştir. İminoksi grubundaki karbon atomuna bağlı olan protonlar bir durumda büyük yarılımlar verirken radikalın geometrisinin değişmesiyle bu yarılımların değeri çok küçülmektedir. Şekil 6.1 de görüldüğü gibi iminoksi karbon atomuna bağlı R_1 ve R_2 grupları olsun. R_1 ve R_2 farklı olduğunda magnetik olarak ayrılabilir iki radikal oluşur. Benzal-doksimde bu gruplardan biri fenil halkası diğeri hidrojenidir. Proton iminoksi grubunun oksijeni ile *cis*- olduğunda 27 G luk bir yarılma verirken *trans*- durumunda 6.5 G luk bir yarılma verir. Çizelge 6.2 de bu çeşit izomerik radikaller görülmektedir. *Cis*- durumunda proton çiftlenmemiş elektronla daha kuvvetli etkileşir. Ayrıca *cis*- durumunda proton yarılması çok büyük iken ^{14}N

Çizelge 6.2 Çözeltilerdeki iminoksi radikalleri için çiftlenim sabitleri

Radikal (ana bileşik olarak)	$A_N(G)$	$A_H(G)$	Ref.
1. Nitroso 2.naftal	28.5 {34.3}	1.95(1) ^r ;0.9(2) ^r 2.9(1) ^r ;0.5(2) ^r }	[69] [69]
Asetoksim	32.5 {29.2}	5.2(1) 26.9(1)}	[74] [74]
p-nitrosotenol	33	1.2(1) ^r ;3.7(1) ^r	[74]
p-nitrosobenzaldoksim	30.4 {32}	27(1) 6.4(1) ;1.4(1) ^r }	[70] [70]
o-nitrosobenzaldoksim	30.4 {33.3}	27(1) 7.65(1)}	[70] [70]
o-metoksibenzaldoksim	31.75 {33.1}	29.1(1) 7.1(1)}	[70] [70]
Benzaldoksim	30 {32.6}	27(1) 6.5(1)}	[70] [70]
9-Antraldehitoksim	32.5 {31.0}	7.0 27(1)}	[48] [48]
1-Naftalaldehidoksim	31 {32.4}	27.5(1) 6.4(1)}	[48] [48]

{ } parantezi ikinci geometrik izomeri; () parantezi etkileşen proton sayısını ve "r" üst indisi protonun benzen halkasında olduğunu göstermektedir.

*Cis-* durumu*Trans-* durumu

Şekil 6.1 Benzaldoksimde oluşan iminoksi radikallerinin izomerleri

yarılması radikalın izomerine göre biraz daha küçüktür. Glioksim tek kristalinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikalindeki aldehit protonu 22 gaussluk bir yarıma vermiştir[66]. Bu durum protonun N-O parçasına göre *cis*- durumda olduğunu gösterir. Anizotroplukları küçük olduğundan proton yarımları π -radikallerindeki β proton yarımlarına benzetilebilir. Bununla birlikte çiftlenmemiş elektronun protonla etkileşmesi π -radikallerinde olduğu gibi çiftlenmemiş elektronun p orbitali ile σ bağlarının üst üste binmesinden (hiperkonjugasyon) kaynaklanmaz. İminoksi karbon atomu üzerinde spin yoğunluğu mevcut olsaydı her iki durumda da proton aynı yarılmayı verirdi. π -radikallerinde olan bu durum σ -radikallerinde beklenmez. σ tipi radikallerde spin yoğunluğu bağlar üzerinde ilerleme özelliği gösterir[47]. Ayrıca iminoksi radikallerinde protonlar pozisyonlarına bağlı olarak sterokimyasal olarak farklılıklar gösterirler. Bu nedenle iminoksi karbonuna göre simetrik yerleşmiş protonlar çiftlenmemiş elektronla farklı şekilde etkileşirler.

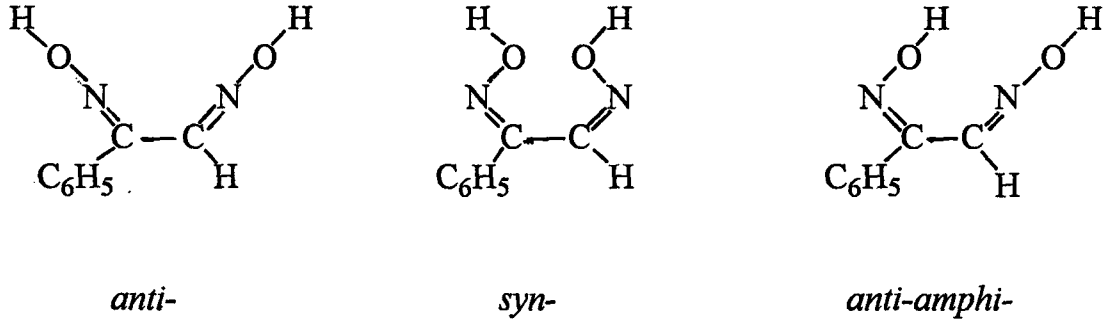
6.3. Fenilglioksim ($C_8H_8N_2O_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi

6.3.1. Numunenin elde edilmesi, izomerleri ve kristallendirilmesi

Fenilglioksim, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında, Burakevich ve arkadaşlarının gösterdiği yöntemlerle sentezlenmiştir[78,79].

Fenilglioksim, sodyumasetat ihtiva eden doymuş etanol çözeltisinde hidroksilamin hidroklorüd ile ω -isonitrosoasetofononun reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu yöntemle fenilglioksimin % 92 verimle elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Fenilglioksimin Şekil. 6.2 de görüldüğü gibi üç izomeri vardır. Bu izomerler oda sıcaklığında aylarca kararlı kalabilirler. Ancak ilk kristallendirme



Şekil 6.2 Fenilglioksimin açık formülü ve izomerleri

işlemi alkol-su içinde yapıldığından fenilglioksimin sadece *anti*-izomeri elde edilir. Bu *anti*-izomerler alkol-su içerisinde nikel asetatla reaksiyona girdiklerinde kırmızı kompleksler verirler.

Fenilglioksim kristalleri oda sıcaklığında 0.05 Mrad / saat gücündeki ⁶⁰Co gama ışını kaynağında 24 saat boyunca ışınlanmıştır. Işınlama sonucunda kristallerin açık kahverengi olan renklerinin değişmediği gözlenmiştir.

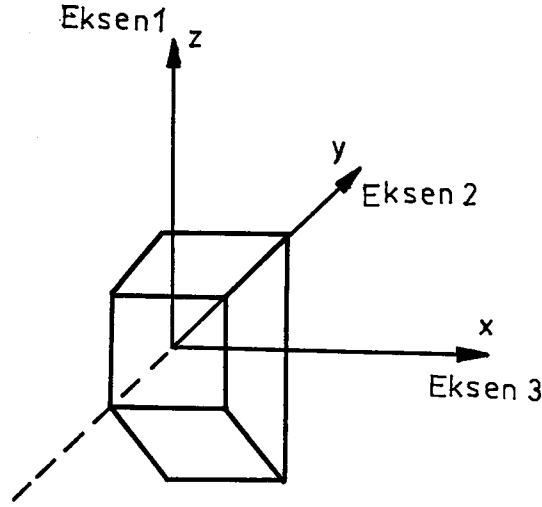
6.3.2. Spektrumlar ve ölçümler

Işınlamadan 12 saat sonra, kristalin 10 ar derece aralıklarla 0° den 180° ye kadar Şekil 6.3 de görülen dik eksenler etrafında ESR spektrumları alınmıştır.

Çizgileri takip edebilmek ve çözümlemek için her üç eksende bütün çizgilerin g^2 değerlerinin grafikleri dönme açısına bağlı olarak çizilmiştir. Bu çizgilerden görülebilir olanlar

$$g_k^2 = g_{ii}^2 \cos^2 \theta + g_{jj}^2 \sin^2 \theta + 2g_{ij}^2 \cos \theta \sin \theta \quad ; \quad i, j, k = x, y, z \quad (6.1)$$

bağıntısına göre işaretlenmiştir. Ayrıca bir eksendeki herhangi bir çizginin diğer eksenlerde hangi çizgi olduğu Bölüm 6.1 de açıklanan ölçülere göre belirlenmiştir. Şekil 6.4 de her üç eksende belirlenmiş çizgilerin g^2 değerleri-



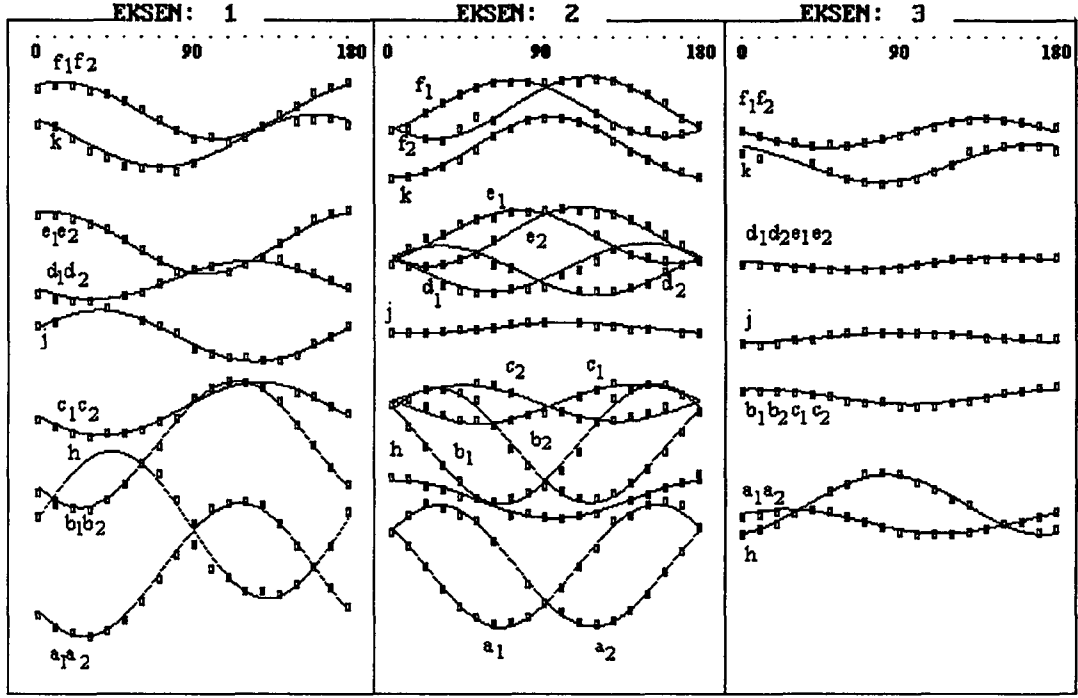
Şekil 6.3 Fenilglioksim tek kristalinin dış görünüşü ve ESR spektrumlarının alındığı eksenler.

nin dönme açlarına göre değişimleri görülmektedir. Şekil 6.4 deki grafiklerden yararlanılarak ESR spektrumlarındaki çizgiler işaretlenmiştir.

Kristal Şekil 6.3 de görülen z eksenini etrafında döndürüldüğünde (magnetik alan xy düzleminde) 5 - 8 gauss genişliğinde, eşit şiddette altı çizgi gözlenmiştir. Ayrıca bu çizgilerin altında şiddetleri daha zayıf olan ve birçok yönelimde görünmeyen ya da şiddetli çizgilerin altında kalan çizgiler gözlenmiştir. Magnetik alan y yönünde yöneldiğinde ise şiddetleri 1:2:2:1 olacak şekilde çizgiler birbiri üstüne binerek dört tane çizgi oluşturmuşlardır.

xy düzlemindeki altı çizginin spinleri $I = 1$ ve $I = 1/2$ olan iki çekirdeğin çiftlenmemiş elektronlarla etkileşmelerinin sonucunda meydana gelebileceği düşünülmüştür. Bu çekirdekler ^{14}N ve protondur.

Alan x eksenine 20° lik bir açı yaptığında radikal A daki ^{14}N aş.i.y. yarılmaması maksimum (41.5 G), 110° lik açı yaptığında ise minimum olmaktadır (22.8 G). Bu radikalde proton yarılmaları hemen hemen izotropik olup 23.5 G ile 27 G arasında değişmektedir. Şekil 6.4 de radikal B ye ait k, j, h harfleri ile işaretlenmiş olan zayıf çizgiler birçok yönelimde izlenebilmiştir. Bu çizgilerin ^{14}N yarılmaması sonucunda oluştuğu kabul edilmiştir. Bu radikalde ^{14}N aş.i.y. yarılmamasındaki anizotropiklik radikal A daki ^{14}N yarılmamasının anizotropikliğine benzemektedir. Radikal B de ^{14}N yarılmaması alan x eksenine

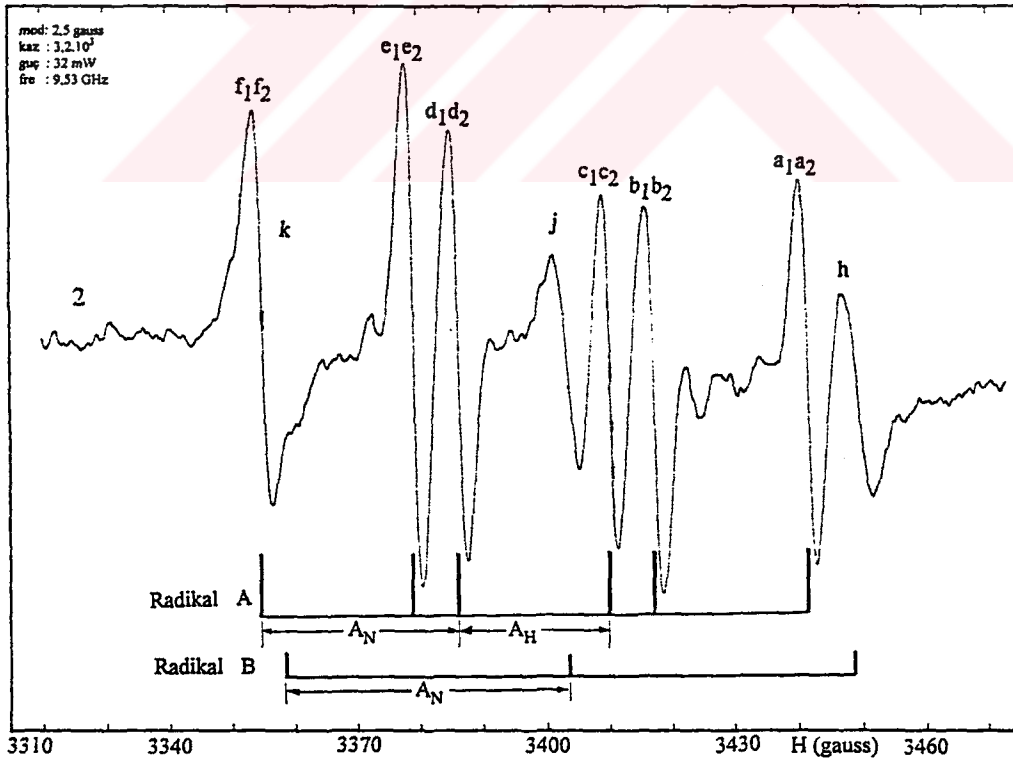
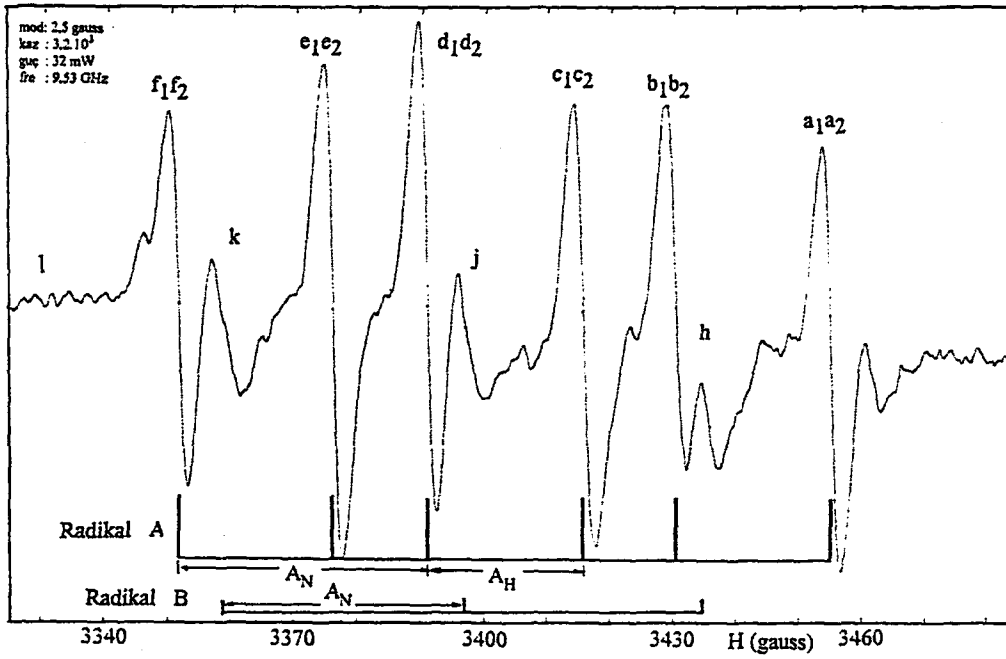


Şekil 6.4 Fenilgliksim tek kristali üç eksen etrafında döndürüldüğünde çizgilerin değişimleri ve etiketlenmesi

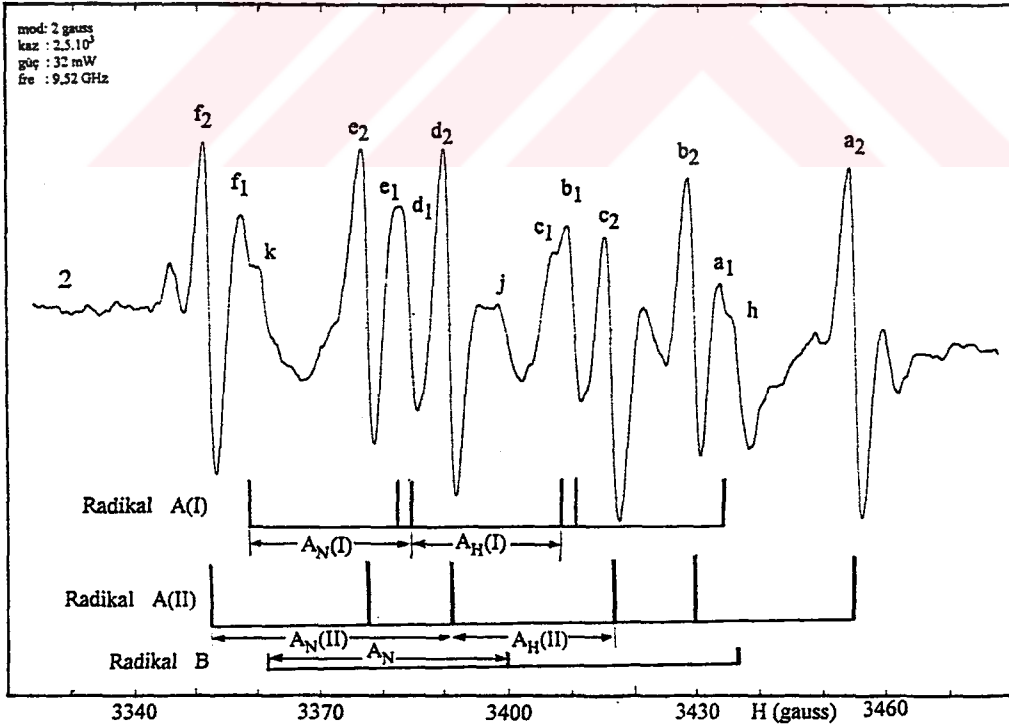
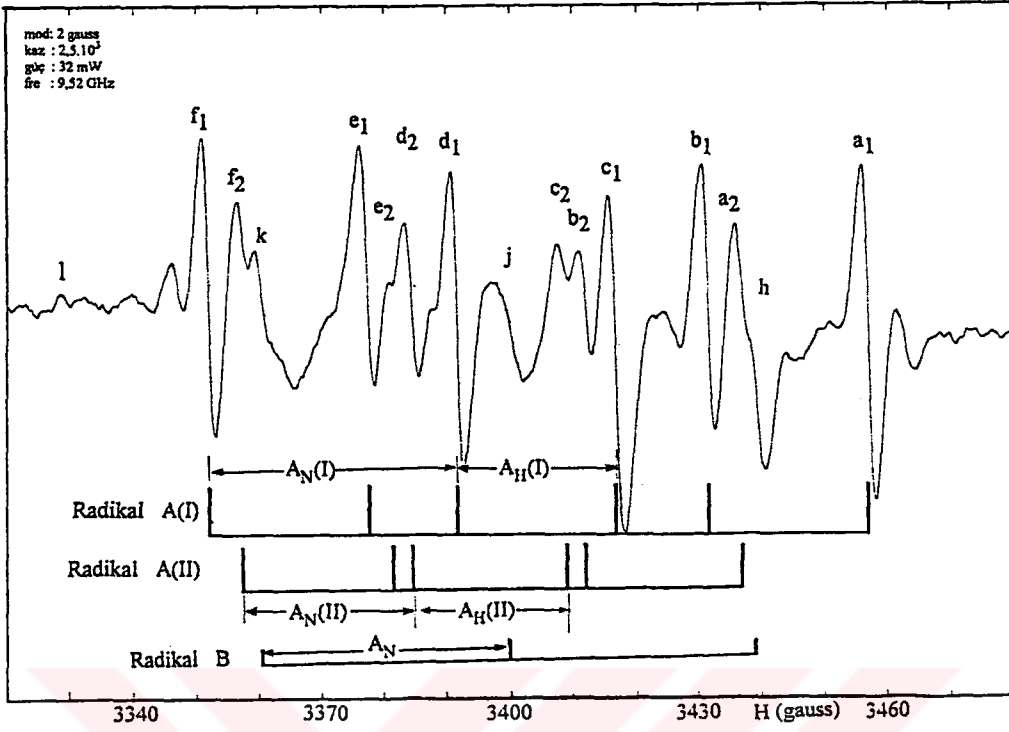
45° lik açı yaptığında minimum (26.5 G), 135° lik açı yaptığında ise maksimum olmaktadır (47.5 G).

Magnetik alan xy düzleminde iken alınan spektrumlardan iki örnek Şekil 6.5 te verilmiştir.

Kristal y eksenini etrafında döndürüldüğünde (alan xz düzleminde) Şekil 6.6 da görüldüğü gibi spektrumlarda çizgi sayısı ile birlikte anizotropluk da artmaktadır. Şekil 6.4 de görüldüğü gibi 1. ekseninde görülen altı şiddetli çizginin herbiri ikiye yarılmaktadır. Alan x ve y eksenleri doğrultusunda yöneldiğinde ikiye yarılan bu çizgiler üst üste gelmektedirler. f_1 d_1 b_1 a_1 c_1 e_1 ve f_2 d_2 b_2 a_2 c_2 e_2 çizgi gruplarının herbirinin ^{14}N çekirdeğine ait triplet yarılmalarının bir proton tarafından dubletlere yarılmaları sonucunda meydana geldiği görülmüştür. Daha sonra yapılan hesaplamalar bu grupların g faktörü ve aş.i.y. yarılmalarının esas eksen değerlerinin aynı olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.5 Fenilglioksimde magnetik alan xy düzleminde iken gözlenen çizgiler. 1) $H // x$
2) Magnetik alan x eksenineyle 150° lik bir açıyla yönelmişinde.



Şekil 6.6 Magnetik alan xz düzleminde yöneldiğinde fenilglioksimde gözlenen çizgiler. 1) Alan z eksenine 50° lik bir açı yapacak şekilde yöneldiğinde 2) z eksenine 140° lik açı yapacak şekilde yöneldiğinde

Bu yarılmalar magnetik olarak farklı iki radikalden gelen site yarılmaları olabilir. 1.eksende görülen zayıf şiddetli üç çizgi bu eksen de takip edilebilmiştir. Ancak bu çizgilerin (her üç eksen de oldukça geniş ve zayıf olduklarından) site yarılmaları ve proton yarılmaları gözlenememiştir.

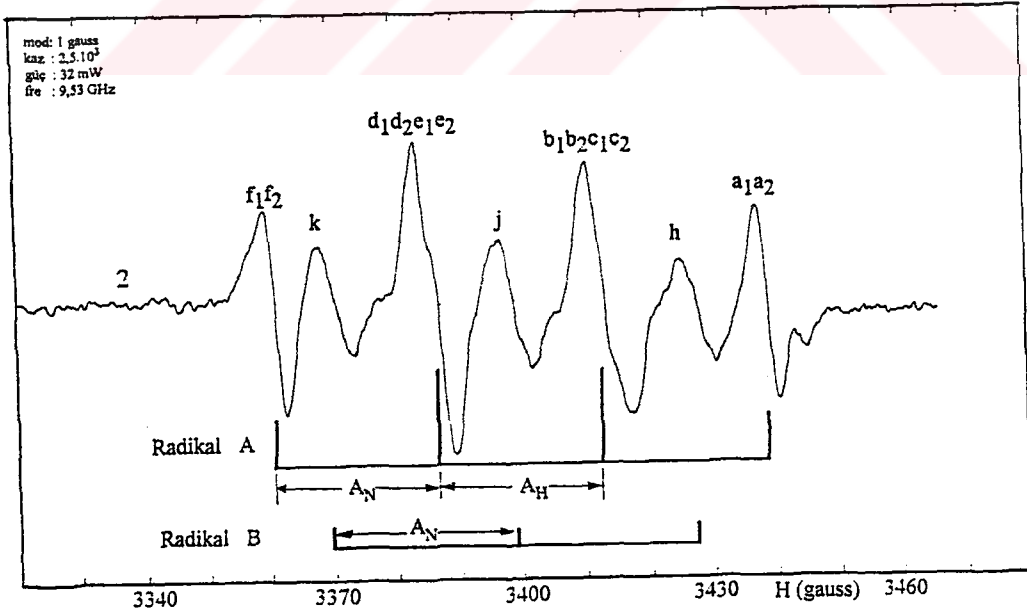
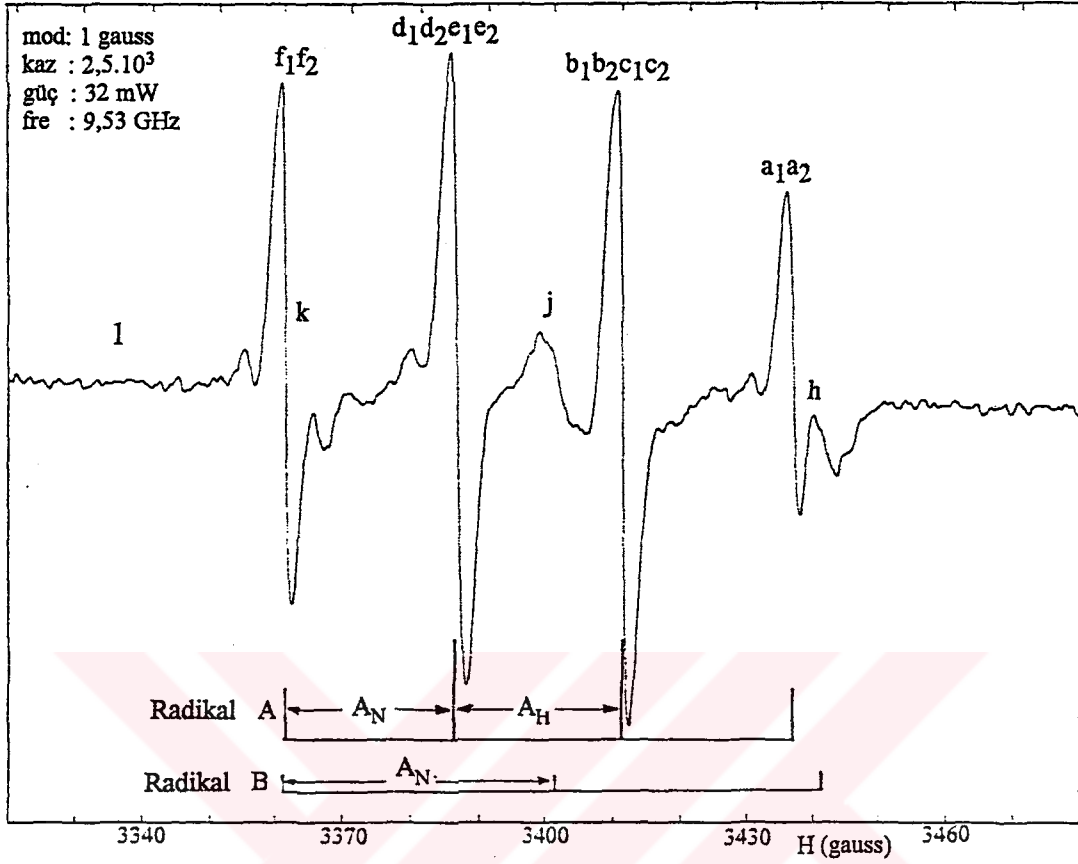
Magnetik alanın yz düzleminde olduğu durumda (kristal x ekseni etrafında çevirilmektedir) tüm yönelimlerde 1:2:2:1 şiddetinde çizgiler gözlenmiştir. Alan y ekseniyle 50° ile 110° arasındaki açılarda yöneldiğinde çizgiler zayıflamakta ve genişlemektedir. Çizgilerdeki bu genişleme ve bozulma proton ve site yarılmalarından gelmektedir. Bu eksen de site yarılmaları bazı yönelimlerde ölçülebilmıştır. Site yarılmalarının büyüklüğü hemen hemen ölçüm hata sınırları içinde kalmaktadır. Bu nedenle izotropik yarılmalar gösteren protonlarda site yarılmaları değerlendirilememiştir. Çizgiler aş.i.y. yarılmaları yaklaşık olarak aynı olan bir ^{14}N ve bir protondan gelmektedir. Ayrıca bu eksen de radikal A daki anizotropluk oldukça küçüktür. Bu radikalde azot çekirdeğinin aş.i.y. yarılma değerleri 23 gauss (alan y ekseniyle 45° lik açı yapmakta) ile 27 gauss (alan y ekseniyle 135° lik açı yapmakta) arasında değerler almaktadır. Proton yarılmaları da hemen hemen aynı değerler arasında değişmektedir. Şekil 6.7 de bu eksen de alınmış iki spektrum görülmektedir.

Spektrumlardan alınan ölçümlerde aş.i.y. yarılmaları orta büyüklükte olduğundan birinci mertebe aş.i.y. yarılmaları dikkate alınmış (Denk.4.70) ve çekirdek-Zeeman etkileşmesi ihmal edilmiştir. ^{14}N çekirdek spininin $m_I = -1, 0, +1$ durumlarına karşılık gelen üç çizgiden ^{14}N aş.i.y. yarılması Denk.(4.70) den yararlanılarak çıkarılan

$$a_n = (H_1 - H_{-1})/2 \quad (6.2)$$

ifadesine göre hesaplanmıştır. Bu nokta aynı zamanda ($m_I = 0$) merkez çizgisinin bulunduğu noktadır.

Proton aş.i.y. yarılmaları ^{14}N çekirdeğine ait tripletlerin merkez çekirdeklerinin arasındaki mesafeden ölçülmüştür. Çizgilerin bir merkeze göre



Şekil 6.7 Alan yz düzleminde iken ışınlanmış fenilglioksimde gözlenen çizgiler. 1) Alan y eksenini doğrudur. 2) Alan x eksenini doğrudur.

simetrik olduğu görülmüş, bu merkeze karşılık gelen magnetik alan ölçülüp $g\beta H_0 = h\nu$ rezonans koşulundan g değerleri belirlenmiştir.

g nin anizotropluğu büyük olmadığından aş.i.y. tensörleri Çizelge 4.7 deki ifadelerle göre hesaplanmıştır.

6.3.3. Radikallerin tanımlanması

Fenilgloksimin oda sıcaklığında gama ışınıyla ışınlanması ile iki tür iminoksi radikali oluşmaktadır. A ile gösterilen birinci radikalde azot ve hidrojen yarılmalari gözlenmektedir. B ile gösterilen ve konsantrasyonu A radikalinin % 15 - 20 si civarında bulunan radikalde ise azot yarılmalari gözlenmiş fakat hidrojen yarılmalari çözölememiştir.

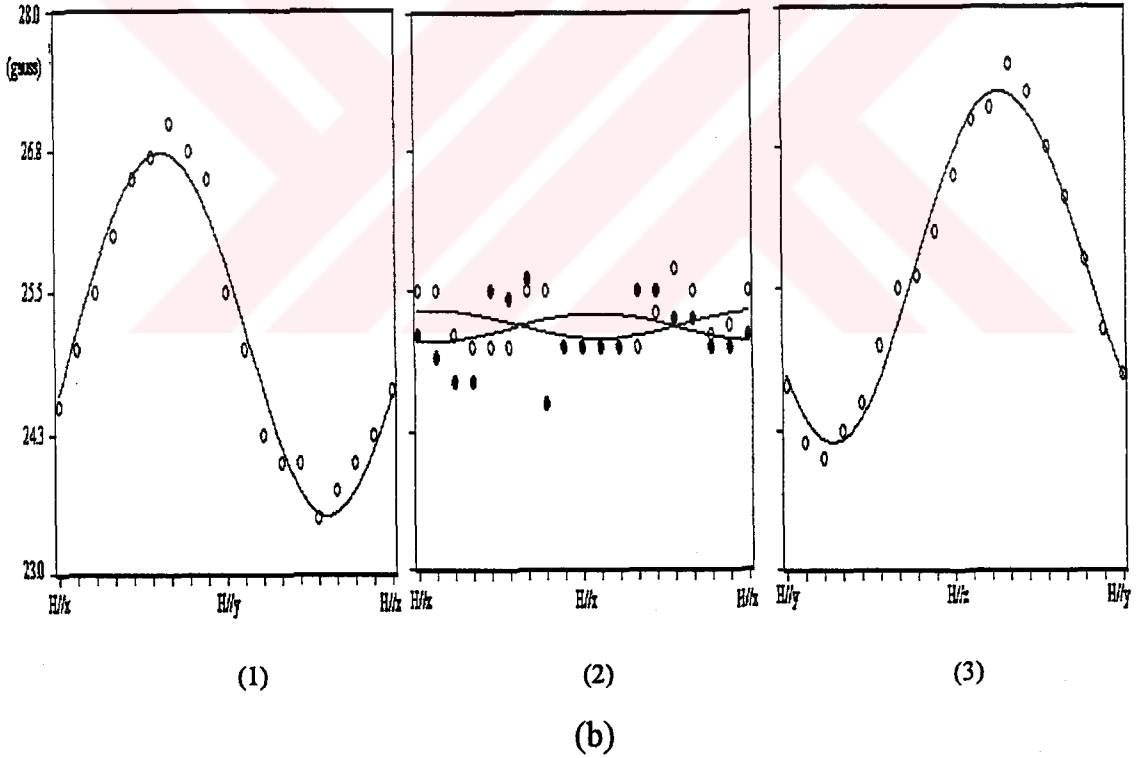
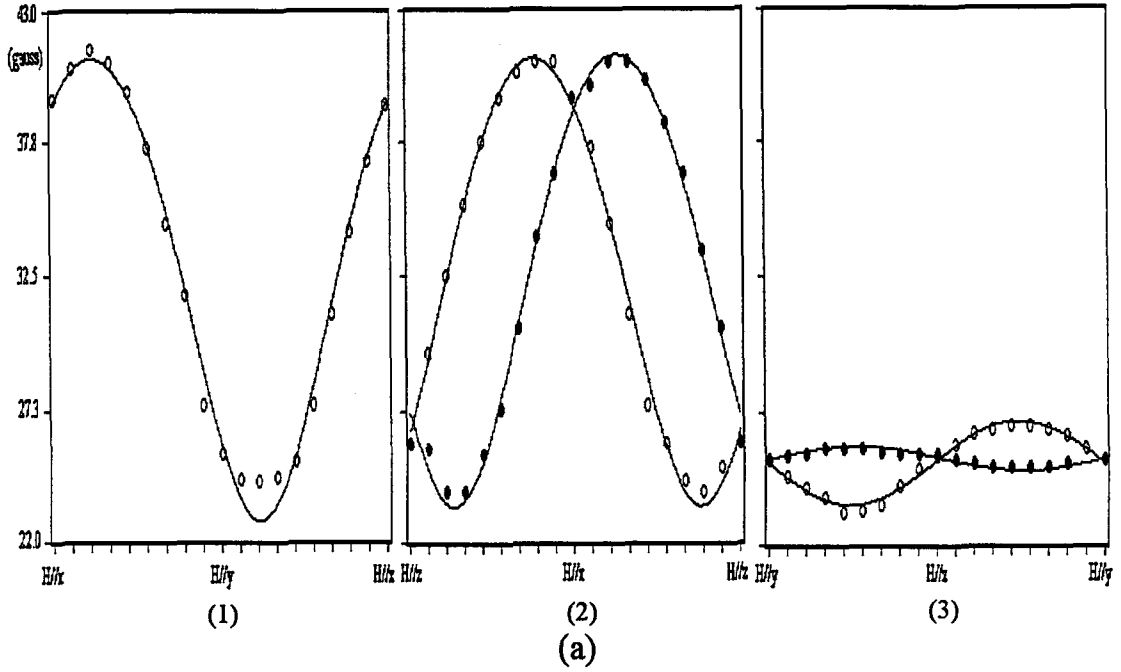
Yönelmiş radikallerin ESR spektrumlarını yorumlamak için

$$\mathcal{H} = \beta \bar{S} \bar{g} \bar{H} + \sum_i \bar{S} \bar{T} \bar{I}_i \quad (6.3)$$

spin Hamiltoniyen bağıntısı kullanılmıştır. Burada i , toplamın tüm magnetik çekirdekler üzerinden yapılacağını ifade etmektedir. Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 da sırasıyla radikal A ya ait aş.i.y. yarılmalari ve g değerlerinin birbirine dik üç düzlemdeki değişimleri verilmiştir. I ve II rakamları site yarılmalari göstermektedir. Alan x , y ve z eksenleri boyunca yöneldiğinde site yarılmalari gözlenmemiştir.

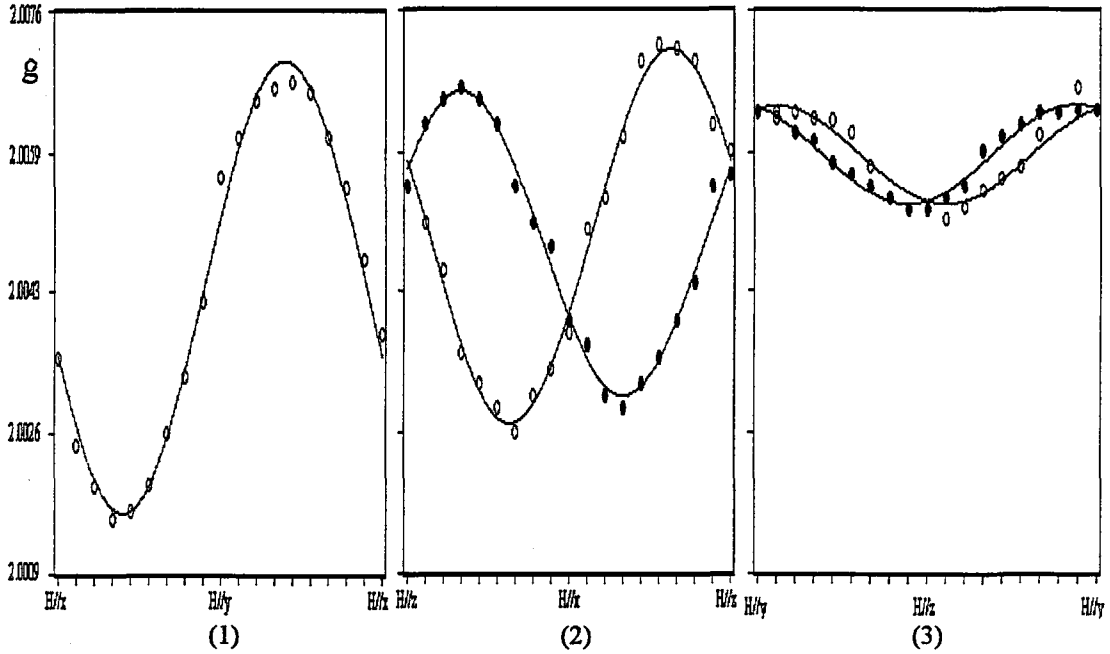
Şekil 6.10 da B ile gösterilen radikalın ^{14}N aş.i.y. yarılmalari ve g değerlerinin üç dik eksen etrafındaki dönme açısına bağıli olarak değişimleri verilmiştir.

A radikalinde azot aş.i.y. yarılmalari bir miktar anizotrop olmasına rağmen hidrojen yarılmalari büyük ve izotropiktir. Birinci mertebe kaymalar gözönüne alınarak ölçölen aş.i.y. yarılmalari ve g değerlerinden elde edilen tensörler, bunların esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Çizelge 6.3 de



Şekil 6.8 Fenilglioksim tek kristalinde gözlenen radikal A ya ait a) ^{14}N aş.i.y. yarılmalarının b) Proton aş.i.y. yarılmalarının üç dik düzlemdeki yönelimlere göre değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir.

(I ve II rakamları site yarılmalarını "o" Site I deki, "●" Site II deki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel eğrilere en iyi uyan eğrilerdir.)

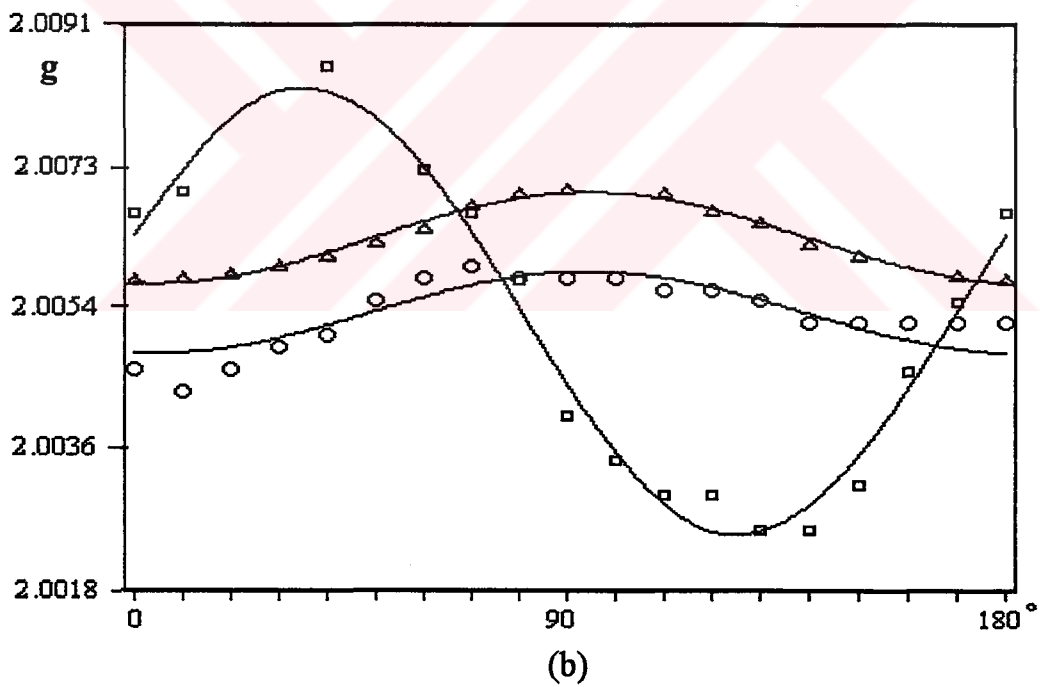
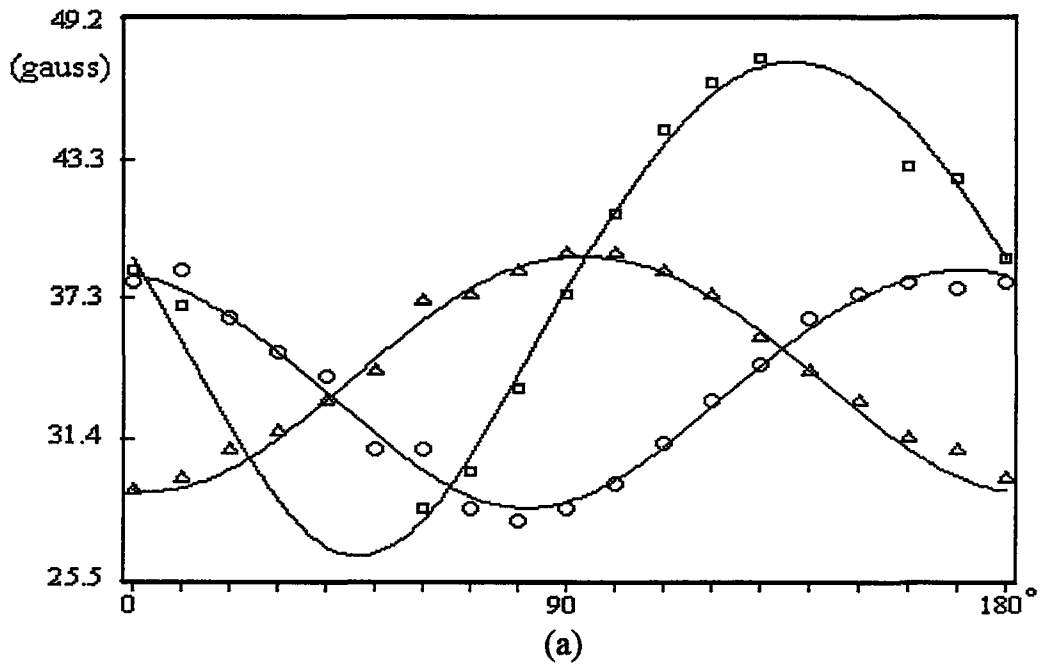


Şekil 6.9 Fenilglioksim tek kristalinde radikal A ya ait g değerlerinin üç dik düzlemdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir.

(I ve II rakamları site yarılımlarını; "o" Site I e ait deneysel değerleri, "•" Site II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

verilmiştir. B radikaline ait ^{14}N aş.i.y. tensörü, g tensörü ve bunların esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri Çizelge 6.4 de verilmiştir.

Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4 de görüldüğü gibi A ve B radikalinin ^{14}N aş.i.y. ve g nin ortalama değerleri birbirine yakındır. B radikalinde proton yarılımları ve site yarılımları gözlenememiştir. Ancak B radikaline ait çizgilerin zayıf ve geniş olması ayrıca birçok yönelimde diğer radikale ait çizgilerin altında kalması bu yarılımları görmemizi engellemiş olabilir. B radikaline ait ^{14}N aş.i.y. yarılımasının ortalaması (34.5 G) A radikalinkinden biraz büyüktür (29.5 G). Çizelge 6.2 de görüldüğü gibi bu durum izomerik iminoksi radikallerinin karakteristik özelliğidir. Öyleki *cis*- izomerlerinde azot aş.i.y. yarılımlarının izotropik bileşeni, *trans*- izomerinkinden daha küçüktür. Proton yarılması ise *cis*- izomerinde büyük ve izotropik, *trans*- izomerinde ise küçük olup 5 - 7 G arasında değişmektedir.



Şekil 6.10 Fenilglioksim tek kristalinde gözlenen radikal B ye ait a) ^{14}N aş.i.y. yarımalarının b) g değerlerinin düzlemlerdeki yönelimlere göre değişimleri.

("□" xy düzlemindeki, "o" xz düzlemindeki, "Δ" yz düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

Çizelge 6.3 Işınlama sonucu fenilglioksimde oluşan A ile gösterilen radikalın ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. (Ölçüm hataları g değeri için ∓ 0.0002 , ^{14}N ve proton aş.i.y. değeri için ∓ 2 G tur.)

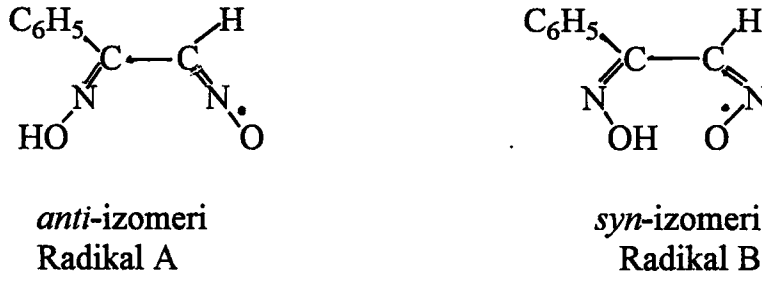
Tensörler	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
SITE I		
g Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.015124 & -0.010193 & -0.008177 \\ -0.010193 & 4.0232465 & 0.000831 \\ -0.008177 & 0.000831 & 4.022353 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0055$ $g_{y'y'} = 2.0083$ $g_{z'z'} = 2.0017$ $g_{\text{ort}} = 2.0052$	$\begin{bmatrix} -0.78 & 0.62 & 0.02 \\ 0.48 & 0.63 & -0.61 \\ 0.39 & 0.47 & 0.79 \end{bmatrix}$
^{14}N aş.i.y. çiftlenim tensörü (A)		
$\begin{bmatrix} 1542 & 388 & 386 \\ 388 & 656 & 25 \\ 386 & 25 & 675 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 42.5$ G $A_{YY} = 25.3$ G $A_{ZZ} = 20.6$ G $A_{\text{ort}} = 29.5$ G	$\begin{bmatrix} 0.90 & 0.31 & 0.31 \\ 0.02 & 0.68 & -0.73 \\ -0.44 & 0.66 & 0.61 \end{bmatrix}$
Proton aş.i.y. çiftlenim tensörü (A)		
$\begin{bmatrix} 617 & 76 & 2 \\ 76 & 636 & -61 \\ 2 & -61 & 677 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 27.2$ G $A_{YY} = 25.6$ G $A_{ZZ} = 23.2$ G $A_{\text{ort}} = 25.3$ G	$\begin{bmatrix} 0.40 & 0.66 & -0.64 \\ -0.64 & -0.29 & -0.71 \\ -0.66 & 0.69 & 0.31 \end{bmatrix}$
SITE II		
g Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.015973 & -0.010193 & 0.006336 \\ -0.010193 & 4.0232465 & -0.000831 \\ 0.006336 & -0.000831 & 4.022156 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0054$ $g_{y'y'} = 2.0081$ $g_{z'z'} = 2.0018$ $g_{\text{ort}} = 2.0051$	$\begin{bmatrix} 0.01 & 0.52 & 0.85 \\ 0.59 & -0.69 & 0.42 \\ -0.81 & -0.50 & 0.32 \end{bmatrix}$
^{14}N aş.i.y. çiftlenim tensörü (A)		
$\begin{bmatrix} 1527 & 385 & -428 \\ 385 & 652 & -84 \\ -428 & -84 & 691 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 42.8$ G $A_{YY} = 24.2$ G $A_{ZZ} = 21.2$ G $A_{\text{ort}} = 29.4$ G	$\begin{bmatrix} 0.88 & 0.31 & -0.35 \\ 0.03 & 0.70 & 0.71 \\ 0.47 & -0.64 & 0.61 \end{bmatrix}$
Proton aş.i.y. Çiftlenim Tensörü (A)		
$\begin{bmatrix} 671 & -61 & -2 \\ -61 & 637 & 76 \\ -2 & 76 & 623 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 27.2$ G $A_{YY} = 25.6$ G $A_{ZZ} = 23.2$ G $A_{\text{ort}} = 25.3$ G	$\begin{bmatrix} 0.60 & 0.67 & 0.44 \\ -0.74 & 0.24 & 0.63 \\ 0.32 & -0.70 & 0.64 \end{bmatrix}$

Çizelge 6.4 Fenilglioksimin ışınlanmasıyla oluşan radikal B nin ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. (Ölçümlerdeki hata aş.i.y. yarılımları için ± 2 G ve g değerleri için ± 0.0003 tür.)

Tensörler	Esas Eksen Değerleri	x, y ve z ye göre Yön Kosinusleri
$\overset{=2}{g}$ Tensörü $\begin{bmatrix} 4.0267215 & 0.011007 & -0.000411 \\ 0.011007 & 4.018537 & -0.000318 \\ -0.000411 & -0.000318 & 4.023322 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'}=2.0058$ $g_{y'y'}=2.0086$ $g_{z'z'}=2.0027$ $g_{ort}=2.0057$	$\begin{bmatrix} -0.04 & -0.03 & 0.82 \\ 0.82 & 0.57 & -0.05 \\ -0.05 & -1.00 & 0.00 \end{bmatrix}$
^{14}N aş.i.y. Çiftlenim Tensörü ($\overset{=2}{A}$) $\begin{bmatrix} 1523 & -767 & -43 \\ -767 & 1448 & -95 \\ -43 & -95 & 856 \end{bmatrix}$	$A_{XX}=47.5$ G $A_{YY}=30.1$ G $A_{ZZ}=25.8$ G $A_{ort}=34.5$ G	$\begin{bmatrix} 0.72 & -0.69 & 0.02 \\ 0.34 & 0.32 & -0.87 \\ 0.60 & 0.65 & 0.46 \end{bmatrix}$

Fenilglioksimin ışınlanması sonucunda oksimlerden birine bağlı hidroksil hidrojeninin kopmasıyla iminoksi radikali oluşmaktadır. Radikal A *anti*-izomeridir (N-O ile C-H *cis*- durumda). Radikal A ya göre konsantrasyonu % 15 - 20 olan radikal B *syn*- izomeridir (N-O ile C-H *trans*- durumdadır). Bu sonuçlar daha önceki çalışmalarla ve teori ile çok uyumludur. Radikal B de proton yarılımları çok küçük olduğundan gözlenememiştir. Radikallerin açık formülleri Şekil 6.11 de verilmiştir.

σ -radikali olarak adlandırılan iminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektron, oksijenin p orbitali ile azot atomu üzerindeki bağ yapmayan sp^2 hibrid orbitalinden oluşan bir orbitalde bulunur. Bu orbital molekülün C=N deki π bağının düğüm noktasının bulunduğu düzlemde uzanır. Çiftlenmemiş



Şekil 6.11 Fenilglioksimin oda sıcaklığında gama ışınıyla ışınlanması ile oluşan izomerik iminoksi radikalleri.



Şekil 6.12 İminoksi radikallerinde azot ve oksijen atomları üzerine delokalize olmuş elektronu temsil etmek için kullanılan kanonik yapılar.

elektron azot ve oksijen üzerine delokalize olmuştur. Radikal genel olarak Şekil 6.12 de gösterilen yapıların bir karışımı ile temsil edilebilir.

Anti-izomerik iminoksi radikalinde (Radikal A) seçilmiş x, y ve z eksenleri boyunca ^{14}N ve proton a.ş.i.y. ve g tensörlerinin elemanları Çizelge 6.3 te her site için ayrı ayrı görülmektedir. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesiyle esas eksen değerleri ve tensörün köşegen olduğu uzayın eksenlerinin, seçilmiş x, y ve z ye göre yönelimini gösteren yön kosinüsleri bulunmuştur. Site I ve II için ^{14}N a.ş.i.y. yarılmalarının ortalama değerleri 29.5 G ve 29.4 G tur. İç kabuklardaki spin kutuplanması gözönüne alınmazsa iminoksi radikalinde ^{14}N izotropik yarılması, çiftlenmemiş elektronun bulunduğu yarı dolu orbitale azot atomunun s orbitalinin katkısının bir ölçüsüdür. Başka bir deyişle bu yarılma

çiftlenmemiş elektron orbitalinin s karakterini gösterir. ^{14}N atomu için çiftlenmemiş elektron tümüyle s orbitalinde olduğunda hesaplanmış izotropik aş.i.y. etkileşmesi

$$(8\pi g\beta\gamma/3h)|\psi_{2S}(0)|^2 = 552 \text{ G} \quad (6.4)$$

olarak bulunmuştur[80]. Buna göre *anti*-iminoksi radikalinin s karakteri Çizelge 6.3 deki deneysel sonucumuzun kullanılması ile

$$|C_S|_A^2 = 29.45/552 = 0.053$$

bulunur. Bu değer *syn*-izomeri için

$$|C_S|_B^2 = 34.5/552 = 0.0625$$

olur. *Anti*-iminoksi radikalinin ^{14}N aş.i.y. izsiz anizotropik tensörünün esas eksen değerleri

<u>(Site I)</u>	<u>(Site II)</u>
$ A_{XX} - A_{\text{ort}} = 13.0 \text{ G}$	$ A_{XX} - A_{\text{ort}} = 13.4 \text{ G}$
$ A_{YY} - A_{\text{ort}} = 4.2 \text{ G}$	$ A_{YY} - A_{\text{ort}} = 5.2 \text{ G}$
$ A_{ZZ} - A_{\text{ort}} = 8.9 \text{ G}$	$ A_{ZZ} - A_{\text{ort}} = 8.2 \text{ G}$

biçimindedir. Bu dipolar tensörün terimlerinin işaretleri deneylerimizden belirlenememiştir. Anizotropik dipolar yarılmaları, radikalın azot çekirdeği üzerindeki p karakterinin bir ölçüsüdür. Çiftlenmemiş elektronun tümüyle azot atomunun p orbitalinde olması durumunda hesaplanmış dipolar aş.i.y. yarılmaları

$$(2g\beta\gamma/5h)\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 17.1 \text{ G} \quad (6.5)$$

dur. p orbitali silindirik simetriye sahiptir. Silindirik simetriden küçük sapmalar, çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitale yakın orbitallerdeki spin kutuplanmalarından kaynaklanır. Bu sapmaları ihmal edersek *anti*-iminoksi radikalının p karakteri

$$\left|C_p\right|_A^2 = 13.2/34.2 = 0.386$$

olur. Bu değerler gözönüne alınırsa *anti*-iminoksi radikallerinde azot üzerindeki toplam spin nüfusu

$$\left|C_s\right|_A^2 + \left|C_p\right|_A^2 = 0.439$$

olur. *Syn*-izomerik iminoksi radikali için anizotropik dipolar yarılmaları ve radikalin p karakteri aynı yolla hesaplanabilir. Bu hesaplamalar sonucunda

$$\left|C_p\right|_B^2 = 0.38 \text{ bulunmuştur. Buna göre bu radikalde azot çekirdeği üzerindeki}$$

toplam spin yoğunluğu

$$\left|C_s\right|_B^2 + \left|C_p\right|_B^2 = 0.443$$

olur. Her iki radikal için kalan spin yoğunluğu oksijen atomu üzerindedir. σ -radikali olarak bilinen iminoksi radikalinde çiftlenmemiş elektron, azot ve oksijenin bağ yapmayan orbitallerinin oluşturduğu antibağa yerleştiğinden

$$\Psi_0 = C_N \psi_N - C_O \psi_O \quad (6.6)$$

olur. Burada ψ_O , oksijen atomunun 2p orbitaline ait dalga fonksiyonu ve

$$\psi_N = \dots + C_{2s}^N \phi_{2s}^N + C_{2p}^N \phi_{2p}^N + \dots \quad (6.7)$$

dır. Diğer orbitallerdeki spin yoğunlukları ihmal edilirse her iki radikal için çiftlenmemiş elektronun dalga fonksiyonları

$$\Psi_0(A) = (0.439)^{1/2} \psi_N - (0.561)^{1/2} \psi_O$$

$$\Psi_0(B) = (0.443)^{1/2} \psi_N - (0.557)^{1/2} \psi_O$$

şeklinde ifade edilebilir. Radikallerin s ve p karakterleri C=N-O bağ açısını hesaplamak için kullanılır. Bunun için Coulson formülü [56]

$$\theta = 2 \cos^{-1} \left[(\lambda^2 + 2)^{-1/2} \right] \quad (6.8)$$

kullanılabilir. Burada $\lambda^2 = |C_p|^2 / |C_s|^2$ dir. Daha önce hesaplanmış olan $|C_p|^2$ ve $|C_s|^2$ değerlerinin kullanılması sonucu *anti*-izomerik radikal için $\lambda_A^2 = 7.28$, *syn*-izomerik iminoksi radikali için $\lambda_B^2 = 6.08$ elde edilen değerleri kullanılarak her iki radikal için C=N-O bağ açıları

$$\theta(A) = 141.67^\circ \quad \theta(B) = 138.8^\circ$$

olarak bulunur. Çizelge 6.5 de izomerik iminoksi radikallerinin geometrik ve elektronik yapılarının karşılaştırılması görülmektedir.

Bağ açısı hesaplamalarında CNO grubunun C_{2v} sistemine sahip olduğunu ve iki katlı eksenin CNO bağ açısının açılırtayı olduğunu kabul ettik. Halbuki C ve O atomları özdeş olmadığı için C-N ve N-O bağları aynı uzunlukta olamayacağından CNO parçası C_{2v} simetrisine sahip olamaz.

Bu noktada iminoksi radikallerinin yapısı radikalın izoelektroniği olan moleküllerle veya radikallerle karşılaştırılabilir. CO_2^- radikali veya NO_2 molekülü iminoksi radikalının izoelektroniğidir. N_2O^- radikali de iminoksi radikalının izoelektroniği olarak alınabilir. CO_2 ve N_2O moleküllerinin temel durumda lineer olduğu bilinmektedir. CO_2 ve N_2O molekülleri 16 elektronlu sistemlerdir. Halbuki bunların anyon radikalleri ve NO_2 molekülü 17 elektronlu sistemlerdir. Fenilglioksimde meydana gelen iminoksi radikallerine iminoksi grubundaki karbona bağlı her bağdan bir elektron verildiği için bu radikaller de 17 elektronlu sistemlerdir. AB_2 türündeki moleküllerin moleküler yörüngelerinin azalan bağ enerjilerine göre sıralanmaları Walsh diyagramlarına göre yapılır[81]. 17 den az değerlik elektronu bulunan numunelerde tüm elektronlar bağ özelliği gösteren orbitallere (Şekil 6.13 teki s_1 , s_2 , σ_g , σ_u , π_u , π_g) yerleştirilebilirler.

Bu sebeple radikali veya molekülü antibağ karakterinden kurtarmak için bükme gerek yoktur. 17 değerlik elektronlu numunelerde ise en son elektron

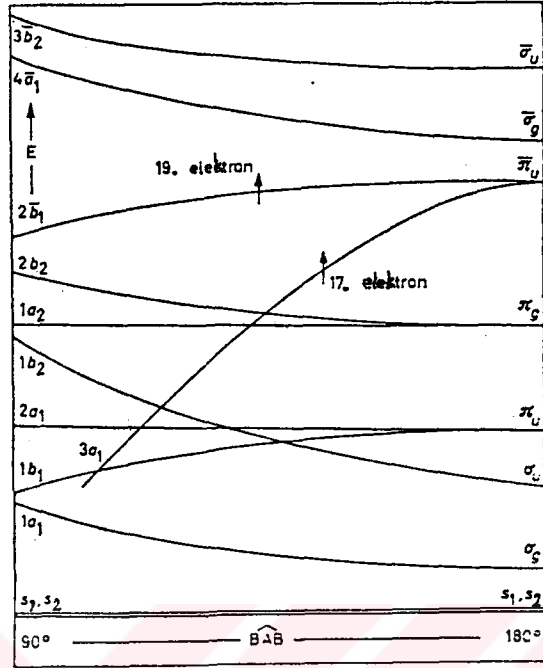
Çizelge 6.5 Gama ışınları ile ışınlanmış fenilglioksim tek kristalinde oluşmuş izomerik iminoksi radikallerinin geometrik ve elektronik yapısıyla ilgili parametreler.

Parametreler	Radikal A	Radikal B
ρ_{2s}^N	0.053	0.0625
ρ_{2p}^N	0.386	0.380
p/s	7.28	6.08
$\widehat{C=N-O}$	141.67°	138.8°
ρ_N	0.439	0.443
ρ_O	0.561	0.557

C_{2V} simetrisindeki $3a_1$ orbitaline ($\bar{\pi}_u$ antibağ orbitali) yerleşir. İminoksi radikalinde çiftlenmemiş elektron tümünden azot üzerindeki s orbitaline [Walsh diyagramındaki $3a_1(s)$] yerleşmiş olsaydı CNO bağ açısı 90° , $\bar{\pi}_u$ antibağ orbitaline yerleşseydi bağ açısı 180° olacaktı. Başka bir deyişle azotun s karakterinin $\bar{\pi}_u$ orbitaline katkısı, bağ açısının azalmasıyla orantılı olarak artar. Bağ açısı 90° olduğunda $\bar{\pi}_u$ orbitali azot üzerindeki s orbitali ile özdeşleşir. Bu bükülme açısı büyük ölçüde $3a_1$ orbitalindeki elektronla C=N-O bağlarındaki elektronlar arasındaki itişmeye bağlıdır.

Fenilglioksimin ışınlanmasıyla oluşan *syn*-iminoksi radikalindeki CNO bağ açısının (138.8°) *anti*-izomerininkinden (141.7°) küçük olması, çiftlenmemiş elektronun bulunduğu $\bar{\pi}_u$ antibağ orbitaline azot çekirdeği üzerindeki 2s orbitalinden gelen katkının daha fazla olduğunu gösterir. İminoksi radikallerinde bu katkı π -radikallerinden daha büyüktür. Bununla birlikte iminoksi radikallerinde Çizelge 6.5 te görüldüğü gibi çiftlenmemiş elektronun s orbitalinde bulunma olasılığı 0.05 - 0.06 arasında iken, p orbitalinde bulunma olasılığı 0.38 olduğundan çiftlenmemiş elektronun σ orbitalinden ziyade $\bar{\pi}_u$ antibağ orbitalinde bulunduğu anlaşılmaktadır.

Fenilglioksimde oluşan izomerik iminoksi radikallerinin anizotropik g değerleri Çizelge 6.1 deki değerlerle uyumludur. İminoksi radikallerinin



Şekil 6.13 AB_2 molekülleri için yörüngeleri ve yörünge enerjilerini gösteren Walsh korolasyon diyagramı

anizotropik g değerlerinin bu radikalın izoelektronikleri olan CO_2^- ve NO_2 nin g değerleriyle benzer olmasını bekleriz. CO_2^- radikal iyonu için $g_{x'x'} = 2.0032$, $g_{y'y'} = 1.9975$ ve $g_{z'z'} = 2.0014$ dır[56]. NO_2 için bu değerler içinde bulunduğu numuneye göre değişmesine rağmen $g_{or} = 2.001$ ile 1.9994 arasındadır. İzomerik iminoksi radikalleri için köşegen elemanları Çizelge 6.3 ve 6.4 te verilmiştir. *Anti*-iminoksi radikalinde $g_{x'x'}$ ve $g_{y'y'}$ değerleri serbest elektronunkinden (2.0023) daha büyüktür. $g_{z'z'}$ değeri ise serbest elektronun g değerine yakındır. *Syn*-izomerik radikalinde ise g nin üç bileşeni de serbest elektronun g değerinden büyüktür. Bu radikalde de $g_{z'z'}$ bileşeni serbest elektronun g değerine en yakın olan değerdir. $g_{x'x'}$ ve $g_{y'y'}$ değerleri radikalın izoelektronikleri

olan CO_2^- ve NO_2 ninkilerden büyüktür. Bu farklılık iminoksi radikalinin elektronik yapısının belirlenmesine yardım eder.

Daha önce ifade ettiğimiz gibi iminoksi grubu C_{2v} simetrisine sahip olamaz. Bu simetri yerine tek bir simetri elemanı olan (moleküler düzlemdeki σ_h yansıma düzlemi) C_s (C_{1v}) simetrisine sahiptir. Bu simetride moleküler orbitaller a' ve a'' ile temsil edilirler [82,83]. g değerlerindeki değişimler farklı moleküler orbitallerin çiftleniminden doğar. C_s simetrisi C_{2v} ye göre daha fazla konfigürasyon etkileşmesi ortaya koyar. C_s simetrisinde eksensel vektörler R_x a' olarak ; R_y ve R_z a'' olarak dönüşür. $g_{y'y'}$ ve $g_{z'z'}$ değerlerindeki değişimler a' ile a'' nün a'' eksensel vektör dönüşümüyle çiftlenimine bağlıdır. $g_{x'x'}$ değerindeki değişimler ise a' ile a' nün a' eksensel vektör yoluyla karışmasındandır[56].

C_s simetrlili numuneler için elektronik konfigürasyon

$$(\text{çekirdek})(a'')^2(a')^2(a')^1(a'')^0$$

şeklinde dir. En üstteki yarı dolmuş orbitalle yanındaki dolmuş orbital aynı simetriye sahip olduğundan (a') uygun bir bağ açısı oluşturacak şekilde birbirlerini iterler. a'' bağ açısından etkilenmediği için bu etkileşme ile dolu a' orbitali, dolu a'' orbitalinin altına itilir. Bu durumda yeni elektronik konfigürasyon

$$(\text{çekirdek})(a')^2(a'')^2(a')^1(a'')^0$$

şeklinde olacaktır. Organik radikaller için g değerindeki değişimler Bölüm 4.1 de incelenmiş ve Denk.(4.23)

$$\Delta g_{\alpha\alpha} = 2 \sum_n \frac{\sum_{\mu} \langle \psi_0 | \xi_{\mu} L_{\alpha\mu} | \psi_n \rangle \sum_{\nu} \langle \psi_n | L_{\alpha\mu} | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (6.9)$$

bağıntısı ile verilmiştir. a' ve a'' arasındaki çiftlenimin sonucu olarak $g_{y'y'}$ de bir artış meydana gelir. Özel bir bağ açısında a'' ile a' arasındaki enerji farkı çok küçük olacaktır. Bunun sonucunda kuvvetli bir çiftlenim meydana gelerek

$g_{y'y'}$ 'nin artmasına sebep olur. CO_2^- de ise C_{2v} simetrisindeki $3a_1$ ile boş olan $2b_1$ orbitallerinin çiftlenimi sonucunda $g_{y'y'}$ değeri serbest elektronun g değerinin altına düşer.

Bu yeni elektronik konfigürasyon iminoksi radikallerindeki $g_{x'x'}$ deki artışı da izah eder. $g_{x'x'}$ deki artış a' orbitali ile diğer a' orbitallerinin karışması sonucunda meydana gelir. Ancak a' ile diğer a' orbitalleri arasındaki enerji farkı $g_{y'y'}$ dekinden daha büyük olduğundan çiftlenim daha zayıftır.

Radikal A'nın (*anti*-iminoksi radikali) çizgileri xz düzleminde belirgin bir şekilde, yz düzleminde ise bazı yönelimlerde görülebilecek şekilde ikiye yarılmaktadır. Bu yarılmalar radikal çiftlerinden kaynaklanamaz. Çünkü radikal çiftleri sadece sıvı azot sıcaklığında çalışılan numunelerde görülebiliyordu[47,65,66]. Ayrıca iminoksi radikal çiftlerinin dipolar yarılmaları oldukça büyük olup (500 G, 260 G, 170 G gibi) radikal çiftleri oda sıcaklığında kısa sürede bozunmaktadır. Bu yarılmalar farklı iminoksi radikallerinden de gelemez. Çünkü Çizelge 6.3 de görülebileceği gibi $a_{\text{ş.i.y.}}$ ve g tensörlerinin esas eksen değerleri deneysel hata sınırları içinde aynıdır. Bu durumda bu yarılmalar kimyasal olarak aynı, magnetik olarak farklı radikallerden gelen site yarılmalarıdır. Fenilglioksimin kristal yapısını bilemediğimizden, radikallerin esas eksenlerinin numunenin kristal eksenlerine göre yönelimlerini belirlemek mümkün olmamıştır. Ancak site yarılmaları numunenin kristal yapısı hakkında bazı bilgiler verebilir. Bölüm 4.6. da belirtildiği ve Çizelge 4.10 da görüldüğü gibi rastgele bir yönelimde iki site yarılmaları ancak monoklinik sisteme ait kristallerde gözlenebilir. Bu kristal sisteminde magnetik alan iki katlı eksene paralel veya dik olduğunda site yarılmaları gözlenmez.

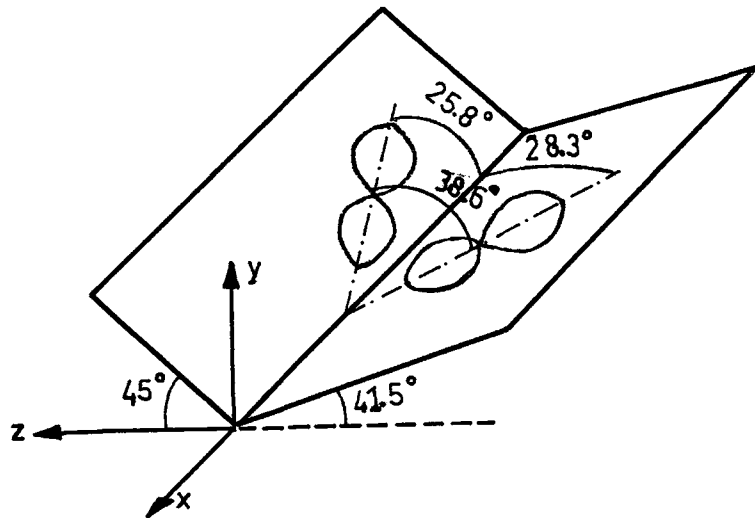
Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 da site yarılmaları görülmektedir. Alan xy düzleminde iken site yarılmaları görülmemektedir. Kristal yapısı bilinmeyen fenilglioksimde site yarılmaları veren *anti*-iminoksi radikallerinin birbirlerine göre yönelimleri belirlenebilir. ^{14}N $a_{\text{ş.i.y.}}$ tensörünün maksimum bileşeninin

CNO bağ açısının açılırtayı üzerinde yöneldiğini, diğer iki bileşenin biri radikal düzlemine dik olmak üzere, bu bileşene dik olduğu bilinmektedir. ^{14}N aş.i.y. tensörünün maksimum bileşenin esas eksen yönü, çiftlenmemiş elektronun azot atomu üzerindeki p orbitalinin spin yoğunluk eksenini yönündedir. Bu özellikten yararlanılarak site yarılması veren radikallerin bu eksenleri arasındaki açı ve seçilmiş eksenlere göre yönelimleri belirlenebilir. Buna göre site yarılması veren radikallerin p orbital eksenleri arasındaki açı Çizelge 6.3 deki yön kosinüslerinden yararlanılarak $\alpha = 38.6^\circ$ bulunmuştur. Şekil 6.14 te site yarılması veren radikallerin orbitallerinin birbirlerine göre yönelimleri gösterilmiştir.

6.4. İzonitrosoasetofenon ($\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi

6.4.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı, izomerleri ve kristallendirilmesi

İzonitrosoasetofenon sodyum etoksilli ortamda asetofenonun alkollü çözeltisine bütül nitrit ilave edilerek (-10°C civarında) sentezlenmiştir[84]. Kristallendirme işlemi alkolde yapılmış ve bu işlem üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 6.14 Fenilglioksim tek kristalinde site yarılması veren radikallerin çiftlenmemiş elektronlarının 2p orbitallerinin birbirine göre yönelimleri.

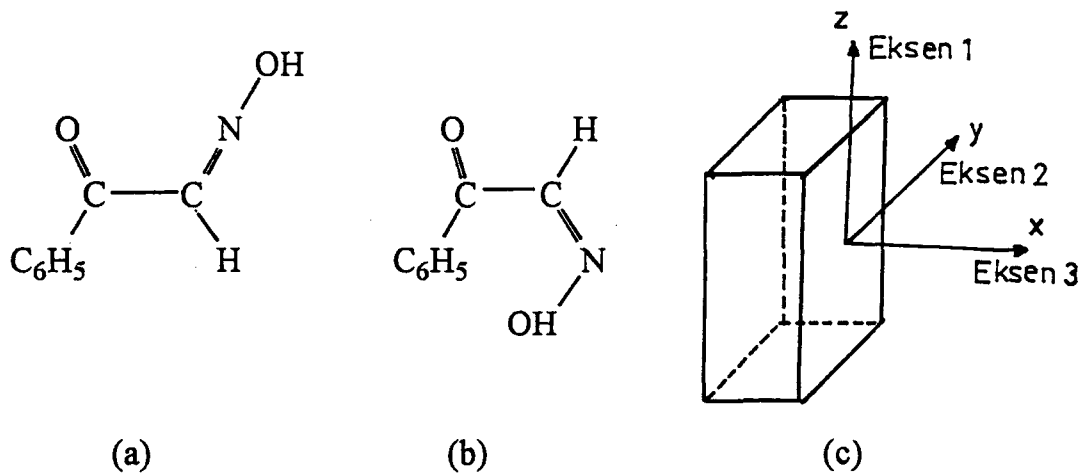
Kristallendirme sonucunda yaklaşık $4 \times 2 \times 0.6$ mm boyutlarında plaka şeklinde renksiz tek kristaller elde edilmiştir. İzonitrosoasetofenon tek kristalinin dış görünüşü ve izomerlerinin açık formülleri Şekil 6.15 de görülmektedir. Bu kristaller monoklinik simetriye sahiptir.

Tek kristaller oda sıcaklığında 0.05 Mrad/saat gücündeki ^{60}Co gama ışını kaynağında 24 saat ışınlanmıştır. Işınlama sonucunda kristallerin rengi değişmemiştir.

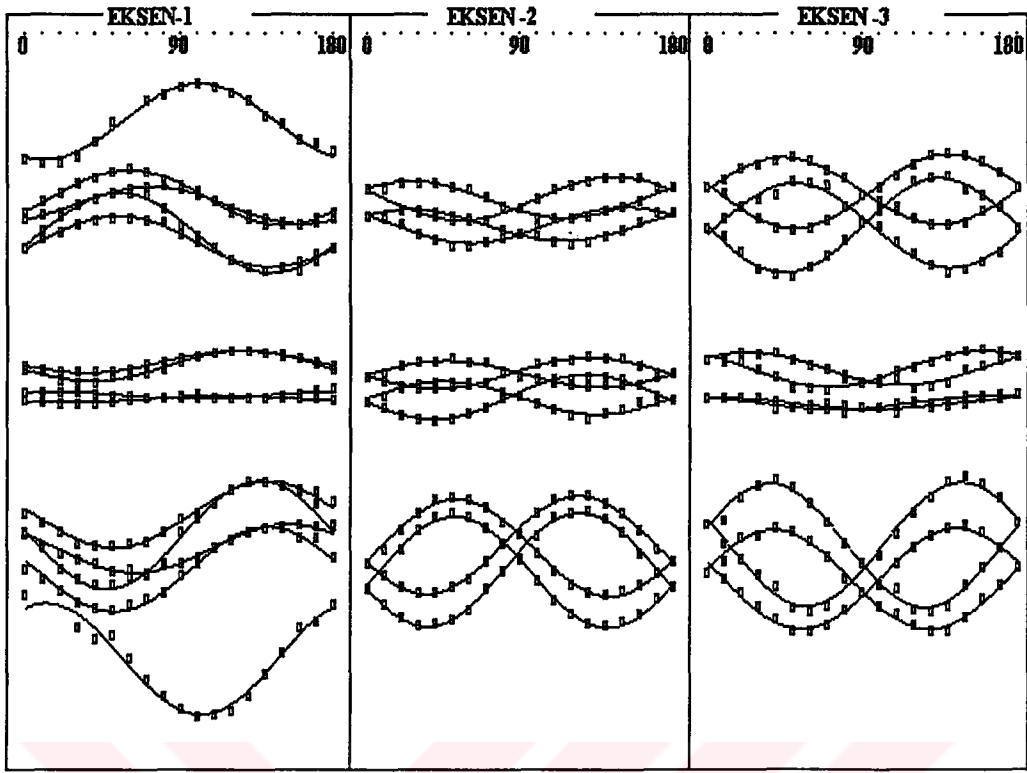
6.4.2. Spektrumlar ve ölçümler

Işınlamadan 12 saat sonra kristal 10° aralıklarla 0° den 180° ye kadar Şekil 6.15 de kristal üzerinde gösterilmiş x, y, z dik eksenleri etrafında döndürülerek ESR spektrumları alınmıştır. Çizgileri takip edebilmek ve çözümlemek için Bölüm 6.3.2. de anlatılan yöntem kullanılmıştır. Belirlenmiş çizgilerin üç eksendeki g^2 değerlerinin dönme açlarına göre değişimleri Şekil 6.16 da görülmektedir.

Kristalin Şekil 6.15c de görülen z eksenini etrafında döndürülerek alınan



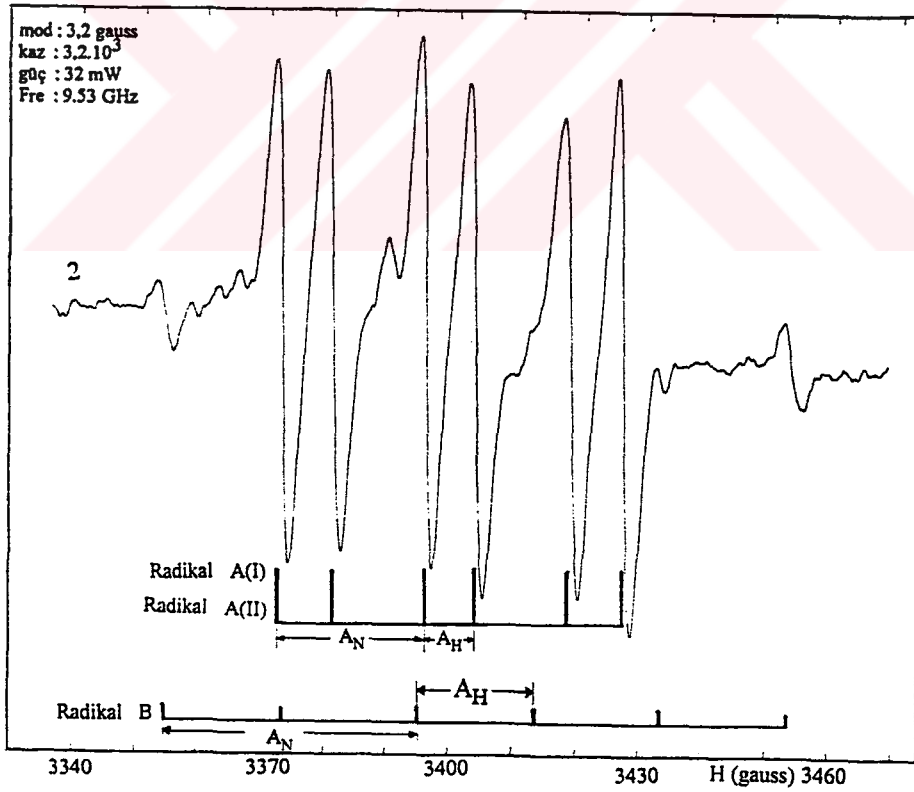
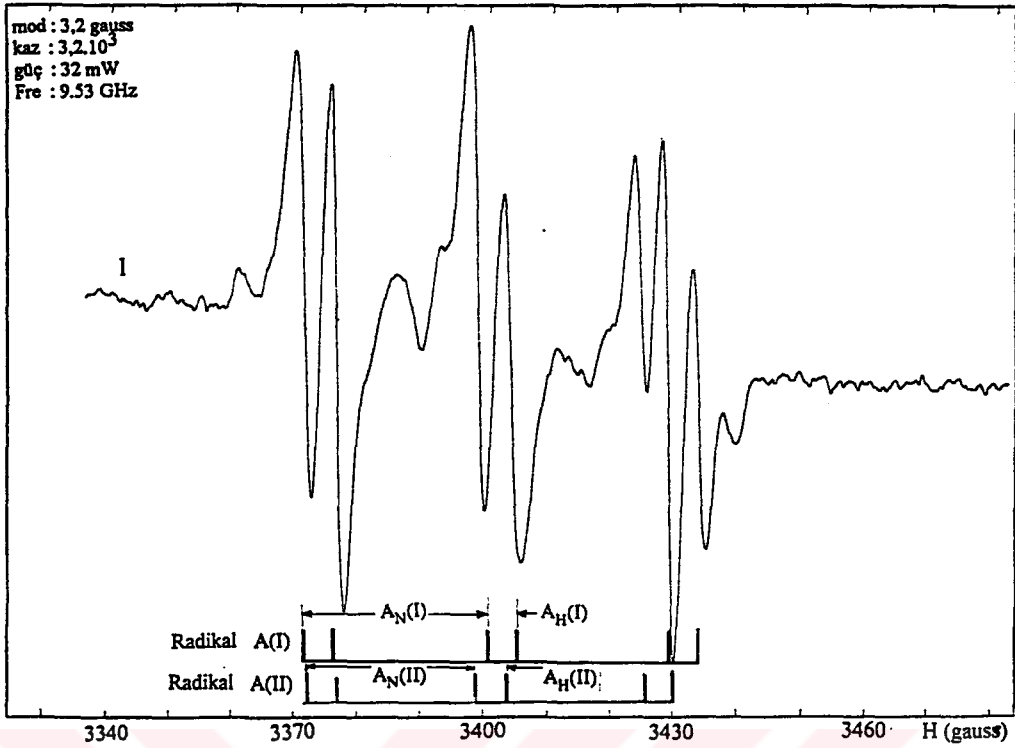
Şekil 6.15 a) İzonitrosoasetofenonun *cis*-izomerinin, b) *trans*-izomerinin kimyasal formülü. c) Tek kristalinin dış görünüşü ve ESR spektrumlarının alındığı eksenler.



Şekil 6.16 İzonitrosoasetofenon tek kristalinin üç eksen etrafında döndürülerek alınan spektrumundaki çizgilerin g^2 değerlerinin değişimleri

spektrumlarında 12 şiddetli çizgi gözlenmiştir. Bu çizgiler pek çok yönelimde üst üste binmiş ve 6 çizgi olarak görülmüştür. Bazı yönelimlerde ise oldukça zayıf 6 çizgi daha gözlenmiştir. ^{14}N ($I = 1$) çekirdeğinin ve protonun ($I = 1/2$) çiftlenmemiş elektronla etkileşmesi sonucunda meydana gelen 6 çizginin site yarılması ile 12 şiddetli çizgiye yarıldığına karar verilmiştir. Bazı yönelimlerde görülen zayıf 6 çizgi ise başka bir iminoksi radikaline aittir. Diğer eksenlerde alınan spektrumlarda görülmeyen bu çizgilerdeki azot yarılmaları yaklaşık 26 G ile 43 G arasında iken proton yarılmaları hemen hemen izotropik olup 25 G civarında ölçülmüştür. z eksenini etrafındaki dönmelerden alınan spektrumlarından iki örnek Şekil 6.17 de verilmiştir.

Kristalin y eksenini etrafında döndürülerek alınan spektrumlarında anizotropluğu z eksenine göre biraz daha fazla olan 12 çizgi gözlenmiştir. z eksenindeki dönmelerdeki bazı yönelimlerde görülen şiddetleri zayıf 6 çizgi



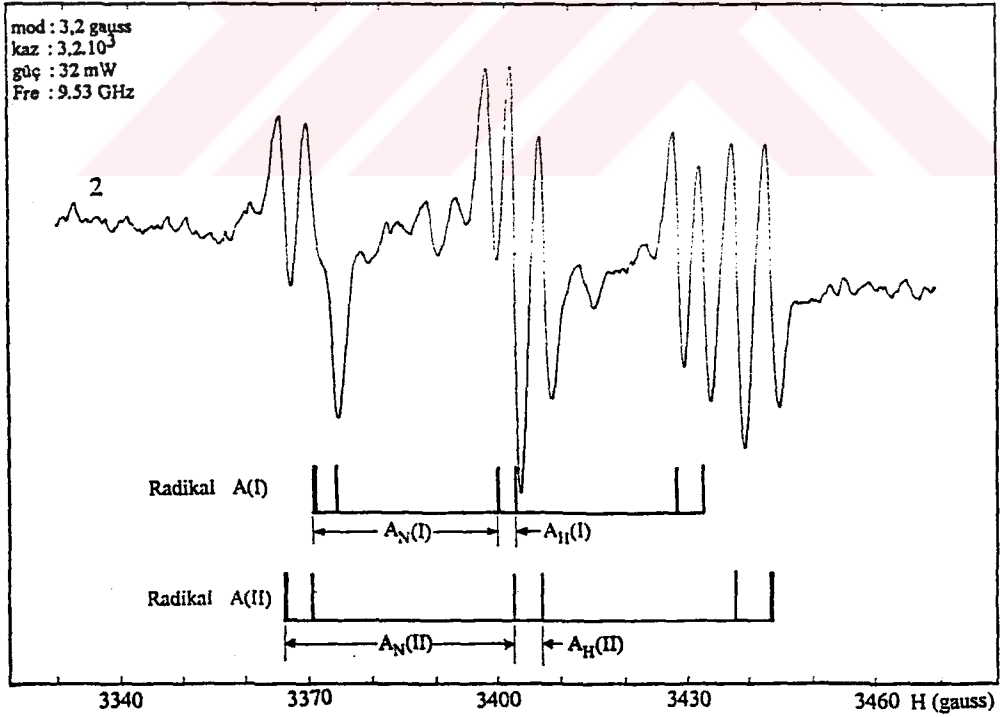
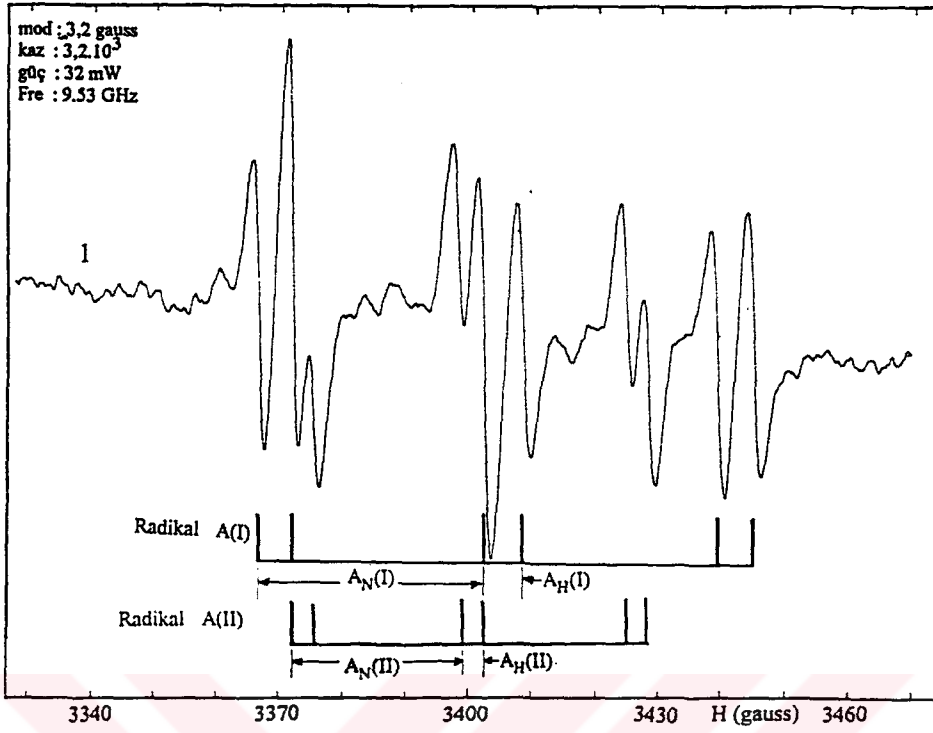
Şekil 6.17 Magnetik alan xy düzleminde iken izonitrosoasetofenon tek kristalinde gözlenen çizgiler. 1) $H//x$ dir. 2) Magnetik alan x eksenine 140° lik bir açıyla yönelmiştir.

y eksenini dönmelerinde gözlenmemiştir. 12 çizgi, birinci ekseninde A ile gösterilen radikale ait 6 çizginin site yarılımları sonucunda oluşmaktadır. Kristalin bu eksen etrafında döndürülmesiyle alınan spektrumlarından iki örnek Şekil 6.18 de verilmiştir.

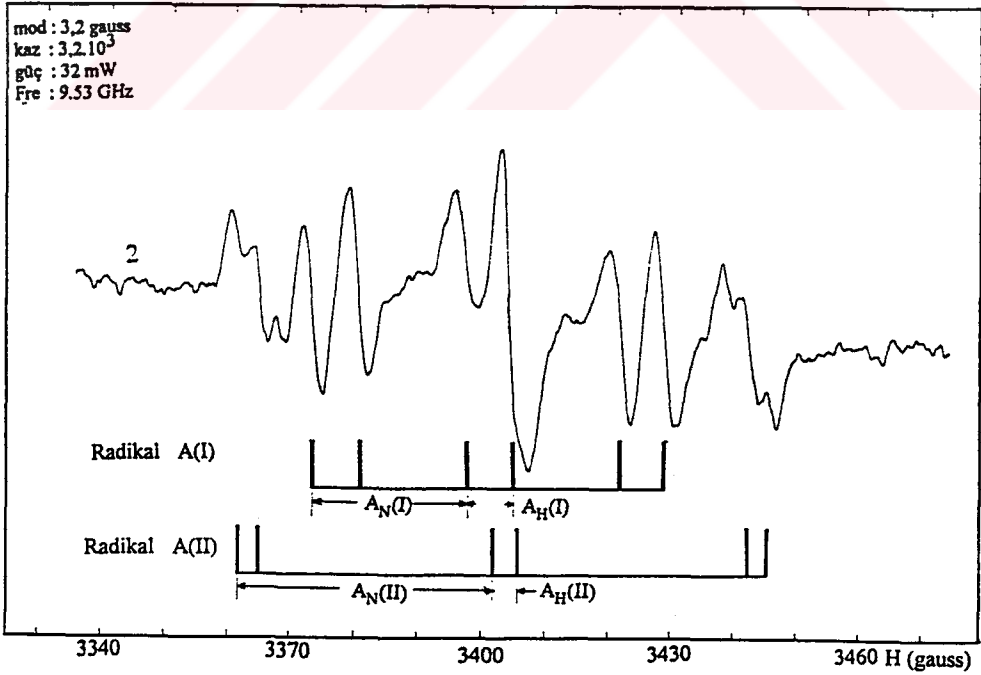
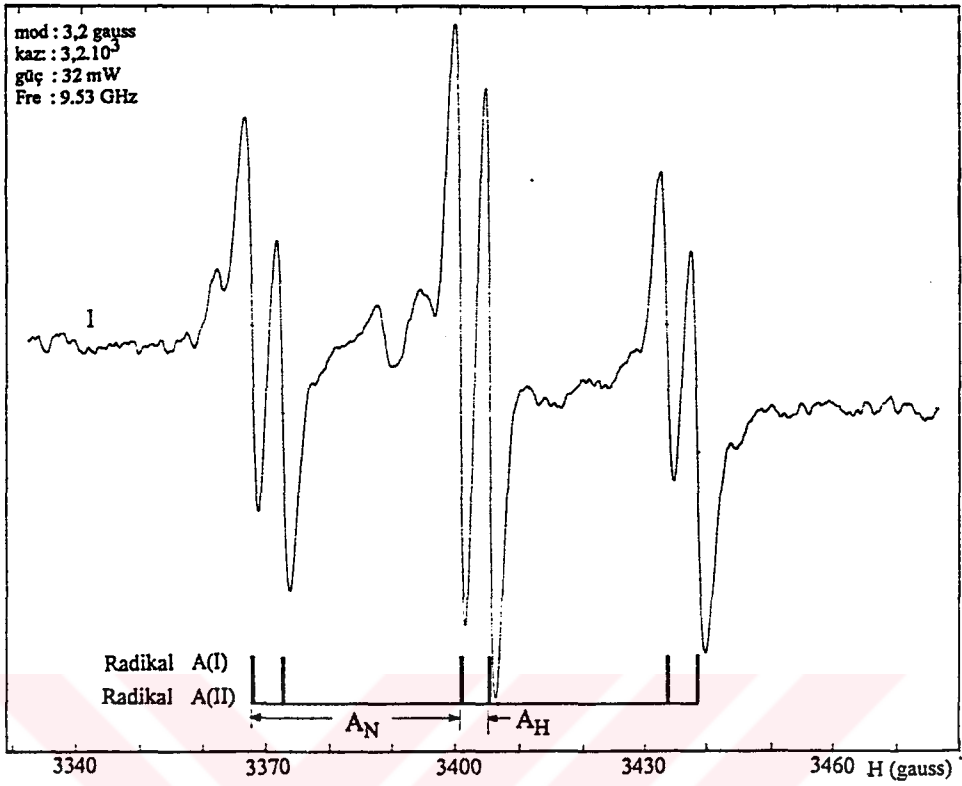
Magnetik alan yz düzleminde yöneldiğinde çizgilerin şiddeti zayıflamakta ve genişlemektedir. Bu durumda yani x eksenini dönmelerinde de 12 çizgi gözlenmiş olup iki örnek spektrum Şekil 6.19 da verilmiştir.

Magnetik alan seçilen eksenler doğrultusunda yöneldiğinde site yarılması görülmemekte ve çizgiler üst üste binmektedir. Site yarılımları I ve II rakamları ile gösterilmiştir. Bu site yarılımlarını veren radikaller kimyasal yapı olarak aynı, magnetik olarak farklıdır.

Bölüm 4.6. da monoklinik sisteme ait kristallerin herhangi bir yöneliminde iki site yarılmasının meydana geldiği gösterilmiştir. Magnetik alan monoklinik simetrisinin iki katlı eksenini boyunca ya da bu eksene dik düzlemde yöneldiğinde site yarılımları gözlenmez. Bu simetride tuzaklanmış radikaller birim hücredeki molekülün bağıl yönelimini koruyorsa birim hücrede kimyasal olarak özdeş dört tane radikalin bulunması mümkündür. İncisyon merkezine göre simetrik olan radikaller magnetik olarak ayrılamaz ve özdeş spektrumlar verirler. Yansıma düzlemine göre simetrik olan radikaller ise magnetik olarak ayrılabilir ve farklı spektrumlar verirler. Monoklinik simetride bizim elde ettiğimiz türden iki radikal olduğu başka araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir[18,42,68]. Spektrumlardaki yarılımlar orta büyüklükte olduklarından birinci mertebe a.ş.i.y. yarılımları gözönüne alınmış, çekirdek-Zeeman etkileşimleri ise ihmal edilmiştir. ^{14}N ve proton yarılımları ile g değerleri Bölüm 6.3.2. de anlatılan yöntemle ölçülmüştür.



Şekil 6.18 Magnetik alan xz düzleminde iken izonitrosoasetofenon tek kristalinde gözlenen çizgiler. 1) Alan z eksenine 30° lik bir açıyla yöneldiğinde, 2) Alan z eksenine 160° lik bir açı yaptığında.



Şekil 6.19 Magnetik alan yz düzleminde iken gama ışınıyla ışınlanmış izonitrosoasetofenonda gözlenen çizgiler. 1) H//z dir. 2) Alan y eksenine 130° lik açı yaptığında.

6.4.3. Radikallerin tanımlanması

Tuzaklanmış radikallerin ESR spektrumlarını yorumlamak için

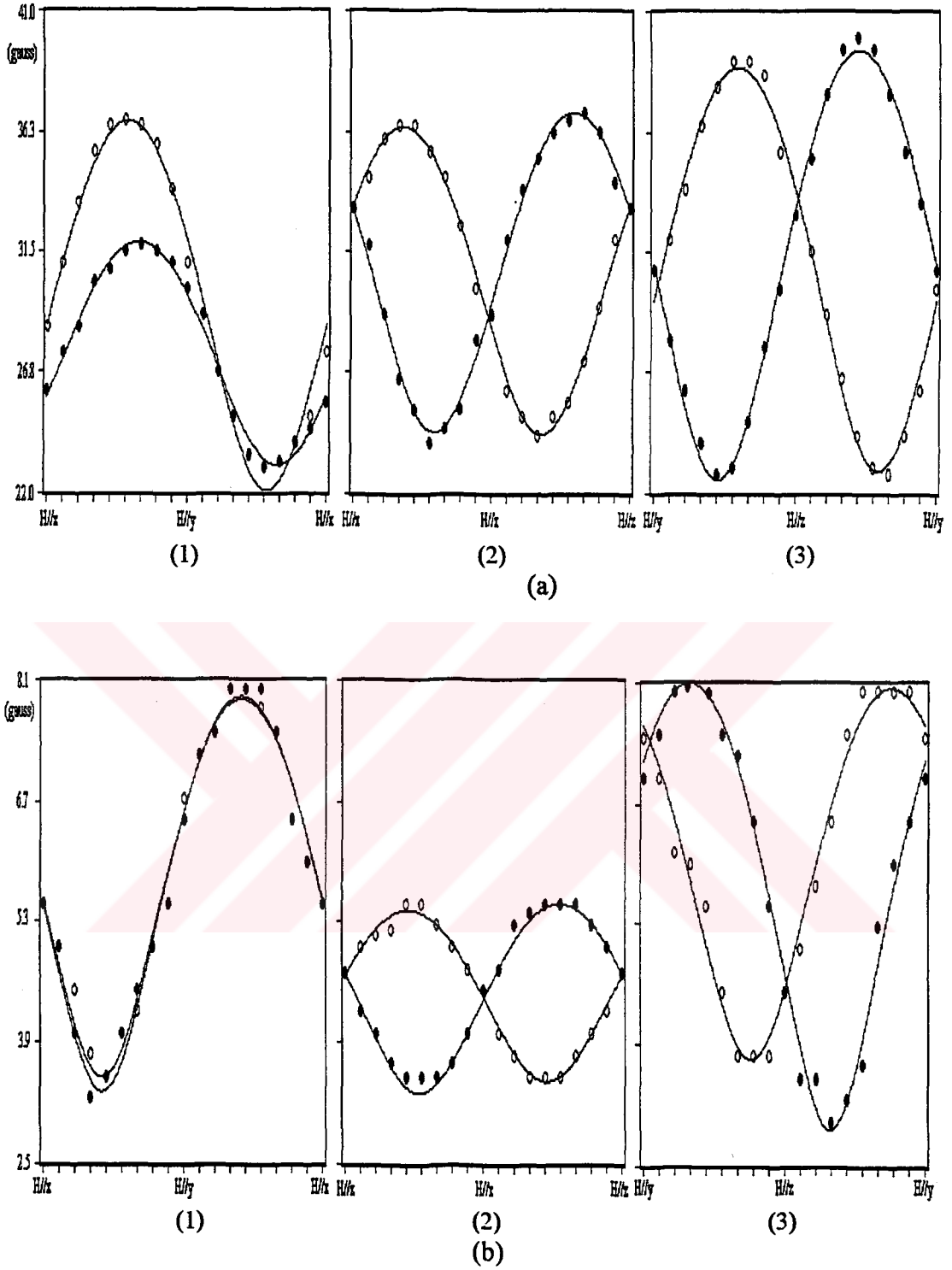
$$\mathcal{H} = \bar{S} \bar{g} \bar{H} + \sum_{i=1}^2 \bar{S} \bar{T} \bar{I}_i$$

spin Hamiltoniyen bağıntısı kullanılmıştır. Burada $i = 1$ ^{14}N çekirdeğini ve $i = 2$ ise protonu göstermektedir. Şekil 6.20 de ^{14}N ve proton yarılımlarının üç dik düzlemdeki değişimleri verilmiştir.

Magnetik alan xy düzlemi içinde olduğunda site yarılması çok küçük olmakta bu nedenle bazı açılarda çizgiler üst üste binmektedir. Bu düzlem monoklinik sistemdeki iki katlı eksene dik olan düzleme hemen hemen paraleldir. Her iki radikaldeki ^{14}N yarılımları aynı açıda maksimum ve minimum olmaktadır. Magnetik alan xy düzleminde x eksenine 50° lik bir açıyla yöneldiğinde ^{14}N yarılımları maksimum, 140° lik bir açıyla yöneldiğinde minimum olmaktadır. Bu düzlemde her site için proton yarılımları yaklaşık olarak aynıdır. Azot yarılımları site I için 22 - 37 G, site II için 23 - 32 G arasında değişmektedir. Bu eksenindeki proton yarılımları 3.5 G ile 8 G arasındadır.

Magnetik alan xz düzleminde z eksenine 30° lik bir açıyla yöneldiğinde site I deki ^{14}N a.ş.i.y. yarılımları maksimum (36.5 G), 120° lik bir açıyla yöneldiğinde minimum (24.2 G) olmaktadır. Site II de ise alan z eksenine 50° lik açı yaptığında ^{14}N yarılması minimum (24 G), 140° lik bir açıyla yöneldiğinde maksimum (37 G) olmaktadır. Bu ekseninde site 'lerdeki proton yarılımları benzer özellikler göstermekte ve 3 G ile 5.5 G arasında değişmektedir.

Kristal x eksenine etrafında döndürüldüğünde ^{14}N a.ş.i.y. yarılımları her iki site için 22.5 G ile 40 G arasında değişmektedir. Site I de magnetik alan y eksenine 60° lik bir açıyla yöneldiğinde ^{14}N yarılması maksimum, 150° lik bir açıyla minimum olmaktadır. Site II de ise ^{14}N yarılması magnetik alan y eksenine 40° lik bir açı yaptığında minimum, 130° de maksimum olmaktadır.



Şekil 6.20 İzonitrosoasetofenon tek kristalinde radikal A ya ait a) ^{14}N çekirdeğinin, b) protonun a.ş.i.y. yarılımlarının birbirine dik üç düzlemdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir.

(I ve II rakamları site yarılımlarını; "o" site I e ait; "•" Site II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğilerdir.)

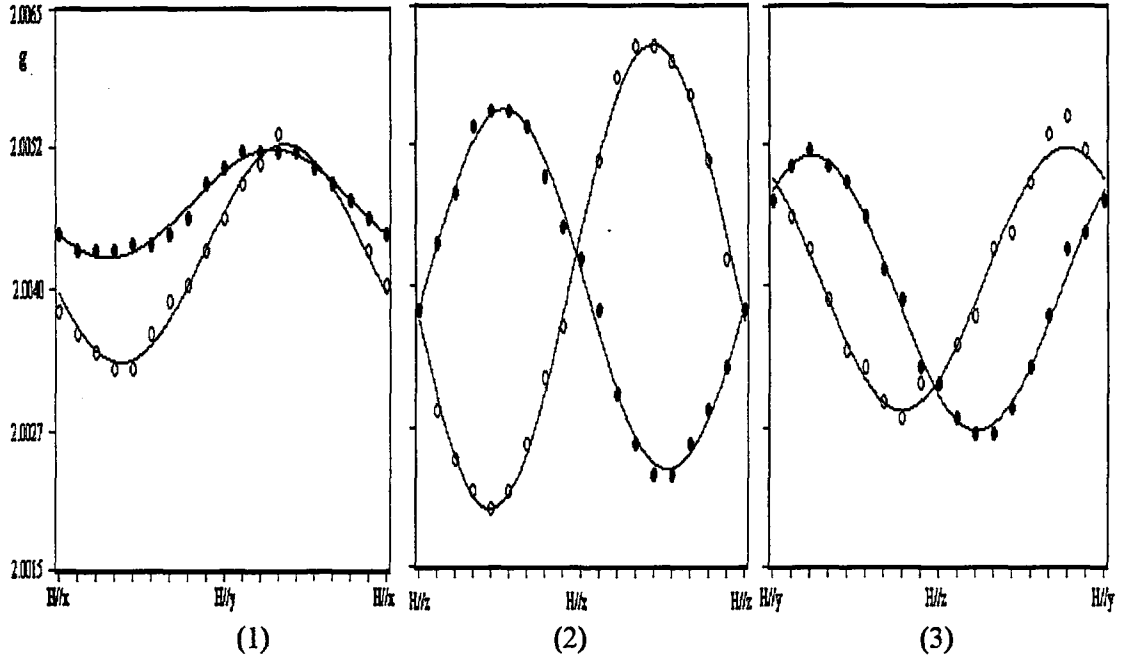
Bu eksen de proton yarilmaları 3 G ile 8 G arasında değişmektedir. Şekil 6.21 de üç dik düzlemdeki g değerlerinin dönme açılarna göre değişimleri verilmiştir.

Ölçülen aş.i.y. yarilmalarından ve g değerlerinden elde edilen tensörler, bu tensörlerden hesaplanan esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Çizelge 6.6 da verilmiştir. Site I ve site II ye ait esas eksen değerlerinin ölçme hataları içinde aynı olması bunların kimyasal olarak aynı yapıda fakat magnetik alanda yönelimleri farklı olan radikaller olduğunu gösterir.

Gama ışınıyla ışınlanan izonitrosoasetofenon tek kristalinde oluşan A radikalindeki ^{14}N yarilmaları oldukça büyük ve izotropiktir. ^{14}N yarılmasının izotropik bileşeni 29.5 G olup bu değer iminoksi radikallerinin karakteristik özelliğidir. Sadece birinci eksen de bazı yönelimlerde görülen ve konsantrasyonu radikal A ya göre % 5 - 10 oranında olan B radikali de bir iminoksi radikalidir. Radikal B deki proton yarılması hemen hemen izotropik olup değeri 25 G civarındadır. Bu radikal Bölüm 6.3. de incelenen fenilgliksim tek kristalinde oluşan *anti*-iminoksi radikaliyle benzer yarilmalar göstermektedir. Konsantrasyonu yüksek olan radikal A da ise proton yarilmalarının ortalama değeri 5 G dur. Bu değer Çizelge 6.1 ve 6.2 de görüldüğü gibi iminoksi grubundaki oksijen ile protonun birbirlerine *trans*- durumda olduğu izomerik iminoksi radikaline karşılık gelmektedir. Oksim bileşiklerinin ışınlanması sonucunda oksim grubundaki hidroksil hidrojeninin koparılmasıyla iminoksi radikallerinin oluştuğu gözönüne alınırsa izonitrosoasetofenonda oluşan radikallerin açık formülleri Şekil 6.22 deki gibi olur.

İzonitrosoasetofenonda tuzaklanmış *trans*-iminoksi radikalinde çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitalin s karakteri, ^{14}N yarılmasının izotropik bileşeninden bulunabilir. Denk. (6.4) den

$$|C_s|_A^2 = 29.5/552 = 0.053$$



Şekil 6.21 İzonitrosasetofenon tek kristalinde radikal A ya ait g değerlerinin dik düzlemlerdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy , (2) xz , (3) yz düzleminde dir. (I ve II rakamları site yarılımlarını; "o" site I e ait; "•" Site II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

bulunur. Bu radikal için ^{14}N aş.i.y. tensörünün anizotropik bileşenlerinin mutlak değerleri

(Site I)

$$|A_{XX} - A_{\text{ort}}| = 12.5 \text{ G}$$

$$|A_{YY} - A_{\text{ort}}| = 4.5 \text{ G}$$

$$|A_{ZZ} - A_{\text{ort}}| = 7.8 \text{ G}$$

(Site II)

$$|A_{XX} - A_{\text{ort}}| = 12.3 \text{ G}$$

$$|A_{YY} - A_{\text{ort}}| = 4.4 \text{ G}$$

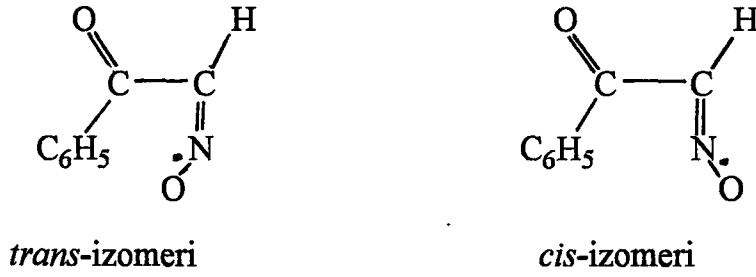
$$|A_{ZZ} - A_{\text{ort}}| = 8.0 \text{ G}$$

dir.

Bölüm 6.3. de 17 elektronlu radikallerde çiftlenmemiş elektronun $3a_1$ enerji seviyesine yerleştiği ve $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ bağının bükülmesine sebep olduğu belirtilmişti. Bu nedenle ^{14}N aş.i.y. yarılımasının dikkate değer bir izotropik

Çizelge 6.6 İzonitrosoasetofenon tek kristalindeki radikal A'nın ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. (Ölçüm hataları g değeri için ± 0.0003 , ^{14}N ve proton a.ş.i.y. değerleri için ± 2 gausstur.)

Tensörler	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
Site I		
g Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.01794 & -0.00156 & -0.00816 \\ -0.00156 & 4.06999 & -0.00297 \\ -0.00816 & -0.00297 & 4.01377 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0052$ $g_{y'y'} = 2.0061$ $g_{z'z'} = 2.0017$ $g_{\text{ort}} = 2.0043$	$\begin{bmatrix} -0.27 & 0.95 & -0.09 \\ 0.76 & 0.16 & -0.63 \\ 0.59 & 0.23 & 0.77 \end{bmatrix}$
^{14}N a.ş.i.y. çiftlenim tensörü (Å^2)		
$\begin{bmatrix} 811.5 & 416.5 & 336.4 \\ 416.5 & 944.1 & 469.2 \\ 336.4 & 469.2 & 1134.7 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 42.4 \text{ G}$ $A_{YY} = 25.4 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 22.1 \text{ G}$ $A_{\text{ort}} = 29.9 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.47 & 0.59 & 0.66 \\ -0.57 & -0.37 & 0.74 \\ 0.68 & -0.72 & 0.16 \end{bmatrix}$
Proton a.ş.i.y. çiftlenim tensörü (Å^2)		
$\begin{bmatrix} 25.3 & -24.1 & 8.7 \\ -24.1 & 50.7 & -17.3 \\ 8.7 & 17.3 & 20.9 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 8.5 \text{ G}$ $A_{YY} = 3.8 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 3.2 \text{ G}$ $A_{\text{ort}} = 5.2 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.48 & -0.81 & 0.35 \\ 0.48 & -0.01 & -0.87 \\ 0.74 & 0.58 & 0.34 \end{bmatrix}$
Site II		
g Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.01760 & -0.00377 & 0.00719 \\ -0.00377 & 4.01906 & 0.00326 \\ 0.00719 & 0.00326 & 4.01412 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0052$ $g_{y'y'} = 2.0059$ $g_{z'z'} = 2.0016$ $g_{\text{ort}} = 2.0042$	$\begin{bmatrix} 0.81 & -0.31 & 0.51 \\ 0.03 & 0.88 & 0.48 \\ -0.59 & -0.37 & 0.72 \end{bmatrix}$
^{14}N a.ş.i.y. çiftlenim tensörü (Å^2)		
$\begin{bmatrix} 765.2 & 213.7 & -371.0 \\ 213.7 & 921.4 & -518.8 \\ -371.0 & -518.8 & 1101.9 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 41.5 \text{ G}$ $A_{YY} = 24.8 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 21.2 \text{ G}$ $A_{\text{ort}} = 29.2 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.40 & 0.57 & -0.71 \\ -0.80 & 0.59 & 0.02 \\ 0.43 & 0.57 & 0.70 \end{bmatrix}$
Proton a.ş.i.y. çiftlenim tensörü (Å^2)		
$\begin{bmatrix} 25.1 & -24.9 & -9.6 \\ -24.9 & 47.6 & 24.4 \\ -9.6 & 24.4 & 21.2 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 8.7 \text{ G}$ $A_{YY} = 3.7 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 2.9 \text{ G}$ $A_{\text{ort}} = 5.1 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.46 & -0.78 & -0.43 \\ 0.77 & 0.11 & 0.63 \\ -0.45 & -0.62 & 0.64 \end{bmatrix}$



Şekil 6.22 Gama ışınıyla ışınlanan izonitrosoasetofenonda oluşan izomerik iminoksi radikalleri

bileşene sahip olması beklenir. Aş.i.y. tensörünün izi sıfır olan anizotropik bileşeni, ^{14}N çekirdeği üzerindeki çiftlenmemiş elektronun p orbitalinde bulunma olasılığını verir. p orbitali silindirik simetriye sahip olduğundan dipolar yarılmanın iki bileşeni birbirine eşit üçüncü bileşen ise bu bileşenlerin toplamı olmalıdır. Ancak bu simetriden küçük sapmalar beklenir. Örneğin Şekil 6.13 de verilen Walsh diyagramında görülen çiftlenmemiş elektronun orbitaline yakın olan $2\bar{b}_1$ orbitalindeki kutuplanma aş.i.y. yarılmasının

$$\bar{A} = A_{\text{iso}} \bar{u} + \bar{B} = A_{\text{iso}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\beta & 0 & 0 \\ 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & -\beta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\beta' & 0 & 0 \\ 0 & -\beta' & 0 \\ 0 & 0 & 2\beta' \end{bmatrix}$$

şeklinde silindirik simetriden sapmasına neden olur. Burada yönler x, y ve z şeklindedir. z eksen molekül düzleme dik olan eksen, x eksen iki katlı C_2 eksen olarak alınmıştır. β' , β ile karşılaştırıldığında küçüktür. Silindirik simetrinin 2β bileşeni gözönüne alındığında bu sapmalar ihmal edilebilir. Denk.(6.5) den yararlanarak radikalın p karakteri hesaplanabilir.

$$|C_p|_A^2 = 12.5/34.2 = 0.37$$

buradan ^{14}N çekirdeği üzerindeki toplam spin

$$|C_p|^2 + |C_s|^2 = 0.42$$

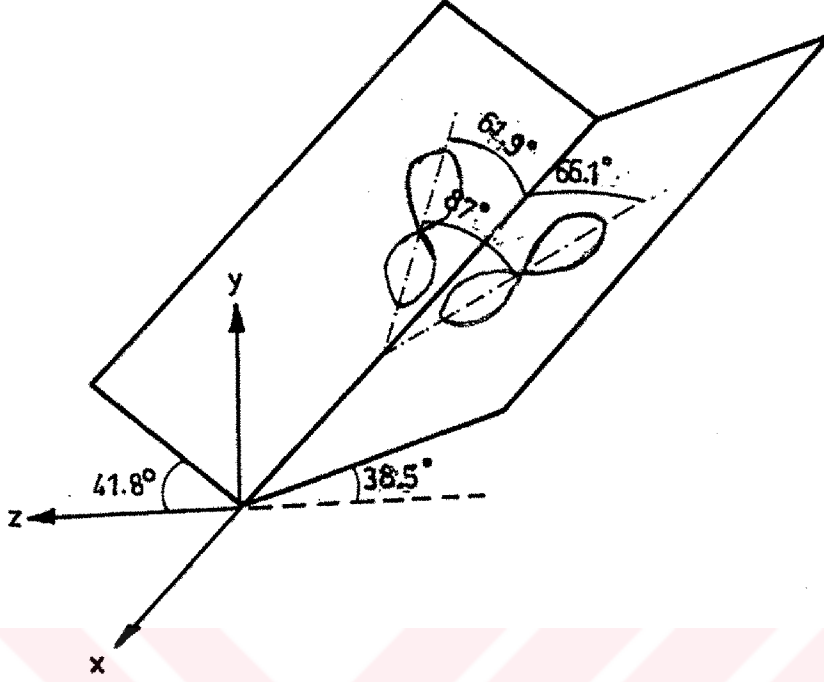
olur. Çiftlenmemiş elektronun kalan spin yoğunluğu oksijenin bağ yapmayan ve molekül düzleminde bulunan p orbitali üzerindedir. Buna göre çiftlenmemiş elektronun bulunduğu antibağ Denk.(6.4) e göre ifade edilebilir.

$$\Psi_0(A) = (0.42)^{1/2} \psi_N - (0.58)^{1/2} \psi_O$$

Denk.(6.5) yardımıyla C=N-O bağ açısı hesaplanabilir. Ölçümlerimiz sonucundan hesaplanan $\lambda_A^2 = 6.88$ değerinin kullanılması ile $\theta(A) = 140.8^\circ$ olarak bulunur. ^{14}N dipolar yarılmasının maksimum bileşenine karşılık gelen esas eksen, çiftlenmemiş elektronun azot üzerindeki 2p orbitalinin yoğunluk eksenidir. Bu eksen C_{2v} simetrisine sahip olduğu kabul edilen C=N-O bağ açısının açıortayı boyuncadır. Diğer iki eksen biri radikal düzleminde olmak üzere bu iki katlı eksene diktir. Magnetik olarak farklı iki radikalın 2p eksenleri arasındaki açı yön kosinüslerinden hesaplanabilir. Bu açı *cis*-iminoksi radikali için 87° dir. Yön kosinüslerinin incelenmesinden bu iki radikalın 2p orbitallerinin birbirlerine göre yöneliminin Şekil 6.23 de verildiği gibi olduğu sonucuna varılmıştır.

g tensörünün esas eksenleri ^{14}N ve proton aş.i.y. tensörünün esas eksenleri ile uyumlu değildir. Bunun nedeni g tensörü radikalın tüm simetrisini yansıtırken aş.i.y. tensörünün ilgili atomun lokal simetrisini yansıtmasıdır.

Bu radikalde de g tensörünün esas eksen değerlerinden $z'z'$ bileşeni serbest elektronun g değerine yakındır. Diğer iki bileşen ise bu değerden oldukça büyüktür. Bölüm 6.3.3. de belirtildiği gibi bunun nedeni C_{2v} simetrisinden C_s simetrisine bozulmalardır. Bu bozulma bağ açısının belirlenmesinde fazla önemli olmasa da g değerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. g değerinin belirlenmesinde C_s simetrisinin etkileri Bölüm 6.3.3. de tartışılmıştır.



Şekil 6.23 İzonitrosoasetofonda Site yarılmaya veren radikallerde azot atomlarına ait 2p orbitallerinin birbirlerine göre yönelimleri

6.5. Orto-tolil-aminogliksim ($C_9H_{11}N_3O_2$) Tek Kristalinin İncelenmesi

6.5.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı ve kristallendirilmesi

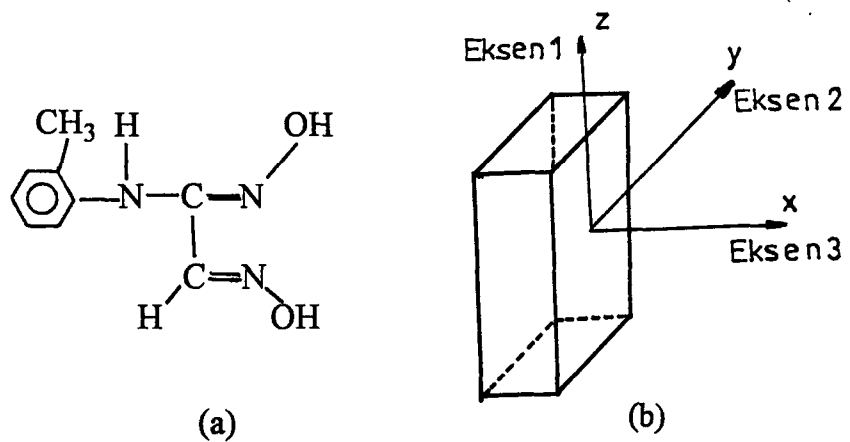
O-tolil ile alkolde çözülmüş monoklor *anti*-gliksim reaksiyona sokulmuştur. Bu işlemden sonra KOH ile karıştırılıp su ile seyreltilerek o-tolil-aminogliksim (OTGH₂) kristalleri elde edilmiştir[85]. Numuneyi saflaştırmak ve tek kristal elde etmek için madde alkolde çözülerek tekrar kristallendirilmiştir. 3 x 2 x 1 mm boyutlarında plaka şeklinde şeffaf, beyaz tek kristaller elde edilmiştir. OTGH₂ tek kristalinin dış görünüşü ve açık kimyasal formülü Şekil 6.24 de görülmektedir.

Tek kristaller 0.05 Mrad / saat gücündeki ⁶⁰Co gama kaynağında oda sıcaklığında 24 saat süre ile ışınlanmıştır. Işınlama sonucunda kristallerin rengi değişmemiştir.

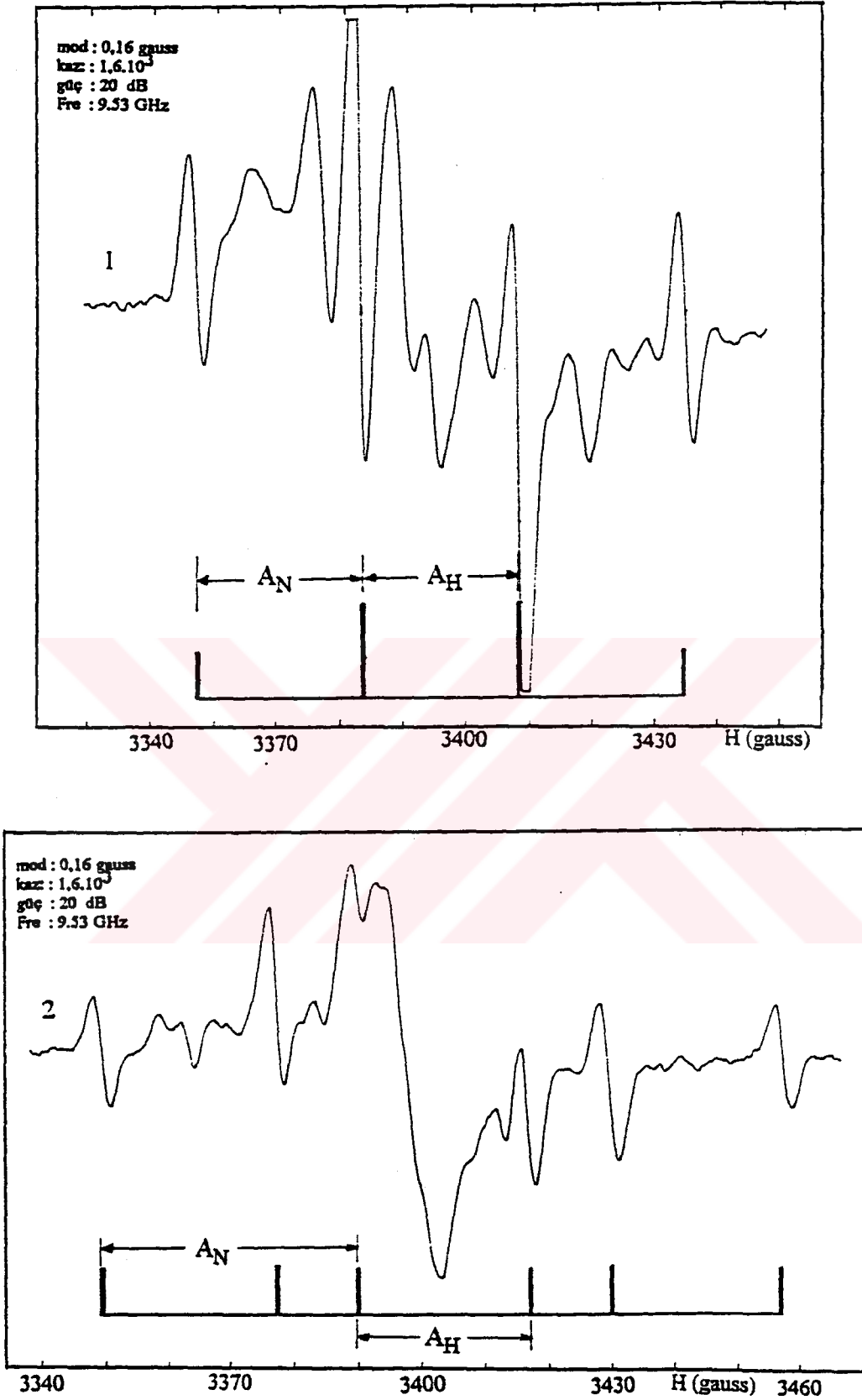
6.5.2. Spektrumlar ve ölçümler

Işınlamadan 10 saat sonra ESR spektrumları Şekil 6.24b de görülen eksenler etrafında 10° ar derece aralıklarla alınmıştır. Çizgilerin içiçe girdiği durumlarda bunları takip edebilmek için spektrumlar 5° lik aralıklarla alınmıştır. 1. eksen (z ekseni) etrafında alınan spektrumlarda Şekil 6.25 de görüldüğü gibi oldukça fazla sayıda çizgi gözlenmiştir. Bu çizgilerden şekilde işaretli olan 1:2:2:1 şiddetindekiler tüm eksen boyunca takip edilebilmiştir. Diğer çizgiler bazı yönelimlerde görülmemekte, bazı yönelimlerde ise bunların sayısı artmakta ya da üst üste binmektedirler. Oldukça anizotrop olan bu çizgiler çözümlenememiştir. 1:2:2:1 şiddetindeki çizgiler, yarılmaları eşit olan bir ^{14}N çekirdeği ve bir protondan gelmektedir.

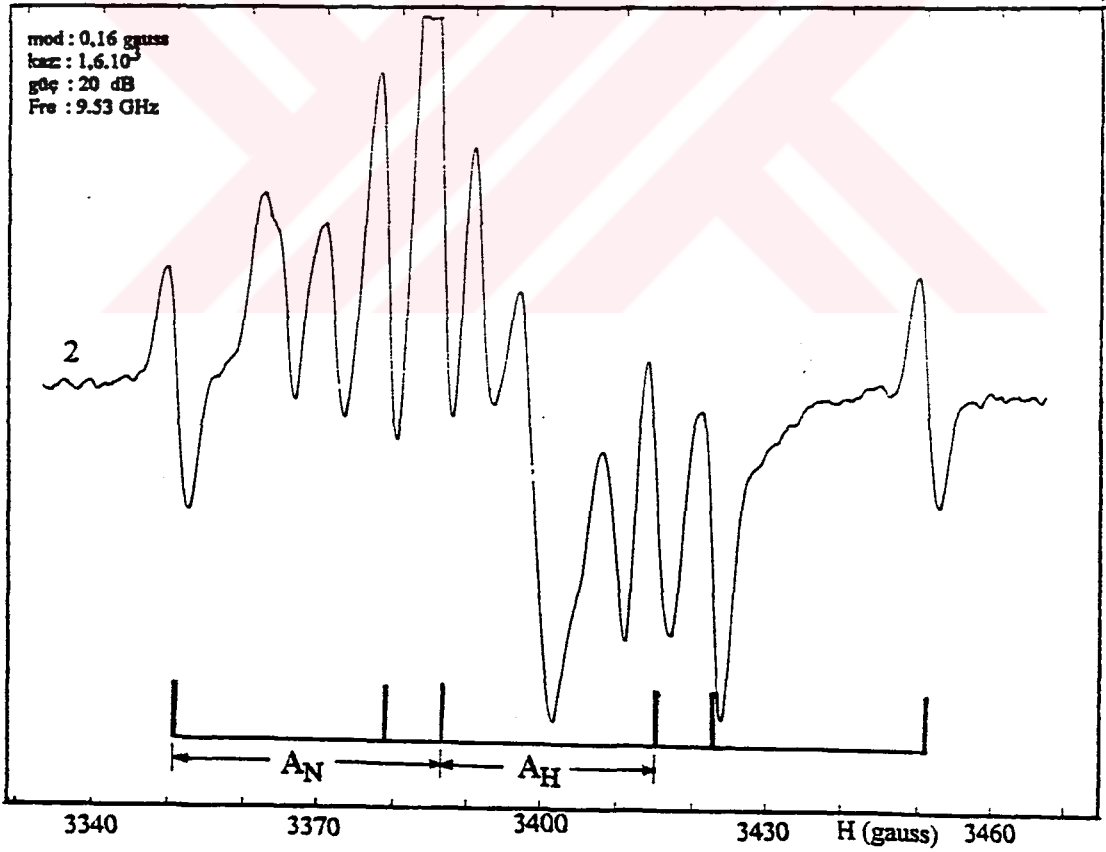
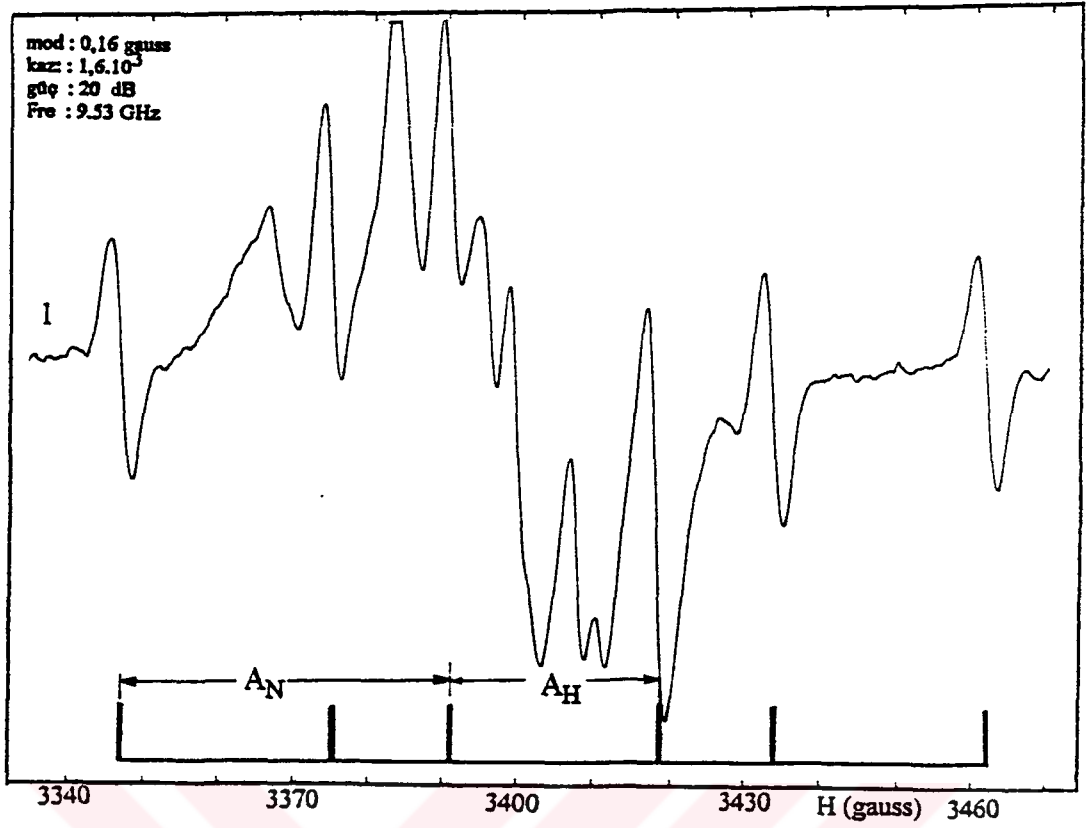
Kristal y ekseni etrafında döndürüldüğünde 1. eksen de görülen 1:2:2:1 şiddetindeki çizgiler ayrılarak eşit şiddetli 6 çizgi meydana getirmektedirler. Bu eksen de ^{14}N çekirdeğinin neden olduğu aş.i.y. yarılmasının büyüklüğü protonunkinden farklıdır. Magnetik alan xz düzleminde iken alınan spektrumlardan iki örnek Şekil 6.26 da verilmiştir.



Şekil 6.24 a) OTGH₂ nin açık kimyasal formülü. b) Tek kristalin dış görünüşü ve ESR spektrumlarını almak için seçilen eksenler.



Şekil 6.25 OTGH₂ tek kristalinde magnetik alan; 1) H//x iken gözlenen çizgiler. 2) Magnetik alan yz düzleminde y ekseniiyle 70° lik bir açıyla yöneldiğinde gözlenen çizgiler.



Şekil 6.26 Magnetik alan xz düzleminde iken $OTGH_2$ tek kristalinde gözlenen çizgiler. 1) H/z dir. 2) Magnetik alan z eksenine 150° lik açı ile yöneldiğinde.

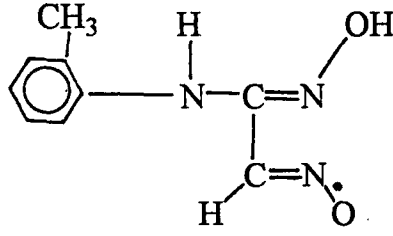
Magnetik alan yz düzleminde olduğunda Şekil 6.25.2 de görüldüğü gibi eşit şiddetli 6 çizgi gözlenmektedir. Bu düzlemde çizgilerin şiddetleri azalmakta, analiz edilemeyen çizgilerin sayısı bazı yönelimlerde artmakta ve bunlar anizotropik özellik göstermektedir. yz düzleminde de xz düzleminde olduğu gibi azot ve proton yarılımları farklı büyüklüktedir.

6.5.3. Radikalin tanımlanması

1. ekseninde ^{14}N yarılımları izotropik ve 26 G tur. Diğer iki eksenindeki yarılımlar 25 G ile 45 G arasında değişmektedir. Magnetik alan xz düzleminde z ekseni ile 15° lik açı yapacak şekilde yöneldiğinde ^{14}N yarılması maksimum (45 G), 115° lik bir açıda ise minimum (25 G) olmaktadır. Alan yz düzleminde y ekseni ile 15° lik açı yaptığında ise yarılma minimum (25 G), 115° lik açı yaptığında maksimum olmaktadır.

Proton yarılımları da benzer özellikler göstermektedir. Birinci ekseninde hemen hemen izotropik olan yarılımlar (26 G) diğer iki ekseninde biraz daha anizotropiktir (25 G ile 27.8 G arasında). Şekil 6.27 de ^{14}N ve proton yarılımlarının üç eksenindeki değişimleri verilmiştir. Şekil 6.28 de ise üç dik düzlemde dönme açılarına bağlı olarak g değerlerinin değişimi görülmektedir. Aş.i.y. yarılımlarının ve g değerinin tensörel ifadeleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Çizelge 6.7 de verilmiştir.

OTGH₂ tek kristali ışınlandığında oluşan radikal izotropik bileşeni çok büyük olan bir ^{14}N yarılması ile büyük ve izotropik bir proton yarılması göstermiştir. Bu özellik *anti*-iminoksi radikalinin elde ettiğimiz karakteristik özelliği olmaktadır[48,66,72,77]. Radikal oksim grubundaki hidroksil hidrojenlerinden birinin koparılması ile oluşmaktadır. Oksim grubunun oksijeni ile karbona bağlı hidrojen *cis*- durumundadırlar. Oluşan iminoksi radikalinin açık kimyasal formülü



şeklinde. Bu radikalın *syn*-izomerine ait çizgiler gözlenememiştir. Çözülmemeyen çizgiler iminoksi radikalının karakteristik ^{14}N yarılmalarının çizgilerine benzememektedir. Ayrıca OTGH₂ numunesinin *syn*-izomeri diğer kimyasal tekniklerle de gözlenememiştir.

Anti-iminoksi radikalinde çiftlenmemiş elektronun s karakteri, ^{14}N yarılmalarının izotropik bileşeninden Denk.(6.4) yardımı ile bulunabilir.

$$|C_s|^2 = 32/552 = 0.058$$

^{14}N yarılmalarının dipolar bileşenleri

$$A_{XX}^0 = 13.3 \text{ G}; \quad A_{YY}^0 = 5.4 \text{ G}; \quad A_{ZZ}^0 = 8 \text{ G}$$

bulunur. Silindirik simetriden sapmalar gözönüne alınmazsa çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitalin p karakteri Denk.(6.5) yardımıyla ^{14}N ün dipolar yarılmalarından belirlenebilir.

$$|C_p|^2 = 13.3/34.2 = 0.39$$

Azot çekirdeği üzerindeki toplam spin

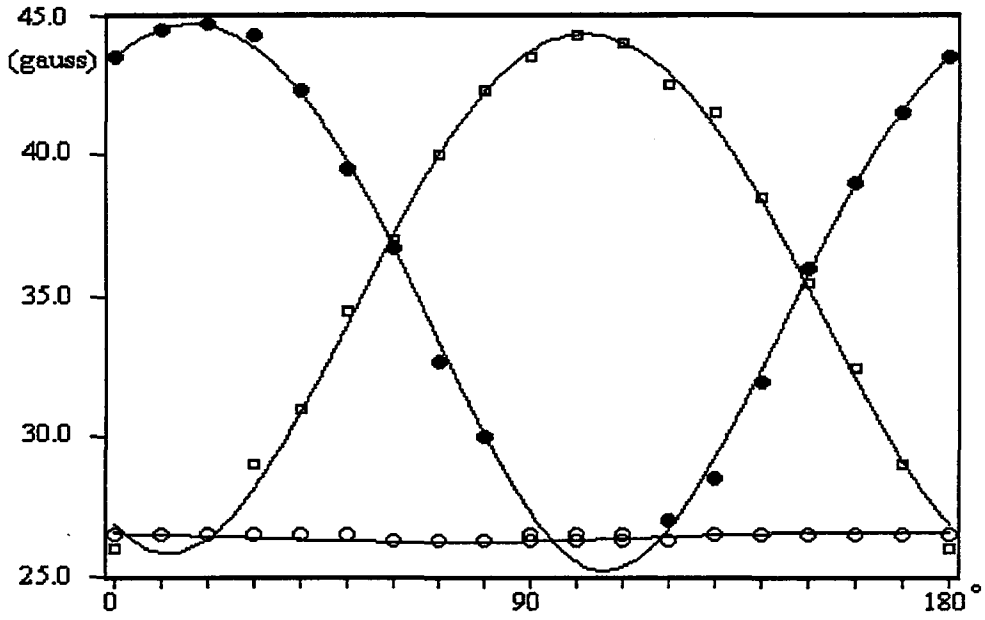
$$|C_p|^2 + |C_s|^2 = 0.45$$

bulunur. Çiftlenmemiş elektronun oksijen üzerindeki spin yoğunluğu 0.55 olur. Çiftlenmemiş elektronun bulunduğu antibağ Denk.(6.6)ya göre ifade edilebilir.

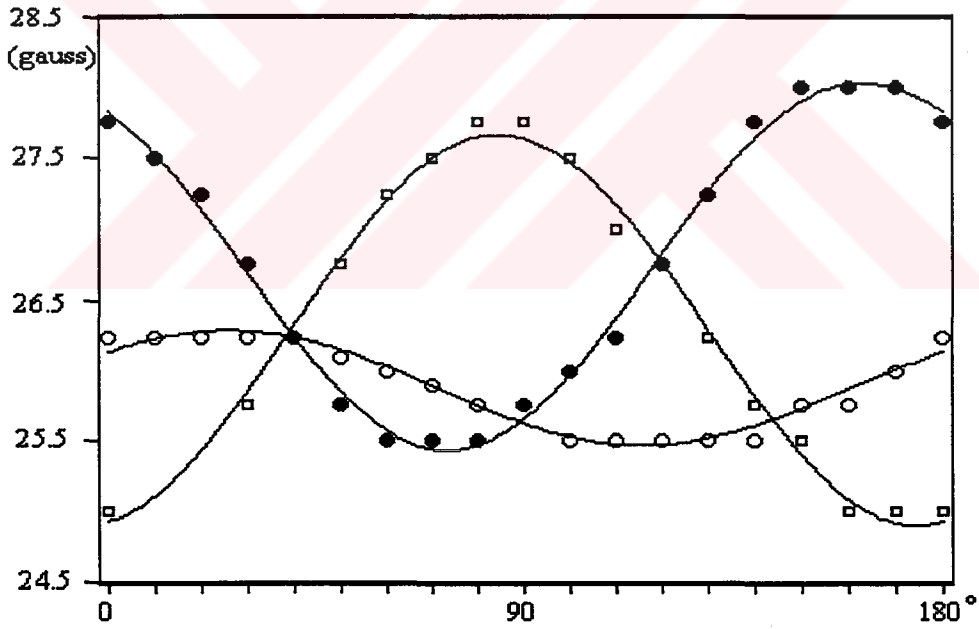
$$\Psi_0 = (0.45)^{1/2} \Psi_N - (0.55)^{1/2} \Psi_O$$

Denk.(6.8) den C=N-O bağ açısı $\theta = 140.4^\circ$ olarak bulunur.

Çizelge 6.7 de görüldüğü gibi radikalın ^{14}N aş.i.y. yarılmaları ölçüm hataları içinde eksensel simetriye sahiptir. Bu eksen ^{14}N üzerindeki çiftlenmemiş elektronun bulunduğu p orbitalinin simetri ekseni olup, tek kristalin x eksenine hemen hemen çakışmaktadır.



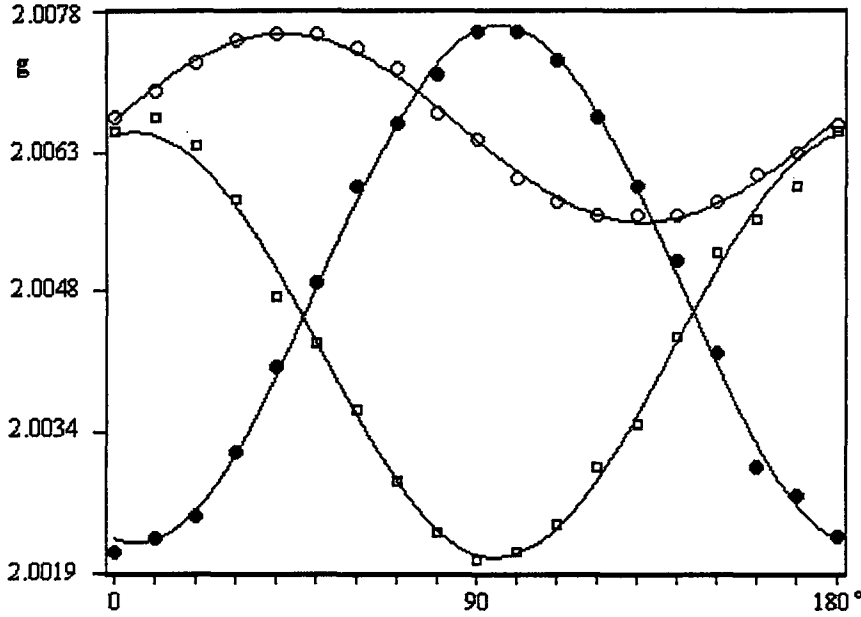
(a)



(b)

Şekil 6.27 OTGH₂ tek kristalinde gözlenen radikale ait a) ¹⁴N aş.i.y. yarılımlarının b) Proton yarılımlarının düzlemlerdeki yönelimlere bağlı değişimleri

("o" xy düzlemindeki; "•" xz düzlemindeki; "□" yz düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğilerdir.)



Şekil 6.28 OTGH₂ tek kristalinde oluşan radikalin g değerinin birbirine dik üç eksende dönme açısına göre değişimi.

("o" xy düzlemindeki; "•" xz düzlemindeki; "□" düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler değişime en iyi uyan eğrilerdir.)

g tensörünün esas eksen değerleri Bölüm 6.3. ve Bölüm 6.4. de incelenen radikaller için elde edilenler ile benzer özellikler göstermektedir. g tensörünün esas eksenleri ile aş.i.y. tensörünün esas eksenleri çakışmamaktadır. g tensörü eksensel simetri göstermemektedir. Bu radikalin tüm simetrisinin eksensel simetrik olmadığı anlamını taşır.

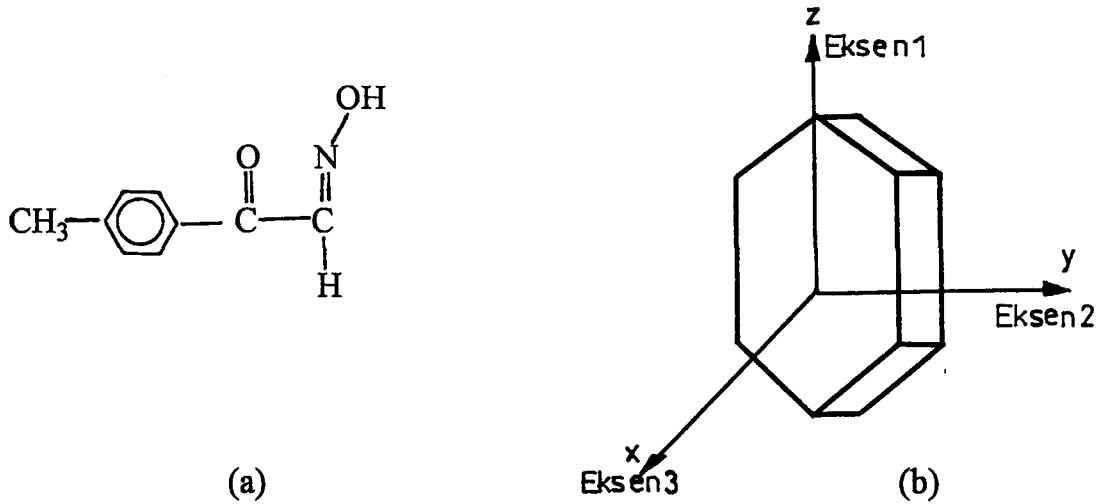
6.6. P-metil İzonitrosoasetofenon (C₉H₉NO₂) Tek Kristalinin İncelenmesi

6.6.1. Numunenin elde edilmesi, yapısı ve kristallendirilmesi

Numune, 4-metil asetofenon -5 °C de bütül nitritli ortamda sodyum etilatla reaksiyona sokularak elde edilmiştir[86]. Numunenin tek kristallerini elde etmek için çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Oluşan tek kristallerin dış görünüşü ve açık kimyasal formülü Şekil 6.29 da verilmiştir.

Çizelge 6.7 Işınlanmış OTGH₂ tek kristalinde meydana gelen radikalın ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

Tensörler	Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri
$=2$		
g Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.02864 & 0.00398 & -0.00209 \\ 0.00398 & 4.02599 & 0.00149 \\ -0.00209 & 0.00149 & 4.00878 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0079$ $g_{y'y'} = 2.0059$ $g_{z'z'} = 2.0053$ $g_{ort} = 2.0053$	$\begin{bmatrix} 0.82 & 0.58 & -0.04 \\ -0.56 & 0.81 & 0.16 \\ 0.12 & -0.11 & 0.99 \end{bmatrix}$
^{14}N aş.i.y. çiftlenim tensörü		
$\begin{bmatrix} 726.0 & -5.4 & 366.8 \\ -5.4 & 705.7 & -260.7 \\ 366.8 & -260.7 & 1901.0 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 45.3 \text{ G}$ $A_{YY} = 26.6 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 24.0 \text{ G}$ $A_{ort} = 32.0 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.26 & -0.18 & 0.95 \\ 0.62 & 0.78 & -0.19 \\ -0.74 & 0.59 & 0.32 \end{bmatrix}$
Proton aş.i.y. çiftlenim tensörü		
$\begin{bmatrix} 670.6 & 16.9 & -38.2 \\ 16.9 & 639.0 & 13.8 \\ -38.2 & 13.8 & 768.6 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 28.0 \text{ G}$ $A_{YY} = 26.0 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 25.0 \text{ G}$ $A_{ort} = 26.3 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.32 & -0.05 & -0.95 \\ 0.81 & 0.54 & 0.24 \\ 0.49 & -0.84 & 0.21 \end{bmatrix}$



Şekil 6.29 a) 4-metil İzonitrosoasetofenonun açık kimyasal formülü. b) Tek kristalin dış görünüşü ve ESR spektrumlarının alındığı eksenler.

0.05 Mrad / saat gücünde ^{60}Co gama kaynağında 24 saat süreyle ışınlanan tek kristallerin yeşil olan rengi değişmemiştir.

6.6.2. Spektrumlar, ölçümler ve radikallerin tanımlanması

Kristal Şekil 6.29b de görülen eksenler etrafında döndürülerek spektrumlar alınmıştır. Ancak çizgi sayısının fazla olması, bazı yönelimlerde çizgilerin üst üste binmesi ve anizotropluğunun büyük olması çizgilerin takibini zorlaştırmıştır. Şekil 6.30 da görüldüğü gibi magnetik alan x eksenini boyunca yöneldiğinde 9 çizgi, y eksenini boyunca yöneldiğinde ise 15 çizgi görülmektedir. Bazı yönelimlerde bu çizgilerin bazıları görülmemekte fakat yeni çizgiler ortaya çıkmaktadır. Numunenin kristal yapısı bilinmediğinden site yarılımları için kesin bir sonuç söyleyememekle birlikte bazı yönelimlerde çizgi sayısının çoğalması ve üst üste binmelerin ortaya çıkması site yarılımlarının sonucudur diyebiliriz. Bununla birlikte farklı mikrodalga güçlerinde alınan spektrumlarda (Şekil 6.30c) düşük mikrodalga gücünde görülmeyen çizgiler yüksek mikrodalga gücünde görülebilmektedir. Işınlamadan iki ay sonra alınan spektrumlarda ilk spektrumlarda kuvvetli olan bazı çizgilerin zayıfladığı ve yeni çizgilerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durum site yarılımlarının yanında kimyasal olarak da farklı radikallerin olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Şiddetli çizgilerin anizotropluğunun büyük olması ve yarılımların 15 G ile 20 G arasında ölçülmesi bilinen iminoksi radikallerinin karakteristik özelliğine uymamaktadır. Bunun yanında Şekil 6.30c de görülen spektrumlarda (oklarla işaretli) 30 G civarında triplet yarılımlar gözlenmiştir. Bu çizgiler ise iminoksi radikallerinin karakteristik özellikleri ile uyum içindedirler. C=N-O bağ açısı iminoksi radikalinin anizotropik özelliğini belirlemektedir. Bağ açısı 180° ye yaklaştığında çiftlenmemiş elektronun bulunduğu hibrid orbitalin p

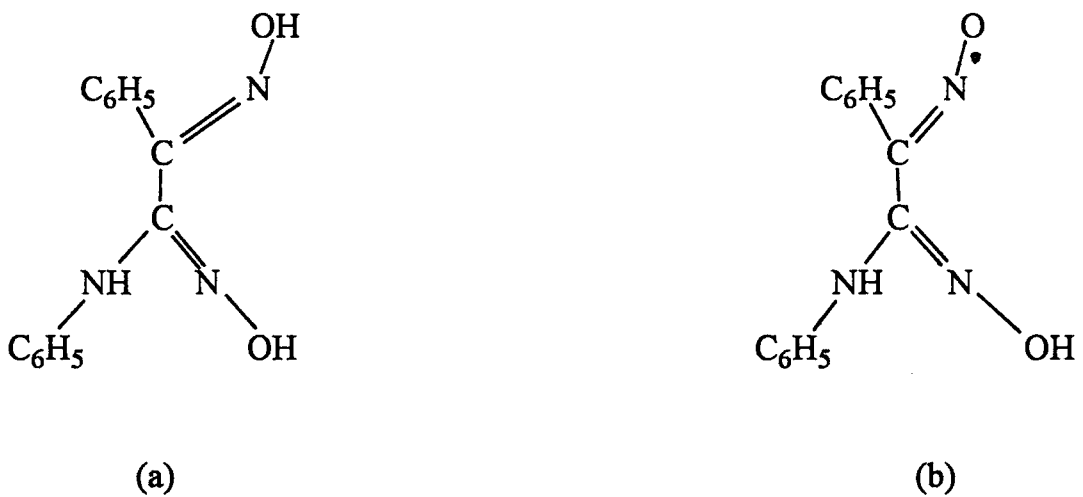


Şekil 6.30 p-metil izonitrosoasetofenon tek kristalinin üç dik eksen boyunca çeşitli açılarda 24 saat sonra ve 2 ay sonra alınmış örnek ESR spektrumları.

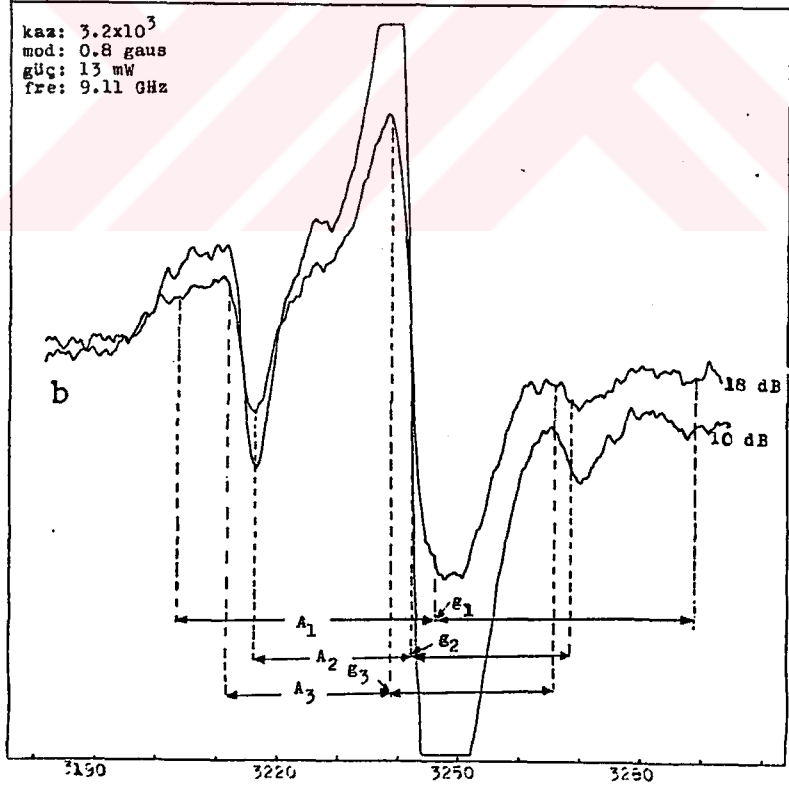
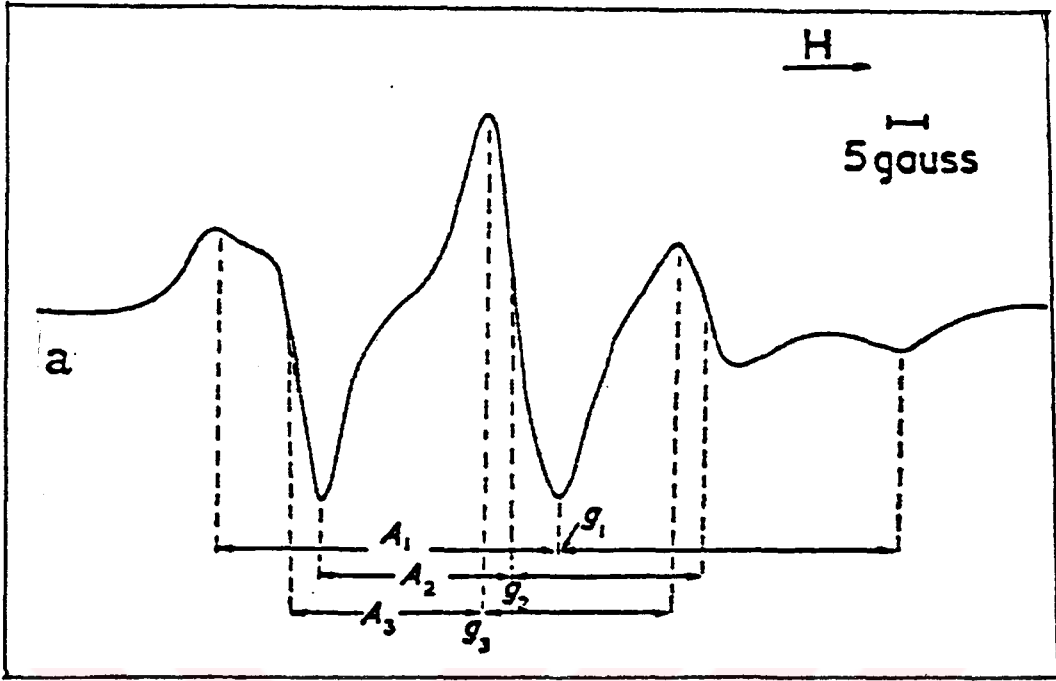
karekteri artarak ^{14}N aş.i.y. yarılmasının izotropik bileşenini küçültür. Bu nedenle oluşan radikaller $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ bağ açıları farklı iminoksi radikalleri olabilir.

6.7. Anilinojenilglioksim ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$) Polikristallerinin ESR ile İncelenmesi

Anilinojenilglioksim (APGH_2) numunesi *anti*-klorofenilglioksimden yola çıkılarak elde edilmiştir[62]. Numune beyaz renkte olup kimyasal formülü Şekil 6.31a da verilmiştir. Alkolde kristallendirilmeye çalışılan APGH_2 numunesi çok küçük iğne şeklinde kristaller vermiştir. Üç boyutta büyütülemediği olan bu kristallerin polikristallerinden alınan spektrum yeterli bilgiler vermektedir. Spektrumu yorumlamak için toz dimetilglioksim spektrumu referans olarak alınmıştır[67]. Şekil 6.32 de APGH_2 ve dimetilglioksim polikristallerinin ESR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlardan ^{14}N e ait aş.i.y. yarılmalarının bileşenleri $A_1 = 42.5$ G, $A_2 = 27$ G, $A_3 = 26$ G olarak ölçülmüştür. Radikalın g değerinin bileşenleri $g_1 = 2.0028$, $g_2 = 2.0075$ ve $g_3 = 2.0054$ bulunmuştur. Bu değerler iminoksi radikalinin karakteristik



Şekil 6.31 a) APGH_2 nin kimyasal formülü. b) Işınlama sonucunda oluşan iminoksi radikali.



Şekil 6.32. a) Dimetilglioksimde ışınlatma ile oluşan ve referans olarak kullanılan iminoksi radikalinin spektrumu. b) APGH₂ polikristallerinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi spektrumu ve analizi.

özelliklerini yansıtmaktadır. Spektrumda ^{14}N çekirdeğinden gelen yarılmadan başka proton veya azot yarılmaları gözlenememiştir. APGH₂ nin gama ışını ile ışınlanması sonucu oluşan iminoksi radikalinin açık formülü Şekil 6.31b de verilmiştir. Ölçülen aş.i.y. bileşenlerinden hareketle çiftlenmemiş elektronun s ve p karakterleri Denk.(6.2) ve Denk.(6.3) den yararlanılarak hesaplanabilir. Bunun için ^{14}N aş.i.y. yarılmalarının ortalama değeri $A_{\text{ort}} = 31.8 \text{ G}$ ve dipolar bileşenleri $A_1^0 = 10.7 \text{ G}$, $A_2^0 = 4.8 \text{ G}$, $A_3^0 = 5.8 \text{ G}$ değerleri kullanılarak

$$\rho_{2s}^{\text{N}} = |C_s|^2 = 0.058 \quad ; \quad \rho_{2p}^{\text{N}} = |C_p|^2 = 0.31$$

bulunur. ^{14}N atomu üzerindeki toplam spin yoğunluğu 0.368 olur. Buna göre kalan 0.632 lik spin yoğunluğu ^{16}O atomu üzerindedir. Elde edilen $\lambda^2 = 5.34$ değerinin kullanılmasıyla C=N-O bağ açısı $\theta = 136.7^\circ$ olarak bulunur.

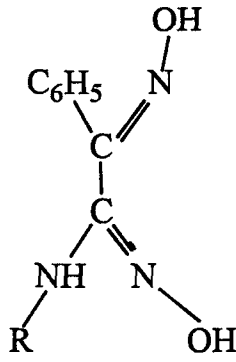
6.8. Diğer Polikristal Vic-dioksimlerin ESR Spektrumlarının İncelenmesi

Bu bölümde isimleri, kimyasal formülleri ve renkleri Şekil 6.33 de verilen oksimlerin gama ışınına tutularak alınan spektrumları incelenmiştir. Bu numunelere ait ESR spektrumları Şekil 6.34 de verilmiştir. Spektrumlar iminoksi radikallerinin spektrumlarıdır. Ancak bu iminoksi radikallerinde daha önce APGH₂ de gözlenen ^{14}N yarılmalarına ilave olarak proton yarılmaları gözlenmiştir. Proton yarılmaları küçük olup (5 - 10 G) sadece dik bileşenlerde (A_{\perp}^{H}) gözlenmektedir. Paralel bileşende (A_{\parallel}^{H}) protona ait dublet yarılmaları gözlenememiştir. PTPGH₂ nin ESR spektrumlarından alınan ölçümlerden

$$A_1 = 52.5 \text{ G} \quad ; \quad A_2 = 26.5 \text{ G} \quad ; \quad A_3 = 26 \text{ G}$$

$$g_1 = 2.0035 \quad ; \quad g_2 = 2.0114 \quad ; \quad g_3 = 2.0134$$

değerleri bulunmuştur. Spektrumlardaki çizgilerin geniş olması ve tarama



- 1) R = p-CH₃-C₆H₅- (PTPGH₂) Beyaz
- 2) R = p-CH₃-O-C₆H₅- (PAPGH₂) Beyaz
- 3) R = -C₁₀H₇ (NAPGH₂) Kahverengi

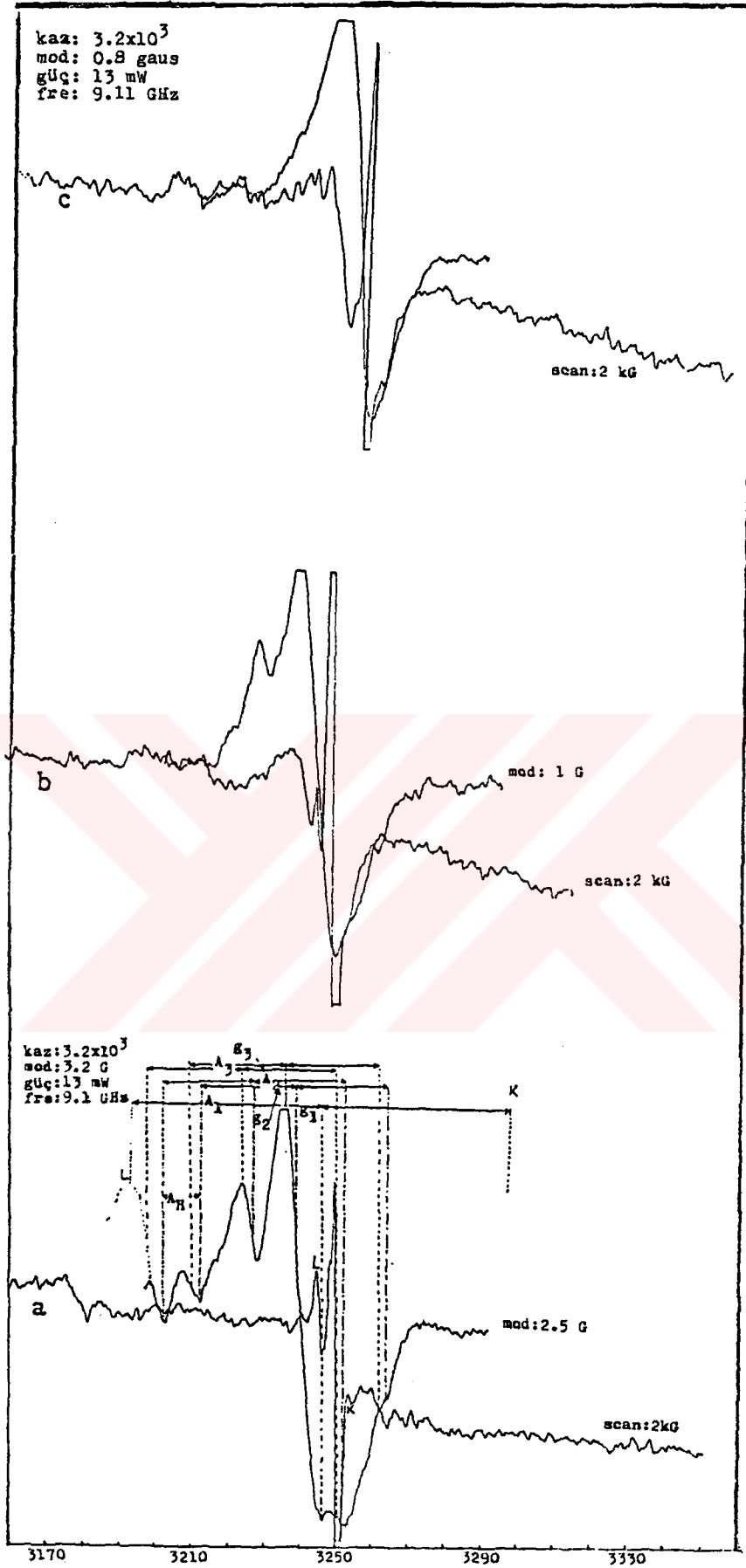
Şekil 6.33 1) p-tolidinofenilgliksim (PTPGH₂), 2) p-anisidinofenilgliksim (PAPGH₂), 3) Naftil aminofenilgliksim (NAPGH₂) bileşiklerinin kimyasal formülleri ve bileşiklerin renkleri

alanının geniş tutulması ölçülerin çok incelikli alınamamasına neden olmuştur. Buna rağmen proton yarılımlarının belirgin olması ve diğer numunelerin ESR spektrumlarında da görülmesi önemli bir sonuç olarak elde edilmiştir. Anilinofenilgliksim de gözlenemeyen proton yarılımlarının incelediğimiz PTPGH₂, PAPGH₂ ve NAPGH₂ polikristallerinde görülmesinin sebebi olarak azot atomuna bağlı protonun, R grubunun steric etkisinden dolayı iminoksi grubuna yaklaşmasından olabileceği düşünülmektedir.

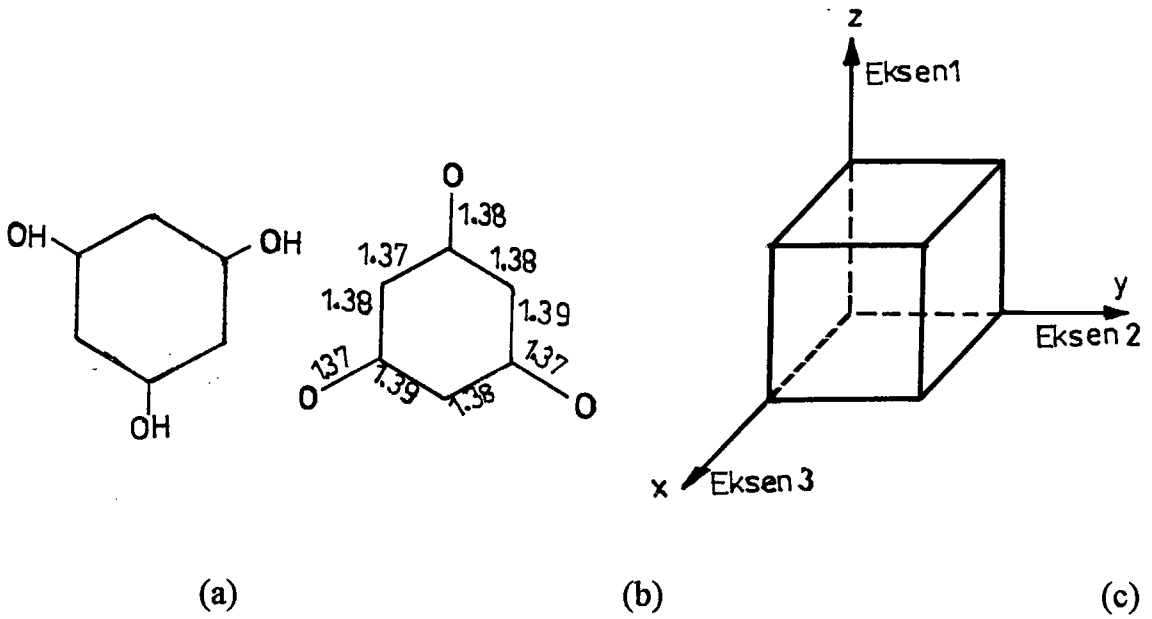
6.9. Floroglisinol (C₆H₆O₃) Tek Kristalinin İncelenmesi

Merck firmasından ticari yolla sağlanan floroglisinol alkol ortamında kristallendirilerek düzgün, saydam, kübik tek kristaller elde edilmiştir. Floroglisinolun nem çekici özelliğe sahip olması sebebiyle (kristaller bir süre sonra kirli kahverengi bir hale gelmektedir) elde edilen tek kristaller kapalı bir cam tüp içinde muhafaza edilmiş ve ışınlanmıştır.

Floroglisinol kristalleri ortorombik simetriye sahip olup, P2₁2₁2₁ uzay grubundadır ve birim hücre boyutları 4.83, 9.37 ve 12.56 Å dur. Birim hücrede dört molekül vardır. Şekil 6.35 de floroglisinolun kimyasal formülü,



Şekil 6.34 a) PTOGH₂, b) PAPGH₂ ve c) NAPGH₂ polikristallerinin ESR spektrumları



Şekil 6.35 Floroglisinolün a) Kimyasal formülü. b) Atomlar arası uzaklık. c) Tek kristalin dış görünüşü ve ESR spektrumlarının alındığı eksenler

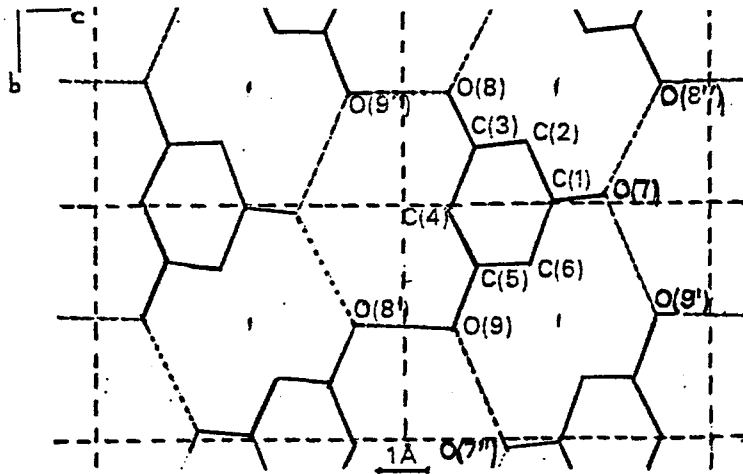
atomlar arası uzaklıkları ve kristalin dış görünüşü verilmektedir. Kristalde tüm hidroksil hidrojen atomları 2.75 \AA uzunluğunda, $\text{OH}\cdots\cdots\text{O}$ şeklinde atomlar arası hidrojen bağları yaparlar (Şekil 6.36)[87].

24 saat süre ile oda sıcaklığında ^{60}Co gama kaynağında ışılandıktan 12 saat sonra kristallerin ESR spektrumları alınmıştır.

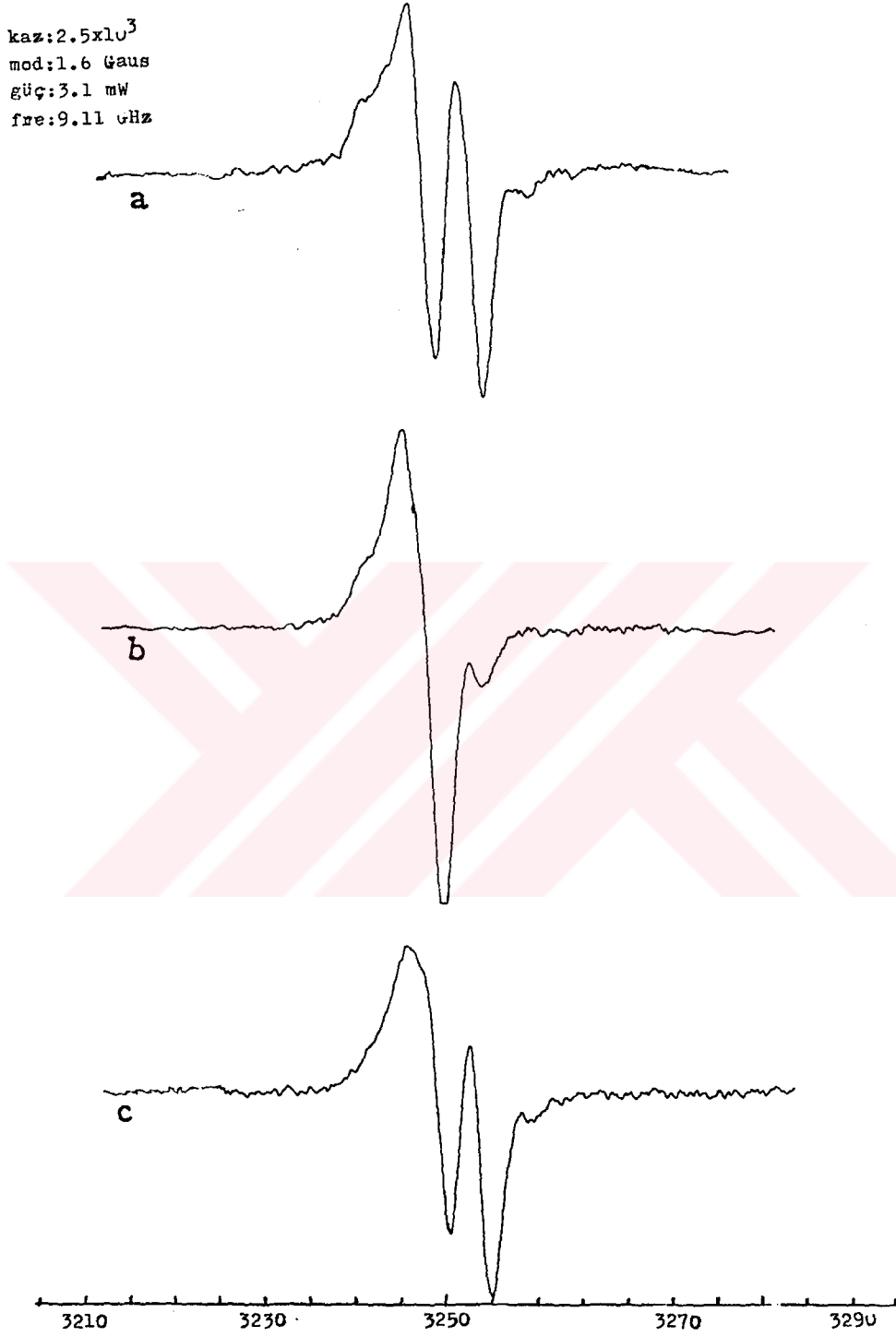
Üç dik eksenle alınan ESR spektrumlarında çiftlenmemiş elektronun bir protonla etkileşmesi sonucunda dubletler gözlenmiştir. Çizelge 4.10 da görüldüğü gibi ortorombik simetriye sahip numunelerin rastgele bir yönünde alınması halinde ESR spektrumlarında iki veya dört site yarılmaması gözlenmelidir[60]. Fakat site yarılmaması vermeyen ortorombik kristallerde vardır[60]. Floroglisinol tek kristali ortorombik simetriye sahip olmasına rağmen site yarılmaması vermemiştir. Üç eksenle alınan spektrumlarından üç örnek Şekil 6.37 de verilmiştir. Üç eksenle ölçülen g ve proton aş.i.y.

değerlerinin kristalin dönme açısına bağlı olarak değişimleri Şekil 6.38 de görülmektedir. Proton yarılması ve g değeri ikinci ve üçüncü eksende simetriktir. Çizelge 6.8 de g ve a.ş.i.y. tensörleri, esas eksen değerleri ve seçilen x , y , z eksenlerine göre esas eksenlerinin yönelimleri verilmiştir. g nin ortalama değeri serbest elektronunkinden daha büyüktür. Bu karakteristik değer elektron spin yoğunluğunun bir oksijen atomu üzerinde lokalize olduğunu gösterir[42,88].

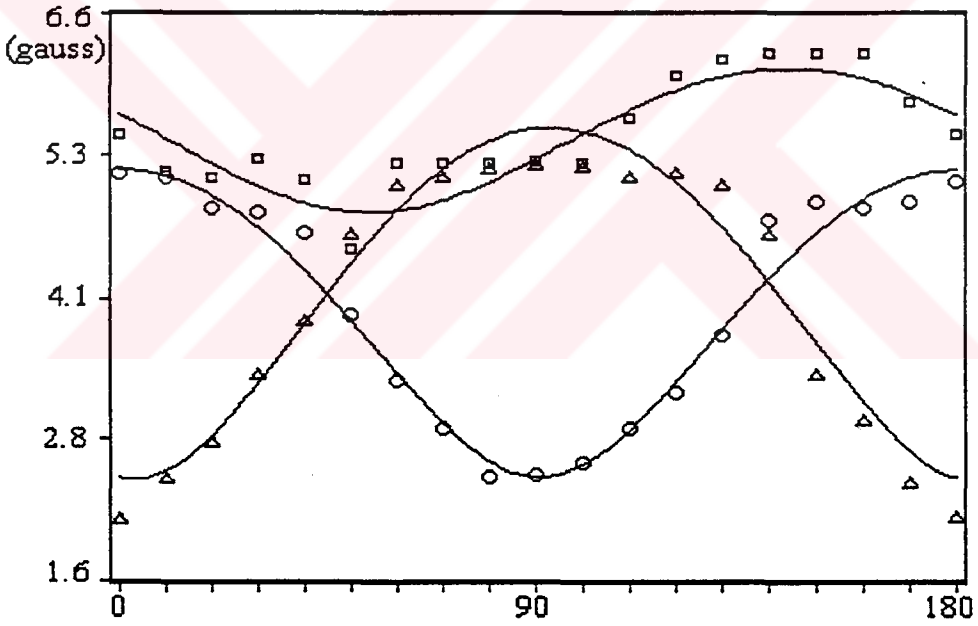
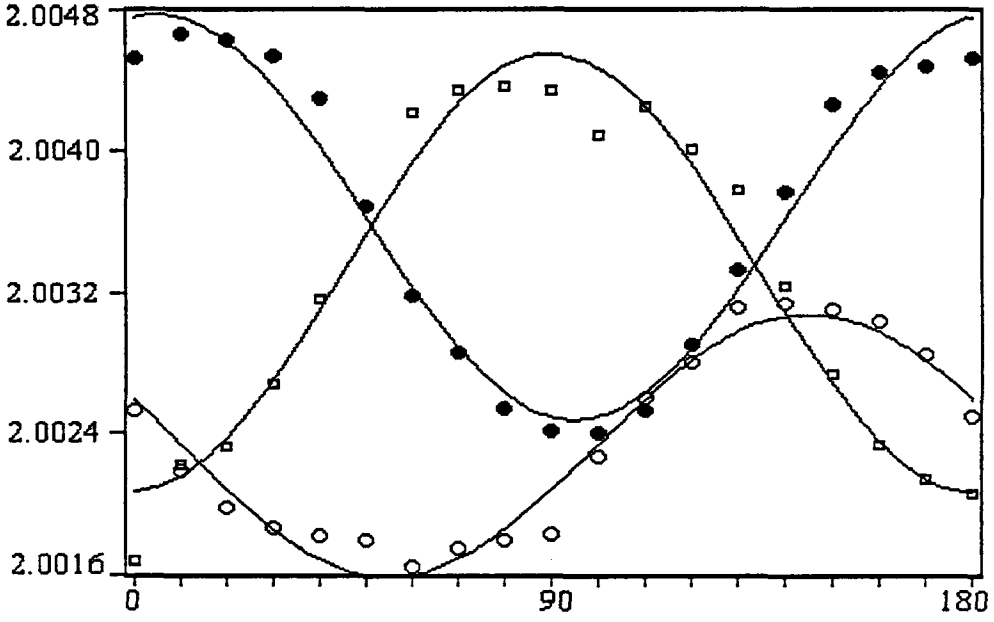
Buna göre ışınlanan kristalde hidroksil gruplarından birine bağlı olan hidrojen kopmakta ve çiftlenmemiş elektron oksijen atomu üzerindeki $2p$ orbitaline yerleşmektedir. Çiftlenmemiş elektron tümü ile halka üzerindeki karbon atomları üzerine lokalize olsaydı halkaya bağlı diğer hidrojen atomlarıyla da etkileşmesi gerekirdi[89,90]. Böyle bir etkileşme gözlenememiştir. Çiftlenmemiş elektronun etkileştiği proton halkaya bağlı hidroksil protonlarından biri olamaz, çünkü bu durumda iki proton da özdeş konumda olduklarından 1:2:1 şiddetinde üç çizgi gözlenmeliydi. O halde gözlenen iki çizgi Şekil 6.36 da görüldüğü gibi komşu molekülün bağ yapan hidrojen atomuna ait olmalıdır. Hidrojenin a.ş.i.y. yarılması anizotropik olup α -protonunkine benzemektedir.



Şekil 6.36 Floroglisinol kristalinde moleküllerin düzeni. (a) eksenini kağıt düzleminden içeriye doğrudur. Noktalı çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir.)



Şekil 6.37 Floroglisinol tek kristalinde gözlenen ESR spektrumları a) H//x, b) H//z, c) H//y dir



Şekil 6.38 Floroglisinol tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen aş.i.y. yarlımaları ve g değeri

("o", "●", "□" sırasıyla xy, xz, yz düzleminde deneysel g değeri; "□", "△", "o" bu düzlemlerdeki deneysel proton aş.i.y. yarlıma değeri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değeri en iyi uyan eğri dir.)

Çizelge 6.8 Floroglisinol tek kristalinin ESR spektrumlarından elde edilen aş.i.y. ve g tensörleri ile bunların esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

Tensörler	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
=2		
g tensörü		
$\begin{bmatrix} 4.01016 & -0.00280 & 0.00080 \\ -0.00280 & 4.00830 & 0.00006 \\ 0.00080 & 0.00006 & 4.01864 \end{bmatrix}$	$g_{x'x'} = 2.0047$ $g_{y'y'} = 2.0030$ $g_{z'z'} = 2.0016$ $g_{ort} = 2.0031$	$\begin{bmatrix} 0.10 & -0.02 & 0.99 \\ -0.80 & 0.59 & 0.09 \\ -0.59 & -0.81 & 0.04 \end{bmatrix}$
Proton aş.i.y. çiftlenim tensörü		
$\begin{bmatrix} 31.2 & -6.4 & -1.4 \\ -6.4 & 27.3 & 0.3 \\ -1.4 & 0.3 & 6.2 \end{bmatrix}$	$A_{XX} = 6 \text{ G}$ $A_{YY} = 4.7 \text{ G}$ $A_{ZZ} = 2.5 \text{ G}$ $A_{ort} = 4.4 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.80 & -0.60 & -0.04 \\ 0.60 & 0.80 & -0.04 \\ 0.06 & 0.00 & 1.00 \end{bmatrix}$

Nokta dipol yaklaşımından yararlanılarak çiftlenmemiş elektronla proton arasındaki uzaklık (R) belirlenebilir. $R \cong x$ alınırsa bu uzaklık

$$R = \left[2g_e \beta g_N \beta_N \rho / h A_{\max}^0 \right]^{1/3}$$

bağıntısıyla bulunabilir[57,88]. Spin yoğunluğunun tümüyle oksijen atomu üzerine lokalize olduğu kabul edilirse ρ bir birim olarak alınabilir. $A_{\max}^0 = 1.9 \text{ G}$ alınarak yukarıdaki bağıntı proton için uygulanırsa oksijen atomunun p orbitali ile hidrojen atomu arasındaki uzaklık 3 \AA olarak bulunur. Bu değer hidrojenlerin oluşturduğu bağ uzunluğuna (2.75 \AA) yakın bir değerdir.

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Oksim bileşiklerinin ışınlanması ya da oksidasyonu ile oluşturulan kararlı radikallere iminoksi radikalleri denir. R bir atom grubunu göstermek üzere bu radikaller genellikle $RC=NO$ şeklinde gösterilirler.

Bu çalışmada gama ışınlarına tutulan tek kristal ve polikristal oksim bileşiklerinde meydana gelen radikallerin elektronik ve geometrik yapıları incelenmiştir. Bu yapılar hakkında bilgiler veren parametreler Çizelge 7.1 de bir araya getirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ve Çizelge 7.1 de verilen sonuçlarla Çizelge 6.1 ve 6.2 de verilen başka oksim bileşiklerinden elde edilmiş değerlerin karşılaştırılması bunların büyük bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Radikale ait parametreler iminoksi grubuna bağlı R atom gruplarının farklı olmasından etkilenmemektedir. Bunun sonucu olarak iminoksi radikallerinin karakteristik özellikleri ortaya çıkmaktadır. İminoksi radikallerinden elde edilen bilgilerden şu genel sonuçlara varılabilmektedir:

1- İminoksi radikalindeki ^{14}N çekirdeği, izotropik bileşeni 30 G civarında olan büyük triplet yarımalar verir. Bu durum çiftlenmemiş elektron yörüngesinin, π -radikallerinin (NO) sahip olduğundan daha fazla s karakterine sahip olduğunu gösterir. Bu radikallerde ^{14}N dipolar yarımaları ise π -radikallerinin verdiği yarılmalardan daha küçüktür dolayısıyla iminoksi radikalinde çiftlenmemiş elektron yörüngesi π -radikallerine göre daha az p karakterine sahiptir. İminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektronun s karakteri p karakterinden çok küçüktür.

2- İminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektron, azot üzerindeki bağ yapmayan sp^2 hibrid orbitali ile oksijenin p orbitalinin oluşturduğu antibağa yerleşir. Bu orbital $C=N-O$ moleküler düzlemedir. Çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğunun yaklaşık % 45 i azot atomu üzerinde kalan kısmı ise oksijen atomu üzerinde lokalize olmuştur.

Çizelge 7.1 Oksim bileşiklerinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikallerinin ölçülmüş ve hesaplanmış parametreleri

Radikalin adı (Ana oksim bileşiminin adıyla verilmiştir)	g ₁	g ₂	g ₃	g _{ort}	A ₁ ^N (G)	A ₂ ^N (G)	A ₃ ^N (G)	A _{ort} ^N (G)	ρ _{2s} ^N	ρ _{2p} ^N	∠C=N-O (derece)	PO	H A _{ort} (G)
Fenilglioksim (<i>anti</i> -izomeri)	2.0083	2.0055	2.0017	2.0052	42.5	25.3	20.6	29.5	0.053	0.386	141.67	0.561	25.3
Fenilglioksim (<i>syn</i> -izomeri)	2.0086	2.0058	2.0027	2.0057	47.5	30.1	25.8	34.5	0.0625	0.38	138.8	0.557	---
İzonitrosoasetofenon (<i>trans</i> -izomeri)	2.0061	2.0047	2.0016	2.0041	42	25	21	29.5	0.053	0.365	140.8	0.582	5
İzonitrosoasetofenon (<i>cis</i> -izomeri)	---	---	---	---	---	---	---	26-43	---	---	---	---	25
OTGH ₂ (<i>anti</i> -izomeri)	2.0079	2.0059	2.0021	2.0053	45	26	24	32	0.058	0.392	140.6	0.55	26
o-metil izonitroso- asetofenon (<i>cis</i> izomeri)	---	---	---	---	---	---	---	25-35	---	---	---	---	---
APGH ₂	2.0075	2.0054	2.0028	2.0052	43	27	26	32	0.058	0.310	136.7	0.632	---
PTPGH ₂	2.0134	2.0114	2.0035	2.0094	52	26	26	35	0.062	0.526	144	0.412	5-10

3- 17 elektronlu XAB şeklindeki radikallerde bağ açısı 180° den küçük olur. Radikalin eğriliği A atomu üzerindeki spin yoğunluğuna bağlıdır. A atomu üzerindeki spin yoğunluğu arttıkça elektronun antibağ karakteri azalır ve radikalin doğrusallıktan ayrılması daha fazla olur. A ve B atomları üzerindeki spin yoğunlukları bu atomların elektronegatifliği ile ilgilidir. Çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğu tümüyle A atomu üzerine lokalize olduğundan XAB bağ açısı 90° olur. Ancak bu değer çiftlenmemiş elektronla bağdaki elektronların itişmesi sonucunda daha büyük bir açıda dengelenir. İminoksi radikallerinde C=N-O bağ açısı yaklaşık 140° bulunmuştur.

4- İminoksi radikallerinde g tensörünün $g_z'z'$ özdeğeri serbest elektronun g değerine yakın diğer iki bileşen ise bu değerden büyüktür. Bu durum CNO grubunun C_{2v} simetrisinden C_s simetrisine doğru bozulmasının bir sonucudur.

5- İminoksi radikalleri oksim bileşiklerinin izomerlerini belirleyen izotropik proton yarılmaları verirler. Proton iminoksi grubunun oksijeni ile *cis*-durumda olduğunda büyük (20 - 27 G), *trans*-durumda olduğunda ise küçük (5 - 7 G) yarılmalar vermektedir.

Floroglisinolonun gama ışınıyla ışınlanması sonucunda da oksim bileşiklerinde olduğu gibi hidroksil hidrojenlerinden biri kopmaktadır. g tensörünün esas eksen değerleri iminoksi radikallerinde olduğu gibi serbest elektronun g değerinden büyüktür. Bu durum spin-orbit çiftlenim sabiti büyük olan oksijenden ileri gelmektedir. Ayrıca çiftlenmemiş elektronun benzen halkasındaki diğer özdeş iki hidroksil hidrojeniyle etkileşmemesi bu elektronun oksijen atomu üzerinde lokalize olduğunu gösterir. Çiftlenmemiş elektron, komşu molekülle yapılan bağda bulunan hidrojen ile etkileşmektedir.

Düşük sıcaklıklarda ışınlamayla oluşan radikallerin ESR ile çalışılması ve radikal ömür sürelerinin tayin edilmesiyle iminoksi radikallerinin yanı sıra başka kararsız radikaller hakkında da daha fazla bilgi edinilebilir. Oksim bileşikleri ağır metallerle kolaylıkla reaksiyona girerek kompleksler oluşturduğundan bu komplekslerin de ESR ile çalışılabileceği görüşündeyiz.

KAYNAKLAR

1. ZAVOISKY, E., 1945. "Spin-magnetic Resonance in Paramagnetic Substances." *J. Phys. (USSR)*. **9**:245-7.
2. FUJIMOTO, M., and JANECKA, J., 1971. "Paramagnetic Resonance of Cu(II) Complexes in Deuterated Amino Acid Crystals: Dymethylalanine, α -Glycine, and L-Alanine". *J. Chem. Phys.* **33(3)**:1152-6.
3. WAPLAK, S., SCHMIDT, V.H., and DRUMHELLER, J.E., 1985. "EPR Investigation of Cu^{2+} Tetramers in Ferroelectric CsH_2PO_4 ." *Phys. Rev. B.* **32(1)**:48-52
4. HOWARD, J.A., JOLY, H.A., MILE, B., HISTED, M., and MORRIS, H., 1988. "Electron Spin Resonance Studies of the Reactions of Aluminium Atoms with Some Alkenes in a Rotating Cryostat." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **84(10)**:3307-17.
5. JEN, C.K., FONER, S.N., COCHRAN, E.L., and BOWERS, V.A., 1958. "Electron Spin Resonance of Atomic and Molecular Free Radicals Trapped of Liquid Helium Temperature." *Phys. Rev.* **112**:1169-72.
6. ROWLANDS, J.R., 1962. "The Electron Spin Resonance Spectrum of $\text{NH}(\text{SO}_3^-)$ in γ -Irradiated Potassium Sulphamate." *Mol. Phys.* **5**:565-9.
7. MATHESON, M.S., and SMALLER, B., 1955. "Paramagnetic Species in γ -Irradiated Ice." *J. Chem. Phys.* **23**:521-6.
8. GHOSH, D.K., and WHIFFEN, D.H., 1959. "Electron Spin Resonance Spectrum of a γ -Irradiated Single Crystal of Glycine." *Mol. Phys.* **2**:285-87.
9. LONTZ, R.J., 1966. "Electron Spin Resonance Analysis of a γ -Irradiated Single Crystal of Pentafluoropropionamide." *J. Chem. Phys.* **45(4)**:1339-45.
10. LIN, W.C., and NICKEL, J.M., 1972. "ESR of a Radical of the Type RNHNH in X-Irradiated Cyanoacetohydrazide." *J. Chem. Phys.* **57(8)**:3581-2.
11. BARTON, B.L., and FRAENKEL, G.K., 1964. "Electron Spin Resonance Spectra of Methyl-Substituted Dihydropyrazine Cations and Related Radicals." *J. Chem. Phys.* **41(5)**:1455-68.
12. BRUNI, P., and COLONNA, M., 1973. "Nitroxide and Anion Radicals Derived from Isatogen and Related Indole Derivatives." *Tetrahedron.* **29**:2425-35.

13. BARZAGHI, M., GAMBA, A., and OLIVA, C., 1988. "Electron Spin Resonance and ENDOR Investigation of the Ion Pairs of 4,4'-Dicyanobenzophenone Ketyl with Alkali-metal Cations." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **84(10)**:3279-91.
14. ABRAGAM, A., and PRYCE, M.H.L., 1951. "Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals." *Proc. Roy. Soc.* **A205**:135-40.
15. McCONNEL, H.M., and CHESNUT, D.B., 1958. "Theory of Isotropic Hyperfine Interaction in π -Electron Radicals." *J. Chem. Phys.* **28**:107-11.
16. KARPLUS, M., 1961. "Theoretical Interpretation of Carbon-13 Hyperfine Interactions in Electron Spin Resonance Spectra." *J. Chem. Phys.* **35(4)**:1312-23.
17. ANDREWS, P.R., 1970. "The Structure and Properties of CH_2NO Radical from Molecular Orbital Calculations." *J. Mol. Structure.* **6**:85-91.
18. SHIELDS, H.W., HAMRICK, P.J., Jr., and REDWINE, W., 1967. "Electron Spin Resonance of X-Irradiated Single Crystals of Hydroxyurea." *J. Chem. Phys.* **46(7)**:2510-14.
19. CRY, N., and LIN, W.C., 1969. "Electron Spin Resonance of a Sigma-Electron Radical in X-Ray-Irradiated Malonamide." *J. Chem. Phys.* **50(9)**:3701-6.
20. ALGER, R.S., and JORDAN, R.D., 1955. "F-centers in Pure and Hydride-containing Alkali Halide Crystals." *Phys. Rev.* **97**:277-81.
21. KAWAKUBO, T., 1986. "Color Centers in Irradiated Para-Dichlorobenzene Crystals." *Phys. Stat. Sol. (a)*. **93**:177-85.
22. SAITO, G., 1986. "ESR Studies of Organic Conductors with Bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3)_{0.5}$, and $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$, and Their Two-dimensionality." *Phys. Rev.* **33(3)**:1553-58.
23. SUGANO, T., SAITO, G., and KINOSHITA, M., 1986. "Conduction-Electron Spin Resonance in Organic Conductors: α and β Phases of Di[bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene]triiodide $[(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3]$." *Phys. Rev. B* **34(1)**:117-25.

24. GORDY, W., ARD, W.B., and SHIELDS, H., 1955a. "Microwave Spectroscopy of Biological Substances. I. Paramagnetic Resonance in X-Irradiated Amino Acids. and Proteins." *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* 41:983-7.
25. GORDY, W., ARD, W.B., and SHIELDS, H., 1955b. "Microwave Spectroscopy of Biological Substances. II. Paramagnetic Resonance in X-Irradiated Carboxlic and Hydroxy Acids." *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* 41:966-71.
26. ROBERTSON, J., 1985. "Doping Mechanism in a-Si:H." *Phys. Rev. B* 31(6):3817-21.
27. BLAZEY, K.W., ESTLE, T.L., HOLZSCHUH, E., MEIER, P.F., PATTERSON, B.D., and RICHNER, M., 1986. "Anisotropy of the Electronic g Factors for Anomalous Muonium in Silicon and Germanium." *Phys. Rev. B* 33(3):1546-52.
28. BONIN, M.A., TAKEDA, K., and WILLIAMS, F., 1969. "Anisotropy of Nitrogen Hyperfine Coupling and g Factor in the ESR Spectra of Trapped Electrons in Gamma-Irradiated Crystalline Organic Cyanides." *J. Chem. Phys.* 50:5423-24.
29. BOX, H.C., BUDZINSKI, E.E., and FREUND, H.G., 1978. "Electron Trapping in Irradiated Single Crystals of Organic Compounds^a." *J. Chem. Phys.* 69(3):1309-11.
30. KÖKSAL, F., GÜMRÜKÇÜ, İ., and BİREY, M., 1985. "ESR of $\cdot\text{NH}_2$ and $\cdot\text{N}_2\text{H}_4^+$ Free Radicals Produced by Gamma Irradiation in NH_3OHCl , $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ and $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$." *Z. Naturforsch.* 40a:903-5.
31. SAGSTUEN, E., HOLE, E.O., NELSON, W.H., and CLOSE, D.M., 1992. "Radiation-Induced Free-Radical Formation in Thymine Derivatives. EPR/ENDOR of Anhydrous Thymine Single Crystals X-Irradiated at 10K." *J. Phys. Chem.* 96:1121-26.
32. CAPIOMONT, A., CHION, B., LAJZEROWICZ-BONNETTEAU, J., and LEMAIRE, H., 1974. "Interpretation and Utilization for Crystal Structure Determination of ESR Spectra of Single Crystals of Nitroxide Free Radicals." *J. Chem. Phys.* 60(6):2530-35.

33. PRATT, D.W., DILLON, J.J., LLOYD, R.V., and WOOD, D.E., 1971. "Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Pyrrolidino and Pyrrolino Free Radicals. The Structure of Dialkylamino Radicals." *J. Phys. Chem.* **75(22)**:3486-9.
34. MASIAKOWSKI, J.T., and LUND, A., 1987. "An Electron Spin Resonance Study of Triplet Radical Pairs in Single Crystals of X-Irradiated L-Ascorbic Acid at 77K." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **83**:1869-77.
35. MATSUYAMA, T., and YAMAOKA, H., 1978. "Radical Pairs in Irradiated Aromatic Crystals." *J. Chem. Phys.* **68(1)**:331-3.
36. ROSSI, C., LASCHI, F., POGNI, F., POGNI, R., TIEZZI, E., BASOSI, R., and POGLIANI, L., 1988. "Magnetic Resonance Reinvestigation of Mn^{II}-5'ATP Equilibria in Solution." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **84(10)**:3331-40.
37. KÖKSAL, F., and YÜKSEL, H., 1975. "EPR of Radiation Damage Centers in NaNO₃, Sr(NO₃)₂, BaS and MgC₂O₄·2H₂O." *Z. Naturforsch.* **30a**:269-72.
38. KÖKSAL, F., and YÜKSEL, H., 1975. "ESR of Gamma Irradiated KHSO₄ Single Crystal." *Z. Naturforsch.* **30a**:750-4.
39. YÜKSEL, H., 1979. "ESR Study of Gamma Irradiated Na₂S₂O₃·5H₂O Single Crystal." *Communications.* **A₂ 28**:33-6.
40. FOX, W.M., and SMITH, P., 1968. "Structure of Radicals Formed from Formamide, Hydroxyurea, and Malonamide." *J. Chem. Phys.* **48**:1868-9.
41. JAHAN, M.S., and ALEXANDER, C., Jr., 1981. "Identification of a Monoradical Species from the EPR Study of Its Radical Pair in Irradiated 3-Hydroxyanthine Single Crystals." *J. Magn. Res.* **43**:21-7.
42. ALEXANDER, C., Jr., SHAHIDAIN, A.N.M.S., and JAHAN, M.S., 1986. "ESR Study of an X-Ray-Induced Nitroxide Radical in 3-Hydroxyguanine." *J. Magn. Res.* **67**:531-38.
43. RHODES, C.J., 1988. "Electron Spin Resonance Study of Azoalkane and Imine Radical Cations." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **84(10)**:3215-22.

44. LAU, P.W., and LIN, W.C., 1969. "Electron Spin Resonance of Two Radicals Formed in X-Irradiated Cyanoacetylurea, Another Sigma-Electron Radical of the RCONH Type." *J. Chem. Phys.* 51(11):5139-42.
45. BENNETT, J.E., and MILE, B., 1971. "Electron Spin Resonance Spectra of Some σ -Type Aromatic Radicals." *J. Phys. Chem.* 75(22):3432-37.
46. SYMONS, M.C.R., 1965. "Unstable Intermediates Part XXIX. Sigma and Pi Radicals." *J. Chem. Soc.* 2276-77.
47. GILBERT, B.C., and NORMAN, R.O.C., 1968. "Electron Spin Resonance Studies. Part XV. Iminoxy-radicals from Acetophenone oxime and Related Oximes." *J. Chem. Soc.(B)*:123-30.
48. KIRSTE, B., GROTHE, K., and KURRECK, H., 1988. "Electron Spin Resonance and ENDOR Reinvestigation of Iminoxyl Radicals from 1-Halogenofluorenone Oximes." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 84(10):3267-73.
49. MIYAGAWA, I., and GORDY, W., 1959. "Electron Spin Resonance in an Irradiated Single Crystal of Dimethylglyoxime." *J. Chem. Phys.* 30(6):1590-95.
50. HARRIMAN, J.E., 1978. "The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance." *J. Phys. Chem.* 37.
51. SLICHTER, C.P., (Çev. KÖKSAL, F., ve YÜKSEL, H.), 1984. "Katı Hal Fiziğinden Örneklerle Magnetik Rezonansın İlkeleri." Ankara Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, Ankara.
52. PAKE, G.E., and ESTLE, T.L., 1973. "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance." Second Edition, W.A. Benjamin Inc., London.
53. BRAILSFORD, F., 1966. "Physical Principles of Magnetism." D. van Nostrand Company Ltd., London.
54. CRANGLE, J., 1977. "The Magnetic Properties of Solids." Edward Arnold Ltd., London.
55. POOLE, Jr., C.P., 1967. "Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques." John Wiley and Sons, New York.
56. SYMONS, M.C.R., and ATKINS, P.W., 1967. "The Structure of Inorganic Radicals." Elsevier Publishing Com., Amsterdam.

57. ATHERTON, N.M., 1973. "Electron Spin Resonance. Theory and Application." John Wiley and Sons, New York.
58. CARRINGTON, A., and McLACHLAN, A.D., 1969. "Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics." Harper and Row, New York.
59. POOLE, Jr., C.P., and FARACH, H.A., 1972. "The Theory of Magnetic Resonance." John Wiley-Interscience, a Division of John Wiley and Sons Inc., New York.
60. MORTON, J.R., and PRESTON, K.F., 1983. "EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer." *J. Magn. Res.* **52**:457-74.
61. CARRINGTON, A., 1974. "Microwave Spectroscopy of Free Radicals." Academic Press, London.
62. FORREST, A.N., LOCKHART, W.C., and JONES, R.C., 1960. "NMR and EPR Spectroscopy." The Mc Millan Com., New York.
63. SYMONS, M.C.R., 1963. "Unstable Intermediates. Part XIX. Electron-ejection and -trapping in Molecular Solids." *J. Chem. Soc. A*:1189-91.
64. MUTO, H., and IWASAKI, M., 1973. "ESR Study of UV-Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime: Pairwise Formation of Isolated Dissimilar Iminoxy Radicals." *J. Chem. Phys.* **58**(6):2454-59.
65. KURITA, Y., 1964. "Electron Spin Resonance Study of Radical Pairs Trapped in Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime at Liquid-Nitrogen Temperature." *J. Chem. Phys.* **41**(12):3926-7.
66. KURITA, Y., and KASHIWAGI, M., 1966. "Electron Spin Resonance Study of Radical Pairs Trapped in X-Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime-O, O-d₂, Glyoxime, and Methylglyoxime at Liquid-Nitrogen Temperature." *J. Chem. Phys.* **44**(5):1727-28.
67. FOX, W.M., and SYMONS, M.C.R., 1966. "Unstable Intermediates Part XXXIX. The Structure of Iminoxy-radicals Deduced from Their Electron Spin Resonance Spectra in Rigid Media." *J. Chem. Soc.(A)*: 1503-7.
68. LIN, T.S., 1975. "An Electron Spin Resonance Study of the Diphenyliminoxy Radical. A Photoproduced Radical from Benzophenon Oxime in Benzophenone Crystals." *J. Chem. Phys.* **63**(1):384-89.

69. NORMAN, R.O.C., and GILBERT, B.C., 1967. "Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. IX. Some Interesting Properties of Iminoxy Radicals." *J. Phys. Chem.* **71**(1):14-20.
70. GILBERT, B.C., and NORMAN, R.O.C., 1967. "Electron Spin Resonance Studies. Part XII. Characteristics of the Iminoxy-radicals from the 1-Halogenofluorenone Oximes." *J. Chem. Soc.(B)* : 981-84.
71. FARMER, J.B., GARDNER, C.L., GERRY, M.C.L., McDOWELL, C.A., and RAGHUNATHAN, P., 1971. "Electron Spin Resonance of Free Radicals Prepared by the Reactions of Methylene. Deuteriomethyl and Formaldiminoxy Radicals." *J. Phys. Chem.* **70**(16):2448-52.
72. GILBERT, B.C., and NORMAN, R.O.C., 1966. "Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Part VII. Iminoxy Radicals. Part II. Radicals from Benzaldoximes and Related Oximes." *J. Chem. Soc.(B)*:722-26.
73. BAIRD, J.C., and THOMAS, J.R., 1961. "Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Some Disubstituted Nitric Oxides." *J. Chem. Phys.* **35**:1507-9.
74. LIN, T.S., 1972. "EPR Study of Diphenylnitroxide in Benzophenone." *J. Chem. Phys.* **57**(6):2260-64.
75. CHRISTIDIS, T.C., and HEINEKEN, F.W., 1988. "Electron Spin Resonance and ENDOR Study of the Photochemical Decomposition of Substituted Quinoxaline Bis-N-oxides." *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **84**(10):3263-65.
76. YU, J.T., and CHOU, S.Y., 1987. "ESR of Gamma-irradiated LiCsSO₄ Crystals Doped with NH₄⁺." *Molecular Phys.* **62**(4):971-78.
77. THOMAS, J.R., 1964. "Electron Spin Resonance Study of Iminoxy Free Radicals." *J. Am. Chem. Soc.* **86**:1446-47.
78. BURAKEVICH, J.V., LORE, A.M., and VOLPP, G.P., 1971. "Phenylglyoxime. Separation, Characterization and Structure of Three Isomers." *J. Org. Chem.* **36**(1):1-4.
79. UÇAN, H.İ., and MİRZAOĞLU, R., 1990. Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-dioximes." *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **20**(4):437-49.

80. MORTON, J.R., 1964. "Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals." *Chem. Rev.* 64:453-71.
81. WALSH, A.D., 1953. "The Electronic Orbitals, Shapes and Spectra of Polyatomic Molecules, Part II: Non-hydride AB₂ and BAC Molecules." *J.Chem. Soc.* :2266-68.
82. COTTON, F.A., 1971. "Chemical Applications of Group Theory." Wiley Interscience a Division of John Wiley and Sons Inc. New York.
83. BISHOP, D.M., 1973. "Group Theory and Chemistry." Oxford University Press, London.
84. UÇAN, İ., 1989. "Değişik Substituent İhtiva Eden Vic-dioksimlerin Sentezi ve Komplekslerinin İncelenmesi." Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enst., Konya.
85. ÖZCAN, E., 1985. "Yeni Vic-dioksim Türevlerinin Sentezi ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) Klorür Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi ." Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enst., Konya.
86. SEVİNDİR, H.C., and MİRZAOĞLU, R., 1992."Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical vic-dioximes." *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 22(6): 851-56
87. MAARTMAN-MOE, K., 1965. "The Crystal and Molecular Structure of Phloroglucinol." *Acta Cryst.* 19:155-57.
88. BOX, H.C., and BUDZİNSKI, E.E., 1983. "A Variation of the Alkoxy Radical^a." *J. Chem Phys.* 79(9):4142-45.
89. KRZYMINIEWSKI, R., HAFEZ, A.M., PIETRZAK, J., and SZYCZEWSKI, A., 1983. "EPR Study of the Stable Radical in a γ -Irradiated Cholest-4-en-3-one Single Crystal." *J. Magn. Res.* 51:308-12.
90. KRZYMINIEWSKI, R.,MASIAKOWSKI, J., PIETRZAK, J., and SZYCZEWSKI, A., 1982. "EPR Study of the Stable Radical in a γ -Irradiated Single Crystal of Progesterone." *J. Magn. Res.* 46:300-5.