

İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONLARININ ÇİNKO TUNGSTEN KRİSTALİNDEKİ ELEKTRON SPİN REZONANSI

Karadeniz Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesince

« DOKTOR »

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Cemil TUNÇ

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 10.6.1982

Sözlü Sınav Tarihi : 13.9.1982

Doktorayı Yöneten : Prof. Dr. Nuran ÖZALP

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Fevzi APAYDIN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fevzi KÖKSAL

Trabzon - 1982

T E Ş E K K O R

Bu çalışmanın yapıldığı İngiltere'nin Dundee Üniversitesi Fizik Bölümünde, bölümün tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayıp, çalışmalarımı yönlendiren Prof.Dr.K.J.Standley, danışmanım Dr.R.A. Vaughan'a ve tez çalışmalarına ışık tutarak çalışmanın tamamlanmasında önemli katkısı olan Dr.C. A.Bates'e içten teşekkürlerimi bildirmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca beni, bu çalışmayı yapmak üzere İngiltere'de görevlendirmiş olan Karadeniz Teknik Üniversitesi'nin yöneticilerine, çalışmayı sürdürüp sonuçlandırmamda hiç bir özveriden kaçınmayan ve beni sürekli teşvik etmiş olan Prof.Dr.Nuran Üzalp ile Prof.Dr.Yavuz Gündüzalp'e şükranlarımı sunarım.

Taslağı hazırladığım tezi irdelerek yeniden düzenlenmesinde değerli yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr.Önal Ergenekon ile Doç. Dr.Atila Eren ve Doç.Dr.Doğan Sümengen'e bilgisayar programlarının hazırlanmasında yardımcı olan Dr.Necdet Bulut,Doç.Dr.Ergün Öztürk ile İ.Hakkı Gündüz'e, tezi büyük bir sabır ve özenle yazan Muammer Aliyazıcıoğluna ve bu çalışmada dolaylı da olsa moral desteği bulunan bütün meslektaşlarıma ayrı ayrı teşekkür etmeyi bir vefa borcu bilmekteyim.

Trabzon, 1982

Cemil Tunç

İ Ç İ N D E K İ L E R

ABSTRACTS	IV
ÖZET	VI
BÖLÜM 1	1
1.1. GİRİŞ	1
1.2. ÇİNKO TUNGSTEN ($ZnWO_4$) TEK KRİSTAL ÜRGÜSÜ	3
1.3. İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONUNUN (Cu^{2+}) KATILDIĞI ÇİNKO TUNGSTEN TEKİL KRİSTALİ	4
BÖLÜM 2	9
ERİYİKTEN KRİSTAL BOYÜTÜLMESİ	9
2.1. TEK KRİSTAL	9
2.2. KATKI BAKIR İYONLARININ ÇİNKO TUNGSTEN KRİSTALİ İÇİNDE DAĞILIMI; DOZGON OLMAYAN DAĞILIM KATSİYİSİ VE KONSANTRASYON	9
2.3. ERİMİŞ HALDEKİ $ZnWO_4$ DEN ÇEKME (CZCZHRALSKI) YÖNTEMİ İLE TEK KRİSTALIN BOYÜTÜLMESİ	10
2.4. KRİSTAL BOYÜTME SICAKLIĞINA ETKİYEN TEMEL ÜGELER	12
1. Çevre Sıcaklığı	12
2. Çekirdek Kristalin Büyüklüğü (Uzunluk ve Genişlik)	12
3. Kroze ve Radyo Frekans (r.f.) Bobini Arasındaki Soğuma	16
4. Fırın	17
5. Soğutma Sistemi	17
6. Termoçiftin Bağlantısı	17
7. Sıcaklık Denetim Sistemi	17
2.5. ERİYİKTEN KRİSTAL ÇEKME YÖNTEMİNDE KULLANILAN DONANIM	19
1. r.f. Isıtıcı Bobini	19
2. Kristal Çekme Sistemi	19
3. Soğutma Sistemi	22
4. Sıcaklık Denetim Aygıtları	22
5. Termometrenin Duyarlılığı	22
6. Vakum Sistemi	22
2.6. BOYÜTÖLEN KRİSTALLERİN YAVAŞÇA SOĞUTULMASI	23
2.7. ÇİNKO TUNGSTEN KRİSTALININ YÖNLENDİRİLMESİ	23

	11
BÖLÜM 3.....	29
3.1. KRISTAL BOZUKLUKLARI.....	29
1. Düzensizlik (Disorder).....	29
2. Yerleşmemezlik (Dislocation).....	29
3. Katkılıklar (Impurities).....	29
4. Boşluk ve ara artıklar (Vacancies and Interstitial).....	30
3.2. KRISTAL BOZUKLUKLARIN DENEL ÇALIŞMALARI.....	32
3.3. DAĞLAMA-OYMA İŞLEMİ.....	33
3.4. KRISTAL BOZUKLUKLARIN İNCELENMESİ.....	34
3.5. KRISTALLERİN (y-z) ve (x-y) DOZLEMLERİNDE İNCELENMELERİ.....	42
BÖLÜM 4.....	46
4.1. ÇİNKO TUNGSTEN KRISTALI İÇİNDEKİ İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONLARININ (Cu ²⁺) SPİN HAMILTONİYENİ.....	46
4.2. KRISTAL ELEKTRİK ALAN POTANSİYELİ.....	50
4.3. İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONUNUN (Cu ²⁺) ROMBİK KRISTAL ÖRGÜSÜ İÇİNDEKİ ESR SPEKTRUMU.....	73
BÖLÜM 5.....	89
5.1. ÇİZGİ GENİŞLEMESİ.....	89
1. Homojen Çizgi Genişlemesi.....	89
2. Homojen Olmayan Çizgi Genişlemesi.....	89
5.2. DİPOLAR GENİŞLEMESİNİN TEORİSİ.....	91
5.3. HOMOJEN OLMAYAN ÇİZGİ GENİŞLEMESİ.....	94
BÖLÜM 6.....	
6.1. X-BAND MİKRODALGA SPEKTROMETRESİ.....	97
BÖLÜM 7.....	99
7.1. BAKIR İYONUNUN ZnWO ₄ TEKİL KRISTALI İÇİNDEKİ ESR SPEKTRUMU.....	99
7.2. BAKIR İYONUNUN KATILDIĞI ZnWO ₄ TEKİL KRISTALİNDE ESR SPEKTRUMUNUN AÇISAL DEĞİŞİMİ.....	105
BÖLÜM 8.....	111
8.1. ÇİZGİ GENİŞLİĞİ (ΔH _{1/2}) ÖLÇÜMLERİ.....	111
8.2. KONSANTRASYONA BAĞLI ÇİZGİ GENİŞLİĞİ.....	
8.3. YERLEŞMEMEZLİĞİN YOĞUNLUĞUNA BAĞLI ÇİZGİ GENİŞLİĞİ DEĞİŞİMİ.....	111
8.4. ÇİZGİ GENİŞLİĞİNİN AÇISAL DEĞİŞİMİ.....	114
SONUÇ.....	118

EKLER

1. İKİNCİ DERECEDEKİ LEGENDRE POLİNOMLARI.....	120
2.1. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ.....	121
2.2. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ.....	122
2.3. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ.....	123
2.4. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ.....	124
3.1. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİNİN MATRİSLERİ.....	126
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ.....	133

ABSTRACTS

Electron spin resonance spectra and linewidth of Cu^{2+} in ZnWO_4 host single crystals, at 9,27 GHz, X-BAND spectrometer and lique helium temperature (4,2 $^{\circ}\text{K}$) are examined experimentally and theoretically for a range of Cu^{2+} ion concentration namely from 0,00019 up to 0,0048.

Crystals containing Cu^{2+} were grown by czochralski technique.

The imperfections of the grown crystals were examined by etch-pits technique and an optical microscope the dislocation densities were measured at the centre region which was the lowest about 10^2 - 10^3 pits/ cm^2 and at the seed and bottom region was increased up to 10^5 - 10^6 pits/ cm^2 .

The correlation between linewidth and crystal perfection was observed.

The crystal ligand field hamiltonien for a rather distorted octahedral lattice of Cu^{2+} doped ZnWO_4 was also calculated using a computer program which was performed in KT0 Dr. Necdet Bulut Computer Centre. The splitting for cubic simetry was about 1778 cm^{-1} and for trigonal and all other distortion was about 2243 cm^{-1} .

Concentration dependent for a definite absorption line and angular variation of the linewidth have been measured. The linewidth for the concentration of 0,0002 is about 2 Gauss and as the concentration was increased up to 0,0048 the lines are broadened to about 4-5 Gauss which is due to the contribution of both dipolar and homogenous broadening mechanism.

The rezonans field as a function of orientation of the applied field in the (x-z) and (y-z) planes from x-axis toward z-axis and about y-axis were drawn.

The electron paramagnetic resonance spectra of Cu^{2+} ion doped in ZnWO_4 was well represented by a spin hamiltoniye of the form

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z + B(S_x I_z + S_z I_x) + Q[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)] + Q'(I_+^2 + I_-^2) - g_n \beta_n H I$$

with

$$g_x = 2,344 \pm 0,003$$

$$g_y = 2,3835 \pm 0,003$$

$$g_z = 1,995 \pm 0,01$$

$$A_x = (8,926 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_y = (19,425 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_z = (77,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q = (-43,797 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q' = (-2,986 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

The y-axis coincides with the twofold b-axis of the crystal and the x and z axes are the principle axes of the g tensor.

Ö Z E T

Konsantrasyonu 0,00019 dan 0,0048 a kadar değiştirilen iki değerlikli katkı bakır iyonunun (Cu^{2+}) taşıyıcı çinko tungsten (ZnWO_4) tekil kristalinde, soğurma çizgilerinin spektrum ve çizgi genişliği 9,27 GHz de çalışan bir X-Band spektrometresi ve sıvı helyum ($4,2 \text{ }^\circ\text{K}$) sıcaklığında denei ve kuramsal olarak incelendiler.

Bakır iyonu katılan kristaller Czochralski yöntemiyle büyütüldüler. Kristallerin bozuklukları dağlama-oyma tekniği ve bir optik mikroskobu ile incelendiler. Yerleşmemezlik yoğunluğu kristalin merkezinde en düşük olup, 10^2 - 10^3 oyuk/ cm^2 , çekirdek kristal ve alt uç bölgelerinde 10^5 - 10^6 oyuk/ cm^2 kadar ölçüldü. Çizgi genişliği ile kristal kaliteleri arasında bir bağıntı gözlemlendi.

Cu^{2+} iyonunun katıldığı ZnWO_4 kristali oldukça bozulmuş 8 yüzlü kristal örgüsündeki kristal alan hamiltoniyeni KTÖ Dr. Necdet Bulut Bilgisayar merkezinde hazırlanan bir bilgisayar programıyla hesaplandı. Kübik simetride yarıлма enerji düzeyi 1778 cm^{-1} trigonal ve diğer bütün bozulmadan ileri gelen yarıлма enerji düzeyi 2243 cm^{-1} olarak bulundu.

Belli bir soğurma çizgisi için konsantrasyona, açığa bağlı $\Delta H_{3/2}$ çizgi genişliği değişimi ölçüldü. 0,0002 luk katkı bakır iyonu (Cu^{2+}) için çizgi genişliği 2 Gauss ve konsantrasyon 0,0048 kadar arttırıldığında 4-5 Gauss kadar arttığı gözlemlendi; bu da dipolar ve homojen olmayan çizgi genişlemesinden ileri gelmektedir.

Rezonansın alanı, uygulanan dış DC magnetik alanın açısai değişiminin fonksiyonu olarak (x-z) ve (y-z) düzlemlerinde x-ekseninden z-eksenine doğru ve y-ekseninde çizildiler.

Katkı bakır iyonunun (Cu^{2+}) ZnWO_4 kristali içindeki elektron paramagnetik rezonans spektrumuna uyan spin hamiltoniyenin ifadesi,

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z \\ + B(S_x I_z + S_z I_x) + Q[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)] + Q'(I_+^2 + I_-^2) - g_x \beta_x H I$$

olup, hesaplanan parametreleri şunlardır:

$$g_x = 2,344 \pm 0,003$$

$$g_y = 2,3835 \pm 0,003$$

$$g_z = 1,995 \pm 0,01$$

$$A_x = (8,926 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_y = (19,425 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_z = (77,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q = (-43,797 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q' = (-2,986 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Magnetik y-ekseni kristallografik b-ekseni ile çakışmakta olup, x ve z-eksenleri g tensörünün temel eksenleri olmaktadır.

BÖLÜM I.

Çinko tungsten ($ZnWO_4$), nikel tungsten ($NiWO_4$), magnezyum tungsten ($MgWO_4$), kadmiyum tungsten ($CdWO_4$) gibi taşıyıcı bir tek kristal örgüsüne, bir geçiş metal paramagnetik iyonu, örneğin iki değerlikli bakır (Cu^{2+}) [18], Co^{2+} [3] ; üç değerlikli krom (Cr^{3+}) [19] iyonu gibi, katılmasıyla teknikte çok yararlı uygulamalar elde edilmiştir.

Elektron Spin Rezonans (ESR) veya yayınlardaki diğer adıyla Elektron Paramagnetik Rezonans (ESR), bir geçiş metal paramagnetik iyonun spektrumunu incelemeye, doğrudan bir yöntem olduğundan, iyonun taşıyıcı kristal örgüsündeki elektronik davranışlarını araştırmada temel bir araçtır. ESR'nin çok iyi bilinen katıhal LASER ve MASER çalışmalarında iyi ve yararlı uygulamaları sağlanmıştır.

Durulma olayı, krom iyonu (Cr^{3+}) katılan yakut (Al_2O_3) [1], bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan $ZnWO_4$ [2] ve kobalt iyonu (Co^{2+}) katılan $ZnWO_4$ [3] tek kristallerinde geniş şekilde incelendi. Durulma olayına neden olan mekanizmalar, dipol-dipol genişlemesi, elektrik alan etkisi ve değiş-tokuş çiftleniminden ibarettir.

Bu çalışmada, iki değerlikli paramagnetik bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan $ZnWO_4$ tek kristali ve 9,27 GHz de çalışan bir X-Band mikrodalga spektrometresi kullanıldı. Kullanılan bütün kristaller bu çalışma sırasında büyütüldüler ve incelendiler.

Bu çalışmadaki amaç, çeşitli konsantrasyondaki kristal bo-

zukluklarının fonksiyonu olarak çizgi genişliğini ve soğurma çizgilerinin konumlarının açısal değişimini incelemektir. Çizgi genişliği, katkı iyonunun konsantrasyonuna bağlı olan dipolar genişleme ile taşıyıcı kristal bozukluklarından ileri gelen ve düzgün olmayan genişlemenin sonucudur.

Düzensizlik, yerleşememe ve safsızlık gibi kristal bozuklukları, çizgi genişlemesine neden olan iç elektrik alan etkilerini doğurur. $ZnWO_4$ kristalinin bir birim hücresindeki bir molekülün Zn ve buna komşu olan oksijen iyonlarının konumları, BATES'in yayınlanan verilerinden [5] alındı.

Bakır iyonunun katıldığı $ZnWO_4$ kristalindeki kristal elektrik potansiyeli, PRATHER [6] ve HUTCHING'ın [7] tanımlayıp geliştirdikleri genişletilmiş küresel harmoniklere ait ek kuram kullanılarak bir bilgisayar programıyla hesaplandı. Bakır iyonunun $(3d^9, D)$ kübik, tetragonal ve trigonal merkezlerinin kristal elektrik alanındaki enerji düzeylerinin yarılmaları ve bu enerji düzeylerinin $|M_L\rangle$ cinsinden öz dalga fonksiyonları bulundu.

Çizgi genişliğinin açığa, konsantrasyona ve kristal bozukluklarına bağlı olarak değişimleri ölçüldü ve sonuçları grafiklerle belirtildi.

Kristaller $(x-z)$, $(x-y)$ ve $(y-z)$ düzlemlerinde yönlendirilerek 4-molar kaynamış KOH çözeltisinde dağlanıp oyuldu. Yarıлма düzlemi olmayan $(x-y)$ ve $(y-z)$ düzlemleri, elmas macunu ile parlatılıp cilalandıktan sonra, bir optik mikroskobu ile resimleri çekildi. Büyütülen bir kristalin kalitesinin bir ölçüsü olan ve yerleşememe yoğunluğu diye tanımlanan birim yüzeydeki noktasal bozuklukların sayısı ölçüldü ve bu ölçünün kristallerin orta bölgesinde en düşük (10^3 oyuk/cm²), alt-üst ve kenar

bölgelere doğru gidildikçe yükseldiği (10^6 oyuk/cm²) görüldü. Her düzlemde kendilerine özgü belirgin şekilleri ve dizilişleri olan ZnWO₄ kristalinin dağlama-oyuk desenleri, resimleri bir optik mikroskopla çekilerek, saptandı.

X-Band spektrometresinde (x-z), (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde, dış H, D.C. magnetik alanının x,z ve y-eksenlerine paralel olarak uygulanmasıyla spektrometrede gözlenen soğurma çizgilerinin konumları duyarlı bir şekilde saptanarak spin hamiltoniyen parametreleri ($g_x, g_y, g_z, A_x, A_y, Q$ ve Q') hesaplandı.

Aynı düzlemlerde, soğurma çizgilerinin konumlarının açısal değişimleri ölçülerek grafiklerle gösterildi.

1.2. ÇİNKO TUNGSTEN (ZnWO₄) TEK KRİSTAL ÖRGÜSÜ

Çinko tungsten tek kristali, eşyapısal monoklonik NiWO₄, MgWO₄ vb., bir tungsten serisinin bir üyesidir. Çinko tungsten kristal örgüsünün bir birim hücresinin uzay grubu, $P_{2/c}$ ya da C_{2h}^4 ile monokloniktir [10]. Tungsten eşyapısal serisinin bir üyesi olan (NiWO₄) tek kristalinin yapısı, x-ışınları yöntemiyle geniş şekilde araştırıldı ve incelendi [11]. ZnWO₄ kristalinin birim hücre sabitlerini, KURTZ ve NELSON [12] ölçmüştür:

$$\begin{aligned} a &= 4,69 \text{ \AA} \\ b &= 5,74 \text{ \AA} \\ c &= 4,96 \text{ \AA} \\ \beta &= 90^\circ 30' \end{aligned}$$

Burada, Şekil 1.2.1. de gösterildiği gibi a,b ve c, bir birim hücrenin kenar uzunlukları olup; β, a ve c arasındaki açı-

dır. $ZnWO_4$ 'in her birim hücrelerinde iki molekül, her bir molekülde de, bozulmuş bir sekiz yüzlünün altı köşesindeki oksijen iyonları ile çevrelenmiş çinko iyonu yada bunun yerine oturmuş bir bakır iyonu (Cu^{2+}) vardır. BATES [5] ve KEELING'in [11] verilerinden, $ZnWO_4$ kristalinin birim hücreindeki Zn, W ve oksijen iyonlarının konumları hesaplandı ve Tablo 1.2.1. de verildi. Herbir iyonun konumu Şekil 1.2.1. de gösterilmektedir. Magnetik ve kristallografik eksenler, Şekil 1.2.2. de, sırasıyla, (x,y,z) ve (a,b,c) ile gösterilmektedir.

1.3. İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONUNUN (Cu^{2+}) KATILDIĞI ÇİNKO TUNGSTEN TEK KRİSTALI

İki değerlikli bakır iyonları, çinko tungsten kristal örgüsü içinde çinko iyonlarının yerlerini alırlar. $ZnWO_4$ kristalinin, geçiş metal paramagnetik iyonlarının paramagnetik rezonans spektrumlarının incelenmesi için, bir kaç nedenle ilginç ve uygun bir yapısı vardır.

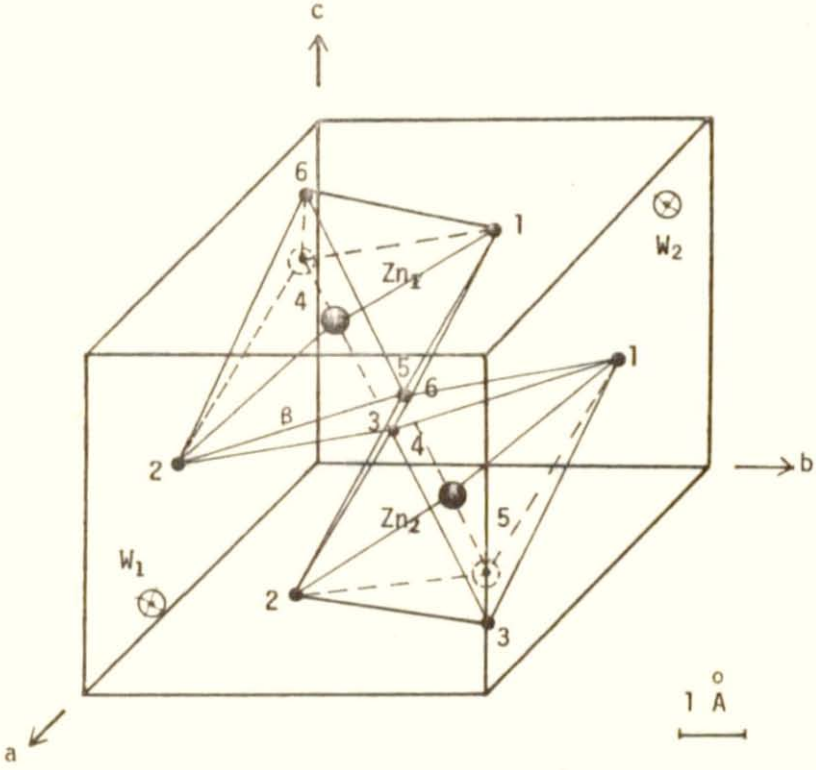
1. 5-9 cm uzunluğunda ve 1-2 cm çapında, 3d (Cu^{2+} vb.,) ve 4f geçiş metal paramagnetik iyonları ile istenilen oranda katkılandırılan büyükçe tek kristaller, ergimmiş halden Czochralski yöntemiyle büyütülebilirler.

2. $ZnWO_4$ kristalleri, serttirler (yaklaşık olarak 5,5 Moh eşeli [13]) ve kimyasal olarak kararlıdırlar.

3. $ZnWO_4$ kristal örgüsünün en yararlı özelliğinden biri de, (010) yarıma düzlemidir. Kristal bu düzlemde kolayca yarılabılır. Bu, alınganlık (süsseptibilite) eksenlerinin (010) doğrul-

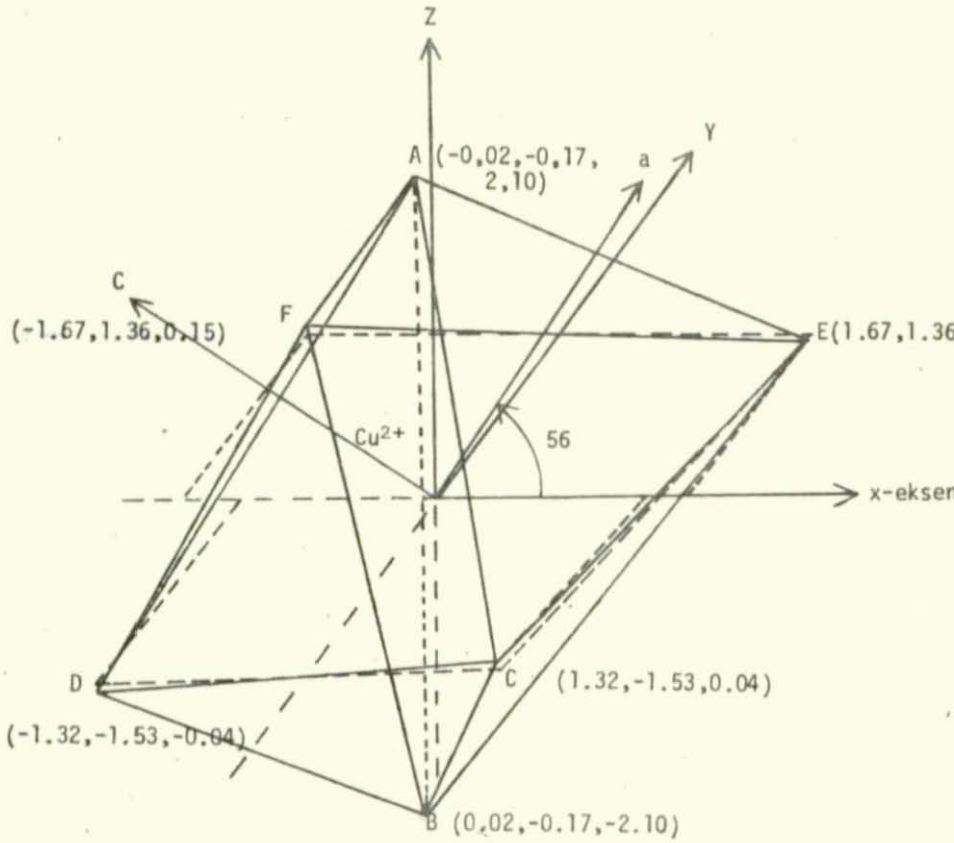
Tablo 1.2.1. Br $ZnWO_4$ Birim Hücresindeki Atomların Konumları

Atomlar i	x_i Å	y_i Å	z_i Å
Zn1	2,345	3,748	1,24
Zn2	2,345	1,992	3,72
W1	0	1,033	1,24
W2	0	-4,707	-3,72
O_1^1	1,032	5,109	2,282
O_2^1	3,471	2,181	0,546
O_3^1	3,658	5,109	0,198
O_4^1	3,471	3,559	3,026
O_5^1	1,219	3,559	-0,546
O_6^1	1,219	2,181	1,934
O_1^2	1,219	3,559	4,414
O_2^2	3,869	0,631	0,678
O_3^2	3,471	3,559	3,026
O_4^2	3,471	2,181	+ 0,546
O_5^2	1,219	2,181	1,934
O_6^2	1,032	0,631	4,760



Sekil 1.2.1. ZnWO₄ kristal örgüsündeki iki molekülün iyonlarının konumları

- ⊗ Tungsten iyonu
- Çinko iyonu
- Oksijen iyonu
- ⊙ Hücrenin dışındaki oksijen iyonları



Sekil 1.2.2. Bir Cu^{2+} iyonunun oldukça bozulmuş bir sekiz yüzlü kristal örgüsünde (a,b,c) ve (x,y,z) sırasıyla kristallografik ve magnetik eksenlerdir. Oksijen iyonlarının konumlarını gösteren rakamlar BATES'den alındı [5], birimleri Angstromdur.

tusu boyunca yönlenmesini sağlar. Yani, kristalin b-ekseni ile magnetik y-ekseni çakışıktır.

4. Her birim hücredeki çinko iyonlarının konumları eşdeğerdir.

5. Alçak konsantrasyonda soğurma çizgi genişliği oldukça küçüktür. Böylesi dar soğurma çizgileri, küçük yarılmalar için, aşırı ince yapıyı incelemeye uygundur.

ZnWO₄ Kristalinin Kusurları

1. Kristal içindeki elektrik alan, çinko iyonlarının konumları merkezi-simetrik olmadığından, soğurma çizgilerini genişletir.

2. Çinko iyonlarının konumları magnetik olarak eşdeğerdirler. Fakat bir elektrik alanında bozulurlar.

3. ZnWO₄ kristali iyoniktir; Jahn-Teller etkisi önemsenmeyecek derecede bozulmuştur.

4. ZnWO₄ kristali burulmaz.

5. ZnWO₄ kristal eriyiğinin bireysel bileşenleri dışarda ayrı olarak kristalleşemezler.

6. ZnWO₄ kristali 1300 °C de erir.

BÖLÜM 2

ERİYİKTEN KRİSTAL BÜYÜTÜLMESİ

2.1. TEK KRİSTAL

Bir kristalden söz edilince, bilim ve teknolojiye, bir tek kristal anlaşılır.

Büyütülmüş kusursuz bir kristal elde etmekteki amaç, kristalin ana birim hücrelerini oluşturan atomları, iyonları ya da molekül gibi yapı taşlarını olabildiğince, kristal örgüsü içinde yerli yerine oturtmaktır.

2.2. KATKI BAKIR İYONLARININ ÇİNKO TUNGSTEN KRİSTALİ İÇİNDE DAĞILIMI; DOZGON OLMAYAN DAĞILIM KATSAYISI VE KONSANTRASYON [17]

Tam saf bir kristal elde etmek olanaksızdır. Ancak, belirli bir oranda katkılandırılan kristaller yapılabilir ve katkı maddesi, % ile gösterilir. Katı fazdaki katının yoğunlaşması sıvı haldekenden farklıdır. Bu farklılık bir ikili sistemdeki sıvı ve katının denge durumundan kaynaklanır. Her iki fazın farklı sıcaklıklarda denge yoğunlaştırma farklılığını belirten parametreye denge dağılım katsayısı denir ve k ile gösterilir. Düzgün olmayan dağılım katsayısı C_S/C_L nun oranıdır. Burada C_S ve C_L katının kristal içindeki katı ve erimiş durumda sıvı fazlarındaki konsantrasyonlarıdır. Katkı bakır iyonlarının çinko tungsten kristali içindeki konsant-

rasyonları % 0,01 den % 0,48 kadar değiştirilerek kristaller büyütüldü. Burada belirtilen konsantrasyon rakamları, katı haldeki kristalde, katkı bakır iyonlarının sayısının çinko iyonlarının konumları sayısına oranını göstermektedir. Bakır iyonlarının çinko tungsten kristalinin katı fazındaki yoğunlukları (C_S),

$$C_S = k C_L$$

şeklinde tanımlanır. Herhangi bir andaki denge katılaşması durumunda ise,

$$C_S = k_0 C_L$$

dir. Katkı bakır iyonlarının $ZnWO_4$ kristal içindeki düzgün olmayan dağılım katsayılarını MOSTYN [18] ölçmüştü ve eriyikten çekme yöntemi için $k_0 = 0,1$ olarak vermiştir.

2.3. ERİMİŞ HALDEKİ $ZnWO_4$ 'DEN ÇEKME (CZCOHRALSKI) YÖNTEMİ İLE TEK KRİSTALİN BOYUTÖLMESİ

Bu çalışmada bütün kristaller çekme yöntemiyle büyütüldüler. Büyütülecek kristal numuneleri 3N saflığında tungsten trioksit (WO_3), çinko oksit (ZnO) ve katkı maddesi olarak kullanılan bakır oksit (CuO) belli oranlarda karışımları alınarak, 25 cm^3 lük bir platin pota içinde, hazırlandılar. İstenilen demir grubu geçiş metal paramagnetik katkı iyonları, bakır iyonu, kobalt iyonu vb., belli orandaki WO_3 ve ZnO karışımına CuO vb., katılarak iyice karıştırıldı. Eritme işlemi vakum altında

Çekme yöntemiyle kristal büyütmede, ham madde, bir pota içinde eritilir. Bir çekirdek kristal eriyiğın yüzeyine değdirilip ıslatılır ve 1200-1250 °C de ısıl dengeye ulaşıldığında kristal yavaş yavaş çekilir. Çekirdek kristal belli bir hızla çekilirken, kristal ucunda toplanarak büyür. Büyütülen kristalın çapı, büyüme sıcaklığını ve çekme hızını düşürmekle arttırılabilir. Bunun tersine, bu iki parametreden birini arttırırsak, çap küçülür. Sıcaklık asimetrisini azaltmak için, çekirdek kristal döndürülür. Bu döndürme, kristal eriyiği karıştırır ve böylece hem sıcaklık, hem de katkıının düzgün dağılımını sağlar.

Şekil 2.3.1., bu çalışmada kullanılan kristal büyütme sisteminin diyagramını göstermekte ve bu sistemin kısımları sayfa 14 de açıklanmaktadır.

Kullanılan çekirdek kristaller, saf $ZnWO_4$ kristalleri olup kristalin en kaliteli bölgesinden alındılar. Çekirdek kristaller, ovalanıp aşındırıldılar ve bir polarize mikroskopla kristallografik c-ekseni yönünde yönlendirildiler. c-ekseni yönünde yönlendirilemeyen bir çekirdek kristal kullanıldığında, büyütülen kristallerin c-eksenlerinin büyüme yönünde olmadığı görüldü. Genellikle büyütülen kristallerin büyüme eksenleri kristalin c-ekseni yönündedir. Çekirdek kristal, bir kalın pirinç levhasının ortasından '0' yalıtma halkasından geçen içi su soğutmalı bir paslanmaz çelikten boru çubuğun ucuna bağlandı. Bu çubuk, iki elektrik motoru ile hem yukarı kaldırılabilmekte ve hem de döndürülebilmekteydi. Kristal büyütülmesi, havada ve vakumda, dakikada 40-70 tur ve saatte 5-8 mm hızla çekilerek gerçekleştirildi. Bunu sağlamak için, Şekil 2.3.1. de gösterildiği gibi, sistem bir silindir gömlek içine yerleştirildi. Büyütülen kristallerin büyüklükleri 1-2 cm çapında ve

5-10 cm uzunluğunda oldu. Büyütülen kristallerin büyüklükleri ve nitelikleri konusunda bilgi edinmek için, bir kaç kristalin resimleri alındı ve Resim 2.3.2.a ve b de gösterildiler.

Bu yöntemle kristal büyütmede, kristalin kalitesini korumak ve bozuklukları önlemek için, en önemli etken, kristalin büyüme ara yüzeyindeki sıcaklık gradyentidir. Temel sorun, kristali kararlı bir sıcaklıkta büyütme. Bu daha iyi ve daha kaliteli bir kristal büyütmesini sağlar.

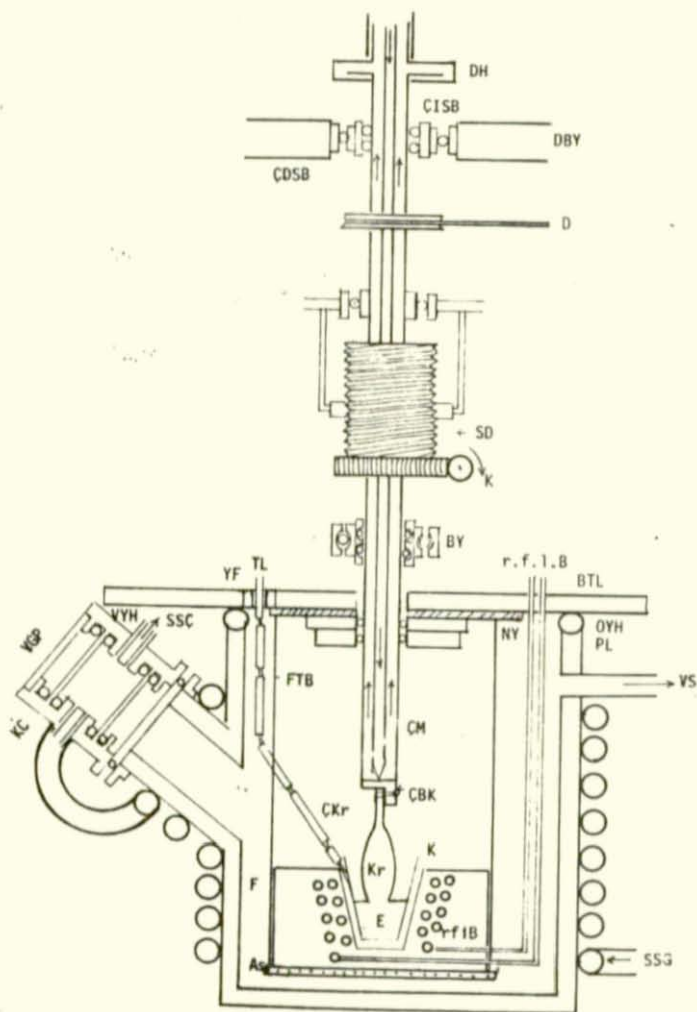
Büyütülen kristaller, çapsal ve aksenal doğrultularda ısı yitirir ve bu her iki ısı kaybı, ara yüzeyindeki büyüme sıcaklığının düşmesine neden olur, SCOTT [20].

Bu ısı kayıplarını önlemenin yolu yoktur, ancak sıcaklığı yavaşça arttırmakla (r.f. güç kaynağının gücünü yükseltmekle) ısı kaybı karşılanarak büyüme sıcaklığı kararlı tutulabilir. Aşırı soğutma sonucunda, büyüme ara yüzeyindeki saçaklar (dentrikler) büyür. Ara yüzeyindeki sıcaklık gradyentinin varlığı sonucu, kararlı sıcaklıkta kristal büyütme için pek çok öneriler yapıldı [21,22]. Bu nedenle büyütülen bir kristalde, katı fazında ve eriyikte, sıcaklığın dağılımını bilmek çok önemlidir. Eriyikten kristal büyütmedeki sıcaklığın dağılımı konusu incelenmiştir BRICE [23], HURLE [24], SCOT [20].

2.4. KRISTAL BÜYÜTME SICAKLIĞINA ETKİYEN TEMEL ÖGELER

2.4.1. Çevre Sıcaklığı

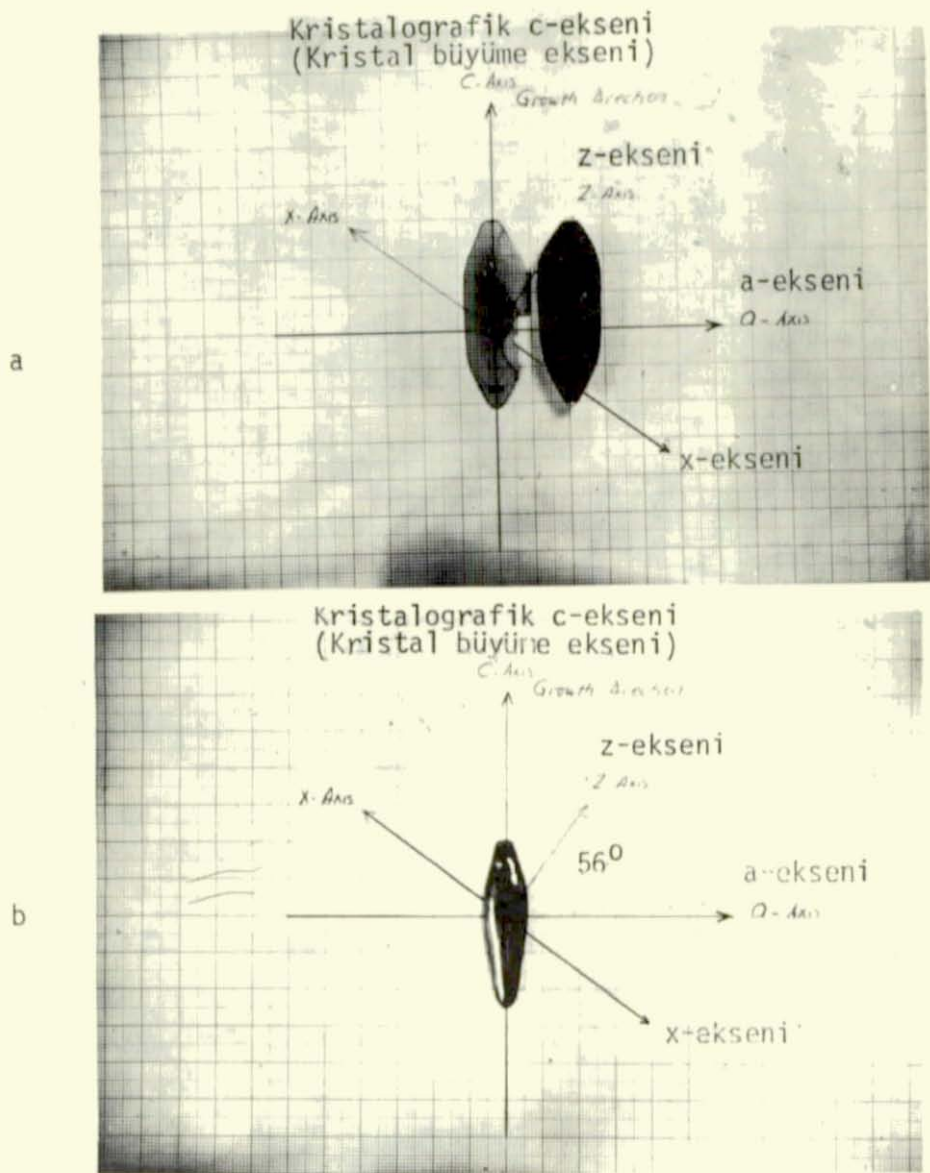
Çevre sıcaklığı, özellikle vakum altında kristal büyütmede silindir gömleğinin soğutma hızı ile orantılıdır. Çevre sıcaklığı için soğutucu su borusu silindir gömleği, Şekil 2.3.1. de görüldüğü gibi, ayarlı bir basınç filtresine bağlanmaktadır.



Şekil-2.3.1. Bu çalışmada kullanılan kristal büyütme sisteminin şematik diyagramı. Bu sistemin kısımları sayfa 14 de açıklanmaktadır.

Şekil 2.3.1. Kullanılan Kristal Büyütme Sistemindeki Simgeler:

- (DH) : Döndürme yalıtımı
 (ÇISB) : Çekirdek kristali iç soğutma borusu
 (ÇDSB) : Çekirdek kristali dış soğutma borusu
 (DBT) : Doğrusal bilya yatağı
 (D) : Döndürme
 (K) : Kaldırma
 (BY) : Bilya yatakları
 (SD) : Sabit diş
 (BTL) : Bronz Taban Levha
 (VYH) : Vakum yalıtma 'O' halkası
 (NY) : Neopren yalıtma
 (ÇM) : Çekme mili
 (ÇBK) : Çekirdek bağlantı kafası
 (YF) : Yalıtıcı fişler
 (TÇU) : Termokupl uç
 (OYH) : 'O' Yalıtma halkası
 (PL) : Paxolin tabaka
 (VS) : Vakum sistemi
 (ÇKr) : Çekirdek kristal
 (K) : Kroze
 (F) : Fırın
 (As) : Asbest
 (rf.1.B): Radyo frekans ısıtma bobini
 (WGP) : Wilson gözetleme penceresi
 (KC) : Kuarts cam
 (Kr) : Kristal
 (E) : Çinko tungsten eriyiği
 (FA) : Fırının tabana bağlantısı
 (SSÇ) : Soğutucu suyun çıkışı
 (SSG) : Soğutucu suyun girişi



Resim 2.3.2. Büyütülen $ZnWO_4$ kristallerinin büyüklükleri ve (x-z) düzleminde kristalin büyüme ve c-eksenlerine göre x ve z-eksenlerinde yönlendirilmeleri

2.4.2. Çekirdek Kristalin Büyüklüğü (Uzunluk ve Genişlik)

Çekici çubuğun ucuna bağlanan çekirdek kristalin büyüklüğü uygun olarak seçilmelidir. Çekirdek kristal, kırılmaksızın eriyikten büyüyen kristali çekip döndürebilecek derecede ince ve uzun olmalıdır. Eğer çekirdek kristal kısa ve geniş ise, soğuma daha hızlı ve dolayısıyla radyal ısı kaybı daha fazla olacaktır.

2.4.3. Pota ve Radyo Frekans (r.f.) Bobini Arasındaki Soğuma

Daha iyi bir çiftlenim ve düzgün bir ısıtma kurmak için, potayı r.f. bobini içine iyice gömüp yerleştirmelidir. Bu çalışmada birkaç r.f. bobini denendi; en uygun ve iyi bobin içten 5 ve dıştan 6 sarımlı, yüksekliği 65 mm ve iç yarıçapı 55 mm civarında olanı seçildi. Bobinin sarım şekli, potanın geometrik yapısına uygun olarak, kesik koni şeklinde oldu. Eğer pota r.f. bobinin tam ortasına yerleştirilmezse, bir yanı (bobine yakın olanı) daha çok ısınacak ve pota içinde düzgün olmayan bir sıcaklık gradyentine neden olacaktır.

2.4.4. Fırın

Fırın, potayı r.f. bobininden yalıtır ve ona ev sahipliği eder. r.f. bobini su soğutmalı olduğundan, potadan bir ısı kaybı olur. Bu ısı kaybını azaltmak için, fırın, içinde yün parçacıkları, asbest vb., ısıyı yalıtan maddeler bulunan bir özel çimentodan yapıldı. Alumina ve Mullite (Aluminyum silikat, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) den yapılan bir kaç fırın kullanıldı; bunların her

birinin kristalin büyüme sıcaklığına olduğu kadar, erime sıcaklığına da etki ettikleri görüldü. Özel çimentodan yapılan fırının aluminadan daha iyi bir sonuç verdiği gözlemlendi.

2.4.5. Soğutma Sistemi

Kristal büyütme sırasında üç temel soğutma işleminin büyüme sıcaklığına etki ettiği görüldü; bunlar:

- a. Silindir gömleğin soğutması,
- b. Çekirdek soğutması,
- c. r.f. bobinin soğutması.

2.4.6. Termociftin Bağlanması

Termocift (Platin, Platin + % 10 Rodyum) potaya nokta kaynakla yapıştırıldı. Termocift kaynatıldığı noktanın sıcaklığına verdiği için, kaynak noktası uygun olarak seçilmiş olmalıdır. Potanın üst, alt ve orta kısımlarına kaynatılmasıyla ve bunların sıcaklıkları farklı olmaları nedeniyle üç farklı sıcaklık verecektir. Termociftin potaya kaynak noktası büyüme sıcaklığı bakımından önemlidir.

2.4.7. Sıcaklık Denetim Sistemi

Sıcaklık denetim sistemi, bir termometre, bir termocift ve bir geri besleme devresinden ibarettir. Sıcaklık denetimi, potanın dış kısmına nokta kaynakla kaynatılan bir (Pt, Pt + % 10 Rodyum) termocifti ile beslenen bir geri besleme devresi ile sağlanır.

Genel olarak termociftin potaya kaynatıldığı nokta çekme ile kristal büyütmede, sıcaklık denetimi için ideal bir nokta

değildir. Çünkü bu noktadaki sıcaklık, kristalin büyüdüğü ara yüzeyindeki kararlı sıcaklık değildir. Termoçiftteki sıcaklık, ETHER denilen bir sıcaklık denetleyicisi ile sabit tutuldu. Denetimin çıkışıındaki değişiklik ve bu değişikliğin algılanması arasında uzun bir zaman gecikmesi vardır. Doygun reaktörün ve potanın sıcaklığının yavaş duyarlılığı nedeniyle, beklenmedik sıcaklık yükselmelerini önlemek için, denetim biriminde uzun bir zaman sabitine gereksinme vardı. Mikrodevreden filtre edilen zaman sabitinin, iyi bir kararlılık için, yaklaşık olarak bir dakika olması gerekiyordu. Bu zaman sabiti hâlâ uzun olduğundan, başka sorunlar doğurdu; yani çıkış çok yüksek olduğunda, gücü kısıtlama devresi, gücü düşürmeden potayı eritebilir. Bu tür talihsiz kazalar, kristal büyütme ve kristal soğutma sırasında bir kaç defa olmuş ve potanın fırınla birlikte eriyip tahrip olmasına neden olmuştur. Sıcaklık denetim birimi, daha geniş bir şekilde tanımlanmıştır RIGGS [18].

Genel olarak demir grubu metallere katkılanırılan çinko tungsten ($ZnWO_4$) kristalleri, 1200-1250 °C de [20] büyütüldüler. Bu sıcaklıkta, çapı 1 cm den büyük ve uzunluğu 5 cm den uzun kristalleri büyütme, kullanılan sıcaklık denetim sistemi nedeniyle bir sorun olmuştur. Gerçekte doğru ve kararlı bir büyütme sıcaklığının oluşturmak için, sıcaklığı, kristalin büyüdüğü ara yüzey noktasında ölçmek gerekir. Bu yöntemi O'HARA ve MCMANUS [25] denemileridir. Bu çalışmada aynı yöntem kullanıldı. 0,5 mm lik Platin, Pt+% 10 Rd termoçiftinin ucu nokta kaynakla perçinlenerek, kristalin çekirdekten büyüdüğü ara yüzeye yakın bir noktaya erimiş $ZnWO_4$ içine daldırıldı ve r.f. güç kaynağı otomatik çalışmaya çevrildi; bir süre sonra güç düştü, büyüme sıcaklığının çok altına düşünce sistem çalışmadı ve bu yöntemin $ZnWO_4$ kristali için başarılı olmadığı anlaşıldı.

Bu nedenle, bir mükemmel kristali en iyi ve uygun bir şekilde büyötmek için, "eriyikten çekme otomatik denetim" yöntemi DOBROVENSKY ve TEMKIN [26], BARDESLEY ve diğçerleri [27] tarafından geliştirilmiştir.

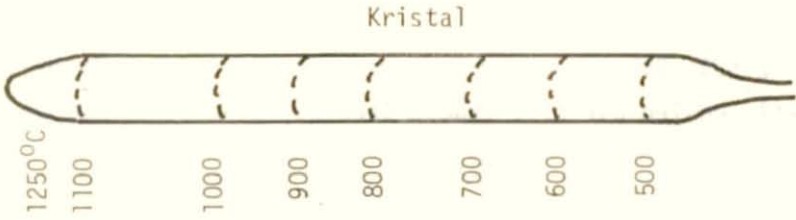
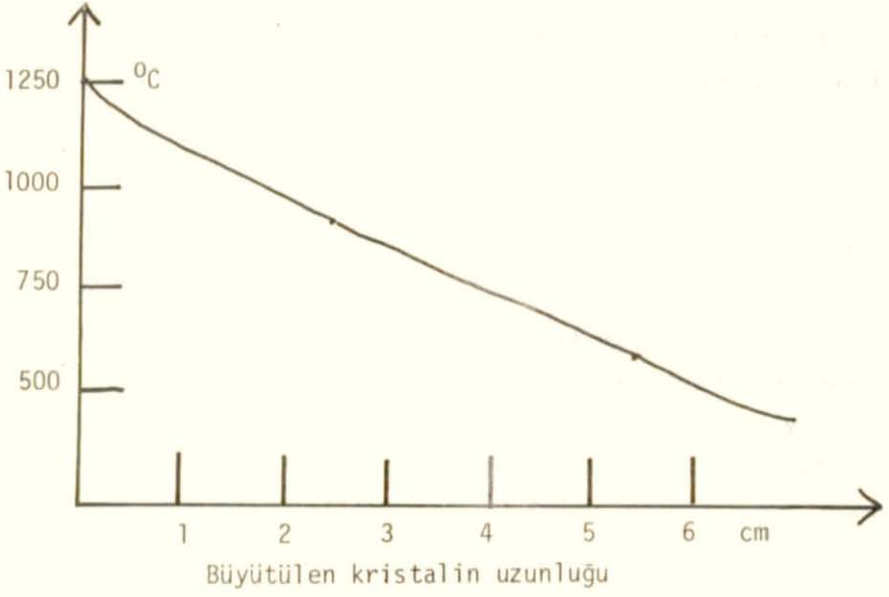
Kristal büyötmeye sıcaklığını ve üzerindeki sıcaklık grad-yentini küçöltmek için, sisteme içi ince Platin levhalarla çevrili silindirik bir silika eklendi. Bu Şekil 2.4.2. de gösterildiği gibi, büyüyen kristali, pota ve çekirdek kristali çevreleyecek şekilde yerleştireildi. Bu, ısı geri-yansıtıcısı ile etrafa yayılan ısıyı bir kısmını büyüyen kristal üzerine geri yansıtarak büyüme sıcaklığını yaklaşık olarak 30 °C kadar düşürdü. Bunun sonucu olarak büyüyen kristallerin daha iyi nitelikte olduğu göröldü.

2.5. ERIYIKTEN KRISTAL ÇEKME YÖNTEMİNDE KULLANILAN DONANIM

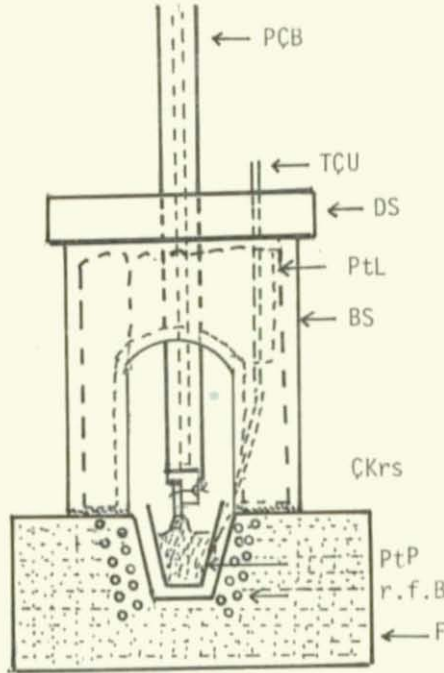
Kristal Büyötmeye Kullanılan Temel Aygıtlar :

2.5.1. Çıkışı, düzgün bir magnetik çekirdek reaktör ile denetlenebilen bir r.f. (radyo frekans) üreticinden beslenen bir r.f. bobini.

2.5.2. Çekirdek kristalin bağlı olduğu paslanmaz çelikten boruyu (tüp) yukarı doğru kaldırıp döndüren bir mekanik sürücü. Döndürme ve çekme sistemi titreşimlerden arıtılmış olmalıdır. Çekirdek kristal, bir paslanmaz çelikten borunun ucuna bağlandı. Bu, doğrusal bilya yatağı sabit ana şasiye bağlanmış bir adi bilya yatağına bağlandı. Tüpe bağlı, bir büyük somuna bağlanmış diğçer bir bilya yatağı vardı. Çekirdeğe uygulanan çekme, bir değişken dişler takımı üzerinden hızı değişken bir elektrik motoru



Şekil 2.4.1. Büyütülen bir $ZnWO_4$ kristalinde sıcaklığın dağılımı



Şekil 2.4.2. Bir platin ince levhanın silindirik silika içine büyüyen kristal ve krozeyi çepeçevre kuşatıp kristalin büyüme sıcaklığını ve sıcaklık kayıplarını düşürecek şekilde yerleştirilmesi

- PÇB : Paslanmaz çelik boru
TÇU : Termociftin ucu
PtL : Platin ince levha
BS : Boru silika
ÇKrs : Çekirdek kristal
PtP : Platin pota
r.f.B : Isıtıcı r.f. Bobini
F : Fırın
DS : Düz silika levha

ile tüpü sürmekle sağlanıyordu. Çekme hızı 0,08 den 8 cm/saat arasında değişiyordu. Dönme hızı, dakikada 20 ve 220 devir arasında değişmekte olup, bir elektrik motoru ile denetleniyordu.

2.5.3. Soğutma Sistemi

Soğutma sistemi, 2.4.6. da belirtildiği gibi, üç kısımdan ibarettir. Bu soğutma sistemi otomatik değildi; bir vana ve bir akışkanmetre (flowmeter) ile ayarlanabiliyordu.

2.5.4. Sıcaklık Denetim Aygıtları

Eriyiğin sıcaklığı, bir platinden potanın dış çeperine bir punta kaynakla tutturulan bir Platin-Platin + % 10 Rodyum termocifti ile denetleniyordu. Denetimin çıkışı bir kuvvetlendirici ile yükseltilerek doygun bir reaktörden geçirildi. Sistemde var olan zaman sabiti, denetleyicinin çıkışı ve bunun termociftide algılanması arasında büyük bir zaman gecikmesine neden olmaktaydı.

2.5.5. Termometrenin Duyarlılığı

Bu çalışmada kullanılan termometre, ETHER seri 18-19 ve duyarlılığı 5 mikrovolt idi. Yani kristal büyütme sıcaklığı 0,01 °C ye kadar denetlenebiliyordu.

2.5.6. Vakum Sistemi

Bu çalışmada kullanılan ve kristal büyütme sisteminde yapılan başlıca yenilik, vakum altında kristal büyütme yöntemi oldu. Vakum denetim koruyucusu, Şekil 2.3.1. de gösterildiği gibi, pota

ve ısıtıcı bobini çevreleyen bir büyük çelik tanktan ibaretti. Tank kalkık durumunda iken bronz levhası ile vakumdan yalıtılması üst kenarlarına yerleştirilen bir 'O' halkası ile sağlandı. Sistemin havası, tek aşamalı bir döner vakum pompası kullanılarak boşaltıldı. Bu yalıtma zorunluluğu ve kullanılan elektrik motoru gücünün yetersizliği nedeniyle vakum altında kristal büyütme bir sorun oldu. Yeterli bir vakum oluşturmak için, 'O' yalıtım halkasını iyice sıkıştırmak gerektiğinden, motor zorlanıp güçsüzleşiyordu.

2.6. BOYÜTÖLEN KRİSTALLERİN YAVAŞÇA SOĞUTULMASI

Büyütülen bir kristal için, yavaş soğutma elektronik devresi Şekil 2.6.1. de gösterildi. Bu devre yardımı ile büyütülen kristaller büyüme sıcaklığından (1250°C), çevre sıcaklığı $20-50^{\circ}\text{C}$ kadar, 24 saat süreyle soğutulabildiler. Kristaller büyütüldükten sonra, yavaşça soğutma, termoçiftteki potansiyel farkına, seri olarak bir elektronik devreden sağlanan bir küçük gerilimin eklenmesiyle, otomatik olarak yapıldı.

2.7. ÇİNKO TUNGSTEN KRİSTALININ YÖNLENDİRİLMESİ

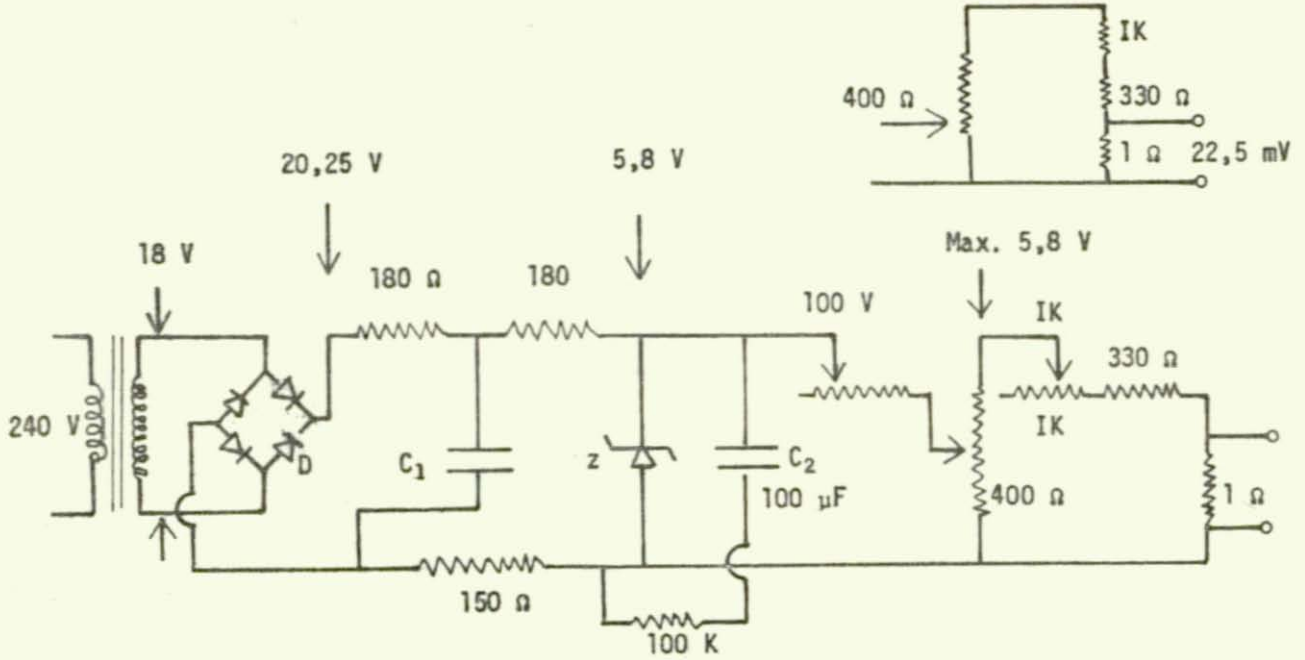
Tek çinko tungsten kristalinin optik niteliği ve yönlendirilmesi, SPENGLER ve O'HARA tarafından araştırıldı ve tanımlandı [16]. Çinko tungsten çift eksenli bir kristal olup, iki optik eksenli vardır. b-Kristallografik eksenli, y-Optik eksenli ile çakışıktır. Optik düzlemi, (010) kusursuz yarıлма düzlemine diktir ve (101) düzleminde zayıf bir yarıлма vardır. (010) yüzeyi-

ni aşındırmakla, c-Kristallografik eksenine paralel, (001) doğrultusunda yönlendirilmiş dağlama-oyma gözlenir. Bu oyma-aşındırmaların biçimi, Şekil (2.7.1) ve Resim 2.3.2. de görüldüğü üzere, bir elmasinkine benzetilerek tanımlandı.

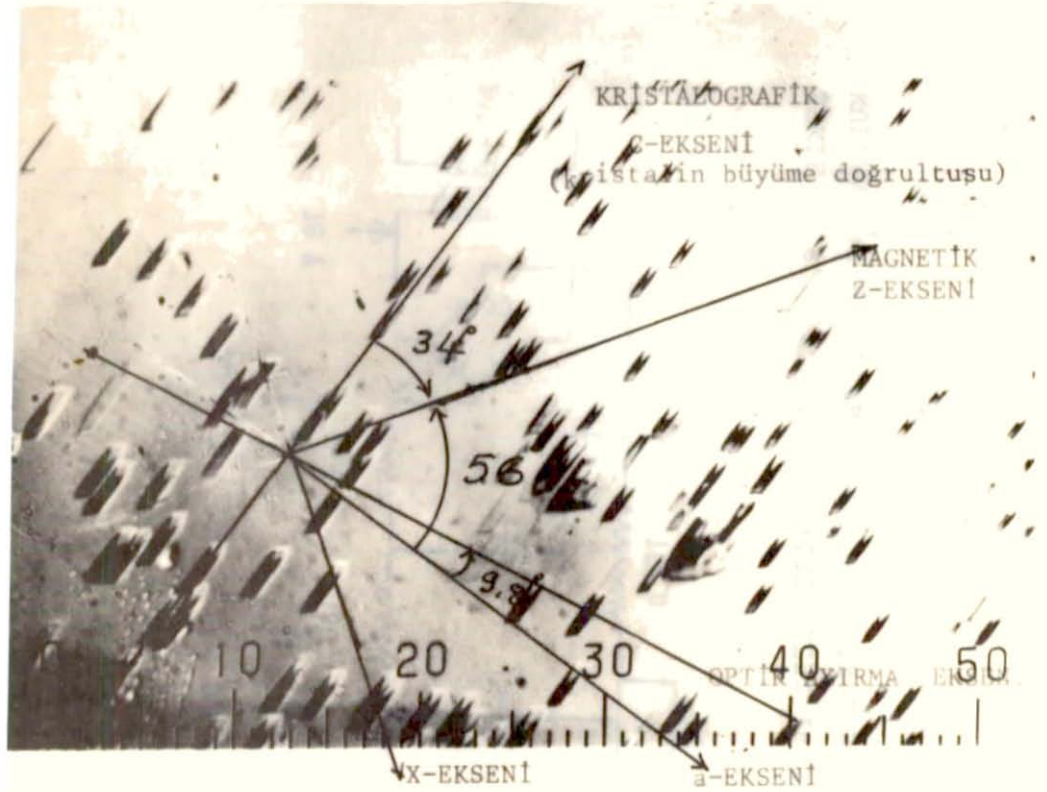
Kristallografik a-ekseni, optik ayırma doğrultusundan $9,8^{\circ}$ sapmıştır ve bu açı dalgaboyuna bağlıdır. a-ekseni ile c-ekseni arasındaki β açısı $90^{\circ} 30'$ dir. z-magnetik eksen, (a-c) düzlemindeki a-ekseninden 56° sapmıştır. Optik ayırma ekseninin bilinmesi, c-ekseni için dört doğrultu olanağını verir. Dağlama-oyma gözleme yöntemi kullanılmasıyla bu dört olasılık ikiye düşer. Böylece bir polarizasyon mikroskobu kullanılarak dağlama-oyma yöntemi ile çinko tungsten kristalinin c-kristallografik eksenini saptanır. Bunun sonucu olarak kristal (a-c) düzleminde $\pm 1-2^{\circ}$ doğrulukla yönlendirilebilir. Dağlama-oyma yöntemi ve bir polarizasyon mikroskobu kullanılarak kristaller (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde de yönlendirildiler.

Çinko tungsten kristalinin (x-z) düzlemindeki yönlendirilmesi incelenmiş [8,47] ise de, (x-y) ve (y-z) düzlemlerindeki incelemeler henüz yapılmamıştır.

Bu çalışmada, büyüttüğümüz kristallerden bir kaç tanesini (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde yönlendirildi. Çinko tungsten kristalinin kusursuz yarılma düzlemi, yukarda belirtilen bir yöntemle iyi tanımlanmış olduğundan (x-z) düzlemini belirtmek çok kolaydır. Fakat (x-y) ve (y-z) düzlemlerini oluşturmak ve doğru yönlendirilmiş bir düzlem için daha duyarlı ve kararlı bir kristal kesme gereği duyuldu. Kristallerin yarılmaları, c-büyüme eksenine doğrultusunda, dikey olarak, kendi ağırlıklarıyla sert ve temiz bir zemin üzerinde serbest bırakılmasıyla, jilet veya bir çakı kullanmadan yarılabilirler. Kristallerin bu yöntemle

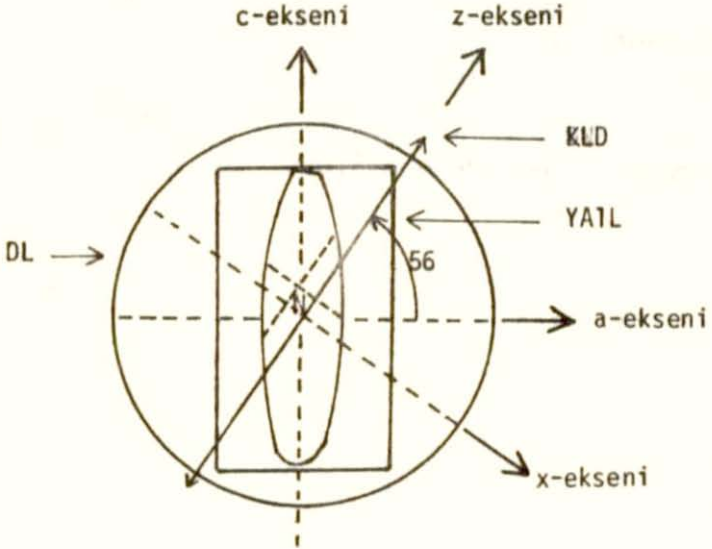


ŞEKİL 2.6.1 BÜYÜTÜLEN KRİSTALLERİ 24 SAAT SÜREYLE SOĞUTMAK İÇİN KULLANILAN BİR ELEKTRONİK DEVRENİN ŞEMASINI GÖSTERMEKTEDİR,



ŞEKİL 2.7.1 Bir çinko tungsten ($ZnWO_4$) kristalinin (x-z) düzleminde x ve z-eksenlerinde yönlendirilmesi. Dağlama-oymaların diziliş doğrultuları kristalin büyüme ve c-eksenleri doğrultusundadırlar. z-ekseni, (x-z) düzleminde, c-ekseninden saatin dönüşü yönünde ve 34° dönmüştür. Optik ayırma eksenini, a-ekseninden, saatin ters yönünde ve 9.8° dönmüştür.

yarılması kusursuzluk ve nitelikleri konusunda bilgi verilebilir. Kristaller (x-z) düzleminde yarıldıktan sonra (bu düzleme yarılma düzlemi denir), oldukça düz ve kararlı bir alüminyum levha yüzeyi üzerine, c-ekseni yönü işaretlenmiş olarak bir yapıştırıcı ile yerleştirildi. Kristal numuneler bir ince elmas uçlu diskle, Şekil 2.7.2. de gösterildiği gibi, dikdörtgenler şeklinde kesildiler.



Şekil 2.7.2. (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde incelenmek üzere bir kristalin kesme cihazında yönlendirilmesi, kristallografik b-eksenine paralel olan magnetik y-ekseni sahife düzlemine diktir.

KLD	Kesici elmas diski
DL	Düz levha
YATL	Yumuşak alüminyum levha
N	Kristal nümune

BÖLÜM 3

3.1. KRİSTAL BOZUKLUKLARI

Kristalin Tanımı

Bilim ve teknolojide bir kristalden söz edildiğinde, bir tek kristal düşünülür. Kusursuz bir kristal yapabilmek için kristalin yapıtaşları olan atom, iyon ve moleküllerin kristal örgüsünde düzenli şekilde yerleşmesi gerekir. Kristal büyütmenin temel ilkesi budur. Kristal örgüsünün simetrisini, şebeke noktalarının eşdeğerliğini ve katının atomlarını sarsıp bozabilecek herhangi bir etken, kristalin bir bozukluğu olarak tanımlanır. Kusursuz bir kristal örgüsünün belli başlı bozuklukları şunlardır :

1. Düzensizlik (Disorder),
2. Yerleşmemezlik (Dislocation),
3. Safsızlıklar (Impurities),
4. Boşluk ve ara artıklar (Vacancies and Intersitial) .

1. Düzensizlik

İnceleme konusu olan bir katı madde bir kaç elementin karışımı olduğunda, verilen bir kristal örgüsünde, farklı atomların ayrı düzenlenme yolları olacaktır. Genel olarak, atomlar arasındaki etkileşmelerden dolayı, diğerlerine göre daha alçak kristal enerjisine karşılık olan bir kristal enerjisi vardır. Bu düzenlemeye düzenli durum denir. Böyle bir düzgün düzenleme-

ye kusursuz düzenleme denir ve mükemmel bir kristal özelliğini gösterir. Kristal örgüsünde herhangi bir atomun doğru olmayan bir konumda bulunmasına, yani bulunması gereken konumda bulunmamasına bozukluk veya düzensizlik denir.

2. Yerleşmemezlik

Bir kristalde, boşluk ve ara artıklardan oluşan, bir boyutlu çizgisel bozukluğa yerleşmemezlik denir. İki temel yerleşmemezlik vardır :

- a. Kamalama (kenar) [edge] yerleşmemezliği,
- b. Burgu (Screw) yerleşmemezliği.

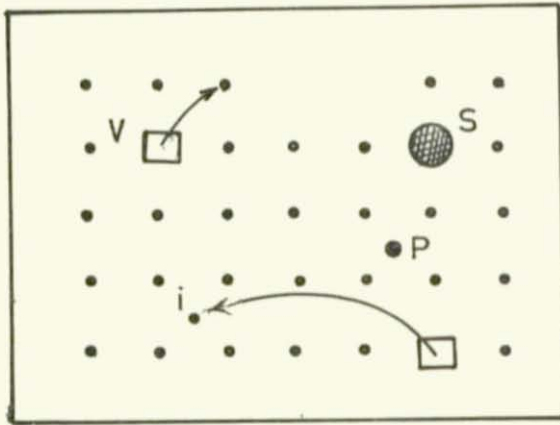
Yerleşmemezlik, çizgisel yerleşmemezliğe ek olarak " Burgu Vektörü " ile belirlenmektedir. Bu vektörün büyüklüğü, yerleşmemezlik ile gösterilen özelliğin bir kuvvet ölçüsünü vermektedir. Burger vektörünün yönü yerleşmemezliğin türünü vermektedir. Bu vektör, çizgisel yerleşmemezliğe dik olunca " KENAR " ve paralel olunca " BURGU " türü olmaktadır.

3. Safsızlıklar

Noktasal bozukluklardan, en çok gözlenen bir kristal bozukluğu türüdür. Bir safsızlık, bir taşıyıcı kristalin bir atomu yerine konularak kristal örgüsünde bir konuma yerleşmesine, yerine geçme (substitute) safsızlığı denir. Eğer safsızlık, düzenli kristal örgüsü konumları arasında bir yer tutarsa, o zaman buna, iç-ara safsızlık denir.

4. Boşluklar ve Ara Artıklar

Bir katı cisimde bir atom, bir normal örgü konumundan diğer bir normal örgü konumuna yüzey üzerinden kayması ile bir



Şekil 3.1.1. Büyütülen bir kristal örgüsünde kristal bozukluklar :

- | | |
|---|------------------------|
| i | Ara artık |
| P | Ara artık katkılık |
| S | Yerdeğiştirme katkılık |
| V | Boşluk |

boşluk oluşturur; buna açıklık denir. Eğer bir atom, normal yüzey konumundan eksiksiz bir örgünün içine yerleştirilirse bir ara artık (interstitial) oluşur.

Yukarda tanımlanan noktasal bozukluklar, Şekil 3.1.1. de sematik olarak gösterilmektedir.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen birkaç kristal bozukluklarının tümü, kendilerinin oluşmasına neden olan etkenler denetlenerek engellenmeye çalışıldı.

3.2. KRİSTAL BOZUKLUKLARIN DENEL ÇALIŞMALARI

Bu çalışmada, kristal bozuklukları, dalgalama-oyma yöntemi ve bir optik mikroskobu ile incelendi. Katkısız ve bakır iyonu katılmış çinko tungsten kristallerinin (x-z), (x-y) ve (y-z) düzlemleri kimyasal olarak aşındırılıp oyuldular. Aşındırılan yüzeyler aşağıdaki gibi hazırlandılar:

(010) veya (x-z) düzlemi

Bu düzlem, çinko tungsten kristalinin yarıлма düzlemi olduğundan, kolayca elde edilir. Kristali 15-20 cm yükseklikten kendi ağırlığıyla büyüme doğrultusunda, sert ve temiz bir taban üzerine düşürmekle veya bir çakı, jilet gibi bir kesiciyle kristalin (010) düzlemine paralel gelecek şekilde yerleştirilip, hafifçe bir cisimle vurulmasıyla sağlanır. Bu yüzey doğrudan dağlanıp-oyulabilir.

Numunelerimiz, paragraf (2.7) de belirtilen yöntemle ve kristal parçaları elmas uçlu ince bir diskle kesilerek, (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde hazırlandılar.

3.3. DAĞLAMA-OYMA İŞLEMİ

Çinko tungsten kristallerine etki eden başlıca kimyasal maddeler, sodyum hidroksid (NaOH) ve potasyum hidroksid (KOH) gibi alkali hidroksidlerdir. Çinko tungsten kristalinin, 250 cm³ lük bir pyrex cam behere konularak, kaynar ortofosforik asid içinde 16 dakika süreyle bırakıldığı zaman etkilenmediği görüldü. Bu çalışmada, çinko tungsten kristalinin dağlama-oyma işlemi KOH ile yapıldı.

Kristaller, kaynamakta olan (yaklaşık olarak 120 °C de) 4-molar derişik KOH da 3 dakika 30 saniyede aşındırılıp oyuldular. Molar derişik, bir litre çözen (arı su) içindeki çözülenin (KOH) moleköl ağırlığı olarak tanımlanır. Bu tanıma göre, su içindeki 4-molar KOH derişimi 4x56,11 gram/l demektir. Bir kaç küçük ZnWO₄ parçasının dağlama-oyulması için bu miktarda bir KOH derişigi gerekmeyebilir; belli bir oranda daha az ve gereği olduğu kadar alınmalıdır.

Böylece kaynayan 4-molar (% 22,44 luk) bir KOH çözeltisinde çinko tungsten kristallerinin dağlama-oyma süresi 3-4 dakika ve 9-molar da bu süre 35-40 saniye tutulduğunda en uygun ve iyi sonuçlar alındı.

Dağlama yöntemiyle çeşitli kristallerin bozukluklarını incelemek için, kristaller aynı koşullar altında dağlama-oyma işlemine tabi tutuldular. Bir kristal, yüksek derişimde ve uzun sürede dağlandığında noktasal bozuklukların yoğunluğunun arttığı ve kristalin bozulduğu görüldü.

3.4. KRISTAL BOZUKLUKLARIN INCELENMESİ

Çeşitli kristallerin farklı bölgelerinden alınıp dağlama-oyma işlemine tabi tutulan numuneleri bir optik mikroskobu ile

incelendi. Nitelikli bir çinko tungsten kristali saydam ve parlak olup, kolayca yarılabilmektedir. Kristal kolayca ve düzgün bir şekilde yarılıp yüzeyi parlak ve pürüzsüz ise, eksiksiz bir kristal olabilir demektir. Bu durumda noktasal yerleşmemezlik ve kabarcıklar gibi kristal bozuklukları kolayca gözlenebilir. Bu tür gözlemler niteldir. Kristal bozukluklarını nicel olarak incelemek için, dağlanıp-oyulan kristaller bir optik mikroskobu ile incelenerek resimleri çekildi. Kristal bozuklukları, bir elektron mikroskobu veya x-ışınları kırınım yöntemleri [28] ile doğrudan gözlenebilmişlerdir.

Kristal bozukluklarının, noktasal bozukluklar gibi, temel ölçümleri, yerleşmemezlik yoğunluğu ile verilmektedir. Yukarıda tanımlanan yerleşmemezlik yoğunluğu ve yerleşmemezlik bozuklukları farklı şeylerdir. Yerleşmemezlik yoğunluğu santimetre karedeki noktasal bozukluklardır. Bazı araştırmacılar [4] yerleşmemezlik yoğunluğunu kübik olarak, yani santimetre küpde noktasal bozukluk (yerleşmemezlik) sayısı olarak belirtirler.

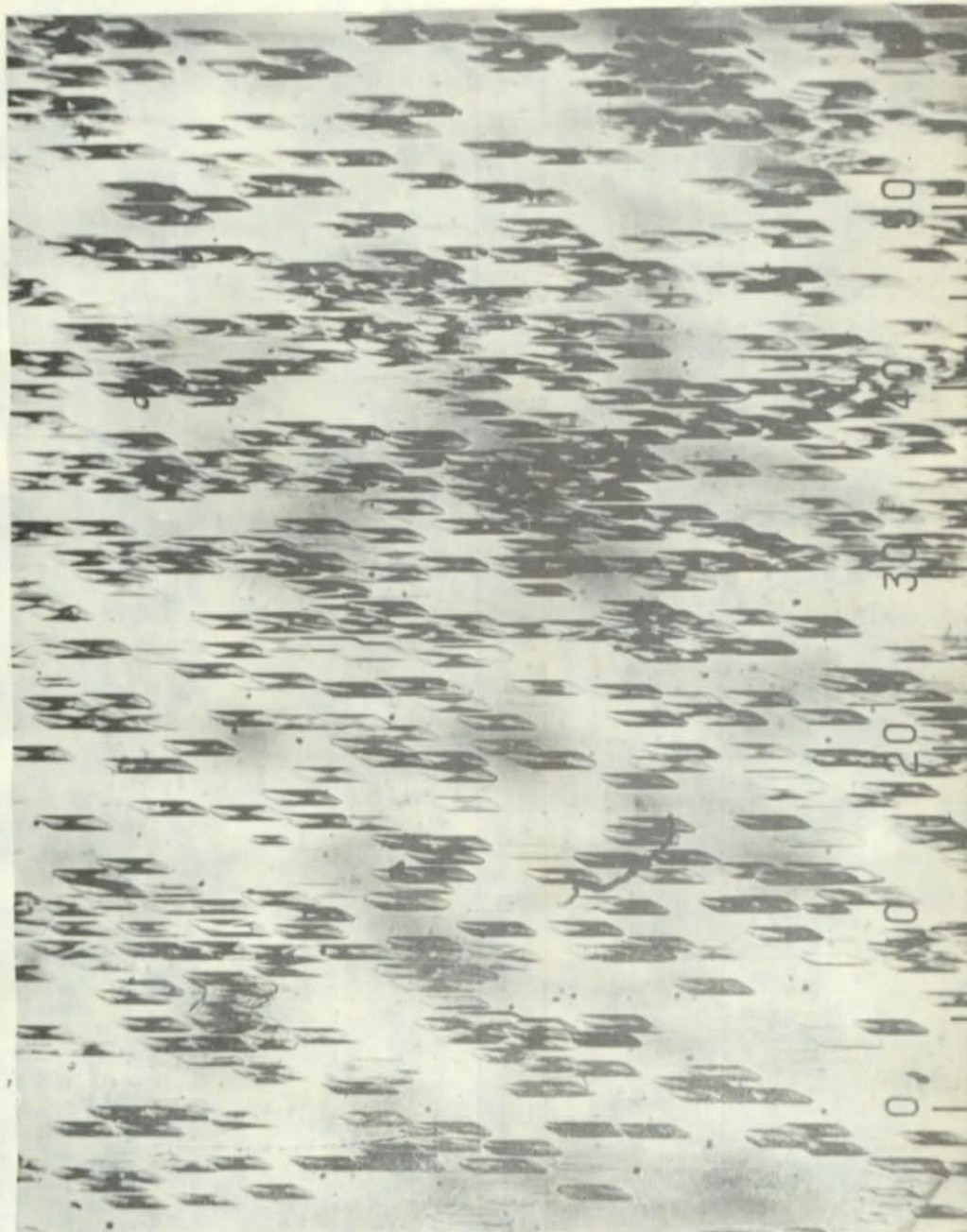
Yerleşmemezlik yoğunluğu, kristallerin merkezlerinde 10^3 oyuk/cm², kenarlarına doğru ve çekirdek kristal bölgesinde 10^6 oyuk/cm² olarak ölçüldü. Bu sonuçlar, O'HARA'nın [15] ölçmüş olduğu değerlerden daha düşüktür. Bu da büyüttüğümüz kristallerin daha nitelikli olduğunu göstermektedir. Resim 3.4.1, 2 ve 3 de bir kristalin üç ayrı bölgesindeki yerleşmemezlik yoğunlukları gösterilmektedir. Yerleşmemezlik yoğunluğu kristallerin kenarlarında ve çekirdek kristal bölgesinde en yüksek, kristallerin merkezlerine doğru düşük olmakta ve düzgün olmayan bir dağılım göstermektedir. Bunun nedenlerinden biri, çekirdek kristalin bağlandığı paslanmaz çelik tüpün düzgün dönmemesi sonucu, kristalin büyüdüğü ara yüzey sıcaklığının düzgün ve kararlı olmasıdır. Çekirdek kristalin bağlandığı çelik tüpün düzgün ol-

mayan dönüşü, bir mikrometre ile çekirdek kristali bölgesinde 0,635 mm ve üst tarafta 0,127 mm olarak ölçüldü.

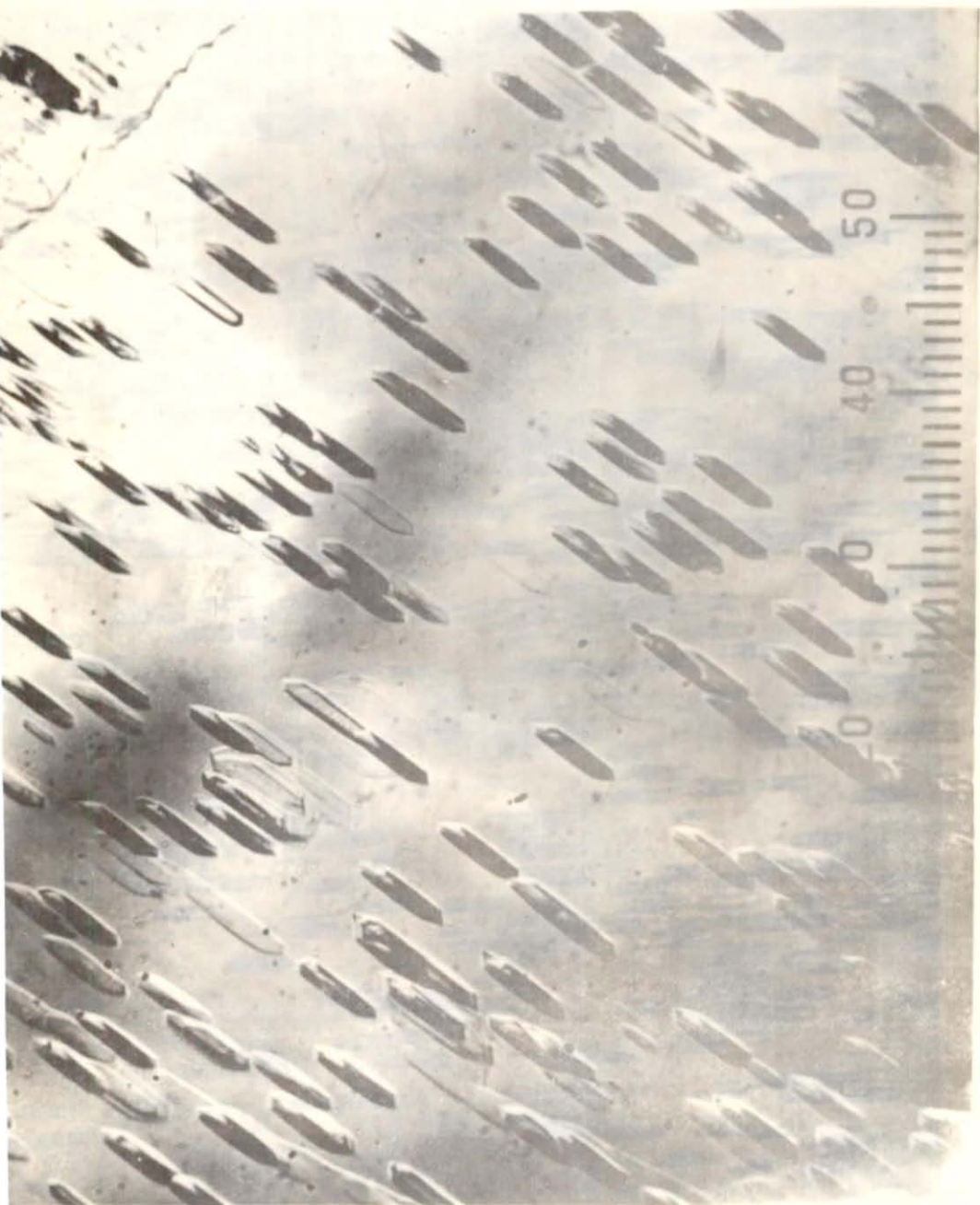
Kristaller hızlı, örneğin saatte 10 mm lik bir hızla çekildiklerinde noktasal bozukluklar ve kabarcıklar oluşur. Kristal hızlı bir şekilde soğutulursa, yerleşmemelik bozuklukları, kristali zorlayarak çizgisel bozukluklar oluşturur. Böyle bozukluklar Resim 3.4.4. de gösterilmektedir. Noktasal bozukluklar, çizgisel yerleşmemelik bozukluklarının nicel ölçümü için birim uzunluktaki oyukların sayısı olarak tanımlandılar. Aynı tanım kullanıldığında, 0,00024 lük bir kristal için yerleşmemelik bozukluklarının yoğunluğu santimetre karede $4,8 \times 10^2$ oyuk olarak ölçüldü.

Yerleşmemelik yoğunluğunun derişime bağılı olarak değişimi ölçüldü ve Şekil 3.4.5. de bu değişimin doğrusal olmadığı görüldü.

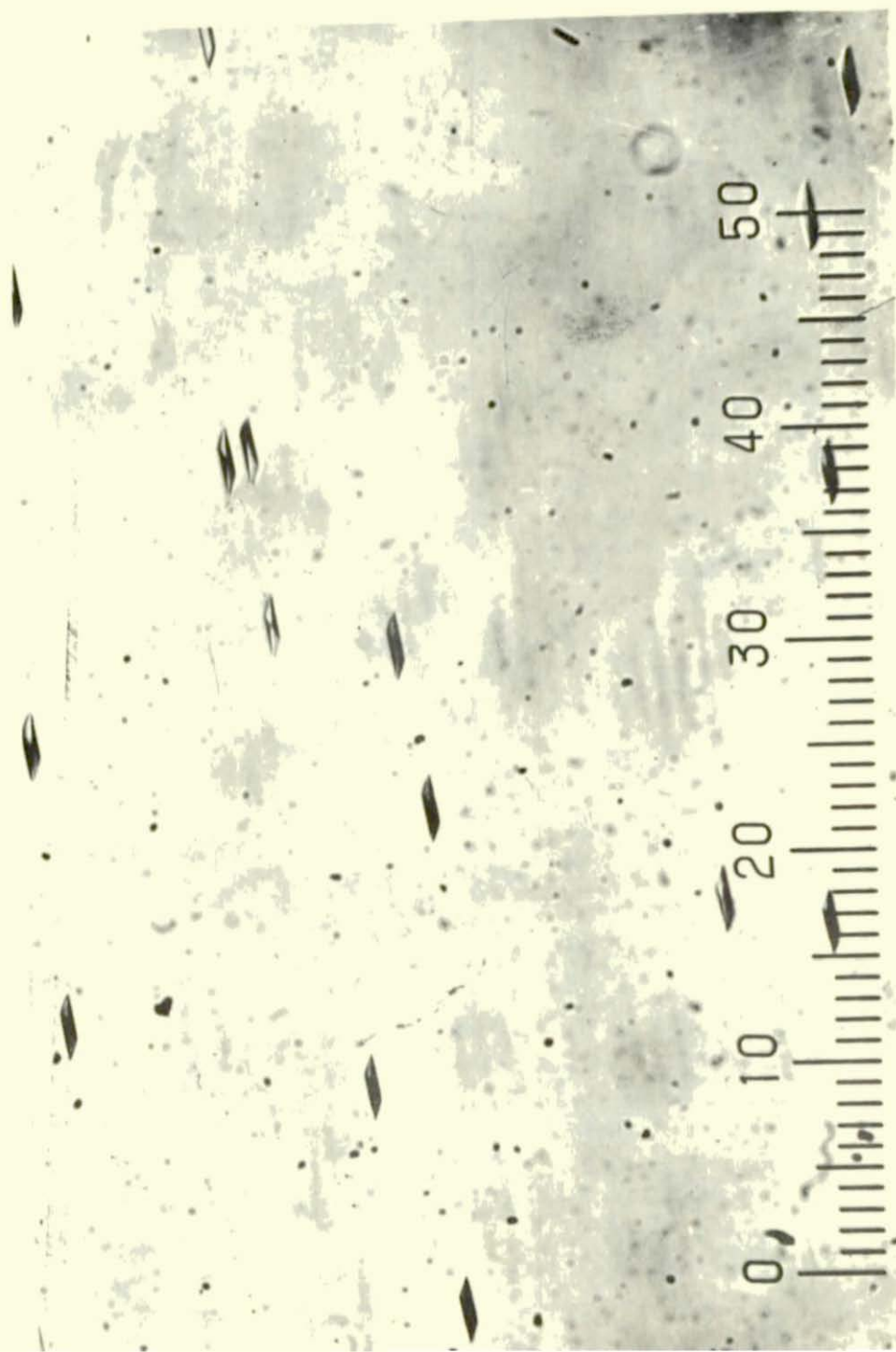
- Resim 3.4.1. 0,00096 luk paramagnetik bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan bir ZnWO_4 kristali (010) yarıлма düzleminde kaynamış 4-molar potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 3 dakika süre ile dağlanıp oyuldu. Yerleşmemelik yoğunluğu cm^2 de 10^6 oyuk ölçüldü. Dağlama-oymalarının doğrultuları c-kristallografik ve kristalin büyüme eksenleri yönündedir.
- Resim 3.4.2. 0,00096 luk paramagnetik bakır iyonu katılan bir ZnWO_4 kristali yarıлма (010) düzleminde kaynamış 4-molar potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 3 dakika süre ile dağlanıp oyuldu. Yerleşmemelik yoğunluğu 10^5 oyuk/ cm^2 . Dağlama-oymaların doğrultuları c-kristallografik ve kristalin büyüme eksenleri doğrultusundadırlar. Büyütme x 625 katıdır.
- Resim 3.4.3. 0,0019 luk bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan bir ZnWO_4 kristali (010) yarıлма düzleminde kaynamış 4-molar potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde dağlanıp oyuldu. Yerleşmemelik yoğunluğu santimetre karede 8×10^3 oyuk olarak bulundu.
- Resim 3.4.4. 0,00024 luk paramagnetik bakır iyonu katılan bir ZnWO_4 kristali yarıлма (010) düzleminde, kaynamış 4-molar potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 3-dakika süre ile dağlanıp oyuldu. Bu kristalde çizgisel yerleşmemelik bozukluğu gözlenmektedir. Çizgisel yerleşmemelik yoğunluğu $D = 5 \times 10^2 / \text{cm}$ dir.

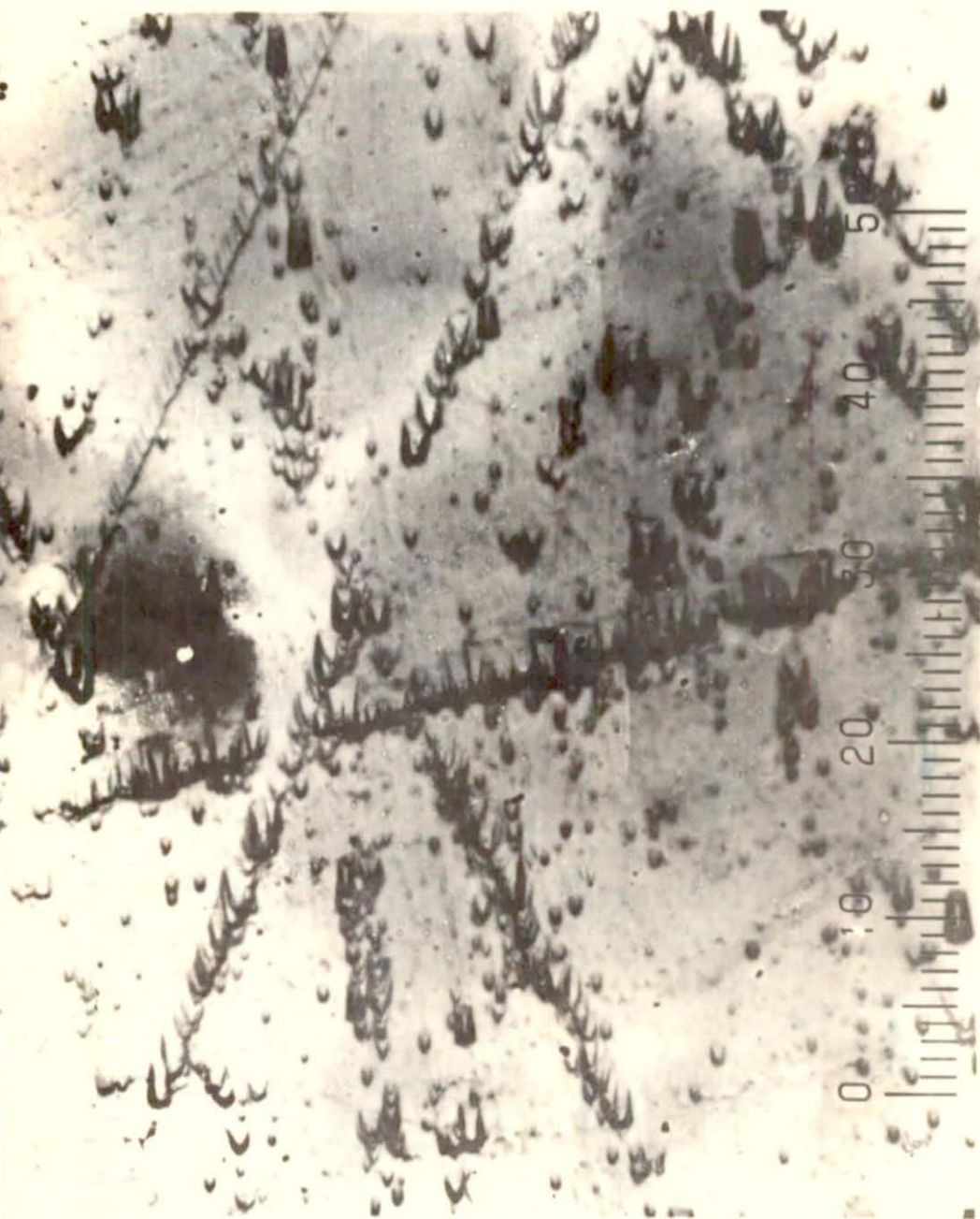


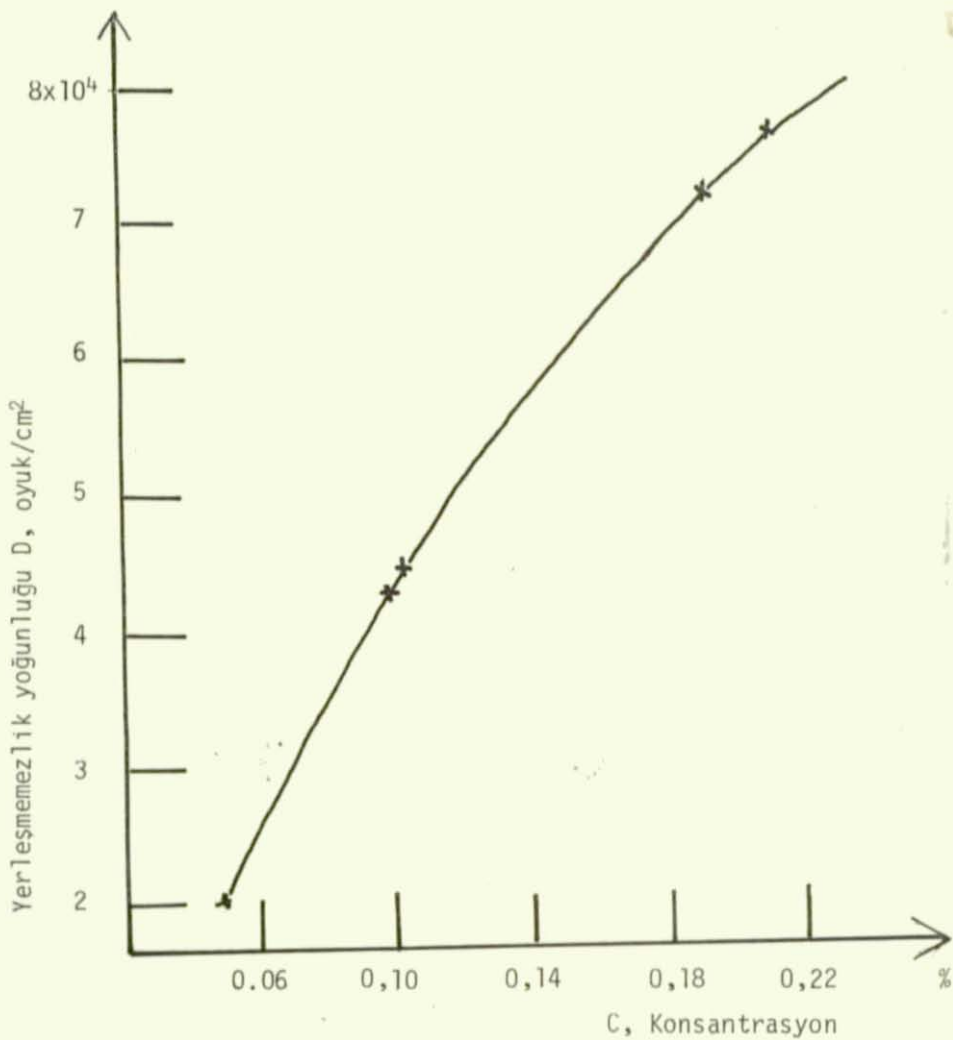
Resim 3.4.1.



sim 3.4.2.







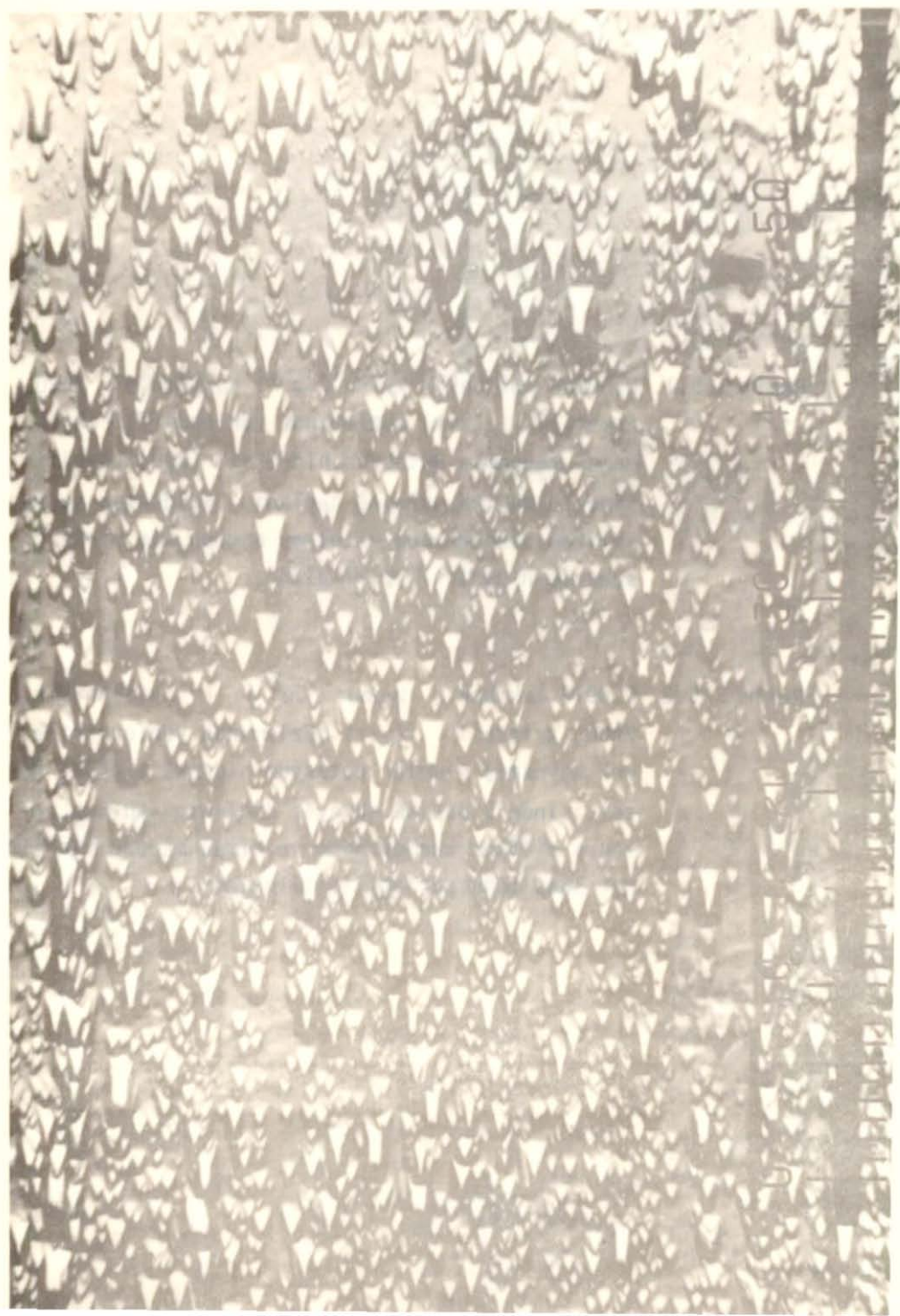
Şekil 3.4.5. Konsantrasyona bağlı yerleşmemelik yoğunluğu

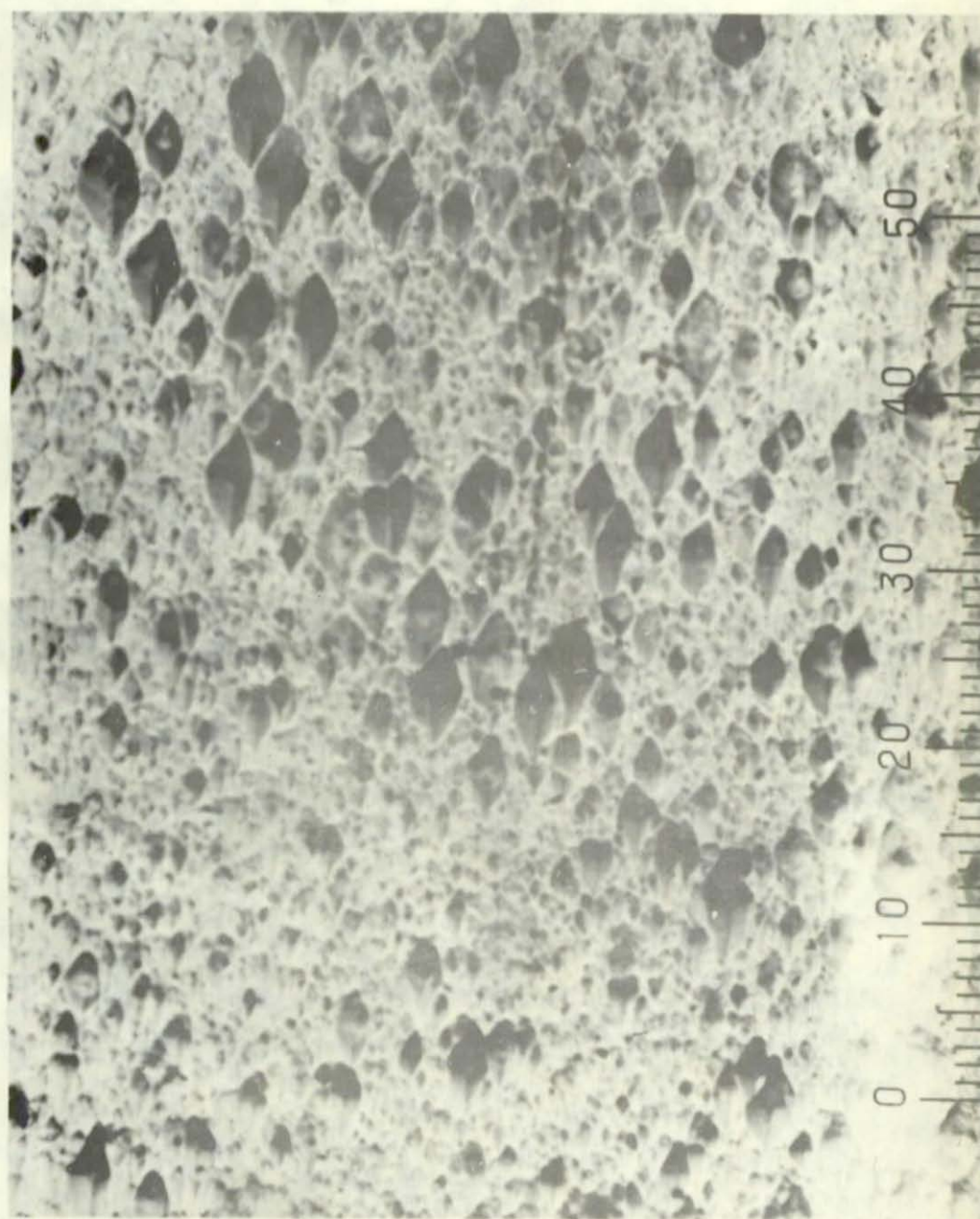
3.5. KRİSTALLERİN (y-z) ve (x-y) DÜZLEMLERİNDE İNCELENMELERİ

ZnWO₄ kristallerini (x-y) veya (y-z) düzlemlerinde yönlendirmek için (2.7) de belirtilen yöntemle kesildikten sonra 25 µm lik kimyasal maddelerle örneğin 25 µm lik silikon karborandumla bir kaç saat için parlatıldıktan sonra 6-8 µm lik elmas bileşimli bir macunla bir kaç saat daha cilalandılar. Cilalanma işlemi tamamlandıktan sonra kristal numuneleri kaynamış 4-molar KOH çözeltisinde dağlanıp oyulduktan sonra bir optik mikroskobu ile Resim 3.5.1 ve Resim 3.5.2. de gösterilen fotoğrafları çekildi. Daha iyi bir sonuç için daha uzun sürede parlatma ve cilalanma sürdürülmelidir. Dağlama-oyma şekilleri, bu düzlemlere özgü olarak, (x-z) düzlemlerinden farklı bir şekil gösterdiklerinden, bu düzlemlerin belirgin bir özelliğini belirtirler.

Resim 3.5.1. 0,00024 luk bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan bir ZnWO_4 kristali, (x-y) düzleminde yönlendirilerek 4-molar kaynamış potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 3 dakika süreyle dağlanıp oyulduktan sonra silikon karborandum ve elmas macunu ile bir kaç saat için parlatılıp cilalandı.

Resim 3.5.2. 0,0019 luk bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan bir ZnWO_4 kristali, (y-z) düzleminde yönlendirilerek kaynamış 4-molar potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 3 dakika süreyle dağlanıp oyulduktan sonra silikon karborandum ve elmas macunu ile bir kaç saat için parlatılıp cilalandı.





Resim 3.5.2.

BÖLÜM 4

4.1. ÇINKO TUNGSTEN KRİSTALİ İÇİNDEKİ İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONLARININ (Cu^{2+}) SPİN HAMILTONİYENİ

Bakır iyonlarının çinko tungsten tek kristali içindeki spin hamiltoniyenin teorisi BLEANEY, BOWERS ve PYRCE (BBP) tarafından geliştirildi [29] ; aynı kuramı STROUBEK ve ZDANSKY (SZ) kullandı [30] . RIGGS, RUGAI ve diğerleri [31] spin hamiltoniyen parametrelerini hesaplayarak (x-z) ve (x-y) düzlemlerindeki spektrumun açısal değişimini incelediler.

Paramagnetik bakır iyonunun enerji spektrumunu kestirmek için çeşitli etkileşmelerin katkısını almak gerekir. Bir serbest bakır iyonu için uyarlanan spin hamiltoniyen

$$H = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{A} \vec{S} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} - \gamma_n \vec{h} \vec{I} \quad (4.1.1)$$

dir.

Burada \vec{g} , \vec{A} ve \vec{Q} , eksenleri genel olarak çakışmayan ikinci dereceden tensörlerdir. Birinci terim $\beta \vec{H} \vec{g} \vec{S}$, uygulanan dış H, DC magnetik alanı ile elektronun etkin \vec{S} spini arasındaki Zeeman etkileşme terimidir. β Bohr magnetonu, \vec{g} spektroskopik yarıлма tensörü olup temel eksenleri deneysel olarak bulunmalıdır:

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \quad (4.1.2)$$

kristalin magnetik eksenleri \vec{g} nin temel eksenleri olduğundan, yani \vec{g} tensörü diyagonal olacak şekilde (x,y,z) eksenleri seçildiğinden,

$$g_{xy} = g_{yx} = g_{xz} = g_{zx} = g_{yz} = g_{zy} = 0$$

olup,

$$g_{xx} = g_x, \quad g_{yy} = g_y, \quad g_{zz} = g_z$$

alınabilir.

ikinci terim $\vec{S} \vec{A} \vec{I}$ ise, elektronlar ve çekirdekler arasındaki magnetik etkileşmeyi belirtir. S ve I elektronların ve çekirdeklerin spinleridir. Bu terim, çekirdeklerin magnetik momenti ve elektronların yörünge spin momentlerinin oluşturdukları magnetik alan etkileşmesi (4.1.3) nin üçüncü terimidir :

$$2\gamma\beta\beta_N \left[\left\{ \frac{(\vec{I}_k \cdot \vec{s}_k)}{r_k^3} I + \frac{3(\vec{r}_k - \vec{s}_k)(\vec{r}_k \cdot \vec{I})}{r_k^5} \right\} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_k) \vec{s}_k \cdot \vec{I} \right] \quad (4.1.3)$$

Burada,

$$A = \frac{8}{3} \pi g g_N \beta \beta_N \delta(r_k), \quad (4.1.4)$$

olup, aşırı ince yapı tensörüdür ve bu tensörün 9 bileşeni vardır. g ve g_N elektron ve çekirdeğin spektroskopik yarılma tensörleridir. β_N çekirdek magnetonudur ve $\delta(r)$, DIRAC delta fonksiyonudur.

1. Bu terim, 1830 da FERMI tarafından elektronun DIRAC teorisinden bulunmuştur. Son terimi s-elektronları var olmadıkça daima sıfırdır.

$$\vec{A} = \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_x & 0 & B \\ 0 & A_y & 0 \\ B & 0 & A_z \end{bmatrix} \quad (4.1.5)$$

Çinko tungsten kristalinin kristalografik b-ekseni ile magnetik y-eksenleri çakışmış olması özelliği nedeniyle A_{xy} , A_{yx} , A_{yz} ve A_{zy} bileşenleri sıfır; $A_{xz} = A_{zx} = B$ ile gösterilmektedir. $\vec{I} \vec{Q} \vec{I}$ terimi:

Elektronlar ve çekirdekler arasındaki toplam elektrostatik Coulomb etkileşmesini

$$\sum_{j,N} \frac{e_j \cdot e_N}{|\vec{r}_j - \vec{R}_N|} \quad (4.1.6)$$

ile gösterilirse, bundan ileri gelen ve çekirdek kuadrupol momenti (Q) ile elektrostatik etkileşmesini temsil eden $\vec{I} \vec{Q} \vec{I}$ üçüncü terimidir. \vec{Q} , temel eksenlerinin toplamı sıfır olan bir tensördür. \vec{r}_j elektronunun çekirdeğe uzaklığı ve \vec{R}_N çekirdeğin konumudur. Bu ifade $1/r_j$ ye göre seriye açılırsa ilk terimi

$$\sum_j \left(-\frac{ze^2}{r_j} \right) \quad (4.1.7)$$

dir ve ikinci terimi, çekirdeğin elektrik dipol momenti olmadığından yok olur. Burada bizi ilgilendiren üçüncü terim,

$$\frac{1}{6} \sum \frac{e_j \cdot e_N}{r_j^5} \{ (r_j^2 - 3x_j^2)(R_N^2 - 3x_N^2) + (r_j^2 - 3y_j^2)(R_N^2 - 3y_N^2) \}$$

$$(r_j^2 - 3z_j^2)(R_N^2 - 3z_N^2) + 18(x_j y_j x_N y_N + y_j z_j y_N z_N + z_j x_j z_N x_N) \quad (4.1.8)$$

Bu ifadede, çekirdeğin konumlarını içeren kısmı eşdeğer operatörlerle değiştirilip gerekli düzenlemeler yapılırsa, örneğin,

$$\sum_N e_N (R_N^2 - 3x_N^2) = -\frac{e_0}{I(2I-1)} \{ I(I+1) - 3I_x^2 \}$$

vb.

$$\sum_{j \neq N} \frac{e_j \cdot e_N}{|\vec{r}_j - \vec{R}_N|} = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \sum_j \left\{ \frac{I(I+1)}{r_j^3} - \frac{3(r_j - I)^2}{r_j^5} \right\} = \overset{\vec{Q}}{Q} \quad (4.1.9)$$

sonucu bulunur. Burada, \vec{Q} çekirdek elektrik kuadropol momentidir \vec{Q} ikinci dereceden bir tensördür.

$$\overset{\vec{Q}}{Q} = \begin{bmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} Q_x & 0 & 0 \\ 0 & Q_y & 0 \\ 0 & 0 & Q_z \end{bmatrix} \quad (4.1.10)$$

\vec{A} tensöründe olduğu gibi kristal örgüsünün simetri özelliğinden,

$Q_{xy} = Q_{yx} = Q_{yz} = Q_{zy} = 0$ ve Q_{xz} ile Q_{zx} in katkıları çok küçük olduklarından atılabilirler.

Üçüncü terim $-\gamma \hbar H \cdot I$ çekirdeğin magnetik momentinin dış alanla doğrudan etkileşme terimidir, büyüklüğü 10^{-4} cm^{-1} civarındadır. Bu etkileşmenin ayrıntılı incelenmesini AB RAGAM ve PRYCE [50] vermişlerdir. Taşıyıcı çinko tungsten kristali içindeki bir bakır iyonuna uyarlanan spin Hamiltoniyenin daha

$$\begin{aligned}
H = & \beta (H_x H_y H_z) \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{bmatrix} + (s_x s_y s_z) \begin{bmatrix} A_x & 0 & B \\ 0 & A_y & 0 \\ B & 0 & A_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} + \\
& + (I_x I_y I_z) \begin{bmatrix} Q_x & 0 & 0 \\ 0 & Q_y & 0 \\ 0 & 0 & Q_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} - g_n \beta_n H I \quad (4.1.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H = & \beta (H_x g_x s_x + H_y g_y s_y + H_z g_z s_z) + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z + B (S_x I_z + S_z I_x) \\
& + Q_x I_x^2 + Q_y I_y^2 + Q_z I_z^2 - g_n \beta_n H \cdot I \quad (4.1.12)
\end{aligned}$$

olarak bulunur.

(4.1.12) deki spin hamiltoniyen terimleri büyüklük önem sırasına göre yazıldı. Bütün bu etkileşme terimlerinin anizotropluğu, taşıyıcı kristal içine yerleştirilen katkı iyon türünün oluşturduğu kristal elektrik alanından ileri gelmektedir.

4.2. KRİSTAL ELEKTRİK ALAN POTANSİYELİ

Bir taşıyıcı kristal örgüsü içindeki bir paramagnetik geçiş metal iyonunun yakınındaki bir noktada kristal elektrik alan enerjisini bulmak için elektronların uzay konumları, küresel koordinatlarda (r, θ, ϕ) nin fonksiyonu olarak $V(r, \theta, \phi)$ yi bulmamız gerekir. Kristal örgüsü içinde bir noktadaki potansiyel $V(r, \theta, \phi)$ ve buna en yakın konumdaki iyonun yükü q ise, sistemin elektrik potansiyel enerjisi (Hamiltoniyeni)

Bir elektronun kristal örgüsü içinde belirli bir noktadaki enerjisi, genel olarak gözlenebilir bir büyüklük olmadığından, bütün yörünge boyunca H_{KA} enerjisinin ortalaması alınır. r uzaklığı özel yörüngesel çalışmalarla hesaplanır. Çok elektronlu atomlar için potansiyel, çift olmayan bütün elektronlar üzerinden toplam alınır. Bunu yapmak için, elektronları birlikte çiftlenmiş ve sistemi bireysel ℓ yerine toplam açısal momentum kuantum sayısı L ile tanımlanır. Bir taşıyıcı kristal içindeki bir paramagnetik geçiş metal iyonun yakınındaki bir noktada kristal elektrik alan potansiyeli, kartezyen koordinatları veya küresel harmonik fonksiyonlar kullanılarak bulunabilir, PRATHER [6], HUTCHING [7]. Kristal elektrik alanı, iyonun çevresine etki eden kuşatıcı kuvvetlerin etkisini hesaplamayı amaçlar. En uygun hesaplama işlemi kristal elektrik alan yöntemi olup, bunlara birer değişken parametre gözü ile bakılarak deneysel olarak ölçülürler. Kristal elektrik alanının oluşturduğu hamiltoniyen,

$$H = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \epsilon(r_i) \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i + \sum_i q_i V(r_i) \quad (4.2.a)$$

dır [7]. Bu ifadenin birinci terimi bireysel elektronlar arasındaki çiftlenimi, ikinci terimi elektronlar arasındaki spin-yörünge çiftlenimini ve üçüncü terim ise, kristal elektrik alan potansiyel enerjisini verir.

$$\sum q_i V(r_i) > \sum \frac{e^2}{r_{ij}} > \sum \epsilon \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i \quad (4.2.b)$$

olması koşulu kuvvetli alanı belirtir, bu da geçiş metal iyonları serisinin kovalent bileşenlerinde görülür.

$$\sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} > \sum_i q_i V(r_i) > \sum \epsilon \vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i \quad (4.2.c)$$

olursa, zayıf alan etkileşmesi olarak tanımlanır ve kristal alan yörünge ve spin açısal momentler arasındaki çiftlenimi bozmaz.

Paramagnetik bakır iyonu, küresel koordinat sisteminin başlangıç noktasında ve komşu oksijen iyonları,bozulmuş sekiz yuzlünün köşelerinde alındılar. Bu oksijen iyonlarının $P(r,\theta,\phi)$ noktasında oluşturdukları potansiyel

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_k \frac{q_k}{R_k} = \sum_k \frac{e z_k}{R_k} \quad (4.2.1)$$

dır.

R_k uzaklığı ile birbirlerinden ayrılan iki noktasal yükün (q ve q_k) oluşturduğu elektrik potansiyel enerjisi (Hamiltoniyen)

$$H_{KA} = qV \quad (4.2.2)$$

ile verilmektedir. (4.2.1) deki $|\vec{R}_k|$ yi a_k ve r ye bağlı olarak (r,θ,ϕ) noktası etrafında seriye açalım :

$$\frac{1}{|\vec{R}_k|} = \frac{1}{|\vec{a}_k - \vec{r}|} = a_k^{-1} \left(1 + \frac{r^2}{a_k^2} - 2 \frac{r}{a_k} \cos\omega \right)^{-1/2} = \sum_n \frac{r^n}{a^{n+1}} P_n(\cos\omega) \quad (4.2.3)$$

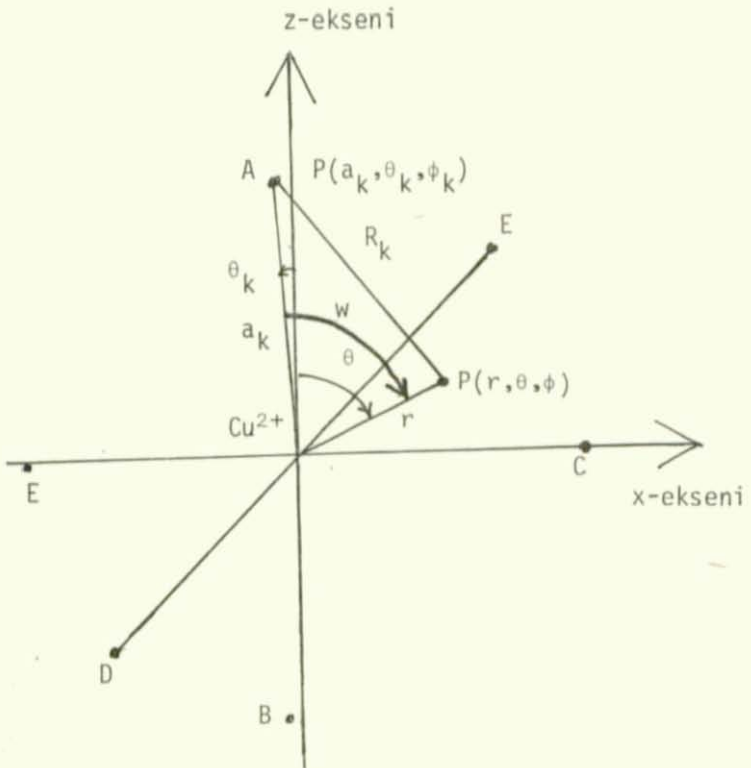
Burada $P_n(\cos\omega)$ lar 1. derece Legendre polinomlarıdır.(4.2.1) ve (4.2.3) den,

$$V(r,\theta,\phi) = \sum_k q_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{r^n}{a_{n+1}} P_n(\cos\omega) \quad (4.2.4)$$

elde edilir.

$\cos\omega$ yı (θ,ϕ) ve (θ_k,ϕ_k) cinsinden ifade edelim. Şekil(4.2.1) den \vec{a}_k ve \vec{r} vektörleri yön ve doğrultusunda \hat{a}_k ve \hat{r} birim vektörlerini alıp skaler çarpımlarını oluşturalım. Bu iki birim vektör arasındaki açı ω olduğundan,

$$\hat{a}_k = \hat{i} \sin \theta_k \cos \phi_k + \hat{j} \sin \theta_k \sin \phi_k + \hat{k} \cos \theta_k \quad (4.2.5)$$



Şekil 4.2.1. Bozulmuş sekiz yüzlünün altı A,B,C,D,E ve F köşelerinde bulunan negatif oksijen iyonlarının $P(a_k, \theta_k, \phi_k)$ başlangıç konumunda yerleşen bakır iyonunun (Cu^{2+}) yakınındaki bir $P(r, \theta, \phi)$ noktasında oluşturdukları elektrik alan potansiyelinin bulunması.

$$\hat{r} = \hat{i} \sin \theta \cos \phi + \hat{j} \sin \theta \sin \phi + \hat{k} \cos \theta \quad (4.2.6)$$

$$\cos \omega = \hat{a}_k \cdot \hat{r} = \cos \theta \cos \theta_k + \sin \theta \sin \theta_k \cos (\phi - \phi_k) \quad (4.2.7)$$

olur. (4.2.7) ve (4.2.4) den $\cos \omega$ yı 2. dereceden Legendre fonksiyonlarını içeren küresel harmonik fonksiyonları $Y_n^m(\theta, \phi)$ ile seriye açabiliriz [43].

$$P_n(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^{|m|} Y_n^{-m}(\theta_k, \phi_k) Y_n^m(\theta, \phi)$$

(4.2.4) ve (4.2.8) den, potansiyeli

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_k q_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{r^n}{a_k^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^{|m|} Y_n^{-m}(\theta_k, \phi_k) Y_n^m(\theta, \phi) \quad (4.2.9)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n V_n^m = \sum_n \sum_m D_n^m Y_n^m(\theta, \phi) \quad (4.2.10)$$

şeklinde küresel harmonik fonksiyonların toplamı olarak yazabiliriz. Burada D_n^m katsayısı,

$$D_n^m = \sum_{k=1}^N q_k \frac{r^n}{a_k^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} (-1)^{|m|} Y_n^{-m}(\theta_k, \phi_k) \quad (4.2.11)$$

dir. Parite korunum ilkesi nedeniyle V_n^m nin matris elemanları $\langle \psi_m | V_n^m | \psi_n \rangle$ çift paritesi vardır. Yani (x, y, z) yerine $(-x, -y, -z)$ konulduğunda değeri değişmez. $\langle \psi_m | \psi_m \rangle$ nin çift paritesi olduğundan V_n^m nin de çift paritesi olması gerekmektedir; buda potansiyel açılımındaki tek terim matris elemanlarının sıfır olmasını gerektirmektedir. 3d metal geçiş iyonları durumunda, iyonun düzeyi bir elektronun d-dalga fonksiyonları cinsinden

$$\psi_{\ell}^m (\ell=2)$$

belirtilerek, $\psi_{\ell}^m = RY_{\ell}^m$ şeklinde yazılabilir. R, dalga fonksiyonunun radyal kısmıdır. Böylece kristal elektrik alanının matris elemanları,

$$\langle Y_{\ell}^{m_{\ell_1}} | Y_{\ell}^m | Y_{\ell}^{m_{\ell_2}} \rangle \quad (4.2.12)$$

olacaktır; buda Winger-Eckart teoreminden

$$\langle \ell n m, m_{\ell_2} | \ell m_{\ell_1} \rangle \quad (4.2.13)$$

ile orantılı olacaktır. Örneğin Heine tarafından tanımlanan Clebsch-Gordon katsayıları gibi. Bu katsayılar,

$$n+\ell > \ell > |\ell-n| \quad (4.2.14)$$

olmadıkça sıfır olacaktır. 3d-elektronları durumunda $\ell=2$ olduğundan $n>4$ için bütün matris elemanları sıfır olacaktır. Buda $1/R_k$ nun açılımını sınırlamaktadır.

$$Y_n^{-m}(\theta_k, \phi_k) = (-1)^{|m|} \left\{ \frac{2n+1}{4\pi} \times \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right\}^{1/2} P_n^m(\cos \theta_k) e^{-im\phi_k} \quad (4.2.15)$$

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{|m|} \left\{ \frac{2n+1}{4\pi} \times \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right\}^{1/2} P_n^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (4.2.16)$$

[51]

İkinci dereceden Legendre fonksiyonları $P_n^m(\mu)$ normalize değildir; buna karşılık küresel harmonik fonksiyonlar $Y_n^m(\theta, \phi)$ hem normalize, hem de ortogonaldırlar.

(4.2.8), (4.2.15) ve (4.2.16) dan

$$P_n(\cos\omega) = \sum_{m=-n}^n \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \{ P_n^m(\mu_k) \cos m\phi_k P_n^m(\mu) \cos m\phi + P_n^m(\mu_k) \sin m\phi_k P_n^m(\mu) \sin m\phi \} \quad (4.2.17)$$

bulunur.

Burada

$$\mu_k = \cos\theta_k, \quad \mu = \cos\theta$$

dır. (4.2.17) ve (4.2.4) den,

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{k=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\Delta}{a_k^{n+1}} \right) r^n \sum_{m=-n}^n \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \{ P_n^m(\mu_k) \cos m\phi_k P_n^m(\mu) \cos m\phi + P_n^m(\mu_k) \sin m\phi_k P_n^m(\mu) \sin m\phi \} \quad (4.2.18)$$

bulunur.

(4.2.18), (4.2.2) de yerine konulursa, Hamiltoniyen,

$$H_{KA} = \sum_{n=0}^{\infty} r^n \sum_{m=0}^n (A_n^m C_n^m + B_n^m S_n^m) \quad (4.2.19)$$

elde edilmiş olur.

Burada A_n^m ve B_n^m katsayıları,

$$A_n^m(\theta, \phi) = \sum_{k=1}^N 2 \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\Delta}{a_k^{n+1}} \right) P_n^m(\mu_k) \cos m\phi_k \quad (4.2.20)$$

$$B_n^m(\theta, \phi) = \sum_{k=1}^N 2 \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\Delta}{a_k^{n+1}} \right) P_n^m(\mu_k) \sin m\phi_k \quad (4.2.21)$$

$$A_n^0 = \sum_{k=1}^N \frac{\Delta}{a_k^{n-1}} P_n^0(\mu_k) P_n^0(\mu) \quad (4.2.22)$$

$$B_n^0 = 0 \quad (4.2.23)$$

$$\Delta = qq_k = -2e^2 = -5,12 \times 10^{-38} \text{ Coul}^2 \quad (4.2.24)$$

dır. $C_n^m(\theta, \phi)$ ve $S_n^m(\theta, \phi)$ fonksiyonları da

$$C_n^m(\theta, \phi) = P_n^m(\mu) \text{Cos}m\phi \quad (4.2.25)$$

$$S_n^m(\theta, \phi) = P_n^m(\mu) \text{Sin}m\phi \quad (4.2.26)$$

şeklinde tanımlandı.

H_{KA} hamiltoniyeni hesaplayabilmek için A_n^m , B_n^m katsayılarını ve C_n^m ve $S_n^m(\theta, \phi)$ fonksiyonları bulunmalıdır. Bu katsayıların her bir terimi, elle ayrı ayrı hesaplandığı gibi KTÜ Dr. Necdet Bulut Bilgisayar Merkezinde hazırlanan bir bilgisayar programıyla yeniden ve daha duyarlı bir şekilde bulundu. A_n^m ve B_n^m katsayılarını bulmadan önce, bunların simetri vb., nedenlerle atılacak olanları ayıklandı.

1. $m = 0$ için $\sin(m\phi) = 0$ olduğundan sinüsü terimler atıldı, $B_n^0 = 0$ gibi.

2. $n = 0$ için ilk terim bağıl bir sabit olduğundan, alınmadı.

3. Demir-grubu 3d-elektronları Wigner Eckart teoreminin yukarda özetlenen sonuçlarından $n > 4$ için V potansiyelinin matris elemanları sıfır olacağından (4.2.19) daki açılım, $n = 4$ e kadar yapıldı.

4. Aynı teoremin parite korunum ilkesinden n nın tek değerleri için de V nin matris elemanları sıfır olacağından A_1^m , B_1^m , A_3^m ve B_3^m gibi katsayılar atıldı.

Bu özellikler nedeniyle (4.2.19) un $n = 4$ için açılmış şekli

$$H = r^2 (A_2^0 C_2^0 + A_2^1 C_2^1 + B_2^1 S_2^1 + A_2^2 C_2^2 + B_2^2 S_2^2) +$$

$$r^4 (A_4^0 C_4^0 + A_4^1 C_4^1 + B_4^1 S_4^1 + A_4^2 C_4^2 + B_4^2 S_4^2 + A_4^3 C_4^3 + B_4^3 S_4^3 + A_4^4 C_4^4 + B_4^4 S_4^4) \quad (4.2.27)$$

oldu.

A_n^m ve B_n^m katsayılarının $n = 4$ için açılmış şekilleri tablo (4.2.1) de verilmektedir. Bu katsayıların bulunmasında kullanılan a_k , θ_k ve ϕ_k değerleri BATES [5] verilerinden hesaplandı; Tablo (4.2.2), (4.2.3) ve (4.2.4). Bilgisayar programıyla bulunan A ve B katsayılarının değerleri Tablo (4.2.5) de, $C_n^m(\theta, \phi)$ ve $S_n^m(\theta, \phi)$ fonksiyonları Tablo (4.2.6) da ve bunların karşılığı olan O_n^m ve U_n^m Stevens [47], [7] eşdeğer operatörleri Tablo (4.2.7) ve (4.2.8) de verildi. Bu operatörlerin yayınlanmayan matrislerini hesaplandı; (Ek. 3.2 de).

Bunların katsayıları olan T_n^m ve Γ_n^m Tablo (4.2.9) ve (4.2.10) da gösterildiği şekilde tanımlayarak hesapladığımız değerleri (cm^{-1}) olarak aynı tabloda gösterdik.

Stevens eşdeğer operatörlerinin hesaplanmalarını Ek.2.1.4 de verildi.

Tablo (4.2.10) daki değerler (4.2.27) de yerlerine konulursa kristal alan hamiltoniyeni,

$$H_{KA} = \sum_{n=2}^4 \sum_{m=0}^n (T_n^m O_n^m + \Gamma_n^m U_n^m) \quad (4.2.28)$$

ve bunun açılmış şekli

$$= T_2^0 O_2^0 + T_2^1 O_2^1 + \Gamma_2^1 U_2^1 + T_2^2 O_2^2 + \Gamma_2^2 U_2^2 + T_4^0 O_4^0 + T_4^1 O_4^1 + \Gamma_4^1 U_4^1 + T_4^2 O_4^2 + \Gamma_4^2 U_4^2$$

$$+ T_4^3 O_4^3 + \Gamma_4^3 U_4^3 + T_4^4 O_4^4 + \Gamma_4^4 U_4^4 \quad (4.2.29)$$

olur.

TABLO. 4.2.1

$$A_2^0(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^3} \right) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta_k - 1)$$

$$A_2^1(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{6} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^3} \right) 3\cos\theta_k \sin\theta_k \cos\phi_k$$

$$B_2^1(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{6} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^3} \right) 3\cos\theta_k \sin\theta_k \sin\phi_k$$

$$A_2^2(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{24} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^3} \right) 3\sin^2\theta_k \cos 2\phi_k$$

$$B_2^2(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{24} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^3} \right) 3\sin^2\theta_k \sin 2\phi_k$$

$$A_4^0(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) \frac{1}{8} (35\cos^4\theta_k - 30\cos^2\theta_k + 3)$$

$$A_4^1(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{20} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) \frac{5}{2} (7\cos^3\theta_k - 3\cos\theta_k) \sin\theta_k \cos\phi_k$$

$$B_4^1(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{20} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) \frac{5}{2} (7\cos^3\theta_k - 3\cos\theta_k) \sin\theta_k \sin\phi_k$$

$$A_4^2(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{360} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) \frac{15}{2} (7\cos^2\theta_k - 1) \sin\theta_k \cos 2\phi_k$$

$$B_4^2(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{360} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) \frac{15}{2} (7\cos^2\theta_k - 1) \sin\theta_k \sin 2\phi_k$$

$$A_4^3(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{5040} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k} \right) 105 \sin^3 \theta_k \cos \theta_k \cos 3\phi_k$$

$$B_4^3(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{5040} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k} \right) 105 \sin^3 \theta_k \cos \theta_k \sin 3\phi_k$$

$$A_4^4(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{40320} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) 105 \cdot \sin^4 \theta_k \cos 4\phi_k$$

$$B_4^4(\theta, \phi) = 2 \cdot \frac{1}{40320} \sum_k \left(\frac{\Delta}{a_k^5} \right) 105 \cdot \sin^4 \theta_k \sin 4\phi_k$$

Tablo 4.2.2.

k	a_k	a_k^{-1}	a_k^{-2}	a_k^{-3}	a_k^{-4}	a_k^{-5}
	$\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\overset{\circ}{\text{Å}}^{-1}$	$\overset{\circ}{\text{Å}}^{-2}$	$\overset{\circ}{\text{Å}}^{-3}$	$\overset{\circ}{\text{Å}}^{-4}$	$\overset{\circ}{\text{Å}}^{-5}$
1	2.107	0.4746	0.2253	0.1069	0.0507	0.0241
2	"	"	"	"	"	"
3	2.021	0.4948	0.2448	0.1211	0.0599	0.0296
4	"	"	"	"	"	"
5	2.159	0.4632	0.2146	0.0994	0.046	0.0213
6	"	"	"	"	"	"

Bozulmuş bir oktahedral kristal örgüsündeki bir Bakır iyonunun konulduğu başlangıç noktasından en yakın oksijen iyonlarına uzaklıkları ve bunların 5. mertebeye kadar ters kuvvetleri.

Birim : $1 \overset{\circ}{\text{Å}} = 10^{-8} \text{ cm}$

Tablo 4.2.3.

k	θ_k Derece	θ_k Radyan	$\text{Cos}\theta_k$	$\text{Sin}\theta_k$
1	4 ⁰ 40"	0.0815	0.9967	0.0814
2	175 ⁰ 18"	3.0595	0.9966	0.0814
3	88 ⁰ 52"	1.5510	0.197	0.9998
4	91 ⁰ 8"	1.6115	0.0407	0.9998
5	93 ⁰ 59"	1.6403	0.06946	0.9976
6	86 ⁰ 2"	1.5067	0.06396	0.99795

Tablo (4.2.2) de belirtilen en yakın komşu oksijen iyonlarının z-ekseniyle yaptıkları açılar.

Tablo 4.2.4.

k	ϕ_k Derece	ϕ_k Radyan	$\text{Cos}\phi_k$	$\text{Sin}\phi_k$
1	263 ⁰ 15"	4.5945	-0.1176	-0.99306
2	276 ⁰ 45"	4.83017	0.1175	-0.99307
3	310 ⁰ 11"	4.4137	0.6452	-0.76399
4	229 ⁰ 20"	4.0026	-0.6516	-0.7585
5	39 ⁰ 00	0.6807	0.777	0.6293
6	140 ⁰ 41"	2.4554	-0.7736	0.6336

En yakın oksijen iyonlarının (x-y) düzlemindeki izdüşümlerinin x-ekseniyle yaptıkları açılar.

Tablo 4.2.5.

Tablo 4.2.1. DEKİ KATSAYILARIN BİLGİSAYAR PROGRAMIYLA BULUNAN DEĞERLERİ

A_2^0	= -	14.5000	$\times 10^{24}$	$\times \Delta$	cm^{-3}
A_2^1	= -	9.5980			
B_2^1	= +	0.0560			
A_2^2	= +	0.1060			
B_2^2	= -	0.0010			
A_4^0	= +	167.948	$\times 10^{37}$	$\times \Delta$	cm^{-5}
A_4^1	= +	0.670			
B_4^1	= +	0.013			
A_4^2	= -	0.034			
B_4^2	= -	0.0005			
A_4^3	= +	0.0149			
B_4^3	= -	0.0003			
A_4^4	= -	0.4949			
E_4^4	= +	0.0045			

$$\Delta = -2e^2 = -46.08 \times 10^{-20} (\text{esb})^2 = -5.12 \times 10^{-38} \text{ Cou}^2$$

TABLO 4.2.6

$C_2^0(\theta, \phi) = P_2^0(\mu)$	=	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
$C_2^1(\theta, \phi) = P_2^1(\mu)\cos\phi$	=	$3\cos\theta\sin\theta\cos\phi$
$S_2^1(\theta, \phi) = P_2^1(\mu)\sin\phi$	=	$3\cos\theta(1 - \cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}(1 - \cos^2\phi)^{\frac{1}{2}}$
$C_2^2(\theta, \phi) = P_2^2(\mu)\cos 2\phi$	=	$3(1 - \cos^2\theta)(1 - 2\cos^2\phi)$
$S_2^2(\theta, \phi) = P_2^2(\mu)\sin 2\phi$	=	$3(1 - \cos^2\theta) \cdot 2\cos\phi\sin\phi$
$C_4^0(\theta, \phi) = P_4^0(\mu)$	=	$\frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$
$C_4^1(\theta, \phi) = P_4^1(\mu)\cos\phi$	=	$\frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)\cos\phi$
$S_4^1(\theta, \phi) = P_4^1(\mu)\sin\phi$	=	$\frac{5}{2}(7\cos^3\theta - 3\cos\theta)(1 - \cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}\sin\phi$
$C_4^2(\theta, \phi) = P_4^2(\mu)\cos 2\phi$	=	$\frac{15}{2}(7\cos^2\theta - 1)(1 - \cos^2\theta)(1 - 2\cos^2\phi)$
$S_4^2(\theta, \phi) = P_4^2(\mu)\sin 2\phi$	=	$\frac{15}{2}(7\cos^2\theta - 1)(1 - \cos^2\theta)2\cos\phi\sin\phi$
$C_4^3(\theta, \phi) = P_4^3(\mu)\cos 3\phi$	=	$105(1 - \cos^2\theta)^{\frac{3}{2}}\cos\theta \cdot \cos\phi(4\cos^2\phi - 3)$
$S_4^3(\theta, \phi) = P_4^3(\mu)\sin 3\phi$	=	$105(1 - \cos^2\theta)^{\frac{3}{2}}\cos\theta(4\cos^2\phi - 1)(1 - \cos^2\phi)$
$C_4^4(\theta, \phi) = P_4^4(\mu)\cos 4\phi$	=	$105(1 - \cos^2\theta)^2\cos\phi(4\cos^2\phi - 3)$
$S_4^4(\theta, \phi) = P_4^4(\mu)\sin 4\phi$	=	$105(1 - \cos^2\theta)^2(8\cos^4\phi - 8\cos^2\phi + 1)$

Tablo 4.2.7.

$C_2^0(\theta, \phi)$	$= r^{-2} \frac{1}{2} (3z^2 - r^2)$	$= r^{-2} \frac{1}{2} \alpha \langle r^2 \rangle O_2^0$
$C_2^1(\theta, \phi)$	$= r^{-2} 3xz$	$= r^{-2} 3 \alpha \langle r^2 \rangle O_2^1$
$S_2^1(\theta, \phi)$	$= r^{-2} 3yz$	$= r^{-2} 3 \alpha \langle r^2 \rangle U_2^1$
$C_2^2(\theta, \phi)$	$= r^{-2} 3(x^2 - y^2)$	$= r^{-2} 3 \alpha \langle r^2 \rangle O_2^2$
$S_2^2(\theta, \phi)$	$= r^{-2} 6xy$	$= r^{-2} 6 \alpha \langle r^2 \rangle U_2^2$
$C_4^0(\theta, \phi)$	$= r^{-4} \frac{1}{8} (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$= r^{-4} \frac{1}{8} \beta \langle r^4 \rangle O_4^0$
$C_4^1(\theta, \phi)$	$= r^{-4} \frac{5}{2} (7z^2 - 3r^2)xz$	$= r^{-4} \frac{5}{2} \beta \langle r^4 \rangle O_4^1$
$S_4^1(\theta, \phi)$	$= r^{-4} \frac{5}{2} (7z^2 - 3r^2)yz$	$= r^{-4} \frac{5}{2} \beta \langle r^4 \rangle U_4^1$
$C_4^2(\theta, \phi)$	$= r^{-4} \frac{15}{2} (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$= r^{-4} \frac{15}{2} \beta \langle r^4 \rangle O_4^2$
$S_4^2(\theta, \phi)$	$= r^{-4} 15(7z^2 - r^2)xy$	$= r^{-4} 15 \beta \langle r^4 \rangle U_4^2$
$C_4^3(\theta, \phi)$	$= r^{-4} 105(x^2 - 3y^2)xz$	$= r^{-4} 105 \beta \langle r^4 \rangle O_4^3$
$S_4^3(\theta, \phi)$	$= r^{-4} 105(3x^2 - y^2)yz$	$= r^{-4} 105 \beta \langle r^4 \rangle U_4^3$
$C_4^4(\theta, \phi)$	$= r^{-4} 105(x^4 + y^4 - 6x^2y^2)$	$= r^{-4} 105 \beta \langle r^4 \rangle O_4^4$
$S_4^4(\theta, \phi)$	$= r^{-4} 420(y^2 - x^2)xy$	$= r^{-4} 420 \beta \langle r^4 \rangle U_4^4$

to 4.2.8

$-r^2$	$= \alpha \langle r^2 \rangle \{1\} \times \{3J_z^2 - J(J+1)\}$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^0$
	$= \alpha \langle r^2 \rangle \{1/4\} \times \{J_z(J_+ + J_-) + (J_+ + J_-)J_z\}$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^1$
	$= \alpha \langle r^2 \rangle \{-i/4\} \times \{J_z(J_+ - J_-) + (J_+ - J_-)J_z\}$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^1$
y^2	$= \alpha \langle r^2 \rangle \{1/2\} \times \{J_+^2 + J_-^2\}$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^2$
	$= \alpha \langle r^2 \rangle \{-i/4\} \times \{J_+^2 - J_-^2\}$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle 0_2^2$
$4-30r^2z^2-3r^2$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{1\} \times \{35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^0$
$2-3r^2\}x.z$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{1/4\} \times \{[7J_z^3 - 3J(J+1)J_z - \frac{7}{2}J_z](J_+ + J_-) + (J_+ + J_-)[7J_z^3 - 3J(J+1)J_z - \frac{7}{2}J_z]\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^1$
$2-3r^2\}y.z$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{-i/4\} \times \{[7J_z^3 - 3J(J+1)J_z - \frac{7}{2}J_z](J_+ - J_-) + (J_+ - J_-)[7J_z^3 - 3J(J+1)J_z - \frac{7}{2}J_z]\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^1$
$2-r^2\}(x^2-y^2)$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{1/4\} \times \{[7J_z^2 - J(J+1) - 5](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2)[7J_z^2 - J(J+1) - 5]\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^2$
$2-r^2\}x.y$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{-i/8\} \times \{[7J_z^2 - J(J+1)](J_+^2 - J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2)[7J_z^2 - J(J+1)]\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^2$
$-3y^2\}x.z$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{1/4\} \times \{J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^3$
$2-y^2\}y.z$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{-i/4\} \times \{J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^3$
$y^4-6x^2y^2$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{1/2\} \times \{J_+^4 + J_-^4\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^4$
$2-y^2\}y$	$= \beta \langle r^4 \rangle \{-i/2\} \times \{J_+^4 - J_-^4\}$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle 0_4^4$

Tablo 4.2.9. Stevens Eşdeğer Operatörlerinin Katsayıları

T_2^0	$= \frac{1}{4} A_2^0 \alpha \langle r^2 \rangle$	$= + 23,0830$	cm^{-1}
T_2^1	$= 3A_2^1 \alpha \langle r^2 \rangle$	$= + 182,8790$	"
Γ_2^1	$= 3B_2^1 \alpha \langle r^2 \rangle$	$= - 1,0670$	"
T_2^2	$= 3A_2^2 \alpha \langle r^2 \rangle$	$= - 2.0197$	"
Γ_2^2	$= 6B_2^2 \alpha \langle r^2 \rangle$	$= - 0,039$	"
T_4^0	$= \frac{1}{16} A_4^0 \beta \langle r^4 \rangle$	$= + 15,118$	"
T_4^1	$= \frac{5}{2} A_4^1 \beta \langle r^4 \rangle$	$= + 2,413$	"
Γ_4^1	$= \frac{5}{2} B_4^1 \beta \langle r^4 \rangle$	$= + 0,047$	"
T_4^2	$= \frac{15}{2} A_4^2 \beta \langle r^4 \rangle$	$= - 0,367$	"
Γ_4^2	$= 15B_4^2 \beta \langle r^4 \rangle$	$= - 0,011$	"
T_4^3	$= 105A_4^3 \beta \langle r^4 \rangle$	$= - 2,254$	"
Γ_4^3	$= 105B_4^3 \beta \langle r^4 \rangle$	$= - 0,045$	"
T_4^4	$= 105A_4^4 \beta \langle r^4 \rangle$	$= - 74,124$	"
Γ_4^4	$= 420B_4^4 \beta \langle r^4 \rangle$	$= + 27,23$	"

$$\alpha = \frac{2}{21}$$

$$\beta = - \frac{2}{63}$$

STEVENS [47]

$$\langle r^2 \rangle = (0,6\text{\AA})^2 = 36 \times 10^{-22} \text{ m}^2$$

$$\langle r^4 \rangle = (0,78\text{\AA})^4 = 37 \times 10^{-42} \text{ m}^4$$

FREEMAN ve WATSON [52]

TABLO 4.2.10

$r^2 A_2^0 C_2^0$	=	$\frac{1}{4} A_2^0 \alpha \langle r^2 \rangle$	O_2^0	=	$T_2^0 O_2^0$
$r^2 A_2^1 C_2^1$	=	$3 A_2^1 \alpha \langle r^2 \rangle$	O_2^1	=	$T_2^1 O_2^1$
$r^2 B_2^1 S_2^1$	=	$3 B_2^1 \alpha \langle r^2 \rangle$	U_2^1	=	$T_2^1 U_2^1$
$r^2 A_2^2 C_2^2$	=	$3 A_2^2 \alpha \langle r^2 \rangle$	O_2^2	=	$T_2^2 O_2^2$
$r^2 B_2^2 S_2^2$	=	$6 B_2^2 \alpha \langle r^2 \rangle$	U_2^2	=	$T_2^2 U_2^2$
$r^4 A_4^0 C_4^0$	=	$\frac{1}{16} A_4^0 \beta \langle r^4 \rangle$	O_4^0	=	$T_4^0 O_4^0$
$r^4 A_4^1 C_4^1$	=	$\frac{5}{2} A_4^1 \beta \langle r^4 \rangle$	O_4^1	=	$T_4^1 O_4^1$
$r^4 B_4^1 S_4^1$	=	$\frac{5}{2} B_4^1 \beta \langle r^4 \rangle$	U_4^1	=	$T_4^1 U_4^1$
$r^4 A_4^2 C_4^2$	=	$\frac{15}{2} A_4^2 \beta \langle r^4 \rangle$	O_4^2	=	$T_4^2 O_4^2$
$r^4 B_4^2 S_4^2$	=	$15 B_4^2 \beta \langle r^4 \rangle$	U_4^2	=	$T_4^2 U_4^2$
$r^4 A_4^3 C_4^3$	=	$105 A_4^3 \beta \langle r^4 \rangle$	O_4^3	=	$T_4^3 O_4^3$
$r^4 B_4^3 S_4^3$	=	$105 B_4^3 \beta \langle r^4 \rangle$	U_4^3	=	$T_4^3 U_4^3$
$r^4 A_4^4 C_4^4$	=	$105 A_4^4 \beta \langle r^4 \rangle$	O_4^4	=	$T_4^4 O_4^4$
$r^4 B_4^4 S_4^4$	=	$420 B_4^4 \beta \langle r^4 \rangle$	U_4^4	=	$T_4^4 U_4^4$

İki değerlikli bakır iyonu için ($3d^9$) $\lambda=2$ olduğundan H_{KA} hamiltoniyenin 5×5 ($2\lambda+1=5$) matris elemanı vardır. Bu matrisin öz değerlerini, öz fonksiyonlarını ve enerji düzeylerini bulalım.

Düzensiz bir sekiz yüzlü için kübik simetri söz konusu olduğundan, kristal alan hamiltoniyeni,

$$H_K = T_4^0 O_4^0 + T_4^4 O_4^4 \quad (4.2.30)$$

olur. z-ekseni boyunca sıralanan komşu iyon çiftleri diğerlerine göre biraz farklı uzaklıklarda olduklarından tetragonal bir bozulmadan ileri gelen

$$H_t = T_2^0 O_2^0 + T_4^0 O_4^0 \quad (4.2.31)$$

terimi eklenir.

Komşu iyonların her çifti diğer iyon çiftlerinden farklı uzaklıklarda olursa, rombik bozulmadan dolayı,

$$H_r = T_2^2 O_2^2 + T_4^2 O_4^2 \quad (4.2.32)$$

ve çeşitli açısız bozulmalardan dolayı simetriyi daha da düşüren trigonal vb., terimler gelecektir:

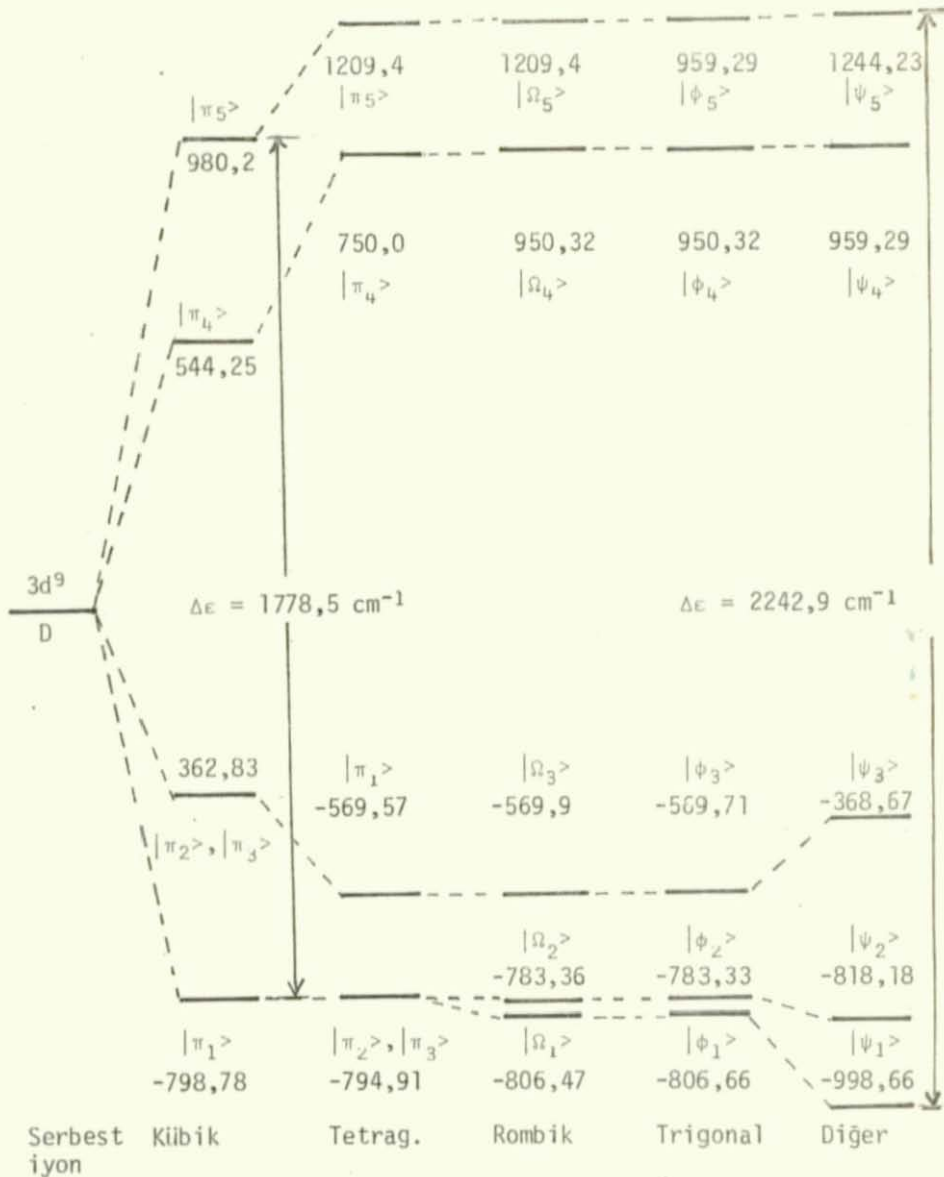
$$H_{tr} = T_2^1 O_2^1 + T_4^1 O_4^1 + T_4^3 O_4^3 \quad (4.2.33)$$

$$H_{ab} = \Gamma_2^1 U_2^1 + \Gamma_2^2 U_2^2 + \Gamma_4^1 U_4^1 + \Gamma_4^2 U_4^2 + \Gamma_4^3 U_4^3 + \Gamma_4^4 U_4^4 \quad (4.2.34)$$

(4.2.29) daki kristal elektrik alan hamiltoniyeni,

$$H_{KA} = H_K + H_t + H_r + H_{tr} + H_{ab} \quad (4.2.35)$$

nin öz değerlerini (enerji düzeylerini) ve öz fonksiyonlarını Dr. Necdet Bulut Bilgisayar merkezinde hazırladığımız ikinci bir programla bulduk. Aldığımız sonuçlar Şekil 4.2.2'dedir ve



Şekil 4.2.2. $3d^9$, D serbest iyon düzeyinin kübik, tetragonal, rombik trigonal ve diğer simetri kristal alanlarında enerji düzeyleri, (cm^{-1}) rakamlarla ve öz fonksiyonlar $|M_L\rangle$ olarak gösterildi.

Tablo 4.2.11. H_{KA} KRISTAL ALAN HAMILTONİYENİN ÖZ FONKSİYONLARI

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |-2\rangle)$$

$$\pi_2 = |-1\rangle$$

$$\pi_3 = |1\rangle$$

$$\pi_4 = |0\rangle$$

$$\pi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |-2\rangle)$$

$$\theta_1 = \pi_3$$

$$\theta_2 = \pi_2$$

$$\theta_3 = \pi_1$$

$$\theta_4 = \pi_4$$

$$\theta_5 = \pi_5$$

$$\psi_1 = -0,55 \pi_1 - 0,84\Omega_1 - 0,06\pi_4$$

$$\psi_2 = 0,13 \pi_1 + 0,99\Omega_2$$

$$\psi_3 = 0,84\pi_1 - 0,55\Omega_1 - 0,04\pi_4$$

$$\psi_4 = -\frac{\sqrt{2}}{1000} \pi_1 + 0,997\pi_4$$

$$\psi_5 = 0,99\pi_5 + 0,13\Omega_2$$

$$\Omega_5 = \pi_5$$

$$\Omega_4 = -\frac{\sqrt{2}}{100} \pi_1 + \pi_4$$

$$\Omega_3 = \pi_1 + \frac{15}{1000} \pi_4$$

$$\Omega_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_2 + \pi_3)$$

$$\Omega_1 = +\frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_2 - \pi_3)$$

$$\phi_1 = 0,02\sqrt{2}\pi_1 + \Omega_1$$

$$\phi_2 = \frac{2\sqrt{2}}{100} \pi_5 + \Omega_2$$

$$\phi_3 = \pi_1 - \frac{2\sqrt{2}}{100} \Omega_1$$

$$\phi_4 = -\frac{\sqrt{2}}{100} \pi_1 + \pi_4$$

$$\phi_5 = \pi_1 - 0,002\sqrt{2}\Omega_2$$

4.3. İKİ DEĞERLİKLİ BAKIR İYONUNUN (Cu^{2+}) ROMBİK KRİSTAL ÖRGÜSÜ İÇİNDEKİ ESR SPEKTRUMU

Bakır iyonunun spin hamiltoniyonini deneysel spektruma uydurmak için, spektrumu analitik olarak uygulanan dış D.C. magnetik alanı H'nin polar koordinatları θ ve ϕ nin fonksiyonu olarak tanımlanmalıdır. (4.1.12) deki ifadenin açık şeklini alalım.

Uygulanan belirli bir mikrodalga frekansında, $g_z, g_y, g_x, A_z, A_y, A_x, Q$ ve Q' sabitlerini bulmak için, spektrum çizgilerinin gözlemlendiği, H, DC. magnetik alanının eksenlerle yaptığı θ, ϕ açılarına bağlı olarak, geçiş enerjileri bulunmalıdır. Bunun için önce (4.1.12) deki eşitliği analitik olarak çözülmesi gerekir. Bunun yapılabilmesi için, g, A ve Q'nun temel eksenleri çakışmadıklarından, z-eksenleri uygulanan dış DC. H magnetik alanı ile çakışacak şekilde koordinat sistemleri uygun olarak dönüştürülmelidir. Böyle bir dönüşüm eksenel [9], [34], [35] ve Rombik [48] simetri için yapılmıştır. AZARBAYEJAN'ın [48] verdiği sonuçta ise, [4.1.12] $B[S_x I_z + S_z I_x]$ terimi alınmamıştır. Böyle bir dönüşüm için, JARRET [8] ve LOW [9] un kullanmış oldukları yöntemi kullandık. g tensörünün temel (x,y,z) koordinat eksenlerini düşünelim. Bu koordinat sisteminde uygulanan dış H doğru akım magnetik alanının polar koordinatları θ, ϕ ise, Şekil (4.3.1) den,

$$\begin{aligned} H_x &= H \sin \theta \cos \phi \\ H_y &= H \sin \theta \sin \phi \\ H_z &= H \cos \theta \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

olur. Kullanılan dönüşüm matrisleri de :

$$\begin{aligned} p &= 2^{\frac{k}{2}} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \exp\left(\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)\right) \\ p^* &= 2^{-\frac{k}{2}} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \exp\left(-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_z &= \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{i(\alpha+\gamma)}S_+^i - \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\beta e^{i\alpha}S_z^i + \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{i(\alpha-\gamma)}S_-^i \\
 &= \sqrt{2}(\sqrt{2}pq^*S_+^i + aS_z^i - \sqrt{2}p^*qS_-^i)
 \end{aligned} \tag{4.3.3}$$

$$\begin{aligned}
 S_- &= \frac{1}{2}(1-\cos\beta)e^{-i(\alpha-\gamma)}S_+^i + \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\beta e^{-i\alpha}S_z^i + \frac{1}{2}(1+\cos\beta)e^{-i(\alpha+\gamma)}S_-^i \\
 &= \sqrt{2}(q^{*2}S_+^i + \sqrt{2}p^*q^*S_z^i + p'^2S_-^i)
 \end{aligned} \tag{4.3.4}$$

$$\begin{aligned}
 I_+ &= \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\psi e^{i\nu}I_+^i + \cos\psi I_z^i - \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\psi e^{i\delta}I_-^i \\
 &= \sqrt{2}(r^2I_+^i - \sqrt{2}r \cdot sI_z^i + s^2I_-^i)
 \end{aligned} \tag{4.3.5}$$

$$\begin{aligned}
 I_z &= \frac{1}{2}(1+\cos\psi)e^{i(\delta+\nu)}I_+^i - \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\psi e^{i\delta}I_z^i + \frac{1}{2}(1-\cos\psi)e^{i(\delta-\nu)}I_-^i \\
 &= \sqrt{2}(\sqrt{2}rs^*I_+^i + bI_z^i - \sqrt{2}r^*sI_-^i)
 \end{aligned} \tag{4.3.6}$$

$$\begin{aligned}
 I_- &= \frac{1}{2}(1-\cos\psi)e^{-i(\delta-\nu)}I_+^i + \frac{\sqrt{2}}{2}\sin\psi e^{-i\delta}I_z^i + \frac{1}{2}(1+\cos\psi)e^{-i(\delta+\nu)}I_-^i \\
 &= \sqrt{2}(s^{*2}I_+^i + \sqrt{2}r^*s^*I_z^i + r^{*2}I_-^i)
 \end{aligned} \tag{4.3.7}$$

dir. Burada

$$S_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(S_x + iS_y) \tag{4.3.8}$$

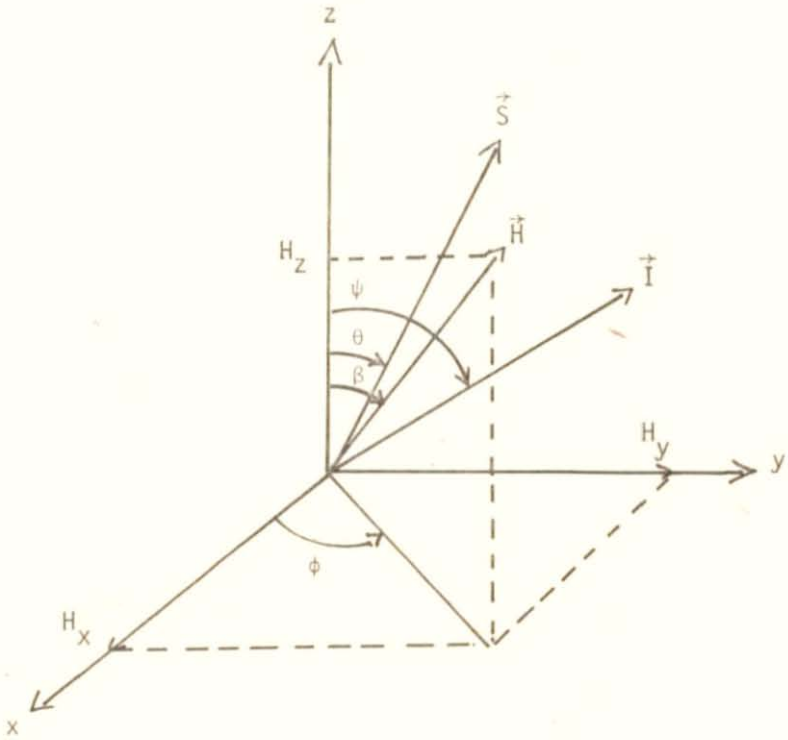
$$S_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_x - iS_y) \tag{4.3.9}$$

$$I_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(I_x + iI_y) \tag{4.3.10}$$

$$I_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_x - iI_y) \tag{4.3.11}$$

$$g_x = g_+ + g_- \quad ; \quad g_y = g_+ - g_- \tag{4.3.12}$$

$$A_x = A_+ + A_- \quad ; \quad A_y = A_+ - A_- \tag{4.3.13}$$



Şekil 4.3.1. \vec{g} tensörünün (x,y,z) koordinat sistemindeki \vec{H} dış magnetik alanı, \vec{S} ve \vec{I} elektronun ve çekirdeğin magnetik spin momentlerinin vektörel gösterilişi.

Bu dönüşümleri (4.1.12) deki spin hamiltoniyenin herbir terimine ayrı ayrı uygulayalım. Önce Zeeman etkileşme terimini ele alalım.

$$H_{ZE} = \beta(H_x g_x S_x + H_y g_y S_y + H_z g_z S_z) \quad (4.3.14)$$

$$= \beta H \left\{ g_z \cos \theta S_z + \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta \left[(g_+ + g_-)(S_+ + S_-) \cos \phi - i(g_+ - g_-)(S_+ - S_-) \sin \phi \right] \right\} \quad (4.3.15)$$

(4.3.2) - (4.3.4) den,

$$\begin{aligned} H_{ZE} &= \beta H \left\{ \left[\frac{\sqrt{2}}{2} g_z \cos \theta \sin \beta e^{i\gamma} + \right. \right. \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta (g_x \cos \phi - i g_y \sin \phi) \frac{1}{2} (1 + \cos \beta) e^{i(\alpha + \gamma)} \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta (g_x \cos \phi + i g_y \sin \phi) \frac{1}{2} (1 - \cos \beta) e^{-i(\alpha - \gamma)} \left. \right] S_z' \\ &+ \left[g_z \cos \theta \cos \beta - \frac{1}{2} \sin \theta (g_x \cos \phi - i g_y \sin \phi) \sin \beta e^{i\alpha} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \sin \theta (g_x \cos \phi + i g_y \sin \phi) \sin \beta e^{-i\alpha} \right] S_z' + \\ &\left. \left[-\frac{\sqrt{2}}{2} g_z \sin \beta \cos \theta e^{-i\gamma} + \frac{\sqrt{2}}{4} \sin \theta (g_x \cos \phi - i g_y \sin \phi) (1 - \cos \beta) e^{i(\alpha - \gamma)} \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\sqrt{2}}{4} \sin \theta (g_x \cos \phi + i g_y \sin \phi) (1 + \cos \beta) e^{-i(\alpha + \gamma)} \right] S_z' \right\} \quad (4.3.16) \end{aligned}$$

Bu dönüşümde S nin S_z bileşenini z-ekseni ile çakıştırmak için S₊' ve S₋' nin katsayılarını sıfıra eşitliyelim ve (α, φ) ile (β, θ) arasında bir bağıntı kuralım. Bu işlem yapıldığında,

$$\sin \alpha = \frac{g_y}{g_l} \sin \phi \quad (4.3.17)$$

$$\sin \beta = \frac{g_l}{g} \sin \theta \quad (4.3.18)$$

$$g_l^2 = g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \phi \quad (4.3.19)$$

$$g = \{ g_z^2 \cos^2 \theta + (g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \theta \}^{\frac{1}{2}} \quad (4.3.20)$$

elde edilir.

(4.3.16), (4.3.17), (4.3.18) ve (4.3.20) den dönüşmüş Zeeman terimi

$$H_{ZE} = \beta H g S_z' = \beta H g M_S \quad (4.3.21)$$

olur.

(4.3.21) deki g , (4.3.20) de verilmiştir. M_S , elektronun spin kuantum sayısı. H , uygulanan dış DC magnetik alanı, β , elektronun Bohr magnetonudur.

(4.1.12) daki spin hamiltoniyenin, ikinci aşırı ince yapı etkileşme terimine gelince:

$$H_{hf} = A_z S_z I_z + A_- (S_+ I_+ + S_- I_-) - A_+ (S_+ I_- + S_- I_+) - \frac{B}{\sqrt{2}} (S_+ I_z - S_- I_z + S_z I_+ - S_z I_-) \quad (4.3.22)$$

(4.3.2) - (4.3.13) de tanımlanan dönüşümleri kullanarak gerekli düzenlemeler yapılırsa (4.3.22) deki ifade (4.3.23) e dönüşmüş olur. (4.3.23) deki $S_z' I_z'$ dışında, örneğin $S_z' I_+'$ veya $S_z' I_-'$ lerden birinin katsayılarını yukarıda belirttiğimiz aynı nedenlerle, sıfıra eşitleyip δ, ψ açılarını θ ve ϕ ye bağlı olarak bulalım:

(4.3.23)(Bk.s.79) $S_z' I_+'$ teriminin katsayısını sıfıra eşitleyerek gerçek ve karmaşık bileşenlerine göre düzenlenirse

$$A_z \sin \psi + \tan \beta \cos \psi [-A_x \cos \alpha \cos \delta - A_y \sin \alpha \sin \delta] + B [\cos \alpha \sin \psi \tan \beta - \cos \delta \cos \psi] = 0 \quad (4.3.24)$$

$$\tan \beta [A_y \sin \alpha \cos \delta - A_x \cos \alpha \sin \delta] - B \sin \delta = 0 \quad (4.3.25)$$

elde edilir.

(4.3.24) ve (4.3.25) den

$$r = \{ 2[-2A_z p q^* r s^* + A_-(p^2 r^2 + q^{*2} s^{*2}) - A_+(p^2 s^{*2} + q^{*2} r^2)] + 2B[-p^2 r s^* + q^{*2} r s^* - p q^* r^2 + p q^* s^{*2}] \} S_+^1 I_+^1$$

$$+ \{ 2\sqrt{2}[A_z b q q^* - A_-(p^2 r s - q^{*2} r^* s^*) - A_+(p^2 r^* s^* - q^{*2} r s)] + \sqrt{2}B[-b(p^2 - q^{*2}) + 2(p q^* r s + p q^* r^* s^*)] \} S_+^1 I_2^1$$

$$+ \{ 2[-2A_z p q^* r^* s + A_-(p^2 s^2 + q^{*2} r^{*2}) - A_+(p^2 r^{*2} + q^{*2} s^2)] + 2B[p^2 r^* s - q^{*2} r^* s - p q^* s^2 + p q^* r^{*2}] \} S_+^1 I_-^1$$

$$+ \{ 2\sqrt{2}[A_z a r s^* - A_-(p q r^2 - p^* q^* s^{*2}) + A_+(p q s^{*2} - p^* q^* r^2)] + 2\sqrt{2}B[p q r s^* + p^* q^* r s^* - \frac{1}{2} a(r^2 - s^{*2})] \} S_2^1 I_+^1$$

$$+ \{ 4[\frac{1}{2} A_z a b + A_-(p q r s + p^* q^* r^* s^*) + A_+(p q r^* s^* + p^* q^* r s)] + 2B[b(p q + p^* q^*) + a(r s + r^* s^*)] \} S_2^1 I_2^1$$

$$+ \{ 2[-2A_z p^* q r s^* + A_-(q^2 r^2 + p^{*2} s^{*2}) - A_+(q^2 s^{*2} + p^{*2} r^2)] + 2B[-q^2 r s^* + p^{*2} r s^* + p^* q r^2 - p^* q s^{*2}] \} S_-^1 I_+^1$$

$$+ \{ 2\sqrt{2}[-A_z a r^* s - A_-(p q s^2 - p^* q^* r^{*2}) + A_+(p q r^{*2} - p^* q^* s^2)] + 2\sqrt{2}B[-2(p q r^* s + p^* q^* r^* s) - a s^2 + a r^{*2}] \} S_2^1 I_-^1$$

$$+ \{ 2\sqrt{2}[-A_z b p^* q - A_-(q^2 r s - p^{*2} r^* s^*) - A_+(q^2 r^* s^* - p^{*2} r s)] + \sqrt{2}B[-b(q^2 - q^{*2}) - 2(p^* q r s + p^* q r^* s^*)] \} S_-^1 I_2^1$$

$$+ \{ 2[A_z p^* q r^* s + A_-(q^2 s^2 + q^{*2} r^{*2}) - A_+(q^2 r^{*2} + p^{*2} s^2)] + 2B[q^2 r^* s - p^{*2} r^{*2} s + p^* q s^2 - p^* q s^2 - p^* q r^{*2}] \} S_-^1 I_-^1$$

$$\sin\delta = \frac{Y}{K_1} \sin\theta \quad (4.3.26)$$

$$\cos\delta = \frac{X\sin\theta + Z_b}{K_1} \quad (4.3.27)$$

$$\sin\psi = \frac{K_1}{M} \quad (4.3.28)$$

$$\cos\psi = \frac{Z + g_x \cos\phi \sin\theta}{M} \quad (4.3.29)$$

bulunur.

Burada

$$X = g_x A_x \cos\phi \quad (4.3.30)$$

$$Y = g_y A_y \sin\phi \quad (4.3.31)$$

$$Z = g_z A_z \cos\theta \quad (4.3.32)$$

$$Z_b = g_z B \cos\theta \quad (4.3.33)$$

$$K_1 = \{ (X^2 + Y^2) \sin^2\theta + Z_b^2 + 2g_z B X \sin\theta \cos\theta \}^{-\frac{1}{2}}$$

$$M = \{ K_1^2 + Z + g_x B \cos\phi \sin\theta (g_x B \sin\theta \cos\phi + 2) \}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.3.35)$$

$$gK = \{ (X^2 + Y^2) \sin^2\theta + Z^2 \}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.3.36)$$

dir.

(4.3.26), (4.3.27), (4.3.28) ve (4.3.29) (4.3.23) de yerlerine konulursa $S'_Z I'_+$ vb., birkaç terim sıfır olur ; $S'_Z I'_Z$ terimi ise,

$$GS'_Z I'_Z = GM_s m_I \quad (4.3.37)$$

$$G = \{ K^2 + B^2(g_Z^2 \cos^2 \theta + g_X^2 \cos^2 \phi \sin^2 \theta) + 2B(g_Z X \cos \theta + g_X Z \cos \phi) \}^{-1/2} \quad (4.3.38)$$

dir. $B=0$ için

$$G = gK \quad (4.3.39)$$

olur; bu da JARRET [8] ve AZARBAYEJAN [48] sonuçlarına uymaktadır. Dolayısıyla aşırı ince yapı etkileşme terimi,

$$H_{hf} = GM_S m_I + \text{diğer terimler}$$

$$\text{olur.} \quad (4.3.40)$$

Spin Hamiltoniyenin elektrostatik çekirdek kuadrupol momenti (Q) ile elektrostatik etkileşme terimi

$$H_T = \vec{I} \vec{Q} \vec{I} = Q \left[I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + Q' (I_+^2 + I_-^2) \quad (4.3.41)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$Q = \frac{3}{2} Q_Z$$

$$Q' = \frac{1}{4} (Q_X - Q_Y) \quad (4.3.43)$$

Cu^{2+} için $I = 3/2$ olduğundan,

$$H_T = Q \left(I_Z^2 - \frac{5}{4} \right) + Q' (I_+^2 + I_-^2) \quad (4.3.44)$$

olur.

Yukarda tanımlanan dönüşümleri uygulayıp gerekli işlemler yapıldıktan sonra,

$$H_T = \frac{1}{2g^2 K^2} \left[QZ^2 + (X^2 - Y^2) \sin^2 \theta Q' \right] - \frac{\sin^2 \theta}{2g^2 K^2} \left[QT^2 - 2(X^2 - Y^2) Q' \right] I_Z^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sin^2\theta}{2g^2K^2} \left[Q^2 - 2(X^2 - Y^2)\sin^2\theta Q' - \frac{Q}{3} \right] I^2 \\
& + \frac{1}{2g^2K^2} \left[D^2 Q \sin^2\theta + (g^2K^2 + Z^2) \frac{X^2 - Y^2}{D^2} Q' \right] (I_+^{\prime 2} + I_-^{\prime 2}) \\
& + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}g^2K^2} \left[Q - \frac{X^2 - Y^2}{D^2} Q' \right] (I_Z^{\prime} I_+^{\prime} + I_+^{\prime} I_Z^{\prime}) \\
& + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}g^2K^2} \left[-Q + \frac{(X^2 - Y^2)}{D^2} Q' \right] (I_Z^{\prime} I_-^{\prime} + I_-^{\prime} I_Z^{\prime}) \quad (4.3.45)
\end{aligned}$$

elde edilir. Burada $D = \sqrt{X^2 + Y^2}$ dır. (4.3.46)

Zeeman çekirdek etkileşme terimi $g_n \beta_n H I$ de, g_n çekirdek spektroskopik yarıлма faktörü izotropik olduğundan,

$$g_n \beta_n H m_I$$

şeklinde yazılabilir, bunun katkısı bir Gauss'dan daha küçüktür.

Bulunan bu terimler (4.1.12) da yerlerine konularak birinci ve ikinci mertebeden perturbasyon uygulanırsa [3], $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ için enerji düzeyleri :

$$\begin{aligned}
\Delta E & = \epsilon(m_I + 1, m_{S+1}) - \epsilon(m_I, m_S) = h\nu \\
& = g\beta H + K m_I + \frac{1}{2h\nu} \left\{ K_2 \left(\frac{15}{4} - m_I^2 \right) + K_3 m_I^2 + K_4 m_I \right\} \\
& - \frac{2}{K} \left\{ K_5 Q^2 + K_6 Q'^2 + K_7 Q Q' \right\} (15 - 8m_I^2 - 1) m_I
\end{aligned}$$

$B = 0$ için bulunan bir çözüm, AZARBAYEJAN [48] in sonuçlarına uymaktadır ve çözümün katsayıları aşağıda verilmektedir. B nin katkısı küçük olduğundan ihmal edilerek, (4.3.47) den, baskır iyonunun spektrum çizgilerinin konumları ve spin hamiltoniye n parametreleri belirlenebilir :

$$D^2 g_{\perp}^2 = A_x^2 g_x^2 \cos^2 \phi + A_y^2 g_y^2 \sin^2 \phi \quad (4.3.48)$$

$$K_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{A_z^2 D^2}{K^2} + \frac{A_x^2 A_y^2}{D^2} - \frac{A_z^2}{D^2 K^2} (A_z^2 - D^2)^2 (\cos \phi \sin \phi \cos \theta \frac{g_x g_y g_z}{g g_{\perp}})^2 \right\} \quad (4.3.49)$$

$$K_3 = (A_x^2 - A_y^2) \frac{(g_{\perp} g_z \cos \theta \sin \theta)^2}{g^4 K^2} + (A_z^2 - D^2)^2 \frac{(g_x g_y \cos \phi \sin \phi \sin \theta)^2}{g_y^4 K^2} \quad (4.3.50)$$

$$K_4 = (A_z^2 - D^2)^2 \left(\frac{g_x g_y}{g^2} \right) \frac{(\cos \phi \sin \phi \sin \theta)^2}{D} \quad (4.3.51)$$

$$K_5 = (g_z A_z) \left(\frac{g_{\perp} D}{g^2 K^2} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad (4.3.52)$$

$$K_6 = \left(\frac{g_{\perp} D}{g^2 K^2} \right)^2 \left\{ (A_z g_z \cos \theta)^2 + \left(\frac{2g_x A_x g_y A_y}{D g_{\perp}} \right)^2 \cos^2 \phi \sin^2 \phi \sin \theta \right\} \frac{\sin^2 \theta}{32} \quad (4.3.53)$$

$$K_7 = \left(\frac{g_z A_z g_x A_x}{2K^2 g^2} \right)^2 \left\{ 1 - \left(1 + \frac{g_y^2 A_y^2}{g_x^2 A_x^2} \right) \sin^2 \phi \right\} \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad (4.3.54)$$

$$K_8 = \left(\frac{g_{\perp} D \sin \theta}{g K} \right)^4 \quad (4.3.55)$$

$$K_g = \left(\frac{g_z A_z g_x A_x}{D g_1 K g} \right)^2 \cos^2 \theta \left\{ 1 - \left(1 + \frac{g_y^2 A_y^2}{g_x^2 A_x^2} \right) \sin^2 \phi \right\} \left\{ 1 - 12 \frac{A_x A_y g_x g_y \cos \phi \sin \phi}{D^2 g_1^2} \right\} \quad (4.3.56)$$

$$K_{10} = \left(\frac{g_x A_x}{D g_1} \right) \left\{ 1 - \left(1 + \frac{A_y^2 g_y^2}{A_x^2 g_x^2} \right) \right\} \left\{ 1 - \left(\frac{A_z g_z}{K g} \right)^4 \cos^4 \theta \right\} \quad (4.3.57)$$

(4.3.47) deki çizgilerin enerji düzeyleri, θ ve ϕ için genel bir ifadedir. Bunu (x-z), (y-z) veya (x-y) düzlemlerinden birinde incelemek için $\phi=0$, $\frac{\pi}{2}$ ve $\theta=\frac{\pi}{2}$ değerleri alınır. Örneğin (x-z) düzlemlerindeki çizgilerin konumları

$$H_{m_I} = \frac{1}{g-b m_I} \left\{ b_0 - \frac{K}{g} m_I - b_1 \left(\frac{15}{4} - m_I^2 \right) - b_2 m_I^2 - b_3 (15 - 8 m_I^2 - 1) m_I - b_4 \left(\frac{15}{2} - 2 m_I^2 - 1 \right) m_I \right\} \quad (4.3.58)$$

dir. Burada

$$b_0 = \frac{h\nu}{\beta} = 6623,394 \text{ Gauss} \quad (4.3.59)$$

$$b = \frac{g_n \beta n}{\beta} = 80,64 \times 10^{-5} \text{ (} ^{63}\text{Cu için)} \quad (4.3.60)$$

$$K = A_x \left\{ \frac{1 + A \cos^2 \theta}{1 + \rho \cos^2 \theta} \right\}^{1/2} \quad (4.3.61)$$

$$A = \left(\frac{g_z A_z}{g_x A_x} \right) - 1 \quad (4.3.62)$$

$$\rho = \left(\frac{g_z}{g_x} \right) - 1 \quad (4.3.63)$$

$$b_1 = \frac{K_2}{2 h \nu \beta} \quad (4.3.64)$$

$$h = 6,6255 \times 10^{-27} \text{ erg x sn} \quad [49]$$

$$\beta = 9,2723 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss} \quad [49]$$

$$\beta_n = 5,05048 \times 10^{-24} \text{ erg/Gauss} \quad [49]$$

$$b_2 = \frac{K_3}{2h\nu\beta} \quad (4.3.65)$$

$$b_3 = \frac{K_{XZ5}Q^2 + K_{XZ6}Q'^2 + K_{XZ7}QQ'}{2\beta K_{XZ}} \quad (4.3.66)$$

$$b_4 = \frac{K_{XZ8}Q^2 + K_{XZ9}Q'^2 + K_{XZ10}QQ'}{2\beta K_{XZ}} \quad (4.3.67)$$

Soğurma çizgilerinin (x-z) düzleminde, x-ekseni doğrultusunda uygulanan H,DC-magnetik alanı için konumları

$$H_{xm_I} = \frac{1}{g_x - b_{m_I}} \left\{ b_0 - \frac{A_x}{\beta} - b_{x2} \left(\frac{15}{4} - m_I^2 \right) - b_{x5} \left(\frac{15}{2} - 2m_I^2 - 1 \right) m_I \right\} \quad (4.3.68)$$

ile verilir. z-ekseni boyunca konumları ise,

$$H_{zm_I} = \frac{1}{g_z - b_{m_I}} \left\{ b_0 - \frac{A_z}{\beta} - b_{z2} \left(\frac{15}{4} - m_I^2 \right) - b_{z5} \left(\frac{15}{2} - 2m_I^2 - 1 \right) m_I \right\} \quad (4.3.69)$$

dır. Burada,

$$b_{x1} = \frac{A_y^2 + A_z^2}{4h\nu\beta} \quad (4.3.70)$$

$$b_{z1} = \frac{A_x^2 + A_y^2}{4h\nu\beta} \quad (4.3.71)$$

$$b_{y2} = \frac{A_x^2 + A_z^2}{4h\nu\beta} \quad (4.3.72)$$

$$b_{x4} = \frac{Q^2 + QQ'}{2\beta A_x} \quad (4.3.73)$$

$$b_{z_4} = \frac{Q'^2}{2A_z \beta} \quad (4.3.74)$$

$$b_{y_5} = \frac{Q^2 - QQ'}{2\beta A_y} \quad (4.3.75)$$

dır.

Aynı şekilde (y-z) düzleminde uygulanan dış H,DC magnetik alanının y-eksenine paralel olması durumundaki çizgilerin konumları,

$$H_{ym_I} = \frac{1}{g_y - b m_I} \left(b_0 - \frac{A_y}{\beta} m_I - b_{y_2} \left(\frac{15}{4} - m_I^2 \right) - b_{y_5} \left(\frac{15}{2} - 2m_I^2 - 1 \right) m_I \right) \quad (4.3.76)$$

ile verilmektedir.

(4.3.68), (4.3.69) ve (4.3.76) dan çizgilerin konumlarını tam olarak ölçmek, uygulanan dış H magnetik alanını ölçmek demektir, g_x , g_y ve g_z nin değerleri aşağıdaki bağıntı ile bulunabilir.

$$g_i = \frac{8b_0 + \frac{3}{2} b \{7(H_1 - H_4) - (H_2 - H_3)\}}{7(H_1 + H_4) - 3(H_2 + H_3)} \quad (4.3.77)$$

Burada $i \in x, y, z$ ve

$$H_1 \equiv H \left(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \right), \quad H_2 \equiv H \left(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \right), \quad H_3 \equiv H \left(-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right)$$

$$H_4 \equiv H \left(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2} \right) \quad (4.3.78)$$

yöntemle ve aynı eşitliklerden A_x , A_y ve A_z katsayıları için,

$$A_i = \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{b}{2} [3(H_1+H_4)-(H_2+H_3)] - g_i [(H_1-H_4)-(H_2-H_3)] \right\} \quad (4.3.79)$$

$$A_x = \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{b}{2} [3(H_1+H_4)-(H_2+H_3)] - g_x [(H_1-H_4)-(H_2-H_3)] \right\} \quad (4.3.80)$$

vb., elde edilir.

Çekirdek kuadropol etkileşme terimindeki Q ve Q' sabitlerini bulmak için g_i ve A_i için kullandığımız eşitlikleri kullanamayız. Çünkü kuadropol etkileşmesi; $\frac{Q^2}{K} m_I^2$ ve $\frac{Q^2}{K} m_I^3$ terimlerini içermektedir. m_I^2 li terim eşit m düzeyleri için aşırı ince yapı bileşenleri arasındaki yarılmada sabit bir değişme oluşturur ve $\Delta m_I = 0$ geçişlerini etkilemez. m_I^3 lü terim, $\theta = 90^\circ$ de yarılmamanın daha büyük olduğunu gösterir. Böylece Q' nün işaret ve büyüklüğü $\Delta m_I = \pm 2$ geçişlerinden bulunur, LOW [9]:

$$Q' = \frac{\Delta h_1 + \Delta h_2}{\frac{A_2^2 g_2^2}{K_2^2 g_2^2} (3 \cos^2 \theta - 1)} \quad (4.3.81)$$

Burada $I = \frac{3}{2}$ ve $k = \pm (I - \frac{1}{2})$ olmak üzere,

$$\Delta h_1 = (k + \frac{1}{2} \rightarrow k - \frac{1}{2}) \quad (4.3.82)$$

$$\Delta h_2 = (k - \frac{1}{2} \rightarrow k + \frac{1}{2})$$

geçiş aralıklarının büyüklüklerini vermektedir.

Genel olarak Q ve Q' sabitleri ile çekirdek kuadropol momenti Q arasındaki bağıntı,

$$Q = \frac{3ne^2 \langle r^{-3} \rangle_0}{14I(I-1)} (t^2-2) \quad (4.3.83)$$

$$Q' = \frac{ne^2 \langle r^{-3} \rangle_0}{14I(I-1)} (f^2-h^2) \quad (4.3.84)$$

ile verilmektedir [2]. Burada n,t,f ve h birer parametre olup büyüklükleri

$$n = 0,86$$

$$f = 1,0023$$

$$h = 0,9977$$

$$t = -1,9998 = -2 \quad [2]$$

ve

$$\langle r^{-3} \rangle = (0,27 \text{ \AA})^{-3} \quad [29], [37]$$

dır.

Q in değerini de ATHERTON [35]

$${}^{63}\text{Cu için} \quad : -0,16 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$${}^{65}\text{Cu için} \quad : -0,15 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

olarak vermektedir.

BÖLÜM 5

5.1. ÇİZGİ GENİŞLEMESİ

İki tür çizgi genişleme mekanizması vardır.

1. Homogen çizgi genişlemesi,
2. Homogen olmayan çizgi genişlemesi.

Bir ESR Spektrumundaki soğurma çizgi genişlemesinin başlıca nedeni, rezonansın olduğu H_0 magnetik alanı merkez olmak üzere, soğurmanın bunun etrafındaki bir bölgede olmasıdır (Şekil 5.1.1.a).

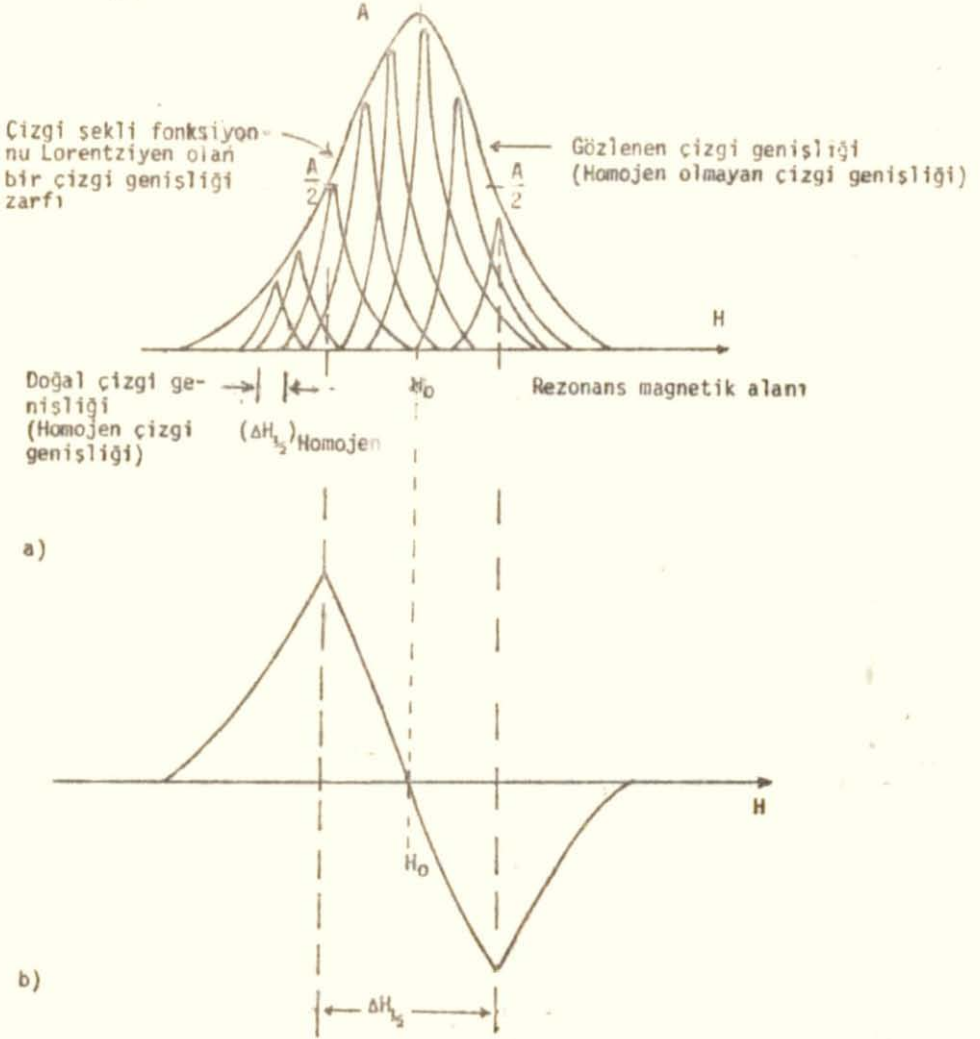
Homogen çizgi genişlemesi, rezonans olayını oluşturan üst düzeydeki "ömür süresi" denilen sonlu ömürden ileri gelmektedir. Eğer soğurma çizgisi, ayrılamayan bir kaç dar çizginin zarfını oluşturuyorsa, buna homogen olmayan genişleme denir, ORTON [49]. Homogen olmayan çizgi genişlemesi, kristal örgüsü bozukluklarından ileri gelmektedir ve katkı iyonunun konsantrasyonuna bağlı değildir.

Dipolar çizgi genişlemesi, homogen çizgi genişlemesidir; bu da, katkı bakır iyonları arasındaki dipolar ve değiş-tokuş etkileşmesinin sonucudur. Bundan dolayı çizgi genişlemesi, iyonlar arasındaki uzaklığa ve dolayısıyla katkı iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Alçak konsantrasyonda örneğin 0,001 de küçük ve bir Gauss'dan dar, daha yüksek konsantrasyonlarda ise büyüktür.

Homogen ve homogen olmayan çizgi genişlemesi mekanizmaları birbirlerinden bağımsız olduklarından, toplam çizgi genişliği,

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = \left(\Delta H_{\text{Homojen}} \right)^2 + \left(\Delta H_{\text{Hom.Oлма}} \right)^2 \Big]^{1/2}$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 5.1.1. Çizgi genişliği

- Soğurma çizgi şekli fonksiyonu Lorentziyen olan bir çizgi genişliği,
- Soğurma çizgisinin türev şekli

Uygulanan dış H magnetik alanında soğurma çizgisinin genişliği A olmak üzere bu çizginin Lorentziyen fonksiyonu Şekil (5.1.1.a)

$$A = \frac{A_0}{1+a^2(H_0-H)^2}$$

şeklinde belirtilmektedir; ORTON [49]. H_0 , rezonansın olduğu magnetik alan ve H, uygulanan magnetik alandır. Çizgi genişliği çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Çalışmamızda ölçtüğümüz çizgi genişliği soğurma çizgisinin yarı noktaları arasındaki "tam uzunluk" yani (H_0-H) nın iki katı olan

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = 2(H_0-H)$$

alındı.

Türevi alınmış soğurma çizgisinde (Şekil 5.1.1.b) ise çizgi genişliği tepe-tepe noktaları arasındaki magnetik alan genişliği olarak ölçüldü.

Çizgi genişliğinin kuramsal olarak değişimi,

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\langle \Delta \omega^2 \rangle}}{\pi} \frac{\partial H}{\partial \nu}$$

şeklinde verilmektedir. Rezonans frekansındaki $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ kayma miktarı dipolar genişlemeden ve kristalin noktasal bozukluklarından ileri gelmektedir.

5.2. DİPOLAR GENİŞLEMENİN TEORİSİ

Dipolar genişlemenin çizgi genişlemesine katkısını incelemek için Van Vleck [38] in ikinci moment teorisini, Grand ve Strandberg [39], Brown ve diğerleri [40] nin çalışma yöntemleri uygulandı. Homogen çizgi genişlemesinde, çizgi genişleme mekanizması Cu-Cu, Cu-Zn ve Cu-W Spin sistemleri arasındaki dipolar etkileşmesinin sonucudur. Bu nedenle ikinci moment teorisini

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\langle \Delta \omega^2 \rangle}}{\pi} \frac{\partial H}{\partial \nu} \quad (5.2.1)$$

olarak tanımlanmıştır [38], [39]. Burada

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{4} S(S+1) \left(\frac{g^2 \beta^2}{h} \right)^2 \sum_k \frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)}{r_{jk}^6} \quad (5.2.2)$$

Çizginin ikinci momenti olup (Cu-Cu) gibi benzer atomlar arasındaki etkileşmedir; birimi (radyan/sn) dir. S, elektronun spini, g spektroskopik yarıлма faktörü, β Bohr magnetonu, r_{jk} söz konusu j inci iyon ile komşusu olan k inci iyon arasındaki uzaklıktır.

θ_{jk} , konum vektörü \vec{r} ile kristallografik ilgi eksenine arasındaki açıdır. Aynı olmayan atomlar, (Cu-Zn, Cu-W gibi), arasındaki dipolar etkileşme durumunda (5.2.2) ifadesi, çevre atomlardan ileri gelen bir g' gibi bir yarıлма faktörü ile çarpılmalıdır.

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{gg' \beta^2}{h} \right)^2 \sum \frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2}{r_{jk}^6} \quad (5.2.3)$$

$\langle \Delta \omega^2 \rangle$ yi bulmak için

$$\frac{(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2}{r_{jk}^6} \quad (5.2.4)$$

terimi hesaplanmalıdır. Bunun yapılabilmesi için de Legendre polinomları kullanılarak

$$(3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) \quad (5.2.5)$$

terimi küresel harmonik fonksiyonlar cinsinden seriye açılırsa

$$P_{-1}(X) = 2P_0(X) - P_2(X) - \frac{1}{2} [XP_1(X) - P_3(X)] \quad (5.2.6)$$

eşitliğinden

$$(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2 = \frac{4}{5} + \frac{8}{7} P_2(\cos\theta_{jk}) + \frac{72}{35} P_4(\cos\theta_{jk}) \quad (5.2.7)$$

olduğu bulunur. Bu, GRAND ve STRANDBERG'in [39, B 11] bağıntısının aynısıdır.

(5.2.5) terimi kristal örgü sistemini tanımlar; bunu bulmamız için (5.2.7) deki $P_2(\cos\theta_{jk})$ ve $P_4(\cos\theta_{jk})$ Legendre polinomlarını Griffith [43, s.199] ve HUTCHING [7, D 21] tanımladıkları küresel harmonik fonksiyonlar cinsinden seriye açalım.

$$(3\cos^2\theta_{jk}-1)^2 = \frac{4}{5} + \frac{32}{21} \pi \sum_m Y_2^{-m}(\theta, \phi) Y_2^m(\theta_k, \phi_k) + \frac{32}{35} \pi \sum_m Y_4^{-m}(\theta, \phi) Y_4^m(\theta_k, \phi_k) \quad (5.2.8)$$

m 'nin alabileceği değerler 0,2,4 dür. (5.2.5) ve (5.2.2) den

$$\begin{aligned} \langle \Delta\omega^2 \rangle = & \frac{3}{4} S(S+1) \left(\frac{g^2 \beta^2}{h} \right)^2 \sum_{k=1}^N r_{jk}^{-6} \left[\frac{4}{5} + \frac{32}{21} \pi \sum_{m=0}^2 Y_2^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_2^m(\theta_k, \phi_k) \right. \\ & \left. + \frac{32}{35} \pi \sum_{m=0}^4 Y_4^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_4^m(\theta_k, \phi_k) \right] \quad (5.2.9) \end{aligned}$$

(θ, ϕ, r) farklı olmak üzere aynı bağıntı (5.2.3) için bulunur.

θ_j ve ϕ_j uygulanan dış DC magnetik alanın, θ_k ve ϕ_k lar ise konum vektörlerinin kristal eksenlerine göre polar açılarını göstermektedir.

$(Cu^{2+}:ZnWO_4)$ in kristal örgü parametreleri bilindiğinden $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ (5.29) dan hesaplanarak, (5.2.1) yerine koymakla çizgi genişliğini Gauss olarak bulunur. Bulacağımız bu değeri denel ölçülerle karşılaştırmak için katkı iyonu Cu^{2+} nun konsantrasyonunu (5.2.9) a eklemelidir. (5.2.1) den çizgi genişliği, $\theta=0$ veya $\theta=90^\circ$ de konsantrasyona bağlı olarak elde edilmelidir. (5.2.1) çizgi genişliğini θ ve ϕ polar açılarına bağlı olarak belirtir. Fakat çekirdek dipol etkileşmesinin çizgi genişlemesine katkısı [39], $(Cu^{2+}:ZnWO_4)$ durumunda küçük olduğundan bu açılal bağıntı-

lığı gözlemek zordur. Bununla beraber BROWN ve diğerleri [40] Nd^{3+} katkılandırılmış $CaWO_4$ da böyle bir açısal bağılılığı gözlemişlerdir. $(Cu^{2+}-W)$ etkileşmesi durumunda, tungstenin $g^1=0,23$ değeri çok iyi bilinen çekirdek magnetonu β_n nin Bohr Magnetonu β^1 ya oranı, $\frac{1}{1836}$, ile çarpılmalıdır; böylece,

$$g^1_{\omega} = 1,252 \times 10^{-4} \quad [40]$$

olur.

^{183}W izotopunun çekirdek spini $\frac{1}{2}$ ve ^{183}W nun doğadaki çokluğu % 14,4, magnetik moment $\mu=0,117$ [32] olduğundan (5.2.9) un aynısı Cu-W için 0,144 faktörü ile çarpılmalıdır.

^{67}Zn izotopunun çekirdek spini $I = \frac{5}{2}$ olup, bunun izotopik konsantrasyonu (doğada bulunma oranı) % 4,16, magnetik moment $\mu = 0,8738$ olduğundan (5.2.9) eşitliği (Cu-Zn) için 0,0416 ile çarpılmalıdır. Sonuç olarak (5.2.1) den çizgi genişliğinin bulunmaması için, rezonans alanı etrafında mikrodalga frekansının değişimi ile magnetik alanda meydana gelen,

$$\frac{\partial H}{\partial \nu}$$

değişimi bulunmalıdır. $Cu^{2+}:ZnWO_4$ nın yakut gibi yayınlanmış standart eğrileri bulunmadığından (5.2.1) deki çizgi genişliğini hesaplanamadı.

5.3. HOMOGEN OLMAYAN ÇIZGI GENİŞLEMESİ

Homogen olmayan çizgi genişlemesi, kristal bozukluklarından ileri gelir.

Homogen olmayan çizgi genişlemesini DEIGEN ve diğerleri [44], MIMS ve GILLEN [42] incelemişlerdir.

Noktasal bir q yükünün bir \vec{r} konumunda oluşturduğu \vec{E} elektrik alanı

$$\vec{E} = \hat{i} E_x + \hat{j} E_y + \hat{k} E_z \quad (5.3.1)$$

$$= -\hat{i} \frac{q\ell}{K_x} \frac{\vec{r}}{r^3} + \hat{j} \frac{qm}{K_y} \frac{\vec{r}}{r^3} + \hat{k} \frac{qn}{K_z} \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (5.3.2)$$

dır. Burada ℓ, m ve n, \vec{r} nun referans eksenlerine göre doğrultu kosinüsleri, K_x, K_y ve K_z de kristalin dielektrik sabitleridir. Belli bir doğrultuda uygulanan magnetik alan için rezonans çizgisinin frekans kaymasını elektrik alanı cinsinden yazmak amacıyla ω_0 a Larmour frekansı gözüyle bakılırsa,

$$\Delta\omega_0 = \vec{K} \cdot \vec{E} \\ = a_x E_x + a_y E_y + a_z E_z \quad (5.3.3)$$

olur. Burada a_x, a_y ve a_z elektrik alanından türevlenen orantı katsayıları olmak üzere,

$$\vec{K} = \hat{i} a_x + \hat{j} a_y + \hat{k} a_z \quad (5.3.4)$$

dir. (5.3.2) ve (5.3.3) den

$$\Delta\omega_0 = \alpha \frac{\ell}{r^2} + \beta \frac{m}{r^2} + \gamma \frac{n}{r^2} \quad (5.3.5)$$

olur. Burada

$$\alpha = q \frac{a_x}{K_x}, \beta = q \frac{a_y}{K_y}, \gamma = q \frac{a_z}{K_z} \quad (5.3.6)$$

dir. Böylece N noktasal yükten dolayı frekans kayması,

$$\Delta\omega_i = \sum_{i=1}^N (\alpha \ell_i + \beta m_i + \gamma n_i) r_i^{-2} \quad (5.3.7)$$

dır. Frekans kayması cinsinden çizgi genişliği,

$$\Delta\omega = 2,8 \rho^{2/3} q \left\{ \frac{a_x^2}{K_x^2} + \frac{a_y^2}{K_y^2} + \frac{a_z^2}{K_z^2} \right\}^{1/2} \quad (5.3.8)$$

dir. Bunun Gauss olarak ifadesi

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\langle \Delta\omega^2 \rangle}}{\pi} \frac{\partial H}{\partial \nu} \quad (5.3.9)$$

dir

(5.3.8) ve (5.3.9) dan

$$\Delta H_{1/2} = 2,8 \rho^{2/3} q \left\{ \frac{a_x^2}{K_x^2} + \frac{a_y^2}{K_y^2} + \frac{a_z^2}{K_z^2} \right\}^{1/2} \frac{\partial H}{\partial v} \quad (5.3.10)$$

kristal bozukluklarının sonucu olan, homojen olmayan çizgi genişlemesi ifadesidir.

Yerleşmemezlik yoğunluğu ρ (birim hacımdaki yük) katkı paramagnetik iyonunun konsantrasyonu ve kristal örgüsünün birim hücre parametreleri cinsinden bulunabilir.

$ZnWO_4$ kristal örgüsü hücresinin hacmi $V=abc=133,526 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ dür. Bir cm^3 de bulunan birim hücre sayısı $7,489 \times 10^{21}$ dir. Her bir birim hücrede iki Zn atomu vardır. Bir birim hücrede 2 Zn atomu olduğunda 1 cm^3 de,

$$2 \times 7,489 \times 10^{21} = 14,978 \times 10^{21}$$

Zn atomu bulunmuş olur.

Zn atomu yerine geçen Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonu,

$$C = \frac{\text{Zn atomları yerine geçen } Cu^{2+} \text{ iyonları sayısı}}{\text{Zn atomlarının sayısı}}$$

$$C = \frac{\rho}{14,98 \times 10^{21}}$$

$$\rho = 14,978 \times 10^{21} C \quad (5.3.11)$$

dır. Görülüyorki, çizgi genişliği katkı bakır iyonu konsantrasyonunun (2/3) kuvvetiyle yani,

$$\Delta H_{1/2} = k \rho^{2/3} \quad (5.3.12)$$

ile orantılı olarak değişmektedir.

$ZnWO_4, K_{x,y,z}$ dielektrik sabitleri ORTON tarafından kristallografik eksenleri boyunca ölçülmüş (yayınlanmamış) ve BATES [5] kullanmıştır; $a_{x,y,z}$ sabitleri sırasıyla x,y ve z-eksenleri boyunca birim elektrik alanda birimi olarak elektrik alan

BÖLÜM 6

6.1. X-BAND MİKRODALGA SPEKTROMETRESİ

Bu çalışmanın deneysel kısmında, Decca Radar yapımı, 100 mW gücünde ve 9,27 GHz mikrodalga frekansında çalışan bir X-Band spektrometresi kullanıldı. Bununun 100 mW lık faz kilitli giriş kaynağı, elmas kristal denetimli 30 MHz lik bir bileşene kilitlidir. H_{111} modunda çalışan bir yansıtıcı silindirik kavite kullanıldı. Magnetik indüksiyon alanı, 5500 Gauss verebilen 6x2,54 cm lik bir elektromagnatıs ile sağlandı. Kullandığımız spektrometrenin daha geniş teknik bilgilerini VAUGHAN [45] STOREY [46] ve OGLESBY[3] vermektedir.

Yavaş süpürme ünitesinin süpürme hızının kısa ve uzun mesafe süpürmede doğrusal olmadığı gözlemlendi. Standart DPPH magnetik alanı, (x-z) düzleminde z-ekseninde oluşan soğurma çizgilerinin magnetik alanlarına x-ekseninde oluşan çizgilerin magnetik alanlarından daha yakındır.

Kullanılan X-Band spektrometrenin duyarlılığı, kavitede 1 mW için 10^{13} spin/çizgi genişliğindedir ve bu aletin genel görünüşü Resim (6.1.1.a,b) de verilmiştir.



Şim 6.1.1. Çalıştığımız X-Band spektrometresi

a) Resminde:

- KL : Klystron ve klystron güç kaynağı
- EM G : Elektromıknatıs güç kaynağı
- EM : Elektromıknatıs

b) Resminde:

- XBY : X-Band spektrometresinin yazıcısı, dedektör ve vükcaltırıcı

BÖLÜM 7

7.1. BAKIR İYONUNUN $ZnWO_4$ TEK KRISTAL İÇİNDEKİ ESR SPEKTRUMU

Bakır iyonu katılan 26 ya yakın çeşitli koşullarda, değişik konsantrasyon ve kalitede olmak üzere $ZnWO_4$ kristalleri bünyüttük. Bu kristallerden 20 tanesi, X-Band spektrometresinde ve $4,2 K^{\circ}$ sıcaklığında (x-z), (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde incelendi.

(x-z) düzleminde ve z-ekseni doğrultusundaki çizgilerin konumları (Şekil 7.1.1) de gösterilmektedir.

^{65}Cu izotop çizgilerinin yarılması açık şekilde gözlemler. z-eksenindeki çizgilerin yayılma alanı yaklaşık olarak 150 Gauss olarak ölçüldü. Çizgilerin eşit ve simetrik olarak birbirlerinden ayrıldıkları gözlemlendi.

x-eksenindeki çizgilerin konumları, z-ekseninin tersine daha sıkıştıktı. İki çizgi arasındaki aralık, çizgi genişliği, 2-3 Gauss mertebesinde olduğundan, onlar ancak düşük konsantrasyonda (% 0,15) gözlemlenebildi. x-ekseninde, 4-temel çizginin yayılma alanı 14-15 Gauss idi. $\Delta m_I = \pm 2$ çizgileri zayıf olup, $\Delta m_I = 0$ çizgilerinin sağında ve solunda gözlemlendiler. $\Delta m_I = \pm 1$ çizgileri ise gözlemlenecek derecede sönüktüler.

x-ekseninde gözlediğimiz çizgilerin konumları (Şekil 7.1.2) ve Resim 7.1.1. de gösterilmektedir.

y-eksenindeki spektrum çizgileri (Şekil 7.1.3) de gösterilmektedir. Bu çizgiler birbirlerine çok yakın olup, aralıkları çizgi genişlikleri basamağında olduğundan ^{65}Cu izotop çizgilerinin ayrılmasında güçlüklerle karşılaşıldı. (x-y) düzleminde, y-eksenindeki çizgilerin yayılma alanı 66 Gauss olarak ölçüldü.

y-ekseninde $\Delta m_I = 0$ geçişi için ^{63}Cu un 4-temel ve $\Delta m_I = \pm 1$, $\Delta m_I = \pm 2$ için dörder çizgi ve bunların karışımları gözlemlendi.

^{65}Cu izotopunun çizgileri, bu çizgilerin çizgi genişliği, düşük konsantrasyonda bir Gauss'dan daha küçük, artık çizgi genişliği mertebesinde olduğundan, yüksek konsantrasyonda kolay gözlenemezler.

Soğurma çizgilerinin konumlarını tesbit edilerek rezonans magnetik alanları ölçüldü.

$\Delta m_I = 0$ geçişlerini,

$$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{ geçişini } a_0 \text{ ile}$$

$$-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{ geçişini } b_0 \text{ ile}$$

$$-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \text{ geçişini } c_0 \text{ ile}$$

$$-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2} \text{ geçişini } d_0 \text{ ile}$$

$\Delta m_I = \pm 1$ geçişleri,

$$\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{ geçişini } a_1 \text{ ile}$$

$$\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{ geçişini } b_1 \text{ ile}$$

$$-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{ geçişini } c_1 \text{ ile}$$

$$-\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{ geçişini } d_1 \text{ ile}$$

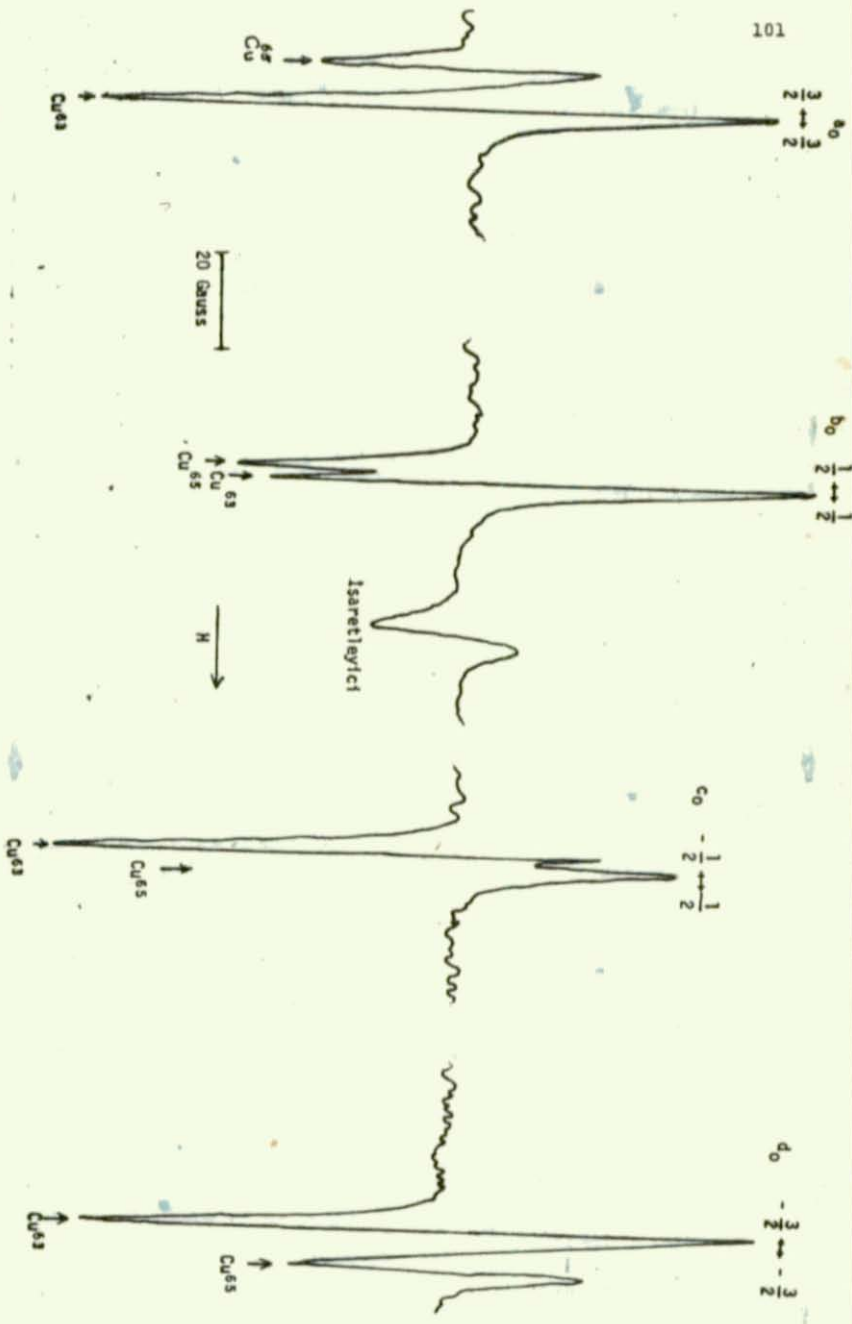
$\Delta m_I = \pm 2$ geçişleri de,

$$\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \text{ geçişini } a_2 \text{ ile}$$

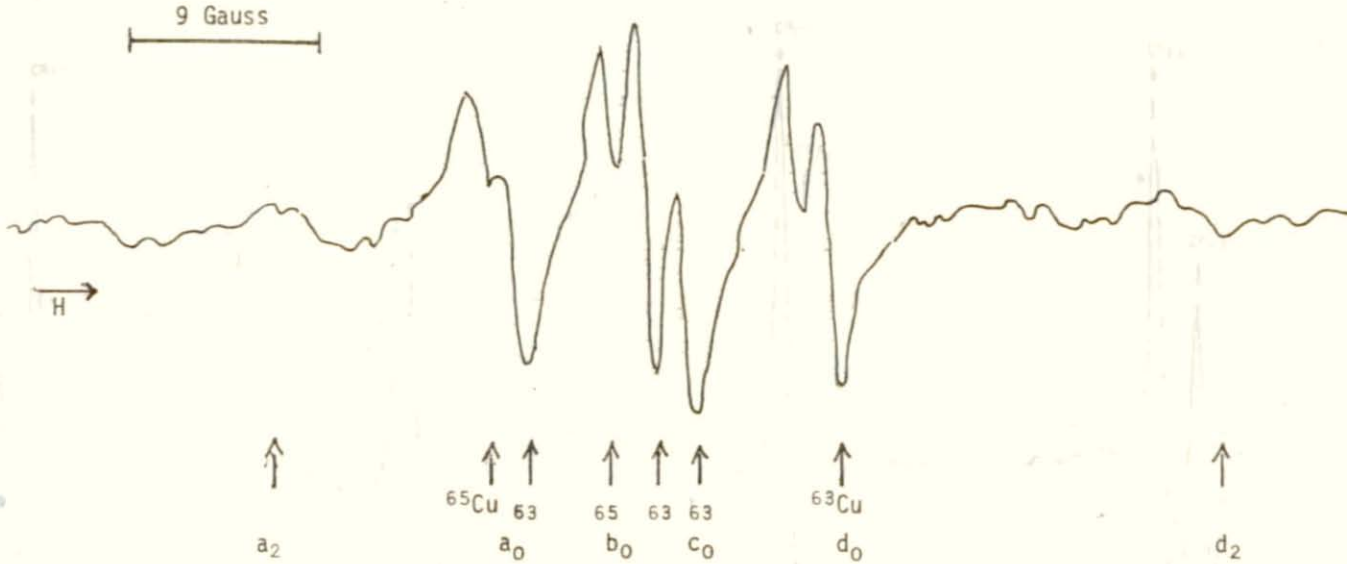
$$\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2} \text{ geçişini } b_2 \text{ ile}$$

$$-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \text{ geçişini } c_2 \text{ ile}$$

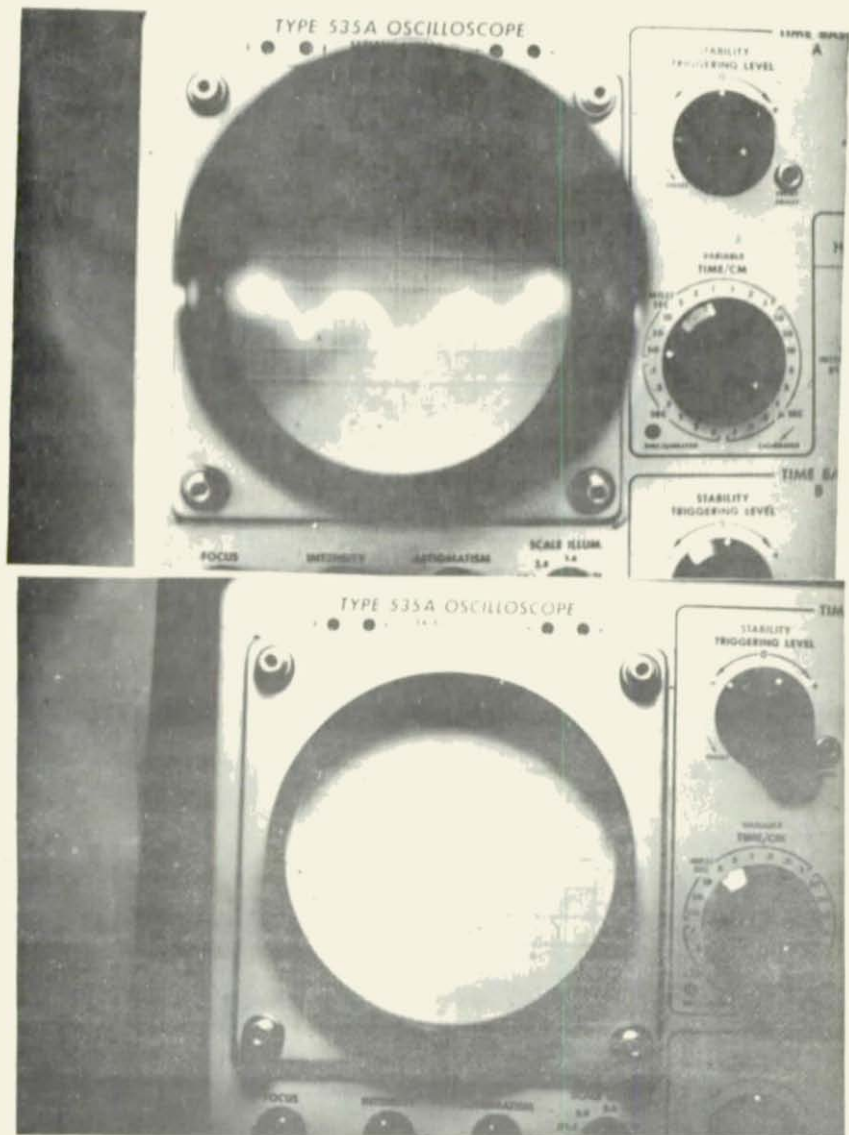
$$-\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{ geçişini } d_2 \text{ ile}$$



SEKIL 7.1.1.1 0.001 LİK KATKI BAKIR İYONUNUN ($ZnO_{0.99999}Cu_{0.00001}$) $4,2 K^{\circ}$ DE, (X-Z) DÖZLEMİNİN H//Z-EKSENİNDE $\Delta m_I = 0$ GEÇİŞLERİ İÇİN X-BAND SPEKTROMETRESİLE SOĞURMA ÇİZGİLERİNİN ESR SPEKTROMUDUR, SOĞURMA ÇİZGİLERİN YAYILMA ALANI 150 GAUSS OLUP, BUNA TEKAZUL ETTİRİLEN UZUNLUK ÖLÇERİNİZE SİGMA DİĞERİNDEN, GRAFİKLER KESİKLİ ÇİZİLDİ.

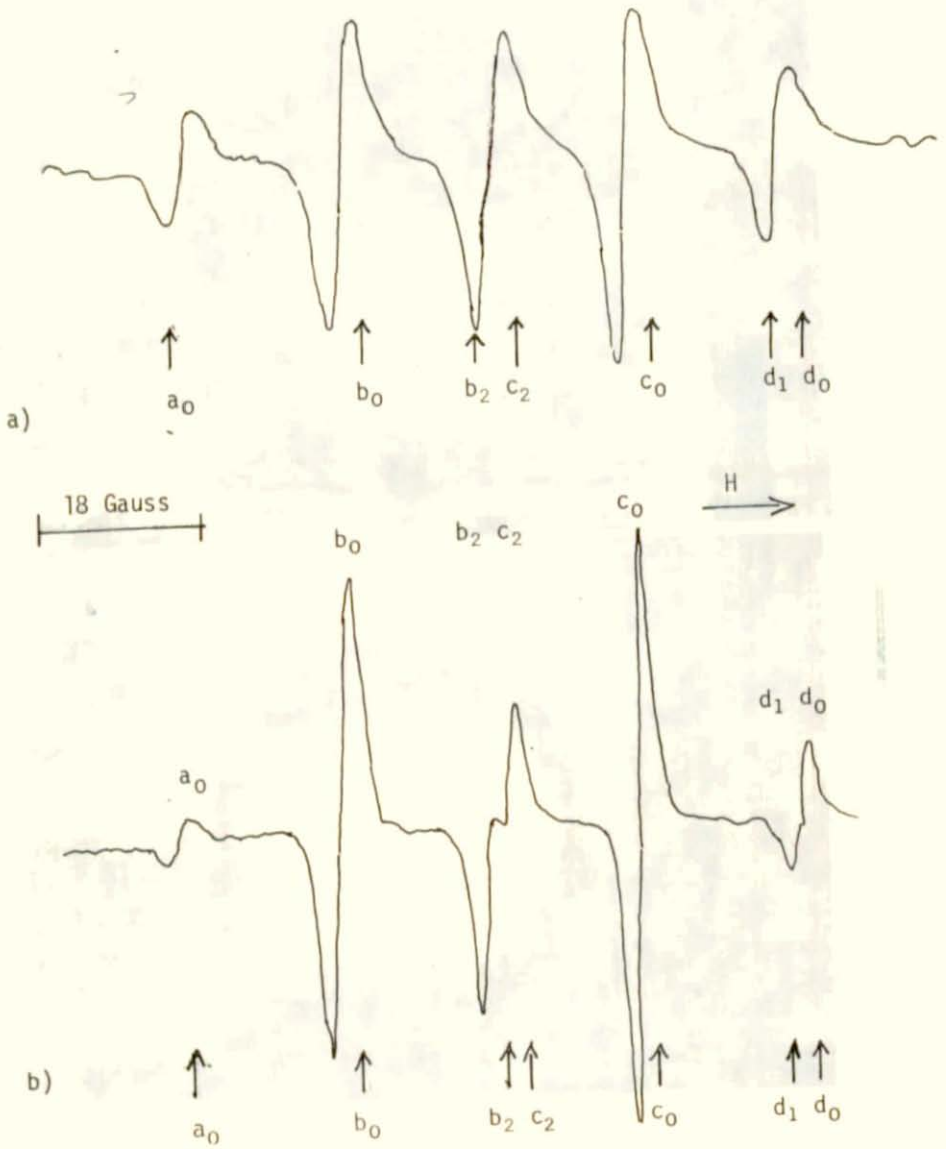


Şekil 7.1.2. 0,00005 luk katkı bakır iyonun (Cu^{2+}) ($x-z$) düzleminin $H//x$ -ekseninde soğurma çizgileri ESR spektrumu ^{65}Cu izotopunun yarılan çizgileri de gözlenmektedir.



Şim 7.1.1. katkı bakır iyonunun (Cu^{+}) X-Band'da ve sıvı helyum (4,2) sıcaklığında ZnWO_4 kristalinde x-eksenide, osiloskopiya gözlenen spektrumu

- a) Resminde: H//x-ekseninde. Spektrometrenin yayıcısı ile çizilen aynı spektrum Şekil 7.1.2. de gösterilmektedir.
- b) Resminde: H magnetik alan ile x-ekseni arasın-



Şekil 7.1.3. 0,00092 luk katkıbakır iyonunun sıvı helyum (4,2) sıcaklığında (x-y) düzleminin H//y-ekseni etrafında soğurma çizgilerinin ESR spektrumu

a) H//y-ekseni

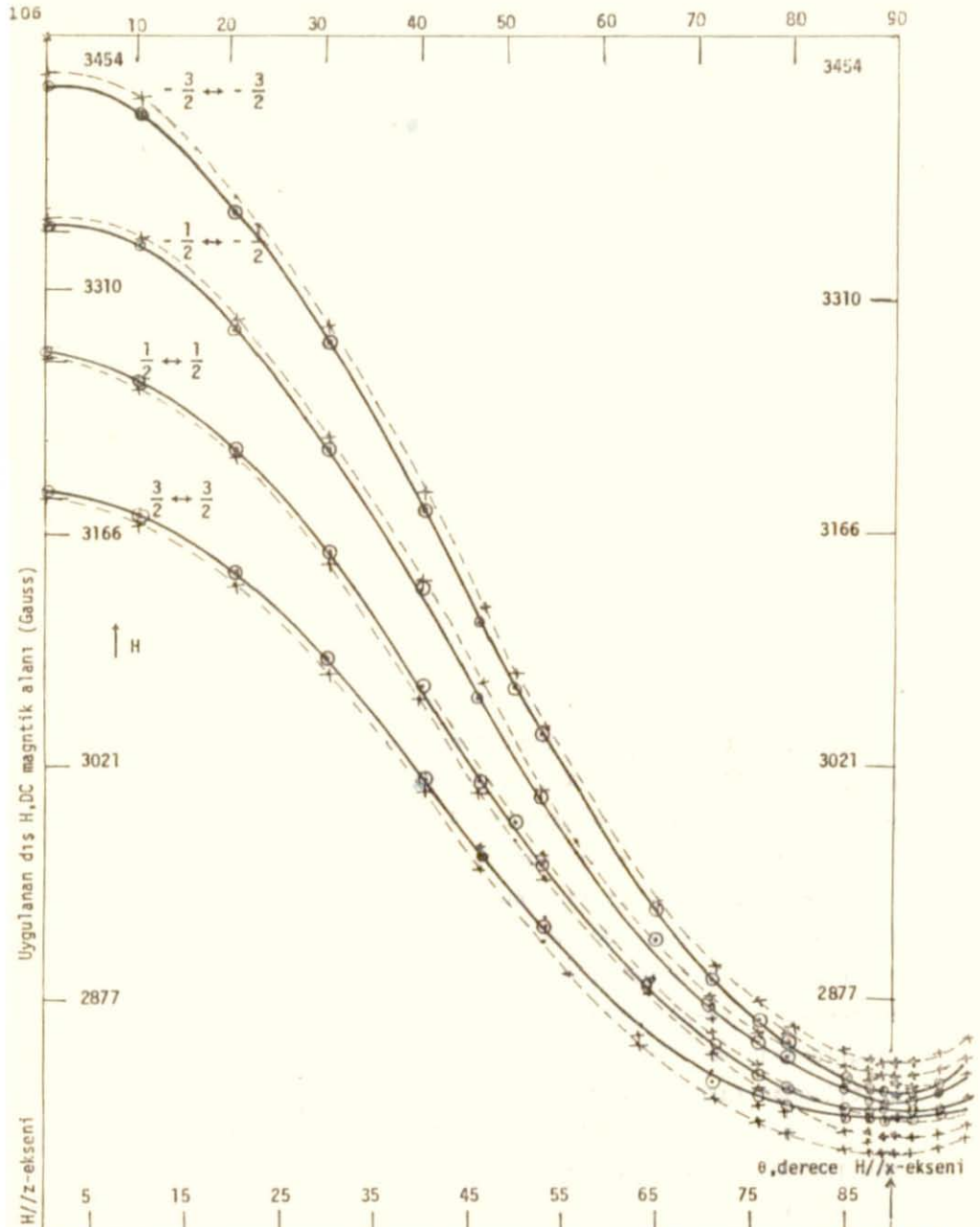
	x-ekseni	y-ekseni	z-ekseni
^{63}Cu için	H_x	H_y	H_z
H.Mag.Alanı	Gauss	Gauss	Gauss
$H_1=H$ $(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$	2822	2747	3198
$H_2=H$ $(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})$	2832	2765	3282
$H_3=H$ $(-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$	2833	2797	3364
$H_4=H$ $(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})$	2839	2813	3448

7.2. BAKIR İYONUNUN KATILDIĞI ZnWO_4 TEK KRİSTALİNDE ESR SPEKTRUMUNUN AÇISAL DEĞİŞİMİ

Bakır iyonuna ait spin hamiltoniyen kuramını, BBP [29] ve SZ [30] geliştirmişlerdir. Bunu deneye uygun olarak rombik simetri için AZARBAYEJANI [48] incelemiş; $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ için enerji düzeylerini hesaplamıştır (4.3.37).

Spektrum çizgilerinin konumları (x-z), (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde x, z ve y-eksenlerinde incelendi. Bu çizgilerin (x-z) düzleminde eşfrekans eğrileri çizildi; (Şekil 7.2.1) de çizgilerin konumları arasındaki aralık, x-ekseninden z-eksenine doğru artmaktadır. (x-z) düzleminde, $\theta = 35-78^\circ$ aralığında $\Delta m_I = \pm 1$, ± 2 çizgilerinin ve ^{65}Cu izotopunun spektrum çizgilerinin şiddeti arttığından karmaşık bir spektrum ortaya çıkmaktadır.

Hamiltoniyen parametrelerini gözlenen spektruma uydurabilmek için A_x , A_y katsayılarının işaretlerinin pozitif olmaları gerektiği bulundu. Bununla birlikte Riggs [2] ve BBP [29], bu işaretler konusundaki kuşkuvarını belirtmişlerdir. Spektrumun (y-z) düzlemindeki açısal değişimi inceleyerek soğurma çizgileri-



Sekil 7.2.1. 0,0019 luk Cu^{2+} iyonu katılan bir ZnWO_4 kristalinin (x-z) düzleminde $4,2^\circ\text{K}$ da soğurma çizgilerinin rezonans magnetik alanının açısal değişimi. θ , x-ekseni ile H magnetik alanı arasındaki açıdır. $\Delta m_1=0$ geçişleri kesiksiz ve diğerleri kesikli çizgilerle gösterildi. \circ noktaları, $\Delta m_1=0$ geçişleri; + noktaları da, $\Delta m_1=\pm 2$ ve ^{65}Cu çizgileri için ölçülen deneysel değerlerdir.

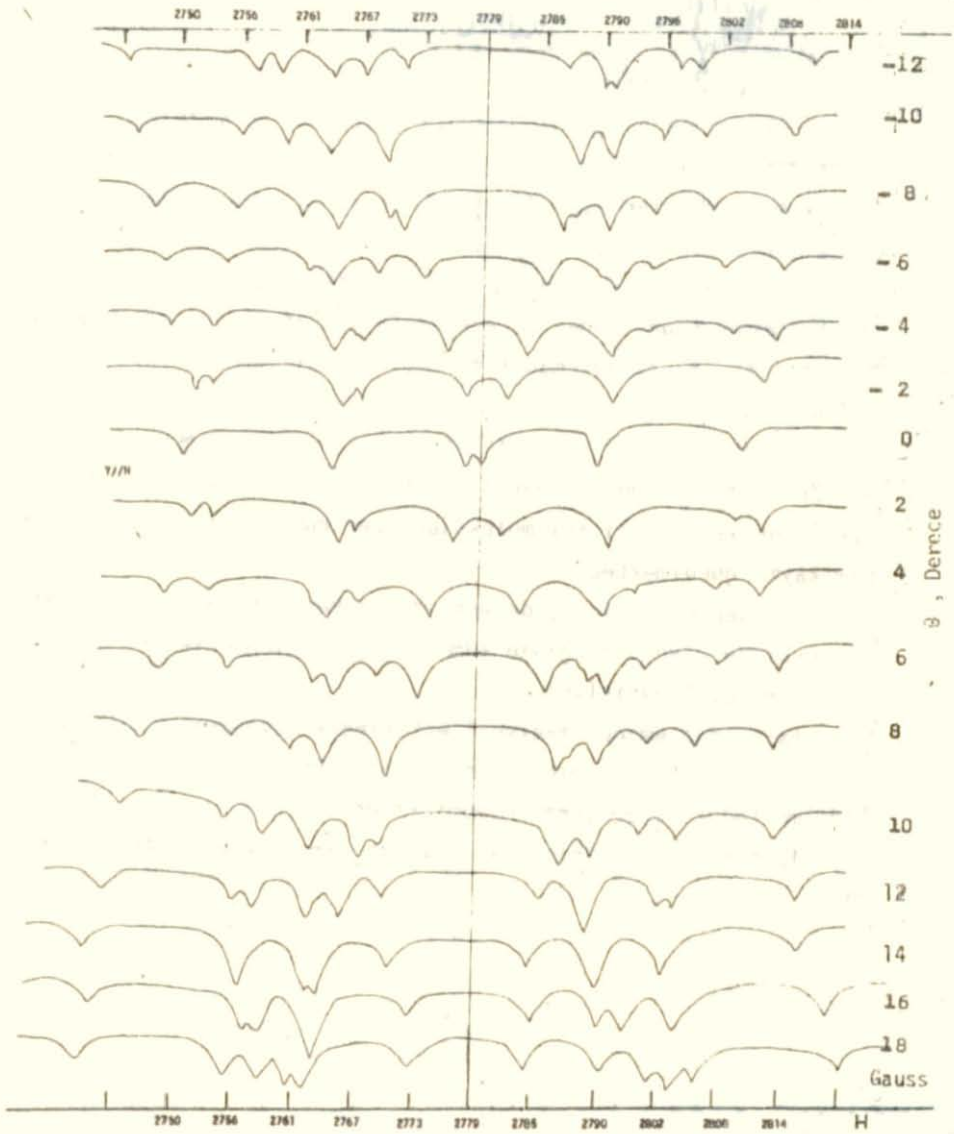
nin eşfrekans eğrilerinin açısal değişimi çizildi (Şekil 7.2.2).

Bu eğriler, Şekil (7.2.) de görüldüğü gibi osiloskop ekranında gözlenen spektrum çizgilerinin H magnetik alanlarının ölçülmesi ile saptanmışlardır.

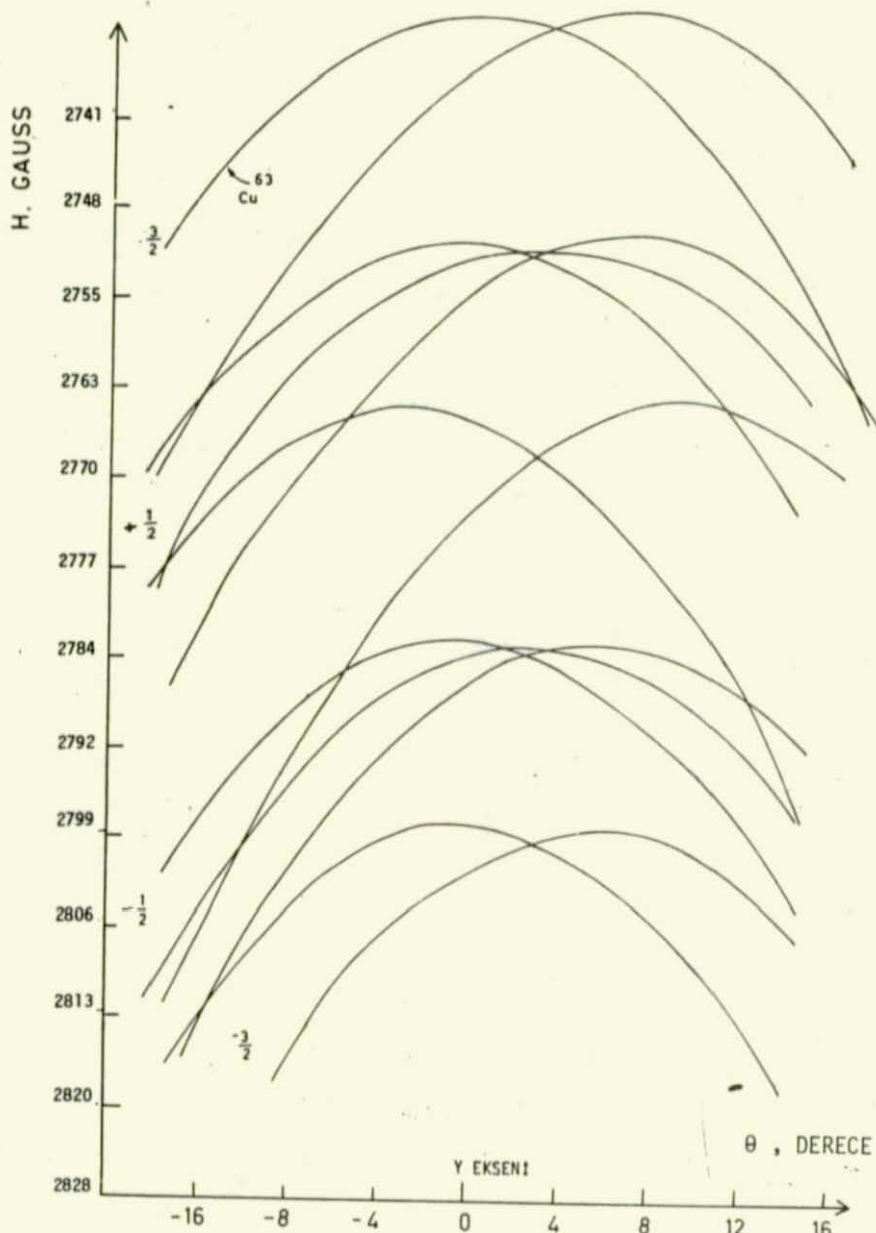
y-ekseninde 5 soğurma çizgisi gözlendi. Bu çizgilerin yayılma genişliği 66 Gauss ve çizgiler eşit aralıklıdır . İki çizgi takımı birbirlerinden 9° lik birer açı ile kaymışlardır. Eğer bunlardan birini diğerine göre üst-üste çakışacak şekilde kaydırırsak BUGAI [31] ve diğerleri tarafından ileri sürülen spektrum bulunmuş olur. Bugai ve arkadaşları, çizgilerin konumlarını belirttiler, fakat ayırmadılar. Bu, kristali tam olarak (y-z) düzleminde yönlendirememekten ileri gelebilir. Ayrıca $ZnWO_4$ kristalinin her birim hücrelerinde iki molekül ve her bir molekülde de bir Zn iyonu yerine bir bakır iyonu (Cu^{2+}) geçmiştir. Şekil 7.2.2. de karşılıklı iki molekülün spektrumları arasında 9° lik bir kayma görülmektedir.

y-ekseninden birkaç derece uzakta hemen hemen eşit aralıklı ve merkezde 2 ve 3 çizginin kümelenildiği gözlenmektedir. Temel çizgiler $\Delta m_1=0$ geçişlidir.

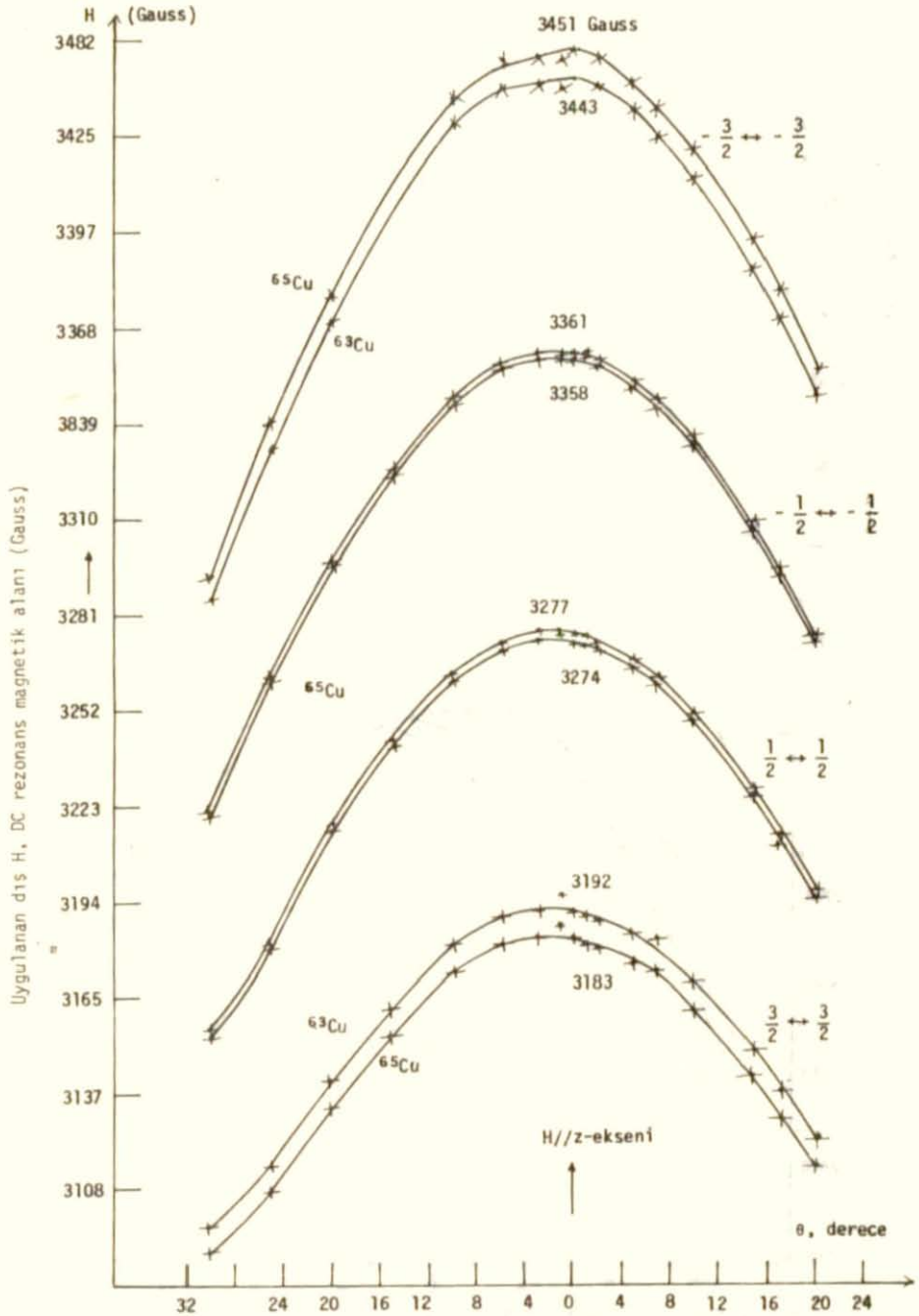
(x-z) düzleminde z-ekseni etrafındaki soğurma çizgilerinin rezonans magnetik alanının açısal değişimi Şekil 7.2.3. de gösterilmektedir. Çizgilerin konumları eşit aralıklı olup, ^{63}Cu ve ^{65}Cu izotop çizgilerinin açık şekilde ayrıldıkları gözlenmektedir.



Şekil 7.2 Bir X-Band spektrometresi ve 4.2 K de, Zn_{10}O_4 kristali içindeki Cu^{2+} nin, $(y-z)$ düzleminde, soğurma çizgilerinin konum-konumlarının osiloskopla ölçülen açısal değişimlerini gösteren eğriler. θ , magnetik y -ekseni ile H dış magnetik alanı arasındaki



Şekil 7.2.2 X-BAND SPEKTROMETRESİ VE 4.2 K° DE, KONUMLARI BİR OSİLOSKOPLA SAPTANAN SOĞURMA ÇİZGİLERİNİN, (Y-Z) DOZLEMİNDE AÇISAL DEĞİŞİMLERİ, θ MAGNETİK Y-EKSENİ İLE BİR H MAGNETİK ALANININ YERİNE



Şekil 7.2.3. (x-z) düzleminde, z-ekseni etrafında soğurma çizgilerinin rezonans magnetik alanının acısal değişimi. θ , z-ekseniyle H magnetik alanı arasındaki acıdır. + Noktaları, $\Delta m_1=0$ ve ^{65}Cu geçiş çizgileri için

BÖLÜM 8

8.1. ÇIZGI GENİŞLİĞİ ($\Delta H_{1/2}$) ÖLÇÜMLERİ

Çeşitli kalitede ve konsantrasyondaki kristallerin çizgi genişlikleri (x-z), (y-z) ve (x-y) düzlemlerinde, x,y ve z eksenlerinde ölçüldü. $\Delta H_{1/2}$ çizgi genişlikleri, θ açısının, konsantrasyonunun ve yerine yerleşmemezliğin fonksiyonu olarak ölçüldü.

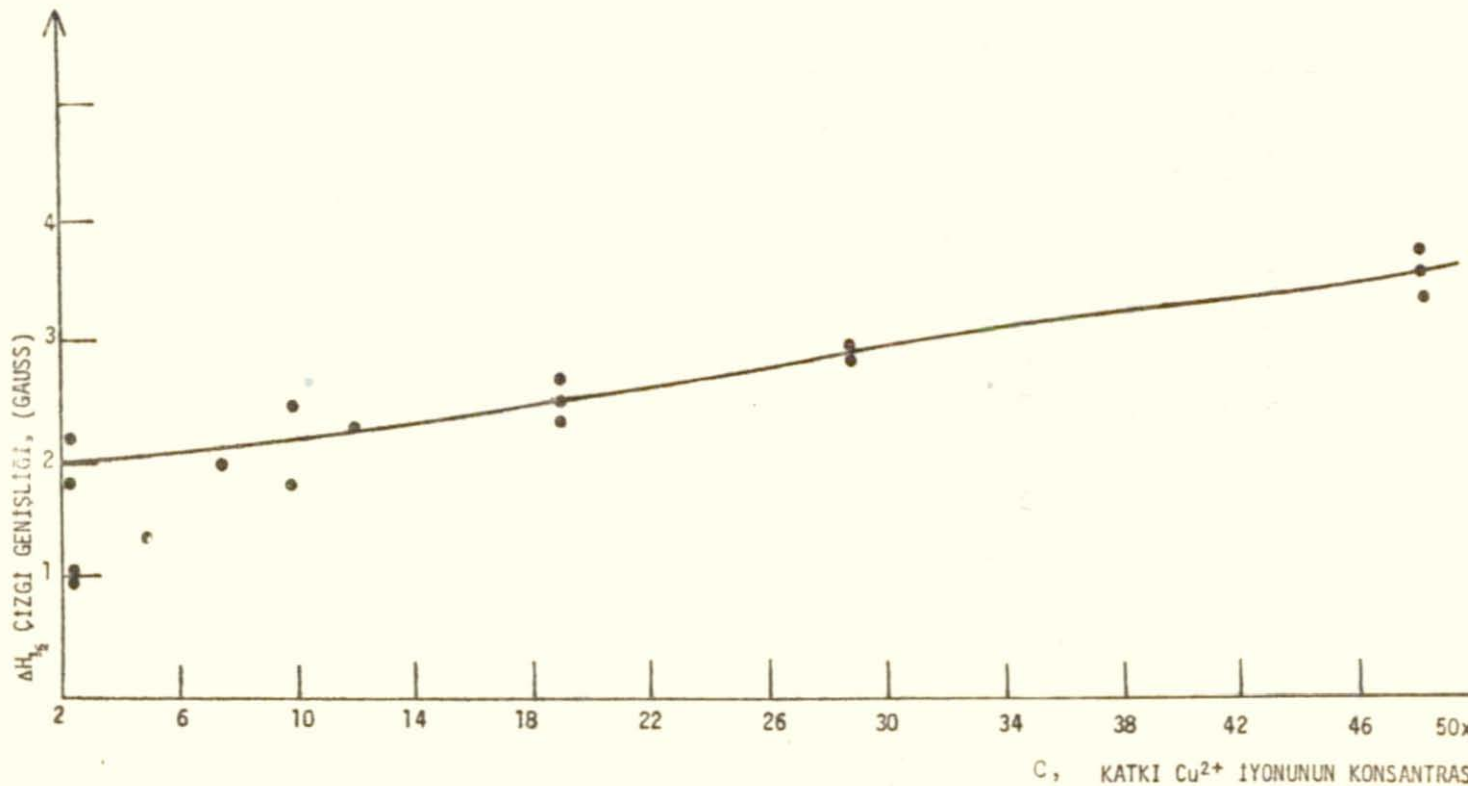
8.2. KONSANTRASYONA BAĞLI ÇIZGI GENİŞLİĞİ

Birkaç kristal için bakır iyonunun (Ku^{2+}) $ZnWO_4$ kristali içindeki spektrumunun çizgi genişliği konsantrasyonun fonksiyonu olarak ölçüldü. Sözkonusu genişlik, 0,0002 konsantrasyonu için 1,8 Gauss'dan 0,0049 konsantrasyonu için 6 Gauss'a kadar varan bir değişme gösterdi. Daha düşük konsantrasyonda (0,00009 da) ve iyi kalitede bir kristal için, ^{63}Cu ve ^{65}Cu izotop çizgileri daha açık şekilde ayrıldılar ve bireysel çizgi genişlikleri 0,7 Gauss civarında ölçüldü. Konsantrasyona bağlı olarak ölçülen çizgi genişliğinin değişimi, Şekil 8.2.1 de gösterildi.

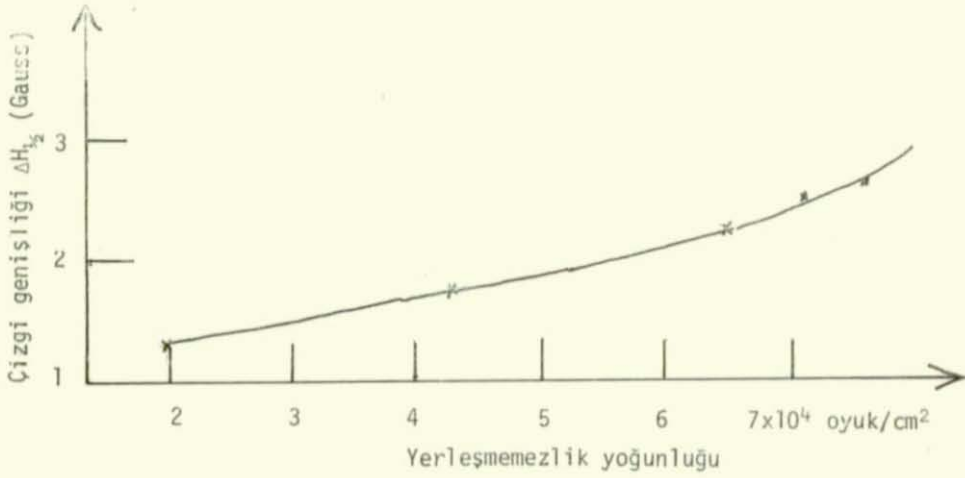
8.3. YERLEŞMEMEZLİĞİN YOĞUNLUĞUNA BAĞLI OLARAK ÇIZGI GENİŞLİĞİNİN DEĞİŞİMİ

Çeşitli koşullar altında büyütülen kristallerin $\Delta H_{1/2}$ çizgi genişliği, yerleşmemezlik yoğunluğunun fonksiyonu olarak Şekil (8.3.1) de gösterilmektedir.

Çizgi genişliğini ($\Delta H_{1/2}$) yerleşmemezlik yoğunluğu 2×10^4 oyuk/cm²



Şekil 8.2.1. Bakır iyonu katılan ZnWO₄ kristalinin (x-z) düzleminde (4,2 OK) sıcaklığında, konsantrasyona bağlı ΔH₃ çizgi genişliği (grafik denel verilerle çizildi).



Şekil 8.3.1. Yerleşmemezlik yoğunluğuna bağlı olarak $\Delta H_{1/2}$ çizgi genişliğinin değişimi (Grafik deneysel olarak alınan ölçülerle çizildi.)

için 2 Gauss ve 8×10^4 oyuk/cm² içinde yaklaşık olarak 2,5 Gauss bulundu.

8.4. ÇIZGI GENİŞLİĞİNİN AÇISAL DEĞİŞİMİ

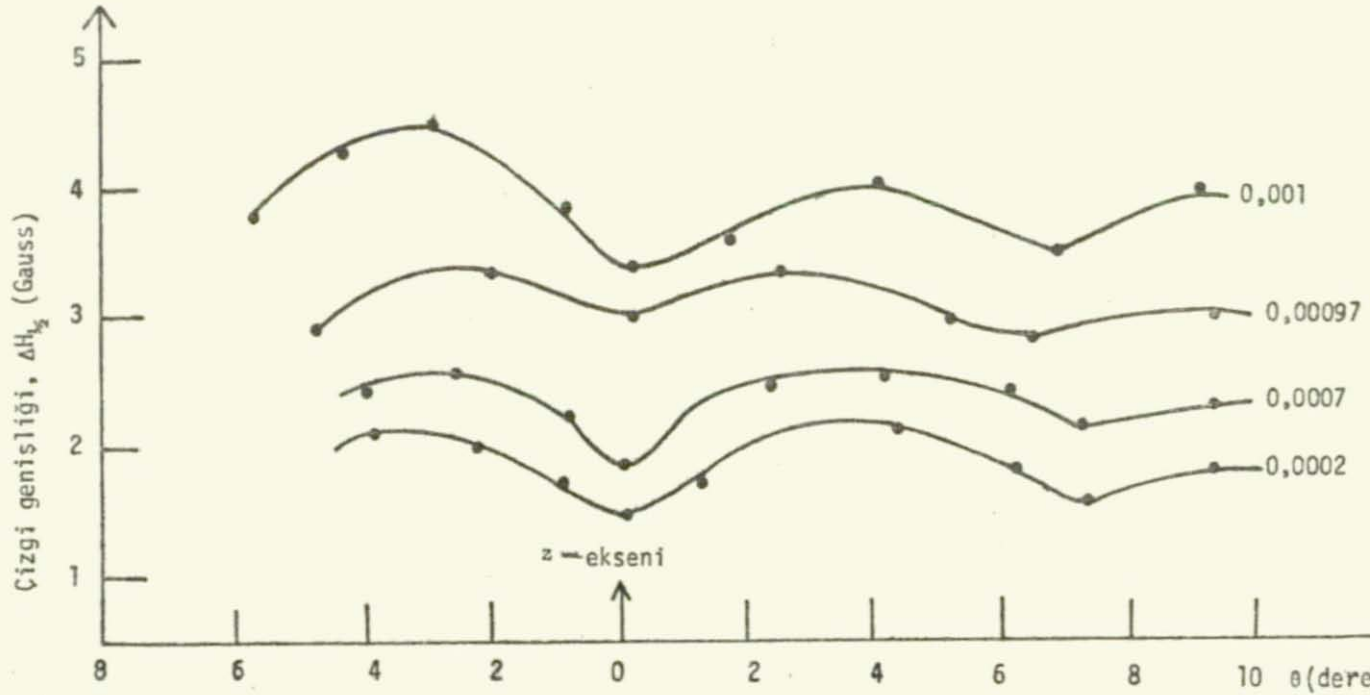
$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ çizgi genişliğinin açısal değişimi x,z-eksenlerinde ölçüldü. Şekil 8.4.1. deki çizgi genişliği, z-ekseninde ve eksenden 7° uzakta en dar; eksenle 4° ve 10° lik açıda en büyük değerini almaktadır.

C=0,0002 luk katkı Cu^{2+} iyonu için $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ nın açısal değişimi Şekil 8.4.2. de çizildi.

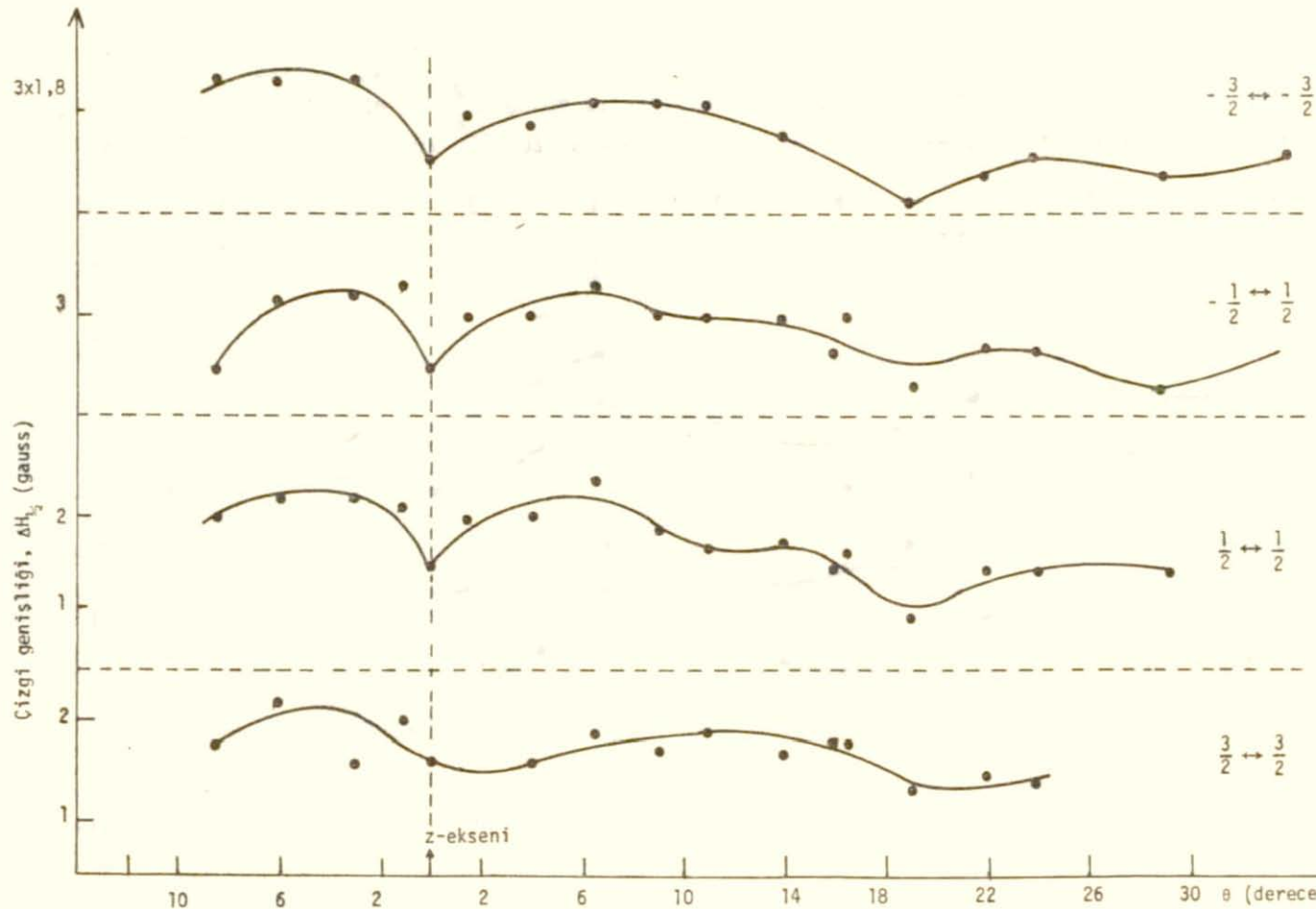
Karşılaştırma amacıyla, 0,001 luk kobalt iyonu katılan ZnWO_4 kristalindeki çizgi genişliğinin açısal değişimi, aynı yöntem ve koşullarla ölçüldü. (Şekil 8.4.3) de çizgi genişliği, x-ekseninde 5 Gauss ve x-ekseninde 25° , 7 Gauss, olmaktadır.

Çizgi genişliğini ölçtüğümüz kobaltın soğurma çizgisi $m_I = + \frac{1}{2}$ dir.

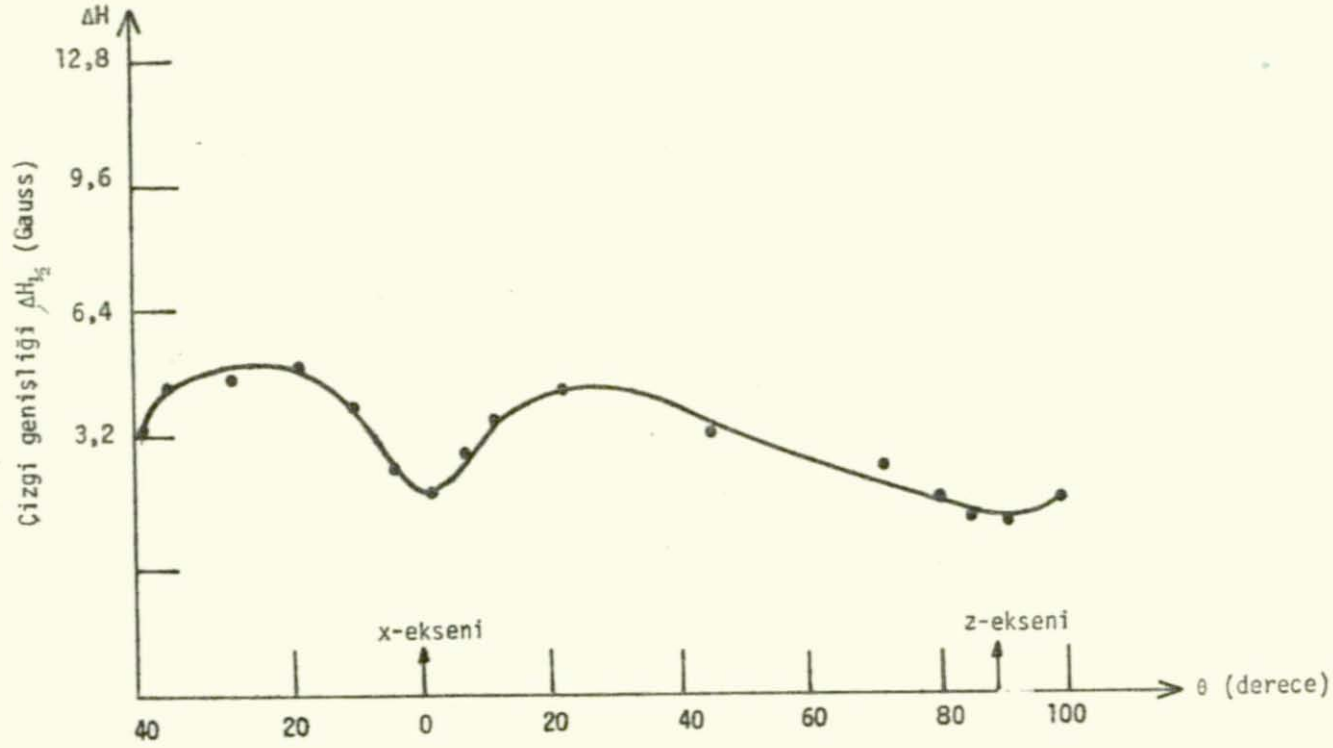
Bakır iyonunun çizgi genişliğinin tüm konsantrasyonlarda x,y ve z-eksenlerinde minimum olduğu gözlemlendi.



Şekil 8.4.1. 0,001, 0,00097, 0,0007, 0,0002 luk Cu^{2+} iyonu katılan ZnWO_4 kristalinde iyonun x- düzleminde $m_F = \frac{3}{2}$ soğurma çizgisinin açısal değişimi. Grafikler denel verilerle çizilmiştir. Çizgi genişliğinin açısal değişimini gösteren eğriler. . noktaları, deney ölçüleri göstermektedir.



Şekil 8.4.2. 0.002 luk Cu^{2+} iyonu katılan ZnWO_4 kristallerinin $(x-z)$ düzleminin z -ekseni (Z/H) bölgesinde $1,2,3$ ve 4 soğurma çizgilerinin çizgi genişliklerinin acısal değişimi. (Denel verilerle çizildi)



Şekil 8.4.3. 0,001 luk paramagnetik Co^{2+} iyonu katılan bir ZnWO_4 kristalinde, iyonun x-y düzleminde $m_I = \frac{1}{2}$ soğurma çizgisinin çizgi genişliğinin açısal değişimini gösteren eğri. • noktalar deneysel ölçüleri göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışmamızdan aldığımız sonuçlar :

1. İki değerlikli bakır iyonu (Cu^{2+}) katılan çinko tungsten (ZnWO_4) kristallerini havada ve vakumda, çeşitli konsantrasyonda ve nitelikte eriyikten çekme yöntemiyle büyüttük. Kristal bozukluklarını inceledik. Santimetre karedeki yerine oturamamış iyonların sayısı, yani yerleşememezlik yoğunluğunu 10^3 - 10^6 oyuk/cm² olarak bulduk. Bu, O'hara'nın [15] bulmuş olduğu sonuçtan daha düşüktür. Demek ki büyüttüğümüz kristaller daha da niteliklidir.

2. Kristalleri yarılma düzlemleri olmayan (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde yönlendirdik. Kaynamış 4-Molar KOH çözeltisinde aşındırılıp-oyulduktan sonra bir optik mikroskobu ile resimlerini aldık. Bu resimlerdeki dağlama-oyukların şekil ve dizilişleri bu düzlemlerin başlıca belirticileri olmaktadır. Bu yolda benzeri bir çalışmayı literatürde göremedik.

3. Cu^{2+} iyonu katılan çinko tungsten kristal örgüsündeki $3d^9$, D durumlu serbest iyonun kristal elektrik alan potansiyelini, $3d^9$, D serbest iyonun, kübik, tetragonal, trigonal vb., kristal alan simetrisinde enerji düzeylerini ve bunların öz fonksiyonlarını KT0 de hazırlanan iki bilgisayar programıyla $|M_L\rangle$ cinsinden hesapladık.

4. $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnWO}_4$ iyonununun (x-z), (x-y), (y-z) düzlemlerindeki soğurma çizgilerinin konumları açıya bağlı olarak ölçtük. Bu ölçülerden spin hamiltoniyenin spektroskopik tensörünün g_x, g_y, g_z bileşenleri, aşırı ince yapı etkileşme terimi tensörünün A_x, A_y, A_z ve çekirdek elektrik kuadrupol etkileşme terimi olan Q ve Q' parametrelerini ölçtük. Belirtilen literatürde verilerden [18] ve [44] daha doğru ve uygun sonuçlar bulduk:

$$g_x = 2,344 \pm 0,003$$

$$g_y = 2,3835 \pm 0,003$$

$$g_z = 1,955 \pm 0,01$$

$$A_x = (8,926 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_y = (19,425 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_z = (77,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q = (- 43,797 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$Q' = (- 2,986 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

5. Soğurma çizgilerinin $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ çizgi genişliğini deneysel olarak (x-z), (x-y) ve (y-z) düzlemlerinde x,y ve z eksenlerinin seviyesinde :

- Açınım,
- Katkı bakır iyonunun konsantrasyonunun,
- Yerleşmezlik yoğunluğunun

fonksiyonu olarak değişimlerini inceledik ve sonuçları grafiklerle gösterdik. Bu grafiklerden soğurma çizgilerinin çizgi genişliği 0,0002 luk katkı bakır iyonu için 1,8 Gauss ve 0,005 luk katkı için 4 Gauss kadar genişledikleri görüldü.

6. $ZnWO_4$ kristali ile ilgili parametrelerin (örneğin soğurma çizgilerinin konumlarının (H,v) değişimi ve dielektrik sabitler a_x , a_y ve a_z gibi) yayınlanmamış olması nedeniyle çizgi genişliği kuramsal olarak açığa bağlı değişimi incelenemedi.

EK.1. 2 NCİ DERECEDEKİ LEGENDRE POLİNOMLARI

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_n(x)}{dx^2} = \frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}} d^{n+m} (x^2-1)^n}{2^n \cdot n! dx^{n+m}} = \text{Sin}^m \frac{d^m P_n(\text{Cos} \theta)}{(d \text{Cos} \theta)^m}$$

m=0

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n \cdot n!} \frac{d^n (x^{n-1})^n}{dx^n} ; x = \text{Cos} \theta$$

$$P_0(x) = 1 = 1 = 1$$

$$P_1^0(x) = x = \text{Cos} \theta = \text{Cos} \theta$$

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2} = \text{Sin} \theta = \text{Sin} \theta$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{4}(3\text{Cos}2\theta+1) = \frac{1}{2}(3\text{Cos}^2\theta-1)$$

$$P_2^1(x) = 3x\sqrt{1-x^2} = \frac{3}{2}\text{Sin}2\theta = 3\text{Sin}\theta\text{Cos}\theta$$

$$P_2^2(x) = 3(1-x^2) = \frac{3}{2}(1-\text{Cos}2\theta) = 3(1-\text{Cos}^2\theta)$$

$$P_3^0(x) = \frac{1}{2}(5x^3-3x) = \frac{1}{8}(5\text{Cos}3\theta+3\text{Cos}\theta) = \frac{1}{2}\text{Cos}\theta(5\text{Cos}^2\theta-3)$$

$$P_3^1(x) = \frac{3}{2}\sqrt{1-x^2}x(5x^2-1) = \frac{3}{8}(\text{Sin}\theta+5\text{Sin}3\theta) = \frac{15}{8}(4\text{Sin}\theta\text{Cos}^2\theta-1)\text{Sin}\theta$$

$$P_3^2(x) = 15(1-x^2)x = \frac{15}{4}(\text{Cos}\theta-\text{Cos}3\theta) = 15\text{Cos}\theta\text{Sin}^2\theta$$

$$P_3^3(x) = 15\sqrt{1-x^2}^3 = \frac{15}{4}(3\text{Sin}\theta-\text{Sin}3\theta) = 15(1-\text{Cos}\theta)\text{Sin}\theta$$

$$P_4^0(x) = \frac{1}{8}(35x^4-30x^2+3) = \frac{1}{64}(35\text{Cos}4\theta+20\text{Cos}2\theta+9) = \frac{1}{8}(35\text{Cos}^4\theta-30\text{Cos}^2\theta+3)$$

$$P_4^1(x) = \frac{5}{2}\sqrt{1-x^2}(7x^3-3x) = \frac{1}{16}(2\text{Sin}2\theta+7\text{Sin}4\theta) = \frac{5}{2}(7\text{Cos}^3\theta-3\text{Cos}\theta)\text{Sin}\theta$$

$$P_4^2(x) = \frac{15}{2}(1-x^2)(7x^2-1) = \frac{15}{16}(3+4\text{Cos}2\theta-7\text{Cos}4\theta) = \frac{15}{2}(7\text{Cos}^2\theta-1)\text{Sin}^2\theta$$

$$P_4^3(x) = 105\sqrt{1-x^2}^3x = \frac{105}{8}(2\text{Sin}2\theta-\text{Sin}4\theta) = 105\text{Sin}^3\theta\text{Cos}\theta$$

$$P_4^4(x) = 105(1-x^2)^2 = \frac{105}{8}(3-4\text{Cos}2\theta+\text{Cos}4\theta) = 105\text{Sin}^4\theta$$

$$\text{Sin}3\phi = \text{Sin}\phi(4\text{Cos}^2\phi-1)$$

$$\text{Sin}4\phi = \text{Sin}\phi\text{Cos}\phi(2\text{Cos}^2\phi-1)$$

$$\text{Cos}4\phi = 8\text{Cos}^4\phi-8\text{Cos}^2\phi+1$$

$$\text{Cos}3\phi = \text{Cos}\phi(4\text{Cos}^2\phi-3)$$

$$\text{Cos}4\phi-4\text{Cos}2\phi+3 = 8\text{Sin}^4\phi$$

EK.2.1. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ

$$\begin{aligned}
x^2-y^2 &\equiv (x-y)(x+y) \\
&\equiv \frac{1}{2} \{ (x-y)(x+y)+(x+y)(x-y) \} \\
&\equiv \frac{1}{2} \{ \left[\frac{1}{2} (j_++j_-) - \frac{1}{2i} (j_++j_-) \right] \left[\frac{1}{2} (j_++j_-) + \frac{1}{2i} (j_++j_-) \right] \} \\
&\equiv \frac{1}{8} \{ (j_++j_-) - i(j_++j_-)(j_+ - j_-) + i(j_+ - j_-)(j_++j_-) - \frac{1}{i} (j_+ - j_-)^2 \\
&\quad + (j_++j_-)^2 - \frac{1}{i} (j_++j_-)(j_+ - j_-) - i(j_+ - j_-)(j_++j_-) - \frac{1}{i} (j_+ - j_-)^2 \} \\
&\equiv \frac{1}{8} \{ 2(j_++j_-)^2 + 2(j_+ - j_-)^2 - i[(j_++j_-)(j_+ - j_-) - (j_+ - j_-)(j_++j_-) \\
&\quad - (j_++j_-)(j_+ - j_-) + (j_+ - j_-)(j_++j_-)] \} \\
&\equiv \frac{1}{8} \{ 2(j_+^2 + j_+ j_- + j_- j_+ + j_-^2 + j_+^2 + j_+^2 - j_+ j_- - j_- j_+ - j_-^2) \\
&\quad - i[(j_+^2 - j_+ j_- + j_- j_+ - j_-^2) - (j_+ + j_+ j_- - j_- j_+ - j_-^2 - j_+^2 - j_+ j_- + j_- j_+ - j_-^2 \\
&\quad + j_+^2 + j_+ j_- - j_- j_+ - j_-^2)] \} \\
&\equiv \frac{1}{8} \{ 4(j_+^2 + j_-^2) - i[2(j_+^2 - j_-^2) - 2(j_+^2 - j_-^2)] \} \\
&\equiv \frac{1}{2} (j_+^2 + j_-^2) \\
x^2-y^2 &\equiv \frac{1}{2} (j_+^2 + j_-^2)
\end{aligned}$$

EK.2.2. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ

$$0_4^1 = (7z^2 - 3r^2)xz = \frac{1}{4} [(7z^2 - 3r^2)(xz + zx) + (xz + zx)(7z^2 - 3r^2)]$$

$$= \frac{1}{4} \{ (j_z j_x + j_x j_z)(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)(j_z j_x + j_x j_z) \}$$

$$0_4^1 = \frac{1}{8} \{ [j_z(j_+ + j_-) + (j_+ + j_-)j_z](7j_z^2 - 3j^2)$$

$$+ (7j_z^2 - 3j^2) [j_z(j_+ + j_-) + (j_+ + j_-)j_z] \}$$

$$= \frac{1}{8} \{ j_z(j_+ + j_-)(7j_z^2 - 3j^2) + (j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2)$$

$$+ (7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-) + (7j_z^2 - 3j^2)(j_+ + j_-)j_z \}$$

$$= \frac{1}{8} \{ \underbrace{j_z(j_+ + j_-)(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)(j_+ + j_-)j_z}_I + (j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-) \}$$

$$j_z(j_+ + j_-) = (j_+ + j_-)j_z + (j_+ - j_-)$$

$$(j_+ + j_-)j_z = j_z(j_+ + j_-) - (j_+ - j_-)$$

$$I = (j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2) + (j_+ - j_-)(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-)$$

$$- (7j_z^2 - 3j^2)(j_+ - j_-)$$

$$0_4^1 = \frac{1}{8} \{ (j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2) + (j_+ - j_-)(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-)$$

$$- (7j_z^2 - 3j^2)(j_+ - j_-) + (j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2) + (7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-) \}$$

$$= \frac{1}{8} \{ 2(j_+ + j_-)j_z(7j_z^2 - 3j^2) + 2(7j_z^2 - 3j^2)j_z(j_+ + j_-)$$

$$+ \underbrace{(j_+ - j_-)(7j_z^2 - 3j^2) - (7j_z^2 - 3j^2)(j_+ - j_-)}_J \}$$

$$J = [7(j_+ - j_-)j_z^2 - 3(j_+ - j_-)j_z^2 - 7j_z^2(j_+ - j_-) + 3j_z^2(j_+ - j_-)]$$

$$= 7[(j_+ - j_-)j_z^2 - j_z^2(j_+ - j_-)]$$

$$\begin{aligned}
 J &= 7 \cdot [j_+ j_z^2 - j_- j_z^2 - j_z^2 j_+ + j_z^2 j_-] \\
 &= 7 [(j_+ j_z^2 - j_z^2 j_+) - (j_- j_z^2 - j_z^2 j_-)] \\
 &= 7 ([j_+, j_z^2] - [j_-, j_z^2]) \\
 &= 7 ([j_+, j_z] j_z + j_z [j_+, j_z] - [j_-, j_z] j_z - j_z [j_-, j_z]) \\
 [j_+, j_z] &= -[j_z, j_+] = -j_+ \\
 [j_-, j_z] &= -[j_z, j_-] = +j_-
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J &= 7 \{ -j_+ j_z - j_z j_+ - j_- j_z - j_z j_- \} \\
 &= 7 \{ -(j_+ + j_-) j_z - j_z (j_+ + j_-) \} = -7 \{ (j_+ + j_-) j_z + j_z (j_+ + j_-) \}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 O_4^1 &= \frac{1}{8} \{ 2(j_+ + j_-) j_z (7j_z^2 - 3j^2) + 2(7j_z^2 - 3j^2) j_z (j_+ + j_-) \\
 &\quad - 7[(j_+ + j_-) j_z + j_z (j_+ + j_-)] \} \\
 &= \frac{1}{4} \{ (j_+ + j_-) (7j_z^3 - 3j^2 j_z - \frac{7}{2} j_z) + (7j_z^3 - 3j^2 j_z - \frac{7}{2} j_z) (j_+ + j_-) \}
 \end{aligned}$$

EK.2.3. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ

$$(7z^2-r^2)(x^z-y^2) = 6z^2(x^z-y^2) - (x^2+y^z)(x^2-y^2) \quad (1)$$

$$= 6z^2x^2-6z^2y^2-(x^4-y^4) \quad (2)$$

$$z^2x^2 \rightarrow \frac{1}{6} \{ zzx+xxzz+zxxz+zxxz+xzzx+xzxz \} \quad (3)$$

$$zzxx \rightarrow j_z j_z j_x j_x \rightarrow j_z^2 j_x^2 \quad (4)$$

$$xxzz \rightarrow j_x j_x j_z j_z \rightarrow j_x^2 j_z^2 \quad (5)$$

$$zxzx \rightarrow j_z j_x j_z j_x \rightarrow j_z^2 j_x^2 - j_x^2 + j_y^2 - j_z^2 - i j_x j_y j_z \quad (6)$$

$$zxxz \rightarrow j_z j_x j_x j_z \rightarrow j_z^2 j_x^2 - 2j_x^2 + 2j_y^2 - j_z^2 - 2i j_x j_y j_z \quad (7)$$

$$xzzx \rightarrow j_x j_z j_z j_x \rightarrow j_x^2 + j_x^2 j_z^2 + 2i j_x j_y j_z \quad (8)$$

$$xzxz \rightarrow j_x j_z j_x j_z \rightarrow j_x^2 j_z^2 + i j_x j_y j_z \quad (9)$$

$$6z^2x^2 \equiv \{ 3j_x^2 j_z^2 + 3j_z^2 j_x^2 - 2j_x^2 + 3j_y^2 - 2j_z^2 \} \quad (10)$$

aynı işlem z^2y^2 için uygulanırsa ($y + x$ konulursa)

$$6z^2y^2 \equiv \{ 3j_y^2 j_z^2 + 3j_z^2 j_y^2 - 2j_y^2 + 3j_y^2 - 2j_z^2 \} \text{ bulunur} \quad (11)$$

Burada,

$$\begin{aligned} 6(z^2x^2 - z^2y^2) &\equiv \{ 3j_x^2 j_z^2 + 3j_z^2 j_x^2 - 2j_x^2 + 3j_y^2 - 2j_z^2 - 3j_y^2 j_z^2 - 3j_z^2 j_y^2 \\ &\quad - 3j_x^2 + 2j_y^2 + 2j_z^2 \} \\ &\equiv \{ 3(j_x^2 j_z^2 + j_z^2 j_x^2 - j_y^2 j_z^2 - j_z^2 j_y^2) - 5(j_x^2 - j_y^2) \} \\ &\equiv \{ 3(j_x^2 - j_y^2) j_z^2 + (3j_z^2 - 5)(j_z^2 - j_y^2) \} \\ &\equiv \left\{ \frac{3}{2} (j_+^2 + j_-^2) j_z^2 + \frac{3}{2} j_z^2 (j_+^2 + j_-^2) - \frac{5}{2} (j_+^2 + j_-^2) \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

EK.2.4. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİ

$$x^4 - y^4 \equiv \frac{1}{2} \{ (x^2 - y^2)(x^2 + y^2) + (x^2 + y^2)(x^2 - y^2) \} \quad (13)$$

$$\equiv \frac{1}{2} \{ (j_x^2 - j_y^2)(j_x^2 + j_y^2) + (j_x^2 + j_y^2)(j_x^2 - j_y^2) \}$$

$$j_x^2 - j_y^2 = \frac{1}{2} (j_+^2 + j_-^2) \quad (14)$$

$$j_x^2 + j_y^2 = j^2 - j_z^2 \quad (15)$$

$$x^4 - y^4 \equiv \frac{1}{4} \{ (j_+^2 + j_-^2)(j^2 - j_z^2) + (j^2 - j_z^2)(j_+^2 + j_-^2) \} \quad (16)$$

(12), (16) ve (2) den

$$(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) = 6(z^2 x^2 - z^2 y^2) - (x^4 - y^4)$$

$$= \left\{ \frac{3}{2} (j_+^2 + j_-^2) j_z^2 + \frac{3}{2} j_z^2 (j_+^2 + j_-^2) - \frac{5}{2} (j_+^2 + j_-^2) - \frac{1}{4} [(j_+^2 + j_-^2)(j^2 - j_z^2) + (j^2 - j_z^2)(j_+^2 + j_-^2)] \right\}$$

$$= (j_+^2 + j_-^2) \left[\frac{3}{2} j_z^2 - \frac{1}{4} (j^2 - j_z^2) \right] + \left[\frac{3}{2} j_z^2 - \frac{1}{4} (j^2 - j_z^2) \right] (j_+^2 + j_-^2) - \frac{5}{2} (j_+^2 + j_-^2)$$

$$= (j_+^2 + j_-^2) \left[\frac{3}{2} j_z^2 + \frac{1}{4} j_z^2 - \frac{1}{4} j^2 - \frac{5}{4} \right] + \left[\frac{3}{2} j_z^2 + \frac{1}{4} j_z^2 - \frac{5}{4} \right] (j_+^2 + j_-^2)$$

$$= (j_+^2 + j_-^2) \left[\frac{7}{4} j_z^2 - \frac{1}{4} j^2 - \frac{5}{4} \right] + \left[\frac{7}{4} j_z^2 - \frac{5}{4} \right] (j_+^2 + j_-^2)$$

$$= \frac{1}{4} \{ (j_+^2 + j_-^2) [7j_z^2 - j^2 - 5] + [7j_z^2 - j^2 - 5] (j_+^2 + j_-^2) \}$$

$$(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) \equiv \frac{1}{4} \{ (j_+^2 + j_-^2) [7j_z^2 - j(j+1) - 5] + [7j_z^2 - j(j+1) - 5] (j_+^2 + j_-^2) \} \quad (17)$$

EK.3.1. STEVENS EŞDEĞER OPERATÖRLERİNİN MATRİSLERİ

$$O_2^0 = \begin{vmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{vmatrix} = (3j_z - j(j+1))$$

$$O_2^1 = \begin{vmatrix} 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2} & 0 & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{6}}{4} & 0 & -\frac{3}{2} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} [j_z(j_+ + j_-) + (j_+ + j_-)j_z]$$

$$O_2^2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \end{vmatrix} = -\frac{1}{4} [j_z(j_+ + j_-) + (j_+ - j_-)j_z]$$

$$O_4^0 = \begin{vmatrix} 12 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 72 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 12 \end{vmatrix} = [35 j_z^4 - 155 j_z^2 + 72]$$

$$O_4^1 = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{4} & 0 & \frac{29\sqrt{6}}{8} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{29\sqrt{6}}{8} & 0 & \frac{29\sqrt{6}}{8} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{29\sqrt{6}}{8} & 0 & \frac{3}{4} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{4} & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} \left\{ \left(7j_z^3 - \frac{43}{7} j_z \right) (j_+ - j_-) + (j_+ - j_-) \left(7j_z^3 - \frac{43}{7} j_z \right) \right\}$$

$$U_2^1 = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{3}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2}i & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{4}i & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{6}}{4}i & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{4}i & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{4}i & 0 & \frac{3}{2}i \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}i & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} [j_2(j_+ - j_-) + (j_+ - j_-)j_2]$$

$$U_2^2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}i & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{2}i & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}i \\ 0 & \frac{3}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{6}{2}i & 0 & 0 \end{vmatrix} = -\frac{1}{4} (j_+^2 - j_-^2)$$

$$U_4^1 = \begin{vmatrix} 0 & \frac{3}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{3}{4}i & 0 & \frac{29\sqrt{6}}{4}i & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{29\sqrt{6}}{8}i & 0 & -\frac{29\sqrt{6}}{8}i & 0 \\ 0 & 0 & \frac{29\sqrt{6}}{8}i & 0 & -\frac{3}{4}i \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{4}i & 0 \end{vmatrix} = -\frac{1}{4} \left\{ (7j_2^2 - \frac{43}{2}j_2)(j_+ - j_-) + (j_+ - j_-)(7j_2 - \frac{43}{2}j_2) \right\}$$

$$U_4^2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -4\sqrt{6}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{15}{2}i & 0 \\ 4\sqrt{6}i & 0 & 0 & 0 & -4\sqrt{6}i \\ 0 & -\frac{15}{2}i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\sqrt{6}i & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} \left\{ (7j_2^2 - 6)(j_+^2 - j_-^2) + (j_+^2 - j_-^2)(7j_2^2 - 6) \right\}$$

$$O_4^2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 12\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -48 & 0 \\ 12\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 12\sqrt{6} \\ 0 & -48 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 12\sqrt{6} & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} \{ (7j_z^2 - 11)(j_+ + j_-) + (j_+ + j_-)(7j_z^2 - 11) \}$$

$$O_4^3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} [j_z(j_+^3 + j_-^3) + (j_+^3 + j_-^3)j_z]$$

$$O_4^4 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 12 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 12 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} (j_+^4 + j_-^4)$$

$$U_4^3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -3i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = -\frac{1}{4} \{ j_z(j_+^3 - j_-^3) + (j_+^3 - j_-^3)j_z \}$$

$$U_4^4 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -12i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 12i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = -\frac{1}{4} (j_+^4 - j_-^4)$$

K A Y N A K L A R

- 1 STANDLEY, K.J. and VAUGHAN, R.A.
Phys. Rev. 139, A 1275-1280, (1965)
- 2 RIGGS, R.J., and STANDLEY, K.J.,
J. Phys. C. (Solid State Phys) 2, 992, (1969)
- 3 OGLESBY, M.J.
Ph.D. Thesis (1971)
- 4 MIMS, W.B., and GILLEN, R.
Phys. Rev. 147, 438 (1966)
- 5 BATES, C.A.
Solid State Physics 2, 476, (1969)
- 6 PRATHER, J.L.,
Atomic Energy Levels In Crystals (1961)
- 7 HUTCHING, M.T.
Solid state Phys. Vol 16, p 227 (1964), Academic Press
- 8 JARRET, H.S.
Solid state Phys. Vol 14, p. 215 (1963)
- 9 LOW, W.
Paramagnetic Resonance In Solids, Solid state Phys.
Supplement 2, (1960)
- 10 No.13 International Tables for X-Ray Crystallography
International Union of Crystallography, The Kynock Press
Vol.1, pp 89, (1960) Birmingham
- 11 KEELING, R.O.
Acta Crystallography 10, 209 (1957)
- 12 KURTZ, S.K., and NILSEN, W.G.
Phys. Rev. 128, 1586 (1962)
- 13 UITERT, L.G. and SODEN, R.R.
J. App. Phys. 31, 328 (1960)

- 14 BLEANEY, B. and STEVENS, K. .W.
Rept. Prog. Phys. 16, 108 (1953)
- 15 O'HARA, S.,
J. App. Phys. 35, 1312, (1964)
- 16 SPENGLER, C.J., and O'HARA, S.,
Appl. Optics. 3, 1084 (1964)
- 17 KRAIOCHVIL, P.,
Crystals, English Trans. A.T.BETIS, London(1967)
- 18 RIGGS, R.J.,
Ph. D. thesis, (1968) University of Dundee.
- 19 JONES, B.F., MORE, W.S. and JNEAL
Brit. J. App. Phys. (J.Phys.D) 1, 41-47 (1968)
- 20 SCOTT, R.A.M.,
J. of Crystal Growth 10, (39-44) (1971)
- 21 TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTIER, J.W., CHACUERS, B.,
Acta Met. 1, 428 (1953)
- 22 SEKERKA, R.F.,
J. Crystal Growth 3,4 71 (1968)
- 23 BRICE, J.C., and WHIFFIN, P.A.C.,
Brit. J. Appl. Phys. 18, 581 (1967)
- 24 HURLE, D.T.J. in :
Progress in Materials Science Vol. 10, CHALMERS, B.,
(Pergemon, Oxford, 1962 p. 139)
- 25 O'HARA, S., and McMANUS, G.M.,
J. App. Phys. 36, 1741-46 (1965)
- 26 DOBROVENSKY, V.V., and TEMKIN, D.E.,
Growth of Crystals. Vol 1, pp 270-274
- 27 BARDESLY, W., GREEN, G.W., HOLLIDAY, C.H., HURLE, D.T.J.,
J. Crystal Growth 16, 271-279 (1972)
- 28 MITCHELL, J.W.
Direct Observations of imperfections in crystals.
Ed. J.B. NEWKIRK., and J.H. WERNICK.
- 29 BLEANEY, I.B., BOWERS, K.D., and PRYCE, M.H.L.,
Proc. Roy. Soc. A 228, 166 (1955)

- 30 SKROUBEK, Z., and ZDANSKY, K.,
J. Chem. Phys. 44, 3078 (1960)
- 31 BUGAI, A.A., DEIGEN, M.F., OGANESYAN, V.O., and PASHKOVSKII, M.V.
Jet Phys. Solid State 9, 266-7 (1967)
- 32 PETRENKO, V.I., PROKHOROV, A.D., TSINTSADZE, G.A.,
Sov. Phys. Solid State 15, 1842-3 (1974)
- 33 BLEANEY, B., and STEVENS, K.H.W.,
Rept. Progr. Phys. 16, 108 (1953)
- 34 ABRAGAM, A., and BLEANEY, B.,
E.P.R. of Transition Metal Ions, Oxford (1970)
- 35 ATHERTON, N.M.,
E.S.R. Theory and Application Harward (1973)
- 36 ARFKEN, G.,
The mathematical Method for Physics A Press. (1970)
- 37 ENSIGN, T.C., TE-TSE CHANG., and KAHN, A.H.,
Phys. Rev. 188, pp 703-709 (1969)
- 38 VAN VLECK, J.H.,
Phys. Rev. 74, 1168-1183 (1948)
- 39 GRAND, W.J.C., and STRANDBERG, M.W.P.,
Phys. Rev. 135, A 715-739 (1964)
- 40 BROWN, G., KIRKBY, C.J., and THORP, J.S.,
J. Mater Science 9, 65-73 (1974)
- 41 STONEHAM, A.M.,
Rev. Mod. Phys. 41, 82-108 (1969)
- 42 MIMS, W.B., and GILLEN, R.,
Phys. Rev. 148, 438-443 (1966)
- 43 GRIFFITH, J.S.,
The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge (19/1)
- 44 DEIGEN, M.F., GLINCHUK, M.D., and KOROBKO, G.V.,
Sov. Phys. Solid State 2, 391-397 (1970)
- 45 VAUGHAN, R.A.,
Ph.D. Thesis (1966) Nothingam University.
- 46 STOREY, B.,
Ph.D. Thesis (1964) Nothingam University.

- 47 SIEVENS, K.J.W.
Proc. Phys. Soc. Vol. 65, p. 209-215 (1952)
- 48 AZARBAYEJAN, G.H.
Physics Letters, Vol 25 A, (1967)
- 49 ORTON, J.W.
E. P. Rezonans, London ilifte (1968)
- 50 ABRAGAN, A. , PRYCE, M.H.L.
Proc. Phys. Soc. A 63, 409 (1950)
- 51 POWLEL-CRESMAN.
Q. Mechanics, Addison-Wesley (1951)
- 52 FREEMAN, A.J. and WATSON, R.E.
Magnetism, Vol 2 A, Eds. G.I. Dodo and H. Suhl (New York:
Academic Press), pp 168-305 (1951)
- 53 BLEANEY, B., BOWERS, K.D., INGRAM, D.J.E.
Proc. Roy. Soc. 228 A, pp 147 (1954)

ÖZGEÇMİŞ

Cemil TUNÇ 1940 da Midyat'da doğdu. Orta öğretimini Midyat, Diyarbakır ve Adana'da tamamladı. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik-Matematik Lisans Bölümü'nü Şubat 1965 de bitirdikten sonra Kasım 1965 de KTÜ, Temel Bilimler Fakültesi'ne fizik asistanı olarak atandı. Ekim 1968 de Manchester Üniversitesi Schuster Fizik Bölümü'nde, Atom ve Molekül Fiziği dalında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı. Temmuz 1969 da "UV DETECTORS," konusunda Yüksek Lisans diplomasını aldı. Ekim 1969 da DUNDEE (İSKOÇYA) Üniversitesi CARNEGIE Fizik Bölümü'nde "Elektron Spin Rhzonance of Cu^{2+} ions in zinc tungstate" konulu doktora çalışmalarına başladı.

Doktora çalışmalarını tamamladığı halde, doktora sınavına giremeden, Şubat 1973 de yurda döndü ve Nisan 1973 de askere gitti.

Askerlik dönüşü, Kasım 1974 de KTÜ Fizik Bölümü'nde Asistanlık görevine başladı. 1975 de Doktora sınavına girmek üzere Dundee'ye gitti ve Şubat 1976 da Doktora için sunduğu tezin sınavını başarı ile verdikten sonra yurda döndü. Bazı şekli noksanlıkları zamanında tamamlayamadığından, Dundee'deki doktora yöneticisi Prof.K.J. Standley'in izni ile KTÜ Temel Bilimler Fakültesi doktora yönetmeliğine göre Kasım 1980 de intibakı yapıldı. Dundee'deki deneysel çalışmalarını KTÜ deki kuramsal çalışmaları ile tamamlayarak bu tezi hazırladı.

Halen, KTÜ, Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümü'nde çalışmaktadır.