

**GEÇİŞ METAL İYONU KATKILI BAZI ANORGANİK
BİLEŞİKLER VE IŞINLANMIŞ ORGANİK VE ANORGANİK
YAPILARIN EPR İLE İNCELENMESİ**

Zeynep YARBAŞI AYGÜN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışmanlar: Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT

2011

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GEÇİŞ METAL İYONU KATKILI BAZI ANORGANİK
BİLEŞİKLER VE IŞINLANMIŞ ORGANİK
VE ANORGANİK YAPILARIN EPR İLE İNCELENMESİ**

Zeynep YARBAŞI AYGÜN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2011

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Anorganik Bileşikler ve Işınlanmış Organik ve Anorganik Yapıların EPR ile İncelenmesi

Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT ve Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT danışmanlığında, Zeynep YARBAŞI AYGÜN tarafından hazırlanan bu çalışma 08/04/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

İmza :

Üye : Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT

İmza :

Üye : Prof. Dr. İbrahim KARTAL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Gökhan BUDAK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Lütfü DEMİR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ertan ŞAHİN

İmza :

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Prof. Dr. Ömer AKBULUT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2006/44

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

GEÇİŞ METAL İYONU KATKILI BAZI ANORGANİK BİLEŞİKLER VE İŞINLANMIŞ ORGANİK VE ANORGANİK YAPILARIN EPR İLE İNCELENMESİ

Zeynep YARBAŞI AYGÜN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT
Ortak Danışman: Doç.Dr. Bünyamin KARABULUT

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, bazı anorganik bileşiklere geçiş metal iyonu katkılandırıldı. Cu^{2+} katkılandırılan disodyum malonate trihidrat ($Na_2C_3H_2O_4.3H_2O$) tek kristali EPR ve optik soğurma teknikleri ile oda sıcaklığında incelendi. Yapıda üç farklı merkez ve her bir merkeze ait bir yerleşim belirlendi. Cu^{2+} katkılandırılmış potasyum dihidrojen sitratın ($C_6H_7KO_7$) tek ve toz kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi. Yapıda geçiş metal iyonuna ait üç merkez ve her bir merkeze ait tek yerleşim olduğu gözlemlendi. VO^{2+} ile katkılandırılan potasyum d-glukonat monohidrat ($C_6H_{11}KO_7.H_2O$) tek kristali için kaydedilen EPR spektrumlarından VO^{2+} 'un iki farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve her bir çevrede kimyasal olarak özdeş, manyetik olarak farklı iki yerleşim olduğu belirlendi. VO^{2+} katkılı potasyum dihidrojen sitrat ($C_6H_7KO_7$) tek kristali EPR ve optik soğurma spektroskopileri ile incelendi ve yapıda iki K^+ iyonunun $V^{4+}=O^{2-}$ grubu ile yer değiştirdiği anlaşıldı. Son olarak, VO^{2+} katkılandırılmış tripotasyum sitrat monohidrat ($C_6H_5K_3O_7.H_2O$) tek kristali, EPR ve optik soğurma teknikleri ile incelendi. EPR analizleri sonucu her bir yapı için g ve A tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri belirlendi. Optik soğurma incelemeleri ile elde edilen veriler ve EPR sonuçları birlikte kullanılarak, yapılara ait moleküler orbital bağ katsayıları hesaplandı ve eşlenmemiş elektrona ait taban durum dalga fonksiyonları belirlendi.

İkinci bölümde, ışınlanmış organik ve anorganik yapılar incelendi. Disodyum malonate trihidrat ($Na_2C_3H_2O_4.3H_2O$) tek kristali gama ışınına maruz bırakıldı. Elde edilen EPR spektrumları incelendiğinde, ışınlamadan önce EPR inaktif olan kristalde $\dot{C}H(COO)_2$ radikali, spin flip özelliği ve yasak geçişler meydana geldiği belirlendi. Bunlara ilaveten, beş kompozit dolgu örneği; halojen lamba, LED, gama ışını ve UV ile ışınlanarak oluşan ($H_2C-R-CH_2$) $^{\cdot}$ ile (CH_3OH) $^{\cdot}$ radikalleri incelendi. Spin-Hamiltonien parametreleri belirlenmiş olup radikallerin yaşama süreleri tayin edildi.

2011, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler: VO^{2+} iyonu, Cu^{2+} iyonu, EPR, Optik Soğurma, Malonate, Glukonate, Sitrat.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

AN EPR INVESTIGATION OF SOME INORGANIC COMPOUNDS DOPED WITH TRANSITION METAL IONS AND IRRADIATED ORGANIC AND INORGANIC STRUCTURES

Zeynep YARBAŞI AYGÜN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT
Cosupervisor: Assoc. Prof. Dr. Bünyamin KARABULUT

This study consists of two parts. In the first part, transition metal ions doped in some inorganic compounds. Cu^{2+} doped disodium malonate trihydrate ($Na_2C_3H_2O_4 \cdot 3H_2O$) single crystal was studied with EPR and optical absorption techniques at room temperature. Two different centers and only one site for each center were determined in the structure. The single crystal and powder crystal EPR spectra of Cu^{2+} doped potassium dihydrogen citrate ($C_6H_7KO_7$) were recorded at room temperature. It is observed that there are three different centers and each center has only one site belonging to the transition metal ion in this structure. From the recorded EPR spectra of VO^{2+} doped potassium d-gluconate monohydrate ($C_6H_{11}KO_7 \cdot H_2O$) single crystal, it was determined that VO^{2+} transition metal ion sites in two different chemical environment, in each environment same chemical property and two different magnetic properties were seen. VO^{2+} doped potassium dihydrogen citrate ($C_6H_7KO_7$) single crystal was investigated with EPR and optical absorption spectroscopies, and it was understood that two K^+ ions substitute with $V^{4+}=O^{2-}$ groups in this structure. Finally, tripotassium citrate monohydrate ($C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$) single crystal, doped with vanadium studied with EPR and optical absorption techniques. As a result of EPR analysis g and A tensors, principle values and direction cosines were determined. By using optical absorption and EPR results together, the molecular orbital bonding coefficients were calculated and the ground state wave functions of unpaired electron were determined.

In the second part, irradiated organic and inorganic structures were investigated. DSMT ($Na_2C_3H_2O_4 \cdot 3H_2O$) single crystal was irradiated with gamma ray. When the spectra obtained with EPR technique were investigated, it was determined that $\dot{C}H(COO)_2$ radical, spin flip property, and also forbidden transitions were occur in the crystal while it is EPR inactive before irradiation. In addition to them, five dental composite samples were irradiated with halogen lamp, LED, gamma ray, and UV; $(H_2C-R-CH_2)^\cdot$ and $(CH_3OH)^\cdot$ radicals were studied. Spin-Hamiltonien parameters were assigned, and the life span of radicals were determined.

2011, 149 pages

Keywords: VO^{2+} ion, Cu^{2+} ion, EPR, Optical Absorption, Malonate, Gluconate, Citrate.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca, her türlü çalışma olanağını sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bilimsel çalışma tecrübelerini bana aktaran, hiçbir yardımını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Her zaman desteğini hissettiğim hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e ve değerli katkıları için Sayın Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Optik soğurma ölçümleri için yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL'a teşekkür ederim, ayrıca Fen Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Şahsıma verilmesi uygun görülmüş olan doktora bursu dolayısıyla TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hep yanımda olan, varlıkları için şükrettiğim canım ailem ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Zeynep YARBAŞI AYGÜN

Nisan 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi.....	7
2.1.1. Rezonans kavramı.....	7
2.1.2. Manyetik moment.....	7
2.1.3. Elektronun manyetik momenti.....	9
2.1.4. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı.....	11
2.1.5. g-faktörü.....	14
2.2. Işınlama Etkisi	16
2.3. Spin Hamiltonieni.....	18
2.3.1. Spin-yörünge etkileşmesi ve anizotropik g.....	19
2.3.2. Aşırı ince yapı yarılmaları.....	25
2.3.2.a. İzotropik aşırı ince yapı yarılmaları	26
2.3.2.b. Anizotropik aşırı ince yapı yarılmaları.....	28
2.4. Aşırı İnce Yapı Yarılmalarına 2. Derece Pertürbasyon Katkıları.....	32
2.5. Geçiş Metal Elementleri.....	38
2.5.1. Geçiş metal komplekslerinin yapısı ve kristal alan teorisi.....	39
2.5.2. Geçiş metal komplekslerinin kristal alan potansiyeli ve Spin-Hamiltonieni.....	44
3. MATERYAL ve YÖNTEM	54
3.1. EPR Spektrometresi.....	54
3.1.1. Mıknatıs sistemi.....	57
3.1.2. Kaynak sistemi.....	57

3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi.....	58
3.1.4. Kılavuz ve kavite sistemi	59
3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi.....	60
3.1.6. Çıkış birimleri.....	61
3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi.....	62
3.3. Tek Kristallerin Hazırlanması, Deneysel Eksen Takımının Belirlenmesi ve Spektrumların Alınması.....	64
3.4. Toz Spektrumların Ölçülmesi ve Hesaplanması.....	68
3.5. Optik Soğurma UV-Vis Spektrometresi.....	69
3.6. Geçiş Metal İyonları Taban Durumlarının Belirlenmesi ve Moleküler Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması.....	71
3.6.a. VO^{2+} iyonu	71
3.6.b. Cu^{2+} iyonu	74
3.7. Kristallerin Hazırlanması	76
3.7.1. Cu^{2+} iyonu katkılı Disodyum Malonate Trihidrat kompleksinin sentezi.....	76
3.7.2. VO^{2+} iyonu katkılı Potasyum D Glukonat Monohidrat kompleksinin sentezi.....	77
3.7.3. VO^{2+} iyonu katkılı Tripotasyum Sitrat Monohidrat kompleksinin sentezi.....	77
3.7.4. VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonu katkılı Potasyum Dihidrojen Sitrat kompleksinin sentezi.....	78
3.7.5. Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) kristalinin hazırlanması	78
3.7.6. Kompozit dış dolgu numunelerinin hazırlanması	79
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	80
4.1. Cu^{2+} Katkılandırılmış Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) Kompleksinin EPR ve Optik Absorbsiyon Çalışması.....	82
4.1.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar.....	82
4.1.2. Sonuçlar ve tartışma.....	88
4.2. VO^{2+} Katkılandırılmış Potasyum D Glukonat Monohidrat (PDGM) Kompleksinin EPR Çalışması.....	91
4.2.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar.....	91
4.2.2. Sonuçlar ve tartışma.....	100
4.3. VO^{2+} Katkılandırılmış Tripotasyum Sitrat Monohidrat (TPSMH) Kompleksinin EPR Çalışması.....	102

4.3.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar.....	102
4.3.2. Sonuçlar ve tartışma.....	110
4.4. VO^{2+} Katkılandırılmış Potasyum Dihidrojen Sitrat (PDHS) Kompleksinin EPR Çalışması.....	112
4.4.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar.....	112
4.4.2. Sonuçlar ve tartışma.....	119
4.5. Cu^{2+} Katkılandırılmış Potasyum Dihidrojen Sitrat (PDHS) Kompleksinin EPR Çalışması.....	121
4.5.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar.....	121
4.5.2. Sonuçlar ve tartışma.....	128
4.6. Gama Işını ile Işınlanmış Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) Tek Kristalinin EPR Çalışması	130
4.6.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar	130
4.6.2. Sonuçlar ve tartışma	134
4.7. Gama, UV, Halojen Lamba ve LED ile Işınlanmış Organik Diş Kompozitlerin EPR Çalışması	134
4.7.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar	134
4.7.2. Sonuçlar ve tartışma	139
5. SONUÇLAR	141
KAYNAKLAR.....	144
ÖZGEÇMİŞ.....	150

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Aşırı ince yapı yarılmaması
J	Atomun toplam açısal momentumu
S	Elektronun spin açısal momentumu
L	Elektronun yörünge açısal momentumu
μ_J	Elektronun toplam manyetik momenti
μ_S	Elektronun spin manyetik momenti
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momenti
I	Çekirdeğin spin açısal momentumu
μ_n	Çekirdek manyetik momenti
β_e	Elektron Bohr manyetonu
β_n	Çekirdek Bohr manyetonu
\mathcal{H}	Hamiltonien
V	Potansiyel
m_e	Elektronun kütlesi
g	Spektroskopik yarıma faktörü
g_e	Serbest elektron g faktörü
λ	Spin-yörünge çiftlenim sabiti
κ	Fermi temas terimi

Kısaltmalar

DSMT	Disodyum malonate trihidrat
PDGM	Potasyum d glukonat monohidrat
PDHS	Potasyum dihidrojen sitrat
TPSMH	Tripotasyum sitrat monohidrat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı bir çember etrafında dönmesinden dolayı oluşan manyetik dipol moment.....	8
Şekil 2.2.	Manyetik momentin dış manyetik alanda presasyonu.....	10
Şekil 2.3.	θ , manyetik alan ile dipol moment arasındaki açı olmak üzere, klasik manyetik dipol momentin enerjisi.....	12
Şekil 2.4.	Serbest elektrona ait Zeeman yarılması.....	13
Şekil 2.5.	Serbest elektronun H manyetik alanı içinde a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri.....	15
Şekil 2.6.	Deneysel koordinat sisteminde B manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.....	23
Şekil 2.7.	Çekirdek manyetik moment ile elektron manyetik moment arasındaki dipolar etkileşme.....	27
Şekil 2.8.	$S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için enerji düzeylerinde meydana gelen yarılmalar ve izinli geçişler.....	35
Şekil 2.9.	$S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için ikinci mertebeden etkileşimler sonucu enerji düzeylerinde meydana gelen (a) Sıfır manyetik alan (b) Elektron-Zeeman (c) 1. mertebeden aşırı ince yapı (d) Çekirdek-Zeeman (e) 2. mertebeden aşırı ince yapı etkileşim yarılmaları.....	37
Şekil 2.10.	d orbitallerinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 2.11.	Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi.....	41
Şekil 2.12.	Tetrahedral kompleks ve dik koordinat sistemi	42
Şekil 2.13.	Kare düzlem kompleks ve dik koordinat sistemi	43
Şekil 2.14.	a) Küresel b) Oktahedral c) Tetrahedral d) Kare düzlem alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri.....	43
Şekil 2.15.	Pozitif yüklü merkezi iyonun d uzaklığında yerleştirilmiş altı negatif yüklü ligantın oluşturduğu oktahedral yapı.....	44
Şekil 2.16.	$3d^1$ ve $3d^6$ iyonları için kristal alanda D durumu enerjilerinin yarılması a) oktahedral kristal alan b) tetrahedral kristal alan. $3d^4$ ve $3d^9$ iyonları için a) tetrahedral kristal alan b) oktahedral kristal alan.....	48
Şekil 2.17.	Tetrahedral ve tetragonala bozulmuş tetrahedral alanda D durumu iyonunun enerji yarılması.....	52
Şekil 3.1.	Bir EPR spektrometresinin blok diyagramı.....	55
Şekil 3.2.	Bir lorentzian çizgi a) Soğurma b) Birinci türev c) İkinci türev eğrisi.....	56
Şekil 3.3.	Varian E-4 Line Century Series X-Band EPR Spektrometresi	56

Şekil 3.4.	Klaystron ve kavite sistemi.....	59
Şekil 3.5.	Manyetik alan ve modülasyon kontrol sistemi	61
Şekil 3.6.	Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması.....	63
Şekil 3.7.	EPR çalışmalarında deneysel eksen takımının belirlenmesi.....	65
Şekil 3.8.	Triklinik kristal sistemine sahip DSMT tek kristalinin manyetik alanda bir düzlem boyunca yönelimi sonucu çizgi yerlerinde meydana gelen açığa bağlı değişim.....	67
Şekil 3.9.	$I=3/2$ durumunda her bir gruba ait dört çizgi. a) kübik b) eksensel c) rombik simetride toz numune EPR spektrumları.....	69
Şekil 3.10.	Optik Soğurma Spektrometresi blok şeması.....	70
Şekil 3.11.	Tetragonale bozunmuş bir oktahedral alandaki enerji seviyeleri a) Oktahedral alan b) Tetragonal bozunma.....	72
Şekil 4.1.	a) DSMT tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) DSMT molekülünün açık gösterimi.....	82
Şekil 4.2.	Cu^{2+} katkılılandırılmış DSMT tek kristalinin manyetik alan c^*a^* düzleminde c^* eksenini ile a) 110° ve b) 120° 'lik açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu.....	84
Şekil 4.3.	Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinin manyetik alanla a^*b düzleminde a^* eksenini ile 30° 'lik açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu....	84
Şekil 4.4.	Oda sıcaklığında kaydedilen, Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	85
Şekil 4.5.	DSMT tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	86
Şekil 4.6.	DSMT tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	87
Şekil 4.7.	Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu...	87
Şekil 4.8.	Cu^{2+} iyonunun DSMT kompleksindeki yönelimi.....	89
Şekil 4.9.	a) PDGM tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDGM molekülünün açık gösterimi c) PDGM tek kristalinin bağ yapısı.....	92
Şekil 4.10.	VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin, manyetik alanın ab düzleminde ve b ekseniniyle a) 0° ve b) 60° 'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	94
Şekil 4.11.	Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	95
Şekil 4.12.	VO^{2+} katkılı PDGM tek kristaline ait toz numune EPR spektrumu...	95
Şekil 4.13.	PDGM tek kristalinin 1. merkez 1. yerleşim için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	97
Şekil 4.14.	PDGM tek kristalinin 1. merkez 1. yerleşim için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	98

Şekil 4.15.	VO^{2+} katkılı PDGM tek kristaline ait optik soğurma eğrisi.....	99
Şekil 4.16.	VO^{2+} iyonunun PDGM kompleksindeki yönelimi.....	101
Şekil 4.17.	a) TPSMH tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) TPSMH molekülünün açık gösterimi.....	103
Şekil 4.18.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	104
Şekil 4.19.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin, manyetik alanın ab düzleminde ve a eksenine 80° 'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	104
Şekil 4.20.	Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	105
Şekil 4.21.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristaline ait toz kristal EPR spektrumu....	105
Şekil 4.22.	TPSMH tek kristalinin 1. merkez 1. yerleşim için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	106
Şekil 4.23.	TPSMH tek kristalinin 1. merkez 1. yerleşim için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	108
Şekil 4.24.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristaline ait optik soğurma eğrisi.....	109
Şekil 4.25.	a) PDHS tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDHS molekülünün açık gösterimi.....	112
Şekil 4.26.	VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin, manyetik alanın c^*a^* düzleminde ve c^* eksenine a) 50° 'lik b) 70° 'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	114
Şekil 4.27.	Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	115
Şekil 4.28.	VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait toz kristal EPR spektrumu.....	115
Şekil 4.29.	PDHS tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	116
Şekil 4.30.	PDHS tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	117
Şekil 4.31.	VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait optik soğurma eğrisi.....	118
Şekil 4.32.	VO^{2+} iyonunun PDHS kompleksindeki yönelimi.....	120
Şekil 4.33.	a) PDHS tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDHS molekülünün açık gösterimi.....	122
Şekil 4.34.	Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	123
Şekil 4.35.	Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine 30° 'lik açı yapacak şekilde	

	uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	124
Şekil 4.36.	Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine 40°'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	124
Şekil 4.37.	Oda sıcaklığında kaydedilen, Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	125
Şekil 4.38.	Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait toz kristal EPR spektrumu.....	125
Şekil 4.39.	PDHS tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	126
Şekil 4.40.	PDHS tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.....	127
Şekil 4.41.	Cu^{2+} iyonunun PDHS kompleksindeki yönelimi.....	129
Şekil 4.42.	Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olarak uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu	131
Şekil 4.43.	Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine 40°'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.....	132
Şekil 4.44.	Oda sıcaklığında kaydedilen, gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.....	132
Şekil 4.45.	Gama kaynağı ile ışınlanan bir kompozit diş dolgusu için kaydedilen EPR spektrumu.	135
Şekil 4.46.	Kompozit diş dolgusunun halojen lamba ile farklı sürelerde ışınlanarak kaydedilen EPR spektrumları: a) 20 saniye b) 40 saniye	136
Şekil 4.47.	Kompozit diş dolgusunun a) LED ve b) halojen lamba ile 40 saniye ışınlanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu	137
Şekil 4.48.	UV kaynağı ile farklı sürelerde ışınlanan kompozit diş dolgusuna ait EPR spektrumları.....	138
Şekil 4.49.	Kompozit diş dolgusunun LED lamba ile 40 saniye ışınlanarak farklı zamanlarda kaydedilen EPR spektrumları.....	139

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Farklı çekirdek spini değerleri ve farklı sayıda çekirdek grupları için elde edilen çizgi şiddet dağılımları.....	18
Çizelge 2.2.	Belirlenen deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.....	24
Çizelge 2.3.	Belirlenen deneysel eksen takımına göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.....	32
Çizelge 3.1.	Kristal sistemlerde; rastgele yönelimde, eksen boylarında ve düzlemlerde gözlenebilen maksimum yerleşim sayıları	66
Çizelge 4.1.	Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g=\pm 0,005$).....	85
Çizelge 4.2.	Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A=\pm 3$ G).....	86
Çizelge 4.3.	Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin moleküler orbital bağ katsayıları.....	88
Çizelge 4.4.	VO^{2+} katkılı PDGM kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g=\pm 0,005$).....	96
Çizelge 4.5.	VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A=\pm 3$ G).....	97
Çizelge 4.6.	VO^{2+} katkılı PDGM kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	98
Çizelge 4.7.	VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları.....	99
Çizelge 4.8.	Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.....	101
Çizelge 4.9.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta g=\pm 0.005$).....	106
Çizelge 4.10.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta A=\pm 3$ G).....	107
Çizelge 4.11.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	108
Çizelge 4.12.	VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları (P 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	109
Çizelge 4.13.	Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.....	111
Çizelge 4.14.	VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta g=\pm 0.005$).....	116

Çizelge 4.15. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).....	117
Çizelge 4.16. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	118
Çizelge 4.17. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları (P 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	118
Çizelge 4.18. Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.....	120
Çizelge 4.19. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri.....	126
Çizelge 4.20. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri.....	127
Çizelge 4.21. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm ⁻¹ birimindedir).....	128
Çizelge 4.22. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,0005$).....	133
Çizelge 4.23. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 0,5$ G).....	133
Çizelge 4.24. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri.....	133

1. GİRİŞ

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), manyetik alan etkisi altında olan bir atomun enerji seviyeleri arasındaki spin geçişleri ile ilgilenen spektroskopik bir yöntemdir. Bir maddenin EPR spektroskopisi ile incelenebilmesi için yapısında eşlenmemiş elektrona sahip olması gerekir. Atomik veya moleküler yörüngelerinin birinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere paramanyetik madde denir. Bir paramanyetik maddede eşlenmemiş elektron spinleri, serbest bir ortamda rastgele yöneldikleri halde bir manyetik alan içine konulduklarında alana paralel ve anti paralel olarak yönelen bir spin sistemi oluşur. Sisteme, oluşan bu iki durum arasındaki enerji farkı kadar bir enerji verildiğinde; spin durumları arasında bir geçiş meydana gelmektedir. Bu spin geçişleri EPR ile net bir biçimde incelenebilir.

Geniş uygulama alanıyla EPR spektroskopisi, çeşitli bilim dallarında çok yaygın olarak kullanılmakta olup çalışma konuları serbest radikaller, yüksek enerjili radyasyona maruz kalmış yapılar, geçiş metal iyonlarıyla katkılanmış bileşik veya kompleksler, nokta kusurlar, renk merkezleri, biradikaller ve triplet durumlarıdır. Diamanyetik yapılara paramanyetik iyonların katkılanması ile yapılan EPR çalışmaları kompleks yapıları, metal-ligand bağ kovalentliği yerel simetri vs. hakkında aydınlatıcı bilgi verir (Velavan *et al.* 2004; Bozkurt *et al.* 2009b; Karabulut and Düzgün 2010b). Geçiş metal iyonları, diamanyetik yapı içine safsızlık olarak katkılanıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler meydana getirir. Meydana gelen paramanyetik merkezin manyetik özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde, deneysel olarak spin-Hamiltonien parametreleri elde edilir. Bu spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi, elektronik yapısı ve çevre simetrisi ile ilgili bilgiler elde edilir (Karabulut and Tufan 2005a; Kripal *et al.* 2010c).

Geçiş metal iyonu katkılı tek kristallerde $d - d$ geçiş enerjileri, katı ultraviyole (UV) spektrometresi ile; spin-Hamiltonien parametreleri ise EPR çalışmaları ile belirlenir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar bir arada kullanılarak eşleşmemiş elektronun

bulunduğu taban durumunun yapısı ve oluşan bağ şekilleri net bir şekilde açıklanabilir. Organik ve inorganik maddeler grubunun her ikisi de UV ve görünür bölgede soğurma yapma özelliğine sahiptir. Ultraviyole spektroskopisi, kuantitatif analiz, titrasyon, kompleks sitokiyometresi ve sabitinin bulunması gibi birçok işlemde kullanılan spektroskopik yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak soğurma spektumları elde edilir (Karabulut *et al.* 2005b; Natarajan *et al.* 2007; Kripal and Mishra 2010).

Birçok paramanyetik geçiş metal iyonları arasında, VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonları en kararlı katyonlardır ve farklı ligant çevrelerinde yer alabilirler. VO^{2+} iyonunun EPR spektrumu kristal alan çevrelerine karşı çok duyarlı davranır (Wetz and Bolton 1972; Uçar 2009). VO^{2+} iyonu EPR tekniği kullanılarak moleküler iyonun özelliklerine kristal örgünün etkileri, yapı değişimleri ve bozukluk özelliklerini incelemek için bir katkı maddesi olarak son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ballhausen and Gray 1961; Mısra and Sun 1990; Deepa *et al.* 2004; Bıyık 2009). Cu^{2+} iyonu da kristal elektrik alan ve çevre hakkında bilgi edinmek için yaygın bir biçimde kullanılır. Çünkü bu tür geçiş metal iyonları EPR tekniği ile çeşitli simetri çevrelerinde incelenebilir. Bu incelemeler neticesinde paramanyetik iyonların davranışları ve örgüde bulunan iyonun yerleşim simetrisi tahmin edilebilir (Rao *et al.* 1968; Mısra and Sun 1990; Karabulut *et al.* 2004; Kripal and Bajpai 2009). Cu^{2+} iyonunun önemli özelliklerinden biri de Cu^{2+} katkılanmış bileşiklerde, iyonların yük denkliliğini sağlayarak iki değerli katyonlarla yer değiştirmesidir. Cu^{2+} geçiş metal iyonu ile katkılanılan tek kristallerde EPR çalışmaları sonucu paramanyetik yapının temel durum dalga fonksiyonu belirlenebilir ve *Jahn-Teller* olayı incelenebilir.

Vanadyum iyonu, V^{4+} , divalent, trivalent, tetravalent gibi farklı valans durumlarında bulunabilen ve EPR ile incelenebilen bir geçiş grubu elementidir. Dörtlü durumda V^{4+} tek eşlenmemiş d elektronu ile kompleks içinde VO^{2+} halinde bulunur. VO^{2+} geçiş metal iyonu bulunduğu asıl örgüdeki komplekste eşlenmemiş elektron davranışı kuvvetli $V = O$ bağı meydana getirir. Bu komplekslerin çoğu kare piramit simetri (C_{4v}) özelliği gösterir ve g ile A değerleri, bu baskın $V = O$

bağından dolayı yoğun olarak eksensel simetrik olarak elde edilir. VO^{2+} iyonu katkılı birçok yapıda VO^{2+} iki değerlikli katyonla yer değiştirir. Ancak bazı çalışmalarda VO^{2+} iyonları tek değerlikli katyonlar ile yer değiştirir. Bu durumda elektrik yük telafisinin diğer katyon boşluğu ile giderildiği düşünülmektedir. VO^{2+} , diamanyetik yapıya katkılanıldığında çevresini dolduran çeşitli ligandlara sahip kompleksler oluşturur (Karabulut and Tufan 2006; Düzgün and Karabulut 2006). Örgüdeki $V=O$ yönelimine ve ligand tabiatına bağlı olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Su veya sülfat ligandları mevcutsa, $VO(II)$ iyonu yönelimi bellidir; ancak diğer ligandlar için rastgele bir yönelim söz konusudur. Bu örgüler hakkında bilgi sahibi olmak için EPR tekniği yaygınca kullanılır (Shiyamala *et al.* 2008).

Geçiş metal iyonları içerisinde VO^{2+} iyonu, farklı ligand alan çevrelerinde bulunabilen en kararlı yapıdır. Moleküldeki kusur özellikleri, yapısal değişiklikler ve örgü etkileri VO^{2+} katkılanılarak EPR tekniği ile gözlemlenebilir. Optik soğurma incelemesi ile metal iyonunu çevreleyen kristal alan ve enerji seviyeleri hakkında bilgi sahibi oluruz. Bu açıdan EPR ve optik soğurma deneyleri, yerleşim simetri ve metal iyonunun dinamik karakterini belirlemede önemli iki araçtır (Kripal and Mishra 2009a; Kripal *et al.* 2009c).

Geçiş metal iyonlarının en kararlı yapıya sahip olanlarından biri olan Cu^{2+} iyonu kolayca asıl örgüye giren paramanyetik iyon olup, EPR taban durum ve bozulma türü hakkında bilgi verir. $d_{x^2-y^2}$ taban durumlu düşük simetrikli komplekslerin EPR'si yoğun olarak çalışılmıştır. Taban durumu saf $d_{x^2-y^2}$ olmayan Cu^{2+} kompleksleri de literatürde belirtilmiştir (Yarbaşı *et al.* 2009a; Bozkurt and Karabulut 2009c; Karabulut and Düzgün 2010b). Düşük simetriden dolayı $d_{x^2-y^2}$ orbitali diğer orbitallerle karışır ve küçük bir aşırı ince yapı sabitine sebep olur. Bu kompleksler ayrıca ortorombik g tensörüyle karakterize edilirler. Yıllardır farklı geometrilerde çeşitli orbital seviyelerini sıralamak için bakır komplekslerin elektronik ve spektral

çalışmalarına yoğun ilgi vardır (Kripal and Mishra 2005a; Kripal and Mishra 2005b; Kripal and Singh 2007; Karabulut *et al.* 2010a).

EPR'nin önemli araştırma konularından biri olan radikaller; kimyasal reaksiyonlarla, γ ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor-ötesi ışınlarla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara karşı tutma veya gaz fazında elektrik boşalmasıyla oluşabilir. Radikaller, doğrudan kendini oluşturan maddenin ışınlanmasıyla oluşturulup incelenebileceği gibi, benzeri başka bir maddeye düşük konsantrasyonda katkılандırıldıktan sonra ışınlamak suretiyle de incelenmektedir. EPR spektrometresi hem kalitatif hem de kantitatif sonuçlar ortaya koyar (Köksal and Köseoğlu 2000; Yıldırım *et al.* 2009; Besic 2009). İyonlaştırıcı parçacık ile malzemenin etkileşmesi uyarma ve iyonlaşmalara sebep olur. Bu radyasyonun farklı türleri malzemeyle etkileştiğinde farklı yapılara sebep olabilir. Oluşan yapı, parçacığın hızı ve yüküne bağlılık gösterir. Parçacık-malzeme etkileşimi ile elde edilen kararlı radikaller EPR spektroskopisi ile incelenir (Nakagawa and Sato 2005). Gama ışınlaması sonucu oluşan paramanyetik türlerin belirlenmesinde önemli bir teknik olan EPR uygulamaları, oluşan serbest radikallerin ömürleri ile sınırlıdır (Polovka 2005).

Elektron Paramanyetik Rezonans, serbest radikalleri ve diğer paramanyetik bileşenleri belirlemek ve karakterize etmek için kullanılan güçlü bir spektroskopik araçtır. Bu spektroskopiyile, sadece serbest radikalın mevcudiyetini tespit etmek değil aynı zamanda paramanyetik türlerin kimyasal ve fiziksel yapıları hakkında da bilgi sahibi olabiliriz. EPR spektrumlarının analizi sonucu radikalın varlığı, konsantrasyonu, şiddeti ve bunların çeşitli etkilerle değişimi hakkında bilgi ediniriz (Köksal *et al.* 1999; Köksal and Yerli 2003; Lurie and Mader 2005).

Günümüzde radyasyon sterilizasyon teknolojisi ve uygulamaları (ilaç, gıda ve kozmetik üretiminde) diğer zamanlara oranla daha aktif olarak incelenir hale gelmiştir. Işınlama ile yapılan sterilizasyon işleminin avantajları arasında yüksek giricilik gücü, düşük sıcaklık yükselmesi ve kontrol edilen değişken sayısının azlığı sayılabilir. Bu yüzden paketlenmiş ürünlerde ve ısıya duyarlı ilaçlarda ışınlama yöntemi

kullanılmaktadır. Işınlanmış ve ışınlanmamış numunelerin arasındaki farklar EPR yöntemi ile incelenip oluşan radikallerde meydana gelen değişimler analiz edilmiştir (Gibella *et al.* 1993; Raffi and Kent 1996; Basly *et al.* 1998).

Son 20 yılda yiyeceklerin yüksek enerjili radyasyonla ışınlanması; ucuz, kolay ve güvenilir teknolojik bir süreç oluşturmuş, hijyenik niteliği arttıran, bozulma kayıplarını azaltan bir kolaylık sunmuştur (Saint Lebe and Raffi 1995; Gibella *et al.* 2000; Delincee 2002). Bu yiyeceklerde ışınlama sonucu oluşan radikaller EPR ile belirlenebilir. Işınlanmamış numunelerde genelde bir sinyal gözlenirken ışınlanmış numunelerde serbest radikallerden dolayı farklı sinyallere rastlanır (Yordanov *et al.* 2005). Gözlenen sinyallerin sayısı ve şiddetleri ışınlama dozuna, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişir.

Uzun zamandır, canlı organizma metabolizması üzerinde serbest radikallerin rolü bilinmesine rağmen son yıllarda daha popüler hale gelmiştir. Çünkü birçok hastalığın serbest radikaller ile ilgili olduğu bulunmuştur (Machlin and Bendich 1987; Florence 1995; Sakac and Sakac 2000). Öte yandan bilimsel araştırmalarla birçok doğal ürünün antioksidan özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Sözlü ve basılı medyada serbest radikallerle yaşam niteliği arasındaki ilişki tartışılmaktadır. Ancak bazı serbest radikallerin tehlikeli etkileri olmakla beraber bazılarının hiçbir etkisi yoktur (Yordanov and Mladenova 2003; Talbi *et al.* 2004; Yordanov *et al.* 2009).

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır ve ilk bölümde; disodyum malonate trihidrat $[Na_2C_3H_2O_4 \cdot 3H_2O]$ (DSMT) kompleksine Cu^{2+} katkılandırılarak, potasyum d-glukonat monohidrat $[C_6H_{11}KO_7 \cdot H_2O]$ (PDGM) kompleksine VO^{2+} katkılandırılarak, potasyum dihidrojen sitrat $[C_6H_7KO_7]$ (PDHS) kompleksine Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılandırılarak ve son olarak da tripotasyum sitrat monohidrat $[K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O]$ (TPSMH) kompleksine VO^{2+} katkılandırılarak bakır ve vanadyumun yerleştiği bölgelerde oluşturduğu yapılar incelenmiştir. Bu yapılara ait

toz ve tek kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Kristallerin içerisine farklı şekillerde yerleşen Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonlarının yapı içerisindeki özellikleri incelenerek A ve g tensörleri belirlenmiş ve kristal yapısı ile yerel alan hakkında bilgi elde etmek istenmiştir. Bu kristaller ayrıca optik soğurma spektrometresiyle incelenmiş ve $d-d$ geçiş enerjileri belirlenerek moleküler yörünge katsayıları tayin edilmiştir. Bakır katkılanmış örnekler için elde edilen deneysel Spin-Hamiltonien verilerinden faydalanarak eşlenmemiş elektronun taban durum dalga fonksiyonları belirlenmiştir.

İkinci bölümde, ışınlamadan önce EPR inaktif olan inorganik ve organik yapılar üzerindeki radyasyon etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, saf olarak büyütülmüş disodyum malonate trihidrat [$Na_2C_3H_2O_4 \cdot 3H_2O$] (DSMT) tek kristali Cobalt-60 kaynağı ile gama ışınları ile ışınlanmıştır. Buna ilaveten farklı kompozit diş dolguları radyasyona maruz bırakılmıştır. Bu numunelerde radikal oluşumu, gama ışını, UV, halogen lamba ve LED kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi

2.1.1. Rezonans kavramı

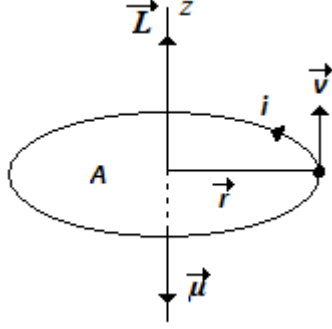
Klasik mekaniğe göre iki basit sarkaç yan yana asılıp birisine hareket verilirse durgun olan sarkaç, hareketliden enerji alarak harekete başlar ve sönüm etkenleri olmayan bir ortamda iki sarkaç arasında enerji alış verişi devam eder. Sarkaçların frekansları birbirine eşit olduğunda, enerji alış verişi en üst düzeye gelir ve rezonans durumu meydana gelir.

Kuantum mekaniğinde ise rezonans olayına örnek olarak ışığın maddeyle etkileşmesi verilebilir. Bu durumda, atom ve elektromanyetik alan birbiri ile etkileşen iki periyodik sistem olarak alınabilir. Atomların doğal frekansları geçiş frekanslarıdır ve elektromanyetik alan frekansı geçiş frekansına ayarlanırsa klasik mekanikteki duruma benzer bir durum meydana gelir. Elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da uyarılmış atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır. Birinci duruma enerji soğurulması, ikincisine ise enerji salınması denir (Apaydın 1991). Genel olarak, elektron veya çekirdek spin durumları arasındaki geçişleri inceleyen spektroskopik teknikler “rezonans” terimi ile adlandırılırlar ve genellikle enerji seviyeleri uygun bir elektromanyetik alan frekansı ile rezonansa getirilir (Atkins *et al.* 2009).

2.1.2. Manyetik moment

Elektronlar atom çekirdeği etrafında yaptıkları dolanım hareketi sonucu sahip oldukları yörünge açısız momentumunun yanında spin açısız momentumuna da sahiptir. Yörünge ve spin açısız momentumları, manyetik momente sebep olduklarından dolayı

elektronlar ile çekirdek manyetik momente sahiptir diyebiliriz. Bunlar küçük mıknatıslar gibi davranırlar (Atkins *et al.* 2009).



Şekil 2.1. q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı bir çember etrafında dönmesinden dolayı oluşan manyetik dipol moment.

Klasik elektromanyetik kurama göre, A alanına sahip dairesel bir ilmekten geçen i akımı, ilmek düzlemine dik doğrultuda bir manyetik moment oluşturur (Şekil 2.1). Bu durumda, sabit bir eksen etrafında dönen yüklü parçacık, bu hareketinden dolayı bir manyetik momente sahip olur. Yüğü q , kütlesi m , dönme eksenine uzaklığı r ve çizgisel hızı v olan bir parçacık için,

$$\mu_z = iA \quad (2.1)$$

$$i = qv/2\pi r \quad (2.2)$$

ve

$$A = \pi r^2 \quad (2.3)$$

yazılabilir.

Manyetik momentin z doğrultusunda yöneldiği göz önüne alınır ve denklem (2.1)'de kullanılırsa,

$$\mu_z = \frac{q}{2} vr \quad \text{veya} \quad \mu_z = \frac{q}{2m} vrm \quad (2.4)$$

elde edilir. $L_z = mvr$ ise, parçacığın dönme eksenine göre açısal momentumudur. Buradan,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} L_z \quad (2.5)$$

yazılabilir. $\gamma = \frac{q}{2m}$ oranına *jiromanyetik oran* denir. Bu ifade kullanıldığında, manyetik moment ile açısal momentum birbirine

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (2.6)$$

şeklinde bağlanır.

2.1.3. Elektronun manyetik momenti

Atomik yörüngede dolanan elektron kararlı bir akım halkası oluşturur ve bu hareketinden dolayı yörünge açısal momentumuna sahip olur. Elektronun sahip olduğu yörünge hareketine ek olarak bir de spin hareketi vardır. Yörünge hareketinden dolayı oluşan yörünge açısal momentumu ve spin hareketinden dolayı oluşan spin açısal momentumuna birer manyetik moment eşlik eder. Elektronun yükü e , kütlesi m_e , yörünge açısal momentumu L ve spin açısal momentumu S ile gösterilirse yukarıdaki ifadeler,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}, \quad \gamma_e = \frac{1}{2m_e} e \quad (2.7)$$

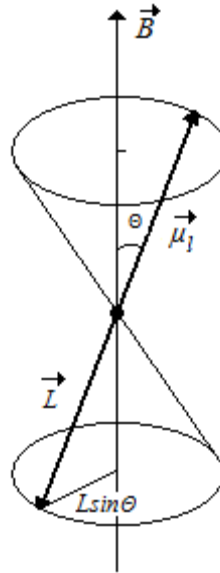
$$\vec{\mu}_l = g_l \gamma_e \vec{L} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde,

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (2.9)$$

yazılır. Elektronunda yörünge açısal momentuma ve spin açısal momentuma daima zıt yönde yörünge ve spin manyetik momentler karşılık gelir.

$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S}$ ifadesinde g 'ye **spektroskopik yarıma çarpanı** adı verilir. g_e serbest elektron için 2,002319 değerini alır. g -değeri, relativistik etkilerden ve elektronun elektronu çevreleyen vakumun elektromanyetik dalgalanmalarıyla etkileşmesinden kaynaklanarak farklı değerler alır (Atkins *et al.* 2009). Elektronun manyetik momenti genelde Bohr magnetonu (β_e) cinsinden ifade edilir ve



Şekil 2.2. Manyetik momentin dış manyetik alanda presesyonu (Atherton 1973).

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,273 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

değerini alır. Dolayısıyla elektronun spin manyetik momenti,

$$\vec{\mu} = -g \frac{\beta_e}{\hbar} \vec{S} \quad (2.10)$$

ile verilir. Kuantum mekaniğine göre manyetik moment kuantumlanmıştır ve S açısal momentumun yalnızca bir bileşeni kesin olarak belirlenebilir, $S_z = m_s \hbar$ olarak gösterilen bu bileşen $(2S+1)$ tane değer alır. O halde deneysel gözlemlerden yararlanarak elde edilen g çarpanı da kullanılarak manyetik moment,

$$\mu_z = -g \frac{\beta_e}{\hbar} S_z = -g \beta_e m_s \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde, spin açısal momentumu I olan çekirdeğin manyetik momenti,

$$\vec{\mu} = g_n \beta_n \vec{I} \quad (2.12)$$

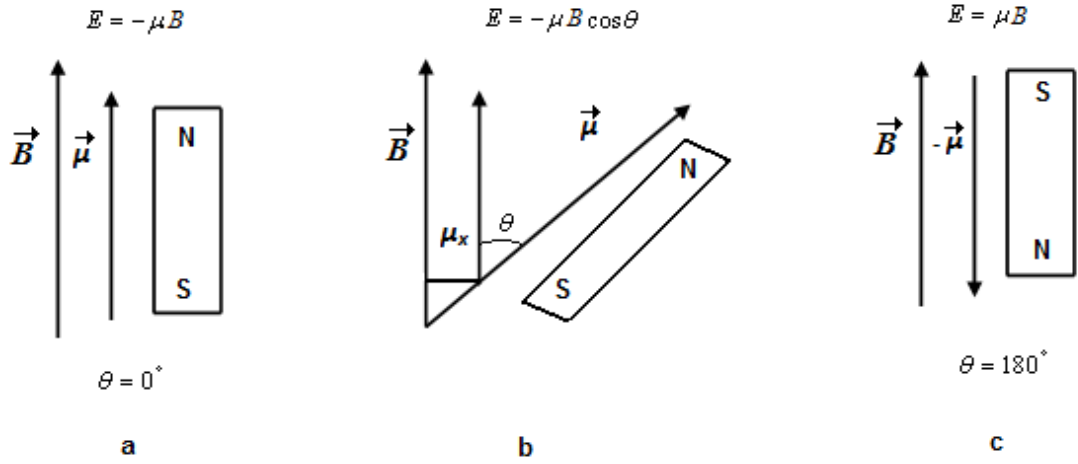
olarak yazılır.

2.1.4. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı

Manyetik momenti μ olan bir sistem B manyetik alanına yerleştirilirse manyetik moment vektörü Şekil 2.3’de gösterildiği gibi manyetik alana göre belirli yönelimler alır. Manyetik alan içinde manyetik momentin kazandığı enerji,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta \quad (2.13)$$

şeklinde olur.



Şekil 2.3. θ manyetik alan ile dipol moment arasındaki açı olmak üzere, klasik manyetik dipol momentin enerjisi (Wertz and Bolton 1972).*

*a) $\theta=0$ için enerjinin minimum değeri b) θ 'nın keyfi bir değeri için c) $\theta=180$ için enerjinin maksimum değeri.

Burada θ , manyetik alan ile manyetik moment vektörü arasındaki açıdır ve enerji ifadesi,

$$E = g\beta S B \cos \theta = g\beta m_s B \quad (2.14)$$

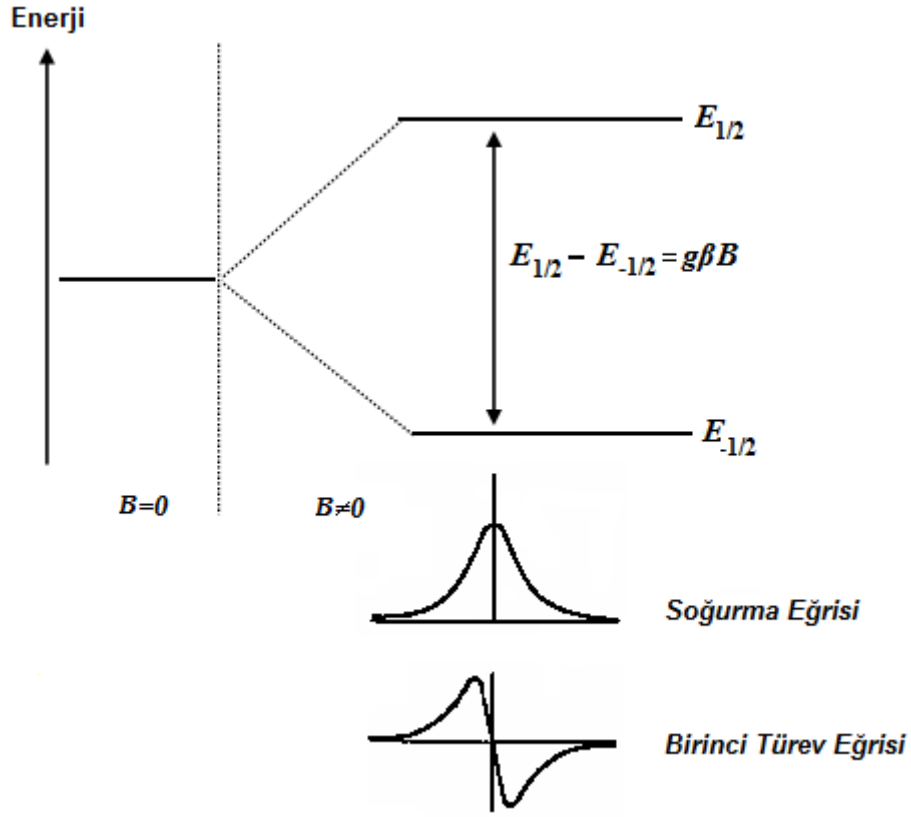
olarak yazılır. $m_s = \pm 1/2$ değerlerini aldığı için bu durumlara karşılık gelen enerjiler,

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta B$$

$$E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta B \quad (2.15)$$

değerlerini alır. Bu iki durum arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g\beta B \quad (2.16)$$



Şekil 2.4. Serbest elektrona ait Zeeman yarılmaları

olarak yazılır. Bu durumda, manyetik momentler aralarında ΔE enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelim kazanırlar. Sistem üzerine bu enerji farkı kadar bir elektromanyetik dalga gönderilirse bir enerji soğrulması meydana gelir ve EPR’de bir rezonans geçişi oluşur.

$$h\nu = g\beta B \quad (2.17)$$

bağıntısı ile verilen bu duruma EPR’de rezonans şartı adı verilir ve bu şart sağlanmadıkça EPR’de geçiş asla gözlenemez (Apaydın 1991).

2.1.5. g-faktörü

EPR spektrumlarında meydana gelen rezonans manyetik alanlarının örnekten örneğe değişiklik göstermesi, örgüde oluşan paramanyetik merkezlerin manyetik momentlerinin serbest elektron manyetik momentine eşit olmamasından kaynaklanır. Paramanyetik merkezlerde manyetik momentlere her zaman yörüngesel hareketlerden bir katkı gelir. Bir atomun serbest olması demek, atomun içinde bulunduğu molekül sel ya da kristal yapı tarafından oluşturulan alandan etkilenmemesi anlamına gelir. Böyle bir atomda, yörünge açısal momentum ile spin açısal momentum çeşitli şekillerde bağlaşım meydana getirirler (Şekil 2.5). En yaygın bağlaşım biçimi Russel-Saunders bağlaşımıdır. Bu bağlaşımında toplam spin açısal momentum,

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (2.18)$$

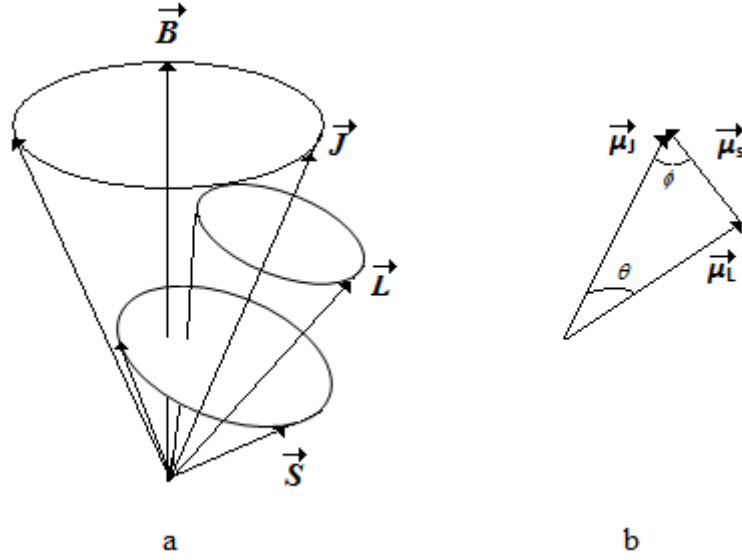
ile toplam yörünge açısal momentum,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (2.19)$$

ve toplam açısal momentum,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.20)$$

olarak yazılır.



Şekil 2.5. Serbest elektronun B manyetik alanı içinde; a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum ve b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri.

Bu durumda \vec{J} toplam açısal momentuma karşılık gelen $\vec{\mu}_J$ toplam manyetik moment,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.21)$$

şeklinde olur. Burada (\vec{L}, \vec{J}) \vec{L} ile \vec{J} arasındaki, (\vec{S}, \vec{J}) ise \vec{S} ile \vec{J} arasındaki açıları göstermektedir. Yörünge manyetik moment $\vec{\mu}_L = -\beta_e \vec{L}$, spin manyetik moment $\vec{\mu}_S = -2\beta_e \vec{S}$ ve toplam manyetik moment $\vec{\mu}_J = -g_J \beta_e \vec{J}$ ifadeleri denklem (2.21)'de yerine yazılırsa,

$$g_J = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (2.22)$$

bulunur. Burada,

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = (J^2 + L^2 - S^2) / 2LJ$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = (J^2 + S^2 - L^2) / 2SJ$$

$$L^2 = L(L+1), \quad S^2 = S(S+1) \quad \text{ve} \quad J^2 = J(J+1) \quad (2.23)$$

bağıntılarından faydalanarak,

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

elde edilir. Bu ifade spektroskopik yarıma çarpanı olarak bilinir ve g ile gösterilir (Wetz and Bolton 1972). g -çarpanı, manyetik sistemin hızlı ve gelişigüzel hareketler yaptığı düşük viskoziteli sıvılarda yönelimden bağımsızdır ve izotropik değer olarak adlandırılır; ancak diğer sistemlerde manyetik alan içindeki yönelime bağlı olur ve anizotropik değerler olarak bilinir (Tabner 1976).

2.2. Işınlama Etkisi

EPR spektroskopisiyle paramanyetik özellik gösteren maddeler incelenebildiği gibi diamanyetik özellik gösterdiği halde çeşitli yöntemler kullanılarak paramanyetik hale getirilebilen maddeler de incelenebilir. Bu yöntemler; kimyasal reaksiyonlar, ısıtma, spin etiketleme, paramanyetik iyon katkılama, mekanik kuvvetler, yüksek enerjili fotonlarla ışınlama, yüksek enerjili parçacıklarla ışınlama olarak sayılabilir.

Sayılan yöntemler içerisinde radikal yada paramanyetik özellik oluşturmak için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında ışınlama gelmektedir. Radikal, yapısında eşlenmemiş elektron bulduran atom veya moleküllere verilen genel bir isimdir. Işınlama işlemi; elektron, proton, nötron gibi yüksek enerjili parçacıklarla yada mor-

ötesi ışınlar, x-ışınları ve gama ışınları gibi yüksek enerjili fotonlar kullanılarak oluşturulabilir. Işınlama sürecinde, maddenin katı, sıvı veya gaz oluşuna, ışının enerjisine, basınç ve sıcaklık gibi çevresel etkenlere bağlı olarak madde içinde çeşitli bozukluklar meydana gelebilir. Katı maddelerde ışınlama ile madde içinde atom, atom grupları veya moleküllere ait bağlar koparılır, sürüklenir ve bir bölgede tuzaklanır. Kristal örgüde tuzaklanan parçalar, her zaman paramanyetik olmayabilir ya da sürüklendikleri bölgelerde yeni bağlar yaparak diamanyetik hale geçebilirler. Ayrıca ışınlama ile oluşan çatlaklar arasına giren bir elektron, atom veya atom grupları tuzaklanabilir. Katı örgü içinde tuzaklanan bu paramanyetik merkezler; basınç ve sıcaklık gibi çevre etkilerine bağlı olarak geri birleşebilir ya da başka bağlar oluşturarak diamanyetik hale gelebilirler. Bu şekilde oluşan radikallerin ömürleri milisaniye mertebesi kadar çok kısa olabileceği gibi yıllar mertebesinde de olabilir. Katı haldeki maddelere nazaran sıvı ve gaz halinde olan maddelerde oluşabilecek radikallerin ömürleri, atom veya moleküllerin sürekli ve hızlı hareketlerinden dolayı EPR ile belirlenemeyecek kadar kısa sürelidir. Bu durumlarda, numunenin EPR spektrumlarının ışınlama sırasında kaydedilmesi daha uygun olur.

Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamayla kıyaslandığında, parçacıklarla ışınlamada parçacıklar maddenin içine nüfuz etmeyip yüzeyine yakın katmanlarda durdurulduklarından bozukluklar daha çok madde yüzeyinde oluşur. Yüksek enerjili fotonlarla ışınlama, madde içine yeni parçacık sokmadığı ve daha girici olduğu için daha çok tercih edilir (Yerli 2002; Yıldırım 2007).

EPR’de çizgi sayısı ve şiddet dağılımları

İzinli geçişler göz önünde bulundurulduğunda eşlenmemiş elektronun çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileşmesi ile EPR spektrumunda şiddet dağılımı özdeş olan $2I+1$ tane çizgi gözlemlenir. Eğer elektron özdeş n tane çekirdekle etkileşiyorsa bu durumda şiddetleri özdeş olmayan $2nI+1$ tane çizgi oluşur. Yapıda, birinci grupla özdeş olmayan başka bir çekirdek grubu daha varsa çizgi sayısı $(2n_1I_1+1) \cdot (2n_2I_2+1)$ şeklinde değişecektir. Böylece yapıda N tane çekirdek grubu varsa çizgi sayısı

$(2n_1I_1+1) \cdot (2n_2I_2+1) \cdot \dots \cdot (2n_NI_N+1)$ olur. Çizelge 2.1’de farklı çekirdek spin değerleri ve farklı sayıda çekirdek grupları için elde edilen çizgi şiddet dağılımları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı çekirdek spin değerleri ve farklı sayıda çekirdek grupları için elde edilen çizgi şiddet dağılımları.

Çekirdek Spini (I)	Çekirdek Sayısı (n)	Çizgi Şiddet Dağılımı
0	1,2,3,...	1
1/2	1	1 1
	2	1 2 1
	3	1 3 3 1
	4	1 4 6 4 1
	5	1 5 10 10 5 1
1	1	1 1 1
	2	1 2 3 2 1
	3	1 3 6 7 6 3 1
3/2	1	1 1 1 1
	2	1 2 3 4 3 2 1
	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1

2.3. Spin-Hamiltonieni

Bir katı örgü içine yerleşmiş paramanyetik merkezde yörünge hareketi tümüyle etkisiz değildir ve toplam mıknatıslanmaya biraz da olsa katkı getirir. Bu etkinin incelenmesi Hamiltonien içindeki diğer etkileşimlerin büyüklüğünün belirlenmesine bağlıdır. Bir paramanyetik merkezi niteleyen genel enerji Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_{SY} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{eZ} + \mathcal{H}_{S\zeta} + \mathcal{H}_{\zeta Z} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

\mathcal{H}_S : Elektronların kinetik enerjisi ile Coulomb etkileşmelerine karşı gelen potansiyel enerjisinin toplamı,

\mathcal{H}_K : Paramanyetik merkezi çevreleyen yüklü iyonların oluşturduğu kristal alana karşı gelen enerji,

\mathcal{H}_{SY} : Yörünge açısal momentum ile spin açısal momentum arasındaki spin-yörünge etkileşme enerjisi,

\mathcal{H}_{SS} : Paramanyetik merkezdeki elektron spinleri arasındaki spin-spin etkileşimi,

\mathcal{H}_{eZ} : Elektron spini ile dış manyetik alan arasındaki elektron Zeeman etkileşme enerjisi,

\mathcal{H}_{sC} : Elektron spini ile çekirdek spini arasındaki aşırı ince yapı etkileşme enerjisi,

\mathcal{H}_{cZ} : Çekirdek spini ile dış manyetik alan arasındaki çekirdek Zeeman etkileşme enerjisini,

göstermektedir. Denklem (2.25) ifadesi ile verilen genel enerji Hamiltonieninin indirgenmiş biçimi,

$$\mathcal{H} = \beta_e \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{I}} + h \hat{\mathbf{I}} \cdot \bar{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{I}} - g_n \beta_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}$$

olarak yazılabilir. Burada, birinci terim elektron-Zeeman, ikinci terim sıfır alan yarılması, üçüncü terim aşırı ince yapı yarılması, dördüncü terim çekirdek kuadrapol ve son terim çekirdek-Zeeman enerji terimlerini göstermektedir (Apaydın 1991).

2.3.1. Spin-yörünge etkileşmesi ve anizotropik g -faktörü

Birçok molekülün temel durumu sıfır yörünge açısal momentuma sahip olduğu için bu durumda g faktörünün serbest elektron değerinde olması beklenir. Ancak spin-yörünge etkileşmesi “saf spin” temel durumla belli uyarılmış durumları karıştırması halinde bu temel durumda görünecek küçük bir yörünge açısal momentum katkısına sebep olur.

Paramanyetik merkezdeki elektron, spin hareketine ek olarak yörünge hareketine de sahip olduğundan g değerine, hem spin hem de yörünge hareketinden katkı gelir. g değerinin yörünge hareketine bağlı olarak değişmesi, onun anizotropik yapıda olduğunu gösterir ve anizotropiğin sebebi spin-yörünge etkileşmesidir. Spin-yörünge etkileşmesinin de duruma dahil olması sonucu spin-Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \beta \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (2.26)$$

şeklinde yazılır. Burada, g_e serbest elektronun g faktörü, λ spin-yörüne etkileşme sabiti ve üçüncü terim de manyetik alan-yörünge etkileşme terimidir. Denklem (2.26) ile verilen Hamiltonienin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak, yönelime bağlı bir \overline{g} tensöründe tüm etkileşmeleri içine alan

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \mathbf{B} \cdot \overline{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.27)$$

Hamiltonien yardımı ile bulunur. Burada

$$\mathbf{B} = B_x \hat{i} + B_y \hat{j} + B_z \hat{k} \quad (2.28)$$

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

dir. \overline{g} gerçek bir tensör olmak üzere,

$$\overline{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

olarak yazılırsa Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

şeklinde yazılır. \overline{g} tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımı haline dönüştürülür. \overline{g} tensörünü oluşturmak için,

$$\mathbf{B}_{etkin} = \frac{1}{g_e} \overline{g} \cdot \mathbf{B}, \quad \mathbf{B}_{etkin}^T = \frac{1}{g_e} \mathbf{B}^T \cdot \overline{g} \quad (2.31)$$

yazılabilir. Buradan etkin alanın büyüklüğü,

$$B_{etkin} = \left[\left(\frac{1}{g_e} \mathbf{B}^T \cdot \overline{g} \right)^T \frac{1}{g_e} \overline{g} \cdot \mathbf{B} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

şeklinde yazılır. Uygun işlemler yapılırsa,

$$B_{etkin} = \frac{1}{g_e} \left[(\mathbf{B}^T \cdot \overline{g})^T (\overline{g} \cdot \mathbf{B}) \right]^{1/2} = \frac{1}{g_e} \left[\mathbf{B} \cdot (\overline{g} \cdot \overline{g}^T) \cdot \mathbf{B} \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

olarak yazılır. \mathbf{n} , \mathbf{B} yönünde birim vektör olmak üzere,

$$\mathbf{n} = (\cos \theta_x \hat{i} + \cos \theta_y \hat{j} + \cos \theta_z \hat{k}) = (c_x \hat{i} + c_y \hat{j} + c_z \hat{k})$$

ifadeleri B_{etkin} 'de yerine yazılırsa,

$$B_{etkin} = \frac{1}{g_e} \left[\mathbf{n}^T \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T) \cdot \mathbf{n} \right]^{1/2} B \quad (2.34)$$

elde edilir ve ölçülen yönelime bağlı g^2 tensörü,

$$g^2 = \mathbf{n}^T \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T) \cdot \mathbf{n} \quad (2.35)$$

olur.

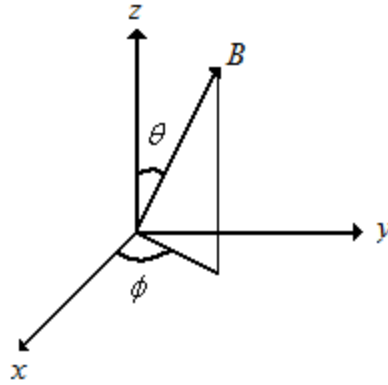
$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad \text{ve} \quad \mathbf{n}^T = [c_x \quad c_y \quad c_z] \quad (2.36)$$

alınırsa,

$$g^2(\theta) = [c_x \quad c_y \quad c_z] \cdot \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

elde edilir. Bu tensörün elemanları manyetik alan xy , yz ve xz düzlemlerine paralel olduğu durumda kristalin döndürülmesi ile bulunur.

Yön kosinüsleri Şekil 2.6'ya göre küresel koordinatlarda,



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

Şekil 2.6. Deneysel koordinat sisteminde B manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

şeklinde verilir. Manyetik alan yz düzleminde kalacak şekilde kristal x eksenini etrafında döndürülürse $\phi = 90^\circ$ olur ve θ , 0° - 180° arasında değiştiği durumda yön kosinüsleri,

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

olur. Elde edilen bu ifadeler denklem (2.37)'de yerine yazılırsa,

$$g^2(\theta) = [0 \quad \sin \theta \quad \cos \theta] \cdot \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

ve burada x eksenini etrafında hareket edildiği için,

$$g^2(\theta) = (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{zz} \cos^2 \theta + 2(gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta \quad (2.39)$$

elde edilir. Diğer düzlemler için de benzer işlemler yapılırsa elde edilecek $g^2(\theta)$ fonksiyonları Çizelge 2.2'deki gibi verilir.

Çizelge 2.2. Belirlenen deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.

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

Bu simetrik ve gerçek g^2 tensörünü \mathbf{R} benzerlik dönüşüm matrisini kullanarak diagonal hale getirebiliriz;

$$\overline{(g)}_d = \mathbf{R} \cdot \overline{(g)} \cdot \mathbf{R}^T \quad (2.40)$$

$$\overline{(g)}_d = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{yx} & R_{zx} \\ R_{xy} & R_{yy} & R_{zy} \\ R_{xz} & R_{yz} & R_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

$$\overline{(g)}_d = \begin{bmatrix} (gg)_x & 0 & 0 \\ 0 & (gg)_y & 0 \\ 0 & 0 & (gg)_z \end{bmatrix}$$

(2.42)

Burada g_x , g_y ve g_z , \overline{g} tensörünün esas eksen değerleridir. R^T , R 'nin transpozsidir. \overline{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması g 'nin izotropik değerini verir ve

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.43)$$

şeklinde gösterilir. Bütün yönelimlerde alınan spektrumlarda $g_x = g_y = g_z$ ise \bar{g} tensörünün izotropik olduğu söylenebilir. Eğer $g_z = g_{//}$ ve $g_x = g_y = g_{\perp}$ ise bu durumda \bar{g} tensörü eksensel simetriktir diyebiliriz. Bu durumda,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad (2.44)$$

yazılabilir. Manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumdaki değerini $g_{//}$ ve manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durumdaki değerini de g_{\perp} olarak adlandırırız (Karabulut 1998).

2.3.2. Aşırı ince yapı yarılması

EPR spektrumunda en önemli özellik aşırı ince yapıdır ve bu özellik bir çeşit parmak izidir. Genel olarak, spektroskopide “aşırı ince yapı” terimi spektrumun yapısı olarak tanımlanır ve eşlenmemiş elektronların çekirdeklerle etkileşmesine bağlıdır. Manyetik çekirdek yakınında bulunan eşlenmemiş elektron dağılımına bağlı olarak yarılma miktarı değiştiği için spektrum, eşlenmemiş elektron tarafından doldurulan moleküler orbitalleri göstermek için kullanılabilir (Atkins *et al.* 2009).

Bir paramanyetik merkez veya radikalde eşlenmemiş tek bir elektron, sadece dışarıdan uygulanan manyetik alanla etkileştiğinde EPR spektrumunda bir çizgi gözlenir. Bu sadece yapının g çarpanı hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu ortamda eşlenmemiş elektrondan başka etkilerin olduğunu gösterir. Eşlenmemiş elektronun yakınında çekirdek spini sıfırdan farklı ($I \neq 0$) olan bir çekirdek varsa, çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı manyetik alan meydana

getirecektir. Böylece elektron sadece dışarıdan uygulanan alan etkisinde değil çekirdeğin de oluşturduğu manyetik alan etkisinde kalacaktır. Bu durumda, elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$B_{et} = B_{dış} + B_C \quad (2.45)$$

biçiminde olur. Elektronla çekirdek arasındaki bu manyetik etkileşmeye aşırı ince yapı etkileşmesi denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir. Çekirdek manyetik kuantum sayısı m_I , toplam $(2I+1)$ tane değer aldığından dolayı çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan da $(2I+1)$ tane değer alacaktır. Sonuç olarak elde edilen EPR spektrumunda rezonans çizgileri de $(2I+1)$ tane olacaktır. Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlar Fermi etkileşmesi sonucu ortaya çıkan izotropik ve eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmeleri sonucu oluşan anizotropik aşırı ince yapı yarılmasıdır.

2.3.2.a. İzotropik aşırı ince yapı yarılması

Aşırı ince yapı etkileşmesi, elektron ile çekirdek spin sistemleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğu için manyetik alan içinde manyetik momentleri $\vec{\mu}_1$ ve $\vec{\mu}_2$ olan dipolleri göz önüne alalım. Bu dipollerden biri diğerinin bulunduğu nokta etrafında manyetik alan oluşturur. İki dipol arasındaki etkileşme Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_1)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_2) \quad (2.46)$$

olarak yazılır. Böyle bir sistemde dipol-dipol etkileşme enerjisi,

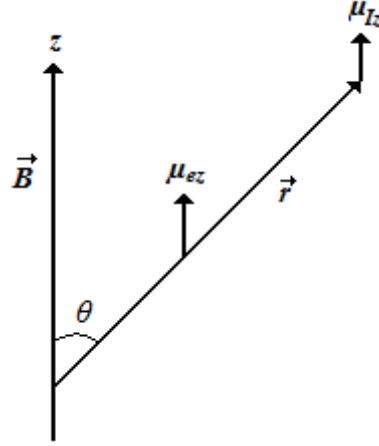
$$E = \frac{(1 - 3\cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{1z} \mu_{2z} \quad (2.47)$$

$$B_{yerel} = \frac{(1-3\cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{Iz} \quad (2.48)$$

olmak üzere,

$$E = B_{yerel} \mu_{eZ} \quad (2.49)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.7. Çekirdek manyetik moment ile elektron manyetik moment arasındaki dipolar etkileşme.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi μ_{Iz} ve μ_{eZ} sırasıyla çekirdek ve elektron manyetik momentlerinin z bileşenleri; r dipoller arasındaki mesafe; θ ise iki dipölü birleştiren doğru ile manyetik alan doğrultusu arasındaki açıdır. (2.48) ifadesine göre yerel alan yöneline bağlıdır. Ancak elektron uzayda bir noktada yerleşik olmadığı için elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, tüm uzaydaki yönelimler üzerinden alınan ortalama değere yakın olur. Eğer elektron s atomik yörüngede olduğu gibi eşit yönelimlere sahip ise ortalama yerel alan, küre üzerinde $\cos^2 \theta$ ’nin ortalama değerinin alınıp eklenmesi ile elde edilir. Bu durumda ortalama değer hesaplanıp denklem (2.48)’de yerine koyulursa ($1-3\cos^2 \theta=0$) yerel manyetik alan sıfır olacaktır. O halde s orbitalindeki elektron için aşırı ince yapı yarılmasının kaynağı dipol-dipol etkileşmesi değildir. Bu duruma izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi yada Fermi

etkileşmesi denir. Başka bir ifade ile, eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki yönelimden bağımsız etkileşmeye Fermi etkileşmesi adı verilir. Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun çekirdeğin yanında bulunma ihtimali sıfırdan farklı olmalıdır. Bu şartı sağlayan orbital s orbitalidir. Çünkü p , d , f orbitalleri çekirdekte düğümlere sahip olduğundan çekirdekte bulunma ihtimali sıfırdır.

Fermi etkileşmesi enerji Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.50)$$

$$\mathcal{H}_F = A \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.51)$$

$$A = \frac{8\pi}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.52)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, A : İzotropik aşırı ince yapı etkileşme sabiti ve $|\psi(0)|^2$ ise $r=0$ 'da elektronun olasılık yoğunluğudur.

Bağıntıdan da açıkça görüldüğü gibi, enerji Hamiltonieninin sıfırdan farklı bir değer alması ancak $|\psi(0)|^2$ sıfırdan farklı olması ile açıklanabilir (Apaydın 1991).

2.3.2.b. Anizotropik aşırı ince yapı yarılmaları

Şimdi de dipolar etkileşmeden kaynaklanan aşırı ince yapı etkileşme terimine bakalım. Çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı elektronun bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturur. Oluşan bu manyetik alan

$$\vec{B}_d = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_n}{r^3} = \frac{3g_n\beta_n(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{g_n\beta_n\hat{\mathbf{I}}}{r^3} \quad (2.53)$$

biçiminde yazılır. Manyetik alanla etkileşen elektron,

$$E = -\vec{B}_d \cdot \vec{\mu} = gg_n\beta\beta_n \left[\frac{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}}{r^3} \right] \quad (2.54)$$

enerjisini kazanır. Gerekli vektörel çarpımlar yapıldığında,

$$E = gg_n\beta\beta_n \hat{\mathbf{I}} \cdot \overset{=d}{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.55)$$

elde edilir. $\overset{=d}{\mathbf{A}}$, dipolar etkileşme tensörü olup,

$$\overset{=d}{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

tensör elemanları,

$$\overset{=d}{A}_{ii} = gg_n\beta\beta_n \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (i=x,y,z) \quad (2.57a)$$

$$\overset{=d}{A}_{ij} = gg_n\beta\beta_n \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i,j=x,y,z) \quad (2.57b)$$

olur. Bu gerçel ve simetrik olan tensör, hermitik olduğu için özdeğerleri de gerçektir. Tensörün izi sıfırdır ve bir benzerlik dönüşümüyle tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olur. Yani dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Sıvı ve gaz fazında kaydedilen EPR spektrumlarında hızlı ve rastgele dönme hareketlerinden dolayı

dipolar kısım ortalanacağı için gözlemlenemez ve sadece izotropik kısım gözlenir. Toplam aşırı ince yapı etkileşme enerjisi, Fermi etkileşme ve dipolar etkileşme enerjileri toplamı şeklinde alınır, Hamiltonien

$$\mathcal{H} = h\hat{\mathbf{S}} \cdot (\overline{au} + \overline{A}^d) \cdot \hat{\mathbf{I}} = h\hat{\mathbf{S}} \cdot \overline{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.58)$$

olarak yazılır. Burada, \overline{u} birim tensör, $\overline{A} = \overline{au} + \overline{A}^d$ toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür. Bu ifadenin açık yazılımı,

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

olup anizotropik aşırı ince yapı yarılmasının yönelime bağlı izdüşümü,

$$A^2 = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{n})^T \cdot (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{n}) = \mathbf{n}^T \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T) \cdot \mathbf{n} = \mathbf{n}^T \cdot \mathbf{AA} \cdot \mathbf{n} \quad (2.60)$$

şeklinde yazılır. Matris biçiminde ise,

$$A^2(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

ve bu ifadenin açık yazılımı,

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \phi) = & (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi + \\ & 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + \\ & (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (2.62)$$

olur. Manyetik alan xz düzleminde olsun ve z eksenini ile yaptığı açı da θ olsun, $\phi = 0$ olduğu için

$$A^2(\theta) = (AA)_{xx} \sin^2 \theta + (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \quad (2.63)$$

şeklinde yazılır. Diğer düzlemler için de aynı işlemler yapılırsa elde edilen $A^2(\theta)$ ifadeleri Çizelge 2.3'deki gibi olur. Uygun benzerlik dönüşümü altında A^2 tensörü diagonal hale getirilir. Benzerlik dönüşüm matrisi \mathbf{R} , diagonal $\overline{\overline{A}}^2$ tensörü de $(\overline{\overline{A}}^2)^d$ olarak alınırsa, $(\overline{\overline{A}}^2)^d = \mathbf{R} \cdot (\overline{\overline{A}}^2) \cdot \mathbf{R}^T$ olur ve

$$(\overline{\overline{A}}^2)^d = \begin{bmatrix} (AA)_x & 0 & 0 \\ 0 & (AA)_y & 0 \\ 0 & 0 & (AA)_z \end{bmatrix} \quad (2.64)$$

şeklinde elde edilir.

$\overline{\overline{A}}^2$ 'nin esas eksen değerleri A_x , A_y , A_z olarak alınırsa izotropik değer $a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)$ olur. Diğer bir durum eksensel simetrik durum adını alır, $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{\parallel}$ şeklindedir ve izotropik değer,

$$a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.65)$$

olarak yazılır.

Çizelge 2.3. Belirlenen deneysel eksen takımına göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.

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

2.4. Aşırı İnce Yapı Yarılımlarına 2. Derece Pertürbasyon Katkıları

Aşırı ince yapı, elektron Zeeman ve çekirdek Zeeman etkileşimlerinin bulunduğu bir sistemde elde edilecek Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = g\beta BS_z - g_n \beta_n BI_z + a\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.66)$$

biçiminde yazılabilir. Burada,

$$\mathcal{H}' = a\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad \text{olarak alınırsa denklem (2.66),}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}' \quad (2.67)$$

şekline dönüşür. Burada \mathcal{H}^0 ifadesi pertürbe olmamış terimleri, \mathcal{H}' ise birinci mertebeden pertürbe terimi ifade eder. Manyetik alanın z doğrultusunda uygulandığını düşünürsek, $S=1/2$ ve $I=1/2$ değerleri için dalga fonksiyonlarını $|m_s, m_I\rangle$ bazında,

$$\psi_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \psi_2 = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \psi_3 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \text{ ve } \psi_4 = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.68)$$

olarak yazabiliriz. Dış manyetik alanın yokluğunda bu dört durum dejeneredir ve alan uygulandığında birbirinden ayrılır. Pertürbasyon Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}' = a\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} = a[S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z] = aS_z I_z + \frac{a}{2}(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (2.69)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam Hamiltonien ise,

$$\mathcal{H} = g\beta_e B S_z - g_n \beta_n B I_z + aS_z I_z + \frac{a}{2}(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (2.70)$$

olarak düzenlenir. Hamiltonien, $\Delta_1 = g\beta_e B$ ve $\Delta_2 = g_n \beta_n B$ olarak alınıp, denklem (2.68) bazları kullanılarak çözüldüğünde

$$\begin{array}{cccc} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right| & \left[\begin{array}{cccc} \frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{4}a & \frac{a}{2} & \\ 0 & \frac{a}{2} & -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{4}a & \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a \end{array} \right] & & \\ \left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| & & & \\ \left\langle -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right| & & & \\ \left\langle -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| & & & \end{array} \quad (2.71)$$

şeklinde oluşturulur ve denklem (2.70)'de dördüncü terim ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu için göz önüne alınmaz ise Hamiltonien matrisi kolayca köşegenleştirilebilir ve özdeğerler ile özfonksiyonlar aşağıdaki şekilde bulunur;

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, & E_1 &= \frac{1}{2} g\beta B - \frac{1}{2} g_n \beta_n B + \frac{1}{4} a \\
\psi_2 &= \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, & E_2 &= \frac{1}{2} g\beta B + \frac{1}{2} g_n \beta_n B - \frac{1}{4} a \\
\psi_3 &= \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, & E_3 &= -\frac{1}{2} g\beta B - \frac{1}{2} g_n \beta_n B - \frac{1}{4} a \\
\psi_4 &= \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, & E_4 &= -\frac{1}{2} g\beta B + \frac{1}{2} g_n \beta_n B + \frac{1}{4} a
\end{aligned} \tag{2.72}$$

Seçim kurallarına ($\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$) göre izinli geçişler, $\psi_1 \rightarrow \psi_3$ ve $\psi_2 \rightarrow \psi_4$ arasında meydana gelir. Bu geçişlere karşılık gelen enerjiler ise,

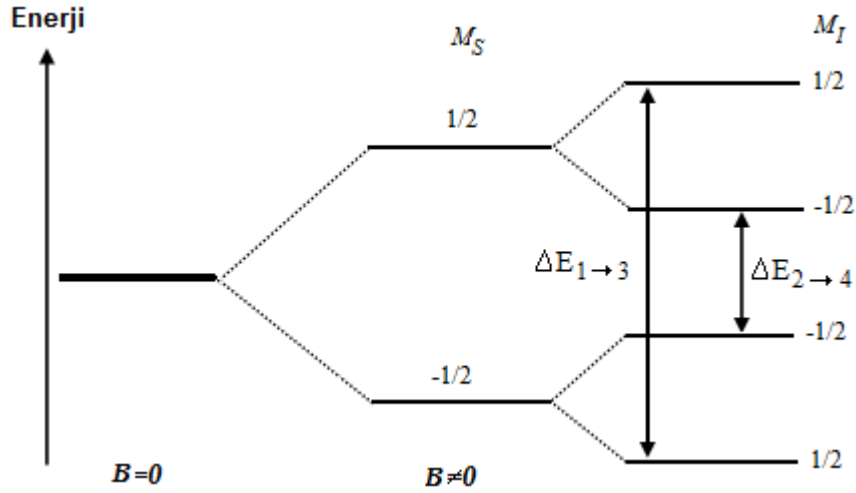
$$\Delta E_{1 \rightarrow 3} = E_1 - E_3 = g\beta B + \frac{1}{2} a$$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 4} = E_2 - E_4 = g\beta B - \frac{1}{2} a \tag{2.73}$$

olur. Şekil 2.8'de $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için mevcut enerji düzeylerinin yarılımları ve izinli geçişler gösterilmiştir.

Genel Hamiltonien bağıntısındaki (denklem 2.70) son terim ihmal edilemeyecek kadar küçük değilse, aynı sisteme ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi uygulanır. Bu durumda dalga fonksiyonları ve enerjiler,

$$\psi_i = \psi_i^{(o)} - \sum_j \frac{\langle i | \mathcal{H} | j \rangle}{E_i^{(o)} - E_j^{(o)}} \psi_j^{(o)} \tag{2.74}$$



Şekil 2.8. $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için enerji düzeylerinde meydana gelen yarılmalar ve izinli geçişler.

$$E_i = E_i^{(o)} + \langle i | \mathcal{H}' | i \rangle - \sum_{i \neq j} \frac{\langle i | \mathcal{H}' | j \rangle \langle j | \mathcal{H}' | i \rangle}{U_j^{(o)} - U_i^{(o)}} \quad (2.75)$$

olmak üzere, \mathcal{H}' terimi $\mathcal{H}' = a\vec{S} \cdot \vec{I} = a[S_z I_z + S_y I_y + S_x I_x]$ şeklinde alınır. Elektron ve çekirdek spin merdiven operatörleri,

$$a[S_y I_y + S_x I_x] = \frac{1}{2} a(S^+ I^- + S^- I^+) \quad (2.76)$$

olarak alınırsa, ikinci merteye enerji ve dalga fonksiyonları denklem (2.77-78) ifadeleri ile verilir.

$$\psi_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\psi_2 = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta B + g_n \beta_n B)} \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.77)$$

$$\psi_3 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta B + g_n\beta_n B)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\psi_4 = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta B - \frac{1}{2} g_n\beta_n B + \frac{1}{4} a$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g\beta B + \frac{1}{2} g_n\beta_n B - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4(g\beta B + g_n\beta_n B)^2} \quad (2.78)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} g\beta B - \frac{1}{2} g_n\beta_n B - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4(g\beta B + g_n\beta_n B)^2}$$

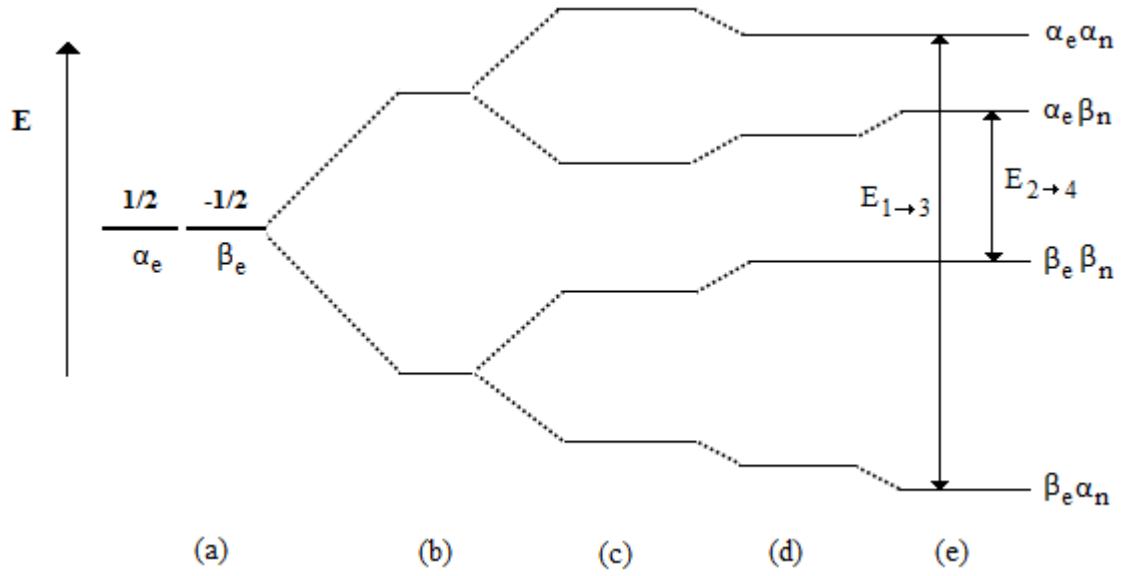
$$E_4 = -\frac{1}{2} g\beta B + \frac{1}{2} g_n\beta_n B + \frac{1}{4} a$$

Bu denklemler daha düzenli olarak aşağıdaki biçimde yazılabilir:

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta B - \frac{1}{2} g_n\beta_n B + \frac{1}{4} a$$

$$E_{2,3} = -\frac{1}{4} a \mp \frac{1}{2} (g\beta B + g_n\beta_n B) \sqrt{1 - \frac{a^2}{4(g\beta B + g_n\beta_n B)^2}} \quad (2.79)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g\beta B + \frac{1}{2} g_n\beta_n B + \frac{1}{4} a$$



Şekil 2.9. $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için ikinci mertebeden etkileşimler sonucu enerji düzeylerinde meydana gelen (a) Sıfır manyetik alan (b) Elektron-Zeeman (c) 1. mertebeden aşırı ince yapı (d) Çekirdek-Zeeman (e) 2. mertebeden aşırı ince yapı etkileşim yarılımları.

İkinci mertebe pertürbasyon durumunda izinli geçiş sayısı aynıdır, ancak elde edilen spektrumlarda çizgiler arası mesafe, çekirdek manyetik spin kuantum sayısının negatif değerlerine doğru gittikçe artar (Şekil 2.9) ve ikinci mertebe düzeltmenin gerekip gerekmediği böylece anlaşılabilir. Manyetik alan taramalı bir spektrumda çizgi yerleri,

$$B_{m_I} = g\beta B_0 + am_I + \frac{h^2 A^2}{2g\beta B_0} \{I(I+1) - m_I^2\} \quad (2.80)$$

olarak verilir. Burada ilk terim elektron-Zeeman etkileşim terimi, ikinci terim 1. mertebeden katkı terimidir. İkinci mertebeden katkı son terimden gelmektedir. İkinci dereceden etkileşme EPR spektrumlarında yapısal bir değişiklik oluşturmaz sadece enerji düzeylerinde aşağı alana doğru kayma meydana getirir (Karabulut 1998).

2.5. Geçiş Metal Elementleri

Periyodik çizelgede *II A* grubu ile *III A* grubu arasında kalan ve on alt grup oluşturan elementlere geçiş elementleri denir. Geçiş metal elementlerinin bazı özellikleri aşağıda sıralandığı gibidir.

- Geçiş metalleri denilince element yada bileşik halinde *d* veya *f* yörüngeleri kısmen dolu elementler anlaşılır.
- Hepsisi yüksek sıcaklıklarda eriyen, elektriği ve ısıyı iyi ileten metallerdir.
- Kolayca ve değişik ligantlarla kompleks oluşturabilirler. Oluşan kompleksler renkli ve paramanyetik özellik gösterir.
- Geçiş metalleri çok sert olduğundan metalik bağlarla birlikte kovalent bağlar da oluşturmaktadırlar. Buradaki kovalent bağ, kısmen dolu *d* yörüngelerini komşu metal atomları ile ortaklaşa kullanılmasından ileri gelmektedir.
- Bu elementlerinin çoğunun atomlarındaki değerlik elektronları birden fazla alt düzeye (*d* veya *f* alt düzeyleri) dağılmıştır ve aynı bir metal farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Geçiş metal elementlerinin *d* veya *f* orbitalleri tam dolu olmadığı için bu iyonlar renklidir.
- Geçiş metallerinin kendi aralarında yaptıkları bazı bileşikler (özellikle lantanidlerle *3d* geçiş elementleri arasında oluşan) çok güçlü manyetik özellikler gösterir. Pahalı olan bu maddeler çeşitli alanlarda zamanla daha yaygın bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır.

EPR çalışmalarında geçiş metal iyonlarının kompleks yapılar safsızlık olarak katkılanırılması, kompleksin elektronik yapısının belirlenmesinde önemlidir. EPR çalışmalarında geçiş metal iyonlarının incelenmesinin temel sebepleri şöyledir;

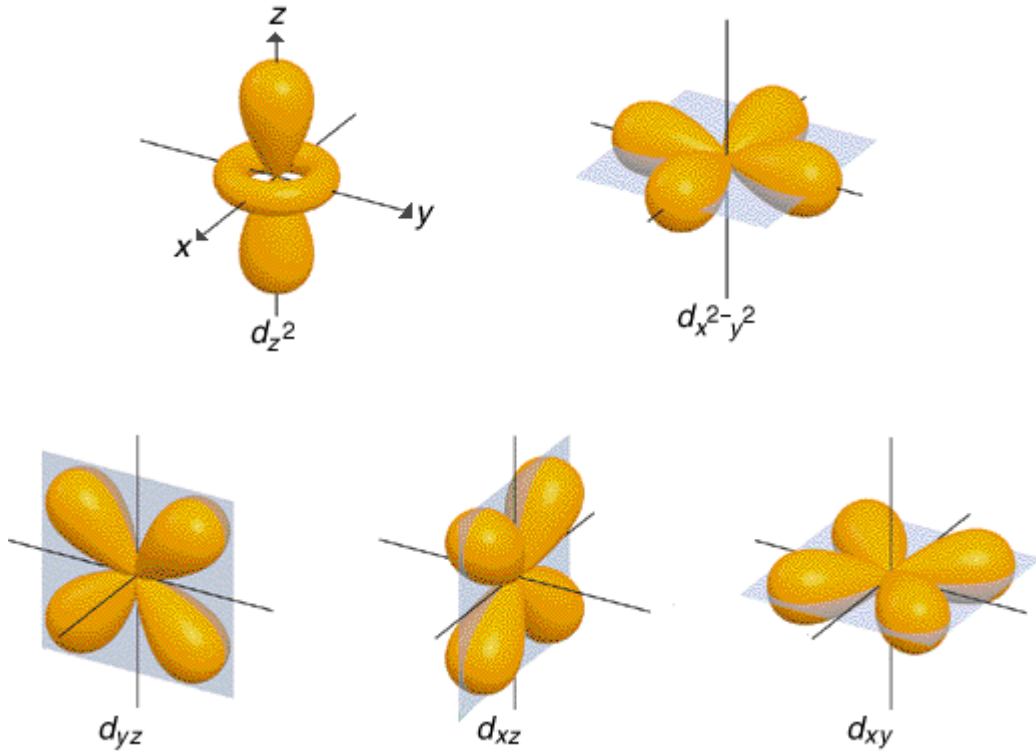
- Hazırlanmasının kolay ve kararlılığının çok iyi olması,
- Yerel simetrisinin ve geometrilerinin çok sade olması, elektronik geçişlerin kolay bir şekilde açıklanması,
- Geçiş metal elementlerinin özelliklerinin açıklanması enerjilerinin sıralanmasıyla ilgilidir. Zeeman terimi diğer terimlere göre daha küçüktür, spin-yörünge enerjisi elektron itme enerjisine göre daha küçük yada büyük olabilir,
- Zeeman terimi küçük olduğundan f elektronları arası itme enerjileri oldukça önemlidir,
- Pozitif geçiş metalleri negatif iyonlarla, nötr atomlar ve çok atomlu moleküllerle kompleks yapabilirler,
- Katı halde geçiş metal komplekslerle çalışmak kolaydır, bu çalışmalarda seyreltme yapmak gerekir,
- Yüksek konsantrasyonlarda geçiş metal iyonlarının EPR spektrumlarının gözlenmesi genellikle daha zordur çünkü bu iyonların spektrum çizgileri daha geniştir. Spektrumları gözlemek için düşük sıcaklıklara inmek gerekebilir. Genel manada bir geçiş metal iyonu spektrumunun anlaşılması, her bir iyon ve çevresinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile açıklanabilir. Böyle ayrıntılı bir analizin sonuçları: Elementlerin özdeşleşmesi, özvalans durumu, ve konfigürasyonu, bir iyonun maruz kaldığı kristal alan simetrisi ve Spin-Hamiltonienindeki parametrelerin sayısal değerleri elde edilir.

2.5.1. Geçiş metal komplekslerinin yapısı ve kristal alan teorisi

Geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini açıklamak için kristal alan teorisi (KAT) kullanılmıştır. KAT'a göre komplekslerde merkez metal iyonu ile ligantlar arasındaki etkileşme tamamıyla elektrostatiktir. Merkez iyon, pozitif yüklü bir iyondur ve negatif yüklü ligantlarla yada metal iyonuna yönelen ortaklanmamış

elektron çiftine sahip nötral moleküllerle kuşatılmıştır. KAT, ligantları noktasal negatif yük olarak kabul eder. KAT'a göre her bir ligant kendi etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Ligantlar merkez atom tarafından çekilirken aynı zamanda birbirleri tarafından itilirler. Dört ligant kare düzlem veya tetrahedral, altı ligand ise oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturur. Ligantlarca oluşturulan bu elektriksel alan simetrisi, kristallerdeki elektriksel alan simetrisine benzetilerek KAT oluşturulmuştur.

Serbest merkez atomunun $5d$ orbitali ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$) Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Geçiş metallerinin dörtlü ve altılı ligantlarla oluşturdukları kompleks yapılara bakalım.

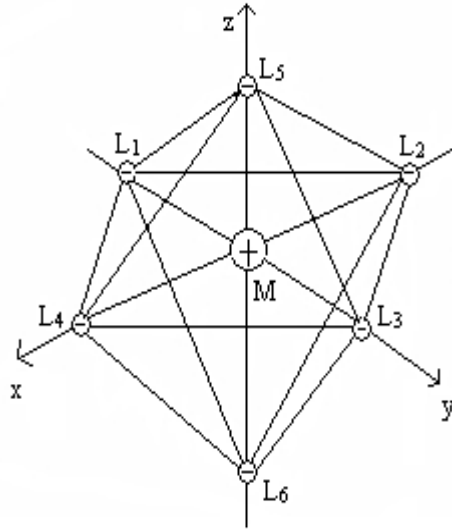


Şekil 2.10. d orbitallerinin şematik gösterimi.*

*(www.chem.ufl.edu/.../lectures/lec_10.html).

Oktahedral Kompleks: Bir oktahedral komplekste, merkez atom düzgün sekizyüzlünün merkezinde, altı ligant ise köşelerde yer alır (Şekil 2.11). Düzgün

sekizyüzlü, dik koordinat sistemine yerleştirilirse, koordinat sisteminin merkezinde metal atomu, x , y , z eksenleri üzerinde ise ligantlar bulunur. Tüm d orbitalleri küresel simetrik elektrikseldan eşit olarak etkilenirler ve enerjileri aynı miktarda artar. Eş enerjilik bozulmaz. Oktahedral kristal alanda, eksenler üzerinde dilimleri bulunan $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ orbitalleri ligantlardan eşit şekilde etkilenir ve küresel simetrik alana göre enerjileri eşit oranda artar. Eksenlerin açortaylarına göre dilimlenen d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitalleri ise ligantlardan dolaylı olarak daha az ve eşit şekilde etkilenir. Küresel simetrik alana göre enerjileri daha azdır. Sonuçta oktahedral alanda eş enerjilik bozulur, iki orbitalin enerjisi aynı oranda artarken, üç orbitalin enerjisi aynı oranda azalır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerjiye kristal alan yarıлма enerjisi denir ve $10 Dq$ ile gösterilir (Ölmez ve Turan 1997).

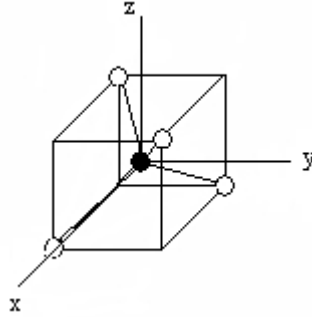


Şekil. 2.11. Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi

Tetrahedral Kompleks: Düzgün dörtyüzlü küple ilişkilidir. Şekil 2.12’de verildiği gibi tetrahedral komplekslerde merkez atom küpün merkezinde, ligantlar da küpün ardışık dört köşesinde yer almıştır. Bu ardışık dört köşe, birbiri ile birleştirildiğinde tetrahedron (düzgün dörtyüzlü) elde edilir. Merkez atom dik koordinat sisteminin merkezinde bulunur, x , y ve z eksenleri küpün yüzey merkezlerine yönelir. Küpün merkezinde bulunan d orbitallerinden üçü ($t_2: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$) küpün kenar orta noktalarına

yönelirken, ikisi (e : $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) eksenler üzerinde yer alır ve küpün yüzey merkezlerine yönelen yüzey dilimlerine sahiptir. Küpün ardışık dört köşesine yerleşen dört ligantın hiçbiri d orbitalleri ile direkt etkileşmez. Tetrahedral alanda gözlenen kristal alan yarılması oktahedral alanda oluşan yarılmanın tersidir. Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarılma enerjisi (Δt), oktahedral kristal alan yarılma enerjisinden küçüktür. Bunun sebebi;

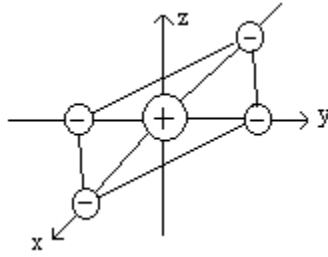
- Tetrahedral komplekslerde altı yerine dört ligant vardır. Tetrahedral alan, oktahedral alanın $2/3$ 'üne eşittir. Bu sebeple, tetrahedral kristal alan yarılma enerjisi de oktahedral kristal alan yarılma enerjisinin $2/3$ 'üne eşittir.
- Tetrahedral komplekslerde metalin d orbitallerinden hiçbiri ligantlarla doğrudan etkileşmez. Bu durum, kristal alan yarılmasını yaklaşık olarak $2/3$ oranında azaltır ve oktahedral kristal alan yarılma enerjisinin yaklaşık olarak $4/9$ 'na eşit olur.



Şekil 2.12. Tetrahedral kompleks ve dik koordinat sistemi

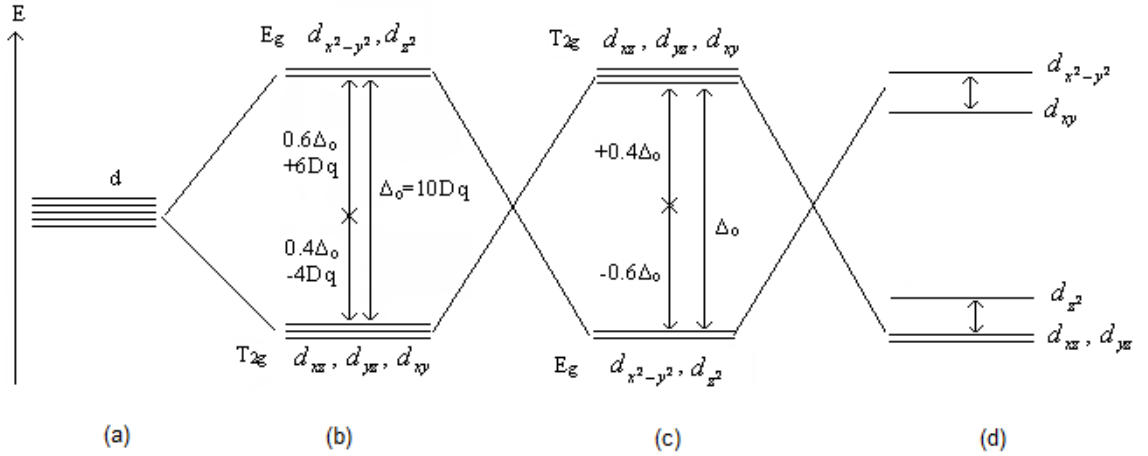
Kare düzlem Kompleksler: Merkez metal iyonu kare düzlemin merkezine, dört ligant da köşelere yerleşmiştir (Şekil 2.13). d orbitallerinden $d_{x^2-y^2}$ orbitali dilimleri x ve y eksenleri üzerinde olduğu için ligantlarla etkileşimi en yüksek derecede olur. d_{xy} orbitalleri dilimleri x ve y eksenlerini açığortayları üzerindedir ve ligantlarla etkileşimi $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden daha azdır. d_{z^2} orbitali, ligantlarla sadece xy düzleminde bulunan bölümüyle etkileştiği için ortalama düzeyden daha düşük bir enerjiye sahip olur. d_{xz}

ve d_{yz} orbitallerinin elektron yoğunluğu bu düzlemde bulunmadığından ligantlarla en az ve eşit miktarda etkileşirler. Kare düzlem komplekslerde d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki enerji farkına kare düzlem kristal alan yarıлма enerjisi adı verilir (Karabulut 1998).



Şekil 2.13. Kare düzlem kompleks ve dik koordinat sistemi

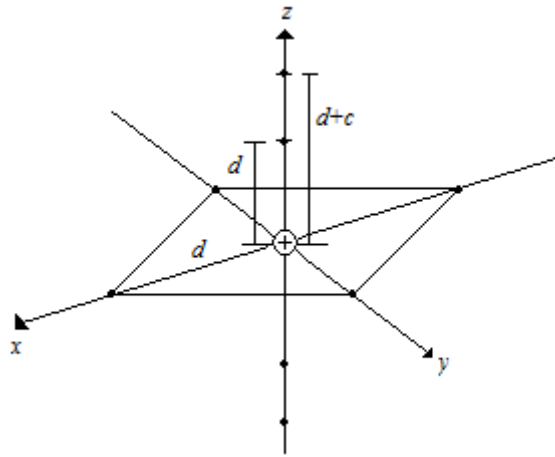
Küresel alanda dejenere olan d orbitallerinin enerji düzeylerinin oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem alanlarındaki durumları Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. a) Küresel b) Oktahedral c) Tetrahedral d) Kare düzlem alanda d orbitallerinin enerji düzeyleri.

2.5.2. Geçiş metal komplekslerinin kristal alan potansiyeli ve Spin-Hamiltonieni

Kristal elektrik alanında bir iyonun enerji seviyelerinin hesaplanması, kristal alan potansiyelinin dikkate alınmasıyla sağlanır. İlgilenilen kristal elektrik alanları, merkez manyetik iyon etrafında negatif yüklerin düzgün dizilişleri ile üretilir. Oktahedral bir dizilişe sahip altı tane negatif iyonun merkezi bir pozitif iyonla etkileşme potansiyeli aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.15. Pozitif yüklü merkezi iyonla d uzaklığında yerleştirilmiş altı negatif yüklü ligantın oluşturduğu oktahedral yapı*

*z eksenini boyunca c kadar artan bir uzamayla oluşan tetragonal bozulma gösterilmiştir.

$$V_{okt}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] -$$

$$\frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right]$$

(2.81)

Tetragonal simetrideki bir iyon için bozulmuş konfigürasyon kristal alan potansiyeli,

$$V_{tetg}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.82)$$

denklemleri ile verilir (Karabulut 1998). Burada $A_t = -3qc/4$, $B_c = 35q/4d^5$ dir ve $c \ll d$ olarak alınır. Bu tetragonal potansiyele, oktahedral potansiyel artı tetragonal bozulma olarak bakılabilir. Bu kristal alan potansiyellerin ve kristal alan operatörlerinin kullanılması ile oktahedral ve tetrahedral alanda Hamiltonienler elde edilebilir. Bunlar,

$$\mathcal{H}_{okt} = \frac{\beta_c}{20} \{ 35l_z^4 - 30l(l+1)l_z^2 + 25l_z^2 - 6l(l+1) + 3l^2(l+1)^2 \} + \frac{\beta_c}{8} \{ l_+^4 + l_-^4 \} \quad (2.83)$$

$$\mathcal{H}_{tetg} = \mathcal{H}_{okt} + \alpha_t \{ 3l_z^2 - l(l+1) \} \quad (2.84)$$

şeklinde yazılır.

Geçiş metal iyonlarının EPR spektrumlarının açıklanması taban durumlarının anlaşılmasına bağlıdır. Geçiş elementi, başlangıçta tek başına ele alınır ve çevresiyle herhangi bir etkileşme yapmadığı düşünülürse d veya f orbitallerindeki elektronların hepsi aynı enerji düzeylerinde dejenere durumda bulunurlar. Böylece paramanyetik olma yörüngede yalnız bir elektron olma durumuna bağlı olacaktır. Geçiş metal iyonu kristal yapıya safsızlık olarak katılırsa, yerleşmiş olduğu çevredeki ligantlar etkisiyle bir kristal alan meydana getirir ve dejenerelek ortadan kalkar.

Oktahedral bir kristal alana yerleştirilen P ($L=1$) durumuna sahip bir iyon göz önüne alınırsa, enerji seviyeleri açısal-momentum matris elemanlarından hesaplanabilir. Oktahedral kristal alan Hamiltonieni kullanılarak $L=1$ için matris elemanları

hesaplanırsa sonuç sıfır çıkar. Demek ki oktahedral alan P durumundaki bir iyon için dejenereliği ortadan kaldıramaz. Aynı iyon üzerine tetragonal bozulma Hamiltonieni uygulanırsa matris elemanları,

$$\mathcal{H}_{tetg} = \begin{matrix} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \langle 1| & \alpha_t & 0 & 0 \\ \langle 0| & 0 & -2\alpha_t & 0 \\ \langle -1| & 0 & 0 & \alpha_t \end{matrix} \quad (2.85)$$

Şeklinde bulunur. Enerji özdeğerleri hesaplandığında, $E_{1,2} = \alpha_t$ ve $E_3 = -2\alpha_t$ değerleri bulunur. $\alpha_t > 0$ ise $|\pm 1\rangle$ durumlarının enerjisi α_t kadar yükselir ve $|0\rangle$ durumunun enerjisi $2\alpha_t$ kadar alçalır.

Oktahedral kristal alanda $3d$ seviyeleri ikiye ayrılır. Bunlar ikili dejenere E_g ve bundan daha düşük enerjili üçlü dejenere T_{2g} ile temsil edilir. Oktahedral bir alanda D durumu iyon için Hamiltonien matrisi P durumundakine benzer bir biçimde hesaplanabilir. D durumu için $L=2$ 'dir ve açısal momentum matrisi kullanıldığında Hamiltonien çözümü,

$$\mathcal{H}_{okt} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \langle 2| & \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ \langle 1| & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ \langle 0| & 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ \langle -1| & 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \langle -2| & \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{matrix} \quad (2.86)$$

olur. Burada $\Delta = 6\beta_c$ alınmıştır. Bu matrisin enerji özdeğerleri $E_{(T_{2g})} = -\frac{2}{5}\Delta$ üçlü dejenere ve $E_{(E_g)} = \frac{3}{5}\Delta$ ikili dejenere olarak bulunur. Oktahedral kristal alanının

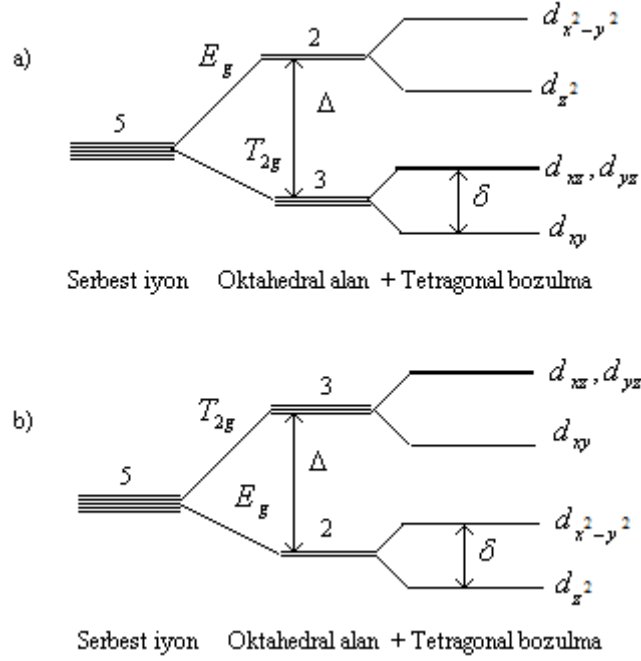
orbitalin dejenereliğini kaldırmadığı görülür. Benzer olarak tetragonal bozulma Hamiltonienini kullanılarak orbital dejenereliği ortadan kaldırılabilir. Bu Hamiltonienin çözümü,

$$\mathcal{H}_{tetg} = \begin{array}{c} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{array} \begin{array}{ccccc} |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \left[\begin{array}{ccccc} \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t \end{array} \right] \end{array} \quad (2.87)$$

şeklinindedir. Bu matrisin enerji özdeğerleri,

$$E_1 = \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\sigma, \quad E_2 = \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\sigma, \quad E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\sigma, \quad E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\sigma$$

dir. Burada $\sigma = 9\alpha_t$ dir. Şekil 2.16'da oktahedral kristal alanda $3d^1$ ve $3d^9$ iyonları için D durumu iyonlarının yarılması görülmektedir. Eğer $\alpha_t < 0$ ise bu z eksenine boyunca sıkışmaya karşılık gelir ve E_g enerjisine sahip durum en düşük enerjili durum olur ve taban durumun dejenereliği ortadan kalkmış olur.



Şekil 2.16. $3d^1$ ve $3d^6$ iyonları için kristal alanda D durumu enerjilerinin yarılması a) oktahedral kristal alan b) tetrahedral kristal alan. $3d^4$ ve $3d^9$ iyonları için a) tetrahedral kristal alan b) oktahedral kristal alan.

Oktahedral çevrede her düzey alabileceği elektron sayısının yarısını geçmeyince düzeydeki hiçbir elektron eşleşmez ve T_{2g} düzeyi dolmadan E_g düzeyine elektron yerleşemez. Aynı kuralları bütün kristal alan yarılmaları için söylenebilir. Kristal alan yarılması küçük ise bu düzeyler yine dejenere olabilirler ve oktahedral çevrede T_{2g} düzeyi dolmadan elektronlar E_g düzeyine yerleşebilirler. Dolayısıyla zayıf alan durumunda toplam spin, kuvvetli kristal alan yarılması durumuna göre büyük olabilir. Bu durumlar yüksek spin (zayıf kristal alan) ve alçak spin (kuvvetli kristal alan) durumu olarak bilinir. Hund kuralına göre yüksek spin ve alçak spin durumları için maksimum spin durumuna sahip olan en düşük enerjiye sahiptir. Alçak spin durumunda kristal alan yarılmaları büyük ve elektronlar yalnız taban durumunda bulunma eğilimi gösterirler. Ayrıca alçak ve yüksek spin durumları $3d^4, 3d^5, 3d^6, 3d^7$ iyonlarında gözlenir. EPR’de tek bir çekirdeğin çizgi sayısına katkısı $(2I+1)$ ’dir fakat toplam spin $S > 1/2$ ise geçiş elementlerinde bu durum bozulur ve çizgi sayısı $2S(2I+1)$ şeklinde olur. Buna verilebilecek en iyi örnek Mn^{2+} iyonudur, alçak spin durumunda 6 ve yüksek spin durumunda 30 çizgi gözlenir (Karabulut 1998).

Spin-yörünge çiftlenimi

Geçiş metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerde toplam manyetik momente yörüngeden de katkı gelir. Bunun sebebi yörünge manyetik momentin çekirdek manyetik momentten etkilenmesi ve spin yörünge etkileşmesinin baskın olarak görülmesidir. Kuvvetli bir spin-yörünge etkileşmesi, Spin-Hamiltonieninde spin-yörünge etkileşme terimi olarak görülür. Bu terim,

$$\mathcal{H}_{SY} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \lambda (\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z) \quad (2.88)$$

şeklinde ifade edilebilir (Weil *et al.* 1993). Burada λ spin-yörünge etkileşme sabiti olarak adlandırılır. Toplam spin-Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{man} + \mathcal{H}_{SY} = \beta_e \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.89)$$

olarak yazılır. Spin yörünge etkileşmesi spektrumların yönelime bağımlılığını artırır.

Oktahedral simetrideki d^1 ve d^9 iyonlarının tetragonal olarak bozulmuş kristal alan yarılımları sonucunda dejenerelikleri ortadan kalkar ve taban durumu d_{xy} olur (Şekil 2.16). Ancak spin-yörünge etkileşmesi d_{xy} 'yi $d_{x^2-y^2}$, d_{zx} ve d_{yz} orbitalleri ile karıştırır.

Taban durum dalga fonksiyonunu $|G, M_s\rangle$ bazında alıp Hamiltonien uygulanırsa taban duruma 1. mertebeden katkı aşağıdaki ifade ile köşegen matris olarak elde edilir (Karabulut 1998).

$$\begin{aligned} E_G^{(1)} &= \langle G, M_s | \hat{\mathcal{H}} | G, M_s \rangle \\ &= \langle G, M_s | \beta_e B_z \hat{L}_z + g_e \beta_e B_z \hat{S}_z + \lambda \hat{L}_z \hat{S}_z | G, M_s \rangle \end{aligned}$$

$$= \langle G, M_s | g_e \beta_e B_z \hat{S}_z | G, M_s \rangle + \langle G, M_s | (\beta_e B_z + \lambda \hat{S}_z) \hat{L}_z | G, M_s \rangle$$

(2.90)

$$= \langle M_s | g_e \beta_e B_z \hat{S}_z | M_s \rangle \langle G | G \rangle + \langle M_s | \beta_e B_z + \lambda \hat{S}_z | M_s \rangle \langle G | \hat{L}_z | G \rangle$$

Bu ifadede ilk terim elektron Zeeman enerji terimidir. Spin-yörünge etkileşimi olmadığına dejenere olmayan bir orbital seviyesi için yörünge açıl momentum sıfır olacağından $\langle G | \hat{L}_z | G \rangle = 0$ 'dır. Bu nedenle Hamiltonien matrisinde her bir elemana ikinci mertebeden bir düzeltme terimi gelir. Bu katkı,

$$(\mathcal{H})_{M_s, M'_s} = - \sum_{n \neq G} \frac{\left| \langle G, M_s | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{L}} + g_e \beta_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, M'_s \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad (2.91)$$

olur. Buradaki toplam, taban durum dışındaki bütün durumlar üzerinden alınır. $\langle G | n \rangle = 0$ matris elemanı sıfır olduğundan $g_e \beta_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ matris elemanları da sıfır olacaktır. Bu da ikinci terime ilave pertürbasyon katkısı gelmediğini gösterir. Bundan sonra $|\psi\rangle^2 = \psi^T \cdot \psi$ özdeşliğine göre ifadeyi yeniden düzenlersek,

$$\left(\mathcal{H} \right)_{M_s, M'_s} = - \sum_{n \neq G} \frac{\left[\langle M_s | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) | M'_s \rangle \langle G | \hat{\mathbf{L}} | n \rangle \right] \left[\langle n | \hat{\mathbf{L}} | G \rangle \langle M'_s | (\beta_e \mathbf{B} + \lambda \hat{\mathbf{S}}) | M_s \rangle \right]}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad (2.92)$$

elde edilir. Bu denklemdeki,

$$- \sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{\mathbf{L}} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{L}} | G \rangle}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \bar{\Lambda} \quad (2.93)$$

terimi spin-yörünge etkileşme tensörü olarak adlandırılır ve bu tensörün ij 'inci elemanı,

$$\Lambda_{ij} = -\sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad (2.94)$$

şeklinde yazılır. Burada \hat{L}_i ve \hat{L}_j x , y , z yönlerindeki yörünge açısal momentum operatörleridir. $|G\rangle$ durumunda yörünge açısal momentumunun beklenen değeri $\langle \hat{L} \rangle$, spin operatörü vasıtasıyla $2\lambda \bar{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ ile verilir. Denklem (2.93)'ün, denklem (2.92)'de yerine yazılmasıyla,

$$(\mathcal{H})_{M_s, M_s'} = \left\langle M_s \left| \beta_e^2 \mathbf{B} \cdot \bar{\Lambda} \cdot \mathbf{B} + 2\lambda \beta_e \mathbf{B} \cdot \bar{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right| M_s' \right\rangle \quad (2.95)$$

elde edilir. Eşitliğin sağındaki ilk terim, bütün spin durumlarının enerjisine sabit bir katkı getirir ve sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma adını alır. İkinci ve üçüncü terimler, yalnızca spin değişkenleri üzerine etki eden bir Hamiltonien oluştururlar. Bu Hamiltonien $g_e \beta_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ operatörü ile birleştirilirse, toplam spin-Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \beta_e \mathbf{B} \cdot (g_e \bar{u} + 2\lambda \bar{\Lambda}) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \lambda^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.96)$$

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \cdot \bar{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (2.97)$$

şeklinde yazılır. Burada,

$$\bar{g} = g_e \bar{u} + 2\lambda \bar{\Lambda}$$

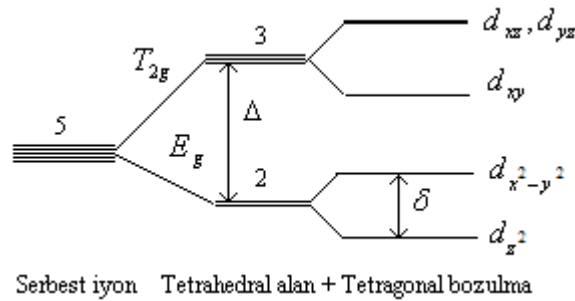
$$\bar{D} = \lambda^2 \bar{\Lambda} \quad (2.98)$$

olarak yazılır. \bar{u} birim tensördür.

Bir sistemin açısal momentumu sadece spin açısal momentumundan ibaret ise \bar{g} tensörünün $g=2,0023$ değerinde izotropik olması gerekir. Bu değerden bir sapma yani anizotropi varsa, uyarılmış durumlardan gelen yörünge açısal momentum katkısını içeren $\bar{\Lambda}$ tensöründen elde edilir. Denklem (2.97)'de ikinci terim sadece $S \geq 1$ durumunda etkindir ve spin-spin etkileşme terimi olarak bilinir. Deneysel olarak, spin-yörünge çiftlenim katkısının anizotropik kısmından \bar{D} 'ye gelen spin-spin katkısını ayırmak mümkün değildir.

Tetrahedral çevrede tetragonal olarak bozulmuş $3d^1$ iyonu için \bar{g} tensörünü oluşturalım. Tetrahedral kristal alanda $3d^1$ iyonunun taban durumu E_g simetri durumunda bulunur (Şekil 2.16). Tetragonal bozulmuş tetrahedral alanda E_g ve T_{2g} seviyelerinin dejenereliği ortadan kalkar (Şekil 2.17). α_t pozitif ise $|0\rangle$ yani d_{z^2} durumu alçak enerjide, α_t negatif ise $d_{x^2-y^2}$ durumu alçak enerjide olacaktır.

Öncelikle denklem (2.93)'deki $\bar{\Lambda}$ tensörünün elemanlarını bulmamız gerekir. $|0\rangle$ durumu için $\langle m_l | \hat{L}_z | 0 \rangle = 0$ veya $\langle 0 | \hat{L}_z | m_l \rangle = 0$ olacağından $\Lambda_{zz} = 0$ olur. $\bar{\Lambda}$ tensörünün köşegen dışı elemanları esas eksen sisteminde sıfırdır. Λ_{xx} ise,



Şekil 2.17. Tetrahedral ve tetragonala bozulmuş tetrahedral alanda D durumu iyonunun enerji yarılması.

$$\Lambda_{xx} = -\sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{L}_x | n \rangle \langle n | \hat{L}_x | G \rangle}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad (2.99)$$

şeklinde yazılır. $m_l = 1, 0, -1$ değerleri için \hat{L}_x tarafından $|0\rangle$ ile kuplaj yapan durumlar $|1\rangle$ ve $|-1\rangle$ 'dir. Bu durumda,

$$\Lambda_{xx} = -\frac{1}{2\Delta} \left[\langle 0 | \hat{L}_- | 1 \rangle \langle 1 | L_+ | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{L}_+ | -1 \rangle \langle -1 | \hat{L}_- | 0 \rangle \right]$$

$$\Lambda_{xx} = -\frac{3}{\Delta} \quad (2.100)$$

olarak elde edilir. Sonuç olarak \bar{g} tensör elemanları,

$$g_{//} = g_{zz} = g_e$$

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} = g_e + 2\lambda\Lambda_{xx} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta} \quad (2.101)$$

şeklinde bulunur (Wetz and Bolton 1972; Weil *et al.* 1993; Kartal 1996; Karabulut 1998).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

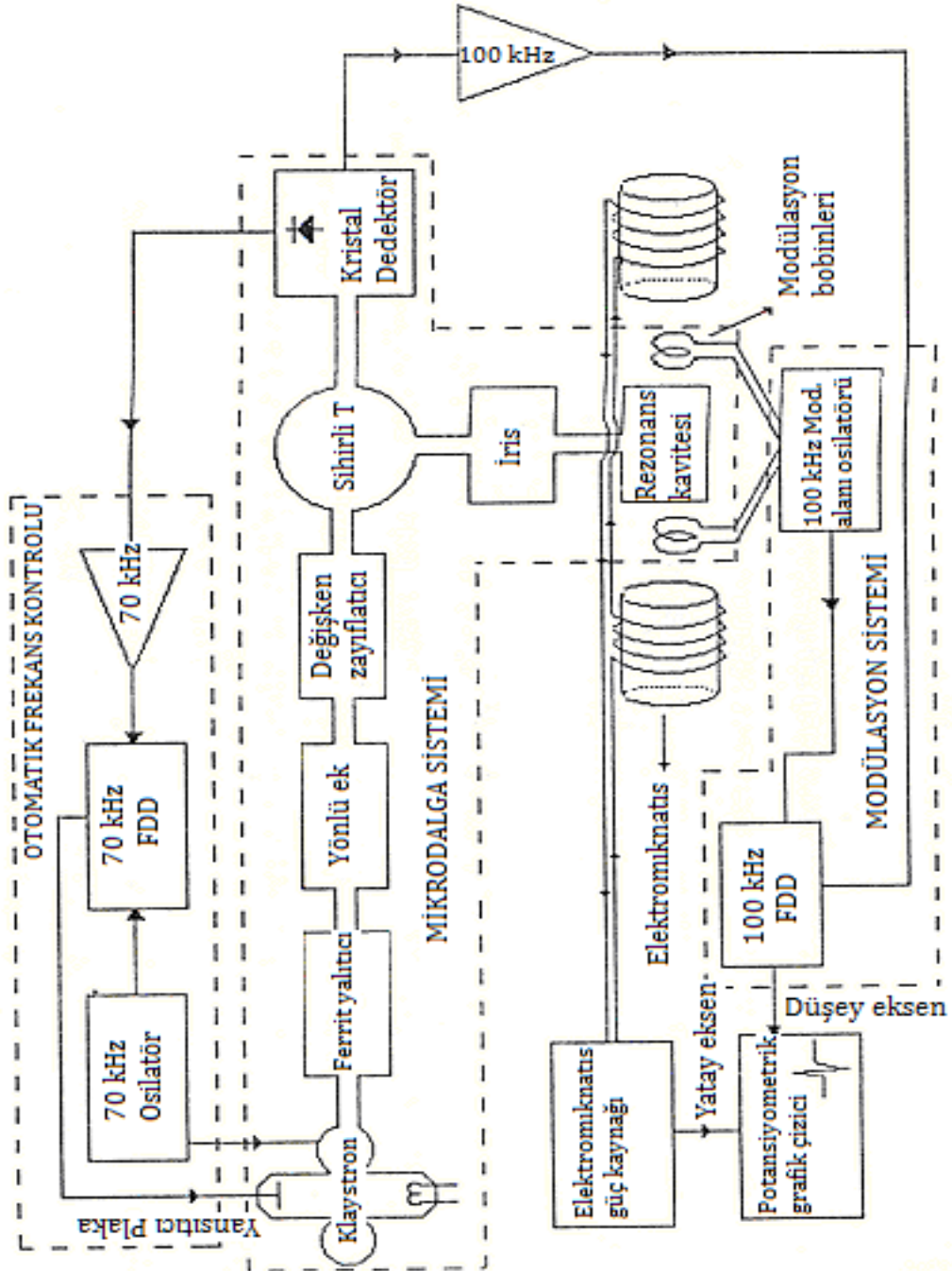
3.1. EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresinin yapımı tasarlanırken spin geçişlerinin gözlemlendiği $h\nu = g\beta B$ rezonans şartı sağlanacak biçimde yapılmaktadır. Rezonans şartı ifadesinden de görüldüğü gibi değişkenler mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alandır. Bu değişkenlerin birbirine uyumlu olması temel esastır. Manyetik alanın, hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilmesi mümkün iken, mikrodalga frekansını teknik nedenlerden dolayı düzgün olarak sürekli biçimde değiştirmek zordur. Bu sebepten dolayı istenilen frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klaystron ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı EPR spektrometresinde bulunmalıdır. Bir EPR spektrometresi geniş bir mikrodalga aralığına hitap edecek biçimde değil, belirli bant aralıklarında yapılması uygundur. Bu bant aralıkları şunlardır:

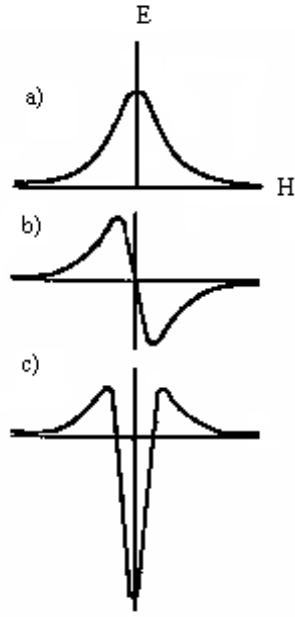
Bant	L	S	X	K	Q	W	D
λ / mm	300	100	30	12.5	8.5	3.2	2.1
ν / GHz	1	3	10	24	35	95	140
B / T	0.03	0.11	0.33	0.86	1.25	3.5	4.9

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız EPR spektrometresi bir X band spektrometredir. Şekil 3.1’de blok diyagramı verilen spektrometre; mikrodalga ışınımının frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten kaynak sistemi; numuneyi tutan ve numuneye gelen, geri dönen mikrodalga

demetini kontrol eden, numunenin kuartz ya da cam bir tüple konduğu kavite ve kavite sistemi; sinyali algılayan ve kaydeden modülasyon ve dedeksiyon sistemi; hassas ve homojen bir şekilde değişen mıknatıs sistemi ve çıkış birimlerinden meydana gelmektedir.



Şekil 3.1. Bir EPR spektrometresinin blok diyagramı.



Şekil 3.2. Bir Lorentzian çizgi a) Soğurma eğrisi b) Birinci türev eğrisi c) İkinci türev eğrisi.



Şekil 3.3. Varian E-4 Line Century Series X-Band EPR Spektrometresi.

3.1.1. Mıknatıs sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan meydana getiren ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır. Yüksek bir akım kaynağı ile bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlanır. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenmekte ve hall probu ile alan ölçülmektedir. Sinyal kaydedici olarak kullanılan potansiyometrik cihaz x eksenini boyunca hareket ederken bir motora bağlanır ve bu motor aynı anda bir potansiyometreyi çevirerek alanın düzgün ve çizgisel olarak değişmesini sağlar.

3.1.2. Kaynak sistemi

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak klaystron kullanılır. Klaystron dar bir frekans aralığında merkezlenmiş, düşük güçte mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Temel ilke, serbest elektronların bir potansiyel altında hızlandırılmasıyla mikrodalga bölgesinde bir hız modülasyonuna maruz kalmasıdır. Klaystronun frekansı çalışma modu aralığına ayarlanırsa, osiloskopta klaystronun çalışma modunda bir tepe gözlenir. Ayrıca kavite tarafından rezonans soğurmasından dolayı kavite rezonans frekansına karşılık gelen modun o bölgesinde keskin bir çukur oluşturulmalıdır. Kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesi ile küçük bir frekans aralığında frekans değiştirilebilir.

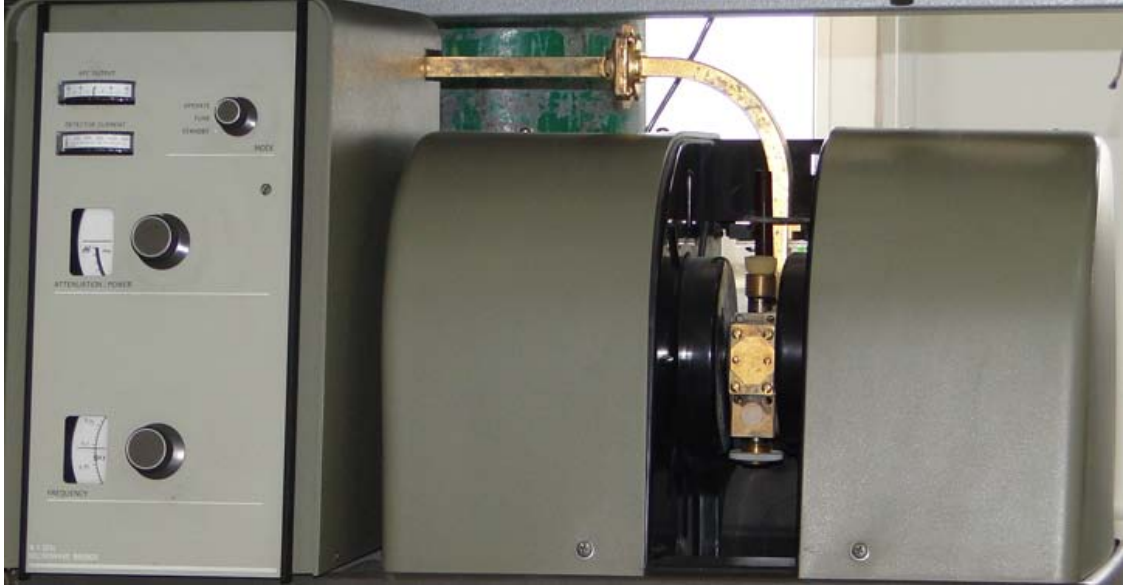
Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, yüzey etkisinden dolayı normal iletkenlerde soğurma nedeniyle kayıp oldukça fazladır. Bu yüzden mikrodalga iletim elemanı olarak dalga kılavuzu kullanılmaktadır.

Klaystrondan gelen mikrodalga'nın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalga'nın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman olarak Sihirli T (dalga döndürücü) kullanılır.

Klaystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geriye yansımaya uğruyorsa klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bunu ortadan kaldırmak için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak ferit yalıtıcı kullanılır. Bu elemanın yardımı ile klaystron, sihirli T arasındaki bölgede geri yansılardan kaynaklanan klaystron frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirger. EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga soğurucu madde, istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalğanın gücü zayıflatılabilir. Güç zayıflatılması dB biriminde ölçülür.

3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi

Otomatik frekans kontrol sistemi (OFK), rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalğanın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klaystronun sabit, kararlı ve belirli frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygular ve mikrodalğanın bu frekansta modüleli olmasını sağlar. Kristal dedektör çıkış akımından bir bant geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan bu sinyal, faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır. Sistem, girişe uygulanan esas otomatik frekans kontrol sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir de çıkış voltajı verir. Bu voltaj, klaystronun hızlandırma plakalarına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymaları önler. OFK sisteminin görevi, klaystronun frekansını örneğin kavite rezonans frekansına kilitlemek ve rezonans frekansının değişimini engellemektir.



Şekil 3.4. Klaystron ve kavite sistemi.

3.1.4. Kılavuz ve kavite sistemi

Spektrometrenin en önemli bölümü, numunenin konulduğu dikdörtgen prizması şeklindeki rezonans kavitesidir (Şekil 3.4). Değişik amaçlar için kavitenin boyutları, şekli ve modları farklı seçilebilir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik bir alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin maksimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunlarla birlikte ışınlama da yapılabilirdir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genişleme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan bir eleman olarak iris kullanılır. İris manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır. Kılavuz olarak da adlandırılan bu vida kılavuz-kavite arasındaki boşluğa daldırılarak mikrodalganın enerjisi ayarlanır.

3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi

Homojen durgun manyetik alana dik doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı, kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle sağlayan 100 kHz lik osilatörle beslenip manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşan sistem, modülasyon sistemi (Şekil 3.5) olarak adlandırılır. Burada amaç, elektronik işlemler için gerekli olan alternatif bir sinyal elde etmek ve kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlamaktır.

Kristal Dedektör: Üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılandırılmış yarıiletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalganın bir kısmı soğrulduktan sonra geri kalan kısmı mikrodalga düzenleyicisi olarak kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalganın şiddeti Sihirli T'den kaviteye gelen mikrodalganın şiddetinden küçüktür. Eğer dedektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyor ise kristal dedektörde oluşan akım dc , zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise ac şeklinde olacaktır. Bununla beraber mikrodalga alan modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.



Şekil 3.5. Manyetik alan ve modülasyon kontrol sistemi.

3.1.6. Çıkış birimleri

Spektrumun çizildiği veya gözleendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz'lik modüle edilmiş sinyal, önyükselticiye girer ve sinyal yükseltilir. Ayrıca 100 kHz'lik FDD'nin bir ucuna buradan giriş verilir, diğer ucuna da 100 kHz'lik osilatörün çıkışı verilir. FDD için seçilen uygun bir RC devresinde, kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz'lik osilatörün sinyali karşılaştırılıp doğrultulur ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir.

Rezonans kavitesinde örnek, rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uyan mikrodalga soğurur. Bu yüzden kristal dedektör çıkış sinyalinin

genliği, rezonans alanı etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılıma uygun değişir, fakat FDD'nin diğer giriş sinyalinin genliği sũrekli sabittir.

FDD'nin çalışması, basit bir matematik modellemeyle gũsterilebilir. Numune ũzerindeki toplam manyetik alan,

$$B = B_0 + B_m(t) = B_0 + B_m \sin \omega t \quad (3.1)$$

Biçiminde olup durgun ve modũlasyon alanının toplamıdır. izgi şekli fonksiyonu $Y(B)$ sıfır modũlasyon alanı etrafında seriye açılırsa,

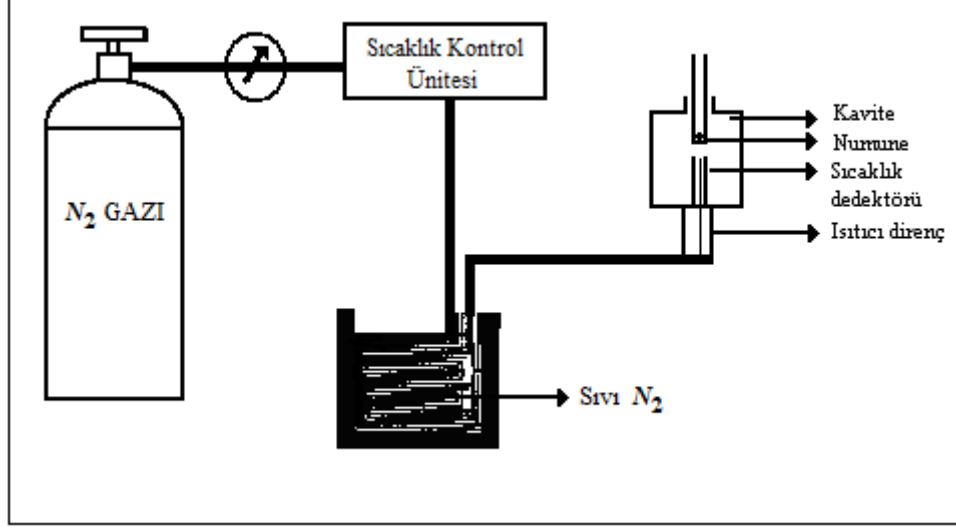
$$Y(B) = Y(B_0) + \left. \frac{dY(B)}{dB} \right|_{B=B_0} \sin \omega t + \frac{B_m^2}{4} \left. \frac{d^2Y(B)}{dB^2} \right|_{B=B_0} (1 - \cos 2\omega t) + \dots \quad (3.2)$$

elde edilir. Gerçekte FDD ıkışı bu şekilde birçok terimin toplamıdır. Eğer bir alçak geçiren sũzge ile sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılarak çıkış birimine verilirse, elde edilen spektrum $Y(B_0)$ fonksiyonunun kendisi, yani soğurma eğrisi olacaktır. Eğer bir bant geçiren sũzgele sadece ω 'ya bağlı ikinci terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, birinci tũrev eğrisi olur. 2ω frekanslı ũũncũ terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, ikinci tũrev eğrisi olarak elde edilir (Carrington 1969; Gerson 1981; Apaydın 1991; Tapramaz 1991; Kartal 1996).

3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını hassas ۆlũlerde değiştirebilmesi için geliştirilen sũrekli ve dũzgũn gaz akışı ilkesine gũre çalışan kullanışlı bir değişken sıcaklık sistemi sũz konusudur ve bu sistemin şematik gũsterimi şekil 3.6'da verilmiştir. Sistem yũksek saflıktaki azot gazının ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan uzunca iyi bir iletken metal boru

içinden geçirilmesiyle sıvı azot sıcaklığına (77 K) kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı, kavite içine yerleştirilen sıcaklık genleşme



Şekil 3.6. Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması.

katsayısı küçük, tamamıyla diamanyetik, görünür bölge ve üstü ışınlar için saydam olma özelliklerine sahip bir maddeden (kuvartz gibi) yapılmış, eş eksenli ve araları vakum yalıtımlı bir boru içinden geçirilir. Borunun girişine bir elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcaklık aralığında duyarlı bir sıcaklık dedektörü yerleştirilmiştir. Dedektör olarak sıcaklık katsayısı 50-600 K aralığında sabit ve sıcaklıkla doğrusal olarak değişen dirence sahip platin tel tercih edilir. Azot gazı, direnç tarafından istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak numune üzerine gönderilir. Sıcaklık dedektörü, gazın sıcaklığını elektriksel büyüklüklere çeviren ve gazın istenilen sıcaklıkta kalması için bağlı olduğu elektronik kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini veya kesmesini sağlar. Sistemin duyarlılığı, optimum şartlarda 1°C den daha azdır.

Oda şartlarından daha yüksek sıcaklıklar için azot gazı soğutulmasına gerek yoktur. Hatta yüksek sıcaklıklar için azot gazı yerine basıncı ayarlanabilen bir kompresörden gelen hava dahi kullanılabilir. Daha alçak sıcaklıklar elde etmek için sıvı helyumla (4K) çalışan değişken sıcaklık sistemi kullanılır (Tapramaz 1991; Karabulut 1998).

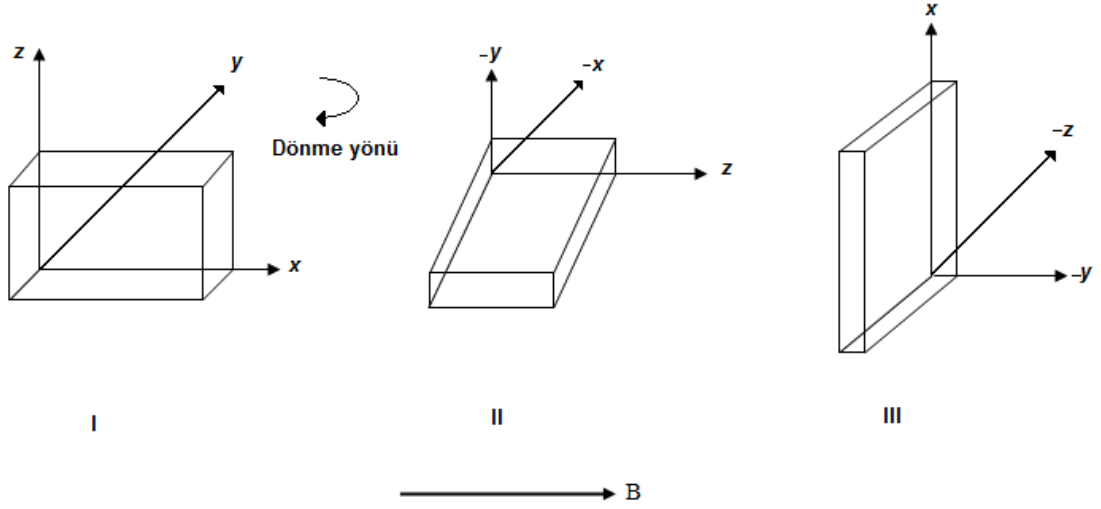
3.3. Tek Kristallerin Hazırlanması, Deneysel Eksen Takımının Belirlenmesi ve Spektrumların Alınması

EPR spektroskopisinde, örneğin spektrumunun alınmasına geçmeden önce o örneğin tek kristalinin büyütülmesi işlemi yapılmalıdır. Bu çalışmada, çeşitli kristallendirme yöntemlerinden biri olan yavaş buharlaştırma metodu kullanılmıştır. Bu metotta kristal büyütmeye geçmeden önce örneğin hangi tür çözücü ile çözüldüğünün belirlenmesi gerekir. Çözücü ile örneğin çözeltisi hazırlandıktan sonra yavaş buharlaştırmaya bırakılır. Bu durumda numune kristallenmeye başlayacaktır. Kristallerin hazırlanması işlemi tamamlandıktan sonra EPR spektrumu çekilecek tek kristalin deneysel eksen takımı seçilir. Bu seçim yapılırken tek kristalin uyduğu kristal simetrisi göz önüne alınmalıdır ve kristalin sabit ve dik bir eksen takımı seçilmelidir (Morton and Preston 1983). Paramanyetik iyon içeren ya da ışınlamayla paramanyetik merkez oluşturulan örneklerde EPR spektrumları alınmasındaki amaç \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin deneysel olarak belirlenmesidir.

Kristal sistemi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal sistemine göre seçilir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi incelenecek kristal ortorombik, tetragonal ya da kübik ise deneysel eksen takımı (a, b, c) kristalin esas eksen takımıdır, çünkü bu kristal sistemlerinde eksen takımları birbirine diktirler. Monoklinik kristal sistemine sahip bir sistemde a ve b kristal eksenleri c eksenine dik ancak birbirlerine dik değildir. Bu yüzden a eksenini yerine b ve c eksenlerine dik a^* eksenini seçilir ve deneysel eksen takımı (a^*bc) olarak alınır. Triklirik kristal sisteminde a , b ve c eksenlerinin hiçbiri birbirine dik olmadığı için bunlar deneysel eksen takımı olarak seçilemez. Bu durumda kristalin a ve b eksenleri yerine c eksenine ve birbirine dik olacak şekilde a^* ve b^* eksenleri alınır. Bu durumda triklirik bir sistemde deneysel eksen takımı (b^*a^*c) olarak belirlenir (Karabulut 1998).

Deneysel eksen takımı seçildikten sonra \overline{g} ve \overline{A} tensörünün bulunması için şu işlemler yapılır:

- i. Deneysel eksen takımından \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin elemanları bulunur.
- ii. Bu tensör elemanları köşegen yapılarak \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin esas eksen değerleri bulunur
- iii. Bu esas eksen değerlerine karşılık gelen eksen takımı ve yön kosinüsleri bulunur.



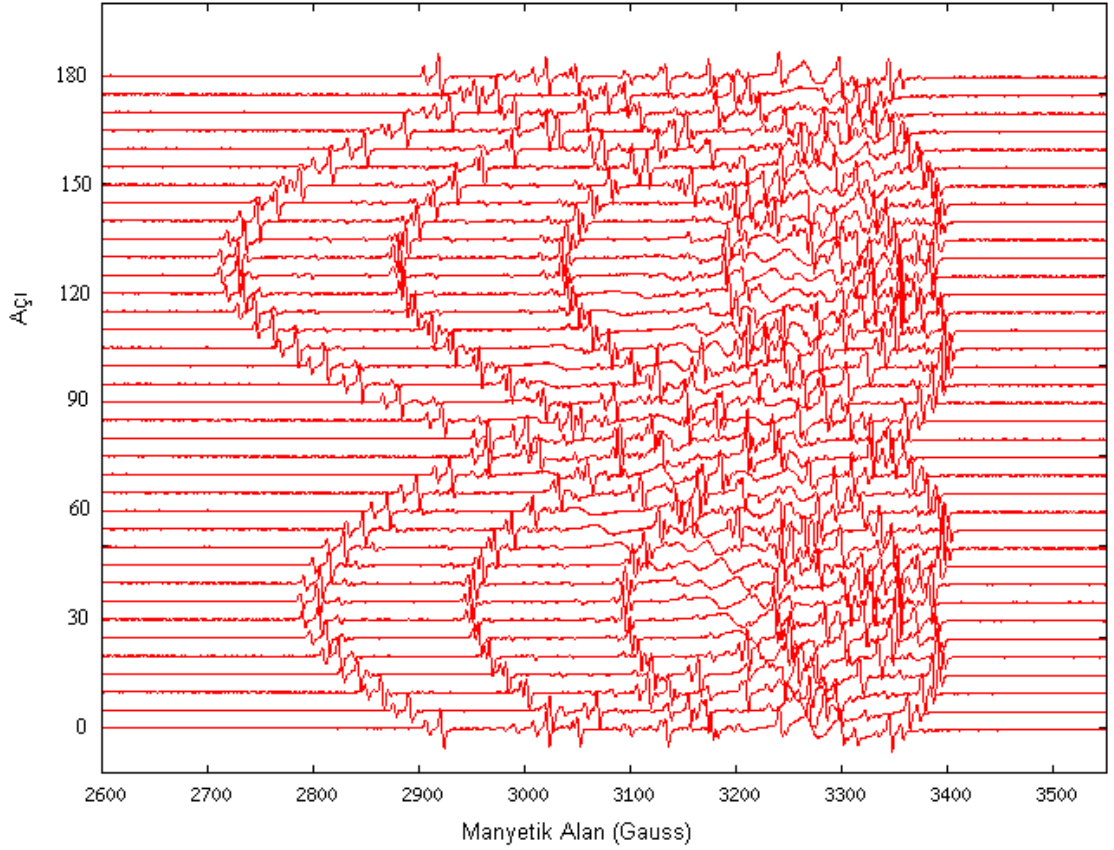
Şekil 3.7. EPR çalışmalarında deneysel eksen takımının belirlenmesi.

Bu işlemler yapılırken dikkat edilmesi gereken nokta, g ve A değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlılığıdır. Tek kristal spektrumunda Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de verilen yönelime bağlı ifadelerle en küçük kareler yöntemi uygulanarak Şekil 3.7’de verilen deneysel eksen takımına göre \overline{g} ve \overline{A} tensör elemanları hesaplanır. Sonra \overline{g} ve \overline{A} tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri bulunur. EPR’de incelenen tek kristalde birden fazla site olması durumunda, her bir yerleşimi ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin g^2 ya da A^2 grafikleri eğriye uydurma işlemi yapılarak bilgisayar programı yardımı ile çizilir.

Çizelge 3.1. Kristal sistemlerde; rastgele yönelimde, eksen boylarında ve düzlemlerde gözlenebilen maksimum yerleşim sayıları.

Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	Birim Hücre Özelliği	Maksimum Sayı	Eksen Boylarında			Düzlemlerde			
				[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(010)	(001)
Kübik	$\bar{2}3$ $2/m\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	12	3	3	6	4	6	6	12
	432 $\bar{4}3m$ $4/m\bar{3}2/m$	"	24	3	3	6	4	12	12	12
Ortorombik	222 mm2 2/m2/m2/m	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	4	1	1	2	4	2	2	4
Tetragonal	$\bar{4}44/m$ 422	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	4	2	1	2	4	4	2	4
	$\bar{4}mm42m$ 4/m2/m2/m	"	8	2	1	2	4	4	4	4
Triklinik	1 1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoklinik	2 m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
Trigonal	$\bar{3}$ $\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $a = b = c$	3	3	1	-	-	3	3	-
	$\bar{3}2$ $\bar{3}2/m$	$\neq 90^\circ$ "	6	3	1	-	-	6	6	-
Hegzagonal	6 $\bar{6}$ 6m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	622 6mm $\bar{6}m2$ 6/m2/m2/m	"	12	3	1	-	-	6	6	-

EPR spektrometresiyle ölçüm yapılırken tek kristaller 360° dönebilen, 1° aralıklı bir gonyometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek birbirine dik üç eksende spektrum alınır. Bu çalışmada kullanılan bütün numuneler 10 db gücünde taranmıştır. Uygun genlik, kazanç, tarama alanı ve hızı seçilerek spektrumlar kaydedilmiştir. Bütün numunelerin spektrumu alındıktan sonra DPPH ($g = 2,0036$) referans alınarak merkez alan düzeltilmesi yapılmıştır. Üç eksende belli açı aralıklarıyla yapılan EPR taraması sonucu çizgilerin manyetik alanda değişim durumları gözlenebilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Triklirik kristal sistemine sahip DSMT tek kristalinin manyetik alanda bir düzlem boyunca yönelimi sonucu çizgi yerlerinde meydana gelen açıya bağlı değişim.

3.4. Toz Spektrumların Ölçülmesi ve Hesaplanması

EPR spektrometresinde toz numuneler 4–5 mm çaplı kuvarz tüplerle incelenir. Toz numunelerin bütün yönelimlerde yerleşimleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. Toz numunenin EPR spektrumunu çözümlenerek g ve A 'nın esas eksen değerlerine ulaşılır. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içine safsızlık olarak ilave edilen paramanyetik iyon ya da ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri kıyaslanarak toz kristalin spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz numune spektrumlarında farklı şekillerde olur. Bunlar;

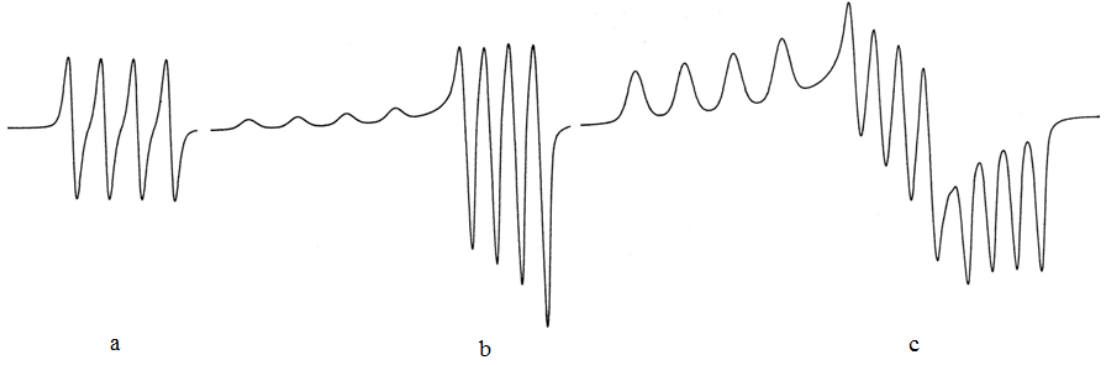
Kübik Simetri: Tek kristal ile toz kristal spektrumu arasında fark yoktur. Bütün yönelimler aynı özellik gösterdiğinden $g_x = g_y = g_z$ ve $A_x = A_y = A_z$ olur.

Eksensel Simetri: EPR spektrum çizgilerinin şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiri ile karşılaştırılabilecek şekilde iki farklı çizgi grubu olarak gözlenmektedir. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal eksenin paralel olduğu durumdur. Buradan $g_{//}$ ve $A_{//}$ değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal eksenin dik olarak etkileşmesinden meydana gelir. Burada alan iki doğrultuda kristalle dik olarak etkileşir. Bu etkileşmeden dolayı çizgi şiddetlerinin dağılımı birinci grup çizgilerin şiddet dağılımlarının iki katını verir ve buradan g_{\perp} ve A_{\perp} değerleri hesaplanır.

Rombik Simetri: Bu simetri grubuna sahip toz kristal spektrumlarında üç ayrı çizgi grubu oluşur. Burada

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (3.3)$$

ile verilir.



Şekil 3.9. $I=3/2$ durumunda her bir gruba ait dört çizgi. a) kübik b) eksensel c) rombik simetride toz numune EPR spektrumları.

3.5. Optik Soğurma UV-Vis Spektrometresi

Maddeyle etkileşen elektromanyetik dalganın, bu etkileşim sonucunda şiddetinin bir kısmında veya tamamında kayıp olur. Moleküler yapıda meydana gelen elektronik geçişlerle görülen soğurma durumu Beer-Lambert Kanunu ile verilir.

$$A = \log(I_0/I) \quad (3.4)$$

I_0 ; numuneye gelen elektromanyetik dalga şiddeti,

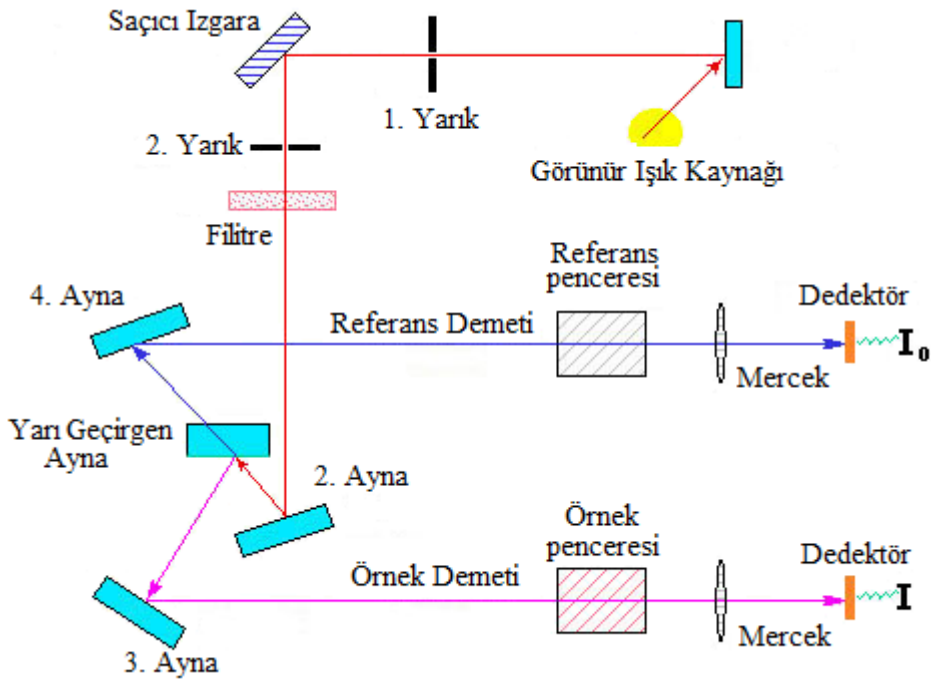
I ; numuneden çıkan elektromanyetik dalga şiddeti,

A ; soğurma

Soğurganlık, moleküldeki elektronik geçişlerle ilgili olmakla beraber, hazırlanan çözeltideki değişken parametrelere bağlı değildir. Soğurma özelliği, soğurucu numune büyüklüğü ve elektronik geçiş ihtimaliyeti ile karakterize edilir (Pavia *et al.* 1979).

Kristallerin optik soğurma spektroskopisi ile incelenmesi moleküler yörünge katsayılarını belirlemeye olanak sağlar. Elde edilen soğurma spektrumlarında geçiş

enerjileri ($d-d$ geçişleri) tespit edilir. Geçiş metal iyonu katkılı örnekler için genelde iki bant gözlemlenir. Bunlar; $\Delta_1(^2B_{2g} \leftrightarrow E_g)$ ve $\Delta_2(^2B_{2g} \leftrightarrow ^2B_{1g})$ geçişlerine atfedilir. Şekil 3.10' da soğurma ölçümü için kullanılan spektrometrenin şematik gösterimi verilmiştir. *Perkin Elmer UV/Vis Lambda 2S Spektrometresi*, iki dedektörlü, değişken yarı genişlikli ve 7000 nm/min 'e kadarlık hızlı taramalı çift demetli bir spektrometredir. Aygıt tamamıyla otomatiktir ve açılırken dalga boyu kalibrasyonunu ve kaynak lamba optimizasyonunu otomatik olarak yapmaktadır. Dalga boyu aralığı $200-1100 \text{ nm}$ aralığındadır. Kaynak lamba etkinliği, operatörün belirlediği dalga boyuna otomatik olarak ayarlanır. Kaynaktan gelen ışın aynalar vasıtasıyla ikiye ayrılmakta, birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmektedir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir ve gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür.



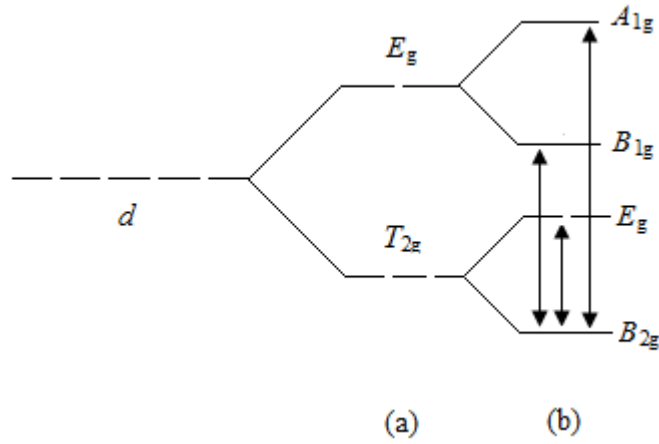
Şekil 3.10. Optik Soğurma Spektrometresinin blok şeması (Tufan 2006).

3.6. Geçiş Metal İyonları Taban Durumlarının Belirlenmesi ve Moleküler Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması

3.6.a. VO^{2+} iyonu

Vanadyum, atom numarası 23 ve elektron konfigürasyonu $3d^34s^2$ şeklinde olan bir geçiş metal elementidir. Bileşiklerinde +2, +3, +4 ve +5 değerliklerini alabilmektedir. Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır ve doğal bolluk oranları sırasıyla %0,25 ile %99,75 olup çekirdek spinleri sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ 'dir. EPR spektrumlarında gözlenen çizgiler doğal bolluk oranı %99,75 olan ^{51}V iyonundan gelmekte olup eşit şiddetli sekiz çizgi vermektedir.

Eşlenmemiş bir elektrona sahip olan VO^{2+} geçiş metal iyonu, paramanyetik özellik gösterir. Bu sebeple EPR ile incelendiğinde bulunduğu bölgenin manyetik özellikleri belirlenebilir (Somasekharam and Reddy 1985; Narasimulu and Rao 1997; Gopal *et al.* 2001; Yerli *et al.* 2003). Birçok komplekste spin-Hamiltonien parametrelerinden g ve A değerlerinin eksensel simetride oldukları gözlenmiştir. Özellikle d^1 konfigürasyonundaki VO^{2+} iyonu 2D taban durumuna sahiptir. Saf oktahedral kristal alanının varlığında, 2D durumu T_{2g} ve E_g durumlarına yarılr, tetragonal bozunmalı bir oktahedral alanda ise T_{2g} seviyesi E_g ve B_{2g} seviyelerine ve E_g seviyesi de A_{1g} ve B_{1g} seviyelerine yarılr. Bu seviyeler içerisinde, B_{2g} seviyesi taban durumu olacaktır. Böylece VO^{2+} için $^2B_{2g} \rightarrow ^2E_g$, $^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}$ ve $^2B_{2g} \rightarrow ^2A_{1g}$ geçişlerine karşılık gelen üç band beklenir (Şekil 3.11). Tetragonala bozunmuş bir oktahedral kompleks $g_{//} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{//}| > |A_{\perp}|$ değerlerini verir (Bandyopadhyay *et al.* 1978; Murali *et al.* 1997). Serbest elektron g değerinden $g_{//}$ ve g_{\perp} değerlerinin sapması genellikle sırasıyla $\Delta g_{//} = g_e - g_{//}$ ve $\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$ olarak gösterilir.



Şekil 3.11. Tetragonale bozunmuş bir oktahedral alandaki enerji seviyeleri
a) Oktahedral alan b) Tetragonal bozunma.

EPR'den elde edilen g ve A değerleri ile optik soğurma spektroskopisinde elde edilen $d-d$ geçiş enerji verileri bir arada kullanılarak aşağıdaki eşitliklerle VO^{2+} iyonunun moleküler orbital katsayıları hesaplanabilir (Murali *et al.* 1997; Muncaster and Parke 1977):

$$g_{//} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda\beta_1^2\beta_2^2}{\Delta_{//}} \right); \quad g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{\lambda\gamma^2\beta_2^2}{\Delta_{\perp}} \right) \quad (3.5)$$

Denklemlerden görüldüğü gibi, $g_{//}$ ve g_{\perp} değerleri bağ parametreleriyle ilişkilidir. Burada $g_e = 2,0023$ serbest elektron g değeri ve λ spin yörünge çiftlenim sabitidir ve λ 'nın değeri 170 cm^{-1} dir (Ballhausen and Gray 1961; Kivelson and Lee 1964; Kripal and Bajpai 2010). β_1^2 , β_2^2 ve γ^2 , d^1 elektronlarının moleküler orbital katsayılarıdır. β_1^2 ve γ^2 sırasıyla ekvatorial ligandların σ ve π baği derecelerinin ölçüsüdürler. β_2^2 , bağların kovalentlik oranıdır. β_1^2 , β_2^2 ve γ^2 bağ katsayıları sırasıyla; düzlem içi σ bağını, düzlem içi π bağını ve düzlem dışı π bağını karakterize etmektedir (Murali *et al.* 1997).

Aşırı ince yapı etkileşmesinin paralel ve dik bileşenlerinin ($A_{//}$ ve A_{\perp}) moleküler orbital katsayıları

$$A_{//} = -P \left[\kappa + \frac{4}{7} \beta_2^2 + (g_e - g_{//}) + \frac{3}{7} (g_e - g_{\perp}) \right]$$

$$A_{\perp} = -P \left[\kappa - \frac{2}{7} \beta_2^2 + \frac{11}{14} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad (3.6)$$

şeklinde verilir (Chakradhar *et al.* 2000; Padiyan *et al.* 2003).

$$P = \frac{7(A_{//} - A_{\perp})}{6 + (3/2)(\lambda / \Delta_{//})} \quad (3.7)$$

olup, burada belirtilen Fermi temas terimi (κ), izotropik aşırı ince yapı çiftlenimi ile doğrudan ilişkilidir. $P = g_e g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$ ifadesi ile verilen P parametresi iyonların dalga fonksiyonunun radyal bozunumu ile ilişkilidir. P , elektron ile çekirdeğin manyetik momentleri arasındaki dipolar etkileşim katsayısıdır. İzotropik ve anizotropik g ve A parametreleri $g_{iso} = (2g_{\perp} + g_{//})/3$, $A_{iso} = (2A_{\perp} + A_{//})/3$ ifadeleri ile hesaplanır. Bu iki ifadeyi aşırı ince yapı etkileşmelerinde kullanarak

$$\kappa = -\frac{A_{iso}}{P} - (g_e - g_{iso}) \quad (3.8)$$

ifadesi elde edilir. Böylece Fermi temas parametresi hesaplanır. P ve κ kullanılarak, denklem (3.6) ve (3.7) ifadelerinden bağlarının kovalentlik oranı olan β_2^2 , β_1^2 ve γ^2 hesaplanır (Karabulut *et al.* 2004), β_2^2 'nin 1'den sapmasını genellikle ligand orbitallerinin karışım derecesini ve kovalentlikteki artışı göstermektedir. $1 - \beta_1^2$ ve $1 - \gamma^2$ parametreleri kovalentliğin ölçüsüdürler (Sato *et al.* 1979; Seth *et al.* 1985). β_1^2

=1 ise bağ tamamıyla iyonik, eğer $\beta_1^2=0,5$ ise bağ tamamıyla kovalent olacaktır (Kripal *et al.* 2007b; Kripal and Maurya 2009d). $1 - \beta_1^2$ vanadyum iyonu ve ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağının etkisini, $1 - \gamma^2$ vanadyum iyonu ve oksijeni arasındaki π bağının etkisini göstermektedir (Chakradhar *et al.* 2000; Kripal and Singh 2006; Kripal *et al.* 2010c).

3.6.b. Cu^{2+} iyonu

Bakır, Cu^{2+} , 29 atom numarasına sahip olan ve 1B grubunda bulunan bir geçiş metal elementidir. Kararlı izotopları ^{63}Cu ve ^{65}Cu kütle numarasına sahiptir ve çekirdek spinleri $I=3/2$ 'dir. Doğal bollukları sırasıyla %69,2 ve %30,8'dir. Buna göre elde edilen EPR spektrumlarında gözlenen dört çizginin kaynağı doğal bolluk oranı %69,2 olan ^{63}Cu 'dür. Her zaman gözlenen spektrumlar bu şekilde olmaz. ^{63}Cu çizgileri ile birlikte ^{65}Cu izotopunun etkisiyle de düşük şiddette sinyallere spektrumlarda rastlamak mümkündür.

Paramanyetik özellik gösteren Cu^{2+} geçiş metal iyonu EPR spektroskopisi ile incelendiğinde yerleştiği alanın manyetik özellikleri hakkında bilgi verir (Karabulut *et al.* 1999c; Mary and Dhanuskodi 2002; Marczynski *et al.* 2006). Ortorombik bir çevreye sahip Cu^{2+} iyonu kristal alan içinde t_{2g} ve e_g durumlarına ayrılır. e_g simetri durumu üst enerji seviyesini gösterir. Oktahedral yapının tetragonal bozulması durumunda bu durum devam ederken e_g simetri durumunun sahip olduğu $d_{3z^2-r^2}$ ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinin dejenereliği ortadan kalkacaktır. Bu iki yörünge arasındaki enerji farkının küçük olduğu durumda ise dejenerelik yine devam edecektir. Cu^{2+} iyonun d^9 yapısında eşleşmemiş elektronun bu yörüngelerden hangisinde olduğunun tartışması Jahn-Teller teoremi olarak bilinir (Kundu and Manoharan 1997; Narasimhulu *et al.* 2000). Bu teoreme göre; elektron $d_{3z^2-r^2}$ yörüngesinde ise ligandlar ve elektronlar arasındaki itmelerden dolayı z doğrultusundaki bağlar diğer bağlara

göre uzun olacaktır. Aksi takdirde diğer bağlar uzun olur. Yine bu teoreme göre elektron ya $d_{3z^2-r^2}$ ya da $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde bulunacaktır. Elektron ortorombik çevrede zamanının belli bir kısmını $d_{3z^2-r^2}$ yörüngesinde geçirirken, diğer kısmını da $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde geçirebilir. Spin Hamiltonien parametreleri kullanılarak rombik kristal alanlarda Cu^{2+} 'nin temel durum dalga fonksiyonlarını hesaplamak için bir metot geliştirilmiştir (Karabulut 1998). Bu metot kullanılarak Cu^{2+} 'nin temel durum dalga fonksiyonu

$$\psi = \alpha' \left[\alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |3z^2 - r^2\rangle \right] \quad (3.9)$$

biçiminde elde edilmiştir. Burada α'^2 , metalin d yörüngesinde elektronun bulunma ihtimali ve kovalentliğin bir ölçüsüdür. Eşlenmemiş elektronun d orbitallerinde ve ligandlarda bulunma olasılığı 1 olup $\alpha'^2 + \kappa^2 = 1$ eşitliği de sağlanmalıdır. Burada κ Fermi temas terimidir. α ve β normalizasyon katsayıları olup, $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ 'dir ve sırasıyla elektronun $d_{x^2-y^2}$ ile d_{z^2} orbitalinde bulunma ihtimalini verir. EPR parametreleri kullanılıp α'^2 , α , β ve κ değerleri hesaplanarak Cu^{2+} iyonu taban durumu belirlenerek dalga fonksiyonu oluşturulur. Elde edilen dalga fonksiyonunda eşlenmemiş elektronun nerede bulunduğu söylenebilir.

EPR ve optik soğurma verilerini kullanarak Cu^{2+} iyonunun moleküler orbital katsayıları ($\gamma^2, \beta_1^2, \beta_0^2, \beta^2$) (Attanasio 1977; Kripal and Misra 2005; Kripal and Singh 2007)

$$g_z = g_e \left(1 - \frac{4\lambda\gamma^2\beta_1^2}{\Delta E(B_{1g}^2 \rightarrow B_{2g}^2)} \right) \quad (3.10)$$

$$g_y = g_e \left(1 - \frac{\lambda \gamma^2 \beta_o^2}{\Delta E(E_g^2 \rightarrow B_{2g}^2)} \right) \quad (3.11)$$

$$g_x = g_e \left(1 - \frac{\lambda \gamma^2 \beta^2}{\Delta E(E_g^2 \rightarrow B_{2g}^2)} \right) \quad (3.12)$$

$$\gamma^2 = \frac{7}{12} \left[\frac{A_x + A_y - 2A_z}{P_0} + 2(g_z - g_e) - \frac{5}{14} ((g_y - g_e) + (g_x - g_e)) \right] \quad (3.13)$$

$$\kappa = \frac{1}{\gamma^2} \left[-\frac{A_z}{P_0} - \frac{4}{7} \gamma^2 + (g_z - g_e) + \frac{3}{14} ((g_y - g_e) + (g_x - g_e)) \right] \quad (3.14)$$

bağıntıları yardımıyla hesaplanabilir. Burada P , elektron ile çekirdeğin manyetik momentleri arasındaki dipolar etkileşim katsayısıdır. Cu^{2+} iyonu için P , $0,036 \text{ cm}^{-1}$ ve λ spin yörünge sabiti olup, $\lambda = -829 \text{ cm}^{-1}$ olarak alınır (Santana *et al.* 2007; Kripal *et al.* 2008; Kripal and Bajpai 2009). γ^2 parametresi düzlem içi σ bağı hakkında bilgi verirken β_1^2, β_0^2 düzlem içi ve düzlem dışı π bağıının kovalentlik oranını belirtir.

3.7. Kristallerin Hazırlanması

3.7.1. Cu^{2+} iyonu katkılı Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) kompleksinin sentezi

Ticari olarak satın alınan (Fluka marka) ve $\geq 97\%$ saflıkta olan disodyum malonik asitten ($Na_2C_3H_2O_4$) 0,01 mol alınıp içine $0,5\%$ oranında $CuSO_4$ katkılanarak hazırlanan sulu çözeltiden yavaş buharlaştırma yöntemi ile tek kristaller elde edildi. İki hafta içerisinde uygun büyüklükteki Cu^{2+} katkılı disodyum malonate trihidrat tek

kristalleri elde edildi.

Disodyum malonate trihidrat kompleksinin x-ışını yapı analizi çalışması sonucunda kristal sisteminin triklinik (P_1 uzay grubu) ve birim hücredeki molekül sayısının $Z = 4$ olduğu belirtilmiş olup, birim hücre parametreleri $a = 7,643 \text{ \AA}$, $b = 16,215 \text{ \AA}$, $c = 6,341 \text{ \AA}$, $\alpha = 121,7^\circ$, $\beta = 78,41^\circ$ ve $\gamma = 109,53^\circ$ 'dir [Soriano-Garcia and Rao 1983].

3.7.2. VO^{2+} iyonu katkılı Potasyum D Glukonat Monohidrat (PDGM) kompleksinin sentezi

Ticari olarak satın alınan (Fluka marka) ve $\geq 99\%$ saflıkta olan potasyum d glukonattan ($C_6H_{11}KO_7$) 0,01 mol alınarak içine %0,5 oranında $VOSO_4$ katkılıdırıldı. Çözme işleminden sonra filtre kâğıdı yardımıyla çözelti süzüldü ve oda sıcaklığında yavaş buharlaştırmaya bırakıldı. Yaklaşık 15 gün sonra PDG tek kristalleri elde edildi.

Elde edilen XRD sonuçlarına göre PDGM kristal sistemi ortorombik olup birim hücre parametreleri $a = 6,739 \text{ \AA}$, $b = 8,235 \text{ \AA}$, $c = 17,835 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 'dir ve uzay grubu $P2_12_12_1$ olmaktadır (Panagiotopoulos *et al.* 1974).

3.7.3. VO^{2+} iyonu katkılı Tripotasyum Sitrat Monohidrat (TPSMH) kompleksinin sentezi

Ticari olarak satın alınan (Fluka) ve $\geq 99\%$ saflıkta olan tripotasyum sitrat monohidrattan ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) 0,01 mol alınıp içine %0,5 oranında vanadyum sülfat katkılıdırılarak hazırlanan sulu çözülden yavaş buharlaştırma yöntemi ile tek kristaller elde edildi. On gün içerisinde uygun büyüklükteki VO^{2+} katkılı tek kristaller elde edildi.

sülfat katkılandırılarak hazırlanan sulu çözeltiden yavaş buharlaştırma yöntemi ile tek kristaller elde edildi. On gün içerisinde uygun büyüklükteki VO^{2+} katkılı tek kristaller elde edildi.

Tripotasyum sitrat monohidratın kristal sistemi monoklinik olup, birim hücre parametreleri $a = 12,84 \text{ \AA}$, $b = 11,72 \text{ \AA}$, $c = 7,06 \text{ \AA}$, $\beta = 98,65^\circ$ 'dir, uzay grubu $P_{2_1/n}$ ve birim hücresinde $Z = 4$ molekül bulunur (Burns and Iball 1954).

3.7.4. VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonu katkılı Potasyum Dihidrojen Sitrat (PDHS) kompleksinin sentezi

Ticari olarak satın alınan (Fluka marka) ve $\geq\%98$ saflıkta olan potasyum dihidrojen sitrattan ($C_6H_7KO_7$) 0,01 mol kullanılarak hazırlanan iki ayrı sulu çözeltiye $\%0,5$ oranında vanadyum sülfat ve $\%0,5$ oranında bakır sülfat katkılandırılarak oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma metodu ile 20 gün içinde vanadyum ve bakır katkılı tek kristaller elde edilmiştir.

PDHS tek kristali, triklinik kristal sistemine sahip olup örgü parametreleri $a = 12,981 \text{ \AA}$, $b = 14,970 \text{ \AA}$, $c = 9,442 \text{ \AA}$ ve açılar $\alpha = 91,60^\circ$, $\beta = 93,35^\circ$, $\gamma = 110,0^\circ$ dir. Birim hücrede $Z=2$ molekül bulunmaktadır ve uzay grubu P_1 'dir (Love and Patterson 1960).

3.7.5. Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) tek kristalinin hazırlanması

Disodyum malonik asit ($Na_2C_3H_2O_4 \cdot 3H_2O$), ticari olarak satın alınmış (Fluka marka, $\geq\%97$ saflıkta) ve 0,01 mol miktarı kullanılarak oda sıcaklığında sulu çözeltisi hazırlandı. Yavaş buharlaştırma yöntemi ile yaklaşık 15 gün içerisinde tek kristaller elde edildi. Işınlama için 1,3 MeV enerjili ve 500 mCi aktivasyonuna sahip olan Co-60 gama ışını kaynağı kullanılmıştır.

Disodyum malonate trihidrat kompleksinin kristal sistemi triklinik (P_1 uzay grubu) olup, birim hücredeki molekül sayısı $Z = 4$ ' dür ve birim hücre parametreleri $a = 7,643 \text{ \AA}$, $b = 16,215 \text{ \AA}$, $c = 6,341 \text{ \AA}$, $\alpha = 121,7^\circ$, $\beta = 78,41^\circ$ ve $\gamma = 109,53^\circ$ olarak alınmıştır [Soriano-Garcia and Rao 1983].

3.7.6. Kompozit diş dolgu numunelerinin hazırlanması

Farklı şirketlere ve ülkelere ait 5 adet kompozit dolgu numunesi (EUSA, HGGMG, JCAX, JGD, ADUSA) diş kliniğinden hazır olarak alındı. Numuneler halojen ve LED lamba ile 20 ve 40 saniye ışınılandı. Her bir numune gama ışını ile 2.5 kGy doz etkisinde bırakıldı. UV ile 1, 3, 4, 6 ve 8 dk süreyle ışınılandı. Bu ışınlama işlemlerinin tümü oda şartlarında yapıldı.

Kompozitler, genel olarak resin-tabanlı karışımlardır, örneğin organik özellik gösteren methacrylate-resin yapısı ile silikon dioksit silika gibi inorganik yapı ve bunları birleştiren ara fazın birleşiminden oluşur. Kompozit dolgu örnekleri moleküler olarak $[C_4H_5O_2RC_4H_5O_2]$ şeklindedir (Dayangaç 2000).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Geçiş metal iyonu safsızlık olarak bir kristal yapıya katkılanırıldığında, girmiş olduğu yerel simetride bir paramanyetik merkez oluşturur. Meydana gelen paramanyetik merkezin, yerel simetrisi ve ligantlarla oluşturduğu bağ şekilleri EPR tekniği ile belirlenebilir. Ayrıca bu teknik kullanılarak kristalin elektronik yapısı ve dinamik etkileri hakkında ayrıntılı bilgi elde edilerek temel durum dalga fonksiyonları oluşturulabilir (Jain and Srinivasan 1977; Somasekharam *et al.* 1986; Misra and Misiak 1993; Khasa *et al.* 1997; Dhanuskodi and Jeyakumari 2001; Raju *et al.* 2003; Paşaoğlu *et al.* 2006). Bu çalışmanın ilk bölümünde, yukarıda belirtilen sonuçlara ulaşmak için bakır ve vanadyum geçiş metal iyonları kullanılarak sitrat, malonate ve glukonat grubu örnekleri incelenmiştir.

Paramanyetik özellik göstermeyen malzemeler ışınlama yöntemi kullanılarak paramanyetik hale getirilebilir ve yapıda oluşan radikaller EPR tekniği ile belirlenebilir. Işınlamadan önce EPR inaktif olan yapı ışınlama sürecinden sonra EPR sinyali verebilir. Ancak oluşan bu radikal ömürleri malzemeye ve çevre şartlarına bağlı olarak değişir (Dewald and Ferracane 1987; Yordanov *et al.* 1998; Yordanov and Gancheva 2000). Radikallerin bir kısmının yaşam süreleri çok uzun olurken diğer bir kısmının yaşama süreleri ölçülemeyecek kadar kısadır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise saf olarak büyütölmüş tek kristal ve kompozit diğ dolgu malzemesinde radikaller elde edilmiş ve bunların EPR spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Sitrik asit tuzlarından biri olan potasyum sitrat, tıp ve biyoloji alanında yaygın kullanılan bir yapıtaşdır (Venkatesvarlu and Rao 1992). Özellikle üriner sistemde böbrek taşları tedavisi ve acı azaltıcı etkisi ile etken bir maddedir. Potasyum, birçok yiyecekte bulunan bir mineral olup, kalp atışı gibi vücudun ihtiyacı olan fonksiyonlar için önemlidir. Bu amaçla daha önce Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılı trisodyum, triamonyum, sodyum ve tripotasyum sitrat yapıları EPR spektroskopisiyle incelenmiştir (Rao and Venkatesvarlu 1982; Venkatesvarlu *et al.* 1991; Venkatesvarlu and Rao 1992; Kripal

and Misra 2005). Bu çalışmada ise Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılı PDHS ($C_6H_7KO_7$) ve VO^{2+} katkılı TPSMH ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) kristalleri EPR ve optik soğurma spektroskopileri ile incelenerek sonuçlar birlikte değerlendirilmiştir.

Potasyum glukonat, glukonik asit grubuna dahil bir tuzdur. Sağlıklı bir sinir sistemi ve düzenli kalp ritmi için önemli bir mineraldir. Felç önlemeye yardımcı, kas yoğunlaşma ayarlayıcısı ve sodyum ile reaksiyon vererek vücudun su dengesini kontrol edici gibi faydalara sahiptir (<http://www.lifeforce4life.com/potassium-gluconate>). Bu nedenle literatürde çok sık karşılaşılmayan glukonat grubundan PDGM ($C_6H_{11}KO_7$) kristali EPR ve optik soğurma spektroskopisiyle incelenmiştir (Yarbaşı *et al.* 2009b). Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek yapıya ait g ve A tensörleri belirlenmiş, moleküler yörünge katsayıları tayin edilmiştir.

Disodyum malonate, malonik asidin sodyum tuzudur. Malonik asit organik bir asit olup B₁ ile B₆ vitaminlerinin ve diğer önemli bileşiklerin sentezlenmesinde rol oynar. Ayrıca malonatenin, gözenek solunumunda etkili bir inhibitör olduğu bilinmektedir. Daha önce Cu^{2+} katkılı kalsiyum malonate EPR tekniği ile incelenmiştir (Kripal and Singh 2007). Bu gruba ait DSMT ($Na_2C_3H_2O_4$) kristali de Cu^{2+} katkılandırılarak EPR ve optik soğurma spektroskopileriyle incelenmiş, veriler değerlendirilmiştir (Yarbaşı *et al.* 2009a).

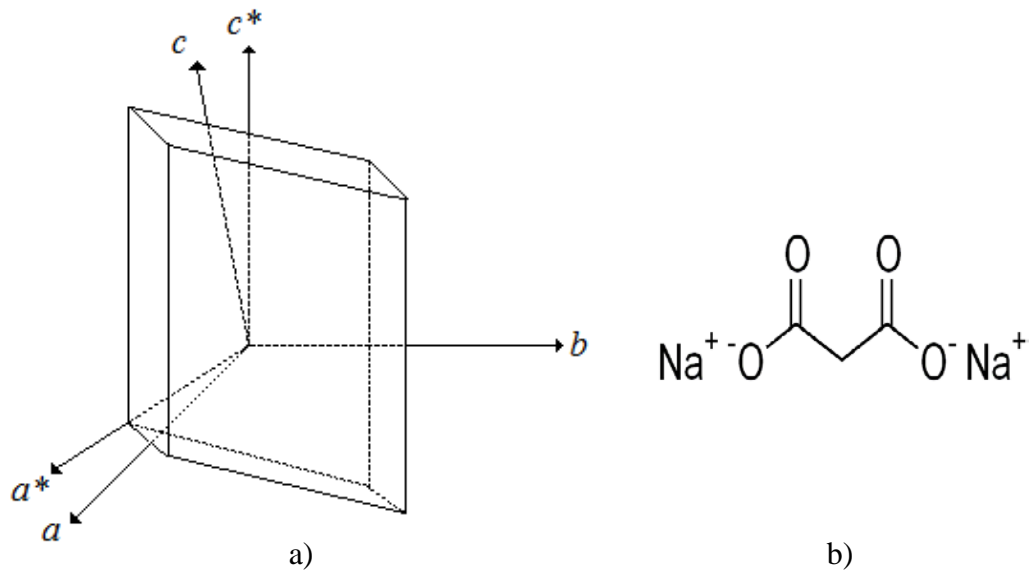
Mine ve dentin dokusuna adezyon ile bağlanan kompozit rezinler ilk kez 1962 yılında tanıtılmış ve gelişme kaydederek günümüze kadar gelmiştir. Kompozit kelimesi, materyallerin fiziksel karışımı anlamına gelmektedir ve inorganik ile organik yapıların birleşimi ile oluşur (Dayangaç 2000). Diş sağlığı ve estetiği için önemli bir yere sahip olan bu malzemeler ilgi çekmektedir (Ottaviani *et al.* 1992; Burtscher 1993). Sustercic *et al.* (1997)'deki çalışmasında farklı malzeme kalınlıklarında UV kaynağı ile ışınlama yaparak yapıdaki radikal miktarını incelemişlerdir. Bu çalışmada ise farklı şirketlere ait beş kompozit örneği farklı ışın kaynakları (halojen lamba, LED, UV, gama ışını) ile ışınlanmış ve EPR tekniği kullanılarak oluşan radikal türleri belirlenmiştir.

Işınlanmış malonik asit ve türevlerinin EPR tekniği ile incelenmesi literatürde yaygın olarak mevcuttur (Horsfield *et al.* 1961; Rowlands *et al.* 1961; Heller 1962; Sornes *et al.* 1997; Sagstuen *et al.* 2000; Osmanoğlu 2008). Bu gruba ait olan ve daha önce incelenmemiş DSMT tek kristali bu çalışma kapsamında ele alınmıştır. Işınlama çalışması kapsamında saf olarak büyütülmüş, ışınlamadan önce paramanyetik özellik göstermeyen DSMT tek kristali gama ışını ile ışınlanarak örgüde oluşan bozukluklar EPR tekniği ile incelenmiştir.

4.1. Cu^{2+} Katkılandırılmış Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) Kompleksinin EPR ve Optik Soğurma Çalışması

4.1.1 Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

Cu^{2+} katkılandırılmış DSMT ($Na_2C_3H_2O_4$) tek kristallerinin deneysel eksen takımı Şekil 4.1'de verildiği gibi seçilerek goniometreye sırasıyla a^*b , c^*a^* ve bc^* düzlemlerinden takıldı ve bu düzlemlerde 0° ile 180° arasında 10° 'lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.



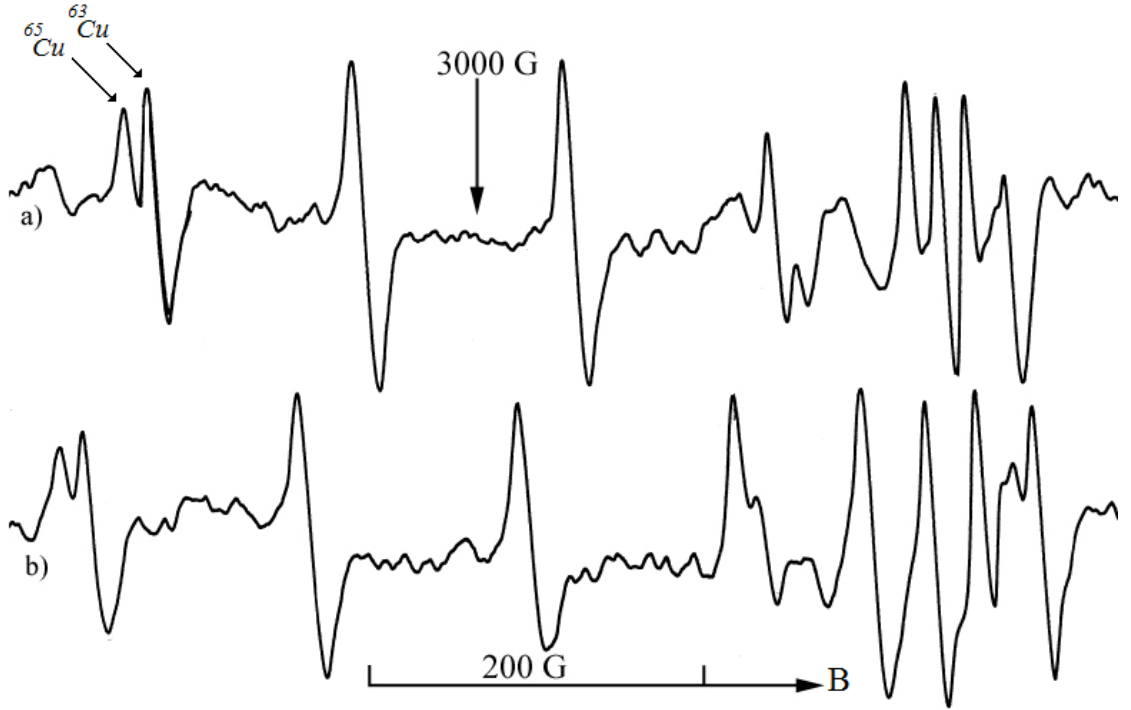
Şekil 4.1. a) DSMT tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) DSMT molekülünün açık gösterimi.

Şekil 4.2 ve 4.3’de sırasıyla kristalde manyetik alan c^*a^* düzleminde c^* eksenine ile 110° ve 120° açı yaptığı ve a^*b düzleminde a^* eksenine ile 30° açı yaptığı durumda kaydedilen EPR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda tespit edilen çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimleri karşılıklı olarak birbirine dik üç düzlem için Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristal spektrumlarında her bir çizginin dönme açısına göre g^2 ve A^2 değişimi eğriye uydurma yöntemi ile belirlenmiş, ve her bir merkeze ait tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanarak Çizelge 4.1-2’de verilmiştir. Kristale ait EPR spektrumlarında iki grup halinde Cu^{2+} kompleksinin yapı içinde olduğu Şekil 4.4’de açık olarak görülmektedir. EPR spektrumlarının analizleri sonucunda, iki farklı Cu^{2+} kompleks grubunun iki farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve bütün yönelimlerde çizgi şiddetlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu, çizgi sayılarının ise değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Sıvı azot sıcaklığında (77 K) kaydedilen Cu^{2+} iyonu katkılı DSMT kristalinin EPR spektrumlarında dikkat çeken herhangi bir değişiklik gözlemlenememiştir. Şekil 4.5 ve 4.6’da her bir merkez için g ve A tensörlerinin esas eksen değerlerinin yönelimlerine ait gösterimler verilmiştir. Bütün spektrumlar,

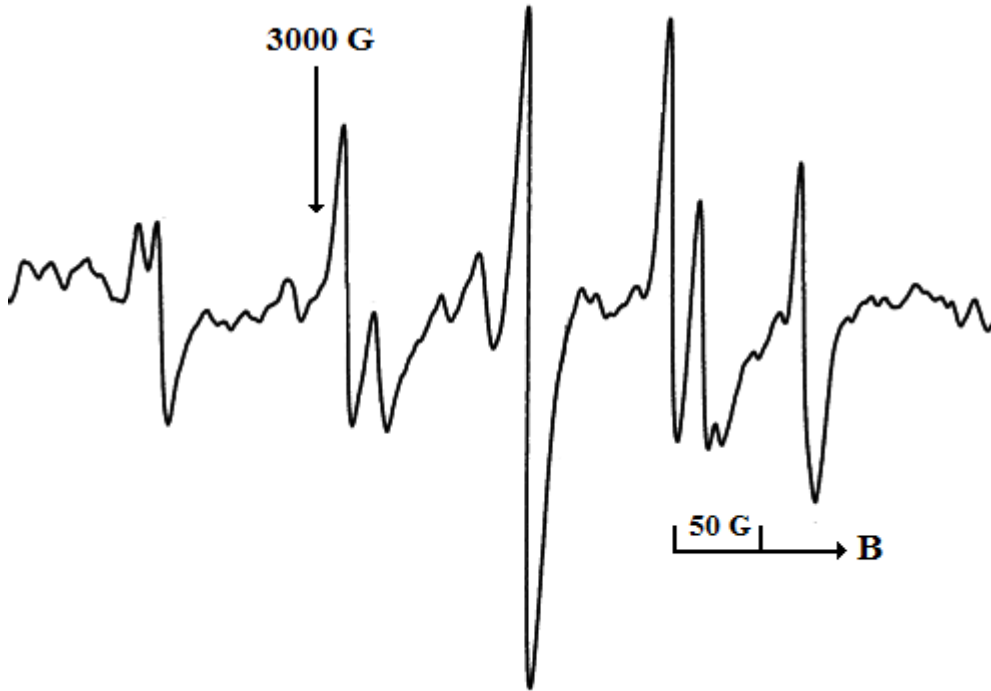
$$H = \beta(g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) + A_{zz}I_zS_z + A_{yy}I_yS_y + A_{xx}I_xS_x \quad (4.1)$$

spin-Hamiltonienine göre incelenebilir.

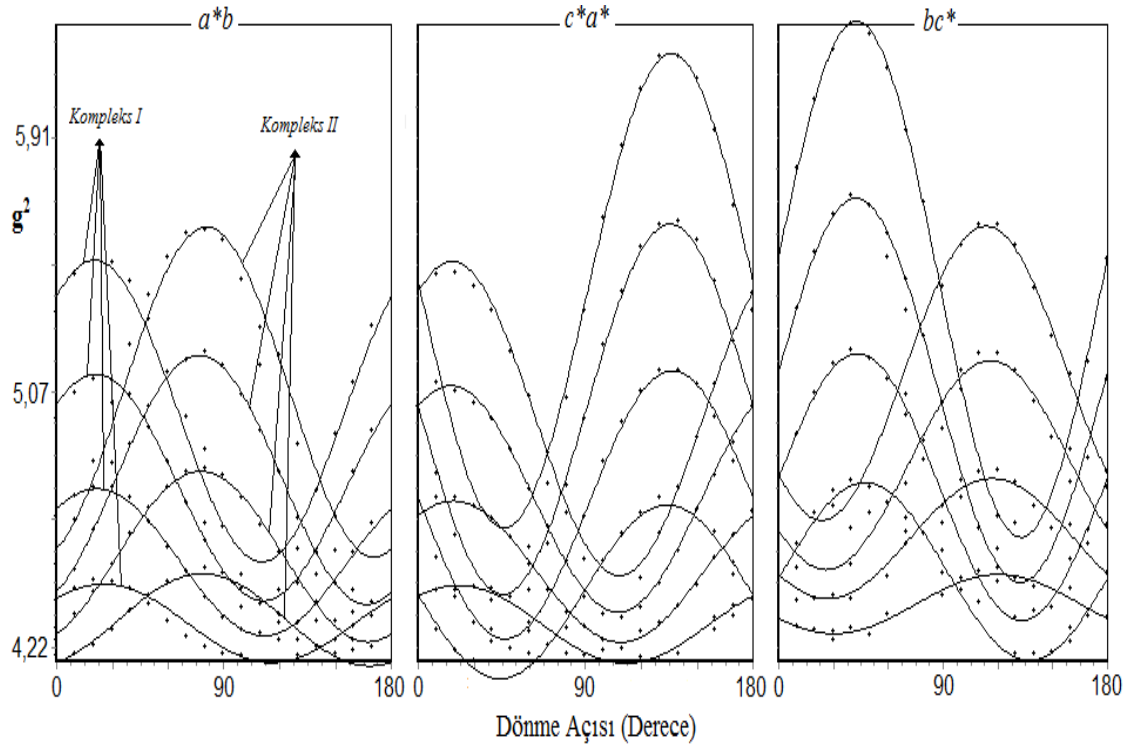
Cu^{2+} iyonu katkılanmış DSMT tek kristaline ait deneysel optik soğurma spektrumu Şekil 4.7’de verilmiştir ve 16584 cm^{-1} ile 11236 cm^{-1} enerji değerlerinde iki geçiş gözlenmiştir. Bu geçişler $\Delta E(B_{1g}^2 \rightarrow B_{2g}^2) d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ ve $\Delta E(E_g^2 \rightarrow B_{2g}^2) d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen geçiş enerjileri ve Spin-Hamiltonien parametreleri bir arada kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları hesaplanmış olup, hesaplanan değerler Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinde, manyetik alanın c^*a^* düzleminde ve c^* eksenine ile a) 110° ve b) 120° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu.



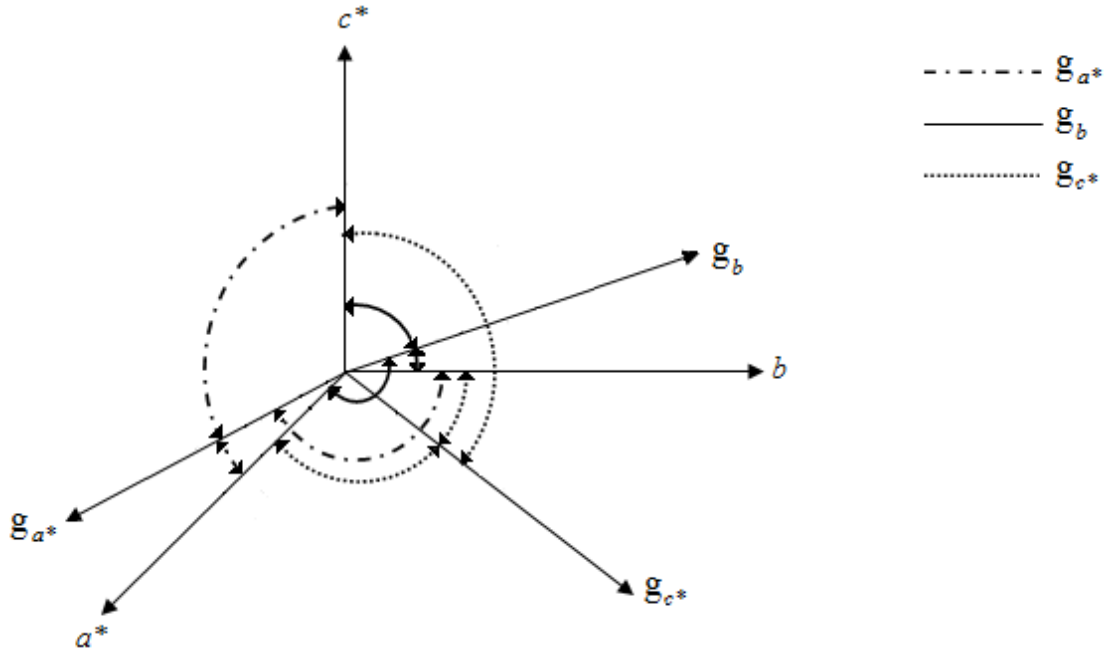
Şekil 4.3. Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinde, manyetik alan a^*b düzleminde ve a^* eksenine ile 30° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.4. Oda sıcaklığında kaydedilen, Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.

Çizelge 4.1. Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,005$).

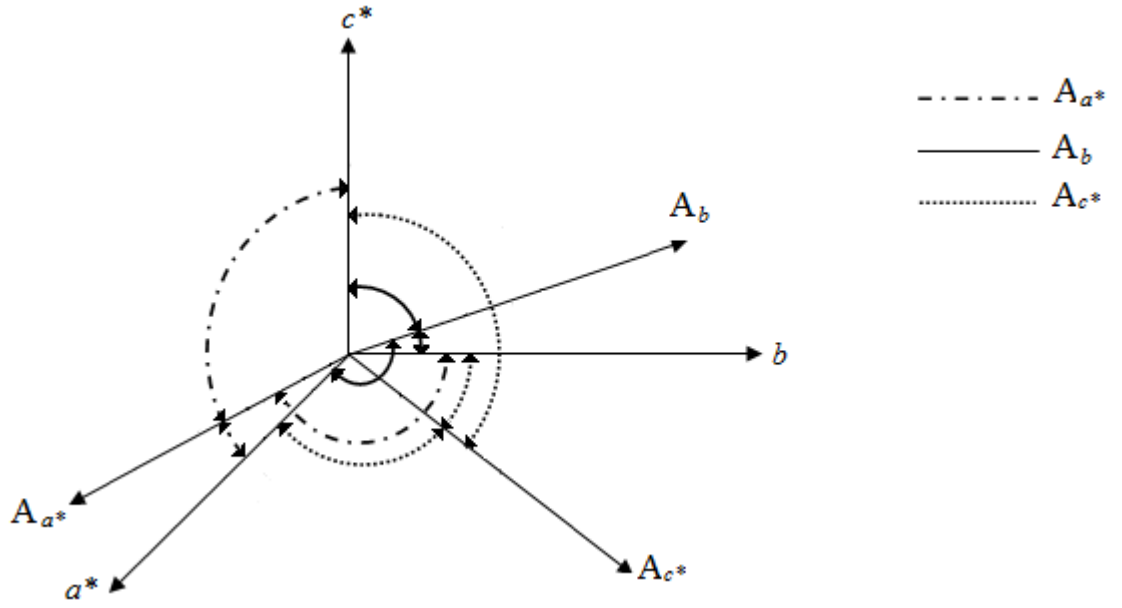
Merkez	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*		a^*	b	c^*
I	4,840	0,207	-0,524	$g_x = 2,078$	0,711	0,018	0,702
	0,207	4,467	-0,213	$g_y = 2,090$	-0,213	0,958	0,190
	-0,524	-0,213	4,866	$g_z = 2,336$	0,669	0,285	-0,685
				$g_{izo} = 2,168$			
II	4,341	0,150	0,177	$g_x = 2,068$	0,922	0,090	-0,374
	0,150	4,955	0,533	$g_y = 2,090$	0,330	-0,685	0,648
	0,177	0,533	4,849	$g_z = 2,340$	0,198	0,722	0,662
				$g_{izo} = 2,166$			



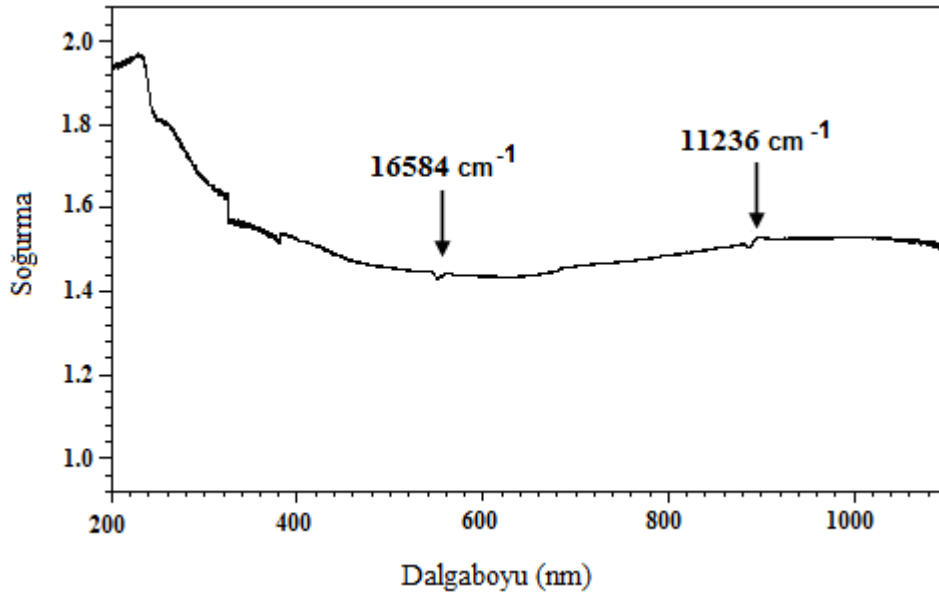
Şekil 4.5. DSMT tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.2. Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).

Merkez	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*		a^*	b	c^*
I	117 738	38 532	-73 623	$A_x = 63,2$	0,729	-0,272	0,627
	38 532	28 266	-49 824	$A_y = 18,6$	-0,029	0,903	0,427
	-73 623	-49 824	103 804	$A_z = 143,7$	0,683	0,329	-0,650
				$A_{izo} = 75,2$			
II	21 952	30 028	32 097	$A_x = 33,6$	0,963	-0,063	-0,260
	30 028	123 289	83 958	$A_y = 57,2$	0,143	-0,698	0,701
	32 097	83 958	109 747	$A_z = 145,2$	0,226	0,713	0,663
				$A_{izo} = 78,7$			



Şekil 4.6. DSMT tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.



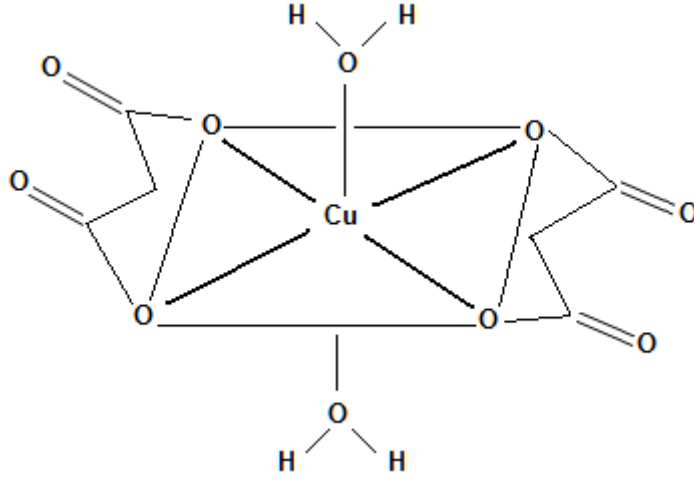
Şekil 4.7. Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.3. Cu^{2+} katkılı DSMT kristalinin moleküler orbital bağ katsayıları.

Örgü	Merkez	γ^2	β_1^2	β_0^2	β'^2	κ	Referans
$C_3H_2O_4Na_2 \cdot 3H_2O$	I	0,91	0,91	0,56	0,65	0,24	Bu çalışma
$C_3H_2O_4Na_2 \cdot 3H_2O$	II	0,94	0,90	0,47	0,63	0,22	Bu çalışma
Sodyum sitrat	I	0,89	1,00	1,00	1,00	0,23	Kripal and Misra 2005
Kalsiyum malonate dihidrat	I	0,70	1,00	1,00	1,00	0,28	Kripal and Singh 2007
Kalsiyum malonate dihidrat	II	0,66	1,00	1,00	1,00	0,23	Kripal and Singh 2007
Kalsiyum malonate dihidrat	III	0,59	1,00	1,00	0,74	0,19	Kripal and Singh 2007
Kalsiyum malonate dihidrat	IV	0,56	1,00	1,00	1,00	0,13	Kripal and Singh 2007
Bis (glycinato) Mg (II) monohidrat	I	0,79	0,95	1,00	1,00	0,42	Dwivedi and Kripal 2010
Bis (glycinato) Mg (II) monohidrat	II	0,80	0,86	1,00	1,00	0,33	Dwivedi and Kripal 2010

4.1.2. Sonuçlar ve tartışma

Cu^{2+} katkılı DSMT tek kristalinin oda sıcaklığında bütün yönelimlerde alınan ve triklinik sisteme uygun olan EPR spektrumları incelendiğinde aşırı ince yapı çizgilerinin iki grup halinde ve dörder çizgili olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.2-3'de verilen Cu^{2+} iyonun manyetik alandaki üç farklı yönelimine ait EPR spektrumları $S = 1/2$ ve $I = 3/2$ durumunda olan Cu^{2+} 'a aittir. Ayrıca belirlenen $^{65}Cu^{2+}$ izotopuna ait çizgiler Şekil 4.2 ve 4.3'de düşük ve yüksek alan değerlerinde gözlemlenmektedir. Bu spektrumlarda çizgi yerleri yönelimle değişmekte olup I. ve II. gruba ait çizgiler zaman zaman üst üste gelerek çizgi şiddeti artmaktadır.



Şekil 4.8. Cu^{2+} iyonunun DSMT kompleksindeki yönelimi.

Spektrumlar incelendiğinde Cu^{2+} iyonunun Na^+ iyonu ile yer değiştirdiğine karar verildi. Çünkü Na^+ iyonu yarıçapı ($98 pm$) Cu^{2+} iyonundan ($72 pm$) daha büyüktür ve Cu^{2+} iyonunun asıl örgüde Na^+ 'nın yerini aldığı ve yük dengesini sağlamak için ikinci Na^+ iyonunun yerinin boş kaldığı belirlendi.

Çizelge 4.1'deki değerler göz önünde bulundurulduğunda, $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$ olduğundan $R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$ ifadesi dikkate alınarak R değeri hesaplanabilir, şayet $R < 1$ ise eşlenmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde, $R > 1$ ise eşlenmemiş elektronun $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde bulunma olasılığı vardır denir. Yapılan hesaplamalar sonucunda $R_I = 0,05$ ve $R_{II} = 0,09$ olduğundan eşlenmemiş elektronun her iki kompleks için zamanının çoğunu $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde geçirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilen g ve A değerlerinden paramanyetik merkezin yerel simetrisinin rombik olduğu görülür.

Kristalden elde edilen g ve A değerleri kullanılarak ve bir bilgisayar programı yardımıyla Cu^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun temel durum dalga fonksiyonu her bir merkez için ayrı ayrı hesaplanmıştır (O'Brien 1964; Bhaskar and Narayana

1981; Karabulut *et al.* 1999; Çemberci 2006). Denklem (3.9) kullanılarak hesaplama sonucunda elde edilen dalga fonksiyonu her bir merkez için aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}\psi_I &= (0,748)^{1/2} [0,996d_{x^2-y^2} + 0,092d_{3z^2-r^2}] \\ \psi_{II} &= (0,780)^{1/2} [0,999d_{x^2-y^2} + 0,067d_{3z^2-r^2}]\end{aligned}\quad (4.2)$$

Bu ifadelerle göre, birinci merkez için, eşlenmemiş elektron zamanının %25,2'sini ligand orbitallerinde, %74,8'ini merkez iyonun d orbitallerinde geçirmiştir. d orbitallerinde geçirdiği zamanın %99,2'sini $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde kalanını da $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde geçirmiştir. İkinci grup için ise zamanının %22'sini ligand orbitallerinde ve %78'ini d orbitallerinde; d orbitallerinde geçirdiği zamanın % 99,8'ini $d_{x^2-y^2}$ orbitali, kalanını da $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde geçirdiği görülmektedir.

Cu^{2+} katkılandırılmış DSMT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu (Şekil 4.7) incelenip elde edilen 603 nm (16584 cm^{-1}) ve 890 nm (11236 cm^{-1}) enerji değerleri ile Spin-Hamiltonien parametreleri birlikte kullanılarak moleküler yörünge katsayıları (γ^2 , β_1^2 , β_0^2 ve β^2), denklem (3.10-14) bağıntılarıyla hesaplanmış olup, Çizelge 4.3'de verilmiştir. Burada γ^2 parametresi düzlem içi σ bağının iyonik karakterde olduğu ($\gamma^2=1$ ise bağ tamamen iyonik; $\gamma^2=0,5$ ise bağ tamamen kovalent) hakkında bilgi verirken β_1^2 , β_0^2 düzlem içi ve düzlem dışı π bağının kovalent olduğunu ifade eder. κ iç kabuk s elektronlarındaki polarizasyonunun ölçüsünü göstermektedir ve $3d$ geçiş metal iyonları için $\kappa \approx 0,3$ değerini alır (Vleck 1932).

β_1^2 ve γ^2 değerlerinin DSMT kristaline ait 1. kompleks için aynı olduğu belirlenmiştir. Bu da düzlem içi σ bağı ile düzlem içi π bağının aynı oranda iyonik olduğunu göstermiştir. İkinci kompleks için β_1^2 ve γ^2 değerlerinde fazla bir değişim

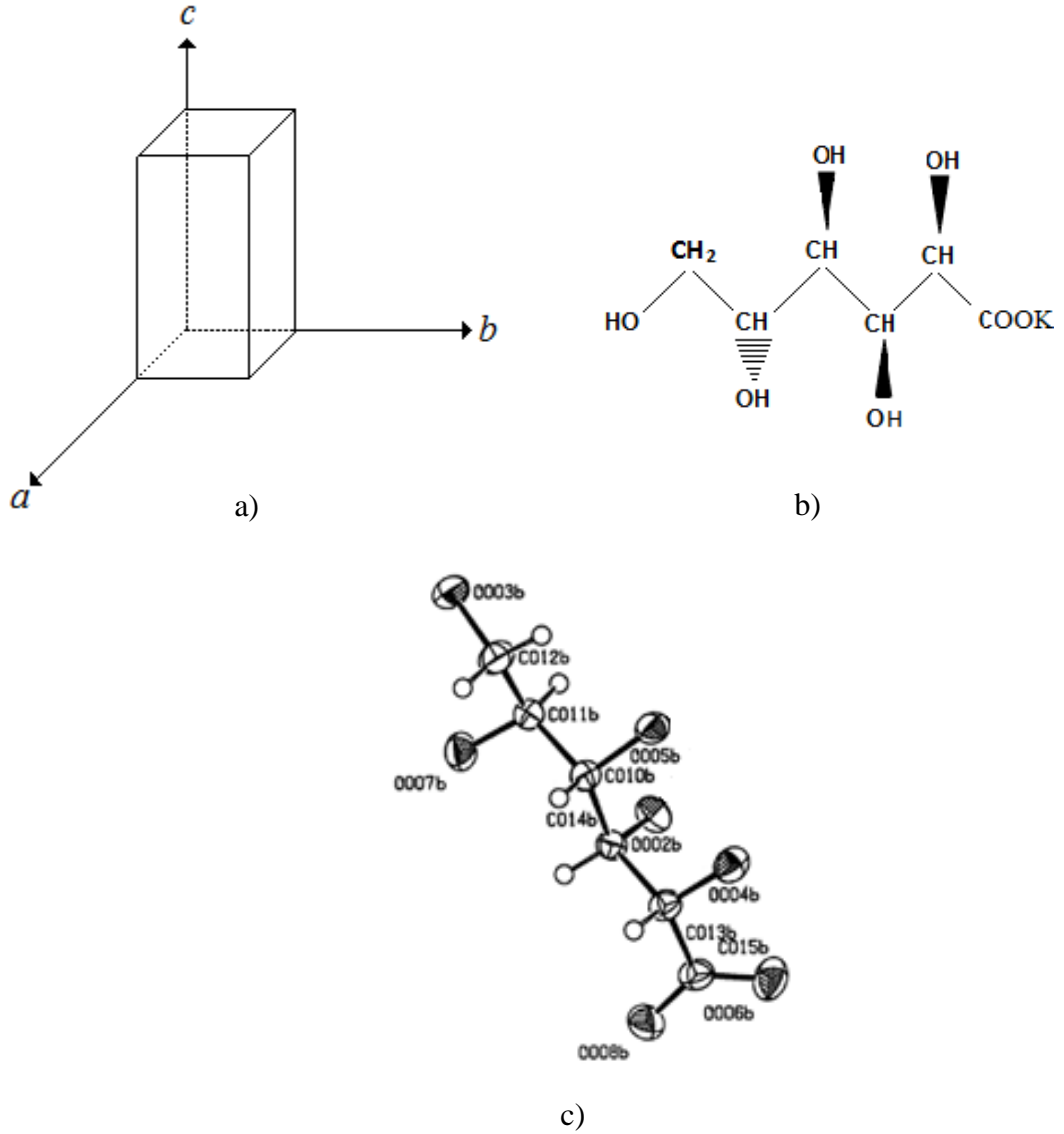
gözlemlenmemiştir. β_0^2 ve β^2 değerleri, kompleks düzlemine dik olacak şekilde yerleşmiş bir ligand atomu olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.3).

4.2. VO^{2+} Katkılandırılmış Potasyum D Glukonat Monohidrat (PDGM) Kompleksinin EPR ve Optik Soğurma Çalışması

4.2.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

VO^{2+} katkılandırılmış PDGM ($C_6H_{11}KO_7$) tek kristallerinden uygun büyüklükte bir tek kristal seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.9'da verildiği gibi alınıp goniometreye sırasıyla ac , ba ve cb düzlemleri manyetik alana paralel olacak şekilde takıldı ve bu üç dik eksen etrafında 0° ile 180° arasında 10° 'lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.

VO^{2+} katkılandırılmış PDGM tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde b eksenine 0° ve 60° 'lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. Spektrumlarda tespit edilen çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimleri karşılıklı olarak birbirine dik üç düzlem için Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olarak elde edilen spektrumların çok sayıda anizotropik çizgiden oluştuğu gözlemlendi. Her bir çizginin dönme açısına göre g^2 ve A^2 değişimi eğriye uydurma yöntemi ile belirlenip, her bir merkeze ait tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanarak Çizelge 4.4-5'de verilmiştir. VO^{2+} katkılandırılmış PDGM tek kristaline ait spin-Hamiltonien parametreleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

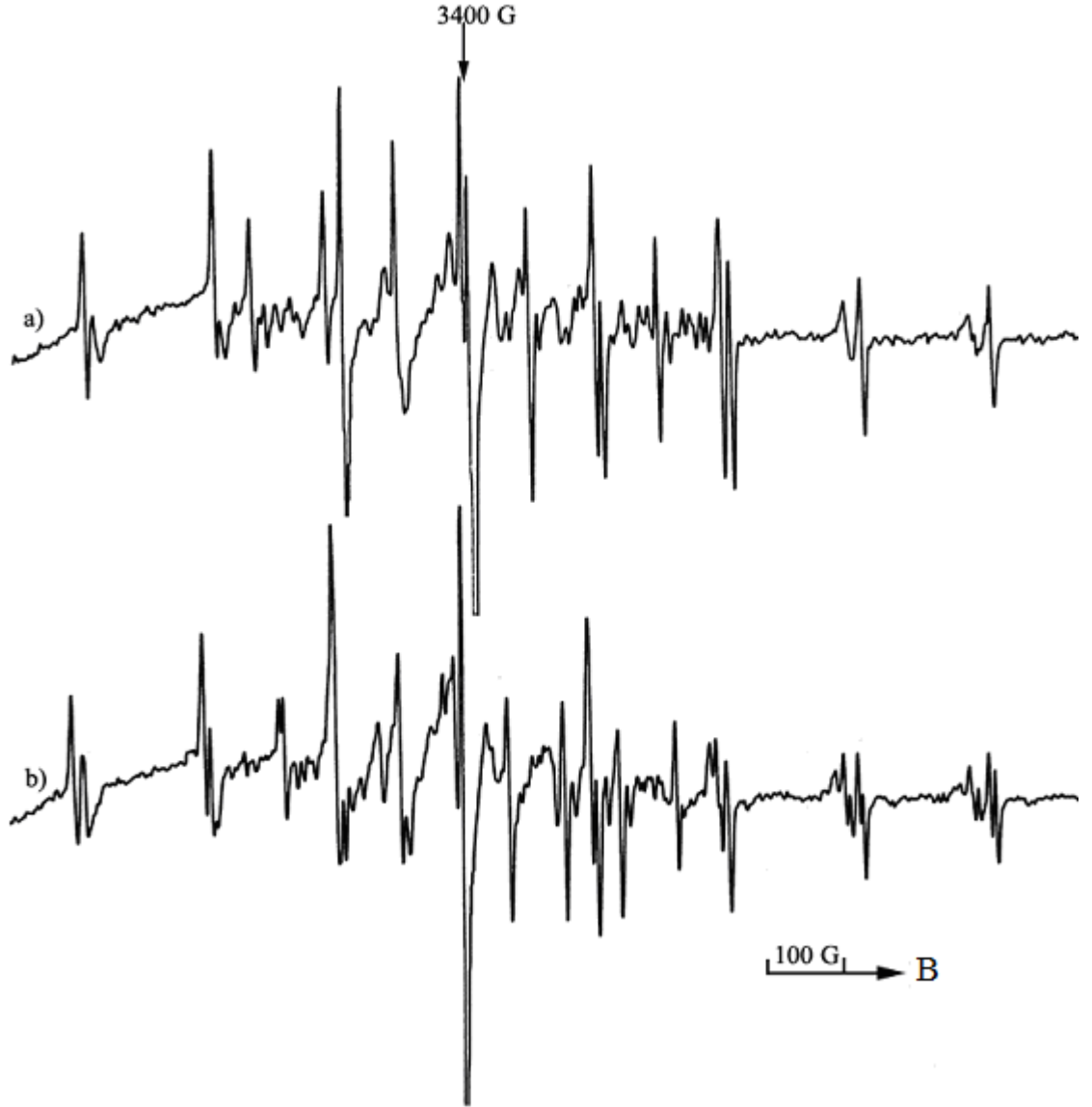


Şekil 4.9. a) PDGM tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDGM molekülünün açık gösterimi c) PDGM tek kristalinin bağ yapısı

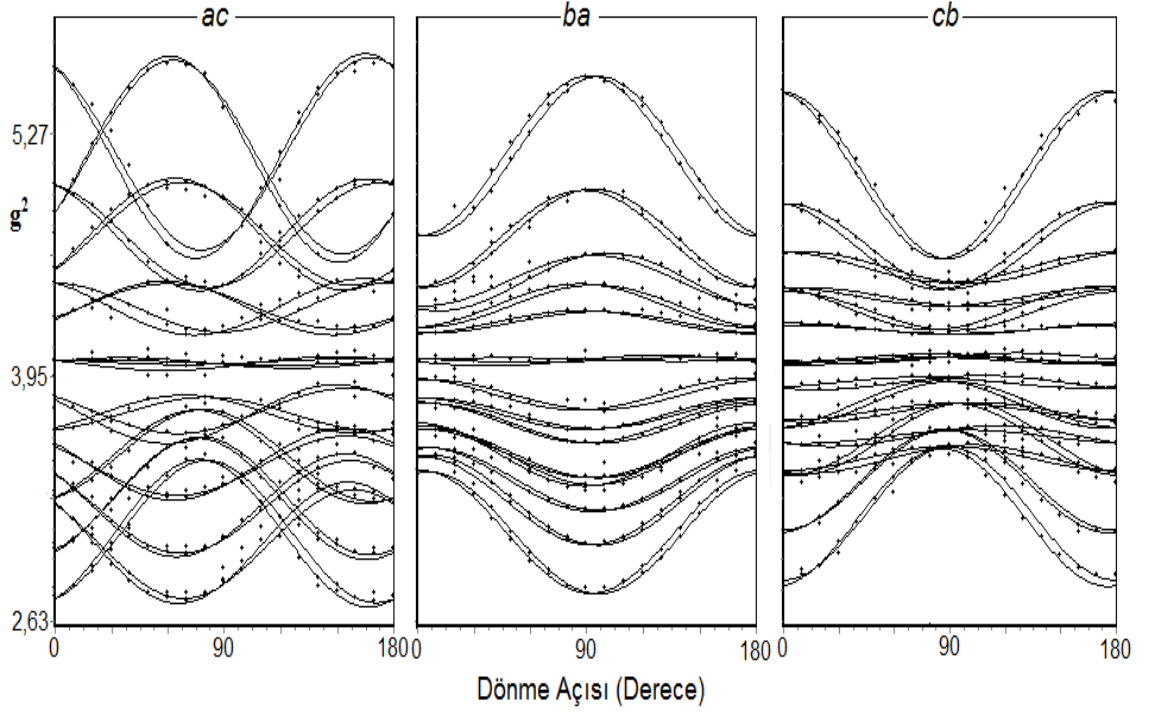
Kristale ait spektrumlarında iki farklı VO^{2+} kompleksi ve her bir kompleksin iki yer içerdiği açıkça gözlemlenmektedir. Yapılan değerlendirme sonucunda, iki farklı VO^{2+} kompleks grubunun iki farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve her bir grubun kimyasal olarak aynı, fakat manyetik olarak farklı iki yerleşim gösterdiği sonucuna ulaşıldı. PDGM kristallerinin toz örneğinin EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiş ve manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durum için elde

edilen sekiz paralel ve manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durum için elde edilen sekiz dik çizgiden oluşan spektrum Şekil 4.12’de görölmektedir. Ayrıca Şekil 4.13 ve 4.14’de her bir merkezin birinci yerleşim değeri için g ve A tensörlerinin esas eksenlerinin yönelimlerine ait gösterimler verilmiştir.

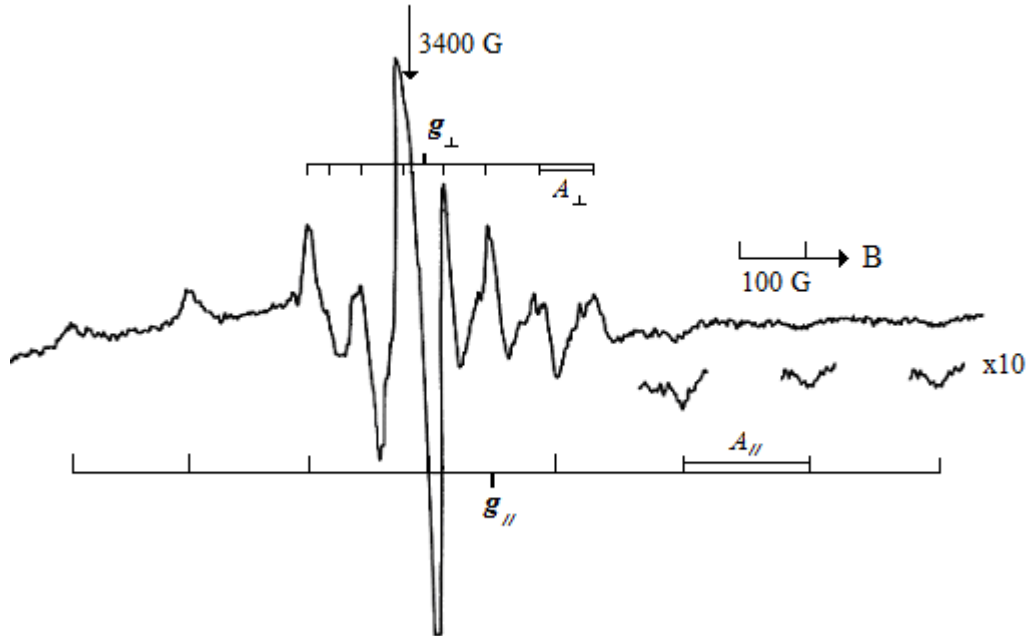
VO^{2+} iyonu katkılandırılmış PDGM tek kristaline ait optik soğurma spektrumu Şekil 4.15’de verilmiş olup 17857 cm^{-1} ile 11235 cm^{-1} enerji değeriinde iki geçiş gözlemlenmektedir. Bu geçişler $\Delta E(B_{1g}^2 \rightarrow B_{2g}^2)$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ ve $\Delta E(E_g^2 \rightarrow B_{2g}^2)$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. EPR analizi sonucu bulunan Çizelge 4.6’da verilen Spin-Hamiltonien parametreleri ve elde edilen geçiş enerjileri bir arada kullanılarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayıları Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.10. VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinde, manyetik alan ab düzleminde ve b eksenine a) 0° ve b) 60° açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumları.



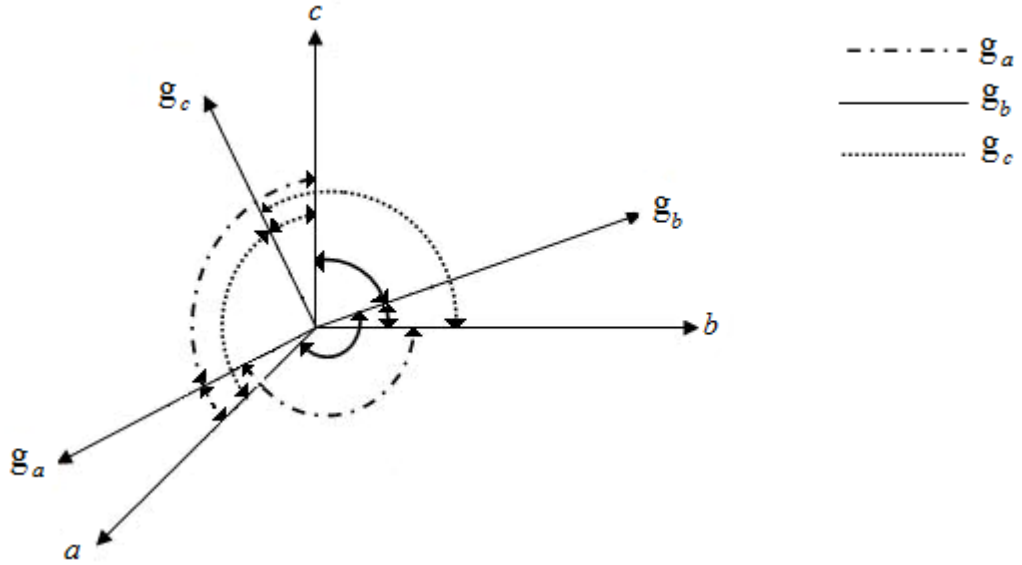
Şekil 4.11. Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.



Şekil 4.12. VO^{2+} katkılı PDGM kristaline ait toz numune EPR spektrumu.

Çizelge 4.4. VO^{2+} katkılı PDGM kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,005$).

Merkez	Yerleşim	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
		a	b	c				
I	1	3,955	-0,007	0,042	$g_x = 1,992$	0,694	0,621	0,363
		-0,007	3,961	0,029	$g_y = 1,991$	-0,654	0,755	-0,042
		0,042	0,029	3,838	$g_z = 1,953$	-0,300	-0,207	0,930
				$g_{izo} = 1,979$				
I	2	3,953	0,008	-0,007	$g_x = 1,994$	0,932	0,241	0,269
		0,008	3,963	0,042	$g_y = 1,988$	-0,209	0,967	-0,141
		-0,007	0,042	3,836	$g_z = 1,954$	-0,294	0,075	0,952
				$g_{izo} = 1,979$				
II	1	3,993	0,013	0,019	$g_x = 1,998$	0,993	0,071	0,084
		0,013	3,918	-0,089	$g_y = 1,994$	-0,013	0,835	-0,549
		0,019	-0,089	3,841	$g_z = 1,943$	-0,110	0,544	0,831
				$g_{izo} = 1,978$				
	2	3,994	-0,013	-0,014	$g_x = 1,998$	0,986	-0,162	-0,001
		-0,013	3,916	-0,089	$g_y = 1,993$	0,133	0,813	-0,566
-0,014		-0,089	3,844	$g_z = 1,944$	0,093	0,558	0,823	
			$g_{izo} = 1,978$					



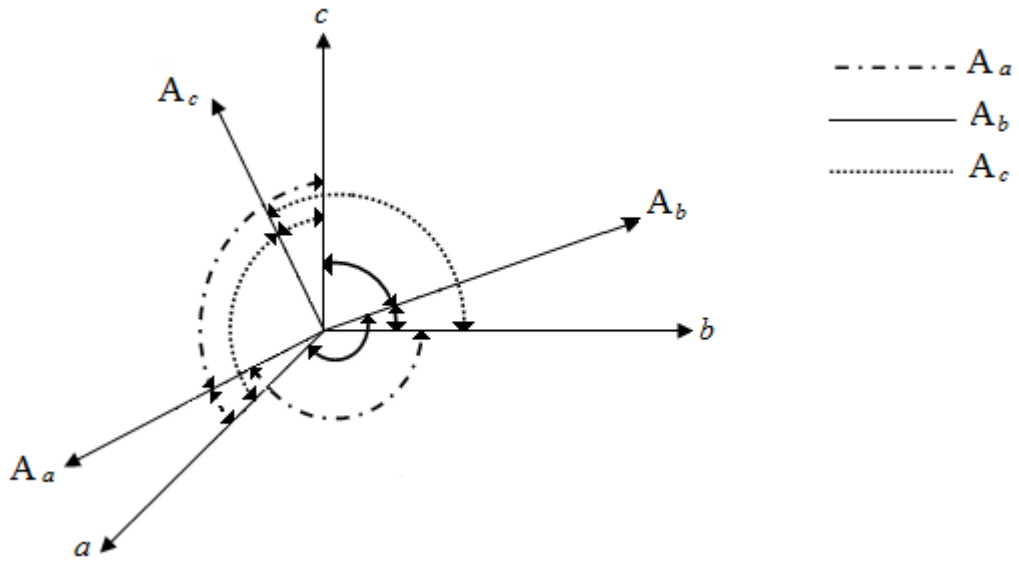
Şekil 4.13. PDGM tek kristalinin 1. merkezinin 1. yerleşimi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.5. VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).

Merkez	Yerleşim	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
		A_x	A_y	A_z		a	b	c
I	1	32 170	2 084	-67 902	$A_x = 39,2$	0,943	0,228	0,240
		2 084	58 817	-49 365	$A_y = 72,6$	-0,259	0,959	0,107
		-67 902	-49 365	328 261	$A_z = 187,4$	-0,206	-0,164	0,964
					$A_{izo} = 99,7$			
	2	39 478	-312	-67 902	$A_x = 42,8$	0,860	0,433	0,266
		-312	44 842	-42 216	$A_y = 66,2$	-0,456	0,889	0,025
		-67 902	-42 216	306 777	$A_z = 181,4$	-0,225	-0,142	0,963
					$A_{izo} = 96,8$			
II	1	26 742	-5 957	-25 411	$A_x = 46,7$	0,948	-0,212	0,234
		-5 957	134 884	126 424	$A_y = 72,9$	0,306	0,805	-0,506
		-25 411	126 424	238 816	$A_z = 180,4$	-0,081	0,552	0,829
					$A_{izo} = 100,0$			

Çizelge 4.5. (devam)

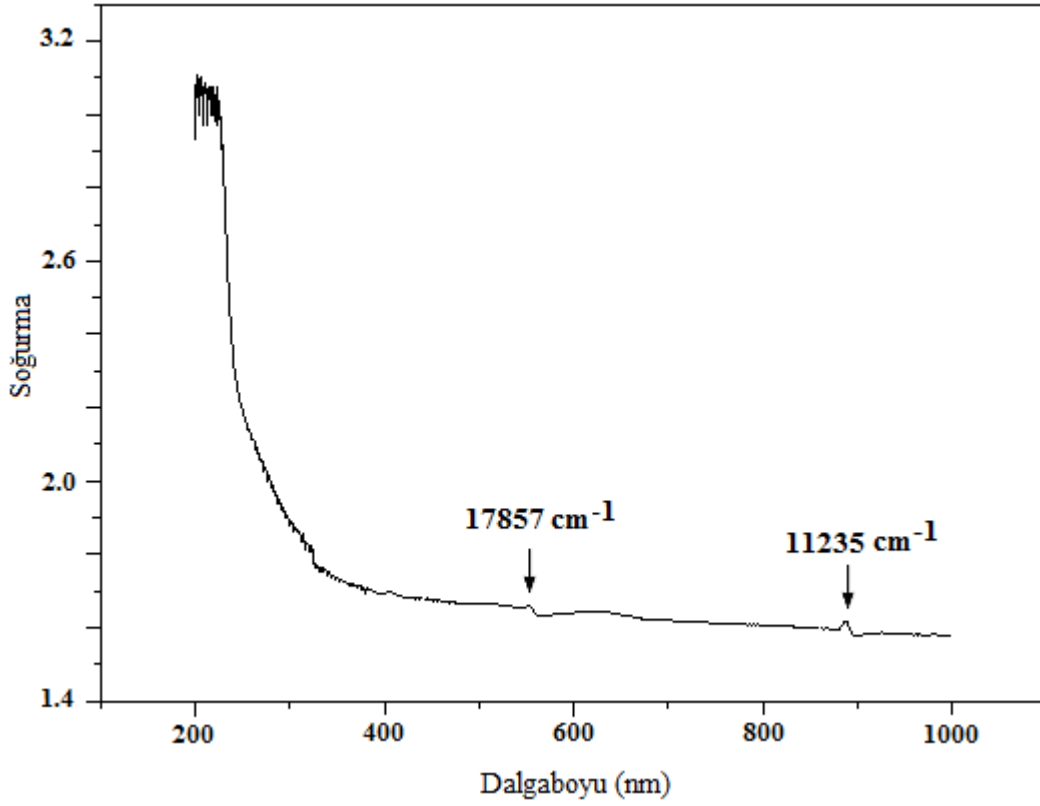
	2	16 643	2 999	-20 318	$A_x = 33,1$	0,937	-0,266	0,223
		2 999	127 531	126 424	$A_y = 72,4$	0,343	0,803	-0,485
		-20 318	126 424	247 021	$A_z = 181,1$	-0,050	0,532	0,844
					$A_{izo} = 95,5$			



Şekil 4.14. PDGM tek kristalinin 1. merkezinin 1. yerleşimi için A tensörünün esas eken değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.6. VO^{2+} katkılı PDGM kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Merkez	Yerleşim	$g_{ }$	g_{\perp}	g_{izo}	$A_{ }$	A_{\perp}	A_{izo}	$\Delta g_{ } / \Delta g_{\perp}$
I	1	1,953	1,991	1,978	175,2	52,3	93,3	4,34
	2	1,954	1,991	1,978	169,6	50,9	90,5	4,25
II	1	1,943	1,996	1,978	168,6	55,9	93,5	9,36
	2	1,944	1,995	1,978	169,3	49,4	89,3	7,98
Toz		1,947	2,000	1,982	177,6	58,4	98,1	24,0



Şekil 4.15. VO^{2+} katkılı PDGM tek kristaline ait optik soğurma eğrisi.

Çizelge 4.7. VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları (P , 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Örgü	Merkez	Yerleşim	γ^2	β_1^2	β_2^2	P	κ	Referans
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	I	1	0,38	0,66	0,98	143	0,65	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	I	2	0,37	0,63	1,00	138	0,68	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	II	1	0,21	0,77	1,00	131	0,74	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	II	2	0,24	0,76	1,00	139	0,65	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$ Toz	-	-	0,10	0,73	1,00	138	0,73	Bu çalışma
CdF	I	-	0,48	0,76	1,00	133	0,82	Kalkan and Köksal 1998
ZMTH	I	-	0,42	0,64	1,00	114	0,84	Narasimhulu and Rao 2000
DAHC	I	1	0,05	0,95	0,92	114,3	1,00	Karabulut and Tufan 2008

Çizelge 4.7. (devam)

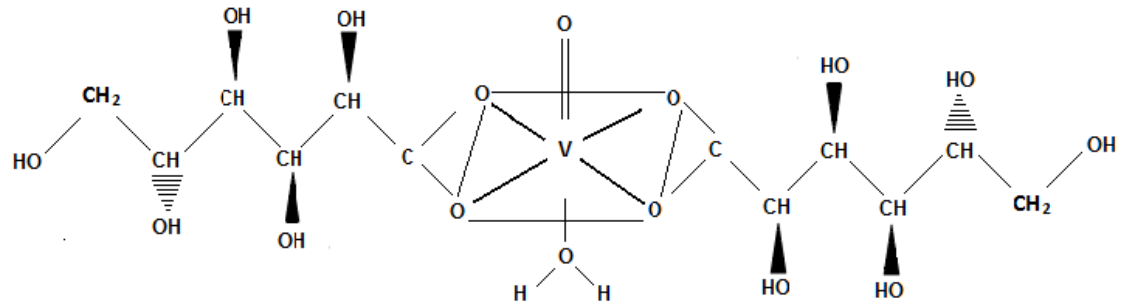
DAHC	I	2	0,05	0,95	0,92	119,6	1,00	Karabulut and Tufan 2008
DAHC	II	1	0,75	0,95	0,92	106,6	1,00	Karabulut and Tufan 2008
DAHC	II	2	0,48	0,99	0,92	102,3	1,00	Karabulut and Tufan 2008
DAHC	III	1	0,36	0,89	0,98	140,8	0,84	Karabulut and Tufan 2008
DAHC	III	2	0,44	0,86	0,93	116,3	0,82	Karabulut and Tufan 2008

4.2.2. Sonuçlar ve tartışma

VO^{2+} katkılı PDGM tek kristalinin oda sıcaklığında, bütün yönelimlerde alınan ve ortorombik kristal sistemine uygun olan EPR spektrumlarında, aşırı ince yapı çizgilerinin dört grup halinde ve sekizer çizgili olduğu görülmektedir. PDGM tek kristalinde VO^{2+} iyonu $3d^1$ durumunda bulunmaktadır ve $S=1/2$, $I = 7/2$ durumunda olan VO^{2+} iyonu için elde edilen EPR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. PDGM tek kristaline ait toz kristal EPR spektrumunda $V=O$ yönelimi eksensel simetri özelliği gösteren yapı için sekiz paralel ve sekiz dik bileşenli EPR sinyalleri kaydedilmiş ve Şekil 4.12'de görülmektedir. Toz kristal EPR spektrumundan elde edilen sonuçların kristal sonuçları ile uyumlu olduğu ve paralel ile dik bileşenlere ait çizgi yerlerinin üst üste binmesinden dolayı toz spektrumunda çizgi genişlemeleri olduğu görülmektedir. Ayrıca bu durum g ve A değerlerinde az da olsa kristal değerleri ile farklılık göstermektedir (Çizelge 4.6).

PDGM kristali ortorombik sisteme sahip olduğu için spektrumda dört adet sekizli grup vardır ve VO^{2+} iyonu iki farklı $K^+ - O^{2-}$ yönelimine yerleşmiştir. g^2 'nin açığa göre değişimi, iki farklı merkez olduğunu, her bir merkezin de iki yerleşime sahip olduğunu göstermektedir. PDGM yapısında K^+ iyonu $1,52\text{\AA}$ 'luk atomik yarıçapa sahiptir. V^{4+} iyonunun yarıçapı $0,63\text{\AA}$ olduğu için yapıda kolayca K^+ iyonunun yerini alabilir.

Dolayısı ile V^{4+} iyonunun bir K^+ iyonu ile yerdeğiştirdiği sonucuna varıldı. VO^{2+} iyonu bir su ligandıyla birlikte, iki glukonat grubu oktahedronun ekvatorial düzleminde her bir glukonat ligandının iki oksijen atomu vasıtasıyla metal iyonuna bağlı iken dik konumda bulunmaktadır (Şekil 4.16). Bu durumda, iki VO^{2+} iyonu grubunun iki farklı çevreye yerleştiği ve her bir çevrede kimyasal olarak özdeş manyetik olarak farklı iki yerleşim olduğu belirlendi.



Şekil 4.16. VO^{2+} iyonunun PDGM kompleksindeki yönelimi.

Çizelge 4.6’da verilen Spin-Hamiltonien parametrelerine bağlı olarak bulunan $g_{||} < g_{\perp} < g_e$, $|A_{||}| > |A_{\perp}|$ ifadelerinden ve $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp}$ oranı birden büyük olduğu için kompleksin çevresi tetragonal bozulmuş oktahedral çevredir.

Çizelge 4.8. Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.

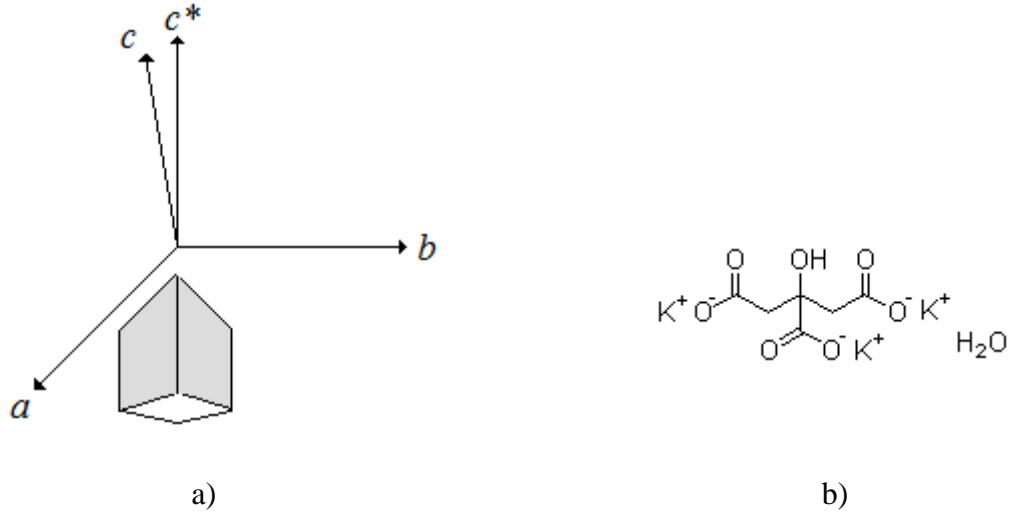
Örgü	Merkez	Yerleşim	κ	β_2^2	Referans
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	I	1	0,65	0,98	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	I	2	0,68	1,00	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	II	1	0,74	1,00	Bu çalışma
$KC_6H_{11}O_7 \cdot H_2O$	II	2	0,65	1,00	Bu çalışma
$Ba_2Zn(HCOO)_6(H_2O)_4$	I	-	0,75	0,94	Yerli <i>et al.</i> 2007
$Zn(sac)_2(py)_2$	I	1	0,73	1,00	Bozkurt <i>et al.</i> 2009
$Zn(sac)_2(py)_2$	II	1	0,75	1,00	Bozkurt <i>et al.</i> 2009
$Zn(sac)_2(py)_2$	III	1	0,82	1,00	Bozkurt <i>et al.</i> 2009

VO^{2+} katkılı PDGM tek kristaline ait deneysel optik soğurma spektrumundan elde edilen 17857 cm^{-1} ve 11235 cm^{-1} bandları ile Spin-Hamiltonien parametreleri birlikte kullanılarak moleküler orbital yörünge katsayıları, $(\gamma^2, \beta_1^2, \beta_2^2)$ denklem (3.5-8) bağıntılarıyla belirlendi ve Çizelge 4.7’de verildi. $\beta_1^2=1$ ise bağın tamamıyla iyonik ve $\beta_1^2=0,5$ ise bağın tamamıyla kovalent olduğunu göstermektedir. $1-\beta_1^2$ ve $1-\gamma^2$ ifadeleri kovalentlik miktarını belirtir. Birinci terim, VO^{2+} iyonu ile ekvatorial ligand arasındaki düzlem içi σ bağı etkisini; ikinci terim vanadil iyonu ile vanadil oksijeni arasındaki düzlem dışı π bağı etkisini göstermektedir. Merkez 1 ve 2 için bu değerler sırasıyla 0,34-0,37 ve 0,23-0,24 olduğundan düzlem içi σ bağının düşük derecede kovalent, düzlem dışı π bağının ise 0,62-0,63 ve 0,79-0,76 olduğundan yüksek derecede kovalent olduğu sonucunu çıkarabiliriz. $\beta_2^2=1$ olduğundan ligandların zayıf π bağına sahip olduğu söylenebilir.

4.3. VO^{2+} Katkılandırılmış Tripotasyum Sitrat Monohidrat (TPSMH) Kompleksinin EPR ve Optik Soğurma Çalışması

4.3.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

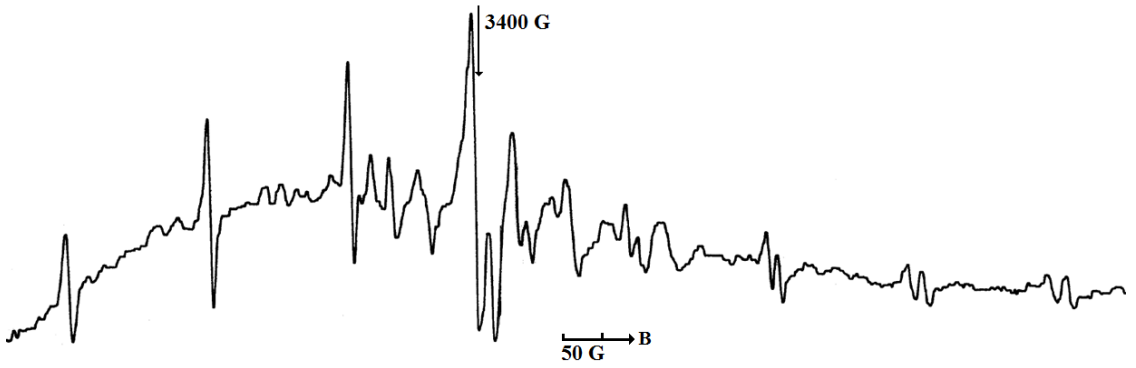
VO^{2+} katkılandırılmış TPSMH ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) tek kristallerinden düzlemleri belirgin olan bir tanesi seçilerek, deneysel eksen takımı Şekil 4.17’de verildiği gibi seçilip goniometreye sırasıyla bc^* , ab ve c^*a düzlemlerinden takıldı ve bu üç düzlemde 0° ile 180° arasında 10° ’lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.



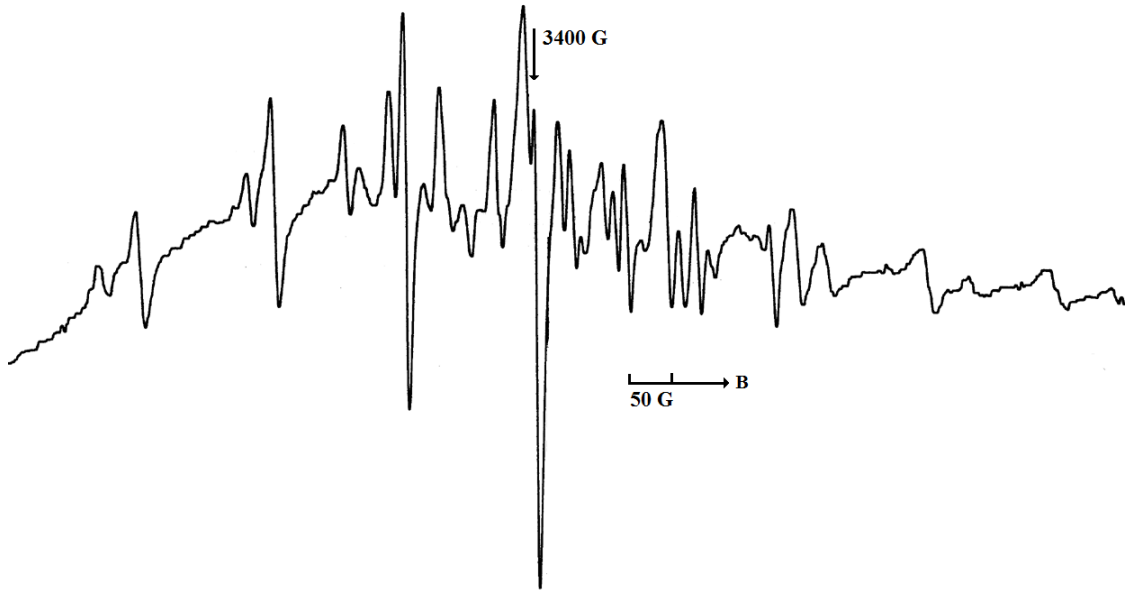
Şekil 4.17. a) TPSMH tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) TPSMH molekülünün açık gösterimi

VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olduğu ve ab düzleminde a eksenine 80° açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.18-19'da verilmiştir. Monoklinik kristal sistemine sahip olan TPSMH yapısında vanadyuma ait olan EPR çizgilerinin üç eksenle birbirine dik üç düzlem için manyetik alanda açıyla değişimleri Şekil 4.20'de verildi. Her bir çizginin dönme açısına göre g^2 ve A^2 değişimi eğriye uydurma yöntemi ile belirlenip, her bir merkeze ait tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanarak Çizelge 4.9-10'da verilmiştir. VO^{2+} katkılanmış TPSMH tek kristal spektrumları eğriye uydurma yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. İki farklı VO^{2+} merkezi ve her bir merkeze ait iki yerin varlığı Şekil 4.20'de açıkça görülmüştür. Bu sonuca bağlı olarak, iki farklı VO^{2+} iyonunun iki farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve her bir grubun kendi içinde kimyasal olarak özdeş ancak manyetik olarak farklı iki yerleşime sahip olduğu belirlenmiştir. TPSMH kristallerinin toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında kaydedilmiş ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Her bir merkezin 1. yerleşimlerine için g ve A tensörlerinin esas eksen değerlerinin yönelimlerine ait gösterimler Şekil 4.22 ve 4.23'de görülmektedir.

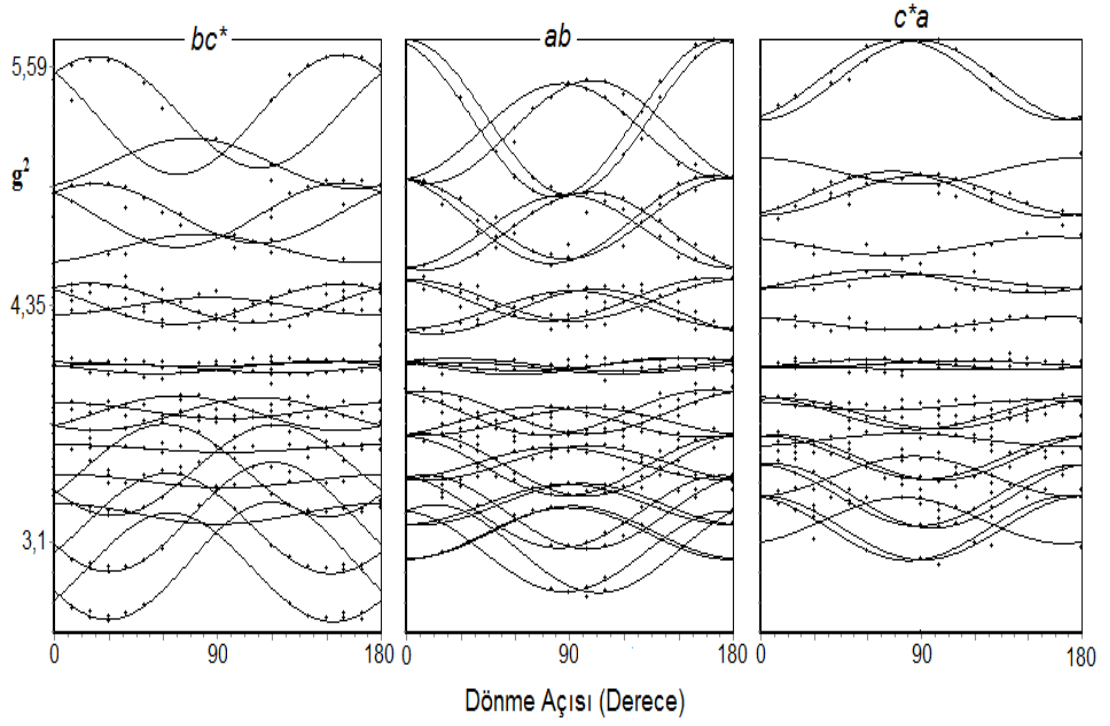
VO^{2+} katkılandırılmış TPSMH tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen optik soğurma spektrumu Şekil 4.24'de verilmiştir. Spektrumda 18018 ile 11219 cm^{-1} değerlerinde iki band görülür. Bu geçişler; $\Delta E(B_{1g}^2 \rightarrow B_{2g}^2)$, $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ ve $\Delta E(E_g^2 \rightarrow B_{2g}^2)$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ geçişlerine karşılık gelmektedir. EPR analizi sonucu bulunan Spin-Hamiltonien parametreleri ve elde edilen geçiş enerjileri bir arada kullanılarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayıları Çizelge 4.12'de verilmiştir.



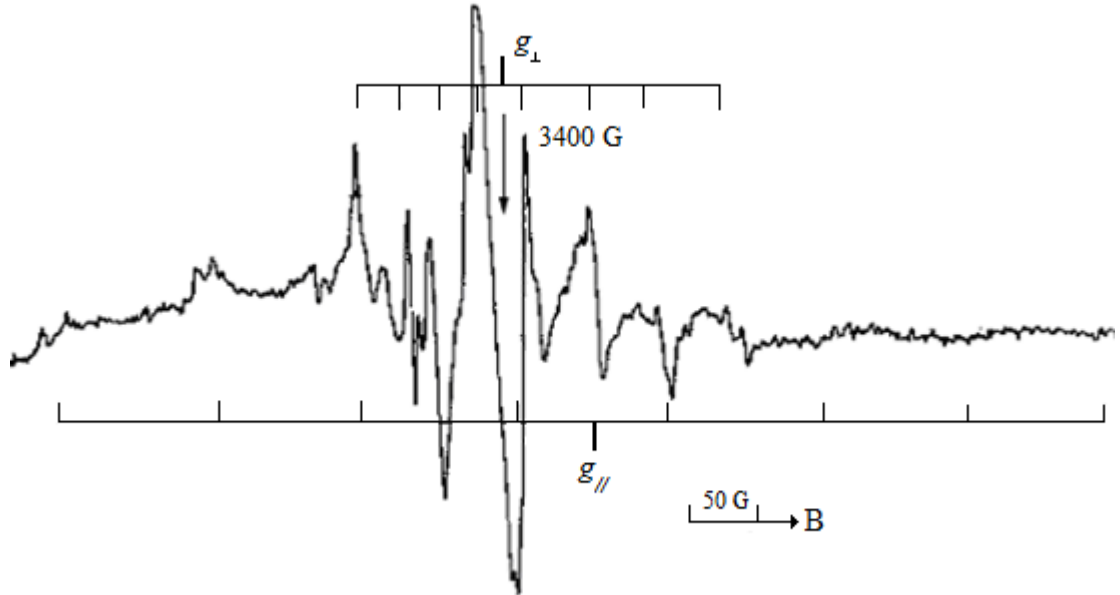
Şekil 4.18. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.19. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin, manyetik alanın ab düzleminde ve a eksenine 80° lik açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.



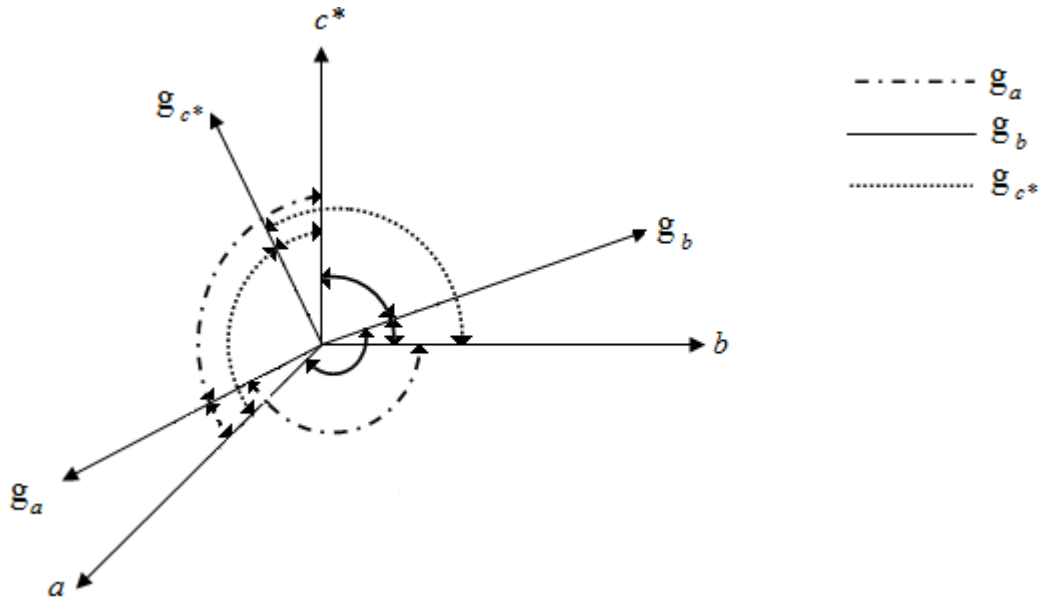
Şekil 4.20. Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.



Şekil 4.21. VO^{2+} katkılı TPSMH kristaline ait toz kristal EPR spektrumu.

Çizelge 4.9. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,005$).

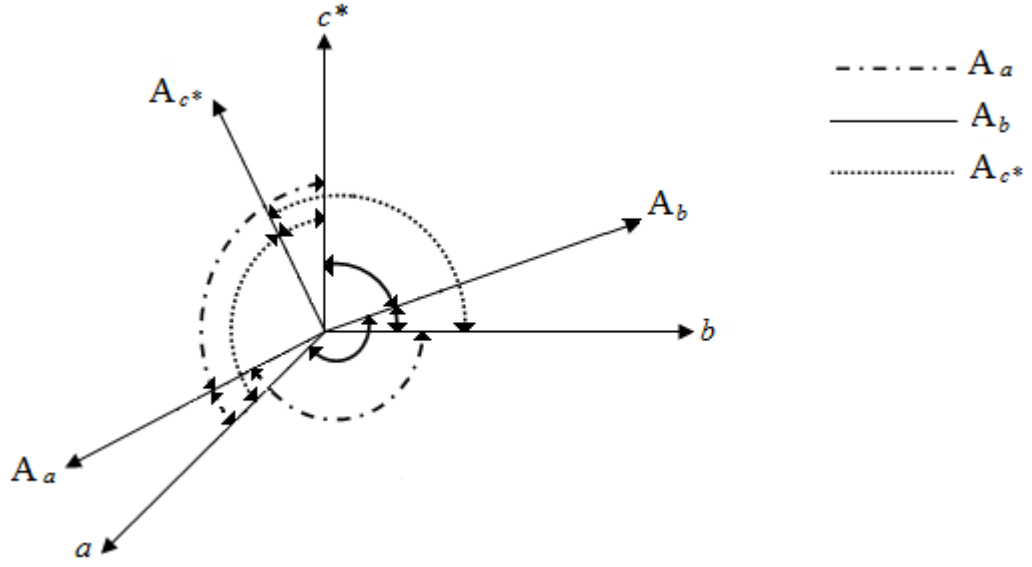
Merkez	Yerleşim	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
		a	b	c^*				
I	1	3,924	-0,008	0,019	$g_x = 1,982$	0,929	0,223	0,293
		-0,008	3,967	-0,001	$g_y = 1,992$	-0,217	0,974	-0,052
		0,019	-0,001	3,867	$g_z = 1,964$	-0,297	-0,015	0,954
					$g_{izo} = 1,979$			
I	2	3,924	-0,008	-0,021	$g_x = 1,983$	0,939	0,097	-0,327
		-0,008	3,958	-0,017	$g_y = 1,990$	-0,149	0,979	-0,138
		-0,021	-0,017	3,864	$g_z = 1,963$	0,307	0,178	0,934
					$g_{izo} = 1,979$			
II	1	3,904	0,001	-0,0004	$g_x = 1,976$	0,996	0,086	0,009
		0,001	3,884	0,010	$g_y = 1,971$	-0,083	0,935	0,343
		-0,0004	0,010	3,860	$g_z = 1,964$	0,020	-0,343	0,939
					$g_{izo} = 1,970$			
II	2	3,903	0,001	0,011	$g_x = 1,976$	0,958	0,144	0,247
		0,001	3,884	0,006	$g_y = 1,971$	-0,184	0,971	0,149
		0,011	0,006	3,858	$g_z = 1,963$	-0,219	-0,189	0,957
					$g_{izo} = 1,970$			



Şekil 4.22. TPSMH tek kristalinin 1. merkezinin 1. yerleşimi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.10. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).

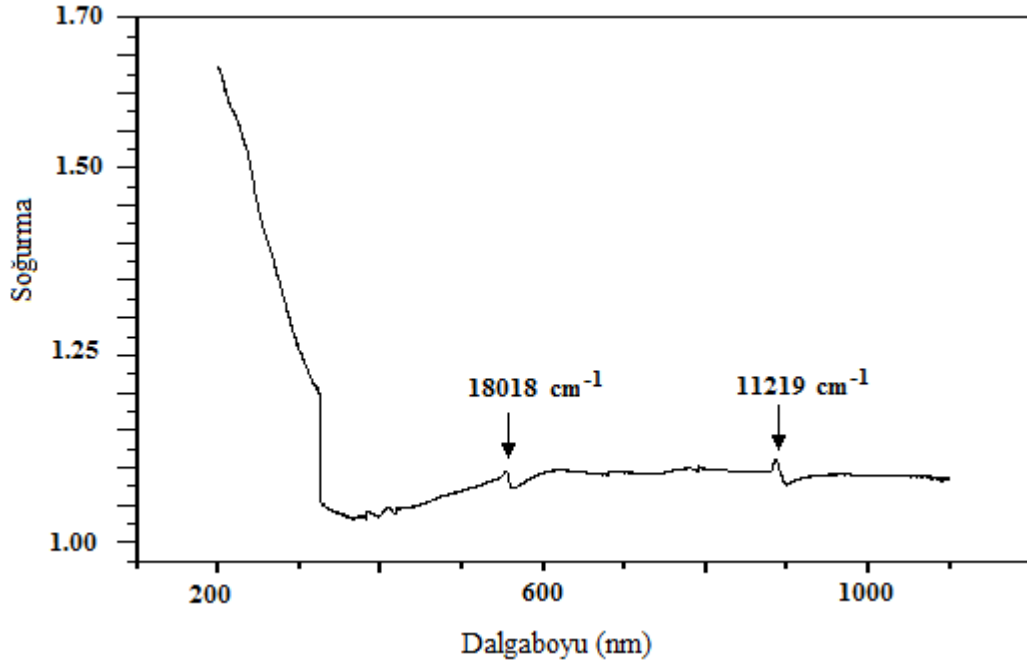
Merkez	Yerleşim	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
						<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> *
I	1	60 250	17 459	-91 240	$A_x=38,9$	0,845	0,259	0,467
		17 459	82 853	-69 195	$A_y=78,6$	-0,378	0,907	0,180
		-91 240	-69 195	218 642	$A_z=168,7$	-0,377	-0,329	0,865
				$A_{izo}=95,4$				
	2	60 250	17 459	77 756	$A_x=46,6$	0,801	0,358	-0,477
		17 459	82 853	75 163	$A_y=75,8$	0,486	-0,855	0,175
		77 756	75 163	208 624	$A_z=165,1$	0,346	0,373	0,860
					$A_{izo}=95,8$			
II	1	79 900	-11 129	59 698	$A_x=78,9$	0,959	0,086	-0,266
		-11 129	52 681	-43 191	$A_y=66,4$	-0,032	0,978	0,201
		59 698	-43 191	263 144	$A_z=170,1$	0,278	-0,185	0,942
				$A_{izo}=105,1$				
	2	84 999	-11 129	-84 090	$A_x=72,2$	0,931	0,0006	0,363
		-11 129	38 047	28 565	$A_y=58,7$	0,040	0,993	-0,106
		-84 090	28 565	267 771	$A_z=174,4$	-0,361	0,114	0,925
					$A_{izo}=101,8$			



Şekil 4.23. TPSMH tek kristalinin 1. merkezinin 1. yerleşimi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.11. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin Spin-Hamiltonien parametreleri (A 10^4 cm^{-1} birimindedir).

Merkez	Yerleşim	$g_{ }$	g_{\perp}	g_{izo}	$A_{ }$	A_{\perp}	A_{izo}	$\Delta g_{ } / \Delta g_{\perp}$
I	1	1,964	1,987	1,979	157,7	55,0	89,2	2,5
	2	1,962	1,986	1,978	154,3	57,2	89,6	2,5
II	1	1,964	1,974	1,971	159,0	68,0	98,3	1,4
	2	1,963	1,974	1,970	163,0	61,2	95,2	1,4
Toz		1,952	2,000	1,984	173,0	58,4	96,6	26,2



Şekil 4.24. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristaline ait optik soğurma eğrisi.

Çizelge 4.12. VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları (P , 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Örgü	Merkez	Yerleşim	γ^2	β_1^2	β_2^2	P	κ	Referans
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	I	1	0,50	0,50	1,00	119	0,77	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	I	2	0,54	0,53	1,00	113	0,81	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	II	1	0,99	0,55	0,94	106	0,93	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	II	2	0,93	0,52	1,00	118	0,84	Bu çalışma
Toz	-	-	0,10	0,72	0,93	152	0,65	Bu çalışma
$Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	I	-	0,58	0,86	1,00	122	0,81	Narasimhuluand Rao 1997
MgMHH	I	-	0,87	0,77	1,00	111	0,85	Bansal <i>et al.</i> 1991

4.3.2. Sonuçlar ve tartışma

Monoklinik kristal sistemine sahip VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristalinin oda sıcaklığında ve birbirine dik üç ekseninde alınan EPR spektrumları incelendiğinde aşırı ince yapı yarılmaları çizgilerinin üç grup halinde ve sekizer çizgili olduğu görülmektedir. TPSMH tek kristalinde $S=1/2$, $I=7/2$ durumunda olan vanadyum iyonu için elde edilen EPR spektrumları Şekil 4.18-19'da verilmiştir. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi TPSMH toz kristal EPR spektrumunda sekiz paralel ve sekiz dik bileşenli EPR sinyalleri kaydedildi, $V=O$ yöneliminin de eksensel simetri özelliği gösterdiği belirlendi. Toz spektrumdan elde edilen sonuçların kristal sonuçları ile uyumlu olduğu görülmekte ve bununla birlikte paralel ile dik bileşenlere ait çizgilerin üst üste binmesinden dolayı görülen çizgi genişlemesi sonucu belirlenen g ve A değerlerinin kristal değerleri ile az da olsa farklılık gösterdiği sonucuna ulaşıldı (Çizelge 4.11).

g^2 'nin açıyla değişim grafiğinde görüldüğü gibi bc^* ve c^*a düzlemlerinde 24 ve ab düzleminde 32 çizgi bulunmaktadır. İki farklı VO^{2+} grubu için iki düzlemde iki yerleşim ve bir düzlemde tek yerleşim görülmektedir (Şekil 4.20) ve bu sonuç monoklinik kristal sistemiyle uyumludur. Bu durumda iki farklı VO^{2+} grubu iki farklı kimyasal çevreye yerleşmiş ve her bir çevrede kimyasal olarak özdeş manyetik olarak farklı iki yerleşimin olduğu sonucu görülmektedir. VO^{2+} iyonu K^+-O^{-2} yönelimine yerleşmiştir; çünkü V^{4+} iyonu yarıçapı, K^+ iyonu yarıçapından küçüktür.

Spin-Hamiltonien değerlerine bağlı olarak, $g_{||} < g_{\perp} < g_e$, $|A_{||}| > |A_{\perp}|$ ve Çizelge 4.12'de hesaplanarak verilen $\Delta g_{||} / \Delta g_{\perp} = [(g_e - g_{||}) / (g_e - g_{\perp})]$ oranı bütün merkez ve yerleşim durumlarında birden büyük olduğu için kristalin, oktahedral yapıda tetragonal olarak bozulduğu söylenebilir.

Çizelge 4.13. Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.

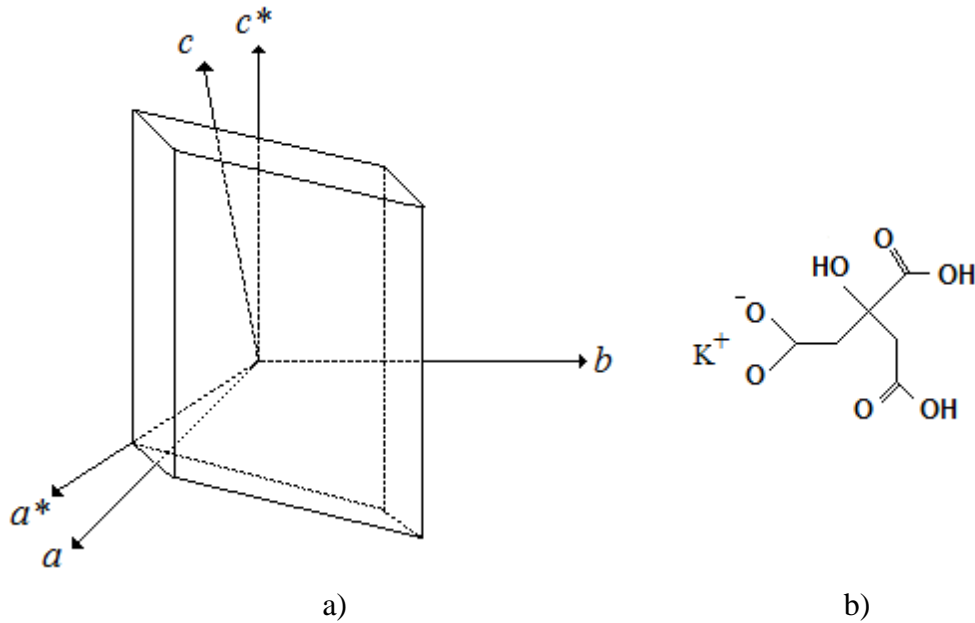
Örgü	Merkez	Yerleşim	κ	β_2^2	Referans
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	I	1	0,77	1,00	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	I	2	0,81	1,00	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	II	1	0,93	0,94	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	II	2	0,84	1,00	Bu çalışma
$K_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	I	-	0,71	0,94	Rao and Venkateshwarlu 1992
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	I	1	0,86	1,00	Kripal and Mishra 2009
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	I	2	0,88	1,00	Kripal and Mishra 2009

Şekil 4.24’de verilen VO^{2+} katkılı TPSMH tek kristaline ait, oda sıcaklığında kaydedilen optik soğurma spektrumunda elde edilen 11219 cm^{-1} ve 18018 cm^{-1} enerji değerleri ile EPR spektrumlarından elde edilen Spin-Hamiltonien parametreleri birlikte kullanılarak moleküler yörünge katsayıları, $(\gamma^2, \beta_1^2, \beta_2^2)$ denklem (3.5-8) bağıntılarıyla belirlenmiş ve Çizelge 4.12’de verilmiştir. $\beta_1^2 = 1$ ise bağın tamamıyla iyonik ve $\beta_1^2 = 0,5$ ise bağın tamamıyla kovalent olduğunu gösterir. Sharma (1974) tarafından β_1^2 değerinin birden küçük değerler almasının düzlem içi σ bağının kovalentlik derecesini arttırdığı belirtilmiştir (Sharma 1974). $1 - \beta_1^2$ ve $1 - \gamma^2$ ifadeleri kovalentlik miktarını belirtir. Birinci terim, vanadyum atomu ile ekvatorial ligand arasındaki σ bağı etkisini; ikinci terim vanadil iyonunda; vanadyum iyonu ile vanadyum oksijeni arasındaki π bağı etkisini göstermektedir. Çizelge 4.12’de verilen değerlere göre 1. merkez için her iki bağın (sırasıyla 0,50-0,47 ile 0,50-0,46), 2. merkez için ise düzlem içi σ bağının (0,45-0,48) kovalent olduğu, ancak düzlem dışı π bağının düşük derecede (0,01-0,07) kovalent olduğu söylenebilir. $\beta_2^2 = 1$ durumu ligandların zayıf π bağına sahip olduğunu göstermiştir.

4.4. VO^{2+} Katkılandırılmış Potasyum Dihidrojen Sitrat (PDHS) Kompleksinin EPR Çalışması

4.4.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

VO^{2+} katkılandırılmış PDHS ($C_6H_7KO_7$) tek kristallerinden düzgün şekilli bir tanesi seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.25’de verildiği gibi alınıp goniometreye sırasıyla a^*b , c^*a^* ve bc^* düzlemlerinden takıldı ve bu üç düzlemde 0° ile 180° arasında 10° ’lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.

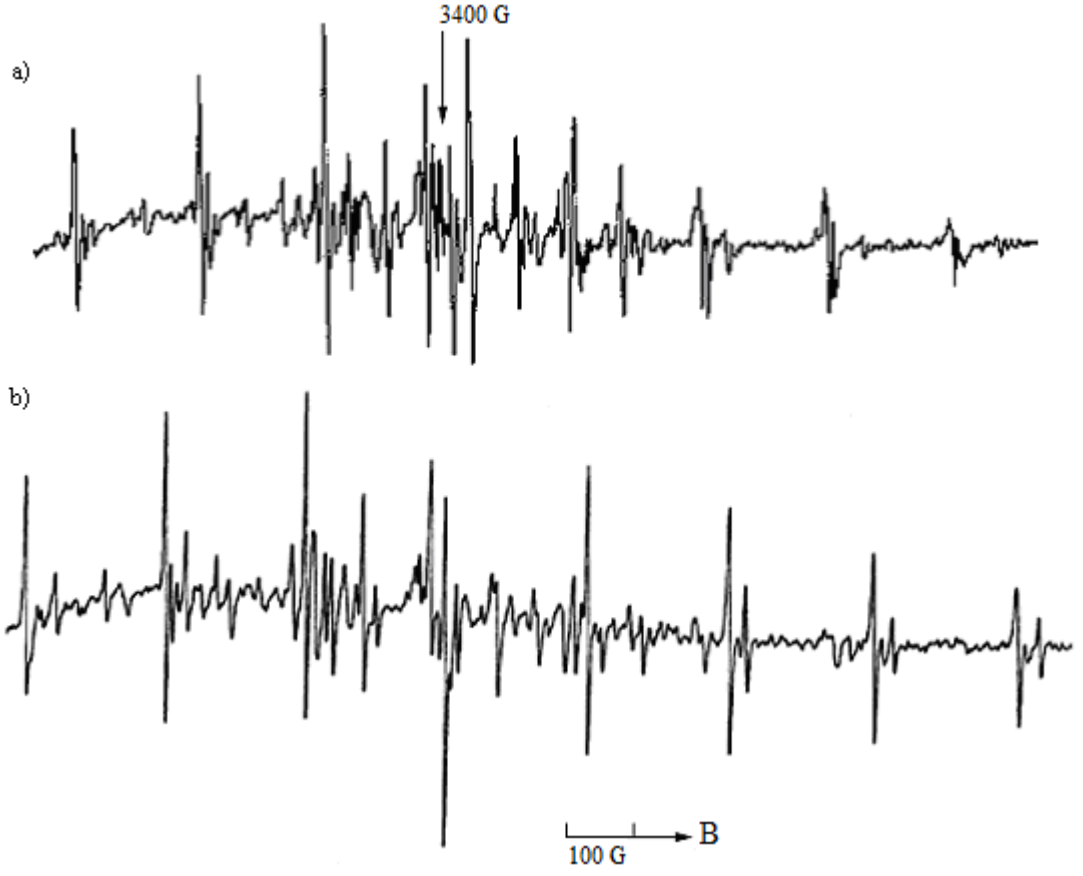


Şekil 4.25. a) PDHS tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDHS molekülünün açık gösterimi.

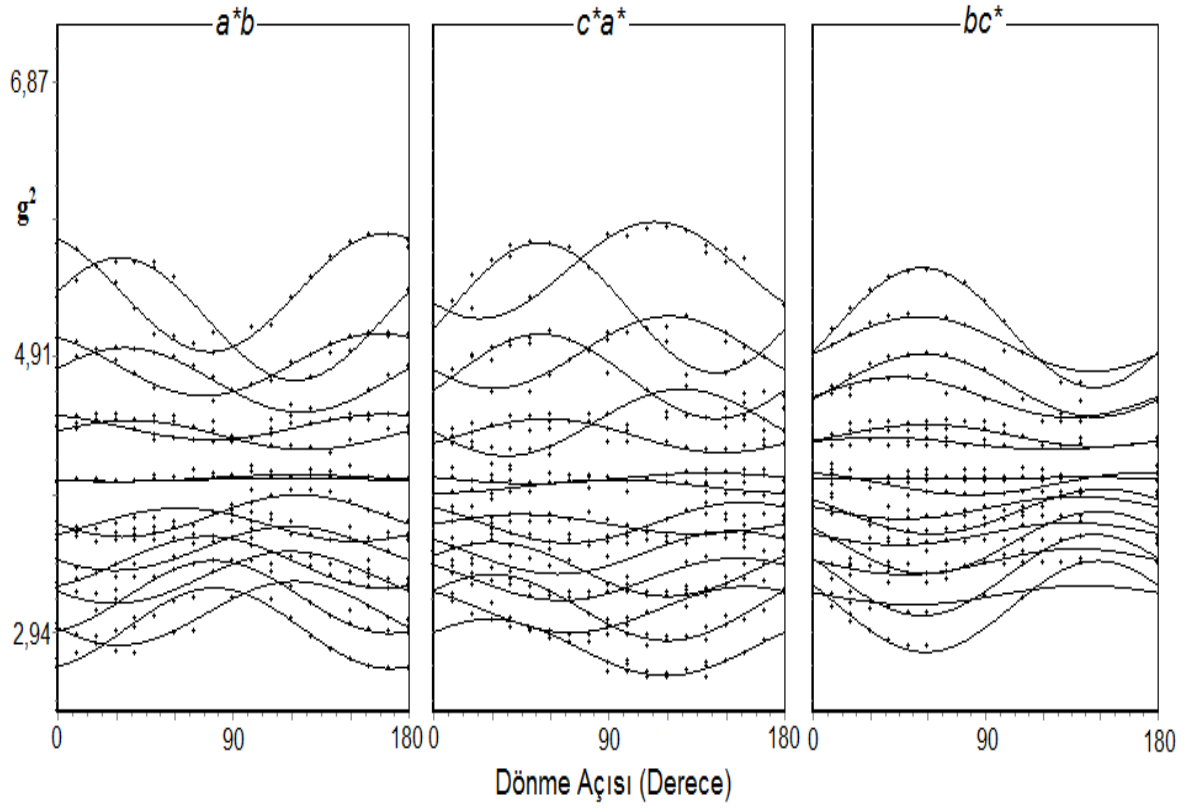
Şekil 4.26’da VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, manyetik alan c^*a^* düzleminde ve c^* eksenineyle 50° ve 70° açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumları verilmiştir. VO^{2+} katkılı ve triklinik kristal sistemine sahip olan PDHS yapısında vanadyum iyonuna ait olan EPR çizgilerinin manyetik alanın yönelimine göre değişimleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Çizelge 4.14-15’de PDHS kristalinde

belirlenen her bir merkez için hesaplanan tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri verilmiştir. EPR parametrelerinden iki farklı VO^{2+} merkezi ve her bir merkeze ait tek yerleşim olduğu açıkça görülmektedir. İki farklı VO^{2+} merkezinin ayrı kimyasal çevrelere yerleştiği ve her bir merkeze ait tek yerleşimin olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında kaydedilen PDHS toz kristaline ait EPR spektrumunun (Şekil 4.28) manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumda elde edilen sekiz paralel ve manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durumda elde edilen sekiz dik çizgiden oluştuğu görülmektedir ve yapı içinde oluşan paramanyetik merkezin yerel simetrisinin eksensel simetrik olduğu belirlendi. Birinci merkezin birinci yerleşim değerleri için g ve A tensörlerinin esas eksen değerlerinin yönelimlerine ait gösterimleri Şekil 4.29-30'da görülmektedir.

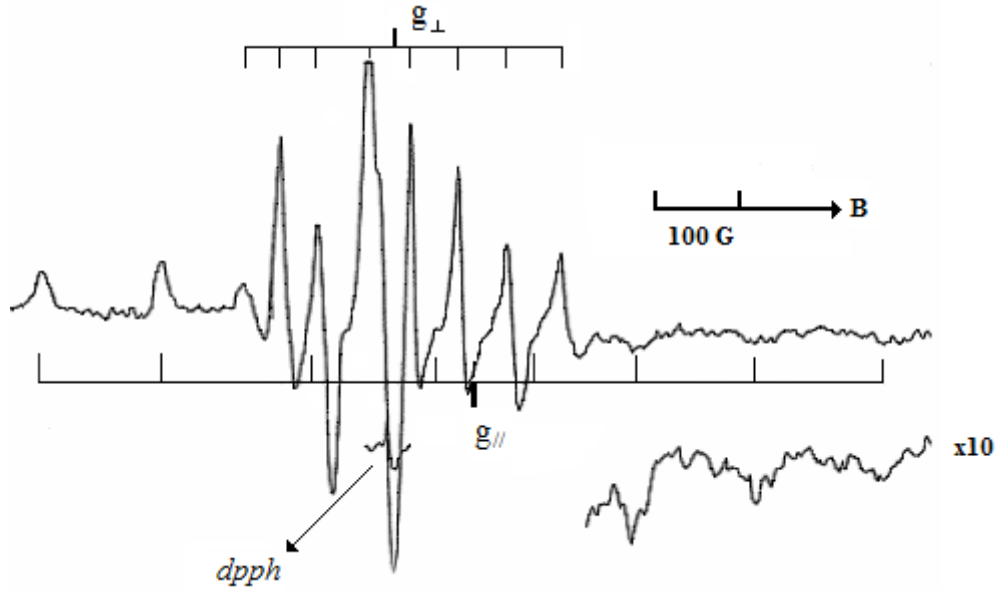
VO^{2+} katkılandırılmış PDHS tek kristalinin deneysel optik soğurma spektrumu oda sıcaklığında kaydedildi ve 11299 ve 18018 cm^{-1} değerlerinde iki geçiş elde edildi (Şekil 4.31). Bu geçişler $\Delta E(B_{1g}^2 \leftrightarrow B_{2g}^2)$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ ve $\Delta E(E_g^2 \leftrightarrow B_{2g}^2)$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ geçişlerine karşılık gelip, elde edilen bu geçişler ile EPR'den elde edilen Spin-Hamiltonien parametreleri bir arada kullanılarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayıları Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.26. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, manyetik alanın c^*a^* düzleminde ve c^* eksenine a) 50° b) 70° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumları.



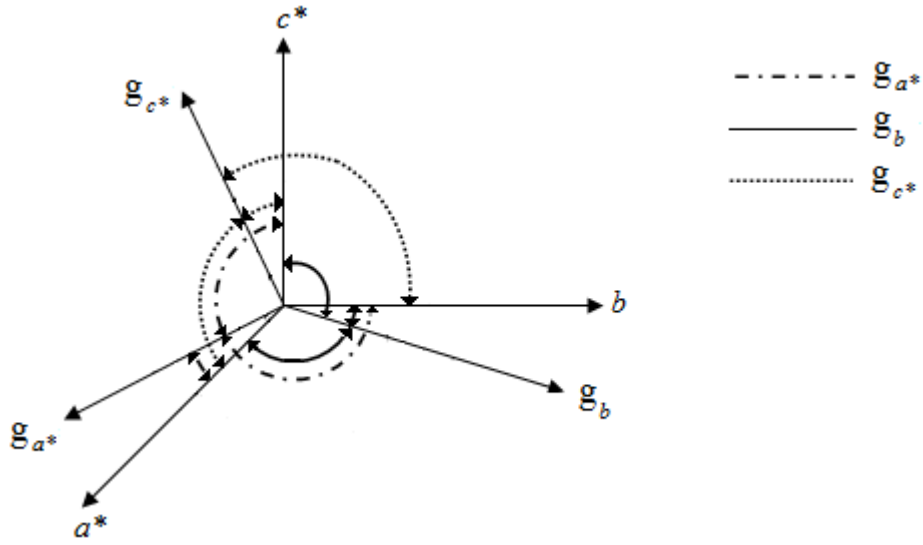
Şekil 4.27. Oda sıcaklığında kaydedilen, VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.



Şekil 4.28. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait toz kristal EPR spektrumu.

Çizelge 4.14. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,005$).

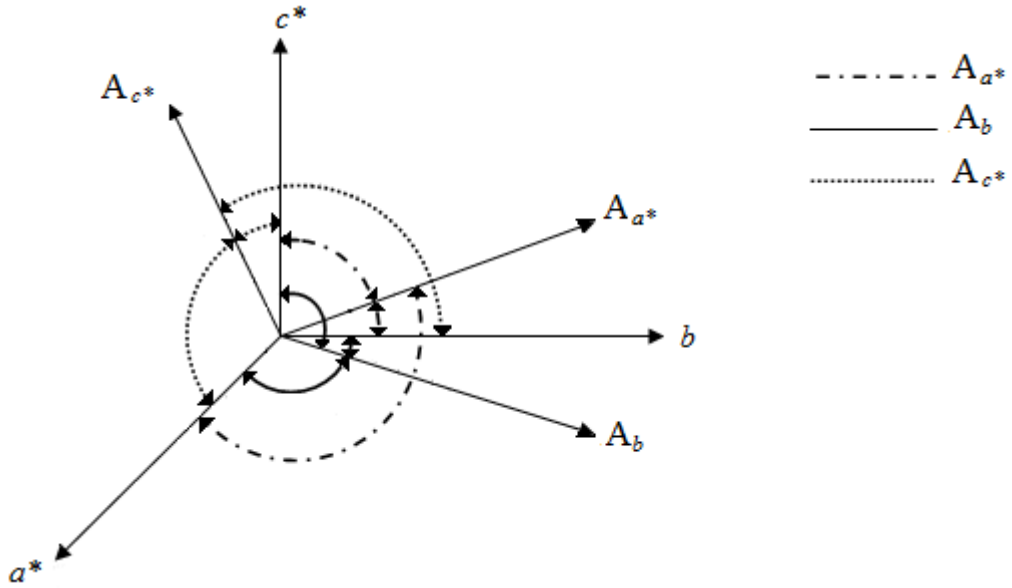
Merkez	g^2 tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*		a^*	b	c^*
I	3,936	-0,044	-0,082	$g_x = 1,996$	0,886	-0,274	-0,371
	-0,044	3,935	-0,068	$g_y = 1,993$	0,063	0,868	-0,490
	-0,082	-0,068	3,839	$g_z = 1,937$ $g_{izo} = 1,975$	0,457	0,411	0,788
II	3,843	0,046	0,034	$g_x = 1,966$	0,841	0,034	0,538
	0,046	3,978	-0,079	$g_y = 2,004$	0,180	0,922	-0,341
	0,034	-0,079	3,818	$g_z = 1,938$ $g_{izo} = 1,969$	-0,508	0,384	0,770



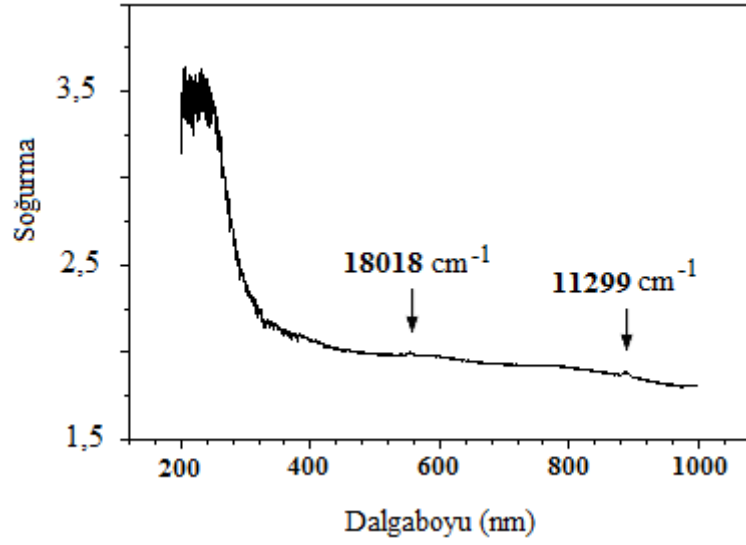
Şekil 4.29. PDHS tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.15. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).

Merkez	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri(G)	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*		a^*	b	c^*
I	106 795	63 874	133 485	$A_x = 53,0$	-0,853	0,427	0,298
	63 874	95 317	86 268	$A_y = 80,7$	0,253	0,839	-0,480
	133 485	86 268	286 161	$A_z = 198,7$	0,456	0,334	0,824
				$A_{izo} = 110,8$			
II	141 013	95 598	-146 075	$A_x = 43,9$	-0,769	0,583	-0,259
	95 598	107 512	-85 478	$A_y = 89,3$	0,337	0,716	0,610
	-146 075	-85 478	260 683	$A_z = 202,5$	-0,541	-0,382	0,748
				$A_{izo} = 111,9$			



Şekil 4.30. PDHS tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.



Şekil 4.31. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.16. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Merkez	$g_{//}$	g_{\perp}	g_{izo}	$A_{//}$	A_{\perp}	A_{izo}	$\Delta g_{//} / \Delta g_{\perp}$
I	1,937	1,994	1,975	185,7	62,5	103,6	7,9
II	1,938	1,985	1,969	189,3	62,3	104,6	3,7
Toz	1,936	1,994	1,972	186,3	70,1	108,8	8,0

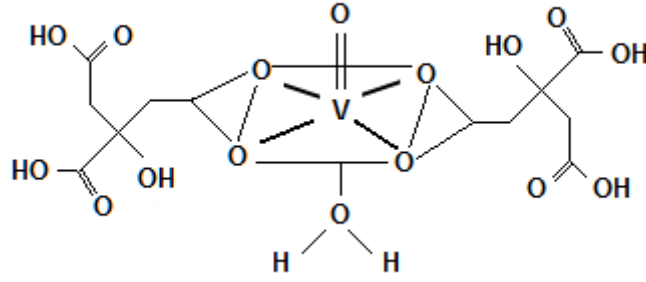
Çizelge 4.17. VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, VO^{2+} iyonunun moleküler orbital bağ katsayıları (P , 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Örgü	Merkez	Yerleşim	γ^2	β_1^2	β_2^2	P	κ	Referans
$KC_6H_7O_7$	I	-	0,28	0,86	1,00	143	0,75	Bu çalışma
$KC_6H_7O_7$	II	-	0,57	0,85	1,00	147	0,74	Bu çalışma
$KC_6H_7O_7$ Toz	-	-	0,28	0,88	1,00	136	0,83	Bu çalışma
CaF-SrF	I	-	0,61	0,73	1,00	131	0,82	Kalkan and Köksal 1998
SRMTH	II	-	0,98	0,80	1,00	126	0,84	Bansal <i>et al.</i> 1991

4.4.2. Sonuçlar ve tartışma

Oda sıcaklığında ve birbirine dik üç ekseninde alınan EPR spektrumları incelendiğinde triklinik kristal sisteminde olan VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin aşırı ince yapı yarılma çizgilerinin iki grup halinde ve sekizer çizgili olduğu görülmektedir. PDHS tek kristalinde $3d^1$ durumunda olan ($S=1/2$, $I=7/2$) VO^{2+} iyonu için elde edilen EPR spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. Sekiz paralel ve sekiz dik çizgiden oluşan PDHS toz kristal EPR spektrumu incelendiğinde, yapıda VO^{2+} yöneliminin yerel simetrisinin eksensel simetri özelliği gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.28). Toz kristal EPR spektrumundan elde edilen sonuçların tek kristal sonuçları ile uyumlu olduğu görülmekte ve paralel ile dik bileşenler için belirlenen g ve A değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Triklinik kristal sistemine uygun olan PDHS kristali için g^2 'nin açıyla değişimi her bir ekseninde 16 çizgi olduğunu gösterir (Şekil 4.27). VO^{2+} katkılı PDHS tek kristali spektrumları incelendiğinde $V^{+4} = O^{-2}$ iyonunun kristal örgüde iki farklı yönelimde bulunduğu görülmüştür. Böylece yapıda manyetik olarak farklı iki paramanyetik merkez olduğunu söyleyebiliriz. V^{+4} iyonunun, K^+ iyonuna göre daha küçük atomik yarıçapa sahip olduğu için K^+ iyonu ile yer değiştirdiği ve yük dengesini sitrat grubundaki bir proton boşluğu ile sağladığına karar verilmiştir. İki sitrat grubu, oktahedronun ekvatorial düzlemini oluşturan her bir sitrat ligandının iki adet iki dişli oksijen atomları arasında metal iyonuna bağlı iken, su ligandıyla birlikte VO^{2+} iyonunun dik durumda olduğu söylenebilir.



Şekil 4.32. VO^{2+} iyonunun PDHS kompleksindeki yönelimi.

$g_{//} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{//}| > |A_{\perp}|$ Spin-Hamiltonien değerlerine bağlı olarak eşlenmemiş elektronun d_{xy} orbitalinde bulunduğu ve Çizelge 4.16'da hesaplanarak verilen $\Delta g_{//} / \Delta g_{\perp} = [(g_e - g_{//}) / (g_e - g_{\perp})]$ oranının her bir merkezde birden büyük olduğu için vanadyum iyonu yapıda oktahedral bir çevrede tetragonal bozulmuş olarak bulunduğu söylenebilir.

Çizelge 4.18. Çeşitli örgülerdeki vanadil komplekslerinin Fermi kontak terimleri ve moleküler orbital bağ katsayıları.

Örgü	Merkez	Yerleşim	κ	β_2^2	Referans
$KC_6H_7O_7$	I	-	0,75	1,00	Bu çalışma
$KC_6H_7O_7$	II	-	0,74	1,00	Bu çalışma
$Ca(pic)_2(bipy)_2$	I	-	0,77	0,95	Gangadharmath <i>et al.</i> 2001
$VO(H_2O)_5^{2+}$	I	-	0,83	1,00	Boucher <i>et al.</i> 1969
SRMTH	I	-	0,84	1,00	Bansal <i>et al.</i> 1991
CaF-SrF	I	-	0,82	1,00	Kalkan and Köksal 1998

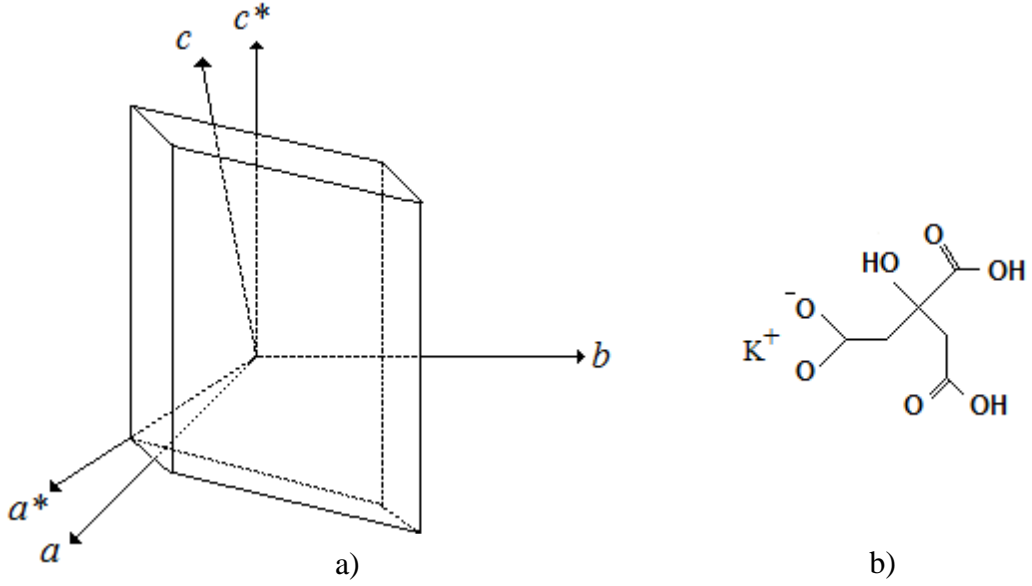
Şekil 4.31'de verilen VO^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen optik soğurma spektrumunda 11299 ve 18018 cm^{-1} değerlerinde iki band gözlemlenmiştir. Bu bandlar sırasıyla $\Delta_{\perp} = B_{2g}^2 \leftrightarrow E_{2g}(d_{xy} \leftrightarrow d_{xz,yz})$ ve

$\Delta_{//} = B_{2g}^2 \leftrightarrow B_{1g}^2 (d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2})$ geçişlerine karşılık gelir. Moleküler yörünge bağ katsayıları γ^2 , β_1^2 , β_2^2 , P ve κ denklem (3.5-8) ifadeleri ve Spin-Hamiltonien parametreleri ile birlikte kullanılarak tayin edilmiş ve Çizelge 4.17'de verilmiştir. γ^2 ve β_1^2 , sırasıyla ekvatorial bağlarla olan düzlem dışı ve düzlem içi σ bağlarının kovalentlik derecelerini, β_2^2 ise $V^{+4} = O^{-2}$ bağının kovalentlik oranını ifade eder. κ terimi, doğrudan izotropik aşırı ince yapı sabiti ile ilişkilidir ve çekirdekdeki eşlenmemiş elektron yoğunluk miktarını göstermektedir. P , vanadyum çekirdeği ile elektron manyetik momenti arasındaki dipolar etkileşim sabitidir. β_2^2 değerinin 1'den sapması, ligand orbitalleri karışım miktarını ve kovalentlik oranındaki artış miktarını göstermektedir. Sırasıyla 1. ve 2. merkez için $1-\beta_1^2$ (0,14-0,15) ve $1-\gamma^2$ (0,72-0,43) değerleri göz önünde bulundurulduğunda, düzlem içi σ bağında düşük kovalentlikten, düzlem dışı π bağında ise güçlü bir kovalentlik olduğunu söyleyebiliriz (Çizelge 4.17). Her iki merkez için düzlem içi σ ve düzlem dışı π bağ kovalentlik oranlarının sırasıyla % 14-%15 ve % 72-%43 olduğu söylenebilir.

4.5 Cu^{2+} Katkılandırılmış Potasyum Dihidrojen Sitrat (PDHS) Kompleksinin EPR Çalışması

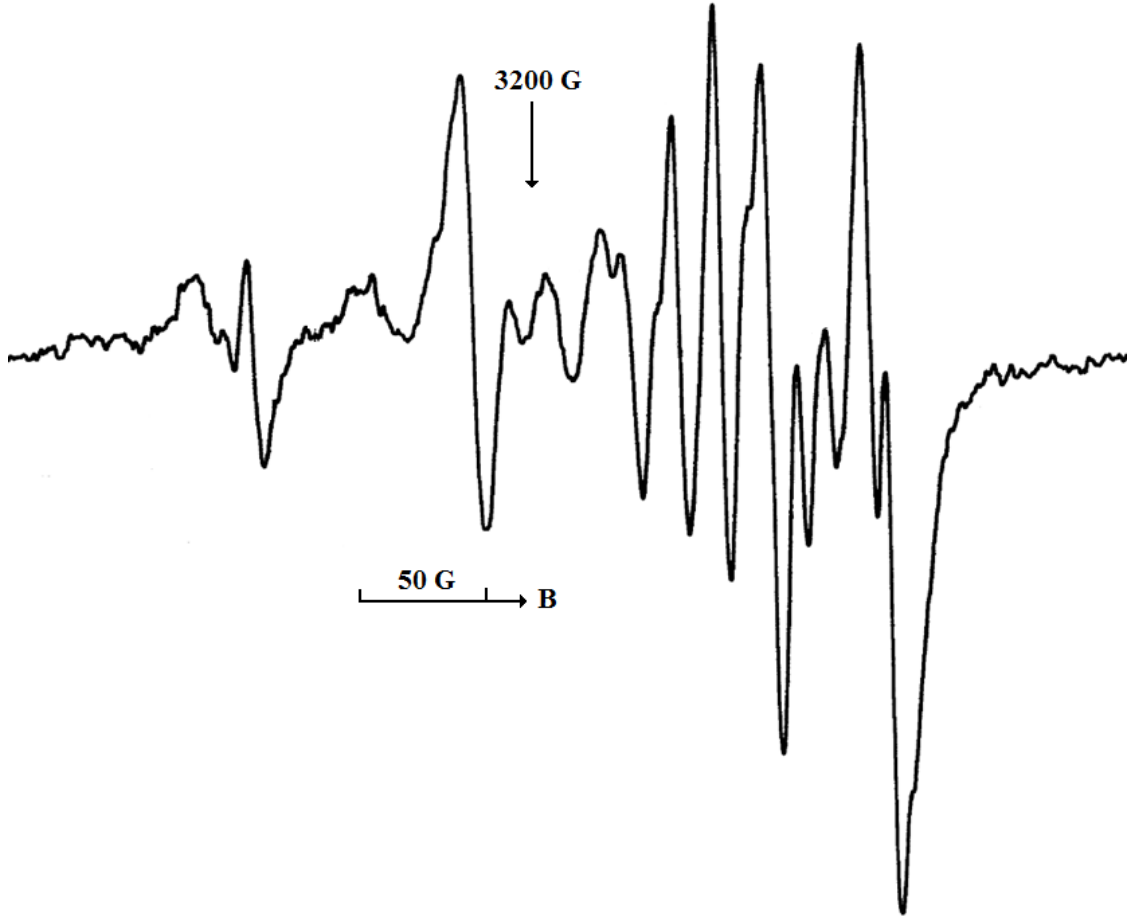
4.5.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

Cu^{2+} katkılandırılmış PDHS ($C_6H_7KO_7$) tek kristallerinin deneysel eksen takımı Şekil 4.33'de verildiği gibi seçilerek uygun şekilde olan bir kristal alınıp sırasıyla bc^* , a^*b ve c^*a^* düzlemleri manyetik alana paralel olacak şekilde goniometreye takıldı ve bu üç dik eksen etrafında 0° ile 180° arasında 10° 'lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.

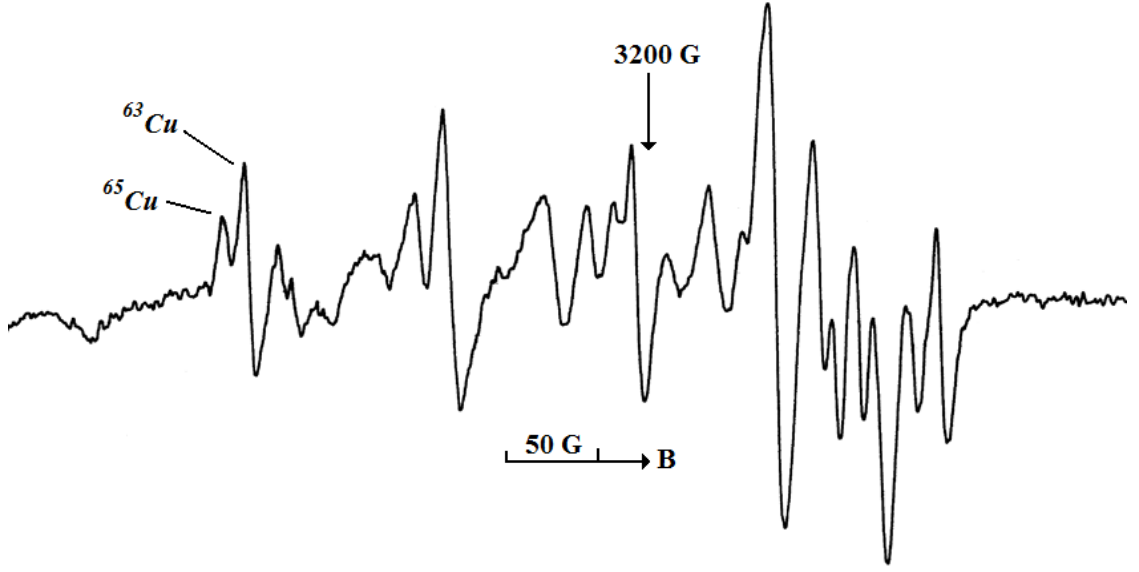


Şekil 4.33. a) PDHS tek kristalinin şekli ve seçilen deneysel eksen takımı b) PDHS molekülünün açık gösterimi

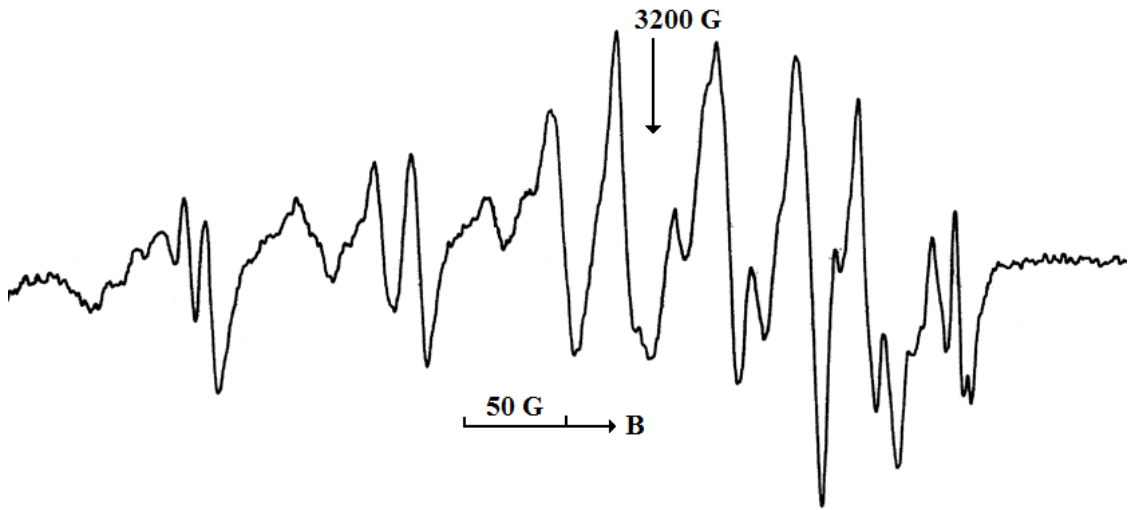
Şekil 4.34-36'da Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin, manyetik alanı bc^* düzleminde ve b eksenine 0° , 30° ve 40° açı yaptığı durumda elde edilen EPR spektrumları verilmiştir. Birbirine dik üç düzlem için kaydedilen spektrumlarda tespit edilen çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimleri Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Kristalde her bir merkez için elde edilen tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Çizelge 4.19-20'de verilmiştir. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristal spektrumları incelendiğinde eğriye uydurma yöntemi ile elde edilen Spin-Hamiltonien parametreleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. PDHS kristaline ait spektrumlarda üç grup halinde Cu^{2+} kompleksi açıkça görülmektedir. Spektrumların incelenmesi ile üç farklı Cu^{2+} kompleks grubunun üç farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve her bir grubun manyetik olarak farklı özellik gösterdiği belirlenmiştir. PDHS kristallerinin toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında kaydedilmiş (Şekil 4.38) olup, oluşan paramanyetik merkezin yerel simetrisinin rombik olduğu hem spektrumdan hem de hesaplamalardan gösterilmiştir. Düşük sıcaklıkta (77 K) kaydedilen Cu^{2+} iyonu katkılı PDHS kristalinin EPR spektrumlarında dikkat çeken bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Şekil 4.39 ve 4.40'da her bir merkez için g ve A tensörlerinin esas eksen değerlerinin yönelimlerine ait gösterimler verilmiştir.



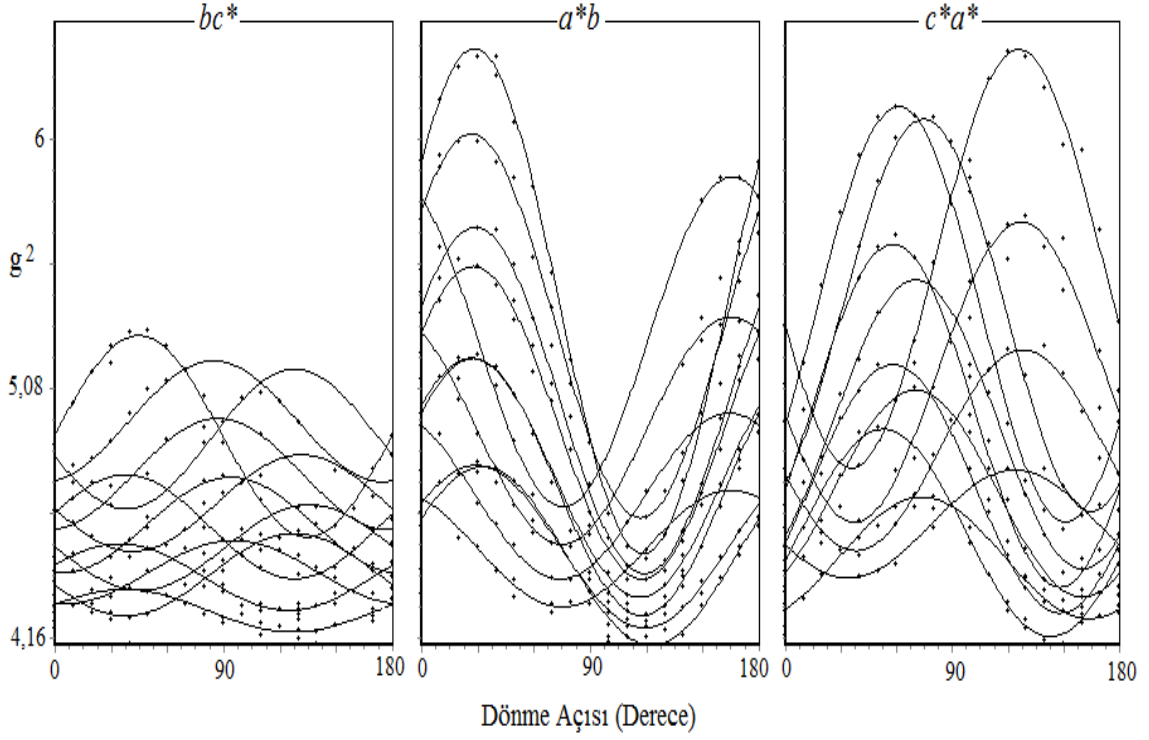
Şekil 4.34. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olacak şekilde uygulandığında kaydedilen EPR spektrumu.



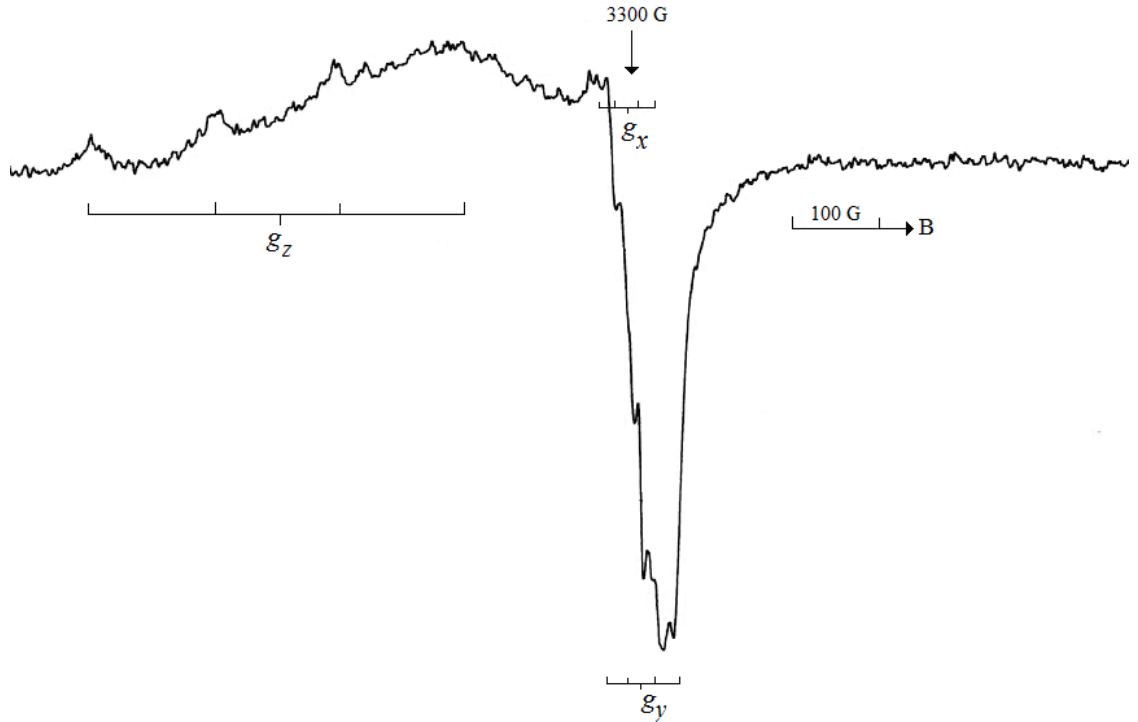
Şekil 4.35. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde ve b eksenine 30° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.36. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde ve b eksenine 40° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu.



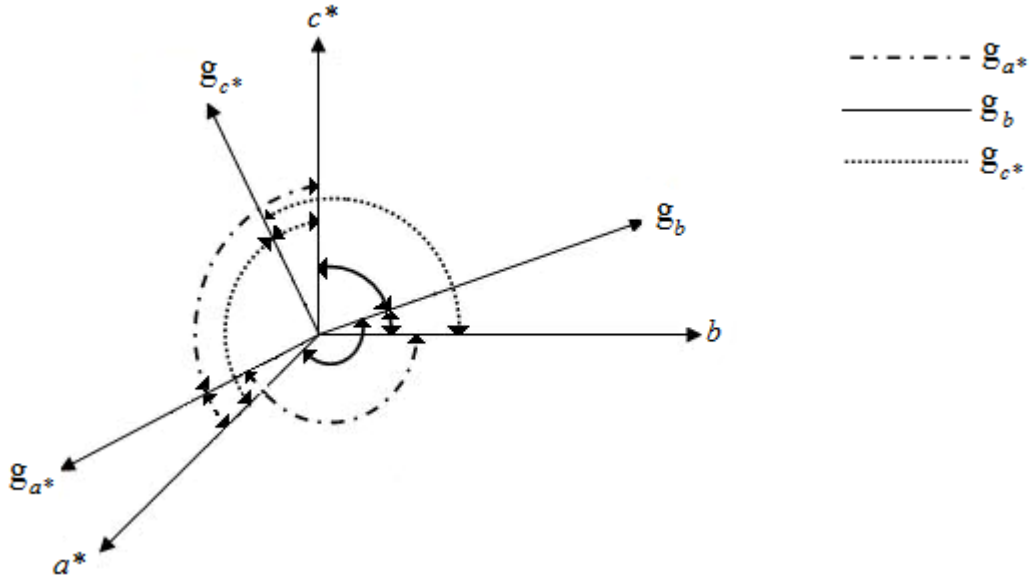
Şekil 4.37. Oda sıcaklığında kaydedilen, Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.



Şekil 4.38. Cu^{2+} katkılı PDHS kristaline ait toz kristal EPR spektrumu.

Çizelge 4.19. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,005$).

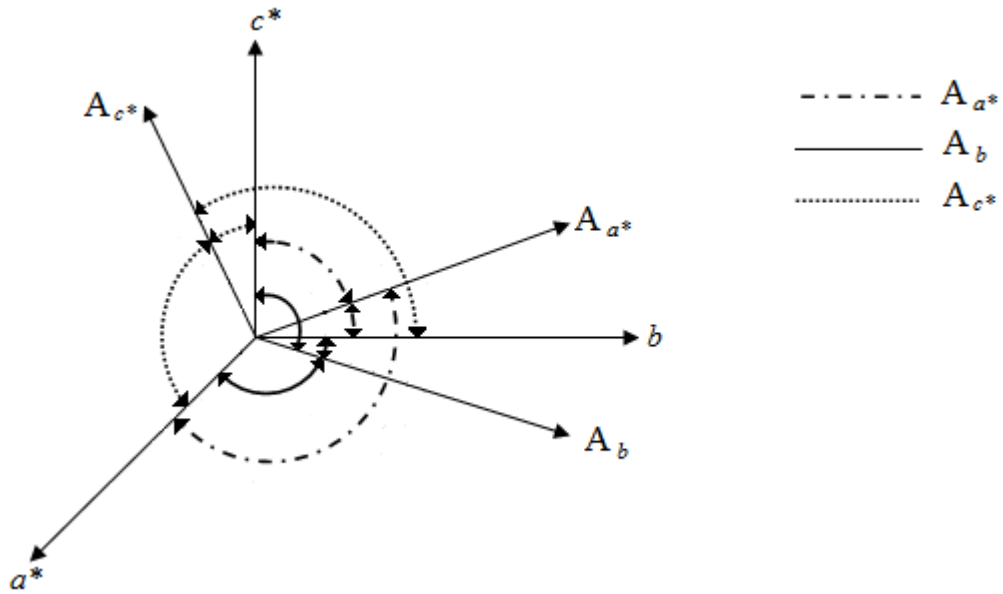
Merkez	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
					a^*	b	c^*
I	4,564	-0,167	0,430	$g_x = 2,176$	-0,736	0,675	-0,037
	-0,167	4,584	0,490	$g_y = 2,006$	0,596	0,622	-0,506
	0,430	0,490	5,135	$g_z = 2,349$	0,319	0,394	0,861
				$g_{izo} = 2,177$			
II	4,479	-0,0002	-0,188	$g_x = 2,122$	0,874	0,468	-0,122
	-0,0002	4,638	0,507	$g_y = 2,064$	-0,456	0,713	-0,531
	-0,188	0,507	5,105	$g_z = 2,336$	-0,161	0,520	0,838
				$g_{izo} = 2,174$			
III	4,584	0,149	0,442	$g_x = 2,085$	0,890	-0,230	-0,392
	0,149	4,427	0,293	$g_y = 2,079$	0,081	0,928	-0,361
	0,442	0,293	5,181	$g_z = 2,348$	0,447	0,289	0,845
				$g_{izo} = 2,171$			



Şekil 4.39. PDHS tek kristalinin 1. merkezi için g tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.20. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 3$ G).

Merkez	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri(G)	Yön Kosinüsleri		
					a^*	b	c^*
I	39 483	-3 732	24 647	$A_x = 66,1$	-0,891	0,445	-0,086
	-3 732	48 315	61 673	$A_y = 13,3$	0,419	0,736	-0,530
	24 647	61 673	106 874	$A_z = 122,1$	0,172	0,509	0,843
				$A_{izo} = 67,2$			
II	34 729	19 315	-17 955	$A_x = 75,5$	0,738	0,628	-0,243
	19 315	49 371	38 722	$A_y = 24,6$	0,668	-0,638	0,381
	-17 955	38 722	102 461	$A_z = 111,1$	-0,083	0,444	0,891
				$A_{izo} = 70,4$			
III	59 819	29 445	79 982	$A_x = 17,6$	0,826	-0,079	-0,556
	29 445	45 814	37 590	$A_y = 54,8$	-0,114	0,945	-0,305
	79 982	37 590	116 459	$A_z = 137,4$	0,550	0,316	0,772
				$A_{izo} = 69,9$			



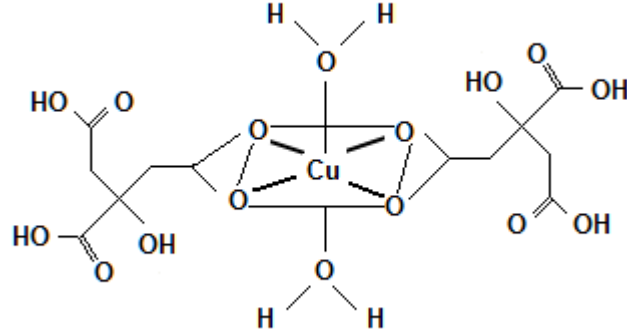
Şekil 4.40. PDHS tek kristalinin 1. merkezi için A tensörünün esas eksen değerlerinin yönelimleri.

Çizelge 4.21. Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin Spin-Hamiltonien parametreleri (A değerleri 10^{-4} cm^{-1} birimindedir).

Merkez	g_x	g_y	g_z	g_{izo}	A_x	A_y	A_z	A_{izo}
I	2,176	2,006	2,349	2,177	66,1	13,3	122,1	67,2
II	2,122	2,064	2,336	2,174	75,5	24,6	111,1	70,4
III	2,085	2,079	2,348	2,171	17,6	54,8	137,4	69,9
Toz	2,074	2,056	2,352	2,160	15,0	27,5	140,0	60,8

4.5.2. Sonuçlar ve tartışma

Triklinik kristal sistemine sahip olan Cu^{2+} katkılı PDHS tek kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında, bütün yönelimlerde Cu^{2+} iyonuna ait dört adet aşırı ince yapı çizgisi veren üç grup gözlemlenmiştir. $S = 1/2$ ve $I = 3/2$ durumunda olan Cu^{2+} iyonunun manyetik alandaki üç farklı yönelimine ait EPR spektrumları Şekil 4.34-36'da verilmiştir. Ayrıca düşük ve yüksek alan değerlerinde gözlemlenen $^{65}Cu^{2+}$ izotopuna ait çizgiler Şekil 4.34'de belirtilmiştir. Bu spektrumlarda çizgi yerleri yönelimle değişmekte olup her bir yönelimde çizgi şiddetleri üst üste binmeden dolayı farklılık göstermektedir. Şekil 4.38'de Cu^{2+} katkılanmış PDHS kristalinin toz örneğine ait EPR spektrumuna bakıldığında rombik simetriye sahip olduğu görülmektedir. Toz örneğine ait elde edilen sonuçlar ile kristal sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.21).



Şekil 4.41. Cu^{2+} iyonunun PDHS kompleksindeki yönelimi.

Spektrumlar incelendiğinde bütün yönelimlerde aşırı ince yapı çizgilerinin dört çizgili üç grup halinde olduğu ve bu yüzden PDHS kristalinin triklinik sisteme uyduğu görülmüştür. Böylece, üç farklı Cu^{2+} kompleks grubunun üç farklı kimyasal çevreye yerleştiği ve Cu^{2+} iyonunun K^+ iyonu ile yer değiştirdiği söylenebilir.

Çizelge 4.19'daki değerler göz önünde bulundurulduğunda, üç merkez için $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ 'dir. Bu durumda $R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$ ifadeleri kullanılarak R değeri hesaplanabilir. Elde edilen hesaplamalara göre $R < 1$ ise eşlenmemiş elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde ve $R > 1$ ise eşlenmemiş elektronun $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde bulunduğu söylenebilir. Yapılan hesaplamalar sonucunda $R_I = 0,98$ $R_{II} = 0,27$ ve $R_{III} = 0,02$ olduğundan eşlenmemiş elektronun her üç kompleks için zamanının çoğunu $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde geçirdiği söylenebilir.

Cu^{2+} eşlenmemiş elektronun temel durum dalga fonksiyonu (denklem 3.9) kristalden elde edilen g ve A değerleri kullanılarak ve bir bilgisayar programı yardımıyla her bir merkez için ayrı ayrı hesaplanmıştır (O'Brien 1964; Bhaskar and Narayana 1981; Karabulut *et al.* 1999; Çemberci 2006). Hesaplama sonucunda her bir merkez için elde edilen dalga fonksiyonu denklem (4.3) ile verilmiştir.

$$\begin{aligned}\Psi_I &= (0.744)^{1/2} [0.966 |x^2 - y^2\rangle + 0.256 |3z^2 - r^2\rangle] \\ \Psi_{II} &= (0.622)^{1/2} [0.984 |x^2 - y^2\rangle + 0.174 |3z^2 - r^2\rangle] \\ \Psi_{III} &= (0.942)^{1/2} [0.993 |x^2 - y^2\rangle + 0.109 |3z^2 - r^2\rangle]\end{aligned}\quad (4.3)$$

Denklem (4.3) ifadeleri ile verilen dalga fonksiyonlarına göre, eşlenmemiş elektronun her bir merkez için sırasıyla zamanının %74,4; %62,2 ve %94,2'lik bölümünü merkez iyonun d orbitalinde, geri kalan zamanını ise ligand orbitallerinde geçirdiği görülmüştür. Eşlenmemiş elektronun üç merkez için de d orbitallerinde geçirdiği zamanının büyük bir kısmını $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde geçirdiği belirlenmiştir.

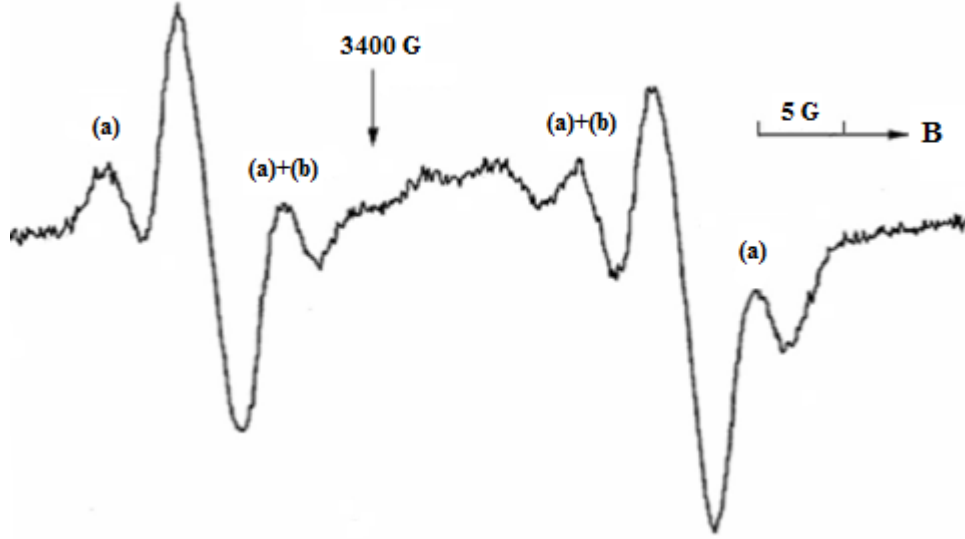
4.6. Gama Işını ile Işınlanmış Disodyum Malonate Trihidrat (DSMT) Tek Kristalinin EPR Çalışması

4.6.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

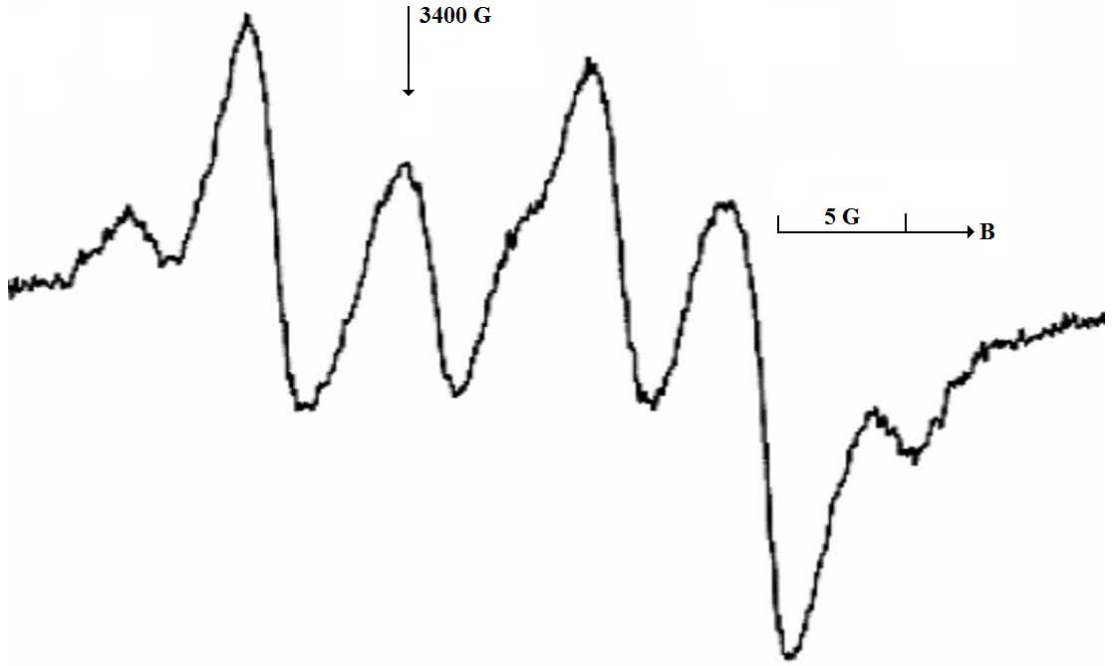
Saf olarak büyütülen DSMT tek kristallerinden uygun büyüklükte olanlar gama ışını ile ışınlandı. Daha sonra bunlardan uygun olan bir tanesi seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.1'de verildiği gibi alınıp goniometreye sırasıyla bc^* , a^*b ve c^*a^* düzlemlerinden takıldı ve bu düzlemlerde 0° ile 180° arasında 10° 'lik adımlarla döndürülerek EPR spektrumları kaydedildi.

Işınlamadan önce EPR sinyali gözlemlenemeyen bu yapıda ışınlama etkisi ile radikaller elde edilmiştir. Şekil 4.42-43'de gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde b eksenine paralel ve b eksenine 40° açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu görülmektedir. Spektrumda bulunan çizgilerin g^2 değerlerinin üç eksenle açıyla değişimi Şekil

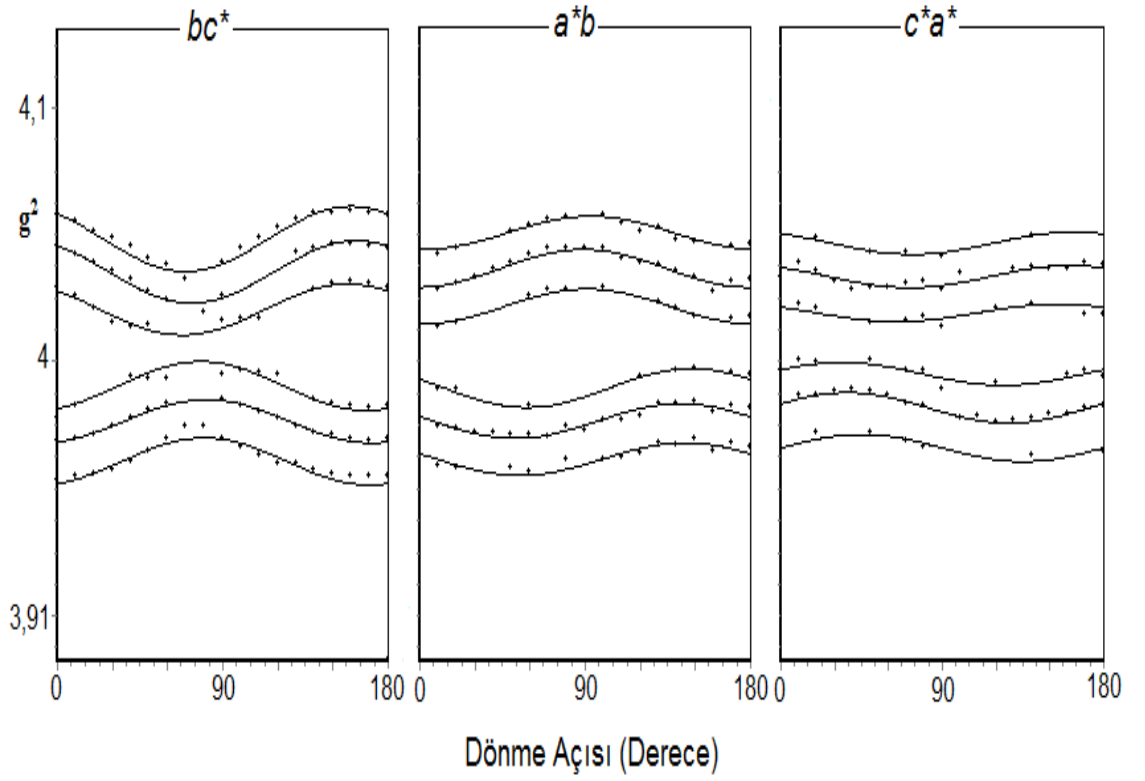
4.44'de verilmiştir. Çizelge 4.22-23'de yapı için hesaplanan tensörler, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri gösterilmiştir. Çizelge 4.24'de ise DSMT kristali yapısında görülen ve benzer çalışmalarda elde edilen radikallere ait Spin- Hamiltonien parametreleri verilmiştir.



Şekil 4.42. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinde, manyetik alanın bc^* düzleminde ve b eksenine paralel olarak uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.*
* (a) spin flip ve (b) yasak geçiş çizgilerini göstermektedir.



Şekil 4.43. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinde, manyetik alan bc^* düzleminde ve b eksenine 40° açı yapacak şekilde uygulanmasıyla kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.44. Oda sıcaklığında kaydedilen, gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristalinin spektrum çizgilerinin g^2 değerlerinin dönme açısıyla değişimi.

Çizelge 4.22. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \pm 0,0005$).

Merkez	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*				
I	4,011	-0,001	-0,003	$g_x = 2,0034$	0,719	-0,537	-0,439
	-0,001	4,010	0,001	$g_y = 2,0022$	0,508	0,838	-0,193
	-0,003	0,001	4,008	$g_z = 2,0014$	0,472	-0,083	0,877
				$g_{izo} = 2,0023$			

Çizelge 4.23. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \pm 0,5$ G).

Merkez	A^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri		
	a^*	b	c^*				
I	3 530	-1 390	-1 786	$A_x = 15,2$	0,830	0,539	0,143
	-1 390	4 103	1 346	$A_y = 20,0$	-0,413	0,767	-0,489
	-1 786	1 346	7 610	$A_z = 29,9$	-0,373	0,347	0,859
				$A_{izo} = 21,7$			

Çizelge 4.24. Gama ışını ile ışınlanmış DSMT tek kristaline ait Spin-Hamiltonien parametreleri.

Örgü	Radikal	g_x	g_y	g_z	g_{izo}	A_x	A_y	A_z	A_{izo}	Referans
$\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COO})_2$	2,0034	2,0022	2,0014	2,0023	15,2	20,0	29,9	21,70	Bu çalışma
$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$	$\dot{\text{C}}(\text{HCH})_2$	2,0040	2,0042	2,0042	2,0041	15,0	13,0	14,0	14,0	Çalışkan <i>et al.</i> 2004
HOCHCOOH	HO $\dot{\text{C}}$ HCOO	-	-	-	2,0038	-	-	-	17,30	Dobbs <i>et al.</i> 1972
H_2NCHCO_2	$\dot{\text{C}}\text{H}$	-	-	-	2,0034	-	-	-	13,70	Gordon <i>et al.</i> 2000
Ribonucleotide Reductase	$\dot{\text{C}}\text{H}$	2,0035	2,0033	2,0026	2,0031	10,4	21,8	32,5	21,60	Sjöberg <i>et al.</i> 1978

4.6.2. Sonuçlar ve tartişma

Radikaller yapı içerisinde gama, x-ışını yada UV işınlama kaynakları kullanılarak oluşturulabilir ve elde edilen spektrum yapısına bağlı olarak radikalın türü belirlenebilir. Gama işını ile işınlanmış DSMT tek kristali de EPR tekniği ile incelenmiş ve çekirdek spini ile eşlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşim sonucu oluşan aşırı ince yapı yarılmadı neticesinde şiddetli iki çizgi görülmüştür. Bu şiddetli çizgiler dışında spin flip ve yasak geçiş çizgileri de Şekil 4.42'de verilen EPR spektrumunda görülmektedir. Her bir çizgi eğri uydurma yöntemine göre çözülmüş, g_{ii}^2 , g_{jj}^2 ve g_{ij}^2 ile A_{ii}^2 , A_{jj}^2 , ve A_{ij}^2 tensör elemanları elde edilmiştir. Bu yolla belirlenen tensörler köşegenleştirilmiş ve esas eksen değerleri bulunmuştur (izelge 4.22). izgi yerlerinin üç eksende manyetik alanla açısal değişimini gösteren Şekil 4.44'den elde edilen g ve A değerlerinin rombik simetri özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Spin-flip ve yasak geçiş çizgileri her bir ana çizginin iki yanında uydu sinyalleri şeklinindedir. Dıştaki çizgiler spin flip sinyalleri, iteki çizgiler de hem spin flip hem de yasak geçiş ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_l = \pm 1$) sinyalleri olarak belirlenmiştir (Trammel *et al.* 1958; Rao *et al.* 1965; Doba *et al.* 1987; Osmanoglu *et al.* 1997; Osmanoglu *et al.* 2003; Schoenfeld *et al.* 2006). Ana çizgiler, bir protonla eşlenmemiş elektron arasındaki etkileşmeden kaynaklanırken; spin flip çizgilerinin büyük ihtimalle radikalın iyonize protonla etkileşmesinden dolayı gözlendiği sonucuna ulaşıldı. Bu uydu sinyalleri, bazı yönelimlerde şiddetli olurken bazı yönelimlerde tesbit edilemeyecek kadar düşük şiddete sahiptir.

4.7. Gama, UV, Halojen Lamba ve LED Kaynakları ile Işınlanmış Kompozit Diş Dolgularının EPR alışması

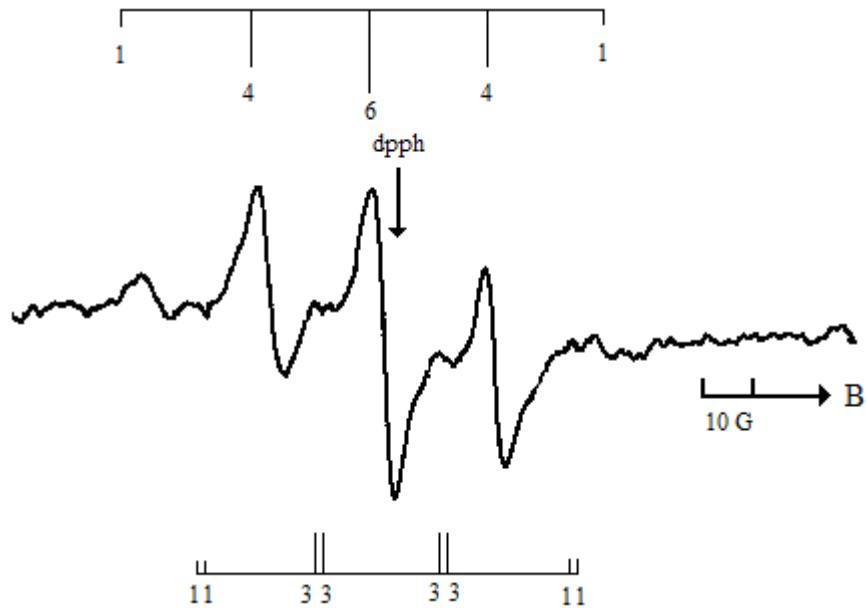
4.7.1. Spektrumların alınması, incelenmesi ve hesaplamalar

İlk olarak 1972 yılında aktif olarak kullanılan kompozit örneklerde polimerizasyon işlemi UV işık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak hastalar için zararlı

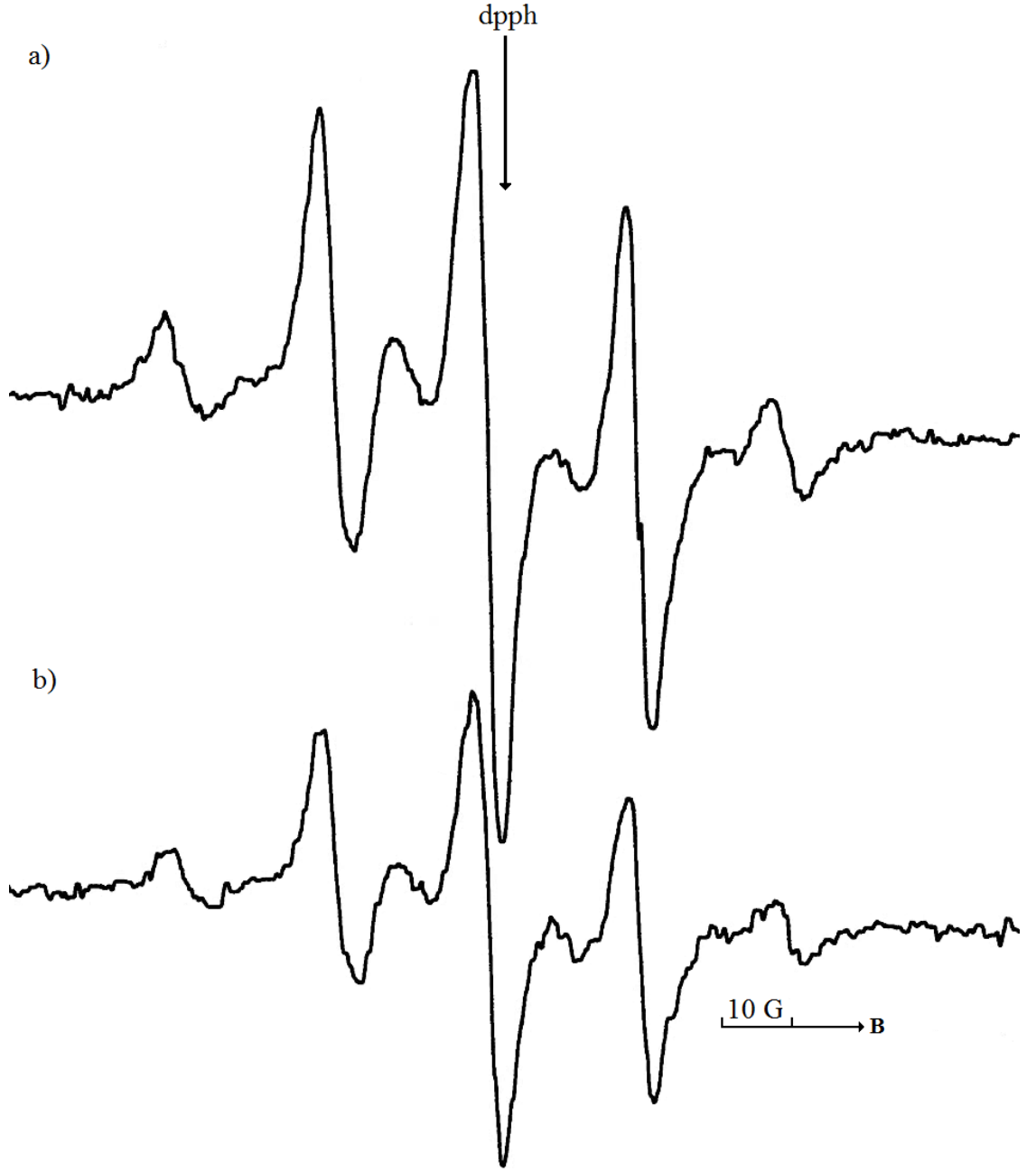
olabileceği düşünülmesi için görünür ışık kullanılmaya başlanmıştır. Işık kaynağı 420-450 nm dalgaboylu görünür mavi ışık yayan tungsten halojen lambadır. Bu kaynaktan elde edilen ışın demeti fiber optik tüp aracılığı ile dişe uygulanır (Dayangaç 2000).

Kullanılan diğer bir ışık kaynağı LED (Işık Yayan Diyot)'dir. LED kaynağı görünür bölge, mor ötesi ve kızıl ötesi dalgaboylarında ışık yayabilen düşük enerji tüketimli, yüksek parlaklıkta ışık verebilen, küçük boyutlu yarıiletken malzemeden oluşan bir kaynaktır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/LED>). Kompozit örnekler ışınlanırken mavi ışık LED kaynağı kullanılmıştır.

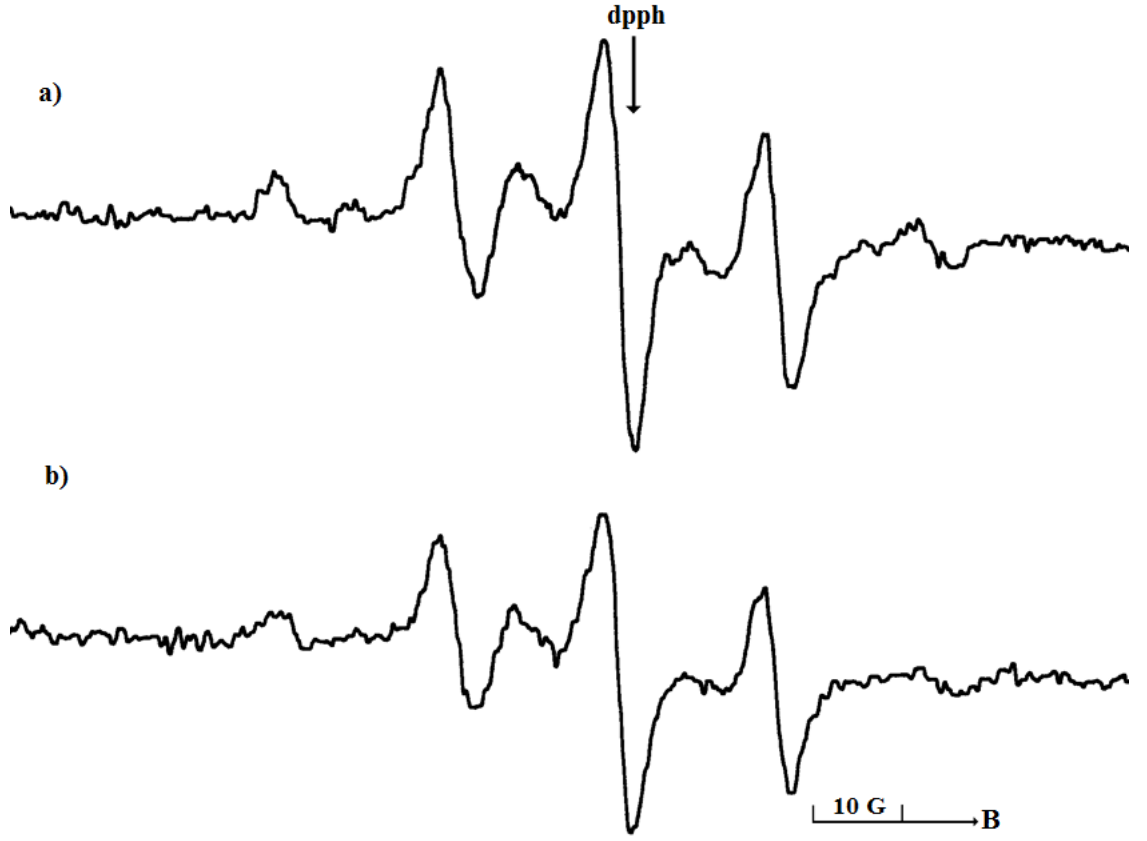
Diş kliniklerinden temin edilen kompozit dolgu örneklerinden eşit miktarlarda alınarak ışınlanmadan önce EPR spektrumları kaydedildi ve bu spektrumlarda hiçbir sinyale rastlanmadı. Şekil 4.45'de bir kompozit türünde elde edilen EPR spektrumu görülmektedir. Diğer kompozit türleri için de benzer spektrumlar elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.46-49'da farklı ışınlama süresi ve ışın kaynağı kullanılarak kaydedilen EPR spektrumları verilmiştir.



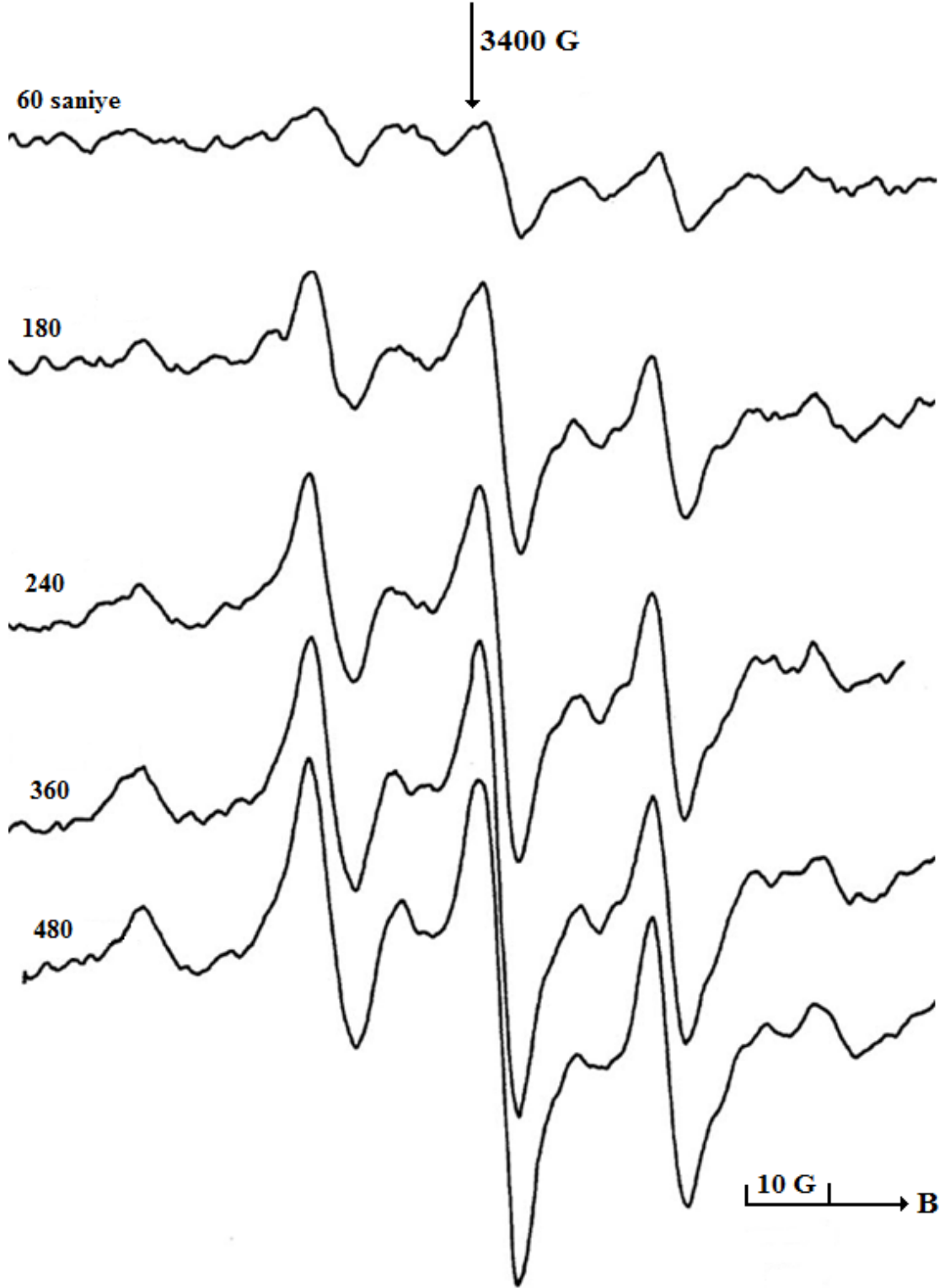
Şekil 4.45. Gama kaynağı ile ışınlanan bir kompozit diş dolgusu için kaydedilen EPR spektrumu.



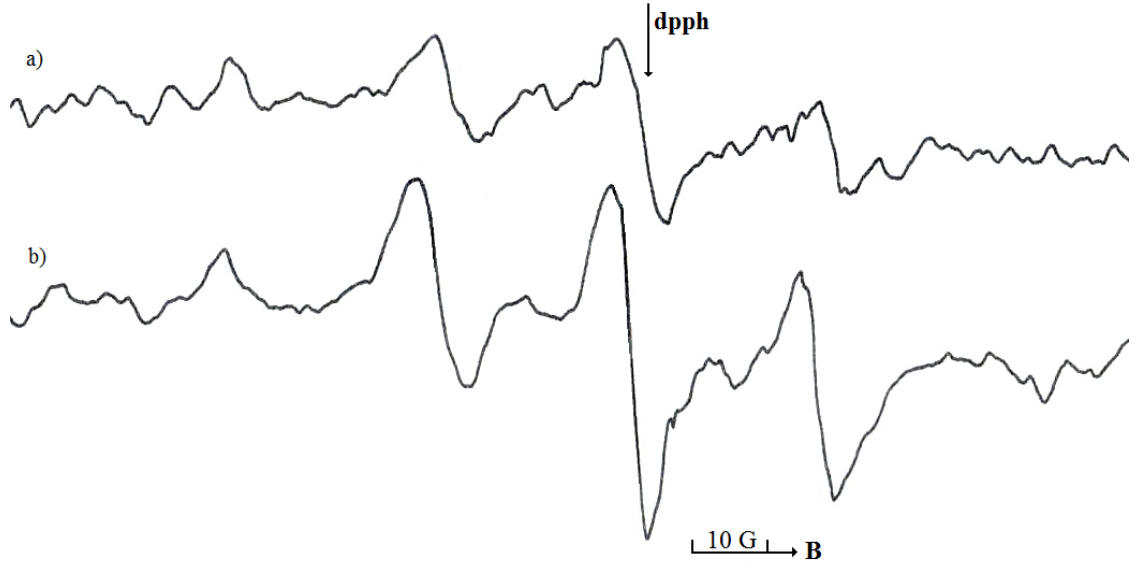
Şekil 4.46. Kompozit diş dolgusunun halojen lamba ile farklı sürelerde ışınlanarak kaydedilen EPR spektrumları: a) 20 saniye b) 40 saniye.



Şekil 4.47. Kompozit diş dolgusunun a) LED ve b) halojen lamba ile 40 saniye ışınlanmasıyla kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.48. UV kaynağı ile farklı sürelerde ışınlanan kompozit diş dolgusuna ait EPR spektrumları.



Şekil 4.49. Kompozit diş dolgusunun LED lamba ile 40 saniye ışınlanarak farklı zamanlarda kaydedilen EPR spektrumları*

* a) Işınlandıktan 1 gün sonra b) Işınlandıktan hemen sonra.

4.7.2. Sonuçlar ve tartışma

Kliniklerde tedavi amaçlı kullanılan ışın kaynaklarından halojen lamba ve LED ile ışınlanan kompozit diş dolgu örneklerine ait spektrumlar Şekil 4.46-47'de verilmiştir. Şekil 4.46'da halojen lamba ile 20 ve 40 saniye ışınlanan örneklere ait sonuçlar incelendiğinde, her bir çeşit kompozit için aynı sinyaller elde edilmiştir. 20 saniye ışınlanan örneğin sinyal şiddeti 40 saniye için olana göre daha fazladır. Bununla birlikte, Şekil 4.47'de görüldüğü gibi aynı süre ışınlanan örneklerde LED kaynağının etkisi halojen lambaya göre daha fazladır ve bu yüzden sinyaller daha şiddetlidir. LED kaynağı ile 40 saniye ışınlanan kompozitin bir gün sonra kaydedilen EPR spektrumu Şekil 4.49'da verilmiştir. Sinyal şiddetlerine bakıldığında yaklaşık olarak yarı yarıya bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Aynı durum halojen lamba kaynağı kullanıldığında da belirlenmiştir. Halojen lamba ile 40 saniye ışınlanan kompozit örnekleri için sıcaklık etkisi de incelenmiştir. 480 dakika 100 °C ve ardından 30 dakika 200 °C' de tutulan örneklerin EPR spektrumlarında hiçbir sinyal görülmedi. Dolayısıyla bu işlemler sonucunda radikallerin kaybolduğu sonucuna varıldı.

UV kullanılarak kaydedilen EPR spektrumu diğer spektrumlar ile aynı özelliklere sahiptir. Işınlama süresi arttıkça sinyal şiddetlerinde artış gözlemlenmiş (Şekil 4.48) ve ikinci gün EPR spektrumundan bu sinyal şiddetlerinin büyük oranda azaldığı görülmüştür. Birkaç gün sonra ise radikallerin tamamıyla yok olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.45’de görülen EPR spektrumundan, yapıda iki ayrı radikal olduğunu söyleyebiliriz. Spektrumda radikallerin biri, eşlenmemiş elektronun dört özdeş protonla etkileşiminden kaynaklandığı için 1:4:6:4:1 şiddet dağılımına sahip olup $[H_2C-R-CH_2]$ radikaline atfedildi. Aşırı ince yapı sabiti $a_H=23$ G olarak ölçülmüştür. İkinci radikalde ise eşlenmemiş elektronun üç özdeş metil protonu ve bir OH protonu ile etkileşimi sonucu 1:1:3:3:3:3:1:1 dağılımını görürüz. Bu dağılım, $[CH_3OH]$ radikaline atfedildi. Metil protonları ve OH grubu için aşırı ince yapı sabitleri izotropik olup $a_{CH_3} = 25,5$ G ve $a_{OH} = 2,5$ G olarak ölçüldü. Farklı numunelerin, farklı kaynaklarla ışınlanması sonucu sadece sinyal şiddetleri farklı benzer spektrumlar kaydedilmiştir. Sonuç olarak, farklı ışınlamalar neticesinde tüm numunelerde aynı radikallerin oluştuğu belirlendi. Oda sıcaklığında bütün kompozit örneklerinde gözlenen radikallerin 3-4 ay içerisinde öldüğü belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma iki bölümden meydana gelmektedir. İlk bölümde, Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılanmış bazı glukonat, malonate ve sitrat bileşikleri EPR ve Optik soğurma spektrometreleri ile incelenmiştir. İkinci bölümde, ışınlanmış disodyum malonate trihidrat ve kompozit diş dolgu örneklerinde oluşan bozukluklar ve bu bozuklukların buldukları çevredeki özellikleri araştırılmıştır.

Cu^{2+} katkılanmış DSMT tek kristali oda sıcaklığında EPR spektrometresi ile incelenerek, Cu^{2+} iyonunun yapı içerisinde iki farklı merkeze yerleştiği ve her bir merkezin çevresinin birbirinden farklı olduğu sonucu elde edildi. Bu sonuç triklinik sistem ile uyumludur. Kaydedilen EPR spektrumlarından faydalanarak Spin-Hamiltonien parametreleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanmıştır. Toz EPR spektrum incelenerek paramanyetik merkezin yerel simetrisinin eksensel simetri olduğu belirlenmiştir. Katkılanılan Cu^{2+} iyonunun asıl örgüde Na^+ iyonu ile yer değiştirdiği ve optik soğurma spektrumlarından elde edilen $d-d$ geçiş enerjileri ile EPR analizleri sonucu bulunan spin-Hamiltonien parametreleri birlikte kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları belirlendi. Ayrıca taban durum dalga fonksiyonu belirlenerek eşlenmemiş elektronun zamanının çoğunu $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde geçirdiği sonucuna ulaşıldı.

VO^{2+} geçiş metal iyonu katkılanılmış PDGM tek kristaline ait EPR spektrumları incelendiğinde ortorombik kristal sistemine sahip bu yapıda iki farklı grup ve her bir gruba ait iki yerleşim gözlenmiş olup asıl örgüde kimyasal olarak özdeş fakat manyetik olarak farklı iki yerleşim olduğu belirlendi. VO^{2+} iyonunun asıl örgüde K^+ iyonu ile yer değiştirdiği ve paramanyetik merkezin yerel simetrisinin eksensel simetri özelliği gösterdiği belirlendi. EPR ve Optik soğurma sonuçları bir arada kullanılarak moleküler bağ katsayıları bulundu. Bu hesaplamalar sonucu düzlem içi σ bağının yüksek derecede iyonik, düzlem dışı π bağının ise orta derecede iyonik olduğu sonucuna ulaşıldı. β_2 kovalentlik ölçüsünü göstermekte olup, aldığı değere bağlı olarak bağın

neredeşye iyonik olduğunu ve ligantların zayıf π bağına sahip olduğu belirlendi.

PDHS yapısına VO^{2+} katkılanđırarak elde edilen tek kristalin üç ekseninde 0° - 180° aralığında 10° 'lik adımlarla EPR spektrumlarının incelenmesi sonucunda EPR spektrumlarından triklinik kristal sistemi özelliği gösteren yapı için sekiz aşırı ince yapı çizgisinden oluşan iki ayrı grup elde edildi. Manyetik olarak farklı olan iki paramanyetik merkez, kimyasal olarak farklı ancak manyetik olarak tek bir yer özelliği gösterdiği belirlendi. V^{4+} iyonu, K^+ iyonuna göre daha küçük atomik yarıçapa sahip olduğu için K^+ iyonu ile yer değiştirdiğine karar verildi. Elde edilen verilerden $g_{//} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{//}| > |A_{\perp}|$ olduğu için eşlenmemiş elektron d_{xy} orbitalinde bulunduğu belirlendi. $\Delta g_{//} / \Delta g_{\perp}$ oranı birden büyük olduğu için vanadyum iyonunun çevresinin tetragonal bozulmuş oktahedral çevre olduğu belirlendi. Optik soğurma sonuçlarına göre, iki grup için de, düzlem içi σ bağının daha iyonik ve düzlem dışı π bağının ortalama olarak iyonik olduğu sonucuna ulaşıldı.

Cu^{2+} iyonu katkılanđırılan PDHS tek kristali oda sıcaklığında incelendi ve manyetik olarak farklı üç merkeze sahip olduğu belirlendi. Üç farklı Cu^{2+} kompleksinin EPR parametrelerinden kimyasal çevrelerinin farklı olduğu belirlendi. Cu^{2+} iyonunun K^+ iyonu ile yer değiştirdiği ve paramanyetik merkezin çevresinde yerel simetrisinin rombik olduğu belirlendi. g değerleri kullanılarak $R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$ ifadesinden $R = 0,98$ $R = 0,27$ ve $R = 0,02$ olduğundan eşlenmemiş elektron her üç komplekste de zamanının çoğunu $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde harcamaktadır.

VO^{2+} katkılanđırılan TPSMH tek kristali EPR ve Optik soğurma spektrometreleriyle oda sıcaklığında incelendi. Monoklinik kristal sistemine sahip olan yapıda iki farklı paramanyetik merkez gözlemlendi. Her bir merkezde kimyasal olarak özdeş manyetik olarak farklı iki yerleşimin olduğu belirlendi. VO^{2+} iyonu örgüde $K^+ - O^{-2}$ iyon grubu ile yer değiştirdiği belirlendi. Elde edilen Spin-Hamiltonien parametreleri ve optik

soğurma sonuçları bir arada kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları hesaplandı. Bunun sonucunda her iki merkez için de bağın kovalent yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı.

Saf olarak büyütülen DSMT tek kristali EPR spektrometresi ile incelendi; ancak herhangi bir sinyale rastlanılmadı. Gama ışını ile ışınlanan yapıda elde edilen radikaller ($\dot{C}H$) EPR spektrometresinde incelendi. Kaydedilen EPR spektrumunda iki ana çizgi, bunların yanı sıra spin flip ve yasak geçiş çizgileri gözlemlendi. Belirlenen çizgi yerlerinin üç ekseninde manyetik alanla açısal değişiminin incelenmesiyle elde edilen g ve A değerlerinden paramanyetik merkezin yerel simetrisinin rombik simetride olduğu bulundu.

Son olarak diş kliniklerinde kullanılan farklı marka adı altında kompozit dolgu örnekleri EPR spektrometresi ile incelendi, ancak EPR sinyali gözlemlenemedi. Gama, UV, LED ve halojen lamba ile ışınlanan örneklere ait spektrumlar incelendiğinde çizgi şiddet dağılımına göre $[H_2C-R-CH_2]^-$ ve $[CH_3OH]^-$ radikalleri elde edildi. Işınlanma işlemine maruz kalan her bir örnek için elde edilen sinyaller aynı özelliklere sahip olmakla birlikte tek farklılık şiddet dağılımında gözlenmiştir. Radikallerin ömürleri değişmekle beraber maksimum 3-4 ay içerisinde öldükleri belirlendi.

KAYNAKLAR

- Apaydın, F., 1991. Manyetik Rezonans “Temel İlkeler Deney Düzenekleri Ölçme Yöntemleri”, Hacettepe Üniv. Mühendislik Fak., Ders Kitapları, No:3, Ankara.
- Atkins, P., Paula, J., and Friedman, R., 2009. *Quanta, Matter, and Change*. Oxford University Press, 732 p, New York, USA.
- Attanasio, D., 1977. *J. Magn. Reson.*, 26, 81.
- Ballhausen, C. J., and Gray, B.G., 1961. The Electronic Structure of Vanadyl Ion. *Inorg. Chem.*, 1, 111-122.
- Bandyopadhyay, A.K., Isard, J.O., Parke, S., 1978. Polaronic Conduction and Spectroscopy of Borate Glasses Containing Vanadium. *J. Phys.D:Appl. Phys.* 11, 2559.
- Bansal, R.S., Seth, V.P., Chand, P., Gupta, S.K., 1991. *J. Phys. Chem. Solids* 52, 389.
- Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M., 1998. Radiosterilization Dosimetry by Electron Spin Resonance Spectroscopy: Cafotetan, *Analytica Chimica Acta*. 359, 1-2, 107-113.
- Besic, E., 2009. *Journal of Molecular Structure*, 917, 71–75.
- Bhaskar, R.T., Narayana, M., 1981. *M. Phys. Stat. Sol.*, 106,601.
- Bıyık, R., 2009. *Physica B*, 404, 3483–3486.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., and Kartal, İ., 2009a. *Spectrochim. Acta A*, 73, 163.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., Kartal, İ., Bozkurt, Y.S., 2009b. *Chemical Physics Letters* 477, 65–69.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., 2009c. *Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009) 871–874.
- Boucher, L.J., Ynan, E.C., and Yen, T.F., 1969. *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, Plenum Press, New York, 111.
- Brezova, V., Stasko, A., Mazur, M., Suhaj, M., Simko, P., 2005. EPR Investigations of Gamma Irradiated Ground Black Pepper. *Radiation Physics and Chemistry*.
- Burns, D.M., Iball, J., 1954. *Acta Cryst.* 7, 137.
- Burtscher, P., 1993. *ibid.* 9, 218.
- Caliskan, B., Aras, E., Asık, B., Buyum, M. and Birey, M., 2004. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 159, 1–5.
- Carrington, A. and McLachlan, A.D., 1969. *Introduction to Magnetic Resonance with Application to Chemistry and Chemical Physics*.
- Çemberci, M., 2005. Kompleks EPR spektrumlarının çözümlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, OMU Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Chakradhar, R.P.S., Murali, A. and Rao, J.L., 2000. A Study of Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Spectra of VO^{2+} Ions In Alkali Calcium Borate Glasses. *Physica B*. 293, 108-117.
- Dayangaç, B., 2000. Kompozit Rezin Restorasyonlar. Hacettepe Üniv. Diş Hekimliği Fak., 120s, Ankara.
- Deepa, S., Velevar, K., Sougandi, I., Venkatesan, R., Rao, P., 2004. Single Crystals EPR Study of VO II In Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate: A Case of Two Substitutional Vanadyl Ions. *Spectrochimica Acta Part A*.
- Delincee, H., 2002. Analytical methods to identify irradiated food—a review. *Radiat. Phys. Chem.*, 63, 455–458.

- Dhanuskodi, S., Jeyakumari, A.P., 2001. *Spectrochim. Acta Part A*, **57**, 971.
- Doba, T., Ingold, K.U., Reddoch, A.H., Siebrand, W. and Wildman, T. A., 1987. *J. Chem. Phys.* **86**, 6622.
- Dobbs, A.J., Gilbert, B.C., Norman, R.O.C., 1972. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **66**, 786-794.
- Düzgün, F., Karabulut, B., 2006. An EPR Study of VO^{2+} Ions in Arsanilic Acid $[C_6H_4AsNO(H_2O)_2]$ Single Crystals. *Journal of Molecular Structure*, 1-5.
- Dwivedi, P., Kripal, R., 2010. EPR and optical absorption studies of Cu^{2+} doped bis (glycinato) Mg (II) monohydrate single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, **75**, 830–834.
- Florence, T.M., 1995. The role of free radicals in disease. [Aust N Z J Ophthalmol](#).**23** (1) 3-7.
- Gangadharmath, U.B., Annigeri, S.M., Naik, A.D., Revankar, V.K., and Mahale, V.B., 2001. *J. Molecular Structure (Theochem.)*, **572**, 61.
- Gerson, F., 1970. *High Resolution EPR Spectroscopy*. Jhon-Wilet and Sons Ltd. Translated by Express Translations Service, London.
- Gibella, M., Crucq, A.S., and Tilquin, B., 1993. *J. Chim. Phys PCB*, **90**, 1041.
- Gibella, M., Crucq, A.S., Tilquin, B., Stocker, P., Lesgards, G., Raffi, J., 2000. *Radiation Physics and Chemistry*, **58**, 69-76.
- Gopal, N.O., Narasimhulu, K.V., Rao, J.L., 2001. *Physica B* **307**, 1-4, 117–124.
- Gordon, L.H., Carmichael, I and Fessenden, R.W., 2000. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 907–908.
- Heller, C., 1962. *J. Chem. Phys.* **36**, 175.
- Horsfield, A., Morton, J.R., and Whiffen, D.H., 1961. *Mol. Phys.* **4**, 327.
- Jain V.K., Srinivasan T.M., 1977. *Z. Naturforsch. Sect. A* **32**, 1068.
- Kalkan, H., Köksal, F., 1998a. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **205**, 651.
- Kalkan, H., Köksal, F., 1998b. *Solid State Commun.* **105**, 307-310.
- Karabulut, B., 1998. Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi. Doktora Tezi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karabulut, B., Tapramaz, R., 1999a. *Radiat Phys. Chem.* **55**, 331.
- Karabulut, B., Tapramaz, R., Bulut A., 1999b. *Z. Naturforsch.* **54a**, 256.
- Karabulut, B., Bulut, A., and Tapramaz, R., 1999c. *Spectroscopy Lett.* **32**, 4, 571.
- Karabulut, B., Tapramaz, R., and Koksall, F., 2004. EPR Spectra of VO^{2+} Doped in $Na_2C_4H_4O_6$ Single Crystals. *Z. Naturforsch.* **59(a)**, 669-673
- Karabulut, B., Tufan, A., 2005a. EPR spectra of Cu^{2+} and VO^{2+} Ions in Ammonium Hydrogen Oxalate Hemihydrate Single Crystals. *Spectrochimica Acta Part A*.
- Karabulut, B., İlkin, İ., Tapramaz, R., 2005b. EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped Trisodium Citrate Dihydrate Single Crystals. *Z. Naturforsch* **60** (a), 95-100.
- Karabulut, B., Tufan, A., 2006. An EPR and Optical Absorption study of VO^{2+} ions in Sodium Hydrogen Oxalate Monohydrate Single Crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, 742-747.
- Karabulut, B., Tufan, A., 2008. An EPR and optical absorption study of VO^{2+} ions in di-ammonium hydrogen citrate $[(NH_4)_2C_6H_6O_7]$ single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, **69**, 642–646.

- Karabulut, B., Uçar, İ., Köksal, F., Yerli, Y., 2010a. Crystal structure and EPR studies of doped Cu^{2+} ion in $[Zn(sac)_2(en)_2]$ single crystal. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 1195-1199.
- Karabulut, B., Düzgün, F., 2010b. An EPR study of Cu^{2+} doped $[Na(Hmal)(H_2O)_5]$ single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 1200-1202.
- Kartal, İ., 1996. Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılandırılmış Tutton tuzu ve VO^{2+} katkılandırılmış $CdK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$ tuzu, gama ile ışınlanan L-Valin ve L- Lösin Metil Ester Hidroklorür tuzlarının EPR ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv., Fen Bilimleri Ens., Samsun.
- Khasa, S., Prakasa, D., Seth, V.P., Gupta, S.K., Krishna, R.M., 1997. *Phil. Mag. B* 76 (6), 859.
- Kivelson, D. and Lee, S.K., 1964. ESR Studies and Electronic Structure of Vanadyl Ion Complexes. *J. Chem. Phys.* 41(7) 1896.
- Kivelson, D., Neiman, R., 1961. *J.Nucl.Chem.*, 35, 149.
- Kolonkowski, A., 1983. *Phys. Chem. Glasses*, 9, 116.
- Köksal, F., Karamustafaoğlu, O., Karabulut, B., 1999. EPR of gamma irradiated ammonium and cesium formates. *Solid State Ionics*, 123, 325-327.
- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2000. *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 59-61.
- Kripal, R., Mishra, V., 2005a. EPR and Optical Study of Mn Doped Ammonium Oxalate Monohydrate. *Solid State Communications*.
- Kripal, R., Misra, S., 2005b. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294, 72-82.
- Kripal, R., Singh, P., 2006. EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in zinc lactate trihydrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 307, 2, 308-312.
- Kripal, R., Singh, D.K., 2007a. ESR and Optical Study of Cu^{2+} Doped Calcium Malonate Dehydrate. *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 815-823.
- Kripal, R., Maurya, M., Govind, H., 2007b. EPR and optical absorption studies of vanadyl ions in potassium oxalate monohydrate, *Physica B*, 392, 281-287.
- Kripal, R., Bajpai, M., Maurya, M., Govind, H., 2008. EPR and optical absorption study of Cu^{2+} doped lithium potassium sulphate single crystals. *Physica B*, 403 3693- 3699.
- Kripal, R., Mishra, I., 2009a. EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in sodium citrate single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 72, 538-542.
- Kripal, R., Bajpai, M., 2009b. EPR and optical absorption studies of copper ions in diglycine calcium chloride tetrahydrate. *Spectrochimica Acta Part A* 72, 528-532.
- Kripal, R., Mishra, I., Gupta, S.K., Arora, M., 2009c. *Spectrochimica Acta Part A* 71, 1969-1972.
- Kripal, R., Maurya, M., 2009d. EPR and optical absorption of VO^{2+} impurity in lithium potassium sulphate single crystal, *Physica B*, 404, 1532-1537.
- Kripal, R., Mishra, I., 2010a. *Materials Chemistry and Physics*, 119, 230-236.
- Kripal, R., Bajpai, M., 2010b. EPR and optical studies of VO^{2+} doped diglycine calcium chloride tetrahydrate single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, (1-2), 5-10.
- Kripal, R., Mishra, I., Gupta, S.K., Arora, M., 2010c. EPR and optical absorption

- studies on VO^{2+} ions in calcium fumarate trihydrate single crystals. *Chemical Physics Letters*, 484, 200-206.
- Kundu, T.K., Manoharan, P.T., 1997. An EPR investigation of a microbicyclic cage complex of Ag (II). Dynamic and static Jahn-Teller distortion. *Chemical Physics Letters*, 264, 338-344.
- Lakshmana, R.J., Sivaramaiah, G., Gopal, N.O., 2004. *Physica B*, 349, 206-213.
- Love, W.E., Patterson, A.L., 1960. *Acta Cryst.*, 13, 426.
- Lurie, D., Mader, K., 2005. Monitoring drug delivery processes by EPR and related techniques, principles and applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*.
- Machlin, L.J., Bendich, A., 1987. Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients. [Faseb J.](#) 1(6):441-5.
- Marczynski, S., Typek, J., Guskos, N., Grech, E., Kolodziej, B., 2006. *Material Science*, 24, 4, 1077.
- Mary, P.A.A., Dhanuskodi, S., 2002. *Spectrochim Acta Part A* 58, 7, 1473.
- Misra, K.S. and Sun, J., 1990. EPR of VO^{2+} in $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Single Crystals. *Physica B*, 162, 331-343.
- Misra, S.K., and Misiak, L.E., 1993. *Phys. Rev. B*, 48, 13579.
- Morton, J.R. and Preston, K.F., 1983. EPR spectroscopy of Single Crystal Using a Two-Circle Goniometer, *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.
- Muncaster, R. and Parke, S., 1977. ESR-Spectra of Glasses In System $V_2O_5 - TeO_2$. *J. Non-Cryst. Solids*. 24, 399.
- Murali, A., Rao, J.L., Subbaiah, A.V., 1997. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies on Vanadyl Doped Alkali Tetraborate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 257, 96-103.
- Nakagawa, K., Sato, Y., 2006. Analyses of the EPR responses of sucrose and L-alanine radicals induced by C, Ne, and Ar ion irradiations. *Spectrochimica Acta Part A*, 63 851-854.
- Narasimhulu, K.V., Rao, J.L., 1997. *Spectrochim. Acta A* 53, 14, 2065.
- Narasimhulu, K.V., Rao, J.L., 2000. *Indian J. Phys.* 74, 311.
- Narasimhulu, K.V., Sunandana, C.S., Rao, J.L., 2000. EPR studies of Cu^{2+} ions in $KZnClSO_4 \cdot 3H_2O$: an observation of Jahn Teller distortion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1209-1215.
- Natarajan, B., Mithira, S., Deepa, S., Sambasiva Rao, P., 2007. EPR and optical investigation of VO(II) in $Zn(C_3H_3O_4)_2(H_2O)_2$ single crystals: An interstitial site. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1995-2002.
- Osmanoglu, Ş., Koksall, F., Kartal, I. and Uzun, F., 1997. *Radiat. Phys. Chem.* 49, 419.
- Osmanoglu, Ş. and Başkan, M. H., 2003. *Z. Naturforsch.* 58a, 290 - 292.
- Osmanoğlu, Ş., 2008. Electron paramagnetic resonance of radiation damage of - irradiated diethylmalonic acid. [Journal of Molecular Structure](#), 877, Issues1-3, 7-9.
- Ottaviani, M.F., Fiorini, A., Mason, P.N., and Corvaja, C., 1992. *Dent. Mater.* 8, 118.
- Ölmez, H. ve Turan, Y. V., 1997. *Anorganik Kimya*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, 364 s, Samsun.
- Padiyan, D.P., Muthukrishnan, C., Murugesan, R., 2003. EPR of VO^{2+} In Calcium(Pikrate) $_2$ (Bipyridyl) $_2$: Studies on Molecular Orbital Coefficients. *J. Mol. Strc.* 648, 1-8.

- Panagiotopoulos, N.C., Jeffrey, G.A., La Placa, S.J. and Hamilton, W.C., 1974. The Crystal structures of A and B Forms of Potassium G Gluconate Monohydrate by Neutron Diffraction. *Acta Cryst.* B30, 1421.
- Pasaoğlu, H., Karabulut, B., Kastas, G., Tapramaz, R., Karadağ, A., 2006. *Appl. Magn. Reson.* 30, 75.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., 1979. *Introduction To Spectroscopy*. Press of W.B. Saunders Company, 367 p, USA.
- Raffi, J., Kent, M., 1996. *Handbook of Food Analysis*, Marcel Dekker, New York.
- Raju, B.D.P., Narasimhulu, K.V., Gopal, N.O., Rao, J.L., 2003. *Spectrochim. Acta Part A*, 64, 1339.
- Rao, M.J., Anderson, R.S., 1965. *J. Chem. Phys.* 42, 2899.
- Rao, K.V.S., Sastry, M.D., Venkateswarlu, P., 1968. Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ and $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$ Single Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984-4988.
- Rao, T.B., Venkateswarlu, M., 1982. *Solid state Commun.* 44, 1617.
- Rao, T.B., and Venkateswarlu, M., 1992. *Solid State Comm.*, 82 (10), 837.
- Rowlands, J.R., and Whiffen, D.H., 1961. *Mol. Phys.* 4, 349.
- Sagstuen, E., Lund, A., Itagaki, Y. and Maruani, J., 2000. *J. Phys. Chem. A* 104, 6362.
- Saint-Lebe, L., Raffi, J., 1995. *Cah. Nutri. Diete.*, Paris, 30, 117-123.
- Sakac, V., Sakac, M., 2000. Free oxygen radicals and kidney diseases. [Med Pregl.](#) 53(9-10), 463-74.
- Santana, R.C., Cunha, R.O., Santos, M.G., Ferreira, K.D., Carvalho, R. Calvo, J.F., 2007. Growth, EPR and optical absorption spectra of L-threonine single crystals doped with Cu^{2+} ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 586–593.
- Sato, T., Nakamura, K., Ikoma, S., 1979. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 223.
- Schoenfeld, R.S., Harneit, W. and Paech, M., 2006. *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, No. 13, 3008– 3012.
- Seth, V.P., Jain, V.K., Yadav, A., Bansal, R.S., 1985. *Phys. Stat. Sol. B* 132, K139.
- Sharma, S.D., 1974. Study on ESR Linewidth and Relaxation Phenomenon, Thesis submitted to University of Allahabad, Allahabad.
- Shiyamala, C., Mithira, S., Rao, P.S., 2008. Impurity in three substitutional locations: Single-crystal EPR study of VO(II) in zincmaleate tetrahydrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 2773–2778.
- Sjöberg, B. M. and Reichard, P., Graslund, A. and Ehrenberg, A., 1978. *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 252, No 2, 536-541.
- Somasekharam, V., Reddy, Y.P., 1985. *Solid State Commun.* 53, 695-697.
- Somasekharam, V., Sivaprasad, P., Ramesh, K., Reddy R. P., 1986, *Phys. Scripta* 33, 169, 837-839.
- Soriano-Garcia, M., Rao, S.N., 1983. *Acta Crystallogr., Sec. C ; Cryst. Struc. Commun.*, 39, 850.
- Sornes, A.R., Benetis, N.P., Erikson, N., Mahgoub, A., S., Ebersson, L. and Lund, A., 1997. *J. Phys. Chem. A* 101, 8987.
- Sustercic, D., Cevc, P., Funduk, N., 1997. Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. *Journal of materials science: materials in medicine* 8, 507-510.

- Tabner, B.J., 1976. *Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Ed. By Straughan, B. F. and Walkers, S. Chapman and Hall, London, 209.
- Talbi, S., Raffi, J., Arena, S., Colombani, J., Picerelle, P., Prinderre, P., Dolo, J., M., 2004. EPR Study of gamma induced Radicals in Amino Acid Powders. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1335-1341.
- Tapramaz, R., 1991. Kükürt-Oksit Metil Sülfenil ve Arsenat Radikallerinin ESR Spektroskopisiyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Samsun.
- Trammel, G.T., Zeldes, H. and Livingston, R., 1958. *Phys. Rev.* 11, 630.
- Tufan, A., 2006. VO^{2+} ve Cu^{2+} İyonu Katkılandırılmış Oksalatlı ve Sitratlı Bileşiklerin EPR ve Optik Absorpsiyon İncelemesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Samsun.
- Uçar, İ., 2009. *Spectrochimica Acta Part A*, 72, 399–406.
- Velevan, K., Venkatesan, R., Rao, P., 2004. EPR of Vanadyl Impurity in Zinc Ammonium Trihydrogen Bis Monohydrate Single Crystals. *Spectrochimica Acta Part A*.
- Venkateswarlu, M.T., Rao, B., Hussain, A., 1991. *Solid State Commun.* 78, 1073.
- Venkateswarlu, M., Rao B.T., 1992. *Solid State Communications*, 82, 10, 837-839.
- Vleck, J.H.V., 1932. *Phys. Rev.*, 41, 208.
- Yarbaşı, Z., Karabulut, B., Karabulut, A., 2009a. *Spectrochimica Acta Part A*, 72, 366-368.
- Yarbaşı, Z., Karabulut, B., Karabulut, A., 2009b. *Physica B Condensed Matter*, 404, 3694-3697.
- Yerli, Y., 2002. Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Samsun.
- Yerli, Y., Köksal, F., Karadağ, A., 2003. *Solid State Commun.* 5, 9, 1319.
- Yerli, Y., Zerentürk, A., and Özdoğan, K., 2007. *Spectrochim. Acta A*, 68, 147.
- Yıldırım, İ., 2007. Kükürtlü Radikallerin EPR ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Samsun.
- Yıldırım, İ., Karabulut, B., Bozkurt, E., Köksal, F., 2009. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 165–167.
- Yordanov, N., Mladenova, R., 2003. EPR Study of Free Radicals In Bread, *Spectrochimica Acta Part A*.
- Yordanov, N., Aleksieva, K., Mansour, I., 2005. Improvement of The EPR Detection Of Irradiated Dry Plants Using Microvawe Saturation And Thermal Treatment, *Radiation Physics And Chemistry*, 73, 55-60.
- Yordanov, N.D., Lagunov, O., Dimov, K., 2009. EPR spectra induced by gamma-irradiation of some dry medical herbs, *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 277–280.
- Wetz, J.E., and Bolton, J.R., 1972. *Elektron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Mc-Graw-Hill, New York.
- Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J. E., 1993. *Electron Paramagnetic Resonance*, Canada.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise derecelerini Erzurum'da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında bölüm birincisi, fakülte üçüncüsü olarak mezun oldu ve aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimini hak kazandı. 2005 yılında Fen Fakültesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2005-2006 öğretim yılı güz yarısında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi'nde görevlendirmeyle bulundu. 2008-2009 öğretim yılı bahar yarısında LLP-Erasmus Öğrenci Değişim Programı ile 6 ay Danimarka Kopenhag Üniversitesi Niels Bohr Enstitüsü'nde eğitim aldı.