

583/7



**GAMA IŞINLARINA TUTULAN ORGANİK VE İNORGANİK  
MADDELERDE OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN  
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) YÖNTEMİ  
İLE İNCELENMESİ**

**Biray AŞIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**1997**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

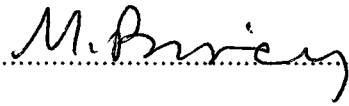
ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

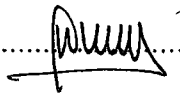
GAMMA IŞINLARINA TUTULAN ORGANİK VE İNORGANİK  
MADDELERDE OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN  
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

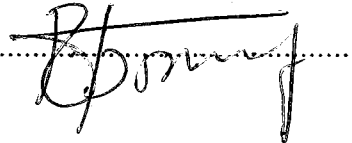
Biray AŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 18/9 / 1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ...85... (S. Beş.) not takdir edilerek  
Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.







Yrd.Doç.Dr. Mehmet BİREY Prof.Dr. Mehmet ZENGİN Doç. Dr. Recep TAPRAMAZ  
(Danışman)



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	iv
KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİ .....	3
2.1. Rezonans Kavramı .....	7
2.2. Spin Manyetik Moment .....	8
2.3. Spin Yörünge Etkileşme Terimi .....	13
2.4. Spin Hamiltoniyeni .....	15
2.5. g-Faktörü .....	16
2.6. Manyetik Dipol ve Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi .....	18
2.7. Laboratuvar Koordinat Sisteminde g-Tensörü .....	24
2.7.1. g-Tensörünün Anizotropik Olması Hali .....	30
3. DENEYSEL TEKNİK .....	36
3.1. Kristallerin Elde Edilmesi .....	36

3.2. Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi.....	36
3.3. Kullanılan Spektrometre.....	37
3.3.1. Mikro Dalga Kaynak Sistemi.....	38
3.3.2. Dalga Kılavuzu Sistemi.....	39
3.3.3. Kavite Kılavuzu Sistemi.....	39
3.3.4. Miknatıs Sistemi .....	40
3.3.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi .....	40
4. DENEYLER VE SONUÇLAR.....	41
4. 1. Dimetil Malonik Asit Kristallerinin incelenmesi.....	41
4. 2. Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P, Tek Kristalinin İncelenmesi.....	46
5. TARTIŞMA.....	59
KAYNAKLAR.....	60

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**GAMA IŞINLARINA TUTULAN ORGANİK VE İNORGANİK MADDELERDE  
OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN ELEKTRON SPİN  
REZONANS (ESR) YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Biray AŞIK

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman:Yard.Doç. Dr.Mehmet BİREY

1997, Sayfa: 61

Jüri :Yard. Doç. Dr. Mehmet BİREY

:Prof.Dr.Mehmet ZENGİN

:Doç.Dr.Recep TAPRAMAZ

Bu çalışmada Dimethyl Malonik Asit ve Dimethyl(1-hydroxy-l, 1-diphenyl) methylphosphonate tek kristallerinin gama ışınlarına maruz kalması sonucu oluşan serbest radikaller, Elektron Spin Rezonans yöntemi ile incelendi. Işınlama sonrası dimethyl malonik asit tek kristallerinde  $[(CH_3)_2C(COOH)_2]^+$  katyon radikali ve Dimethyl(1-hydroxy-l, 1-diphenyl) methylphosphonate tek kristallerinde de  $(CH_3)_2\dot{P}O$  radikalinin olduğu gözlemlendi. Bu radikallerin spekturumları 120-300 K sıcaklık bölgesinde alındı.  $[(CH_3)_2C(COOH)_2]^+$  katyon radikali için  $a_{CH_3} = 21$  G,  $g_{av} = 2,0036$   $a_{(COOH)_2} = 5$  G ve  $(CH_3)_2\dot{P}O$  radikali için  $a_p = 36,9$  G  $g = 2,0035$  ve  $a_{H} \cong 5$  G bulundu. Ayrıca her iki radikal için elektron spin yoğunlukları tesbit edildi.

**ANAHTAR KELİMELER:** ESR, spektroskopik yarımlama faktörü (g), aşırı ince yapı etkileşme faktörü (a), spin yoğunluğu ( $\rho$ ).

## ABSTRACT

Masters Thesis

### ESR STUDY OF FREE RADICALS INDUCED BY GAMMA RAYS IN ORGANIC AND INORGANIC SAMPLES

Biray AŞIK

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet BİREY

1997, Page : 61

Jury : Asst. Prof. Dr. Mehmet BİREY

:Prof.Dr.Mehmet ZENGİN

:Assoc.Prof.Dr.Recep TAPRAMAZ

In this study, ESR spektra of the radicals induced in Dimethyl Malonic Acid and Dimethy(1-hydroxy-l, 1-diphenyl) methylphosphonate single crystals after irradiation by gamma ( $\gamma$ ) rays were investigated.  $\gamma$  irradiation of Dimethyl Malonic Acid gives  $\left[ \left( \text{CH}_3 \right)_2 \text{C}(\text{COOH})_2 \right]^+$  cation radicals with hyperfine splitting of  $a=21$  G  $a_{(\text{COOH})_2}=5$  G and  $g_{av}=2.0036$ . Similarly, the  $\gamma$  irradiation of Dimethy(1-hydroxy-l, 1-diphenyl) methylphosphonate gives the radical  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{P}}\text{O}$  with  $a_p=36,9$  G,  $a_H=5$  G and  $g_{av}=2.0035$  the  $\pi$  elektron densities were calculated. The spectra of both samples show no detectable change between the temperatures 120-300 K.

**KEYWORDS:** ESR, Spectroscopic splitting factör( $g$ ), hyperfine structure constant( $a$ ), electron spin density ( $\rho$ ).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca deneysel ve teorik hesaplamalarda; engin bilgi ve tecrübeleri doğrultusunda yardımlarını esirgemeyen tez hocam sayın Yard.Doç. Dr Mehmet BİREY'e ve beni her türlü yardım ilgi ve önerileri ile destekleyen sayın Doç. Dr. Hüseyin AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Diğer yandan, deneysel çalışmalarım için Elektron Spin Rezonans laboratuvarını kullanmama izin veren ve çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL'a, Doç. Dr. Recep TAPRAMAZ'a ve Araştırma Görevlilerine teşekkürlerimi borç bilirim.

Biray AŞIK

**SİMGELER DİZİNİ**

$i$	Elektrik akım şiddeti
$\mu$	Manyetik moment
$\mu_B$	Bohr manyetonu
$\mu_N$	Nükleer (Çekirdek) manyetonu
$E$	Enerji
$g$	Spektroskopik yarıлма faktörü
$L$	Elektronun yörünge açısal momentumu
$S$	Elektronun spin açısal momentumu
$J$	Atomun toplam açısal momentumu
$H$	Hamiltoniyen
$\gamma$	jiromanyetik oran
$A$	Vektör potansiyeli
$\tau$	Manyetik alan içindeki dipole etkiyen tork
$a_n$	İzotropik ince yapı çiftlenim sabiti
$\mu_L$	Elektronun yörünge manyetik momentini
$\mu_S$	Elektronun spin manyetik momentini
$\mu_J$	Elektronun toplam manyetik momentini
$\mu_I$	Çekirdeğin manyetik momentini
$\mu_F$	Atomun toplam manyetik momentini
$m_p$	Protonun kütlesi
$m_e$	Elektronun kütlesi
$e$	Elektronun yükü



## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ESR</b>	Elektron Spin Rezonans
<b>NMR</b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b>MD</b>	Mikrodalga
<b>r.f</b>	Radyo Frekansı
<b>s.y.f</b>	Süper yüksek frekans
<b>orb</b>	Orbital



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil2.1 Elektron - Çekirdek Zeeman yarılması .....	7
Şekil 2.2 ESR spektrumu.....	7
Şekil 2.3 $g, \beta \vec{J} \cdot \vec{H} \leq \vec{L} \cdot \vec{S}$ hali için, H manyetik alanı içine konulan atomun vektör modeli.....	17
Şekil 2.4 Radikal üzerine etkiyen etkin manyetik alan.....	26
Şekil 2.5. x,y,z laboratuvar koordinat sistemi ve esas eksenler $x', y', z'$ arasındaki $\theta_{ij}$ açıları.....	32
Şekil 3.1. Kristalin xyz laboratuvar eksenleri etrafında dönmesi a) x-ekseni, b) y-ekseni , c) z-ekseni.....	37
Şekil3.2 ESR Spektrometresinin şematik şekli.....	38
Şekil.4. 1. a $[(CH_3)_2C(COOH)2]^+$ 120K'de kation radikalinin ESR spektrumu.....	44
Şekil 4.2.b Dimethylmalonik asitinin $\gamma$ ışınlanması sonucunda oluşan $[(CH_3)_2C(COOH)2]^+$ kation radikalinin 300K'deki ESR spektrumu.....	45
Şekil 4.3.a $\gamma$ ışınları ile ışınlanmış Dimethyl (1-hydroxy, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15}H_{17}O_4P$ , tek kristalinin $\vec{B} // \vec{x}$ doğrultusundaki spektrumu.....	47
Şekil 4.3.b. $\gamma$ ışınları ile ışınlanmış Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15}H_{17}O_4P$ , tek kristalinin $\vec{B} // \vec{y}$ doğrultusundaki spektrumu.....	48
Şekil 4.4.a. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15}H_{17}O_4P$ tek kristalinin a eksenini etrafında fosfor atomu için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	49

Şekil 4.4.b $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin b ekseninde Fosfor için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	50
Şekil 4.4.c. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin c ekseninde Fosfor için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	51
Şekil 4.5.a. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin a ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	52
Şekil 4.5.b. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin b ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	53
Şekil 4.5.c. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin c ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin değişimi.....	54
Şekil 4.6.a. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin a ekseninde $g(\theta)$ değerinin değişimi.....	55
Şekil 4.6.b. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin b ekseninde $g(\theta)$ tensörünün değişimi.....	56
Şekil 4.6.c. $\gamma$ gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinin c ekseninde $g(\theta)$ tensörünün değişimi.....	57

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1 Dimetil Malonik Asitte gözlenen $[(CH_3)_2C(COOH)_2]^{\ddagger}$ katyon radikalinin ESR Parametreleri.....	43
Tablo 4.2.a. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin a ekseninde fosfor atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	49
Tablo 4.2.b. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin b ekseninde fosfor atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	50
Tablo 4.2.c. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin c ekseninde fosfor atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	51
Tablo 4.3.a. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin a ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	52
Tablo 4.3.b. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin b ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	53
Tablo 4.3.c. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin c ekseninde Hidrojen atomu için $A(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	54
Tablo 4.4.a. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin a ekseninde $g(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	55
Tablo 4.4.b. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin b ekseninde $g(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	56
Tablo 4.4.c. $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristallerinin c ekseninde $g(\theta)$ değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.....	57
Tablo 4. 5. gama ile ışınlatma sonucu $C_{15} H_{17} O_4 P$ tek kristalinden elde edilen $(CH_3)_2\dot{P}O$ radikalinin ESR parametreleri.....	58

## 1.GİRİŞ

Spektroskopi , madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Spektroskopik analizler ile molekülün simetrisi, bağ uzunluğu, bağ açısı, elektronik dağılım, maddenin elektrik ve manyetik özellikleri hakkında detaylı bilgiler elde edilir.

Elektromagnetik dalga elektrik ve manyetik alan bileşenlerine sahiptir. Bu bileşenler;

$$E = E_0 \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \quad (1.1)$$

$$H = H_0 \sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir(Chang 1971). Burada E ve H'lar sırası ile elektrik ve manyetik alanları,  $\lambda$  dalgaboyunu,  $\nu$  ışığın frekansını ve x elektromanyetik dalganın yayılma doğrultusunu göstermektedir.

Maddenin elektrik dipol momentleri elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile, manyetik dipolü ise manyetik alan bileşeni ile etkileşir. Manyetik dipol momentlerin manyetik alan ile etkileşmesi sonucu spin sistemine sahip olan dipol momentler mümkün enerji seviyelerine yarırlar. Seviyeler arası mümkün geçişlere bağlı olarak bir spektrum gözlenir. Bu spektrum analizleri sonucu maddenin manyetik yapısı hakkında bilgiler elde edilir. Bu çalışmalarda manyetik alan kullanıldığı için manyetik rezonans spektroskopisi adını alır. Rezonans deyimi maddenin iç titreşim frekansı ile maddeye uygulanan dış titreşim frekansının uyumlu olması anlamına gelir, yani  $\omega_{iç} = \omega_{dış}$  şartı sağlanırsa, dipol momente sahip olan sistem maximum titreşime geçer ve rezonans şartı ;

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.3)$$

sağlanmış olur(Atherton 1973). Burada  $h$  Planck sabiti,  $E_1$  ve  $E_2$  iki düzeyin enerjileri,  $\nu$  alternatif manyetik alanın frekansdır. Denk (1.3) eşitliği, bir elektron  $E_1$  enerji düzeyinden  $E_2$  enerji düzeyine uyarılırsa,  $h\nu$  kadar enerji soğurduğu anlamına gelir.

Eğer Denk (1.3) ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse elde edilen sonuca göre bir hipotez ya da teori kurulabilir. Başka yöntemlerle ileri sürülmüş hipotezler ve teoriler ispatlanabilir, çürütülebilir. Dolayısı ile moleküler yapı ve kimyasal özellikler hakkındaki bilgilerimizi genişletebiliriz.

Denk (1.3)'e göre iki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spekturum denir. Spektroskopide geçiş frekanslarına karşılık çizgiler gözlenir. Bu çizgilerin yerleri frekans olarak gösterilir. Ayrıca spekturumun sınırları dalgaboyu veya enerji olarak ifade edilir. Değişik spektrum bölgeleri vardır ve farklı spektrum bölgelerinde farklı etkileşmeler olur.

Spektroskopik yöntemlerden biri olan Elektron Spin Rezonans (ESR)'ta, çiftlenmemiş elektronların spinleri ile gösterdikleri rezonans durumu göz önüne alınır. Bir dış manyetik alana konulan atomun elektronlarının dış manyetik alanla etkileşmesi ESR yöntemi ile, atomun çekirdeğinin dış manyetik alanla etkileşmesi Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemi ile incelenir. Bu iki yöntem birden Manyetik Rezonans denir. Manyetik rezonans spektroskopisinde geçişler ESR için mikrodalga, NMR için radyo frekansı bölgesindedir.

Bu çalışmada  $\gamma$ -ışınlarına tutulan Dimethyl Malonik asit ve Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate kristallerinde oluşan radikaller incelendi. Bu radikaller için elde edilen değerlerin, literatürdeki değerlerle deney hataları içinde uyumlu olduğu görüldü.

## 2. TEORİ

ESR, manyetik alan içine konulan paramanyetik maddenin dipol momentini  $\vec{\mu}$  ile, manyetik alanın etkileşmesi sonucunda ;

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

enerjisi kazanması temeline dayanır(Atherton 1973).

ESR olayı ilk kez 1946 yılında Zavoisky tarafından keşfedildi. Manyetik rezonansın çalışma alanı 1946'dan sonra Purcel, Pound, Torrey, Bloch, Hansen ve Parkard'ın ilk başarılı deneyleri ile hızla gelişti. Değişik simetri gösteren kristallerdeki paramagnetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı biçimde çözümlenmesinde kullanıldı. 1950'lerde paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak için kimyada uygulama alanı buldu. 1960'dan sonra ise canlı organlar üzerinde incelemelerde kullanılmaya başlandı. ESR yöntemi aşağıdaki sistemlere uygulanır;

1-Katı, sıvı veya gaz fazında bulunan paramanyetik atom, molekül veya iyonlar katılardaki noktasal bozuklukları ve geçiş iyonları.

2-Aktinit iyonları içeren geçiş iyonları: Aktinitlerde 5f orbitallerindeki elektron sayısına göre 5 veya 7 çiftleşmemiş elektron sayısına sahip olabilirler.

3-Katılardaki çeşitli noktasal bozukluklar: Bu sınıfta en iyi bilinen F- merkezidir. Bir elektron kristallerde veya camlarda negatif iyon boşluğunda tuzaklanır. Bir elektron eksikliği (bir pozitif boşluk) pozitif merkez oluşturabilir. Her iki durumda paramanyetik merkezdir.

4-a)Birden fazla çiftlenmemiş elektrona sahip sistemler. Bu sistemlerden bazıları triplet taban durumunda kararlı olmasına karşın çoğu kararsızdır. Triplet durumunun oluşması için genellikle optik ya da termal uyarma gereklidir.

b) Biradikaller: Bu sistem birbirinden yeterince uzaklıktaki etkileşmeler zayıf olan çiftlenmemiş iki elektron içerir. Böyle bir sistem zayıf etkileşmeli iki radikal gibi davranır.

Elektron çiftlenimi kimyasal bağlardaki olayların incelenmesinde önemlidir. İki elektron aynı moleküler yörüngeyi doldurursa elektronun toplam spini sıfır olur. Bu durumda numune paramanyetik özellik göstermez.

Tabiatta paramanyetik maddeler doğal olarak bulunduğu gibi, yapay paramanyetik maddeler elde edilebilir. Maddeyi paramagnetik hale getirebilmek için, çiftlenmiş haldeki bağlar çeşitli yöntemlerle koparılabilir. ESR diamanyetik maddelere duyarsızdır. Bir maddeyi paramanyetik hale getirebilmek için aşağıdaki metodlar uygulanır:

1-Kimyasal bir elektron indirgemesi: Vakumda veya ether çözücünde alkali metallerle belirli polyacene hidrokarbonlarının reaksiyonu, radikal anyone benzer kararlı çözünmelerin meydana gelmesini sağlar. Bu durum kimyasal bağ indirgenmesine bir örnektir.

2-Kimyasal bir elektron oksidasyonu: Derişik sülfirik asit veya  $AlCl_3$  gibi güçlü yükseltgen ile bazı çözeltilerinin reaksiyonu, uygun ve kararlı kation radikal çözeltilerini oluşturur.

3-Hidrojen atom ayrılması ve ilavesi: Hidroksil radikalleri (hidrojen peroxidin fotolizi ile oluşur.) bir çok organik molekülden hidrojen atomunu hızlıca çıkarır ve ardından serbest radikal bırakır. Fotoliz veya kimyasal yolla oluşturulan OH radikalleri akışkan sistemlerde asıl moleküle genelde etkileşir. Organik peroksidlerin fotolizi, ayrılmış hidrojen atomu gibi davranan alkoxy radikallerini oluşturur. Hidrojen atomu ile tek kristallerin bombardımanı sonucunda bazı ilginç serbest radikaller oluşur. Özellikle de H atomlarının çift bağlara katıldığı yerlerde görülür. Aslında yüksek enerjili ışınların herhangi birisi ile tek kristallerin ışınlanması sonucu, serbest radikallerin meydana geldiği söylenebilir.

4- Fotoliz: Bir örneğin uv ve görünür bölgede ışınlanması ile radikaller oluşabilir. Eğer bunlar makul bir ömre sahiptirler, sabit durumlu fotoliz vasıtası ile gözlenebilirler. Buna rağmen, kısa ömürlü ara maddeler ve buradaki kinetik bilginin bilinmesi için flash-fotoliz tekniği uygulanır. Özellikle laser bu alanda önemli bir alettir. Fotoliz molekülleri metastable triplet durumlara uyarmakta, başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

5-Radyoliz: Yüksek enerjili ışınlar ( $X$ ışınları,  $\gamma$  ışınları, bir kaynaktan fırlatılan yüksek enerjili elektronlar.) hemen hemen her zaman radikal ara maddeleri ve ürünlerini



oluştururlar. Kararlı olabilen (örneğin alçak sıcaklıklarda) bu ürünler radyolizden sonra gözlenebilir.

6-Spin tuzaklanması: Belirli maddeler (nitrones gibi) çok kısa ömürlü radikallerle (OH gibi) tepkimeye girebilir ve ESR ile analiz edilebilen ve belirlenen nispeten kararlı radikal ürünlerine sebep olurlar. Oluşan radikallerin karakteristiği, orijinal kısa ömürlü radikallerin tepkisi ve kimliği gibi bilgileri çoğu zaman sağlar.

7-Elektro-kimyasal metod: Kaviteye yerleştirilmiş küçük elektrokimyasal hücre vasıtası ile moleküllerin büyük bir çoğunluğun, bir elektron yükseltgenmesini ve indirgenmesini mümkün kılar.

8-Deşarj: Gaz fazındaki sistemler için rezonatör içine akan serbest gaz radikallerine, ESR rezonatörü ile bitişik uygun MW veya DC elektriksel deşarj odası tesisatı olarak sağlar (Weil et al 1993).

Şimdi ESR' nin spin kuantum sayısı  $\frac{1}{2}$  olan bir elektrona nasıl uygulandığını görelim:

Spin açısal momentuma sahip olan sistem mıknatıs özelliğini gösterir. Bu hali ile pusula iğnesine benzetebiliriz. Eğer manyetik alan içerisindeki yönelmesi değişmiyorsa kararlı, değişiyorsa kararsız durumdadır. Yani yine enerji soğurmuş ve üst enerji konumuna çıkmıştır denilebilir. Bu durum iğnenin magnetik alanla paralel durumdan anti paralel duruma geçmesi haline karşılık gelir.

z-ekseni doğrultusunda manyetik alan uygulandığı zaman magnetik dipolün kazandığı enerji:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

olur.  $\vec{\mu}_s$ 'nin değeri elektronlar için :

$$\vec{\mu}_s = -g\beta\vec{S} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Bu ifadeyi yukarıda yerine yazacak olursak:

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.4)$$

olur. Elektronun spin kuantum sayısı  $s=1/2$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  değerini alacağı için  $E$  operatörünün enerji özdeğerleri;

$$E_1 = -\frac{1}{2}g\beta H_z \quad (2.5 a)$$

ve

$$E_2 = -\frac{1}{2}g\beta H_z \quad (2.5 b)$$

elde edilir. İki seviye arasındaki enerji farkı:

$$h\nu = E_2 - E_1 = g\beta H_z \quad (2.6)$$

olur. Burada  $g$  elektronun spektroskopik yarıma faktörü,  $\beta$  Bohr magnetonudur.

Manyetik alanda manyetik momente sahip elektronun  $E_1$  ve  $E_2$  enerji seviyelerine ayrılma olayına elektron Zeeman olayı ve manyetik momente sahip olan çekirdeğin enerji seviyelerine yarılmasına ise çekirdek Zeeman olayı denir. Çekirdek ve elektron zeeman olayına örnek olarak hidrojen atomu verilebilir. Elektron spini  $s = \frac{1}{2}$  ve çekirdek spini  $I = \frac{1}{2}$  dır. O zaman ;

$$\bar{\mu}_s = \frac{1}{2}g_e\beta_e\bar{S} \quad (2.7)$$

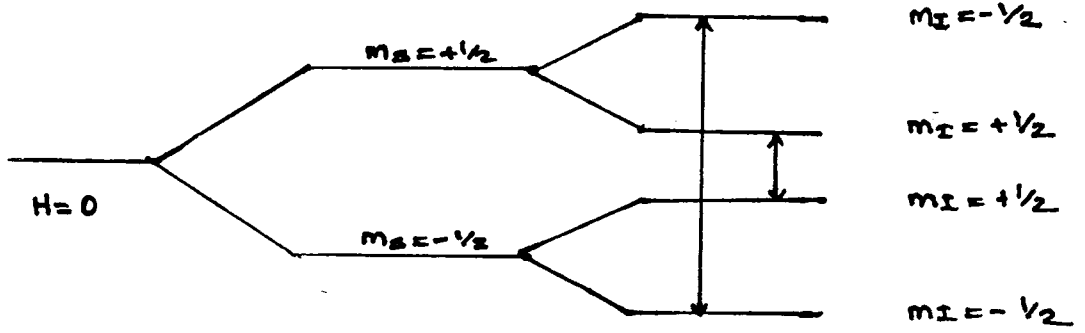
$$\bar{\mu}_I = \frac{1}{2}g_n\beta_n\bar{I} \quad (2.8)$$

değerlerini alır(Weil et al 1993).

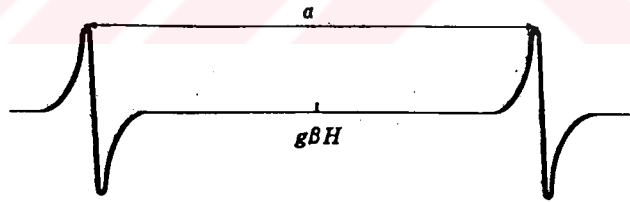
ESR'de spin seviyeleri arasındaki geçişler elektron için  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  ise geçiş izinlidir.

Bunu göz önüne alarak  $I = \frac{1}{2}$  hidrojen atomunun ESR spektrumunu inceleyelim. Şekil 2.2' de gösterildiği gibi  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  olduğu için elektron Zeeman olayında spektrum ikiye ayrılacak. Daha sonra  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  olduğu için ikiye ayrılan her spektrum tekrar ikiye ayrılacaktır.

Geçiş kurallarında uygularsak Şekil (2.1)'deki oklarla gösterilen seviyeler arasında geçiş olur ve (Şekil 2.2)'deki gibi spektrum gözlenir.



Şekil-2.1 Elektron ve Çekirdek Zeeman yarılmaları



Şekil 2.2 ESR spektrumu

### 2.1.Rezonans Kavramı

Rezonans , fizikte sıkça karşılaşılan önemli bir kavramdır. Rezonans kavramı klasik mekanikte şu örneklerle açıklanabilir: Bir masanın iki ucuna konan özdeş diyapozonlardan birine vurup bir süre ses oluşturulup, sonra tutulup susturulduğunda ,

aynı sesin diğeri diapozonda devam ettiği duyulur. Bu ikinci diapozonun, birincinin ses titreşimleri ile uyarılarak rezonansa gelmesi demektir. İkinci örnek yanyana asılan iki sarkaç örneğidir. Birinci sarkaç hareket ettirilirse ikinci sarkaca çarparak enerjisini aktarır. İkinci sarkaç harekete geçer. Daha sonra ikinci sarkaç birinciye çarparak enerjisini aktarır. Sönüm hareketi olmadığı ortamda, karşılıklı enerji akışı devam eder. Bu sarkaçların enerji akışı maksimum olduğu durumda doğal frekansları eşittir. Bu duruma “rezonans durumu” denir.

Kuantum mekaniğinde ise ışıkla maddenin etkileşmesi örneği verilebilir. Elektromanyetik ışık ile bir elektronu uyardığımızı düşünelim. Uyarılan elektron enerji kazanarak üst uyrılmış duruma geçer. Daha sonra kazanmış olduğu enerjiyi tekrar vererek taban duruma geçer. Birinci durumdaki spektrum çizgisi ‘soğrulma çizgisi’, ikinci durumdaki spektrum çizgisi ‘emiyon çizgisi’ olarak adlandırılır. Eğer bu iki çizgi aynı ise bu duruma ‘rezonans durumu’ denir. Manyetik rezonans olayında rezonans deyimini, dış bir etkenin manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirtmek için kullanılır. Burada doğal frekans Larmor frekansı, dış etken ise MD ya da RF’dir. Manyetik rezonans manyetik momentuma ve açısal momentuma sahip sistemlerde gözlenir.

Rezonans yönteminin üstünlüğü, ilgilenilen örnekteki çok küçük katkıyı seçip ayırabilmesidir. Oldukça ayrıntılı ve başka yollarla elde edilemeyen bilgilerin toplanmasını mümkün kılar.

Manyetik rezonans, daha öncede belirtildiği gibi atomik düzeyde bilgi sahibi olmamızı sağlar. Enerjinin dipol moment tarafından absorblanıp tekrar emiyon yapması sonucu elde edilen spektrum üzerinden ölçülen rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli ve durulma zamanı gibi fiziksel nicelikleri ölçer. Bu ölçülen nicelikler ile manyetik moment ve manyetik alan arasındaki etkileşmenin manyetik özellikleri belirlenir.

Bugün manyetik rezonansın anlatılan özelliklerinden yararlanılarak fizik, kimya, biyoloji ve tıp alanlarında yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

## 2.2. Spin Magnetik Moment

Klasik elektromanyetik teoriye göre,  $\vec{v}$  hızıyla hareket eden  $m_e$  kütleli - e yüklü bir elektronun  $\vec{x}$  konumundaki orbital hareketinden kaynaklanan dipol momenti ile orbital açısal momentumu arasındaki ilişki ;

$$\vec{\mu}_{orb} = \frac{1}{2}(-e)\vec{x} \times \vec{v} = -\frac{e\vec{L}}{2m_e c} \quad (2.9)$$

olarak verilir(Bohm 1979). Spin hareketi yapan yüklü parçacığın manyetik momenti ve spin açısal momentumu arasındaki bağıntı ,  $g_s=2$  faktöründen dolayı (2.9)'dan farklıdır ve aşağıdaki gibi elde edilir

Klasik spin hareketli parçacık, spini  $\vec{S}$  momentumu  $\vec{p}$  olan iki farklı dinamik değişkenli fiziksel sistemdir. Eğer  $x$  konumu gösterirse toplam açısal momentumu;

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{x} \times \vec{p} + \vec{S} \quad (2.10)$$

olarak verilmektedir.Bu klasik parçacığın yükü -e, manyetik momenti  $\vec{\mu}$  olsun.Buna göre parçacık üzerine bir dış kuvvet ve dış tork etki edebilir. Örnek olarak bir dış elektrik ve manyetik alandan bir Lorentz kuvveti ortaya çıkabilir. Manyetik moment üzerine etkileyen bir manyetik alanın oluşturduğu tork

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.11)$$

ile verilir.O zaman hareket denklemleri;

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F} \quad (2.12)$$

ve

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{d\vec{L}}{dt} + \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau}_{\text{top}} \quad (2.13)$$

Burada  $\vec{\tau}_{\text{top}}$  toplam tork olup;

$$\vec{\tau}_{\text{top}} = \vec{x} \times \vec{F} + \vec{T} \quad (2.14)$$

şeklindedir. Denk(2.12) ve (2.14) 'ü kullanarak  $\vec{v} = d\vec{x}/dt$  tanımını kullanarak Denk(2.10)'dan;

$$\frac{d\vec{S}}{dt} + \vec{v} \times \vec{p} = \vec{\tau} \quad (2.15)$$

elde edilir. Eğer  $\vec{p}$  momentumu ve  $\vec{v}$  hızına paralelse veya her ikisinde sıfır olursa ;

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\tau} \quad (2.16a)$$

olur ve Denk(2.10) ile Denk(2.12) kullanılırsa ;

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{x} \times \vec{F} \quad (2.16 b)$$

bulunur. Bu denklemin anlamı ; eğer  $\vec{p}$  momentumu ve  $\vec{v}$  hızına paralelse, spin ve orbital hareketleri bağımsızdır. Spin hareketi tork tarafından, orbital hareketi ise  $F$  kuvveti tarafından tanımlanır. Eğer momentum rölativistik olmayan mekanikte  $\vec{p} = m\vec{v}$  olarak tanımlanırsa, o zaman Denk(2.14 b) terimi orbital hareketi ve spin hareketi olarak tanımlanabilir. Bu durumda spin ve orbital hareketi çiftlenmemiş alınır. Denk(2.16 a)'yı (2.11) 'e yerleştirirsek , o zaman spin hareketi elde edilir.

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.17)$$

Bir magnetik momente sahip olmayan bir parçacığımız olsun. Bu durumda (2.11) demkleminde  $\vec{\mu} = 0$ 'dır. Burada  $\vec{\mu}$  momente sahip parçacık üzerine etkiyen hareket tork olarak tanımlanır. Fakat  $\vec{v} \times \vec{p} \neq 0$  olarak kabul edeceğiz, yani parçacıkları

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{(1 - \frac{v^2}{c^2})^{1/2}}$$

bağıntısı ile verilen rölativistik momentuma sahip olarak düşüneceğiz. O zaman ;

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -\vec{v} \times \vec{p} \quad (2.18)$$

alınır. Değişmeyen sabit  $\vec{H}$  alanında parçacığın hareket ettiğini kabul edelim. Momentumun zamana göre türevine eşit olan parçacığın Lorentz kuvveti ;

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{-e}{c} \vec{v} \times \vec{H} \quad (2.19)$$

sonunda

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt}(p^2) = p \frac{dp}{dt} \quad (2.20)$$

$$= \frac{-e}{c} \vec{p} \cdot \vec{v} \times \vec{H}$$

olur. Fakat sabit manyetik alan ( $\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0$ )  $\vec{H}$  ile birlikte (2.18) kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
 \frac{e}{c} \frac{d}{dt} (\vec{S} \cdot \vec{H}) &= \frac{e}{c} \frac{d\vec{S}}{dt} \cdot \vec{H} \\
 &= -\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{p} \cdot \vec{H} \\
 &= \frac{e}{c} \vec{p} \times \vec{v} \cdot \vec{H} \\
 &= \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{v} \times \vec{H}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Denk(2.20) ve (2.21) toplanarak;

$$\frac{1}{2} p^2 + \frac{e}{c} \vec{S} \cdot \vec{H} = \text{sbt} \tag{2.22}$$

elde edilir. Eğer parçacık sabit bir  $m_e$  kütlesine ve

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu} &= -\frac{e}{m_e c} \vec{S} \\
 &= -g_s \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \quad (g_s=2)
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

ile tanımlanan bir magnetik momente sahipse ;

$$\frac{p^2}{2m_e} - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = \text{sbt} \tag{2.24}$$



olarak yazabiliriz. Bu denklem bize  $P^2/2m$  'nin parçacığın kinetik enerjisi olmadığını fakat Denk(2.23)'ün sol tarafının bir hareket sabiti olduğunu söyler ve  $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$  terimi spini olan ve  $\vec{p}$ 'nin  $v$ 'ye paralel olmadığı parçacığın extra enerjisini gösterir. Serbest elektron için 2 olarak verilen  $g_s$  değeri, Lamb kayması ve diğer quantum elektrodinamik radiatif düzeltmelerden dolayı 2 değerinden sapma gösterir. İkinci mertebeye kadar olan düzeltmeler göz önüne alındığında

$$g_s = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2\right) \quad (2.25)$$

olarak verilir. Burada  $\alpha = e^2/(\hbar c)$  ince yapı sabitidir. (2.25)'den  $g_s$  için bulunan değer  $10^{-8}$  mertebesine kadar deneyle uyum halindedir. Buradaki düzeltme terimleri küçüktür, bu da  $\alpha$ 'nın küçük oluşundan kaynaklanmaktadır(Bohm 1979).

### 2.3.Spin Yörünge Etkileşme Terimi

H manyetik alanının büyüklüğünün belirlenmesi ,rölativistik kinematik etkilerin dikkate alınmasını gerektirir. Protonun etrafında hareket eden elektronun koordinat sistemini göz önünde bulunduralım. Bu koordinat sisteminde elektron durumdur. Protonun, elektronun hızına zıt fakat eşit olarak hareket ettiği gözlenir. Bu hareket bir akıma sebep olur. +e yükünün  $\vec{v}$  hızıyla hareketi

$$H(x) = +e \frac{\vec{v} \times \vec{x}}{cr^3} \quad (2.26)$$

ile gösterilen ve Biot-Savart yasası ile verilen manyetik alana sebep olur(Bohm 1979). Burada  $x$  hareketli yükten gözlenen noktaya olan uzaklığı gösterir. Elektronun açıl momentumu ;

$$\vec{L} = \vec{x} \times (m\vec{v})$$

dir. Protonun dönmesi sonucu elektronun bulunduğu konumda oluşan manyetik alan ;

$$\vec{H} = \frac{e}{m_e c r^3} \vec{L} \quad (2.27)$$

olarak gösterilir. Denk(2.26) ve (2.27), rölativistik etkileri ihmal eder. Denk (2.2)'den;

$$E_{r.f} = -\frac{e}{m_e c} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{\mu}_s \quad (2.28)$$

manyetik alanda manyetik momentin enerjisi olarak elde ederiz. r.f indisi dönme koordinat sistemi kullandığımızı gösterir. Eğer dönme koordinat sistemi kullanırsak (2.27)'deki enerjiye  $\frac{1}{2}$  düzeltme çarpanı gelir. (Bu Thomas faktörü olarak bilinir.) Böylece protonun manyetik alanda hareketli spin manyetik momentinin enerjisi ,

$$E = -\frac{e}{2m_e c} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{\mu}_s \quad (2.29)$$

ile gösterilir. Denk(2.23) ve  $\vec{L}_i = \varepsilon_{ijk} Q_j P_k$  ifadesi kullanılarak (2.28)e arşılık gelen kuantum mekaniksel ifadeler ,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= +g \frac{e^2}{4m_e c^2} \frac{1}{Q^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{Q^3} \sum L_i S_{\dot{y}_i} \\ &= g_s \mu_B^2 \frac{1}{Q^3} \sum L_i S_i \end{aligned} \quad (2.30)$$

olarak elde edilir. Burada  $\mu_B$  Bohr magnetonu'dur ve değeri  $\mu_B = 9.3 \times 10^{-21} \text{ erg / Gauss}$  'dur. Denk(2.30)'un  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  operatörü;

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

eşitliği kullanılarak elde edilir ve denk(2.30)'da yerine konursa ,

$$H_1^{(m)} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} Q^{-3} \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - \frac{3}{4} I) \quad (2.31)$$

bulunur(Bohm 1979).

#### 2.4. Spin Hamiltoniyeni

Hamiltoniyen teriminin, genelde kinetik ve potansiyel enerjiler olmak üzere iki terimden oluştuğu düşünülür. Schrodinger denklemi bu iki terimli hamiltoniyen için çözümlenerek  $\Psi_{nlm}$  dalga fonksiyonları ve  $E_n$  enerji ifadeleri bulunur. Ancak Hamiltoniyen ifadesi sadece yukarıda sözü edilen iki terimden ibaret değildir. Daha başka terimlerde vardır. Geriye kalan bu terimler tek yada birkaçı birlikte ele alınarak pertürbasyon terimini oluşturur. Bu terimler:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \lambda(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{L} - \beta \vec{H} \cdot \vec{g}_n \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (2.32)$$

olarak yazılır. Burada S ve I sırasıyla elektronik ve çekirdek spin işlemcileridir. Denk (2.32) ifadesindeki üçüncü terim paramanyetik merkezin manyetik alanla olan etkileşmesini temsil eden elektronik Zeeman terimidir. Dördüncü terim paramanyetik merkezin elektronik spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden aşırı ince yapı etkileşmesidir. Beşinci terim spin yörünge ,altıncı terim çekirğin manyetik alan ile olan etkileşmesini gösterir. Yedinci terim ise ince yapı etkileşmesini göstermektedir. Şimdi bunlardan g-faktörü ve aşırı ince yapı etkileşmesini ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

ESR çalışmasında elektron Zeeman ve aşırı ince yapı terimleri birinci dereceden önemlidir. Bu iki terim izotropik örnekler için ;

$$H = \beta g \vec{H} \cdot \vec{S} + a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.33)$$

ile gösterilir. Eğer radikalın davranışı anizotropik ise g faktörü ve aşırı ince yapı yarılmaları tensör olacaktır ve Hamiltoniyen;

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

ile gösterilir (Atherton 1973 , Weil et al 1993).

## 2.5 g-Faktörü

Kristal içindeki çevre etkileri sebebi ile g faktörü değişik değerler alabilir. Bu durumda g değerine spektroskopik yarıma faktörü denir. Serbest bir elektronun bir manyetik alandaki enerji seviyelerin yarılmaları g faktörü ile orantılıdır. Paramanyetik moleküldeki çiftlenmemiş elektronun g faktörü aynı olmuş olsaydı spektroskopide sabit  $\nu$  frekansında rezonansı hep aynı  $H_0$  alanında gözlerdik.

Atomun son yörüngesindeki çiftlenmemiş elektronun , spin açısal momentumu ve yörünge açısal momentumu vardır. Bunlara bağlı olarak elektron  $\vec{\mu}_s$  ve  $\vec{\mu}_L$  manyetik dipol momentlerine sahiptir. Russel-Saunders etkileşmesine göre toplam açısal momentum  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  ile ifade edilir ve  $J = |L + S|, \dots, |L - S|$  değerlerini alır.  $\vec{\mu}_s$  ve  $\vec{\mu}_L$  manyetik moment bileşenleri sonucu oluşan  $\vec{\mu}_J$  bileşeni  $\vec{\mu}_J = g\beta\vec{J}$  olarak gösterilir. Manyetik alanla  $\vec{\mu}_J$  manyetik dipol momentinin etkileşme hamiltoniyeni:

$$H = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H} = g\beta\vec{J} \cdot \vec{H} = g\beta H |J| \cos\theta \quad (2.34)$$

olarak gösterilir.

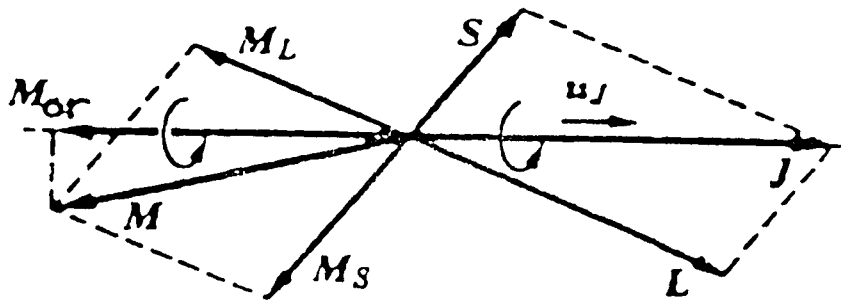
Bu denklemden faydalanılarak g faktörünü bulmaya çalışalım. Şekil (2.4)'deki modeli göz önüne alırsak;

$$\cos\theta = \frac{M_J}{|\vec{J}|} \quad (2.35)$$

olur. Denk (2.32)'de yerine yazarsak;

$$\begin{aligned} H &= g\beta M_J \cos\theta \\ &= g\beta |\vec{J}| \frac{M_J}{|\vec{J}|} \\ &= g\beta H M_J \end{aligned} \quad (2.36)$$

denklemini elde edilir. Burada  $M_J$ ,  $\vec{J}$ 'nin z eksenini üzerindeki izdüşümüdür.  $M_J$  özdeğerleri  $M_J = J, J-1, \dots, -J$  değerlerini alır.



Şekil 2.3  $g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{H} \leq \vec{L} \cdot \vec{S}$  hali için,  $\vec{H}$  manyetik alanı içine konulan atomun vektör modeli

Şekil (2.3)'ü kullanarak ;

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.37)$$

olarak yazılır.  $\vec{\mu}_j = g\beta\vec{J}$  ,  $\vec{\mu}_L = \beta\vec{L}$  ,  $\vec{\mu}_S = 2\beta\vec{S}$  ifadelerini yerine koyarsak;

$$g_j = [\vec{L} \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2\vec{S} \cos(\vec{S}, \vec{J})] / |\vec{J}| \quad (2.38)$$

yazılır. Burada  $g_s = 2$  ,  $g_L = 1$  olarak alınmıştır. Kosünüs teoreminden ;

$$\begin{aligned} \cos(\vec{L}, \vec{J}) &= (\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2) / 2\vec{L} \cdot \vec{J} \\ \cos(\vec{S}, \vec{J}) &= (\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2) / 2\vec{S} \cdot \vec{J} \end{aligned} \quad (2.39)$$

denklemlerini Denk (2.38)'de yerine yazarsak;

$$g_j = 1 + [j(j+1) + s(s+1) + 1(1+1)] / 2j(j+1) \quad (2.40)$$

bulunur. Bu izotropik durumlar için geçerli g-faktörüdür. Deneysel çalışmalarda  $M_j \rightarrow M_{j+1}$  geçişlerine karşılık gelen ;

$$v = \frac{g\beta B}{h} \quad (2.41)$$

eşitliğini kullanarak,

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (2.42)$$

bağıntısından g değeri bulunur (Atherton1973 , Weil et al 1993,Gordy 1973).

## 2.6 . Manyetik Dipol Moment ve Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Çekirdek spini ile çiftlenmemiş elektronların spinlerinin etkileşmesine aşırı ince yapı etkileşmesi denir.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  ile gösterilir. Çekirdek , içinde öz spinine sahip ve yörünge hareketine katılabilen nükleonlardan oluşmuştur. Bu nedenle spin kuantum sayısı tam ya da yarım değerler alır.

Biz çekirdeği,  $I$  spini ile orantılı bir  $\vec{\mu}_N$  manyetik dipol momentine sahip bir nokta dipol olarak ele alacağız. O zaman ;

$$\vec{\mu}_N = g_I \beta_{By} \vec{I} / \hbar \quad (2.43)$$

ile gösterilir .  $\beta_N$  büyüklüğüne çekirdek manyetonu denir ve

$$\beta_N = e\hbar / 2M_p \quad (2.44)$$

$$= \frac{m}{M_p} \beta_e$$

ile gösterilir. Burada sıra ile  $\beta_N$  ve  $\beta_B$  çekirdek ve  $\beta_B$  Bohr manyetonu olup;

$$\beta_N = 5.0508 \times 10^{-27} \frac{\text{Joul}}{\text{Tesla}} \quad (2.45)$$

dur. Çekirdek yükü  $Ze$  olan ve  $\vec{\mu}_N$  manyetik dipol momentine sahip hidrojen tipi bir atomu göz önüne alalım. Bu sistemin Hamiltoniyenini

$$H = H' + H_{MD} \quad (2.46)$$

olarak yazacağız.  $H'$  sıfırcı mertebeye Hamiltoniyeni  $\frac{-Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$  olan Coulomb etkileşmesini,  $H_{MD}$  ise  $\mu_N$  manyetik dipol momentin varlığından ileri gelen pertürbe edici terimdir. Şimdi  $H_{MD}$  pertürbasyon terimini inceleyeceğiz.

Bu dipol momenten dolayı meydana gelen manyetik alan, atomun elektronunun hem yörünge açısal momentumu  $\vec{L}$ , hemde  $\vec{S}$  spini ile etkileşecektir. Birinci etkileşmeyi  $H_1$ , ikinci etkileşmeyi  $H_2$  ile gösterelim. Böylece;

$$H_{MD} = H_1 + H_2 \quad (2.47)$$

olarak yazılır. İlk önce  $H_1$  ifadesine bakalım. Atomun merkezine yerleşmiş  $\vec{\mu}_N$  dipol momentinin,  $r$  yarıçaplı yörünge üzerinde oluşturduğu vektör potansiyel, klasik elektromanyetizmada,

$$\begin{aligned} \vec{A}(r) &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \vec{\mu}_N \times \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r} \right) \right] \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} (\vec{\mu}_N \times \vec{r}) \frac{1}{r^3} \end{aligned} \quad (2.48)$$

ile verilir. Söz konusu etkileşmeye ait enerji, elektromanyetizmada,

$$H_1 = -\frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (2.49)$$



olarak ifade edilir. Denk(2.48)'i, Denk(2.49)'da yerleştirip  $2\hbar$  ile çarpıp bölerek Bohr manyetonu cinsinden ve  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  tanımını kullanarak;

$$H_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar} \beta_B \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{\mu}_N \quad (2.50)$$

bulunur.  $\vec{\mu}_N$  değerini yerine koyacak olursak,

$$H_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar} g_I \beta_B \beta_N \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{I} \quad (2.51)$$

elde edilir.  $H_1$  terimi , elektronların yüklerinin dönmesi ile çekirdekte oluşan  $-\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{e\vec{L}}{mr^3}$  manyetik alanı ile  $\vec{\mu}_n$  çekirdek dipolünün etkileşmesi olarak yorumlanabilir. Dikkat edilirse burada  $I \neq 0$  olmak zorundadır. Yani Denk(2.51) yalnız s dışı seviyeler için geçerlidir. s seviyeleri için bu terim sıfır olur.

Şimdi elektron spini  $\vec{S}$ 'den doğan  $H_2$  katkısına bakalım. Denk(2.48) ile verilen vektör potansiyeline eşlik eden manyetik alan ,

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (2.52)$$

ile gösterilir. İfadeleri yerine yazacak olursak ve ,

$$\vec{A}(\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C} \quad (2.53)$$

açılımını da kullanırsak;

$$\bar{H} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \bar{\mu}_N \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) - \nabla(\mu_N) \frac{1}{r} \right] \quad (2.54)$$

bulunur. Elektronun spin manyetik momentum  $\bar{\mu}_s$  'ye karşılık gelen etkileşme enerjisi,

$$H_2 = -\bar{\mu}_s \cdot \bar{B}$$

$$H_2 = 2\beta_B \bar{S} \cdot \bar{B} / \hbar \quad (2.55)$$

$$H_2 = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \bar{\mu}_s \cdot \bar{\mu}_N \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) - (\bar{\mu}_s \cdot \nabla)(\bar{\mu}_N \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right]$$

$$H_2 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \beta_B \beta_N \left[ \bar{S} \cdot \bar{I} \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) - (\bar{S} \cdot \nabla)(\bar{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right] \quad (2.56)$$

olarak bulunur.  $H_2$  terimini  $r \neq 0$  ve  $r = 0$  durumları için ayrı ayrı incelemek gereklidir.

a)  $r = 0$  olması durumunda dalga fonksiyonun radyal çarpanı  $R(r) \rightarrow r^\ell$  şeklinde değiştiğinden Denk(2.54),  $\ell = 0$  (s=seviyeleri) için geçerli olur.

b)  $r \neq 0$  durumunda ise Denk(2.56)'dan ;

$$\nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(r) \quad (2.57)$$

şeklinde bir fonksiyon olduğundan bu durumda Denk (2.56)'daki ilk terim ( $r \rightarrow \infty$  iken) sıfıra gider. İkinci terim ise;

$$\begin{aligned}
(\vec{S} \cdot \vec{\nabla})(\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} &= \frac{1}{r^3} \left[ \frac{3x^2 - r^2}{r^5} + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right] + \frac{1}{r^3} \left[ \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z - I_z S_y) \right]
\end{aligned} \tag{2.58}$$

olur. Buda ;

$$H_{SI} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \beta_B \beta_N \frac{1}{r^3} \left[ \vec{S} \cdot \vec{I} - 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r} \right] \tag{2.59}$$

$$H_{SI} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \left[ \vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_N - 3 \frac{(\vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_N)}{r^2} \right], r \neq 0$$

dır.  $H_1$  ile birleştiresek ;

$$H_{MD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \beta_B \beta_N \frac{1}{r^3} \left[ \vec{L} \cdot \vec{I} - \vec{S} \cdot \vec{I} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right], r \neq 0 \tag{2.60}$$

Parantez içindeki ilk terim ESR çalışmasında çok küçük bir katkı sağladığından ihmal edilir ve ;

$$H_{SI} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \beta_B \beta_N \frac{1}{r^3} \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3zy}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \tag{2.61}$$

olarak yazılır.  $r = 0$  için Denk(2.56)'daki ikinci terim  $\delta(r)$  ile orantılıdır. Bu terimden ilk terime gelen katkı ;

$$D = - \int_V \left[ (\vec{S} \cdot \vec{\nabla}) (\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) \frac{1}{r} \right] d^3r \quad (2.62)$$

olarak hesaplanır. Burada  $V$  , merkezi orjinde olan yarıçapı sıfıra giden küçük bir küreyi temsil eder. Parantez içindeki terim ( $x_1 = x$  ,  $x_2 = y$  ,  $x_3 = z$  olmak üzere )

$$(\vec{S} \cdot \vec{\nabla}) (\vec{I} \cdot \vec{\nabla}) = \sum_{Y=1}^3 \sum_{J=1}^3 S_Y I_J \frac{\partial^2}{\partial x_Y \partial x_J} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (2.63)$$

$Y \neq J$  için bütün terimler sıfır olur çünkü tek fonksiyondur.  $I = J$  için ;

$$\int \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{r} d^3r + \int \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{1}{r} d^3r + \int \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{1}{r} d^3r = \frac{1}{3} \int \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) d^3r$$

ise

$$D = - \frac{4\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) \quad (2.64)$$

$$D = - \frac{4\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(r)$$

olur. Bu bulduğumuz ifadeyi Denk(2.56)'da yerine koyarsak

$$H_{MD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \beta_B \beta_N \frac{8\pi}{3} \delta(r) \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.65)$$

$$H_{MD} = \frac{-\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_N \delta(r)$$

olur.  $\delta(r)$  ile orantılı bu ifadeye Fermi değme etkileşmesi denir ve yönelmeden bağımsızdır.

## 2.7. Laboratuvar Koordinat Sisteminde g-Tensörü

x , y , z koordinat sisteminde anizotropik g,

$$g = \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.66)$$

olarak gösterilir. Radikal üzerine uygulanan manyetik alan bileşenini  $\vec{H} = H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k}$ , spin bileşenini ise  $\vec{S} = S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k}$  olarak gösterirsek Zeeman terimi (Atherton1973 , Weil et al 1993, Gordy 1973);

$$\beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

olur. Bu ifadeden,

$$= \beta \left\{ (g_{xx}H_x + g_{yx}H_y + g_{zx}H_z) \hat{i} + (g_{xy}H_x + g_{yy}H_y + g_{zy}H_z) \hat{j} + (g_{xz}H_x + g_{yz}H_y + g_{zz}H_z) \hat{k} \right\} \cdot (S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k}) \quad (2.68)$$

bulunur. Büyük parantez içindeki ifade etkin magnetik alanı oluşturur. Dışarıdan uygulanan magnetik alan ile iç magnetik alanın vektörel toplamını ifade eder. Bu durum Şekil (2.4) 'de gösterilmiştir.

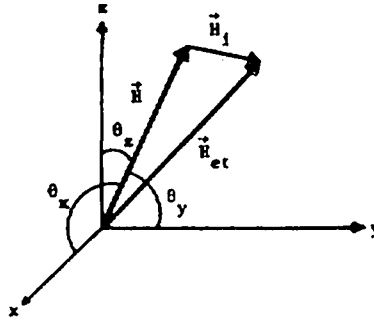
$$\begin{aligned}
H_a &= (H_a)_x \hat{i} + (H_a)_y \hat{j} + (H_a)_z \hat{k} \\
&= (\gamma g_a) \left\{ (g_{xx} H_x + g_{yx} H_y + g_{zx} H_z) \hat{i} + (g_{xy} H_x + g_{yy} H_y + g_{yz} H_z) \hat{j} + \right. \\
&\quad \left. + (g_{xz} H_x + g_{yz} H_y + g_{zz} H_z) \hat{k} \right\}
\end{aligned} \tag{2.69}$$

olarak ifade edilir.

Bu durumda Zeeman Hamiltoniyen terimi H cinsinden ;

$$\begin{aligned}
H_z &= \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \\
&= \beta g_a \vec{H}_a \cdot \vec{S}
\end{aligned} \tag{2.70}$$

olarak gösterilir. Spin açıl momentumu  $\vec{H}_a$  doğrultusunda kuantumlanmıştır.



Şekil 2.4 Radikal üzerine etkiyen etkin manyetik alan

$$\begin{aligned}
\cos(\vec{H}_a, \vec{S}) &= M_s / |\vec{S}| \\
\vec{H}_a &= |H_a| |\vec{S}| \cos(\vec{H}_a, \vec{S}) \\
&= |\vec{H}_{aT}| \vec{\mu}
\end{aligned}
\tag{2.71}$$

ile gösterilir. Zeeman enerji terimi ,

$$E_z = \beta g_a |H_a| M_{s_s} \tag{2.72}$$

ile verilir.  $\vec{H}_{et}$  ilk bağıntısından ,  $\vec{H}_{et}$  alanının büyüklüğü,  $|H_{et}|$  ilk bağıntıdan;

$$\begin{aligned}
H_{et} &= \{\vec{H}_{et} \cdot \vec{H}_{et}\}^{1/2} \\
&= 1/g_{et} \left\{ (g_{xx}H_x + g_{yy}H_y + g_{zz}H_z)^2 + (g_{xy}H_x + g_{yx}H_y + g_{zy}H_z)^2 + \right. \\
&\quad \left. + (g_{xz}H_x + g_{zy}H_y + g_{zz}H_z)^2 \right\}^{1/2}
\end{aligned}
\tag{2.73}$$

bulunur. Şekil (2.6)' dan faydalanarak magnetik alan bileşenlerini ;

$$\begin{aligned}
H_x &= H \cos \theta_x = H \ell_x \\
H_y &= H \cos \theta_y = H \ell_y \\
H_z &= H \cos \theta_z = H \ell_z
\end{aligned}
\tag{2.74}$$

olarak ifade edebiliriz .Denk(2.73)'de yerine koyarsak,

$$\begin{aligned}
|\vec{H}_{et}| &= \frac{H}{g_{et}} \left\{ (g_{xx}l_x + g_{yx}l_y + g_{zx}l_z)^2 + (g_{xy}l_x + g_{yy}l_y + g_{yz}l_z)^2 + \right. \\
&\quad \left. + (g_{xz}l_x + g_{yz}l_y + g_{zz}l_z)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&= Hg(\theta)/g_a
\end{aligned} \tag{2.75}$$

bulunur. Denk(2.72)' den,

$$E_z = \beta g(\theta) H M_s \tag{2.76}$$

elde edilir.

Tek kristallerde  $\Delta M_s = \pm 1$  geçiş kuralına göre oluşan rezonans çizgilerinin yeri,

$$H_r(\theta) = \frac{h\nu_0}{\beta g(\theta)} \text{ (Tesla)} \tag{2.77}$$

bağıntısı ile verilir.  $\theta$  magnetik alanın herhangi bir eksenle yaptığı açığı gösterir. Eğer yz düzleminde ve y eksenini ile  $\theta$  açısı yapıyorsa  $l_x = 0$ ,  $l_y = \cos\theta$ ,  $l_z = \sin\theta$  olur.

Denk(2.75) bağıntısından,

$$g^2(\theta) = \left\{ (g_{xx}\cos\theta + g_{yx}\sin\theta)^2 + (g_{yy}\cos\theta + g_{zy}\sin\theta)^2 + (g_{yz}\cos\theta + g_{zz}\sin\theta)^2 \right\} \tag{2.78}$$

bulunur. Eşitliğin ilk kısmı Denk (2.77)'den dolayı deneysel olarak gözlenen spektrumlarından elde edilebilir. İkinci kısmında ise g tensöründeki elemanlar bulunmaktadır. Deneysel yöntemle denk(2.78)'de asal değerler ve asal eksenler bulunur. Asal eksenler (h,l,m) ve asal değerler  $g_h$ ,  $g_l$ ,  $g_m$  ile gösterilirse Zeeman terimi;

$$H_z = \beta \left\{ g_h H_h S_h + g_l H_l S_l + g_m H_m S_m \right\} \tag{2.79}$$



yazılır. Magnetik alan asal eksenlerle  $\theta_h$ ,  $\theta_l$ ,  $\theta_m$  açıları yaparsa ve  $S$  'yi  $S^+$ ,  $S^-$  ve  $S_z$  cinsinden yazacak olursak ,

$$\vec{H}_z = \beta g_m H \cos \theta_m S_m + \frac{\beta H}{2} g_h \cos \theta_h (S^+ + S^-) - i g_l \cos \theta_l (S^+ - S^-) \quad (2.80)$$

bulunur.  $s=1/2$  olan bir sistem için taban vektörleri,  $|\alpha\rangle = |\frac{1}{2}\rangle$  ve  $|\beta\rangle = |\frac{1}{2}\rangle$  olsun. Bu durumda

	$ \alpha\rangle$	$ \beta\rangle$	
$\langle\alpha $	$\frac{1}{2} \beta H g_m \cos \theta_m - E$	$\frac{1}{2} \beta H (g_h \cos \theta_h - i g_l \cos \theta_l)$	
$\langle\beta $	$\frac{1}{2} \beta H (g_h \cos \theta_h + i g_l \cos \theta_l)$	$-\frac{1}{2} \beta H g_m \cos \theta_m - E$	(2.81)

dir. Buradan ,

$$E = \pm \frac{1}{2} g \beta H \quad (2.82)$$

bulunur. Burada  $g$ 'nin değeri,

$$g = [g_h^2 \cos^2 \theta_h + g_l^2 \cos^2 \theta_l + g_m^2 \cos^2 \theta_m]^{\frac{1}{2}} \quad (2.83)$$

dir. Bu değeri elde ettikten sonra Denk(2.77) 'yi ,

$$H(\theta) = \frac{h\nu}{\beta g(\theta)}$$

olarak bulabiliriz. Böylece asal eksenler doğrultusunda uygulanacak magnetik alan değerleri,

$$H_h = \frac{h\nu}{\beta g_h} \quad (2.84)$$

$$H_l = \frac{h\nu}{\beta g_l}$$

$$H_m = \frac{h\nu}{\beta g_m}$$

ile gösterilir. Buradan  $g_h$  ,  $g_l$  ,  $g_m$  değerlerini çekebiliriz. Asal ekseninin bilinmediği durumda Denk(2.78)'i kullanacağız. Eksensel simetri ile problemi çözmeye çalışacağız. Örneğin m eksenini simetri eksenini olarak seçilsin. O zaman  $g_m = g_{//}$  olur. Eksensel simetri olduğu için  $g_h = g_l = g$  olur.

$$\cos^2\theta_h + \cos^2\theta_l + \cos^2\theta_m = 1$$

olduğundan Denk(2.83)'e göre ;

$$g = \left\{ g_y \cos^2\theta + g \cos^2\theta \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.85)$$

bulunur.

### 2.7.1 g-Tensörünün Anizotropik olması hali

Şimdi özel bir durum olarak  $\vec{H} // \vec{z}$  seçelim . Bu durumda Zeeman terimi

$$H = \beta H(g_{xz}S_x + g_{yz}S_y + g_{zz}S_z) \quad (2.86)$$

ile gösterilir.

$$S_x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-)$$

$$S_y = -\frac{1}{2}(S^+ - S^-)$$

ifadelerini kullanarak tekrar düzenlersek ;

$$\vec{H} = \beta H \left[ \frac{1}{2}S^+(g_{xz} - ig_{yz}) + \frac{1}{2}S^-(g_{xz} + ig_{yz}) + S_z g_{zz} \right] \quad (2.87)$$

matris temsilinden öz değerler ise ,

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}g_{zz}\beta H - E & \frac{1}{2}(g_{xz} - ig_{yz})\beta H \\ \frac{1}{2}(g_{xz} + ig_{yz}) & -\frac{1}{2}g_{zz}\beta H - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^2 - \frac{1}{4}g^2\beta^2 H^2 = 0 \quad (2.88)$$

$$E = \pm \frac{1}{2}g\beta H$$

$$(2.89)$$

ile gösterilir.  $s = \pm \frac{1}{2}$  olduğundan

$$E = g\beta M_s \quad (2.90)$$

dir.  $(x, y, z)$  koordinat sisteminde  $g$ -tensörü ,

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

ile gösterilir.  $(x, y, z)$  esas eksen sisteminde diagonal  $g$  tensörü ise ,

$$\vec{g}_{diag}(x', y', z') = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

$$= \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix}$$

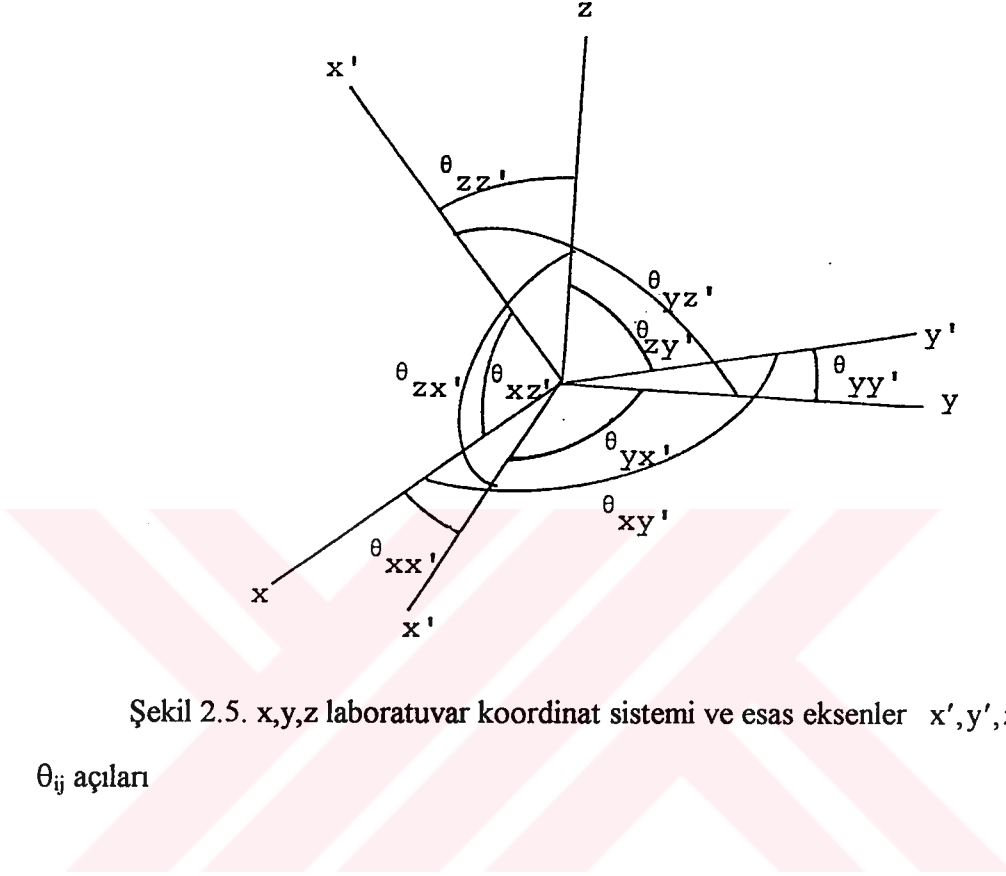
ile verilir.  $g$ -esas eksen sistemi  $\vec{g}_{diag}(x, y, z)$ 'den doğrultu cosinüsleri matrisi kullanılması ile elde edilir,

$$\vec{g}(x, y, z) = \vec{R}' \vec{g}_d(x', y', z') \vec{R}'^T \quad (2.92)$$

ve ya  $g_d(x, y, z)$  tensörünü ,  $g(x, y, z)$  esas tensörden ;

$$\vec{g}_{diag}(x', y', z') = \vec{R} \cdot \vec{g}(x, y, z) \vec{R} \quad (2.93)$$

ile elde ederiz.  $\vec{R}'$  matrisi ortogonal reel bir matristir. Yani  $R'^T_{ij} = R'_{ji}$  'dir. Şekil 2.5'de görüleceği gibi;



Şekil 2.5. x,y,z laboratuvar koordinat sistemi ve esas eksenler  $x', y', z'$  arasındaki  $\theta_{ij}$  açıları

$$\vec{R}' = \begin{bmatrix} \text{Cos}\theta_{xx'} & \text{Cos}\theta_{xy'} & \text{Cos}\theta_{xz'} \\ \text{Cos}\theta_{yx'} & \text{Cos}\theta_{yy'} & \text{Cos}\theta_{yz'} \\ \text{Cos}\theta_{zx'} & \text{Cos}\theta_{zy'} & \text{Cos}\theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (2.94)$$

dir. Bu durumda  $\vec{R}$ ,

$$\vec{R} = \begin{bmatrix} \text{Cos}\theta_{xx} & \text{Cos}\theta_{xy} & \text{Cos}\theta_{xz} \\ \text{Cos}\theta_{yx} & \text{Cos}\theta_{yy} & \text{Cos}\theta_{yz} \\ \text{Cos}\theta_{zx} & \text{Cos}\theta_{zy} & \text{Cos}\theta_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.95)$$

elde edilir ve  $\vec{R}^{\prime\prime} = \vec{R}$  eşitliği sağlanır. Böylece denk(2.92),

$$g_{ij} = g_1 \cos\theta_{yx} \cos\theta_{jx} + g_2 \cos\theta_{yz} \cos\theta_{jz} + g_3 \cos\theta_{zx} \cos\theta_{jz} \quad (2.96)$$

olarak bulunur. Bu durumda köşegen elemanları,

$$g_{ii} = g_1 \cos^2\theta_{ix} + g_2 \cos^2\theta_{iy} + g_3 \cos^2\theta_{iz} \quad (2.97)$$

ile gösterilir. Burada,

$$\cos\theta_{ij} \neq \cos\theta_{ji} \quad (2.98)$$

$$g_{ij} = g_{ji}$$

olur. Eğer esas eksen sistemleri etrafındaki dönmeyi inceleyecek olursak işlemler biraz daha basit olur. Bunu genişletip üç boyutta x-ekseni etrafında dönme için R'yi yazacak olursak ,

$$R_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (2.99a)$$

olur. Benzer şekilde y ve z eksenleri etrafındaki dönme için ,

$$R_y = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & 0 & -\sin\theta_2 \\ 0 & 1_2 & 0 \\ \sin\theta_2 & -\sin\theta_2 & \cos\theta_2 \end{bmatrix}$$

(2.99 b,c)

$$R_z = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

olarak gösterilir. yz düzleminde dönme yapılırsa,  $\vec{g}_{xyz}(\theta_1)$  tensörünü ,

$$\vec{g}_{xyz}(\theta_1) = \vec{R}_x(\theta_1) \cdot \vec{g}_{(abc)} \cdot R_x(\theta_1) \quad (2.100)$$

olarak yazılır ve g-tensörü;

$$g_{ij} = \begin{bmatrix} g_{aa} & (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) \\ (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & g_{bb}\cos^2\theta_1 + g_{cc}\sin^2\theta_1 & (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 \\ (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) & + 2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 & + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) \\ (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) & (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 & g_{bb}\sin^2\theta_1 + g_{cc}\cos^2\theta_1 \\ & + g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) & - g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 \end{bmatrix}$$

(2.101)

dır. Böylece  $g_{xyz}(\theta_1)$  tensör elemanları;

$$g_{XX}(\theta_1) = g_{aa}$$

$$g_{XY}(\theta_1) = (g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1)$$

$$g_{YX}(\theta_1) = (g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1)$$

$$g_{XZ}(\theta_1) = (g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1)$$

$$g_{ZX}(\theta_1) = (g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1)$$

$$g_{YY}(\theta_1) = g_{bb} \cos^2 \theta_1 + g_{cc} \sin^2 \theta_1 + 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1$$

$$g_{YZ}(\theta_1) = (g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)$$

$$g_{ZY}(\theta_1) = (g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)$$

(2.102)

$$g_{ZZ}(\theta_1) = g_{bb} \sin^2 \theta_1 + g_{cc} \cos^2 \theta_1 - 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1$$

olur.

$$g^2 = g_{xz} \cos^2 \theta_1 + g_{yz} \cos^2 \theta_1 + g_{zz} \cos^2 \theta_1$$

(2.103)

elde edilir (Atherton 1973, Weil et al 1993, Gordy 1973).



### 3.DENEYSEL TEKNİK

#### 3.1.Kristallerin Elde Edilmesi

Örneğin tek kristallerini elde etmek için öncelikle, üzerinde ESR çalışması yapılacak maddenin önce çözücüsü belirlenir. Buharlaşmaya bırakılan çözelti doyum noktasını aşıdıktan sonra kristaller oluşmaya başlar. Doyum noktasına iki yolla ulaşmak mümkündür. Birincisi, çözücü buharlaştırılarak konsantrasyon artırmakla, ikincisi sıcaklık ayarlanarak doyum konsantrasyonu değiştirilerek.

Deneylelerimizde kullanılan kristaller A.Ü. Fen Fakültesi Fizik ve Kimya bölümü laboratuvarlarında elde edildi. Kristaller elde edilirken önce madde saf bir çözücüde çözüldü. Doyum noktası aşıdıktan sonra kristaller dibe çöktü. Dibe çöken kristaller alınarak O.D.T.Ü. Kimya bölümünde bulunan 0.3 Mrad / h gücündeki  $Co^{60}$  kaynağına götürülerek 24 saat  $\gamma$ - ışınlarına tutuldu. Kaynaktan çıkarılan ışınlanmış kristaller sıvı azot tankına atılarak Samsun 19 Mayıs Ü. Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü ESR laboratuvarına götürüldü. Burda Varian E-109C model ESR spektrometresinde incelendi.

#### 3.2. Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Paramanyetik iyon içeren veya çeşitli etkenlerle paramanyetik merkez oluşturulan tek kristallerin ESR yöntemi ile incelenmesiyle temel amacımız , g(spektroskopik yarıma faktörü) ve  $\vec{A}$  (aşırı ince yapı)tensörlerini bulmaktır, buradanda radikali ve yapısını tesbit etmektedir.

$\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörlerini deneysel olarak incelerken laboratuvar eksen sistemi seçilir. Bu sistemi genellikle kristalin eksenlerine göre belirlenir. Kristalin iç yapısını biliyorsak (kübik,tetragonal v.s) o zaman tek kristali , iç yapısını göz önüne alarak laboratuvar koordinat sistemine yerleştiririz ve ölçüm alırız.

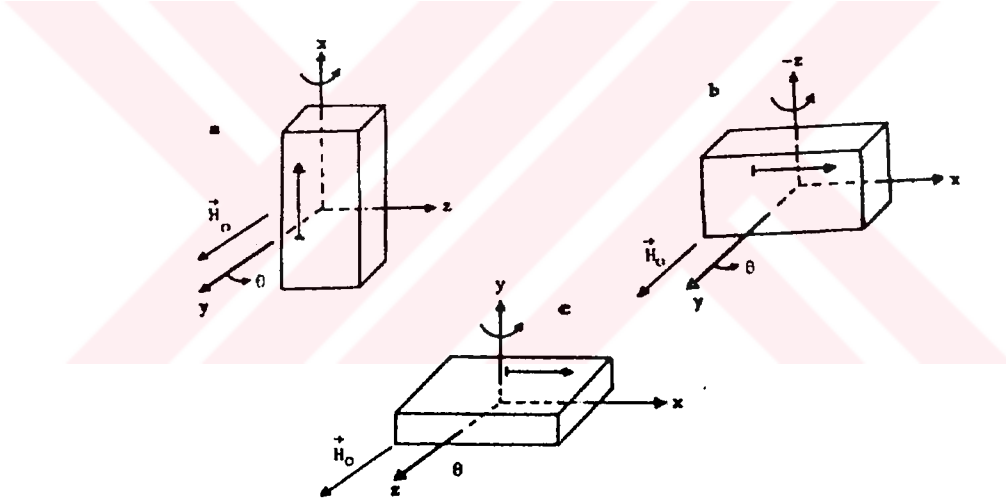
Bu şekilde uygun deneysel eksen takımı seçtikten sonra ,  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörünün incelenmesi için aşağıdaki işlemler yapılır.

- a) Deneysel eksen takımında  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensör elemanları bulunur.

b) Bu tensörler köşegen yapılarak  $g$  ve  $A$  tensörlerinin asal değeri elde edilir.

c) Bu asal değere karşı gelen asal eksenlerin deneysel eksen takımı sebebi ile kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için ESR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini bulmamız gerekmektedir. Spektroskopik yarıлма faktörü ( $g$ ) ve aşırı ince yapı teriminin izotropik veya anizotropik olduğu, kristalin manyetik alan içerisinde incelenmesi ile anlaşılır. Eğer kristalin ekseninin değişmesi ile rezonans alan değeri değişiyorsa yukarıdaki terimler anizotropiktir, aksi durumda izotropiktir. Kristal eksenini  $x$ ,  $y$  ve  $z$  olarak belirlersek dış manyetik alanla sırayla  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  düzlemleri taranır. Örneğin  $z$ -eksenini seçersek  $xy$  düzlemi  $x$  ekseninden başlayarak belli açı aralıklarıyla  $0$  dereceden  $180$  dereceye kadar döndürülür. Sonuçta ESR spektrum çizgilerinin rezonans alan değeri elde edilmiş olur.



Şekil 3.1. Kristalin xyz laboratuvar eksenleri etrafında dönmesi a) x-ekseni, b) z-ekseni, c) y-ekseni

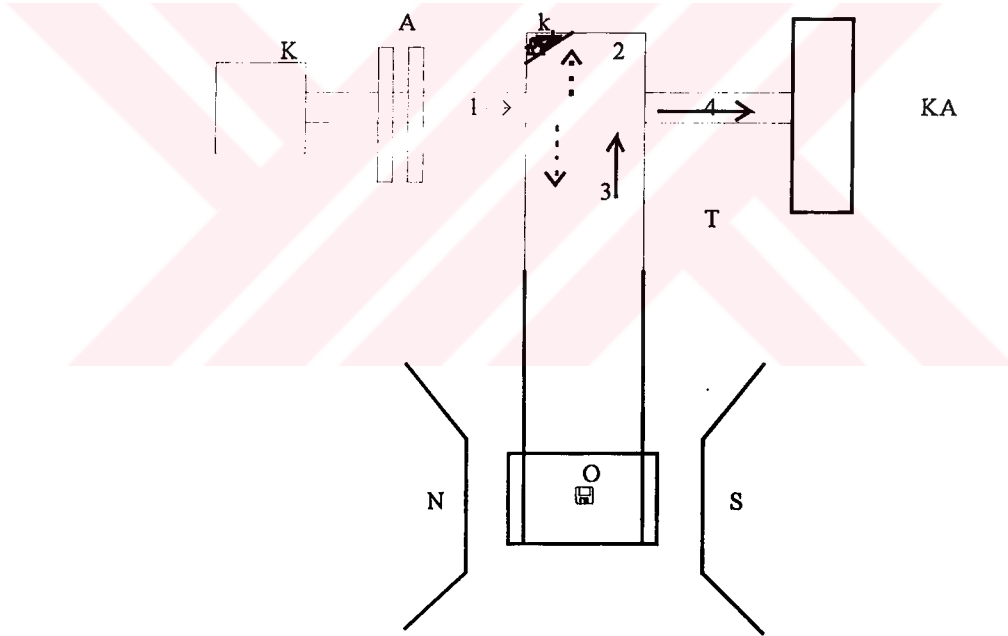
### 3.3.Kullanılan Spektrometre

Soğurulan enerjinin miktarının belirlenmesi ile ESR deneyleri yapılır. Belirli alınganlığın gösterilmesinde, biz mümkün olduğu kadar bir çok elektronun taban seviyede bulunmasını istiyoruz. Bu ise sıcaklığın düşürülmesi ile ya da manyetik alanın

yükseltilmesi ile yahut her ikisini birden yaparak mümkün olur.  $\Delta E = h\nu = g\beta H$  denkleminde görüldüğü gibi H artıçça  $\nu$ 'de artar ve pratik üst limite sahip olur.

Biz bu deneyde Varian E-109C model ESR spektrometresi kullandık. Bu spektrometre aşğıdaki kısımlardan oluşmaktadır.

- a) Mikrodalga Kaynak Sistemi ,
- b) Dalga Kılavuzu Sistemi ,
- c) Kavite Kılavuzu Sistemi ,
- d) Mıknatıs Sistemi ,
- e) Modülasyon ve Algılama Sistemi ,



K: klystron, A: algılayıcı, k: köprü, KA: kristal algılayıcı, T: sihirli t, O: oyuk

Şekil 3.2. Bir ESR spektrometresi şeması

### 3.3.1.Mikrodalga Kaynak Sistemi

ESR çalışmalarında mikrodalga frekansı güç kaynağı olarak klystronlar kullanılmaktadır. Diğer bir deyimle yansıtıcı klystron en çok kullanılan bir rezonatördür. Bir elektron demeti rezonatörün girişinden geçirilir, burada bulunan yansıtıcı elektrot tarafından geri çevrilir, zıt yönde gönderilerek oyuk boyutları ile tesbit edilen frekansta rezonansa getirilir. Hızlandırıcılı yansıtıcı ve gerilimlerin değerleri ayarlanarak, klystronun değişik gerilim bölgelerinde salınım sağlanabilir. Bu gerilim bölgelerinden her birine klystron modu adı verilir. Ancak bu modların salınım frekansı  $f_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$  'nin harmonikleri anlamında değildir. Bununla birlikte hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilim bölgesinde bu gerilimlerden biri veya her ikisi birden değiştiğinde salınım frekansı değişebilir. Kullandığımız spektrometrede bu yolla frekans 8.86 GHz 'den 9.60 GHz'e kadar ayarlanabilir. Bu frekans bandına X-bandı denmektedir.

### 3.3.2.Dalga Kılavuzu Sistemi

ESR tekniği , elektromanyetik enerjinin süper yüksek frekans bölgesinde (s.y.f) taşınmasını ve kontrolünü gerektirdiğinden; bu amaç için dalga kılavuzu kullanılır. Dalga kılavuzu dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan oluşmaktadır. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın ya da gümüş kaplama yapılır.

Dalga boyu ve frekansla ilgili sistemlerde , taşıyıcı sistemin boyutları ve şeklinin tesbitinde herhangi birisini ele almak yeter. Fakat dalga kılavuzları kullanıldığında, "Dalga Boyunu" bir ölçü olarak ele almak daha uygundur. Dalga boyunun çok küçük olmasından dolayı mikrodalga terimini s.y.f bölgesi için kullanacağız. ESR çalışmaları genellikle 10 GHz bölgesinde yapılır. Dalga boyu 3cm veya frekansı 10 GHz olan bölge X bandındadır. Enerji kaynağı , elektromagnetik enerjiyi bir verici anteni gibi dışarıya yayar. Bundan sonra bu enerji, dalga kılavuzları boyunca yüke doğru itilir.

### 3.3.3.Kavite kılavuzu sistemi

ESR deneyinde , etkileşim manyetik alanla olur. Bundan dolayı mikrodalganın magnetik alan bileşeni büyük , elektrik alan bileşeni küçük olmalıdır. Mikrodalga kaynağından gelen manyetik alan , sirkülatör vasıtası ile kaviteye ulaştırılır. Sirkülatör kaviteden yansıyan dalgayı kristal dedektörüne gönderme vazifesinide görür.

### 3.3.4.Mıknatıs Sistemi

Sistemde gerekli statik ve şiddetli magnetik alan bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen güç kaynağı ile elde edilir. Bu elektromıknatıslar genellikle demir çekirdekli ve soğutmalıdır. Son zamanlarda sıvı helyum kullanarak, aşırı iletken elektromıknatıslardan faydalanılmaktadır. Elektromıknatısın meydana getirdiği magnetik alan bir servo sistemi ile kontrol edilir. Kaydedicinin yatay eksenindeki hareketi sağlayan motor aynı zamanda bir potansiyemetreyi de çevirerek magnetik alanın lineer olarak taranmasını sağlar.

### 3.3.5.Modulasyon ve Algılama Sistemi

Magnetik sistem tarafından soğurulan enerjiyi algılayan sistemdir. Bu amaçla kristal kullanılır. Statik manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışında iken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansıyarak kristal detektöre gider. Bu detektör üzerine düşen mikrodalga gücün karesi ile orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durmunda, yansıyarak detektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Klystronun frekansını taramak, statik magnetik alanı taramaya göre daha zor olmasından, pratikte genelde ikincisi seçilerek rezonansa ulaşılır. Kristal detektörün gürültüsü , üzerine düşen soğurma sinyalinin frekansı ile ters orantılıdır. Bu yüzden rezonans sinyali modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bu da yavaş biçimde lineer olarak taranan statik magnetik alan üzerine, genliği örneğin rezonans yarı eğri genişliğine göre oldukça küçük olan sinüsoial bir modulasyon alanı bindirilerek sağlanır. Bu alan , örneğin içinde bulunduğu kavitenin ,

genellikle iç yüzeylerine , düzlemleri elektromıknatısın kutularına paralel ok biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur. Kullandığımız spektrometrede bu bobinlere , kavitenin ortasında elde edilen modülasyon alanının genliği 50 mG'dan 40 G 'a kadar değişebilmektedir.

Klystron tarafından üretilen mikro dalganın tek frekansta olmaması , incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması ve benzeri faktörlerin , rezonans geçişi yalnızca tek bir H magnetik alan değerinde değil de  $H_0$ 'ın etrafında  $\Delta H$  karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. Soğurma eğrisinin magnetik alana göre değişimi incelenen örneğin özelliklerine bağlı olarak ya Gaussien türünde ya Lorentzien türünde ya da ikisinin karışımı türünde olabilir. O halde statik manyetik alana , genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüsoidal alan bindirilirse , yani rezonans sinyali modüle edilirse , kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsoidal bir sinyal olur.

Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükseltgeçten geçirdikten sonra , faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı bir dedektörün çıkışı şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim iki eksenli kaydedicinin düşey eksenini şiddet, yatay eksenine ise statik magnetik alanın lineer değişimini sağlayan sistem mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde , kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir.

Kristal dedektörün gürültü düzeyini azaltmak için modülasyon frekansını yüksek tutmak akla gelen bir yoldur. Ancak , kavite içerisinde yüksek frekanslı modülasyon alanları oluşturmak kolay değildir. Bu ve benzeri tekniklerden dolayı 100 kHz'lik optimum modülasyon frekansı değeri yaygın biçimde kullanılır (Atherton1973 , Weil et al 1993,Gordy 1973).

## 4.DENEYLER VE SONUÇLAR

### 4. Dimetil Malonik Asit Tek Kristalinin incelenmesi

Dimetil malonik asit sulu çözeltisi yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edildi. Dimetil malonik asitin kristalografik yapısı, tetragonal sistemde  $I_{4abc}$  uzay grubunda olup,  $a=12,645 \text{ \AA}$ ,  $b= c=16,234 \text{ \AA}$   $V=2603 (\text{ \AA})^3$ , ve birim hücrede  $z=16$  molekül vardır. Örnekler  $0.3 \text{ Mrad/h Co}^{60}$ - $\gamma$  kaynağı ile oda sıcaklığında 24 saat ışınıldı. ESR spektrumu  $2 \text{ mW}$  gücünde ve  $90\text{-}340 \text{ K}$  sıcaklık aralığında,  $9.13 \text{ GHz}$  frekansında Varian sıcaklık kontrol birimi kullanarak alındı. Kristaller  $x, y, z$  kristolografik eksenleri etrafında, bir quartz çubukla  $5^\circ$  derece aralıklarla döndürüldü.  $g$ -değeri düzeltilmesi DPPH örneği ( $g=2.0036$ ) ile karşılaştırılarak bulundu.

Dimethyl Malonik tek kristallerinin,  $\gamma$  ile ışınıldıktan sonra şekil 3.3.a ve b' de verilen ESR spektrumu gözlemlendi. Bu spektrum incelendiğinde yaklaşık  $1.6.15.20.15.6.1$  ve  $1.2.1.6.12.6.15.30.15.20.40.20.15.30.15.6.12.6.1.2.1$  şiddetinde bir dağılım gösterdi. Dimetil malonik asitin kimyasal yapısı göz önüne alındığında  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2]^+$  kation radikalinin olduğu anlaşıldı. Önce karbon atomunun üzerindeki çiftlenmemiş elektron metil protonları ile etkileşerek  $1.6.15.20.15.6.1$  yarılımlarını meydana gelmiş, daha sonra  $-(\text{COOH})_2$  protonlarından dolayı her çizgi  $1:2:1$  oranında yarılarak  $1.2.1.6.12.6.15.30.15.20.40.20.15.30.15.6.12.6.1.2.1$  şiddet oranlarına sahip spektrumu meydana getirdi. Yapılan ölçümlerde protonların aşırı ince yapı yarılması izotropik ve aşırı ince yapı yarılma sabiti  $a_{\text{CH}_3} = 21 \text{ G}$  olarak bulunmuştur.

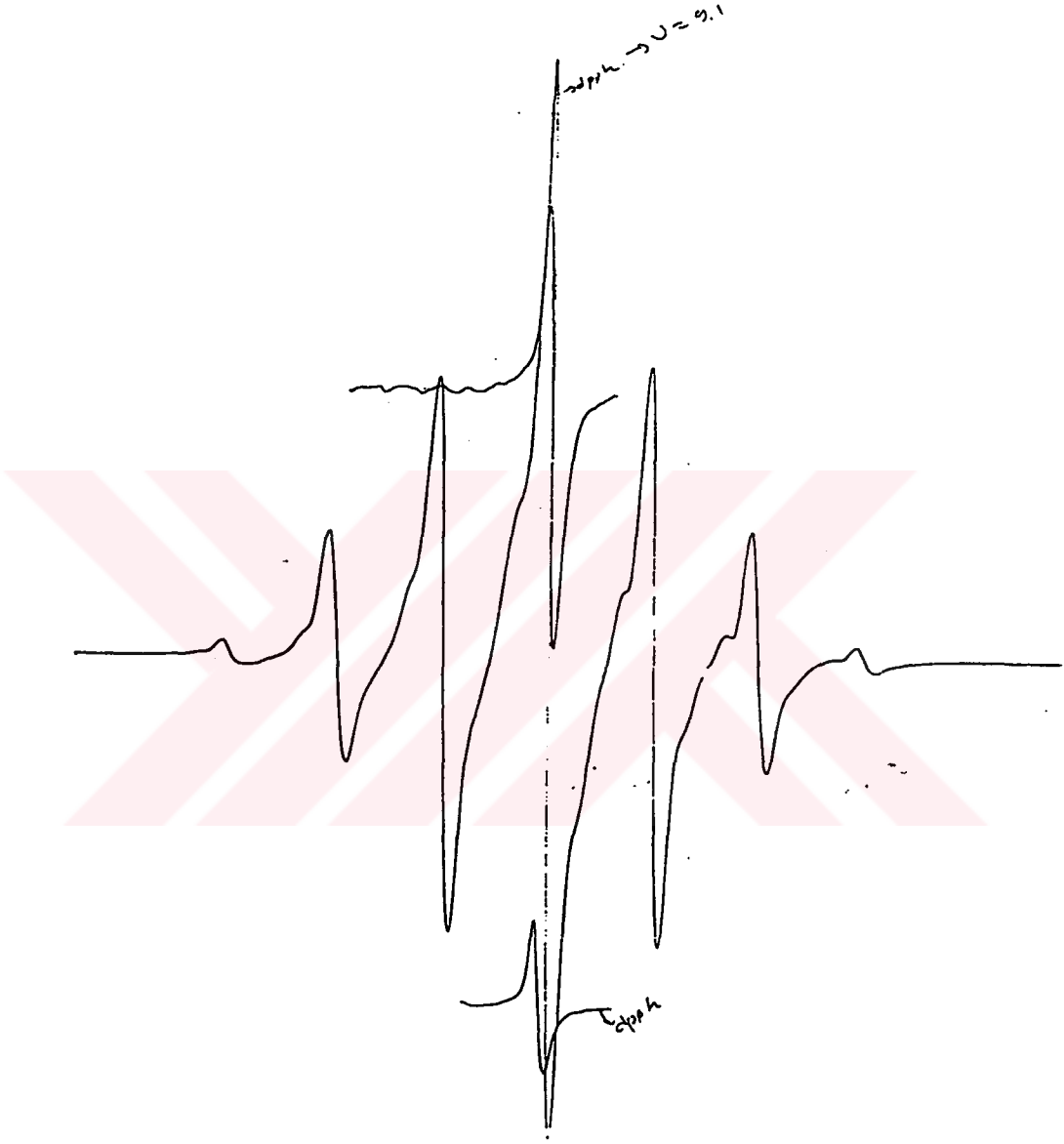
Radikalin  $g$  değeri izotropik ve  $g_{\text{av}} = 2.0036$  'dır. Bu sonuçlar farklı metotlarla elde edilen literatürdeki (Paul and Fischer 1971, Fischer and Kochi 1973, Fessenden and Schuler 1963, Livingston and Zeldes 1966, Aysought and Thomson 1962, Bennet et al 1968, Taniduchi et al 1968) değerler ile uyum içindedir. Çiftlenmemiş elektronlarla  $-(\text{COOH})_2$  grubunun protonunun aşırı ince yapı etkileşmesi anizotropiktir. Onun ortalama değeri  $a_{(\text{COOH})_2} = 5 \text{ G}$  olarak bulunmuştur. Çiftlenmemiş elektronla  $-(\text{COOH})_2$  protonunun aşırı ince yapı tensörü  $g$ 'nin doğrultu kosünüslerinin değerleri tablo-1'de verilmiştir. Yerel olmayan yarılımlar gözlenmediğinde, dimetil malonik asitin birim

hücrelerinde bulunan 16 molekülün manyetik olarak eşdeğer olduğu görülmüştür. Serbest bir metil radikalinin aşırı ince yapı sabiti 23 G dir. Mc Connel eşitliği  $a=Q\rho$  kullanarak spin yoğunluğu hesaplandığında elektronun  $\alpha$  karbonları üzerinde %91  $C_\gamma$  ve  $\beta$  karbonları üzerinde %9 olduğu hesaplanır, (Nakajima et al 1969, Bennet et al 1968) .

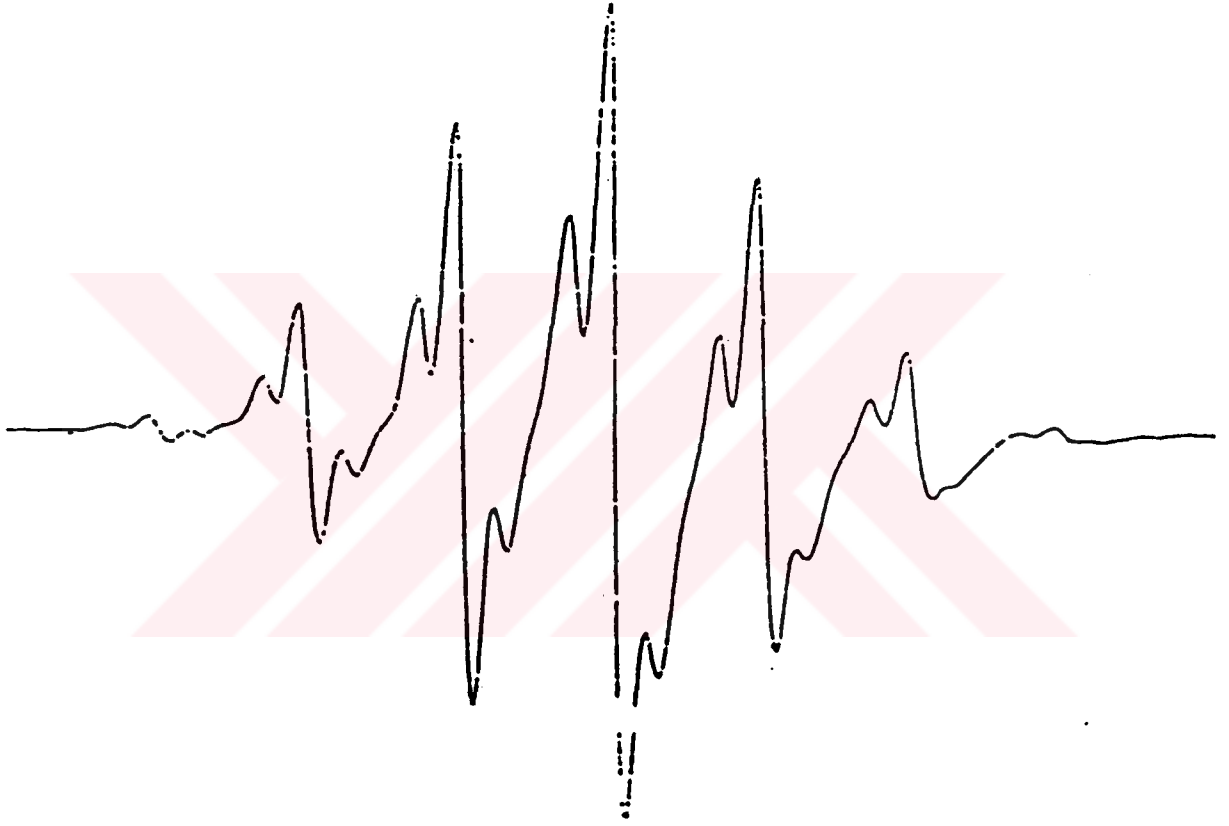
**Tablo 4.1 Dimetil Malonik Asitte gözlenen  $[(CH_3)_2C(COOH)_2]^+$  katyon radikalinin ESR Parametreleri**

Radikal	A(G) ve g değerleri	Doğrultu Kosinüsleri		
$[(CH_3)_2C(COOH)_2]^+$	$g_a=2.0045$	0.6059	-0.5048	-0.1909
	$g_b=2.0034$	0.1933	-0.0041	0.8942
	$g_c=2.0029$	0.50331	0.8019	0.094
	$A_{XX}=7$	0.4869	0.58711	-0.1996
	$A_{YY}=5$	-0.5887	0.2809	-0.3866
	$A_{ZZ}=3$	-0.1497	0.3878	0.5903
	$\alpha_{(COOH)_2} = 5$			
$\alpha_{(CH_3)_2} = 21$				
$\rho_c = \%90$				



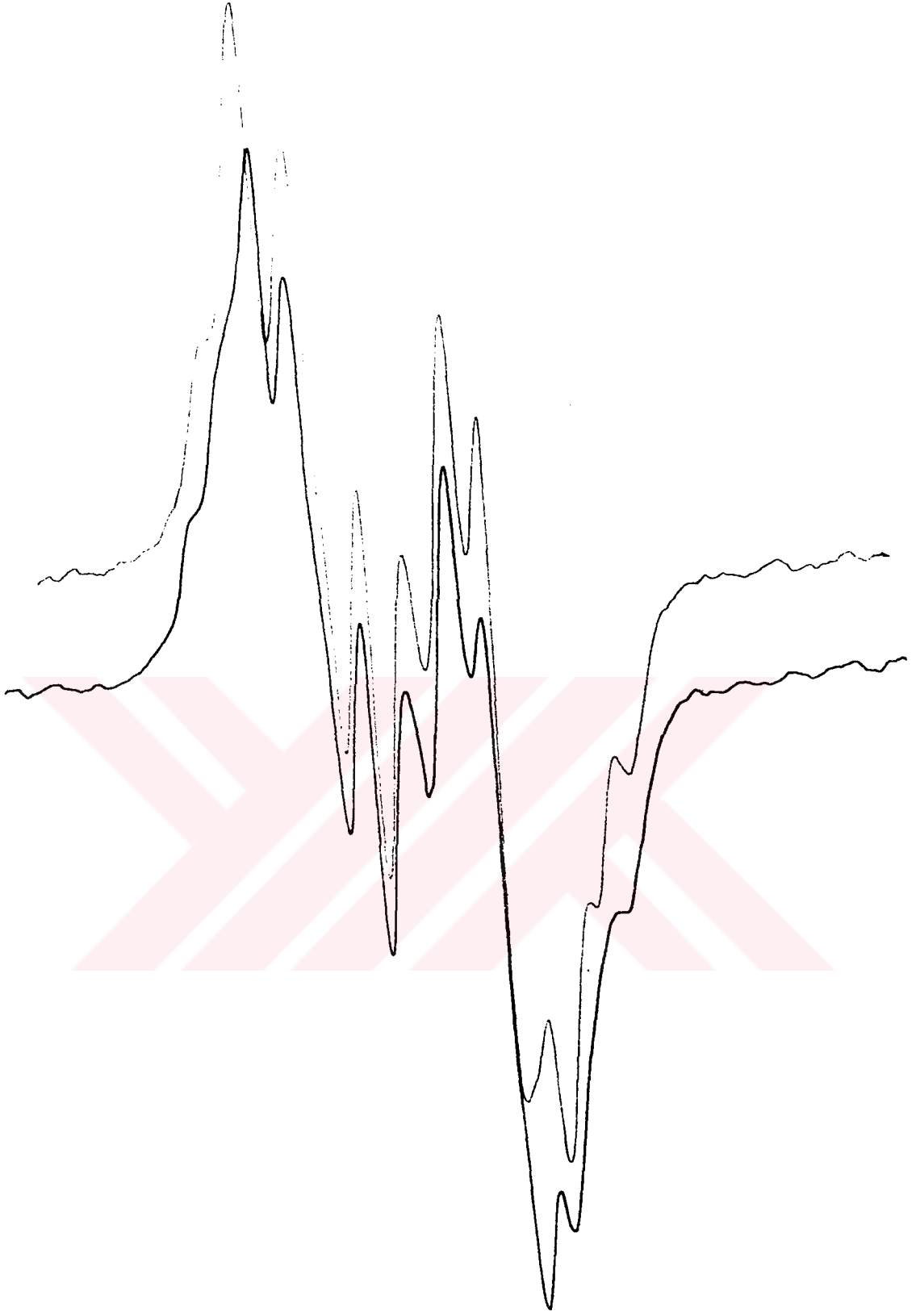


Şekil.4. 1.a)  $[(CH_3)_2C(COOH)_2]^{\bullet+}$  kasyon radikalinin 120K'de ESR spektrumu

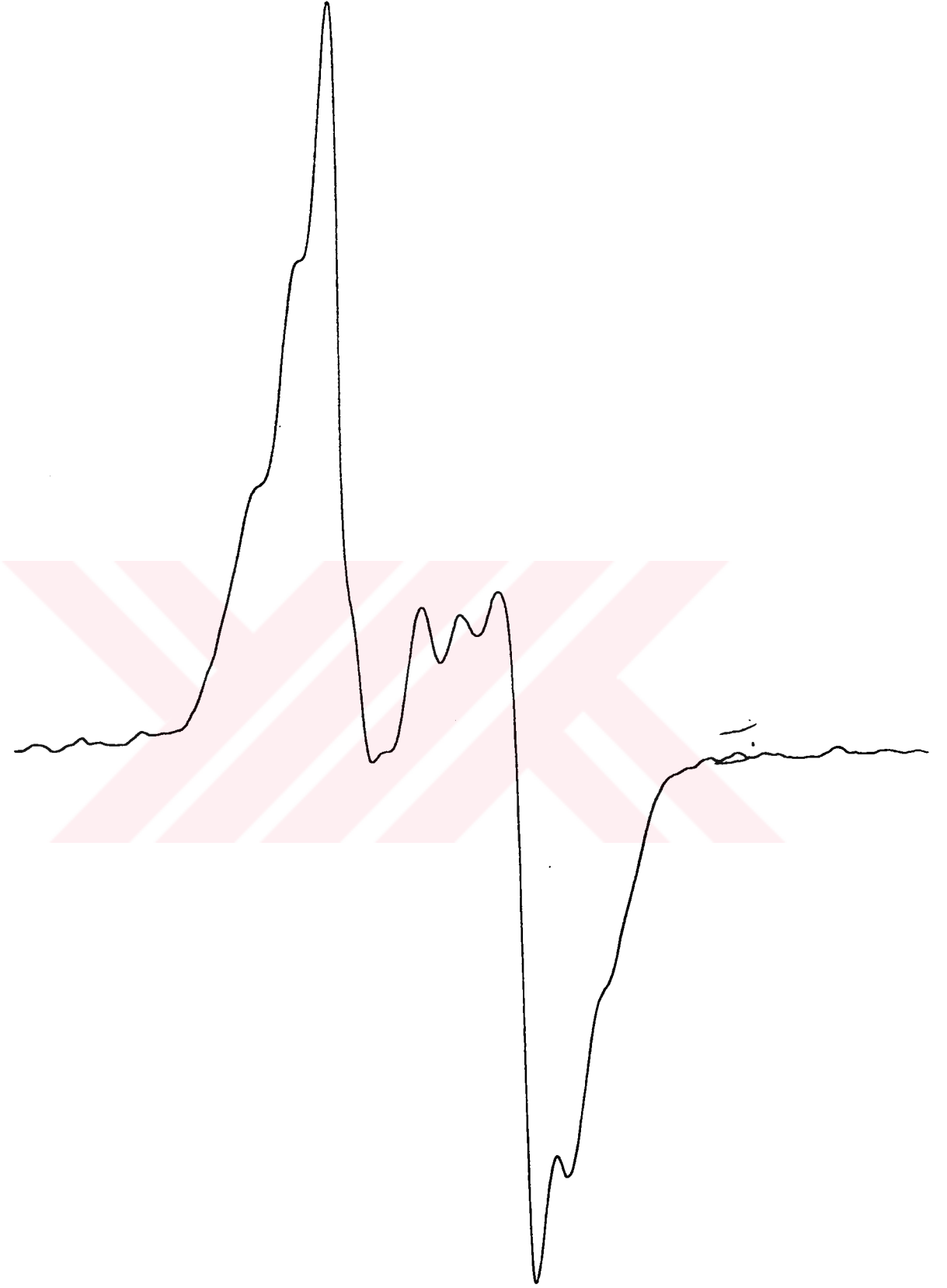


Şekil 4.1.b. Dimethyl Malonik Asidin  $\gamma$  ışınlanması sonucunda oluşan  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2]^\cdot$  radikalın 300K sıcaklıktaki ESR spektrumu





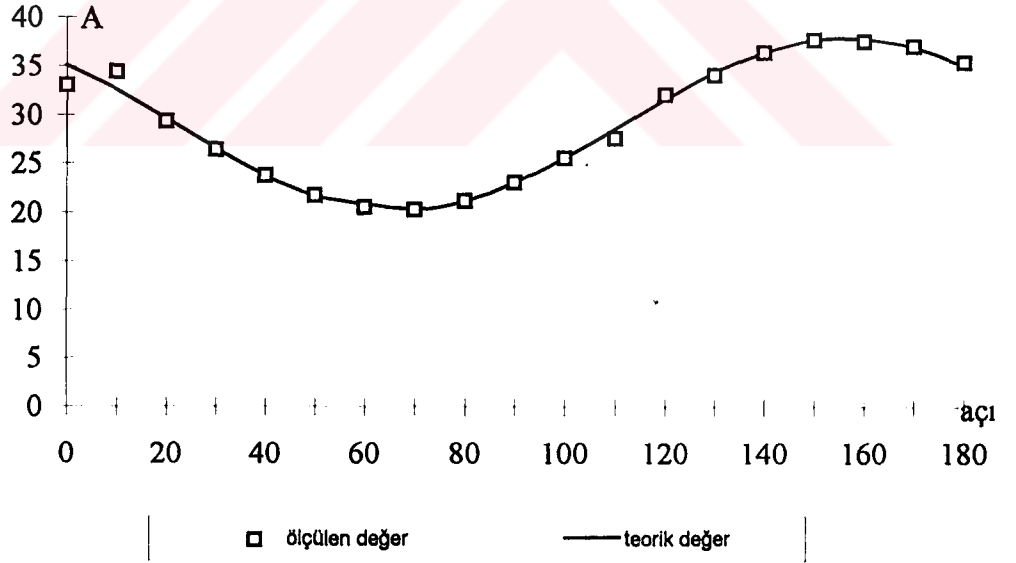
Şekil 4.2.a  $\gamma$  ışınları ile ışınlanmış Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin  $\bar{H} // \bar{x}$  doğrultusundaki spektrumu.



Şekil 4.2.b.  $\gamma$  ışınları ile ışınlanmış Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin  $\vec{H} // \vec{y}$  doğrultusundaki spektrumu.

Tablo 4.2.a.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin a eksenini etrafında fosfor atomu için  $A(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen olarak ölçülen deneysel ve teorik değerleri.

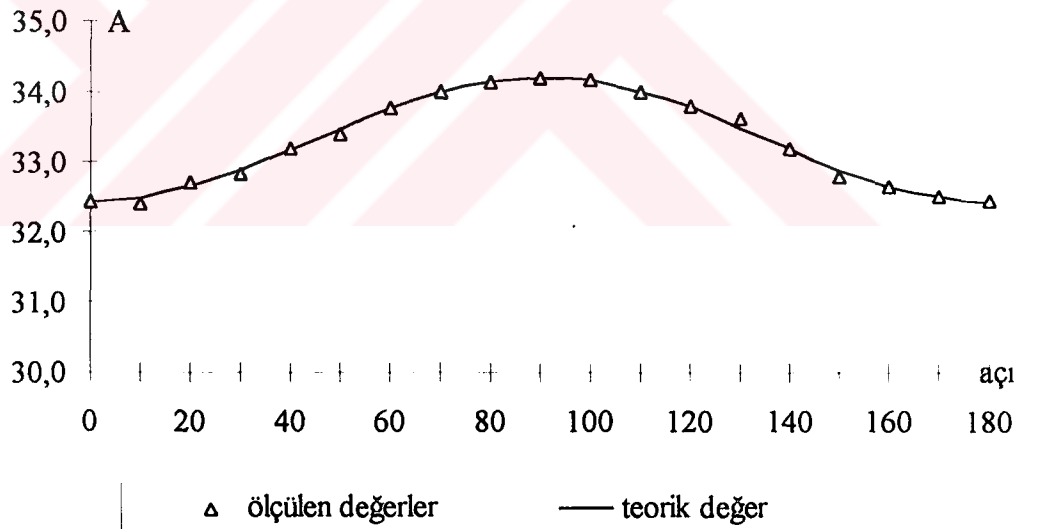
Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	33.002	35.063	100	25.563	25.572
10	34.411	32.510	110	27.499	28.544
20	29.325	29.538	120	32.010	31.575
30	26.409	26.506	130	33.978	34.301
40	23.780	23.780	140	36.393	36.393
50	21.689	21.689	150	37.597	37.597
60	20.501	20.484	160	37.500	37.770
70	20.289	20.311	170	36.950	36.890
80	21.192	21.192	180	35.400	35.063
90	23.021	23.019			



Şekil 4.3.a.  $\gamma$  gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin a eksenini etrafında fosfor atomu için  $A(\theta)$  değerinin değişimi

Tablo 4.2.b.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin b ekseninde fosfor atomu için  $A(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

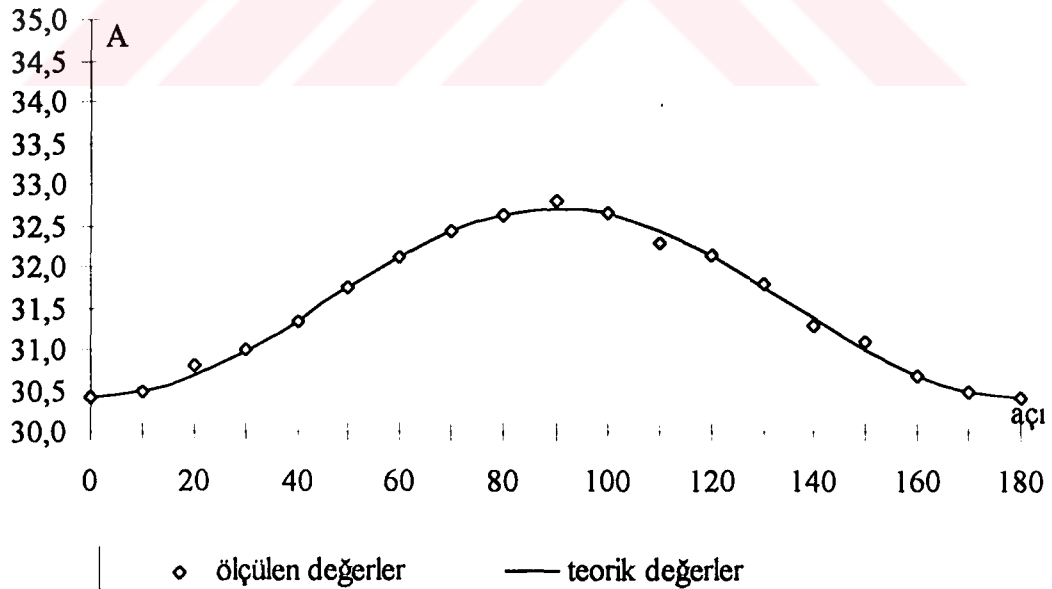
Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	32.44	32.45	100	34.80	34.16
10	32.74	32.50	110	34.01	34.02
20	32.72	32.46	120	33.79	33.79
30	32.82	32.88	130	33.63	33.50
40	32.20	32.16	140	31.19	33.19
50	33.40	33.48	150	32.80	32.90
60	33.78	33.76	160	32.67	32.67
70	33.99	33.99	170	32.51	32.51
80	34.15	34.15	180	32.45	32.45
90	34.15	34.21			



Şekil 4.3.b  $\gamma$  gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin b ekseninde Fosfor için  $A(\theta)$  değerinin değişimi.

Tablo 4.2.c.  $C_9 H_{12} Cl O_4 P$  tek kristallerinin c ekseninde fosfor atomu için  $A(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	30.41	30.42	100	32.65	32.65
10	30.49	30.49	110	32.30	32.45
20	31.80	30.68	120	32.15	32.15
30	31.00	30.98	130	31.78	31.78
40	31.35	31.35	140	31.30	31.38
50	31.75	31.75	150	31.10	31.00
60	32.13	32.13	160	30.69	30.69
70	32.44	32.44	170	30.49	30.49
80	32.63	32.64	180	30.41	30.42
90	32.80	32.71			

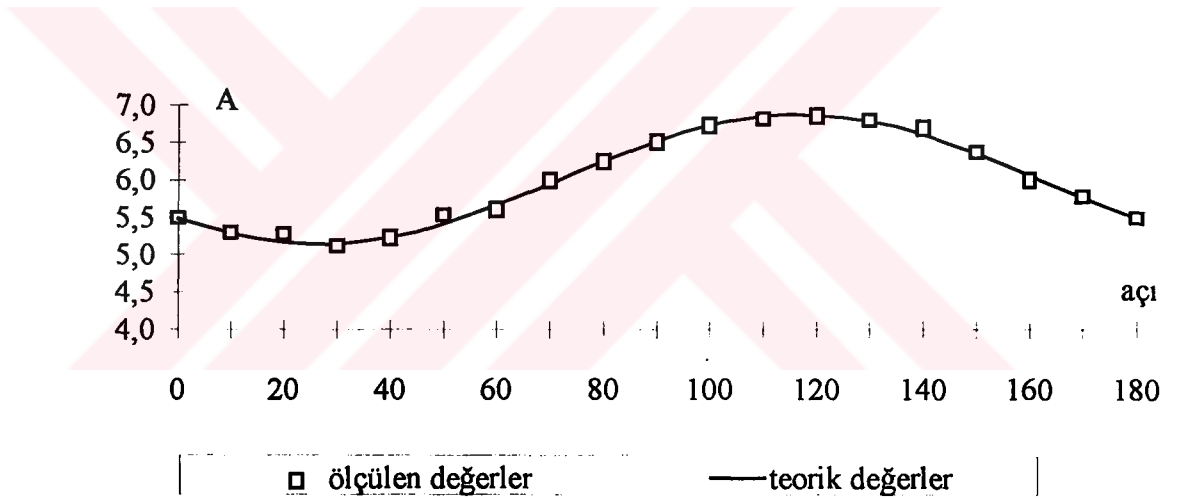


Şekil 4.3.c.  $\gamma$  gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, ( $C_{15} H_{17} O_4 P$ ), tek kristalinin c ekseninde Fosfor için  $A(\theta)$  değerinin değişimi.



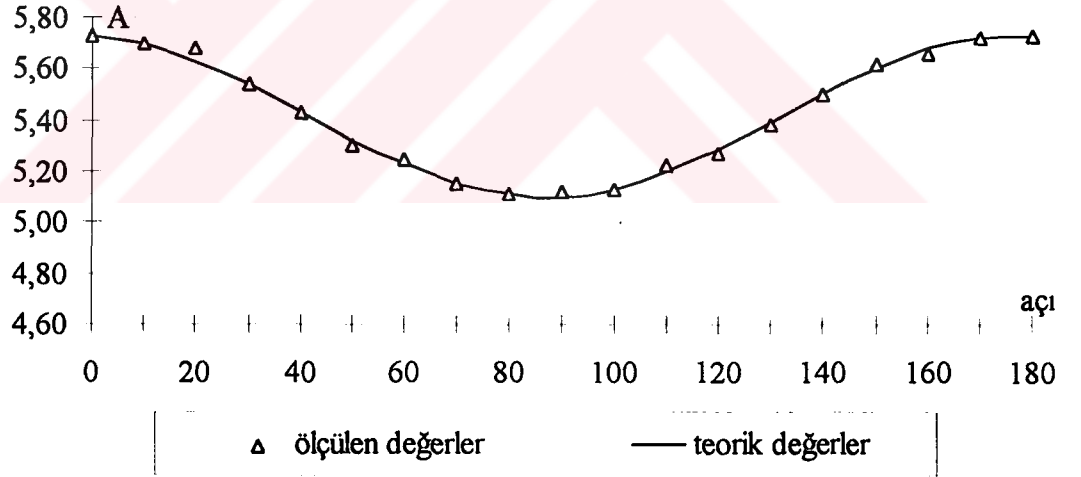
Tablo 4.3.a.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin a ekseni etrafında Hidrojen atomu için  $A(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	5.49	5.49	100	6.73	6.73
10	5.28	5.28	110	6.80	6.85
20	5.26	5.16	120	6.86	6.86
30	5.10	5.14	130	6.78	6.78
40	5.23	5.23	140	6.70	6.60
50	5.51	5.41	150	6.35	6.35
60	5.60	5.66	160	6.00	6.06
70	6.00	5.95	170	5.76	5.76
80	6.25	6.25	180	5.49	5.49
90	6.52	6.52			



Tablo 4.3.b.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin b eksenine etrafında Hidrojen atomu için  $A(\theta)$  değerinin açıya bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

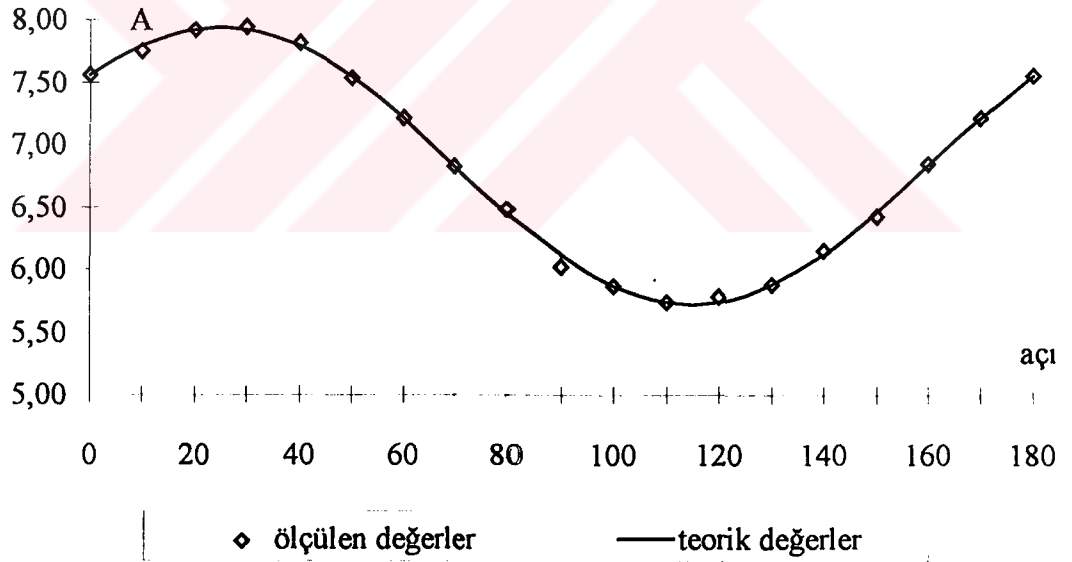
Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	5.73	5.73	100	5.13	5.13
10	5.70	5.70	110	5.22	5.19
20	5.68	5.63	120	5.27	5.29
30	5.54	5.54	130	5.38	5.39
40	5.43	5.43	140	5.50	5.50
50	5.30	5.32	150	5.62	5.60
60	5.25	5.23	160	5.66	5.68
70	5.15	5.15	170	5.72	5.72
80	5.11	5.11	180	5.73	5.73
90	5.12	5.10			



Şekil 4.4.b. gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin b eksenine etrafında Hidrojen atomu için  $A(\theta)$  değerinin değişimi

Tablo 4.3.c.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin c ekseninde Hidrojen atomu için  $A(\theta)$  değerinin açıya bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

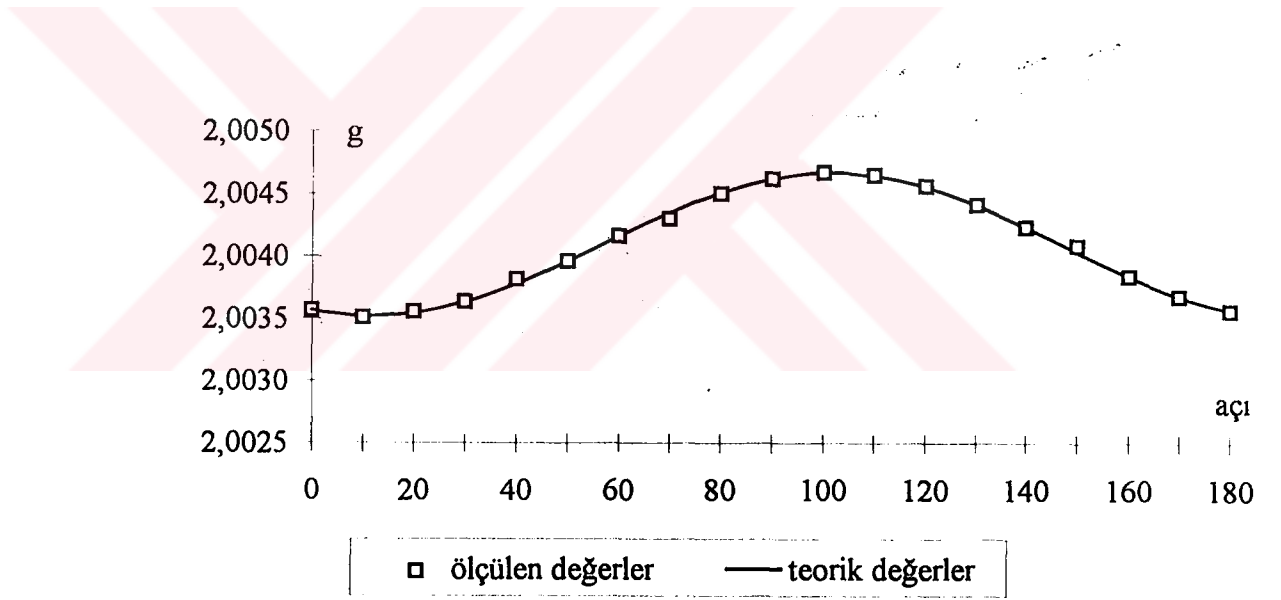
Açı ( $\theta^\circ$ )	lülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Aı	lülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	7.56	7.56	100	5.87	5.87
10	7.75	7.80	110	5.74	5.74
20	7.93	7.93	120	5.79	5.74
30	7.95	7.93	130	5.88	5.87
40	7.82	7.80	140	6.15	6.12
50	7.54	7.55	150	6.45	6.45
60	7.22	7.21	160	6.84	6.84
70	3.83	6.83	170	7.22	7.22
80	6.48	6.45	180	7.55	7.55
90	6.02	6.12			



Şekil 4.4.c. gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate, ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin c ekseninde Hidrojen atomu için  $A(\theta)$  değerinin değişimi

Tablo 4.4.a.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin a ekseni etrafında  $g(\theta)$  değerinin açıya bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

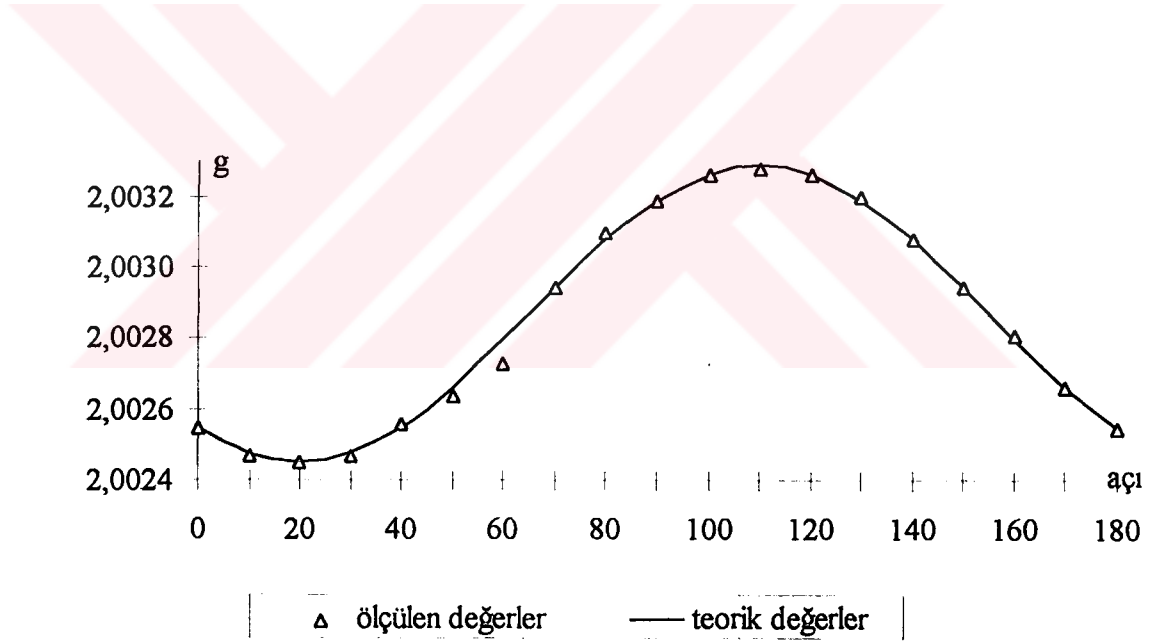
Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	2.003569	2.003569	100	2.004670	2.004668
10	2.0033512	2.003522	110	2.004652	2.004646
20	2.003558	2.003544	120	2.004560	2.004557
30	2.003633	2.003633	130	2.004410	2.004413
40	2.003812	2.003777	140	2.004230	2.004230
50	2.003960	2.003960	150	2.004085	2.004031
60	2.004159	2.004159	160	2.003840	2.003840
70	2.004300	2.004350	170	2.003680	2.003680
80	2.004500	2.004511	180	2.003569	2.003569
90	2.004621	2.004621			



Şekil 4.5.a. gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin a ekseni etrafında  $g(\theta)$  değerinin değişimi

Tablo 4.4.b.  $C_9 H_{12} Cl O_4 P$  tek kristallerinin b eksenini etrafında  $g(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

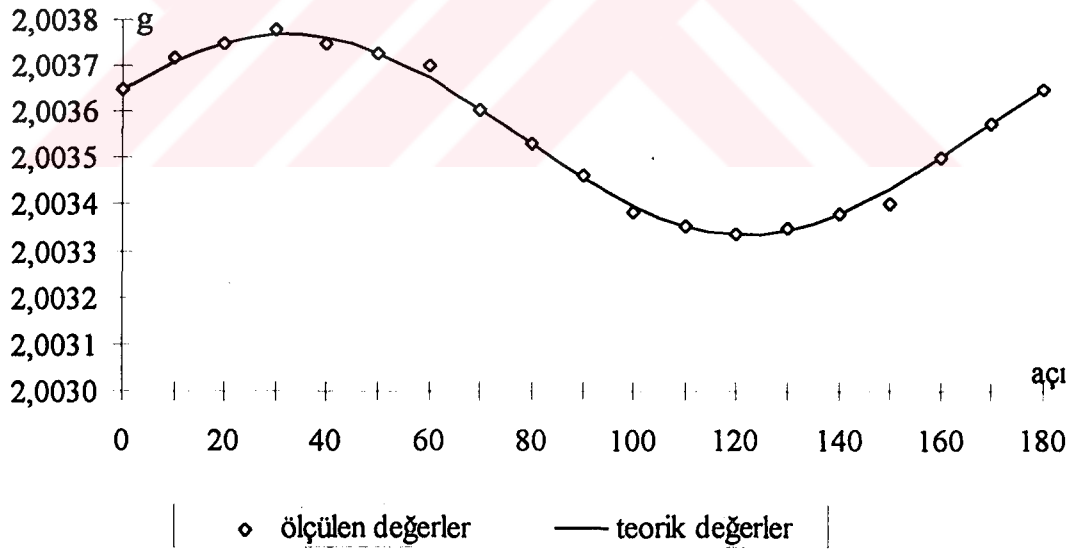
Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	2.002549	2.002549	100	2.003262	2.003262
10	2.002470	2.002476	110	2.003280	2.003287
20	2.002451	2.002451	120	2.003261	2.003261
30	2.002470	2.002477	130	2.003199	2.003189
40	2.002559	2.002549	140	2.003077	2.003077
50	2.002640	2.002661	150	2.002941	2.002941
60	2.002730	2.002797	160	2.002810	2.002796
70	2.002942	2.002942	170	2.002660	2.002660
80	2.003095	2.003078	180	2.002549	2.002549
90	2.003189	2.003189			



Şekil 4.5.b. gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-diphenyl) Methylphosphonate ( $C_{15} H_{17} O_4 P$ ), tek kristalinin b eksenini etrafında  $g(\theta)$  değerinin değişimi

Tablo 4.4.c.  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristallerinin c eksenini etrafında  $g(\theta)$  değerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerleri.

Açı ( $\theta^\circ$ )	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)	Açı	Ölçülen Değer (G)	Teorik Değer (G)
0	2.003647	2.003647	100	2.003386	2.003398
10	2.003718	2.003708	110	2.003356	2.003356
20	2.003750	2.003750	120	2.003338	2.003338
30	2.003778	2.003768	130	2.003350	2.003346
40	2.003750	2.003760	140	2.003379	2.003379
50	2.003727	2.003727	150	2.003402	2.003433
60	2.003702	2.003673	160	2.003501	2.003501
70	2.003605	2.003605	170	2.003576	2.003576
80	2.003530	2.003530	180	2.003647	2.003647
90	2.003462	2.003458			



Şekil 4.5.c.gama ile ışınlanan Dimethyl (1-hydroxy-1, 1-difenyl) Methylphosphonate, ( $C_{15}H_{17}O_4P$ ), tek kristalinin c eksenini etrafında  $g(\theta)$  değerinin değişimi.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatüre girmiş fosfor merkezli benzer radikalleri için elde edilen değerler kıyaslandığında sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışmada  $a_p = 36.9$  G bulduk. Fosfor için Wann, Morton ve Bernstein  $a_p = 36$  G olarak elde etmişlerdir. Bu iki sonuç hata sınırları içinde birbirine çok yakındır. Ayrıca bulduğumuz  $g = 2.0035$  ve metil protonu için  $a_H \cong 5$  G değeri elde edildi. Bu değer Wan, Morton ve Bernstein tarafından bulunan  $g = 2.0011$  ve  $a_H \cong 10$  G değerlerle kabul edilebilir bir yaklaşıklık içindedir(Wann et al ).

Tablo 4. 5. gama ile ışınlama sonucu  $C_{15}H_{17}O_4P$  tek kristalinden elde edilen  $(CH_3)_2\dot{P}O$  radikalinin ESR parametreleri.

Esas Değerler	Yön Kosünüsleri		
51.2	0.96116	-0.16603	-0.14023
31.0	-0.11658	0.12680	-0.97112
28.5	0.18463	0.96318	0.10063
<b><math>a_p = 36.9</math></b>			
8	0.22028	-0.84752	-0.44799
6	0.56763	-0.24496	0.76328
4	-0.77077	-0.43289	0.42652
<b><math>a_H = 6</math></b>			
2,0048	0.30532	-0.92052	-0.17356
2,0042	0.80698	0.35498	-0.43236
2,0024	0.47014	-0.01047	0.86612
<b><math>g_{av} = 2,0038</math></b>			

## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada Dimethyl Malonik Asit ve Dimethy(1-hydroxy-1, 1-diphenyl) methylphosphonate tek kristalleri  $^{60}\text{Co}-\gamma$  kaynağına tutularak serbest radikaller oluşturuldu. Örneklerin  $^{60}\text{Co}-\gamma$  kaynağına maruz bırakıldıktan sonra ESR deneyleri yapıldı. Radyosyona maruz bırakılan örneklerden gözlenen radikallerin özellikleri belirlendi. Dimethyl Malonik Asit tek kristallerinde  $\left[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2\right]^+$  kation radikali gözlemlendi. Bu radikalın ESR spektrumu üzerinde ölçtüğümüz değerler ile, bu radikal için elde edilen uluslararası literatüre girmiş değerler karşılaştırıldı. Bizim değerlerimiz literatür değerleri ile uyumlu ve bilimsel olarak hata sınırları içinde kaldığı görüldü. Aynı çalışma metodu Dimethy(1-hydroxy-1, 1-diphenyl) methylphosphonate örneğinin tek kristallerine uygulandı. Bu örnekten elde edilen  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{P}}\text{O}$  radikalinin bütün özellikleri tesbit edildi ve bu radikal için elde edilen literatür değerleri ile kıyaslandı. Bizim değerlerimiz bu madde için orjinal ve hata sınırları içinde bilimsel nitelikte olduğu görüldü.



**KAYNAKLAR**

- ARNO BOHM**, Quantum Mechanics, New York (1979)
- ATHERTON, N.M.** 1973. Electron Spin Resonance, New York.
- AYSCOUGHT, P.B., and THOMSON, C.**, Trans Faraday Soc., 58 (1962) 1477.
- BENNETT, J.E. and GALE, L.H.**, Trans Faraday Soc., 64 (1968) 1174
- BENNETT, J.E., MILE, B., and THOMAS, A.**, J. Chem. Soc., (1968) A, P.298.
- CHANG, R.** 1971. Basic Principles of Spektroskopy , New York
- FESSANDEN, R.W., and SCHULER , R.H.**, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2147.
- FISCHER, H.**, Free Radikals, **KOCHI, J.K.**, Ed., Vol.2, Wiley, New York, 1973,Chapter19.
- GORDY, W.** 1973. Theory and Applications of Elektron Spin resonance. 44-75
- LIVINGSTON, R., and ZELDES, H.**, J. Chem. Phys., 44 (1966) 1245
- NAKAJIMA, Y.,SATO, Sh., and SHIDA, S.**, Bull. Chem. Soc. Japan 42 (1969) 2132.
- PAUL, H., and FISCHER, H.**, Chem. Commun., 1038 (1971)
- TANIDUCHI, H., FUKUI, K.**, et al., J. Phys Chem, 72 (1968) 192
- WANN, MORTON and BERNSTEIN**
- WEIL J. A., BOLTON J. R., WERTZ J. E.**, 1993 Electron Paramagnetic Rezonance, New York

## ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Afyon'da doğdu. Kemer kaya ilk ve ortaokulunu okudu. 1989 yılında Afyon Lisesi'ni bitirdi. Aynı sene A.Ü.F.F Fizik Bölümünü kazandı. 1994 yılında Fen Bilimleri Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans programına katıldı. 1996 yılında Kırıkkale Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen araştırma görevlisi görevine devam etmektedir.

