

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

17423

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİYLE  
ZEOLİTLERDEKİ HAREKETLİ VE HAREKETSİZ SU  
TABAKALARININ BELİRLENMESİ


Fatih UCUN

Yönetici: Prof.Dr. Fevzi KÖKSAL


Yüksek Lisans Tezi

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

  
Başkan Prof.Dr.Fevzi KÖKSAL

Üye Prof.Dr.Y. Kemal YOĞURTCU

  
Üye Yrd.Doç.Dr. Fahri ÇELİK

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../1991

Prof.Dr. Metin BALCI  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

Bu tez çalışmasında Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ayrıntılı olarak anlatıldıktan sonra bugünün eşsiz materyalleri olan zeolitlerdeki su tabakalarının donma durumu, hareketliliği ve sistemin durulma mekanizması bu teknikle araştırılmıştır. Bu nedenle sırasıyla 3,4,5 ve 10Å gözenek çaplı zeolitlere (Type 3A, Type 4A, Type 5A ve 13X) adsorplatılan  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  kompleksinin sıcaklığa bağlı ESR spektrumları alınarak çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişim grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin yorumundan ESR çizgi genişliğinin yüksek sıcaklıklarda spin dönme etkileşimi ile değiştiği, 3,4 ve 5Å gözenek çaplı zeolitlerde oda sıcaklığında bile yüzeyden itibaren ilk su tabakalarının donma durumunda, içteki su tabakalarının ise hareketli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca dar gözenekli zeolitteki suyun buzdan daha vizkoz olduğu anlaşılmıştır. 10Å gözenek çaplı zeolitteki suyun ise normal su gibi olduğu yani katı fazda sıvı su gibi olduğu ve bu nedenle donma ile kristalize edilemeyeceği ortaya konmuştur.

Benzer işlemler "heulandite" ve "clinoptilolite" adlı iki doğal zeolit için yapılmış ve çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişim grafikleri 10Å gözenek çaplı zeolitinkine benzediğinden (artan sıcaklıkla sürekli artan) gözenek çaplarının da bu civarda olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu doğal zeolitlerdeki suyun ise 10Å gözenek çaplı numunedeki gibi olduğu ortaya konmuştur.

## SUMMARY

In this work, Electron Spin Resonance (ESR) technique was described in detail, and the water layers in zeolites which are the unique materials of modern technology, their mobility, freezeability and the relaxation mechanisms are investigated using this technique. In order to observe the behaviors of water layers in zeolites, four types of zeolite with different pore diameters 3, 4, 5 and  $10\text{\AA}$  (Type 3A, Type 4A, Type 5A and 13X) were chosen, and  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  complex as a spin probe was adsorbed to these zeolites. The ESR spectra of  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  complexes in zeolites are taken at different temperatures, and the linewidth variations with respect to temperature were measured. The plots of linewidths against temperature show that the linewidth changes with spin-rotation interaction at high temperatures. In the zeolites with pore diameters of 3, 4 and  $5\text{\AA}$ , the water layers close to the surface are immobile even at room temperature and inner water layers are mobile. In addition, the spectra indicate that the water in the zeolite with small pores is more viscous than ice. In the zeolite with pore diameter of  $10\text{\AA}$ , the water behaves the same as normal water, that is to say, it remains the same in the solid phase and cannot be crystallized on freezing. The same treatment was carried out with natural zeolites called "clinoptilolite" and heulandite". The linewidth variation with temperature is the same as of the one with pore diameter of  $10\text{\AA}$ . Therefore, it is concluded that the pore diameters of clinoptilolite and heulandite must be around  $10\text{\AA}$ , and the water behaves exactly the same as the one in the zeolite with pore diameter of  $10\text{\AA}$ .

## TEŞEKKÜR

Bu konuda bana çalışma imkanı sağlayan, yoğun çalışmalarının yanısıra hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof.Dr. Fevzi KÖKSAL'a, ilgi ve kaynaklarıyla çalışmalarına destek olan değerli hocam Prof.Dr. Y.Kemal YOĞURTÇU'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca, bana manevi destek sağlayan değerli hocam Prof.Dr. Nazmi T. OKUMUŞOĞLU'na ve laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Recep TAPRAMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
SUMMARY .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
1. GİRİŞ .....	1
2. ELEKTRON SPİN REZONANS TEKNİĞİ .....	3
2.1. Elektronun Manyetik Momenti .....	3
2.1.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment Arasındaki İlişki.....	4
2.1.2. Elektromanyetik Dalga İle Manyetik Dipolün Etkileşmesi .....	5
2.1.3. $g$ Çarpanının Belirtgenleri .....	8
2.2. ESR Spektrometresi .....	9
2.2.1. Deneysel Durumların Seçimi .....	9
2.2.2. Tipik Spektrometre Düzeni .....	11
2.2.2a. Kavite Sistemi.....	11
2.2.2b. Kaynak .....	12
2.2.2c. Miknatıs Sistemi .....	13
2.2.2d. Modülasyon Deteksiyon Sistemleri .....	13
2.2.3. Çizgi Şiddetleri ve Şekilleri .....	15
2.3. Durulma Mekanizması ve Çizgi Genişliği Değişimi	16
2.3.1. Termal Denge ve Spin Durulması .....	16
2.3.2. Lorentzien ve Gaussien Eğrileri .....	19
2.3.3. Kısa ve Uzun İlgili Zamanları .....	19
2.3.4. Spin-Dönme Etkileşimi .....	21
2.3.5. Çizgi Genişliği .....	23
3. ESR TEKNİĞİNİN UYGULANMA ALANLARI VE UYGULAMA ŞEKİLLERİ .....	25

	Sayfa
3.1. Çekirdek İnceyapı Etkileşmesi .....	25
3.1.1. Yerel Alan .....	25
3.1.2. Hidrojen Atomu İçin Enerji Düzeyleri .....	26
3.1.3. Birden Fazla Çekirdekle Etkileşme Durumu ....	31
3.2. Yönlenmiş Sistemlerde Anizotropik Etkileşimler	34
3.2.1. g nin Anizotropisi .....	34
3.2.2. Daha Düşük Simetrik Sistemler .....	35
3.2.3. Katılarda g Tensörünün Deneysel Tayini .....	36
3.2.4. İnceyapı Kuplajının Anizotropisi .....	39
3.2.5. İnceyapı Tensörünün Elemanlarının Tayini ....	43
3.3. Geçiş Metal İyonlarının ESR Spektrumu .....	45
4. ZEOLİTLERİN TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ .....	51
4.1. Zeolitlerin Özellikleri .....	52
4.1.1. Kristal Yapıları .....	52
4.1.2. Katyonların Değişimi .....	54
4.1.3. SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>3</sub> Oranı ve Değiştirilmesi .....	54
4.1.4. Adsorplama Özellikleri .....	55
4.1.5. Katalizör Olarak Kullanım Özellikleri .....	55
4.2. Bu Çalışmada Kullanılan "Clinoptilolite ve Heulandite Doğal Zeolitleri.....	55
5. ZEOLİT GÖZENEKLERİNDEKİ SU MOLEKÜLLERİNİN DURUMLARI .....	58
5.1. Çözeltilerde Cu(II) nin Çizgi Genişliği .....	58
5.2. Örneklerin Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması...	59
5.3. Örneklerin Hazırlanması .....	62
5.4. Sonuçlar ve Tartışma .....	62
6. EK AÇIKLAMA , , , , .....	73
7. KAYNAKLAR .....	76

## I. GİRİŞ

ESR(Elektron Spin Rezonans) tekniği Stern-Gerlach deneyinin bir uzantısı olarak kabul edilebilir. Stern ve Gerlach net bir elektron manyetik momenti olan atomun manyetik alanda birbirine zıt iki yöneliminin yani ya alana paralel ya da zıt olacağını göstermişlerdir. Sonradan Uhlenbeck ve Goudsmit elektron spin rezonansı fikri ile elektron manyetik momentini birbirine bağlamışlardır.

Manyetik dipol geçişlerinin deteksiyonu için mümkün deneysel düzenler ESR ve NMR(Nükleer Manyetik Rezonans) spektrometreleridir. Bu spektrometrelerde elektromanyetik dalga(e.m.d) durgun manyetik alandaki bir numune üzerine düşer ve bir detektör vasıtasıyla geçen radyasyonun şiddetindeki değişimler gözlenir. Absorbsiyon, gelen e.m.d'nin kuantum enerjisi, enerji seviyeleri farkına eşit olduğu zaman meydana gelir. Durgun manyetik alan enerji seviyelerindeki dejenerliği kaldırarak onların birbirinden ayrılmasına neden olur.

Moleküldeki sürekli manyetik dipoller ya elektronlara, ya da çekirdeğe eşlik ederler. Bunlar elektron veya çekirdeğin açısall momentumundan ileri gelirler. Manyetik dipolün % 99 u spin açısall momentumuna % 1 ise yörünge katkısına bağlıdır. Böyle sistemlerde durgun manyetik alandaki e.m.d.'nin rezonans absorpsiyonuna farklı olarak PR, EPR ya da ESR denir. EPR terimi hem yörünge hem de spin açısall momentumundan gelen katkıları içeren bir terim olduğundan H.E. Weaver of Varian Associates tarafından verilmiştir. Buna rağmen olay spin açısall momentumu nedeniyle olduğundan ESR terimi tercih edilmektedir.

ESR spektrometresi yalnızca net elektron spin açısall momentumu olan sistemlere uygulanabilen, bir tekniktir. Bu sistemler 1- Katı, sıvı,gaz halindeki serbest radikaller; serbest radikal bir çiftlenmemiş elektron kapsayan atom ya da moleküllerdir. Bunlara paramanyetik maddeler denir.

2- Katılarda bazı nokta etkileri(oluşturulan kristal kusurları); bu sınıfta en iyi bilinen F merkezidir. Burada elektron negatif iyon boşluğunda tuzaklanır. Ayrıca görünür bölgede



absorpsiyon yaparak merkezin renklenmesine neden olur. Bir pozitif boşluk paramanyetiklik verebilir. Genellikle kullanılan kusur oluşturma tekniği  $\gamma$  ışınları ile ışınlamaktır.

3- Biradikaller; bunlar biri diğerinden yeter derecede uzak aralarındaki etkileşmeler zayıf olan iki, çiftlenmemiş elektron kapsayan moleküllerdir.

4- Triplet haldeki sistemler (iki çiftlenmemiş elektronlar); bu moleküllerin bazıları triplet temel hallere sahiptir. Diğerlerini termal ya da optikal olarak uyarmak gerekir.

5- Üç ya da daha çok çiftlenmemiş elektronlu sistemler;

6- Geçiş elementleri; metal ve toprak metal iyonları

Bu çalışmada da katalizör, iyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliklerinden dolayı bugün bir çok bilim adamının çalışma alanına giren, günümüzün eşsiz materyellerinden olan zeolit kristallerindeki su tabakalarının durumu ESR tekniğiyle araştırılmıştır. Bunun için farklı gözenek çaplı zeolitlere adsorplatılan geçiş metal iyonlarından Cu'nun  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  kompleksinin sıcaklığa bağlı ESR spektrumları alınarak, çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişim grafikleri çizilmiştir. Bunun sonucu,  $10 \text{ \AA}$  gözenek çaplı zeolitteki suyun normal su gibi olmasına rağmen  $3,4$  ve  $5 \text{ \AA}$  gözenek çaplı zeolitlerde oda sıcaklığında bile yüzeyden itibaren ilk su tabakalarının donma durumunda, içteki su tabakaların ise hareketli olduğu bulunmuştur.

Heulandite ve clinoptilelite doğal zeolitleri için de yapılan benzer işlemler, bu doğal zeolitlerin  $10 \text{ \AA}$  civarında bir gözenek çapına sahip olduğu ve gözeneklerindeki suyun katı fazda normal su gibi olduğu bu nedenle donmayla kristalize edilemeyeceği ortaya konmuştur.

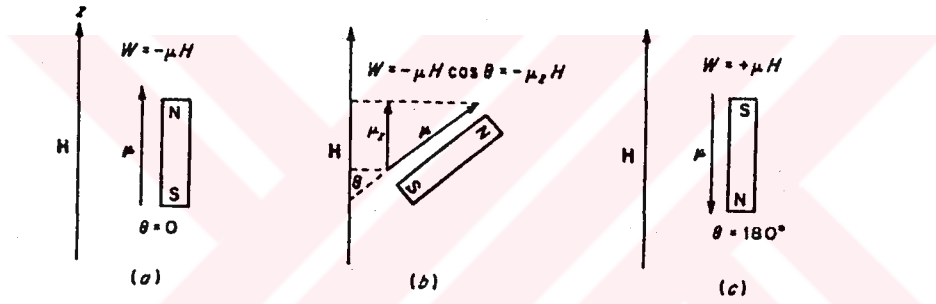
## 2. ELEKTRON SPİN REZONANS TEKNİĞİ

### 2.1. Elektronun Manyetik Momenti

Sabit manyetik alanda etkileşmeyen bir manyetik dipol gurubu düşünelim. Bunlar çekirdek ya da elektronik dipol gösterirler. Manyetik dipol momentinin H alanındaki enerjisi,

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos(\vec{\mu}, \vec{H}) \quad (2.1)$$

ifadesiyle verilir. Burada  $\cos(\vec{\mu}, \vec{H})$ ,  $\vec{\mu}$  ile  $\vec{H}$  arasındaki açının kosinüsüdür(Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Manyetik alan ve dipol eksenini arasındaki  $\theta$  açısının fonksiyonu olarak manyetik dipolün enerjisi (a)  $\theta=0$  (minimum enerji durumu) (b)  $\theta$  nın keyfi bir değeri (c)  $\theta=180^\circ$  (maksimum enerji durumu).

$\vec{\mu}$  nün büyüklüğü pozitif ise ( $\vec{\mu}, \vec{H}$ ) sıfır olduğunda enerji minimumdur.  $\vec{H}$  nın verilen bir değeri için ( $\vec{\mu}, \vec{H}$ )  $180^\circ$  olduğunda  $\vec{\mu}, \vec{H}$  nın yönüne zıttır ve meydana gelen enerji maksimumdur. Bu  $W_{\text{mak}} = \mu H$  ile verilir.  $\mu$  nün birimi elektromanyetik birimlerde (e.m.b.)  $\text{erg/Gauss}$  tur.

Eğer bir kaçıyüz gaussluk alanda ve 300 K de etkileşme enerjisi  $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ ,  $kT$  ile mukayese edilirse pratikte bütün dipoller minimum enerji durumuna gelerek  $\vec{H}$  nın yönü boyunca yönelir. Bu ise  $N\vec{\mu}$  ye eşit olan ve manyetizasyon denen  $\vec{M}$  yi verir. Burada  $N$  birim hacimdeki dipollerin sayısıdır.  $\vec{M}$  uygulanan alan

ile, orantılılık sabiti ya da geçirgenlik deneni  $\chi$  ile birbirine bağlanır.

$$\text{Yani} \quad \chi = \frac{M}{H} \quad (2.2)$$

dır.

2.1.1. Açısal Moment ve Manyetik Moment Arasındaki İlişki  
Manyetik moment ve açısal momentum klasik ve kuantum mekaniğinin her ikisinde de birbirleriyle orantılıdır.  $xy$  düzleminde  $r$  yarıçaplı bir çember üzerinde  $v$  hızı ile dönen  $m$  kütleli ve  $q$  yüklü parçacık bir dipol oluşturur. Çember üzerinde  $i$  akımına neden olan bu dipol bir manyetik alan meydana getirir. Böyle bir dipol çemberin bulunduğu düzleme dik ve değeri  $\mu_z = iA$  olan bir manyetik moment bileşenine sahiptir. Burada  $A = \pi r^2$ , çemberin oluşturduğu  $r$  yarıçaplı dairenin alanıdır.  $i$  etkin akım  $\left(\frac{q}{c}\right) \left(\frac{v}{2\pi r}\right)$  ye eşittir,  $c$  ise ışık hızıdır. Buna göre manyetik moment

$$\mu_z = \frac{q}{c} \frac{v\pi r^2}{2\pi r} = \frac{q}{2mc} mvr = \frac{q}{2mc} p\phi = \gamma m_I \hbar \quad (2.3)$$

olur. Orantı sabiti  $\gamma = \frac{q}{2mc}$  ye jiromanyetik oran denir. Eğer  $q$ , elektronun yükü  $-e$  ye eşit olursa klasik faktör  $-\frac{e}{2mc}$ , açısal momentumu manyetik momente bağlayan sabit olur. Daha genel olarak  $\gamma = -ge/2mc$  ile verilir. Burada  $g$  yalnızca saf açısal momentumu içeren durumlardan ziyade bütün durumlar için gerekli bir faktördür.  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  olduğundan  $\mu_z = -ge\hbar m_l / 4\pi mc$  olur.  $\frac{eh}{4\pi mc}$  ye elektron için Bohr manyetonu denir ve  $\beta$  ile gösterilir ( $\beta = 9,2741 \times 10^{-21}$  erg gauss $^{-1}$ ). Elektron spini için  $g$  değeri 2 ye çok yakındır (serbest elektron için  $g_e = 2.0023$ ). O halde  $H$  manyetik alan yönü boyunca elektron spin manyetik momentinin  $\mu_z$  bileşeni

$$\mu_z = \gamma M_S \hbar = -g\beta M_S \quad (2.4)$$

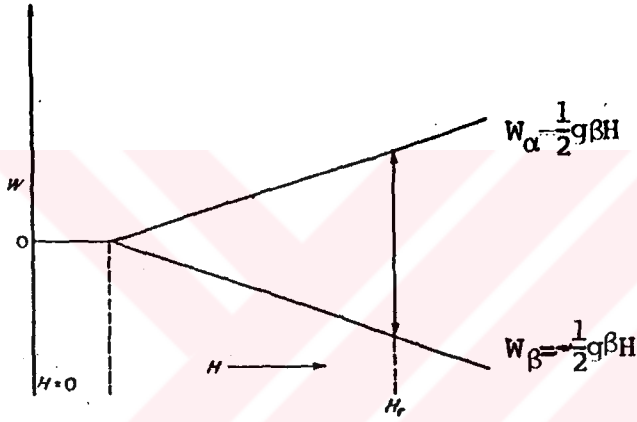
olur. Negatif işareti elektronun negatif yükünden ileri gelmektedir.

Belirli bir yönde açısal momentumun kuantizasyonu, manyetik alanda manyetik dipollu bir sistemin enerji seviyelerinin kuantizasyonuna götürür.  $W = -\mu_z H$  ifadesini yalnızca  $\frac{1}{2}$  spinli bir

sisteme uygular ve Denk 2.4'de yerine yazarsak

$$W = g\beta H M_s \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir.  $M_s$  nin mümkün değerleri  $\frac{1}{2}$  ve  $-\frac{1}{2}$  olduğundan  $W$  nin mümkün iki değeri vardır ve bunlar  $\pm \frac{1}{2} g\beta H$  dir. Bunlara Zeeman enerjileri de denir. Bu Zeeman seviyeleri şekil 2.2'de gösterildiği gibi manyetik alanla lineer olarak artar.



Şekil 2.2. ESR absorpsiyonunu gösteren en basit sistem.  $W_\alpha$  ve  $W_\beta$  sırasıyla  $M_s = \frac{1}{2}$  ve  $M_s = -\frac{1}{2}$  hali için enerjilerdir.

2.1.2. Elektromanyetik Dalga ile Manyetik Dipolün Etkileşmesi  
Zeeman seviyeleri arasındaki geçişler, foton enerjisi  $h\nu$ , enerji seviyeleri farkı  $\Delta W$  ya eşit olduğu zaman meydana gelecektir. Yani geçiş şartı

$$\Delta W = h\nu = g\beta H_r \quad (2.6)$$

dır.  $H_r$  Denk 2.6'da verilen rezonans durumundaki manyetik alandır. Şekil 2.2'de gösterilen yukarı ve aşağı geçişler sırasıyla  $\Delta M_s = 1$  ve  $\Delta M_s = -1$ 'e uyar.

Kuantum sayılarıyla belirlenmiş farklı enerji seviyelerine sahip böyle bir sistem için bir özdeğer denklemi yazmak mümkündür.  $\lambda_i$ , dalga fonksiyonu  $\psi_i$  olan bir hal için özdeğeri gösterirse,

özdeğer denklemi

$$\hat{\Lambda}\psi_i = \lambda_i \psi_i \quad (2.7)$$

biçiminde yazılır. Burada  $\hat{\Lambda}$  bir operatördür. Operatörler üzerlerine inceltme işareti konularak belirtilmiştir.

$S = \frac{1}{2}$  li bir sistem  $M_s = +\frac{1}{2}$  kuantum sayılı iki hal ile karakterize edilir. Açısal momentumun manyetik alan yönü boyunca bileşeni  $M_s \hbar$  dir.  $\hat{S}$  açısal momentum operatörü olmak üzere

$$\hat{S}_z \psi_i = M_s \psi_i \quad (2.8)$$

ya da

$$\hat{S}_z \psi(M_s = +\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \psi(M_s = +\frac{1}{2}) \quad (2.9a)$$

$$\hat{S}_z \psi(M_s = -\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} \psi(M_s = -\frac{1}{2}) \quad (2.9b)$$

özdeğerleri  $+\frac{1}{2}$  olan özdeğer denklemleri yazılabilir. Özfonksiyonlar semboller kullanılarak basitleştirilir. Dirac bir öz durum için  $|\alpha\rangle$  gösterimini kullanmıştır.

$S = \frac{1}{2}$  bir sistem için en basit gösterim  $M_s = +\frac{1}{2}$  ve  $M_s = -\frac{1}{2}$  için sırasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$  sembollerinin kullanılmasıdır. Yani

$$|+\frac{1}{2}\rangle = |\alpha\rangle = \psi_\alpha \quad (2.10a)$$

$$|-\frac{1}{2}\rangle = |\beta\rangle = \psi_\beta \quad (2.10b)$$

olarak yazmaktır.  $M_s$  değerleri için enerjiler

$$\hat{H}\psi_i = W\psi_i \quad (2.11)$$

özdeğer denkleminde elde edilir. Burada  $\hat{H}$  spin hamiltonien operatörüdür.

$H$  ve spin açısal momentumunun  $z$  bileşeninin öz fonksiyonları aynıdır. O halde enerji özdeğerli

$$\hat{H}|\alpha\rangle = W_\alpha |\alpha\rangle \quad (2.12a)$$

$$\hat{H}|\beta\rangle = W_\beta |\beta\rangle \quad (2.12b)$$

olan iki özdeğer denklemi yazılabilir.

$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H$  olduğundan manyetik moment ile spin açısal momentumu

ilişkili olması gerekir. Denklem 2.4'de  $\mu_z = -\gamma M_S \hbar$  olduğu görüldü. O halde manyetik moment operatörü  $S_z$  ile orantılı olmalıdır. Yani

$$\hat{\mu}_z = -\gamma \hat{S}_z \hbar = -g\beta \hat{S}_z \quad (2.13)$$

dir. Denklem.2.1'in de yardımıyla spin hamiltonien operatörü

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. O halde özdeğer denklemleri

$$\hat{H} |\alpha\rangle = g\beta H \hat{S}_z |\alpha\rangle = \frac{g\beta H}{2} |\alpha\rangle \quad (2.15a)$$

$$\hat{H} |\beta\rangle = g\beta H \hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{g\beta H}{2} |\beta\rangle \quad (2.15b)$$

olur.  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  halleri arasındaki geçiş için  $\Delta W = W_\alpha - W_\beta = g\beta H_r = h\nu$ . Daha genel bir ifade için Denk. 2.11'in her iki yanını soldan  $\psi_i$  ile çarpıp tüm uzay üzerinden integre edersek

$$\int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = W \int \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (2.16)$$

( $\tau$  bir ya da daha çok değişkenli integrasyonu gösterir) ifadesini elde etmiş oluruz. Eğer  $\psi_i$  normalize ise,

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 \quad \text{ve} \quad W_i = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau \quad (2.17)$$

olur. Dirac gösterimine göre  $\psi_i^* = \langle \psi_i |$  ve bu gösterim de kullanılırsa

$$\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau = W_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \quad (2.18)$$

denklemini elde edilir. Yani

$$W_i = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle \quad (2.19)$$

sonucu ortaya çıkar.  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  hali için enerji

$$W_\alpha = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle = +\frac{1}{2} g\beta H \quad (2.20a)$$

$$W_\beta = \langle \beta | \hat{H} | \beta \rangle = -\frac{1}{2} g\beta H \quad (2.20b)$$

denklemleri elde edilir. Burada  $\psi_i' \neq \psi_i$  için  $\langle \psi_i' | \psi_i \rangle = 0$  dir.

Zeeman düzeyleri arasındaki geçişler elektromanyetik momentin yönünde bir değişmeye neden olur. Zaten geçiş, e.m.d. böyle bir yönlendirme meydana getirdiğinde oluşur. Geçişlerin mümkün olması için e.m.d'nin osilasyon yapan manyetik alanının bir bileşeni durgun manyetik alana dik olarak polarize olması gerekir.

Paramanyetik numuneler tarafından rezonans absorpsiyonunun incelenmesinin iki yolu vardır. Birincisi Zeeman seviyeleri farkı durgun manyetik alanla sabitleştirilir ve mikrodalga frekansı rezonans absorpsiyonu oluncaya kadar değiştirilir. İkincisi ise mikrodalga frekansı sabit tutularak manyetik alan değiştirilir. Alanı değiştirmek daha kolay olduğu için genelde ikinci yöntem kullanılır.

### 2.1.3. g Çarpanı

Rezonans denklemindeki g çarpanı,

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} \quad (2.21)$$

yalnızca izotropik sistemlerde manyetik alanın doğrultusundan bağımsızdır. Örneğin bir alkali halojenürde negatif iyon boşluğundaki bir elektron(F merkezi) katyonların düzenli oktehdral yerlerinin merkezindedir ve g çarpanı izotropiktir.

## 2.2. ESR Spektrometresi

Çiftlenmemiş elektron kapsayan bir sistemde ESR absorpsiyonunun incelenmesi için durgun manyetik alan içeren bir spektrometre gerekir. Basit bir sistem Şekil 2.3 'de gösterilmiştir. ESR spektrometresinde sabit mikrodalga frekansı kullanılır ve durgun manyetik alan değiştirilerek spektrum kayıt edilir.

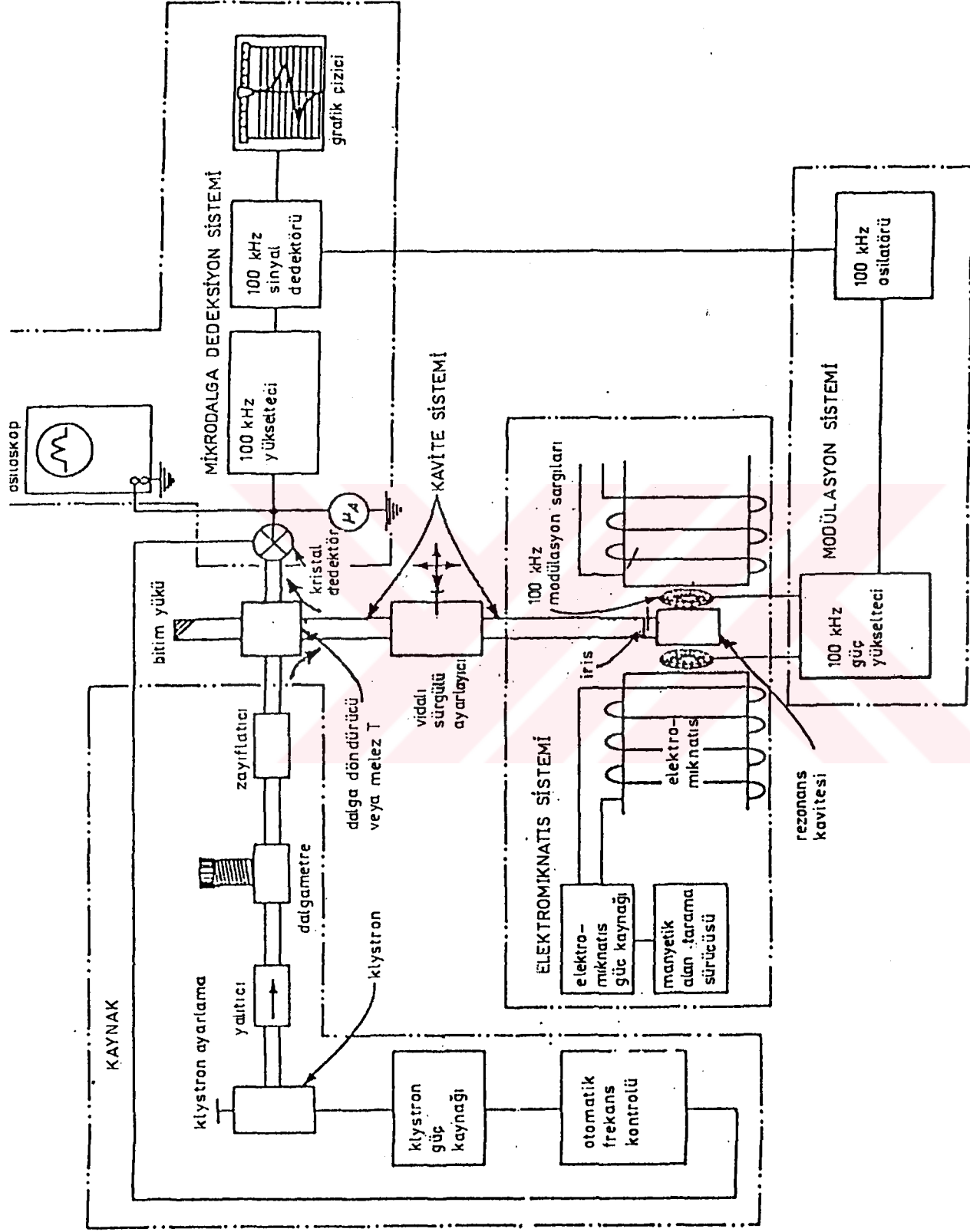
Bu işler enerji düzeyleri farkı, manyetik alanın değişmesiyle değiştiğinden ötürü mümkündür. Oysaki mikrodalga frekansı değişken olması durumunda yüksek duyarlılık elde etmek çok zordur. Zorluk mikrodalga rezonans kavitesinin sabit frekans karakteristiğinden gelir. Spektrumdaki absorpsiyon çizgileri, iki enerji düzeyi farkı gelen mikrodalga fotonunun enerjisine eşit olduğu zaman gözlenir. Numune tarafından bu fotonun absorpsiyonu dedektör akımında bir değişime karşılık gelir. Absorpsiyon sinyalinin doğrudan alınması yalnızca çiftlenmemiş elektronun yüksek konsantrasyonunu kapsayan numuneler için mümkündür..

Spektrometredeki alan modülatörü  $H_0$  durgun manyetik alan bileşeninin değişimini sağlar. Böylece manyetik alan  $H_r$  rezonans alanından periyodik olarak geçer. Dedektörde kullanılan sinyal modülasyon frekansındaki değişen bir voltajdır. Bu sinyal geniş bir band yükselticisiyle büyütülerek modülasyon voltajını tarayan bir osiloskopta görülebilir.

### 2.2.1. Deneysel Durumların Seçimi

Pratikte rezonans durumu  $h\nu = g\beta H$  herhangi bir frekans için sınırlıdır. ESR absorpsiyonu bir kaç gaussluk alandan 20.000 G luk alanlara kadar görülebilir. Fakat radyasyon frekansının seçimini sınırlayan bir kaç durum vardır. ESR spektrometresinin duyarlılığı  $\nu^2$  ile orantılı olarak artmasından, frekansın mümkün olduğu kadar yüksek tutulması istenebilir. Fakat uygulanan mikrodalga frekansında üç faktör bir sınırdan yer alır. Birincisi numunenin büyüklüğüdür. Yüksek frekanslarda (30-40GHz), mikrodalga-rezonans-kavitesi boyutları bir kaç milimetre sınırlıdır. Böylece birim hacim duyarlılığı yüksek olmasına karşın örneğin hacmi  $0,02 \text{ cm}^3$  ile sınırlıdır. İkincisi yüksek frekans için örnek üzerine homojen yüksek manyetik alanlar gerekir. Kullanılan mıknatıslarla 25.000 G dan daha büyük homojen man-





Şekil 2.3 Tipik ESR spektrometre aletinin blok diagramı

yetik alanlar sağlamak zordur. Üçüncüsü ise sulu numuneler için dielektrik absorpsiyon frekansı artarken duyarlılık bozulur. Bu ve diğer nedenler spektrometrelerin çalışma frekansının 9,5 GHz'e yakın seçimiyle sonuçlanmıştır. Bu frekanstaki mikrodalga, x-band klaystronu ile üretilir. Bu klaystronun frekans sınırı 8,2 den 12,4 GHz'e kadardır. Tek kristaller ve düşük dielektrik kayıplı numuneler için 35 GHz de çalışmanın yararlı olacağı bulunmuştur. Bu frekans ise Q bandı denen ve 33 den 50 GHz'e kadar değişebilen bölgeye düşer.

### 2.2.2. Tipik Spektrometre Düzeni

Modern spektrometrelerde yüksek duyarlılık elde etmek amaçlanır. Pek çok aletle teorik sınırlamalara kapalı bir duyarlılığa yaklaşılmıştır. Şekil 2.2'de bileşenleri gruplarının fonksiyonu olarak tipik bir spektrometre gösterilmiştir. Şekilde "kaynak" isimli bölge mikrodalga ışınının şiddetini ve frekansını ölçen ve kontrol eden bileşenleri içerir. "Kavite sistemi" örneği tutar ve örneğe giden ve gelen mikrodalga ışınını doğrultur ve kontrol eder. "Dedeksiyon ve modülasyon sistemleri" sinyali gözler ve kaydeder. Son olarak "mıknatıs sistemi" ise homojen manyetik alanı sağlar.

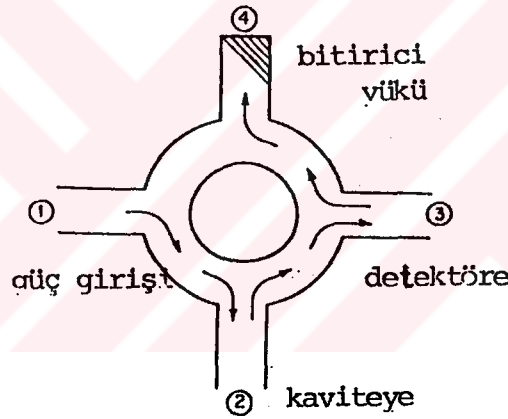
2.2.2a Kavite Sistemi; ESR spektrometresinin kalbi örneğin bulunduğu rezonans kavitesidir. Kavite boyutlarına uyan bir buçuk dalgaboylu frekansa temel frekans denir. Bu frekans artan kavite boyutlarıyla azalır. ESR tekniğinde yararlı olması için bir kavite modu a) yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması b)  $H_1$  in maksimum durumunda örneğin yerleşimine izin vermesi ( $H_1$ , e.m.d. manyetik alan bileşeni) c) H durgun alana dik  $H_1'$  e sahip olması gerekir.

Herhangi bir rezonans sistemin tepkimesinin verimi veya kalitesi yaygın olarak Q ile gösterilen yararlı bir faktörle açıklanır ve aşağıdaki gibi verilir.

$$Q = \frac{2\pi \cdot (\text{Kavitede depolanan maksimum mikrodalga enerjisi})}{(\text{Peryod başına harcanan enerji})} \quad (2.22)$$

Depolanan enerji genellikle kavite hacmi ile artar.  $Q$ , kavite duvarlarında ya da numunede akımlardan gelen enerji kaybının azaltılmasıyla artırılabilir.

Döndürücü, tersine işlemeyen bir aygıttır. Özelliği ise ileri giden ve geri gelen dalgalar için aynı işlemi yapmamasıdır. İleri giden dalganın az kayıpla geçmesini sağlarken diğerini güçlü bir şekilde azaltır. Döndürücü kaviteye giden mikrodalga gücünü ve kaviteden detektöre yansıyan sinyali yönlendirmede kullanılır. Şekil 2.4' de döndürücünün dörtlü işlemi gösterilmiştir. Şekildeki bitirici yükü adlı kısım detektör kolundan yansıyan gücü absorplar.



Şekil 2.4. Kollar boyunca mikrodalga geçiş yönlerini gösteren 4 kollu bir mikrodalga döndürücüsü.

2.2.2b Kaynak: Klystron, küçük frekanslarda odaklanmış mikrodalga osilasyonu üretebilen bir aygıttır. Bir klystron bir kaç modda çalışabilir. Fakat genellikle en yüksek güç çıkışına uyan seçilir. Kavite tarafından rezonans absorpsiyonu nedeniyle kavite rezonans frekansına uyan modun o bölgesinde keskin bir çukur oluşur. Rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğu gelen e.m.d'nin frekansına çok duyarlı olmasından klystron frekansının çok kararlı olması istenir. (Frekans değişimi gerçek çizgi genişliği ile mukayese edildiğinde çok küçük olmalıdır). Sabitleştirme

otomatik frekans kontrol sistemiyle sağlanır. Klystron frekans içinde örnek bulunan kavitenin rezonans frekansına kilitlenebilir.

İzolatör, döndürücü gibi uygun yönde mikrodalga enerjisini geçiren, tersine geçirmeyen bir aygıttır.

Zayıflatıcı numune üzerine gelen mikrodalga gücünün düzeyini ayarlayan absorplayıcı eleman içerir.

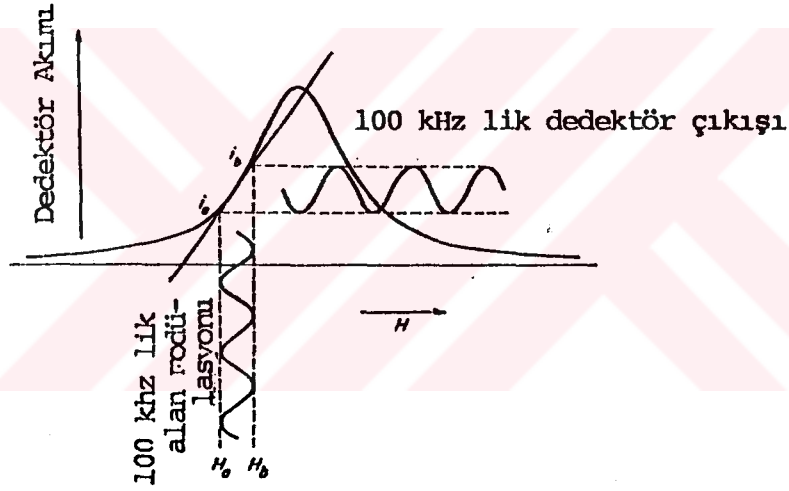
**2.2.2c Mıknatıs Sistemi:** Mıknatıs durgun manyetik alan kaynağıdır. Bu alanın örnek üzerinde kararlı olması gerekir. Kararlılık yüksek ve düzenli güç uygulayan manyetik enerjiyle sağlanır. Alan değişimleri sıvı çözeltilerdeki organik serbest radikaller için 10 mG da tutulması gerekir. Buna rağmen çoğu inorganik sistemler için  $\sim 1$  G luk kararlılık ve düzgünlük yeterlidir.

**2.2.2d Modülasyon ve Deteksiyon Sistemleri:** Spektrometrenin dezavantajı çıkış sinyaline gürültü bileşenlerinin katkısının olmasıdır. Bu yüzden faz duyarlı deteksiyon tekniğinde modülasyon frekansına kilitli frekanslara gürültü bileşenlerini sınırlamak için küçük genlikte manyetik alan modülasyonu kullanılır. Bu genelde 100 kHz modülasyon alanı olarak durgun alan eksenine boyunca kavitenin her bir yanına küçük Helmholtz bobinlerinin yerleştirilmesiyle elde edilir. 100 kHz alanın içeri girmesini sağlamak için çok ince kavite duvarları kullanılır. Bu durumlar altında detektöre ulaşan sinyal 100 kHz de modüle edilmiş olur.

Çok yaygın olarak kullanılan detektör, mikrodalga düzenleyicisi olarak rol oynayan bir silisyum kristalidir. Gelen ortalama güç yaklaşık 1 mW düzeyinde sabitleştirilirse detektör akımı mikrodalga gücünün karekökü olarak değişir.

Bir kristal detektör, detekte edilen sinyalin frekansıyla ters orantılı bir gürültü üretir ( $\frac{1}{f}$  kadar gürültü). Modülasyon frekansı genel olarak 100 kHz alınmasının nedeni bu frekansta  $\frac{1}{f}$  detektör gürültüsü diğer kaynaklardan gelen gürültüden daha az olmasıdır.

Eğer 100 kHz alan modülasyonun büyüklüğü çizgi genişliğiyle mukayese edilirse detekte edilen 100 kHz sinyalin büyüklüğü, modülasyon alanının merkezinde absorpsiyon eğrisinin eğimiyle orantılı olacaktır. Bu durum şekil 2.5'de gösterilmiştir. Seçilen bir noktada absorpsiyon eğrisinin eğimi modülasyon manyetik alanıyla kat edilmiş kısma karşılık gelen bölümdür. Toplam alan  $H_a$  ve  $H_b$  sınırları arasında değişirken detektör akımı  $i_a$  ve  $i_b$  limitlerinde sinüsel olarak değişecektir. Absorpsiyon eğrisinin eğimi



Şekil 2.5 Kristal detektör çıkış akımında 100 kHz lik alan modülasyonu etkisi.

sıfır olduğu zaman detektördeki 100 kHz lik bileşen sıfır olacaktır (örneğin rezonansta). Büküm noktalarında eğim maksimumdur. O halde bu durumda çıkış sinyalinin büyüklüğü de maksimum olacaktır. Faz duyarlı detektörün çıkış polaritesi soğurma eğrisinin eğimiyle belirlenir. Böylece küçük mod genliği için çıkış sinyali absorpsiyon sinyalinin birinci türevi olarak görünür. Çizgi genişliği mertebesinde modülasyon genliğini kullanmak çizgi şeklinin değişmesine götürür. Çıkış sinyali genellikle RC devresiyle süzülür.

### 2.2.3. Çizgi şiddetleri ve şekilleri

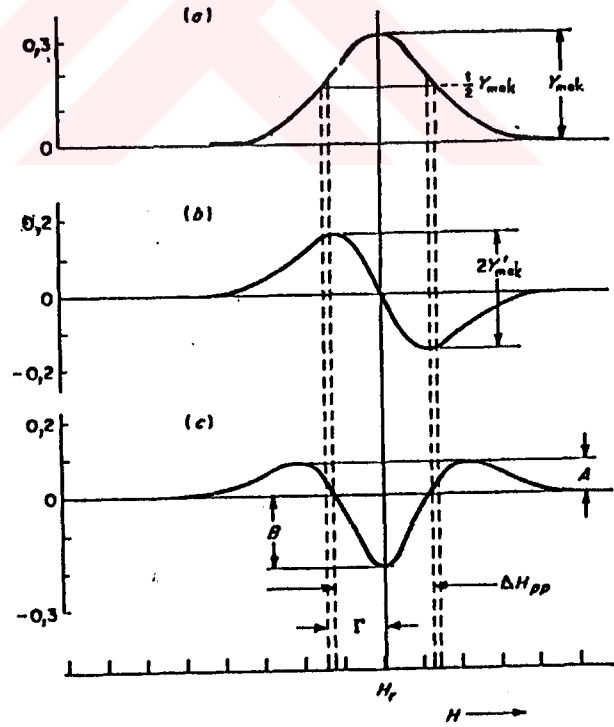
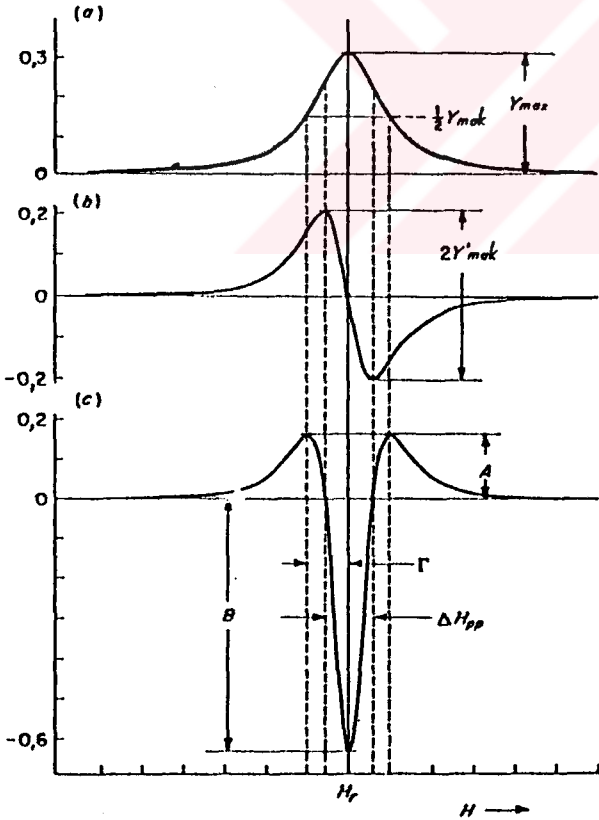
Bir çizginin etkin şiddeti  $p$ ,

$$p \propto Y'_{\text{mak}} (\Delta H_{\text{pp}})^2 \quad (2.23)$$

ifadesiyle verilir (Wertz ve Bolton, 1972). Burada  $2Y'_{\text{mak}}$  tepeden tepeye çizgi genliği,  $\Delta H_{\text{pp}}$  tepeden tepeye genişliktir. ESR çizgilerinin şekilleri genellikle Lorentzien ve Gaussien çizgi şekilleri ile mukayese edilerek açıklanır. Bunlar birinci ve ikinci türevleri ile beraber şekil 2.6 ve 2.7'de verilmiştir. Şekillerdeki  $Y_{\text{mak}}$  maksimum genlik ve  $2\Gamma$  yarı yükseklikteki tam genişliktir. İkinci türev çizgisi absorpsiyon tabiatına duyarlıdır.

#### Gaussien Çizgi Şekilleri

#### Lorentzien Çizgi Şekilleri



Şekil 2.6 Gaussien Çizgi Şekil.

- Absorpsiyon spektrumu
- Birinci türev spektrumu
- İkinci türev spektrumu

Şekil 2.7 Lorentzien Çizgi Şekilleri

- Absorpsiyon spektrumu
- Birinci türev spektrumu
- İkinci türev spektrumu

### 2.3. Durulma Mekanizması ve Çizgi Genişliği Değişimi

#### 2.3.1. Termal Denge ve Spin Durulması

Kaviteye konulan örnek tarafından e.m.d. nin absorpsiyonu yalnızca iki spin durumu arasında nüfus farkı olduğu zaman mümkün olur. Durgun bir manyetik alanda N tane spini olan makroskopik bir örnek düşünelim. Aşağı spin durumunda  $N_\beta$  kadar, üst spin durumunda  $N_\alpha$  kadar spin olsun. Termal dengede  $\beta$  halinde sıcaklığa bağlı küçük bir paramanyetiklik gösteren az spin fazlalığı vardır.  $\beta$  ve  $\alpha$  spinleri oranı Boltzmann dağılımına göre

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-g_N \beta_N H / kT} \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilir. Toplam spin sayısını  $N = N_\alpha + N_\beta$  dir.

$g_N \beta_N H \ll kT$  durumunda Denk. 2.24 Taylor serisine açılır ilk iki terim alınır  $N_\beta = N_\alpha \left[ 1 + \frac{g_N \beta_N H}{kT} \right]$  olur. Denklem 2.24 düzenlenmesiyle

$$N_\beta = \frac{1}{2} N \left[ 1 + \frac{(g_N \beta_N H)}{kT} \right] \quad (2.25a)$$

$$N_\alpha = \frac{1}{2} N \left[ 1 - \frac{(g_N \beta_N H)}{kT} \right] \quad (2.25b)$$

olduğu görülebilir. Alan boyunca yönlendirilmiş manyetik moment bileşeni ya  $\frac{1}{2} g_N \beta_N$  ya da  $-\frac{1}{2} g_N \beta_N$  dir. Termal dengede bütün örneğin manyetik momentini  $Ng_N^2 \beta_N^2 H / 4kT$  ye eşittir. Geçirgenlik  $\frac{1}{2}$  spinli çekirdek için

$$\chi = \frac{Ng_N^2 \beta_N^2}{4kT} \quad (2.26)$$

dir. Genelde I spinli bir çekirdeğin geçirgenliği

$$\chi = \frac{Ng_N^2 \beta_N^2 I(I+1)}{3kT} \quad (2.27)$$

ile verilir.

Şimdi spin sistemine osilasyon alanının uygulandığı durumu düşünelim. Zamana bağlı pertürbasyon teorisi farklı enerji düzeyli bir sisteme uygulanırsa a dan b seviyesine geçiş olasılığı

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|V|a\rangle|^2 \delta(E_b - E_a - h\nu) \quad (2.28)$$

dir. Burada  $\delta$  Dirac delta fonksiyonu olup  $E_b - E_a = h\nu$  olmadıkça sıfırdır. Yani

$$\begin{aligned} \delta(E_b - E_a - h\nu) &\rightarrow h\nu = E_b - E_a \\ &\rightarrow 0 \rightarrow h\nu \neq E_b - E_a \end{aligned}$$

dir. Ayrıca  $|\langle b|V|a\rangle|^2 = |\langle a|V|b\rangle|^2$  dir. Yani aşağıdan yukarıya yukarıdan aşağıya geçiş olasılıkları eşittir.

$\frac{1}{2}$  spinli bir sistem için uyarılmış spin geçişlerini  $P_{\alpha\beta}$  ve  $P_{\beta\alpha}$  olsun.  $P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = P$  olarak alınırsa  $\beta$  halindeki nüfus değişim miktarı

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} = P(N_\alpha - N_\beta) \quad (2.29)$$

olur. Nüfus farkını  $n$  ile gösterirsek yani  $n = N_\beta - N_\alpha$  alırsak  $N = N_\alpha + N_\beta$  'nin da yardımıyla

$$N_\beta = \frac{1}{2}(N+n) \quad \text{ve} \quad N_\alpha = \frac{1}{2}(N-n)$$

yani değişkenler elde edilebilir. Böylece

$$\frac{dN_\beta}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} \quad \text{ve} \quad \frac{dn}{dt} = -2Pn$$

ifadesinden nüfus farkının değişim miktarı

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (2.30)$$

olarak elde edilir. Burada  $n(0)$   $t=0$  daki nüfus farkıdır. Mikrodalga alanından soğrulan enerji miktarı değişimi

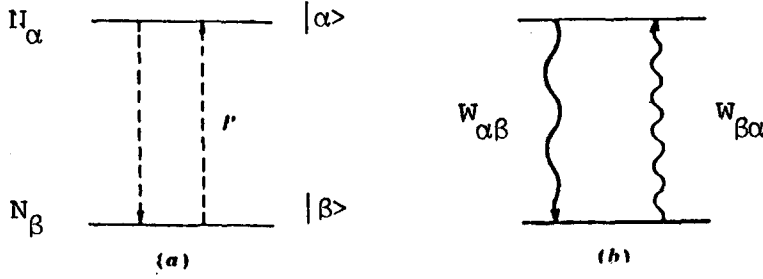
$$\frac{dE}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} (E_\alpha - E_\beta) + N_\alpha P_{\alpha\beta} (E_\beta - E_\alpha) = nP\Delta E \quad (2.31)$$

olarak elde edilir. Rezonans alanın uygulanması nüfus farkının üstel olarak bozulmasına neden olur. Fakat sonunda düzeyler yine eşit olarak nüfuslanacaktır. Bu duruma doyum denir. Denk. 2.31 bize ancak  $n$  sonlu olduğu zaman mikrodalga alanından enerji absorpsiyonunun olacağını gösterir. Bu nedenle rezonans



çizgisi eninde sonunda kaybolacaktır.  $|\beta\rangle$  ve  $|\alpha\rangle$  halindeki ışımamız geçişlere spin-örgü durulma zamanı denir.

Şimdi yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya geçiş enerjilerini farklı olarak alalım. Yani  $W_{\beta\alpha} \neq W_{\alpha\beta}$  olsun (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. a)  $\frac{1}{2}$  çekirdek spini için uyarılmış geçişler  
b) Kendiliğinden geçişler Boltzmann faktörleri

$N_\beta$  nın değişim miktarı

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\beta W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (2.32)$$

olur. Termal dengede  $\frac{dN_\beta}{dt} = 0$  olduğundan

$$\frac{dN_\alpha}{dN_\beta} = \frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} \quad \text{ve}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) + N(W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}) \\ &= -\frac{(n-n_0)}{T_1} \end{aligned} \quad (2.33)$$

denklemini elde edilebilir. Buradan  $n = N \left[ \frac{W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right]$  ve  $\frac{1}{T} = \left[ W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} \right]$  olur.  $T_1$  zaman boyutuna sahiptir ve spin-örgü durulma zamanı adını alır.  $T_1$ , serbest hüllere transfer edilmiş enerji için alınan zamanın ölçüsüdür.  $\frac{dn}{dt} = -2Pn$  geçiş yaptıran alanın etkisi ve  $\frac{dn}{dt} = -\frac{(n-n_0)}{T_1}$  durulma etkisini gösteren bu terimleri toplarsak  $\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{(n-n_0)}{T_1}$  olur. Termal dengede  $\frac{dn}{dt} = 0$  olduğundan

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (2.34)$$

sonucu elde edilir. O halde doyumdan sakınmak için P geçiş yaptıran alanın karesiyle orantılı olduğundan düşük güçler kullanılır.

### 2.3.2. Lorentzien ve Gaussien Eğrileri

Spin durulmasından ötürü spin halleri sonlu bir ömüre sahiptir. Çizgi genişliğinin durumu belirsizlik denkleminde çıkarılabilir. Belirsizlik ilkesi  $\Delta\nu\Delta t \approx 1$  dir ve çizgi genişliği spin durulma zamanının tersiyle yani  $\frac{1}{T_2}$  ile orantılıdır.  $T_2$  spin-spin durulma zamanı olup,  $T_1$  ile birbirlerine çok az bağılılıkları vardır. Uyarılmış geçişler için  $g(\nu)$  bir şekil fonksiyonu olmak üzere geçiş olasılığı Denk . 2.28'e benzer olarak

$$p(\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b|\nu\rangle a \rangle|^2 g(\nu) \quad (2.35)$$

biçiminde ifade edilir. Şekil fonksiyonu  $\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1$  alınarak normalize edilir.  $g(w) = \frac{g(\nu)}{2\pi}$  olmak üzere Lorentzien eğrisi

$$g(w) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2 (w - w_0)^2} \quad (2.36)$$

ile verilir. Burada  $w = w_0$  rezonans durumu olup bu durumda keskin bir çizgi vardır. Çizgi genişliği  $\frac{2}{T_2}$  dir. Gaussien eğrisi

$$g(w) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} e^{-1/2 T_2^2 (w - w_0)^2} \quad (2.37)$$

dir ve çizgi genişliği  $\frac{2}{T_2 \sqrt{3}}$  dür (Carrington ve McLachlan, 1972). Çizgi şekilleri Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de verilmiştir.

### 2.3.3. Kısa ve Uzun İlgili Zamanları

Dipolar etkileşme nedeniyle ortaya çıkan spin-örgü ve spin-spin durulma zamanları sırasıyla  $T_1$  ve  $T_2$ ,  $\tau_c$  ilgili zamanına (moleküller dönme zamanı) bağlı olarak

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \left( \frac{g_N^4 \beta_N^4}{\hbar^2 r^6} \right) \left\{ \frac{2\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} + \frac{8\tau_c}{1 + 4w_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (2.38a)$$

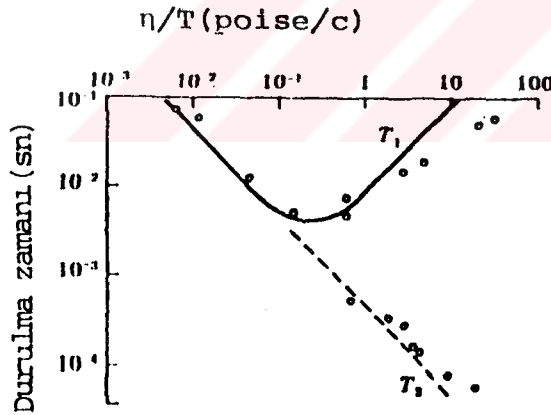
$$\text{ve} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \left( \frac{g_N^4 \beta_N^4}{\hbar^2 r^6} \right) \left\{ 6\tau_c + \frac{10\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4w_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (2.38b)$$

denklemleriyle verilir (Corrington ve McLachn, 1972). Burada  $w_0$  Larmor frekansıdır.  $w_0 \tau_c \ll 1$  için  $T_1 = T_2$  ve  $\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \left( \frac{g_N^2 \beta_N^2}{h^2 r^6} \right) \tau_c$

dir. Bu spin-örgü durulma zamanına diğer moleküllerdeki protonların manyetik alanını içeren öteleme teriminden ilave edilmesi gerekir. O halde toplam durulma miktarı dönme ve öteleme terimlerinin toplamı olarak

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{dön}} + \left( \frac{1}{T_2} \right)_{\text{öte}} \quad (2.39)$$

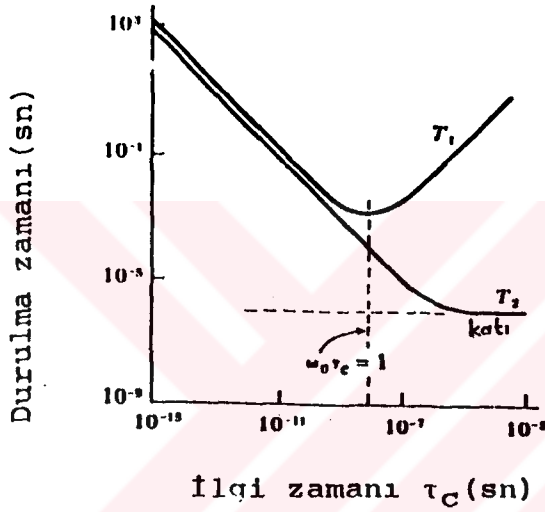
ile verilir.  $w_0 \tau_c \ll 1$  için  $T_1 = T_2$  olduğundan Denk. 2.39'daki her iki katkı  $\frac{\eta}{T}$  ile orantılı olması gerekir. Birincisi ilgi zamanı  $\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}$  ye ikincisi küresel bir molekül için  $\frac{1}{D} = \frac{6\pi \eta a}{kT}$  olan difüzyon katsayısına bağlıdır. Buradaki  $\eta$  viskozite katsayısıdır. Bu gliserindeki protonların durulma zamanları ölçümü üzerine yapılan Bloembergen deneyleri ile doğrulanmıştır. Deneysel sonuçlar  $\frac{\eta}{T}$  ye karşı  $T_1$  ve  $T_2$  nin logaritmalari olarak Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. 60 ve 35°C arasında gliserindeki protonların durulma zamanları.

$\frac{\eta}{T} < 10^{-1}$  olduğu şeklin sol tarafı  $T_1$  ve  $T_2$  nin eşit olduğu doğru çizgiyi gösterir. Fakat daha yüksek viskozluklarda  $T_1$  ve  $T_2$  birbirlerinden ayrılır. Bu ise sıvının viskozluğunun ilgi zamanı ile arttığını rezonans frekansı  $w_0$  in azaldığını  $w_0 \tau_c > 1$

olduğu zaman sifıra yaklaştığını gösterir. Sonuç olarak  $T_2$  nin değeri sürekli olarak azalır fakat spin-örgü durulma zamanı çok uzun olur. Uzun ilgi zamanının limiti durumunda  $T_1, \frac{1}{\tau_c}$  yerine  $\tau_c$  ile orantılıdır. Uzun ve kısa ilgi zamanları arasında  $T, \omega_0 \tau_c = 1$  de minimumdan geçer. Bu durum Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Çizgi genişliği  $\frac{1}{T_2}$  donma durumu oluncaya kadar  $\tau_c$  ile lineer olarak artar.



Şekil 2.10. Südaki protonlar için ölçülmüş ilgi zamanının fonksiyonu olarak  $T_1$  ve  $T_2$  nin teorik davranışı.

#### 2.3.4. Spin-dönme Etkileşmesi

Spin-dönme etkileşmesine bir moleküldeki elektron dağılımından ileri gelen moleküler manyetik moment hareketiyle oluşan manyetik alanlar neden olur. Şimdi bir çekirdek ile elektron durumunu düşünelim. Moleküler dönme olurken elektronda R yarıçapı ile çekirdek etrafında döner. Dönme frekansı  $\nu = \frac{hJ}{2\pi I}$  ile verilir. Burada I eylemsizlik momentini J ise J. dönme haline karşılık gelen bir sayıdır. Elektronun oluşturduğu akım  $i = \frac{e}{c}v$  dür. Bu dönme hareketine eşlik eden manyetik moment ise

$$\mu_j = i(\pi R^2) = \left(\frac{eh}{2\pi mc}\right) J \approx \mu_N J \quad (2.40)$$

ve  $I=MR^2$  dir (Farrar ve Becker, 1971). Denklem.2.40'daki M çekirdeğin kütlesi  $\mu_N$  çekirdek manyetonudur. Elektronun hareketiyle meydana gelen manyetik moment çekirdekte  $\mu_N J/R$  mertebesinde bir yerel manyetik alan meydana getirir. Hidrojen için bu yerel alan 35G ve HCl'deki hidrojen çekirdeği için 10 G dur. Bu etki dönme hızı ile doğru, eylemsizlik momentiyle ters orantılıdır. Bu yüzden küçük moleküller için çok daha büyüktür. İç moleküller etkileşimleri az ya da hiç olmayan simetrik moleküller daha büyük hızlara sahip olmalarından ötürü daha çok etkilendir. Bu etkileşim için hamiltonien

$$H_{sr} = -h\vec{I} \cdot C \cdot \vec{J} \quad (2.41)$$

ile verilir. Burada  $\vec{I}$  çekirdek spin operatörü,  $\vec{J}$  moleküler dönme ya da açısal dönme operatörü ve C spin dönme tensörüdür. Bu durumda çarpışmalar, molekülün bir ya da her iki yönde görünmez değişimlerine neden olur. Ayrıca açısal momentumun büyüklüğünde de değişme olacaktır. Dönme, rezonansı çekirdekteki yerel alanda düzensizlik oluşturur. Sıvılar için (izotropik moleküler dönme durumu) durulma miktarı

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \left( \frac{2\pi I k T}{h^2} \right) C_{et}^2 \tau_j \quad (2.42)$$

dır. Burada  $C_{et}^2 = \frac{1}{3} (2C_1^2 + C_{11}^2)$  ve  $\tau_j$  açısal momentum ilgi zamanı olup molekülün verilen bir kuantum durumunda harcadığı zamanın ölçüsüdür.

Açısal momentum ilgi zamanı  $\tau_j$ , moleküler dönme ilgi zamanına

$$\tau_c \text{ ye } \tau_c \tau_j = \frac{I}{6\pi k T} \quad (2.43)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada I molekülün eylemsizlik momenti, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Bu denklem yalnızca sıvının kaynama noktasının altındaki sıcaklıklar da geçerlidir. Bu durulma zamanı ile diğer durulma zamanları arasında en önemli fark örneğin sıcaklığı artarken  $\tau_c$  nin azalıp dolayısıyla  $\tau_j$  nin artmasıdır. Sıcaklık arttıkça madde buharlaşır çarpışmalar daha az sıklıkta meydana gelir ve molekül verilen bir açısal momentum durumunda daha uzun süre kalır. Bu da  $\tau_j$  nin artması demektir. Oysaki moleküler dönme hızlandığından

$\tau_c$  azalır. Sonuç olarak spin-dönme etkileşiminde sıcaklık artarken  $T_1$  azaldığını söyleyebiliriz. Bu davranış ise bilinen diğer durulma mekanizmalarına göre terstir ve bu çalışmada zeolit gözeneklerindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  kompleksinin ESR spektrumlarında aynı durum gözlenmiştir.

### 2.3.5. Çizgi Genişliği

Çizgi genişliği

$$\frac{1}{T_2} = A + BM_I + CM_I^2 \quad (2.44)$$

ifadesiyle orantılı olarak verilir (Thomson ve Edwin, 1971).

Hızlı dönme durumunda

$$A = \frac{1}{T_{20}} + \frac{2}{15} (\Delta g)^2 \left( \frac{\beta H_0}{\hbar} \right) \tau_c + \frac{1}{20} (\Delta a)^2 I(I+1) \tau_c \quad (2.45a)$$

$$B = -\frac{4}{15} \left( \frac{\beta H_0}{\hbar} \right) (\Delta g \cdot \Delta a) \tau_c \quad (2.45b)$$

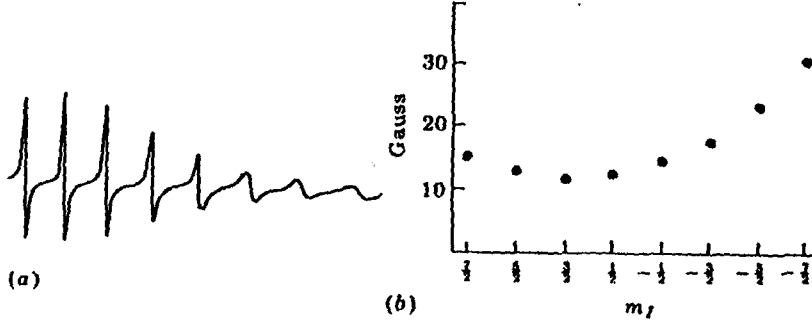
$$C = \frac{1}{12} (\Delta a)^2 \tau_c \quad (2.45c)$$

dır. Burada  $(\Delta a)^2 = (a_{xx} - a_0)^2 + (a_{yy} - a_0)^2 + (a_{zz} - a_0)^2$  ve  $\Delta g \Delta a = (a_{xx} - a_0)(g_{xx} - g_0) + (a_{yy} - a_0)(g_{yy} - g_0) + (a_{zz} - a_0)(g_{zz} - g_0)$  dir.  $a_0$  ve  $g_0$ ,  $a$  ve  $g$  nin izotropik değerleridir. Yani

$$a_0 = \frac{1}{3} (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})$$

$$g_0 = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

dir. Çekirdek spin hali  $M_I$  ya çizgi genişliğinin antisimetrik bağımlılığını  $T_2$  deki  $BM_I$  terimi gösterir. Bu  $\text{VO}^{+2}$  iyonunun ESR spektrumunda gözlenmiş ve sonuçlar Şekil 2.11 de verilmiştir.



Şekil 2.11 a) Bir çözeltideki  $VO^{+2}$  nin inceyapı spektrumu. Çizgi genişliği düzenli olsaydı bütün çizgiler aynı yükseklikte olurdu b) Çizgi genişliğinin  $M_I$  ya karşı çizilmiş grafiği (Carrington, 1972).

Şekil 2.11 inceyapı çizgi genişliğinin  $M_I$  ya antisimetrik bağımlılığını gösterir. Kivelson teorisi daha genel olarak,  $\frac{1}{T^2}$  ifadesinde  $EM_I^3$  ve  $FM_I^4$  terimlerini de kapsar. Fakat bu terimler genellikle küçüktür.

### 3. ESR TEKNİĞİNİN UYGULANMA ALANLARI VE UYGULAMA ŞEKİLLERİ

#### 3.1. Çekirdek İnceyapı Etkileşmesi

Eğer bir elektronun spini ile manyetik alanın etkileşmesi tek etkin olay olsaydı bu takdirde ESR spektrumunda tek çizgi oluşurdu. Bu durumda spektrumdan elde edilecek tek bilgi  $g$  faktörü olurdu ki ESR spektrumu bize oldukça sınırlı bilgi sağlardı. Fakat çizgi belirtgenleriyle spektrumu zenginleştirecek diğer etkileşimler vardır. Bunlardan biri elektron spini ile çekirdek spini etkileşmesidir. Çiftlenmemiş bir elektronlu bir sistem düşünelim. Çokluk  $2s+1$  den bulunur. O halde tek elektronlu bir sistem için  $s=\frac{1}{2}$  ve çokluk  $M_s=\pm\frac{1}{2}$  olmak üzere ikidir. Şimdi elektron spin ve çekirdek spin etkileşimlerini de hesaba katalım. Çekirdek spini  $I$  için çokluk yine aynı şekilde  $2I+1$  den bulunur. Böylece her  $M_s$  hali  $I$  nin çokluk değeri kadar yarılacaktır. Örnek olarak bir proton durumunu düşürsek proton için  $I=\frac{1}{2}$  olduğundan çokluk  $2\frac{1}{2}+1$  den 2 ye eşit olur. Bu nedenle her  $M_s$  hali 2 ye yarıılır.

##### 3.1.1. Yerel Alan

$h\nu=g\beta H$  rezonans denklemindeki  $H$  alanı, çiftlenmemiş elektron tarafından görülen alanı gösterir. Eğer  $\vec{H}_{\text{yer}}$  şeklinde yerel bir alan varsa bu  $\vec{H}$  alanına eklenir ve  $\vec{H}_{\text{et}}$  olarak etkin alan bulunur. Yani

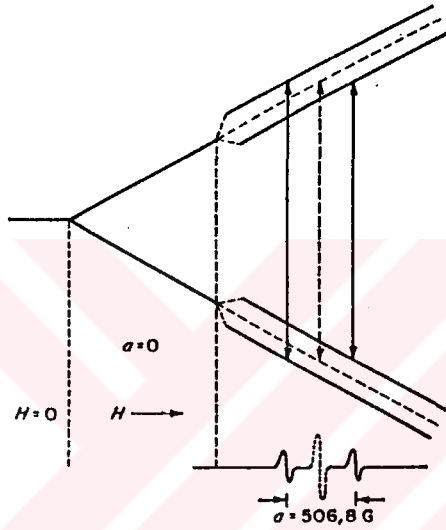
$$\vec{H}_{\text{et}} = \vec{H} + \vec{H}_{\text{yer}} \quad (3.1.)$$

dir. Çiftlenmemiş bir elektronun bir manyetik çekirdek ile etkileşmesine çekirdek inceyapı etkileşmesi denir. İnceyapı etkileşmesi izotropik (moleküler eksene göre  $H$  nin yöneliminden bağımsız) ya da anizotropik (yönelmeye bağlı) olabilir. En basit sistem çekirdek inceyapı etkileşmesinin bulunduğu hidrojen içindir. Proton spini  $\frac{1}{2}$  olduğundan  $M_I=\pm\frac{1}{2}$  olan iki izin verilmiş 2 değeri alır. Elektron da protonların katkıda bulunduğu iki mümkün yerel alanın birinde olacaktır. O halde rezonansın meydana geldiği iç manyetik alanın iki mümkün değeri vardır. Bunlar



$$H_r = (H' \pm \frac{a}{2}) = H' - aM_I \quad (3.2)$$

dir. Burada  $\frac{a}{2}$ , yerel manyetik alanın deęiridir.  $H'$ ,  $a=0$  da-  
ki rezonans alanıdır.  $a$  iki inceyapı çizgisinin yarıılma far-  
kıyla ölçülür. Bu yüzden inceyapı sabiti olarak isimlendirilir  
(Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Sabit mikrodalga frekansında manyetik alanın fonksiyonu olarak hidrojen atomunun enerji seviyeleri.  $a$  sıfır olsaydı noktalı çizgi görülecekti.

### 3.1.2. Hidrojen Atomu İçin Enerji Düzeyleri

Fermi bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin yaklaşık olarak

$$W_{izo} = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_e \mu_N \quad (3.3)$$

verildiğini göstermiştir (Wertz ve Bolton). Burada  $\psi(0)$  elektron dalga fonksiyonunun çekirdekdeki değeridir. Örneğin hidrojenin  $1s$  dalga fonksiyonu  $\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right)$ ,  $r_0$  ise ilk

Bohr yörünge yarıçapıdır.  $r=0$  da  $|\psi(0)|^2 = \frac{1}{\pi r_0^3}$  dür. Elektron ve çekirdeğin  $z$  yönündeki manyetik momentleri sırasıyla

$$\hat{\mu}_{ez} = -g\beta\hat{S}_z \quad (3.4a)$$

$$\hat{\mu}_{Nz} = -g_N\beta_N\hat{I}_z \quad (3.4b)$$

dır. Bu değerler Denk. 3.3'de yerlerine yazılırsa inceyapı etkileşmesi için Hamiltonien operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H}_{iso} &= \frac{8\pi}{3}g\beta g_N\beta_N \\ &= hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z \end{aligned} \quad (3.5)$$

olur. Burada  $A_0$  izotropik inceyapı sabitidir ve hertz cinsinden ölçülür.  $hA_0$  elektronla çekirdek arasındaki etkileşme enerjisini belirler.

O halde hidrojen atomu için spin hamiltonien operatörü Denk. 3.5'in de ilavesiyle

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z + hA_0 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (3.6)$$

biçimini alır. Bu denkleme ayrıca  $-g_N\beta_N H \hat{I}_z$  teriminin de eklenmesi gerekir. Fakat bu geçiş enerjilerini etkilemediğinden ihmal edilmiştir.  $S_z$  nin  $M_S$  özdeğerleri  $\pm\frac{1}{2}$  ve  $\hat{I}_z$  nin  $M_I$  özdeğerleri  $\pm\frac{1}{2}$  olması nedeniyle hidrojen atomu için 4 mümkün spin hali vardır... Bunlar

$$|\alpha_e, \alpha_N\rangle \quad |\beta_e, \alpha_N\rangle$$

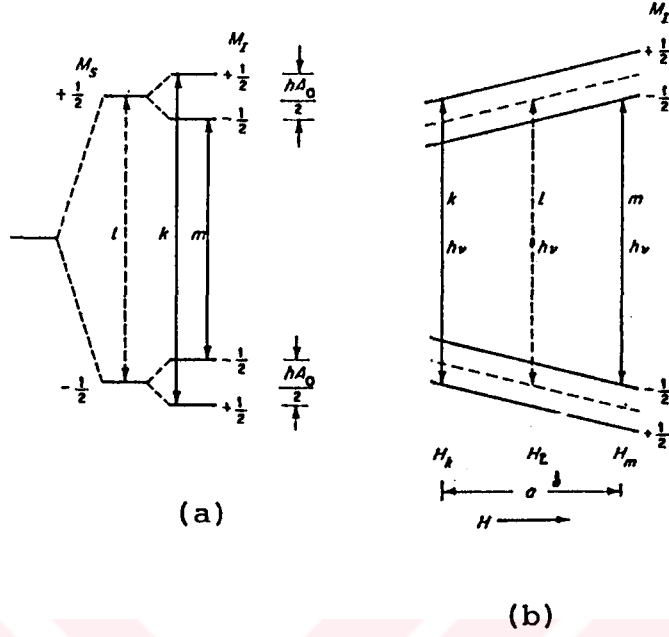
$$|\alpha_e, \beta_N\rangle \quad |\beta_e, \beta_N\rangle$$

dir.

$$\hat{S}_z |\alpha_e, \beta_N\rangle = \frac{1}{2} |\alpha_e, \beta_N\rangle \quad (3.7)$$

$$\hat{I}_z |\alpha_e, \beta_N\rangle = -\frac{1}{2} |\beta_e, \beta_N\rangle \quad (3.8)$$





Şekil 3.2(a) Sabit manyetik alanında (b) Sabit mikrodalga frekansında hidrojen atomunun enerji düzeyleri.

Bölüm 2 de de gösterildiği gibi seçim kuralları  $\Delta M_s = \pm 1$  dir. Bu geçişler spin açısal momentumunda  $\pm \hbar$  lik bir değişime karşılık gelir. Bir foton  $\pm \hbar$  ya eşit bir açısal momentuma sahiptir. O halde  $\Delta M_s = \pm 1$  ise foton absorplanır. Ayrıca toplam açısal momentumun korunumu için  $M_I$  değişmez kalmalıdır. Böylece seçim kuralları  $\Delta M_s = \pm 1$  ve  $\Delta M_I = 0$  olur. Bu seçim kuralları rezonans manyetik alanı sifıra yaklaştığında durumların karışımına bağlı olarak bozular. Katı halli sistemler için durumların karışımı yüksek mikrodalga frekanslarında meydana gelir.

İzin verilen iki geçiş için enerjiler

$$\Delta W_1 = W_{\alpha_e, \alpha_N} - W_{\beta_e, \alpha_N} = g\beta H + \frac{1}{2}hA_0 \quad (3.11a)$$

$$\Delta W_2 = W_{\alpha_e, \beta_N} - W_{\beta_e, \beta_N} = g\beta H - \frac{1}{2}hA_0 \quad (3.11b)$$

dir. İnceyapı etkileşmesi olmasaydı ( $A_0 = 0$ ) sabit H alanı altında  $\nu = \frac{g\beta H}{h}$  frekansında tek bir geçiş meydana gelirdi. Bu

Şekil 3.2b'de noktalı işaretlerle belirtilmiştir. Oysaki sıfırdan farklı inceyapı etkileşmesi için

$$\nu_k = \frac{g\beta H}{h} + \frac{1}{2}A_0 \quad M_I = +\frac{1}{2}$$

$$\nu_m = \frac{g\beta H}{h} - \frac{1}{2}A_0 \quad M_I = -\frac{1}{2}$$

frekanslarında iki geçiş meydana gelir. Eğer mikrodalga  $\nu_0$  da sabit tutulursa rezonans denklemi

$$h\nu_0 = g\beta(H_I + aM_I) = g\beta H_I + hA_0 M_I \quad (3.12)$$

olur.  $A_0 = 0$  için tek geçiş  $H_I = \frac{h\nu_0}{g\beta}$  rezonans manyetik alanında meydana gelir.  $A_0 = 0$  için ise geçiş iki rezonans alanda oluşur.

$$H_k = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{a}{2} \quad M_I = +\frac{1}{2}$$

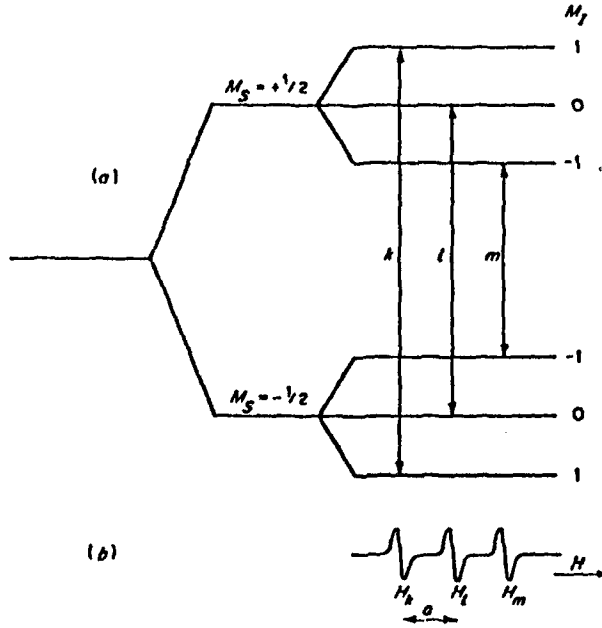
$$H_m = \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{a}{2} \quad M_I = -\frac{1}{2}$$

dir(Şekil 4b). Burada  $a$  ve  $A_0$   $g$  çarpanından bağımsız olarak biri diğerinden bulunamaz. Zira  $a = \frac{hA_0}{g\beta}$  dir.

Eğer  $I=1$  olursa ( $^2\text{H}$ (döteryum) atomu)  $M_I = \pm 1, 0$  değerlerini alır. Seçim kuralları  $\Delta M_S = \pm 1$  ve  $\Delta M_I = 0$  olduğundan sabit mikrodalga frekansında geçişler aşağıdaki rezonans alanlarında meydana gelir. Bunlar

$$H_k = \frac{h\nu_0}{g\beta} - a \quad H_L = \frac{h\nu_0}{g\beta} \quad H_m = \frac{h\nu_0}{g\beta} + a$$

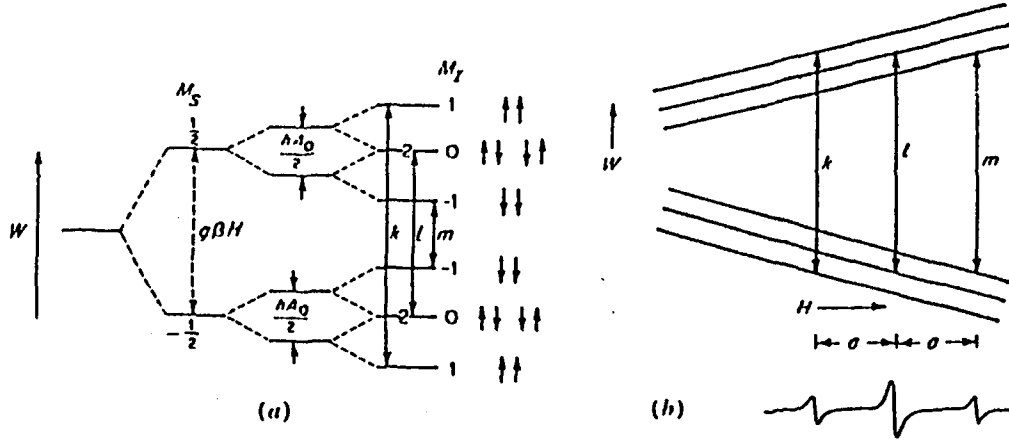
dir. Dejenere hal olmadığından bu çizgiler eşit şiddetlidir (Şekil 3.3).  $I = \frac{3}{2}$  için ise dört eşit şiddetli çizgi oluşur. Genelde çiftlenmemiş elektronlu bir çekirdeğin etkileşmesinde birbirlerinden  $a$  aralığı ile ayrılmış  $2I+1$  çizgi oluşur.



Şekil 3.3(a) Sabit alanda döteryum atomu için izin verilen geçişler ve enerji düzeyleri (b) Sabit frekanstaki spektrum.

### 3.1.3. Birden Fazla Çekirdekle Etkileşme Durumu

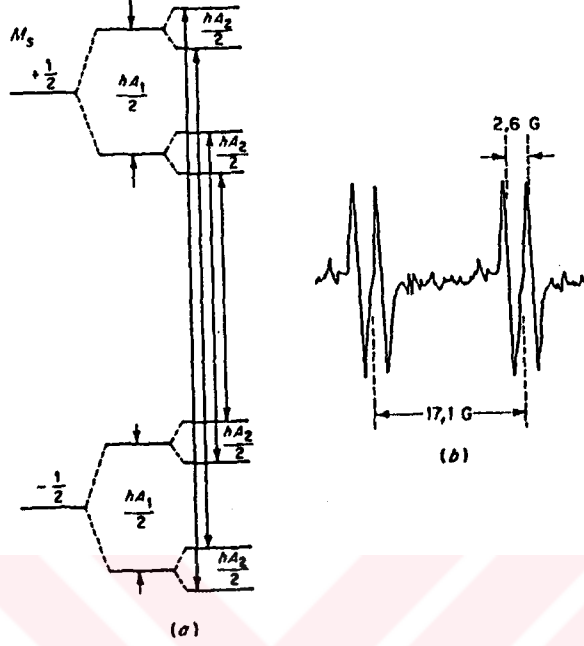
Özdeş çekirdek durumunda çekirdek, bütün çekirdek spinlerinin toplamına eşit bir spine sahip olarak düşünülebilir. O halde  $I$  spinli  $n$  özdeş çekirdek durumunda her  $M_S$  hali için  $(2nI+1)$  düzey oluşur.  $I=\frac{1}{2}$  spinli iki özdeş çekirdek durumunu örnek alarak alalım.  $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$  olduğundan her  $M_S$  hali 3 düzeye ayrılır. İlk çekirdekle etkileşme  $M_S = +\frac{1}{2}$  ve  $M_S = -\frac{1}{2}$  düzeylerinin  $\frac{hA}{2}$  lik bir farklı yarılmalarına neden olur. Daha sonra ikinci çekirdekten her bir düzey tekrar ikiye yarıılır. Aşırı ince yapı sabitleri (a) eşit olduğundan  $M_I = 0$  düzeyinde ikili dejenerelik görülür. Zira spini sıfır olan iki mümkün dejenerlik vardır. Böylece izin verilen çizgilerin etkin şiddeti 1:2:1 olur (Şekil 3.4). Seçim kuralları yine  $\Delta M_I = 0$   $\Delta M_S = \pm 1$  dir.



Şekil 3.4(a)  $I=\frac{1}{2}$  olan iki eşit çekirdek için sabit alanda geçişler ve enerji seviyeleri (b) Sabit frekanstaki geçişler ve enerji seviyeleri.

$I=\frac{1}{2}$  li üç özdeş çekirdek her bir  $M_s=+\frac{1}{2}$  ve  $M_s=-\frac{1}{2}$  halinin  $2nI+1=2\cdot 3\frac{1}{2}+1=4$  düzeye yarılmaya neden olur. Çekirdek spin halleri  $M_I=+\frac{1}{2}$  ve  $M_I=-\frac{1}{2}$  olan (diğerleri  $M_I=\frac{3}{2}$   $M_I=-\frac{3}{2}$ ) iç düzeylerde üç katlı dejenerlik vardır.  $n$  özdeş  $I=\frac{1}{2}$  li çekirdek halinde şiddet değerleri,  $(1+x)^n$  'in Binom açılımındaki katsayılarıdır. Katsayılar Pascal üçgeninden kolayca bulunabilir. Ayrıca  $2^n$  her bir  $M_s$  değeri için toplam enerji düzeyi sayısıdır.

Şimdi özdeş olmayan protonları kapsayan radikallerin durumunu göz önüne alalım. Özdeş olmayan protonlar farklı yarıma sabitlerine sahiptir. İki özdeş olmayan proton kapsayan bir radikalin farklı inceyapı kuplaj sabitleri sırasıyla  $A_1$  ve  $A_2$  olsun ( $A_1 \gg A_2$ ). Enerji düzeyleri çiziminden ilk protondan  $\frac{hA_1}{2}$  yarılmalarının gösterilmesiyle bulunabilir. Sonra oluşan 4 düzeyden herbirinin  $\frac{hA_2}{2}$  lik bir aralıkla iki düzeye ayrılması çizilebilir. Bu Şekil 3.5'de görülebilir.



Şekil 3.5(a) Sabit manyetik alanda  $\frac{1}{2}$  spinli iki farklı çekirdek için enerji düzeyleri yarılması (b) İki farklı çekirdeğe örnek olarak  $\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  radikalinin spektrumu. Büyük yarılma CH protonundan küçük yarılma OH protonundan gelir.

Eğer büyük inceyapı kuplajı ilk olarak alınırsa çoklu düzeylerin çakışması önlenebilir. Enerji düzeylerinin son durumu ayrılmaların yapıma sırasından bağımsızdır.

Genelde bir molekülde  $n$  ve  $m$  sayıda farklı özdeş proton grubu varsa spektrumdaki maksimum mümkün çizgilerin sayısı  $(n+1)(m+1)$  ifadesiyle bulunur. Keyfi sayıda özdeş proton grubu için çizgi sayısı  $\prod_i (n_i+1)$  denkle miyle verilir. Burada  $\prod_i$  bütün  $i$  değerleri üzerinden çarpımı gösterir. Spektrumdaki çizgilerin yeri inceyapı sabiti  $a_i$  nin bir fonksiyonudur ve  $k$  çizgisinin  $H_k$  alanı

$$H_k = H' - \sum_i a_i \tilde{M}_i \quad (3.13)$$



denklemiyle verilir. Burada  $H'$  spektrumun merkezindeki manyetik alan değeridir.  $\tilde{M}_i$  ise  $i$  inci grup özdeş protonların  $M_i$  değerlerinin toplamıdır.  $a_i$  negatif olmasından  $\tilde{M}_i$  değerleri yüksek alan tarafına doğru pozitif olur. Fakat  $a_i$  pozitif değer de alabilir.  $a_i$  nin işareti çizgilerin yerini değiştirmez.

### 3.2. Yönlenmiş Sistemlerde Anizotropik Etkileşmeler

Düşük vizkozluklu sulu çözeltiler için  $g$  çarpanı ve ince yapılı kuplaj  $A_0$  sistemin birer sabiti olarak verilir. Bunun aksine katı haldeki sistemler için ESR spektrumunun nitel görünüşü, manyetik alanda kristal numunenin durumuna bağlı olabilir.

Anizotropi gösteren sistemlerin önemli sınıflarından bir kaçını aşağıda verilmiştir.

- 1- Katılarda yönlenmiş serbest radikaller;
- 2- Tek kristallerde geçiş metal iyonları; bunların çoğu için  $S > \frac{1}{2}$  dir ve ESR spektrumu karışıklıklar gösterebilir.
- 3- Tek kristallerde paramanyetik nokta etkileri; bunlar uygun tuzaklama yerlerinde boşluklar ve elektronlar içerir.

#### 3.2.1. $g$ 'nin Anizotropisi

Dört katlı simetri eksenini içeren kübik bir sistem için  $\vec{H}$  doğrultusunu yani  $[100]$  doğrultusunu  $\vec{H}$  alanının doğrultusu alırsak bu durumda  $g$  çarpanı,

$$g_{11} = \frac{h\nu}{\beta H_{11}} \quad (3.14a)$$

olur. Kristali döndürürsek  $H$  alanı  $YZ$  ya da  $(100)$  düzleminde kalır.  $H$  alanının yönü  $[001]$  den  $[010]$  doğrultusuna değişir. Bu durumda bulunacak  $g$  çarpanı ise

$$g_1 = \frac{h\nu}{\beta H_1} \quad (3.14b)$$

olur. Buradaki  $g_{11}$  ve  $g_1$  alanın sırasıyla simetri eksenine (yada  $z$  eksenine) paralel ve dik olduğu  $H_{11}$  ve  $H_1$  yönelimleriyle alınan  $g$  çarpanlarıdır. Etkin  $g$  faktörü

$$g_{et}^2 = g_{11}^2 \cos^2 \theta + g_1^2 \sin^2 \theta \quad (3.15)$$

denklemden elde edilir. Burada  $\theta$  kusurun simetri eksenini ile  $\hat{H}$  arasındaki açıdır. Bu denklem 3 ya da daha çok simetrik eksenine sahip bütün  $S = \frac{1}{2}$  li sistemlere uygulanabilir. Eksensel simetriye sahip olan böyle sistemler için spin hamiltoniyeni

$$\hat{H} = \beta [g_1 (H_X \hat{S}_X + H_Y \hat{S}_Y) + g_{11} H_Z \hat{S}_Z] \quad (3.16)$$

dir.  $g$  çarpanının anizotropisi, elektron spin açısal momentumunun yörüngesel açısal momentumu ile kuplajından gelir.

### 3.2.2. Daha Düşük Simetrik Sistemler

X ve Y eksenleri eşit değilse kusur, eksensel simetriye sahip olmaz. Bu durumda spin hamiltoniyeni

$$\hat{H} = \beta (g_{XX} H_X \hat{S}_X + g_{YY} H_Y \hat{S}_Y + g_{ZZ} H_Z \hat{S}_Z) \quad (3.17)$$

ile verilir. Şayet bütün bozukluklar Z eksenini boyunca olsaydı spektrum yalnızca bir tek çizgi olurdu. Çizgi yeri sırasıyla X, Y ve Z eksenini boyunca araştırılırsa yerler  $g_{XX}$ ,  $g_{YY}$  ve  $g_{ZZ}$  ile açıklanır.

Keyfi bir yönelim için  $g$  nin etkin değeri

$$g_{et}^2 = g_{XX}^2 \cos^2 \theta_{HX} + g_{YY}^2 \cos^2 \theta_{HY} + g_{ZZ}^2 \cos^2 \theta_{HZ} \quad (3.18a)$$

$$= g_{XX}^2 l_X^2 + g_{YY}^2 l_Y^2 + g_{ZZ}^2 l_Z^2 \quad (3.18b)$$

dir. Burada  $\theta_{HX}$ ,  $\theta_{HY}$ ,  $\theta_{HZ}$  alanın sırasıyla X, Y ve Z eksenleriyle yaptığı açılardır. Bu açılarının kosinüsleri  $l_X$ ,  $l_Y$  ve  $l_Z$  ile gösterilmesi daha kullanışlıdır. Bunlara yön kosinüsleri denir. Denklem.3.18b

$$g_{et}^2 = \hat{I} \cdot {}^d g^2 \cdot \hat{I} \quad (13.19)$$

şeklinde yazılabilir.  $\hat{I}$  bileşenleri  $l_X$ ,  $l_Y$  ve  $l_Z$  olan bir vektördür.  ${}^d g^2$  esas değerleri  $g_{XX}^2$ ,  $g_{YY}^2$ ,  $g_{ZZ}^2$  olan köşegen bir tensördür. Yani

$$g_{et}^2 = \begin{vmatrix} 1_X & 1_Y & 1_Z \\ g_{XX}^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY}^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_{ZZ}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1_X \\ 1_Y \\ 1_Z \end{vmatrix} \quad (3.20)$$

dir. Genelleme yapılırsa keyfi eksenler için  $g$  nin sıfırdan farklı köşegen dışı elemanları vardır. Fakat sonradan köşegenleştirilir.

3.2.3. Katılarda  $g$  Tensörünün Deneysel Tayini  
 $g$  bir tensör olarak spin hamiltonien denklemi

$$H = \beta \vec{S} \cdot g \cdot \vec{H} \quad (3.21)$$

olarak yazılabilir. Eğer  $g$  değerleri  $x, y, z$  gibi keyfi bir dik eksen grubu seçilerek ölçülmüşse

$$= \beta \begin{vmatrix} S_x & S_y & S_z \\ g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{vmatrix} \quad (3.22)$$

olacaktır.  $g$  nin  $g_{yx}$  bileşeni  $\vec{H}$  alanı  $x$  eksenini boyunca uygulandığında  $y$  eksenini boyunca  $g$  ye katkı olarak düşünülebilir.  $x$  eksenini paramanyetik merkezin  $X, Z$  eksenlerine dik olmadığından bir  $H_x$  alanının  $X$  ve  $Z$  eksenleri boyunca manyetizasyonu bileşenleri vardır. Bu nedenle özel yönelimde bile ek bileşenler olacaktır. Bununla birlikte  $Z (\equiv Y)$  bir esas eksen olduğundan  $g_{xz}, g_{zx}, g_{yz}$  ve  $g_{zy}$  bileşenleri bu durum için sınırlıdır.

$g \cdot \vec{H}$  çarpımı etkin alan  $\vec{H}_{et}$  için

$$\vec{H}_{et} = g \cdot \vec{H} = g_{et} \vec{H} \quad (3.23)$$

olarak yazılabilir. Spin açısal momentumu,  $\vec{H}_{et}$  boyunca yöneleceğinden elektronun iki enerji düzeyi

$$W_1 = \frac{1}{2} \beta g_{et} H \quad (3.24a)$$

$$W_2 = -\frac{1}{2} \beta g_{et} H \quad \text{ve} \quad (3.24b)$$

enerji düzeyi yarılması

$$\Delta W = \beta g_{et} H \quad (3.25)$$

olur. Enerji bir sabittir, oysaki  $g \cdot \vec{H}$  çarpım bir vektördür. O halde bu vektörün büyüklüğünün bulunması gerekir. Bir vektörün büyüklüğünün karesi, vektörün kendisiyle çarpımına eşittir. Yani

$$\begin{aligned} (\Delta W)^2 &= \beta^2 g_{et}^2 H^2 = \beta^2 (\vec{H} \cdot g) (\vec{H} \cdot g) \\ &= \beta^2 \vec{H} \cdot g^2 \vec{H} \end{aligned} \quad (3.26)$$

dir. Buradaki  $g^2$ ,  $g$  matrisiyle transpozunun çarpımına eşittir. Soldaki  $\vec{H}$  bileşenleriyle  $H | \begin{matrix} 1_x & 1_y & 1_z \end{matrix} |$  ve sağdaki için

$$\begin{aligned} H \begin{vmatrix} 1_x \\ 1_y \\ 1_z \end{vmatrix} & \text{olarak yazılırsa} \\ g_{et}^2 H^2 &= H^2 \begin{vmatrix} 1_x & 1_y & 1_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1_x \\ 1_y \\ 1_z \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.27a)$$

ya da

$$g_{et}^2 = \begin{vmatrix} 1_x & 1_y & 1_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1_x \\ 1_y \\ 1_z \end{vmatrix} \quad (3.27b)$$

olur.  $g_{ij}^2$  elemanları  $xz, yz$  ve  $xy$  düzlemlerinde alanın ya da kristalin döndürülmesiyle deneysel olarak tayin edilebilir.  $xz$  düzlemi için  $\theta$ ,  $\vec{H}$  ve  $z$  eksenleri arasındaki açı ise  $L_z = \cos \theta$ ,  $L_x = \sin \theta$ ,  $L_y = 0$  olur. Bu takdirde

$$g_{et}^2 = \begin{vmatrix} \sin\theta & 0 & \cos\theta \\ g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta \end{vmatrix}$$

ve

$$g_{et}^2 = g_{xx}^2 \sin^2\theta + 2g_{xz}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (3.28a)$$

olur. Benzer olarak yz düzlemindeki dönme için

$$|l_x \ l_y \ l_z| = |0 \ \sin\theta \ \cos\theta| \text{ ve}$$

$$g_{et}^2 = g_{yy}^2 \sin^2\theta + 2g_{yz}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (3.28b)$$

son olarak xy düzlemindeki dönme için

$$g_{et}^2 = g_{xx}^2 \cos^2\theta + 2g_{xy}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{yy}^2 \sin^2\theta \quad (3.28c)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde de görüleceği gibi her bir düzlem için bulunacak üç nicelik vardır. Örneğin xz düzlemi için  $\theta=0$  ve  $\theta=90^\circ$  deki ölçümler sırasıyla  $g_{xx}^2$  ve  $g_{zz}^2$  ye eşittir.  $g_{xz}^2$  için en iyi değer  $\theta=45^\circ$  ve  $\theta=135^\circ$  de bulunabilir.  $g^2$  tensörünün bileşenleri bulunduğundan sonra köşegenleştirilir. Bu ise L matrisinin bulunmasıyla sağlanır. Öyleki

$$\begin{vmatrix} l_{Xx} & l_{Xy} & l_{Xz} \\ l_{Yx} & l_{Yy} & l_{Yz} \\ l_{Zx} & l_{Zy} & l_{Zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} l_{Xx} & l_{Yx} & l_{Zx} \\ l_{Xy} & l_{Yy} & l_{Zy} \\ l_{Xz} & l_{Yz} & l_{Zz} \end{vmatrix} \quad (3.29a)$$

$$= \begin{vmatrix} g_{XX}^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY}^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_{ZZ}^2 \end{vmatrix}$$

yani  $Lg^2L^T = g^2$  (3.29b) dir. Buradaki Laboratuvar eksenleri x,y,z olan paramanyetik kusurun XYZ moleküler eksenine bağlı yön kosinüsleridir. L bir uniter matristir. Bu yüzden  $L^T = L^{-1}$

$g^2$  nin esas bileşenleri bulunduktan sonra  $g$  nin esas bileşenleri için herbir köşegen elemanın karakökü alınır.  $g$  nin etkin değeri ise üç bileşenin ortalama değeridir. İki eşit bileşen durumu daha önce anlattığımız eksensel simetri durumudur.

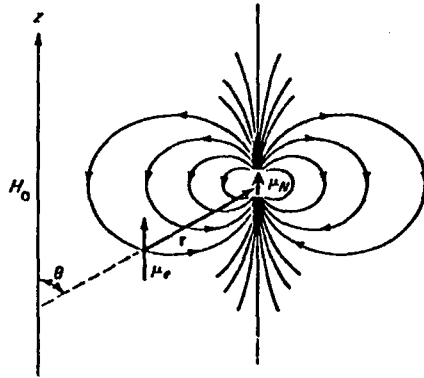
### 3.2.4. İnceyapı Kuplajının Anizotropisi

Çoğu yönlendirilmiş sistemlerde inceyapı yarılmasında da  $g$  deki gibi bir anizotropi olabilir. Bu inceyapı çok büyük ise tek bir kristalin küçük açılarla döndürülmesiyle bile spektrumun nitel görünüşü değişebilir.

$r$  uzaklığı ile birbirinden ayrılmış sabit bir elektron ile çekirdeğin dipolar etkileşme enerjisi klasik olarak

$$W_{\text{dip}} = \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_N}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (3.30)$$

ifadesiyle verilir. Buradaki  $r$ , bir elektronla bir çekirdeği birleştiren vektörü gösterir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Elektron'un dipol momentini  $\mu_e$  ile çekirdeğin dipol momentini  $\mu_N$ 'in etkileşimi.  $\theta$ ,  $r$  vektörü ile uygulanan alan arasındaki açıdır.

$\mu_e$  ve  $\mu_N$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin manyetik momentleridir ve  $\vec{S}, \vec{I}$  cinsinden eşitlikleri yerlerine yazılırsa hamiltonien

$$\hat{H}_{dip} = -g\beta g_N \beta_N \left[ \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (3.31)$$

olur.  $\hat{H}_{dip}$ , Denk. 3.31'in açılmasıyla görülebilen bir tensördür. Öyle ki

$$\begin{aligned} \hat{H}_{dip} = -g\beta g_N \beta_N \left[ \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_x \hat{I}_x + \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_y \hat{I}_y \right. \\ \left. + \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_z \hat{I}_z - \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_y + \hat{S}_y \hat{I}_x) \right. \\ \left. - \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_x) - \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_y \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_y) \right]. \end{aligned} \quad (3.32a)$$

$$= |\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z| (-g\beta g_N \beta_N) \begin{vmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle \\ -\left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle \\ -\left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle & -\left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{vmatrix} \quad (3.32b)$$

$$= h\vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I} \quad (3.32c)$$

dir. Tam hamiltonien için bu ifadeye izotropik inceyapı terimi ( $hA_0 \vec{S} \cdot \vec{I}$ ), elektron zaman terimi ( $\beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$ ) ve çekirdek zaman terimi ( $g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$ ) eklenmesi gerekir. Böylece

$$= \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + h\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (3.33)$$

olur. Burada  $\vec{A} = A_0 \vec{I} + \vec{T}$  dir.  $A_0$  izotropik inceyapı kuplaj sabiti  $\vec{I}$  ise birim matristir. Denklem 3.33 bir yaklaşıklıkla

$$\hat{H} = g\beta H M_s - g_N \beta_N \hat{H}_{et} \cdot \hat{I} \quad (3.34a)$$

olarak yazılabilir. Burada

$$\hat{H}_{et} = \hat{H} + \hat{H}_{iç} \quad (3.34b)$$

$$\hat{H}_{iç} = - \frac{h}{g_N \beta_N} \vec{S} \cdot \vec{A} = - \frac{h M_s}{g_N \beta_N} \vec{I} \cdot \vec{A} \quad (3.34c)$$

dir. Buradaki  $\vec{I}$ ,  $\vec{H}$  yönündeki birim vektör ve  $\hat{H}_{iç}$  elektron-çekirdek inceyapı etkileşmesine bağlı olarak çekirdekte oluşan manyetik alandır.  $|\vec{H}| \gg |\vec{H}_{et}|$  ise  $\vec{I}$  nın  $\vec{H}$  boyunca etkin bir şekilde yönlenmiş olduğu söylenebilir. Bu durumda Denk. 3.33

$$\hat{H} = g\beta H M_s + h M_s M_I \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - g_N \beta_N H M_I \quad (3.35)$$

biçimine girer.  $\vec{S}$  ve  $\vec{I}$ ,  $\vec{H}$  boyunca yönlenmiş olduğundan Denk 3.32a daki x ve y bileşenleri ihmal edilebilir. Etkileşen çekirdekte merkezi p yörüngesindeki bir elektron için Denk. 3.32a da z yerine  $r \cos \theta$  ve x,y yerine  $r \sin \theta$  yazılmasıyla

$$\hat{H} = g\beta H M_s + h M_s \{ [A_0 + B(3\cos^2 \theta - 1)] \hat{I}_z + 3B \cos \theta \sin \theta \hat{I}_x \} \quad (3.36a)$$

$$= g\beta H M_s - g_N \beta_N [H_{11} \hat{I}_z + H_1 \hat{I}_x] \quad (3.36b)$$

denklemini elde edilir. Burada

$$H_{11} = - \frac{h M_s}{g_N \beta_N} [A_0 + B(3\cos^2 \theta - 1)] \quad (3.36c)$$

$$H_1 = - \frac{h M_s}{g_N \beta_N} 3B \sin \theta \cos \theta \quad (3.36d)$$

ve  $\theta$ , p yörünge eksenini ile H arasındaki açıdır.

$$B = \frac{g \beta g_N \beta_N}{h} \left\langle \frac{3\cos^2 \alpha - 1}{2r^3} \right\rangle \text{ olup buradaki } \alpha \text{ ise p yörünge eksenini ile}$$



r arasındaki açıdır.

Eğer z boyunca yönelmiş  $\vec{I}$  nın dalga fonksiyonları  $|\alpha_N\rangle$  ve  $|\beta_N\rangle$  ise hamiltonien'in matris temsili Denk. 3.36'daki hamiltonien için,

$$\hat{H} = \begin{array}{c} \langle \alpha | \\ \langle \beta | \end{array} \begin{array}{cc} \begin{array}{c} |\alpha_N\rangle \\ g\beta HM_s - \frac{g_N \beta_N H_{11}}{2} \end{array} & \begin{array}{c} |\beta_N\rangle \\ - \frac{g_N \beta_N H_{11}}{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} - \frac{g_N \beta_N H_{11}}{2} \\ g\beta HM_s + \frac{g_N \beta_N H_{11}}{2} \end{array} & \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \quad (3.37)$$

olur. Bu durum için enerjiler matrisin köşegenlendirilmesiyle

$$W = g\beta HM_s \pm \frac{g_N \beta_N}{2} [H_{11}^2 + H_1^2]^{1/2} \quad (3.38a)$$

$$= g\beta HM_s \pm \frac{g_N \beta_N}{2} [\tilde{H}_{1\zeta}] \quad (3.38b)$$

$$= g\beta HM_s \pm \frac{hM}{2} S \{ [A_0 + B(3\cos^2\theta - 1)]^2 + g^2 B^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \}^{1/2} \quad (3.38c)$$

$$= g\beta HM_s \pm \frac{hM}{2} S [(A_0 - B)^2 + 3B(2A_0 + B)\cos^2\theta]^{1/2} \quad (3.38d)$$

olarak bulunabilir. Sabit mikrodalga alanında geçişler  $H_r = H' \pm \frac{a}{2}$  rezonans alanlarında meydana gelecektir. Burada

$a = \frac{h}{g\beta} [(A_0 - B)^2 + 3B(2A_0 + B)\cos^2\theta]^{1/2}$  dir. İki limit durum

$$1. \quad A_0 \approx 0 \text{ için } a = \frac{hB}{g\beta} (1 + 3\cos^2\theta)^{1/2}$$

$$2. \quad A_0 \gg B \text{ için } a = \frac{h}{g\beta} [A_0 + B(3\cos^2\theta - 1)]$$

dir.

### 3.2.5. İnceyapı Tensörünün Elemanlarının Tayini

Denk . 3.38b de de görüldüğü gibi inceyapı enerjisi  $\vec{H}_{i\zeta}$  ile orantılıdır. O halde inceyapı enerji yarılması

$$\Delta W = M_s^{-1} g_N \beta_N [\vec{H}_{i\zeta}] \quad (3.39)$$

olur.  $|\vec{H}_{i\zeta}|$  Denk. 3.34c de  $\bar{I}.A$  vektörüyle orantılı olarak verilmiştir.  $W$  bir sabit olduğundan

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 &= (\bar{I}.A)^2 = (\bar{I}.A) . (A.\bar{I}) = \bar{I} . (A.A^T) . \bar{I} \\ &= \bar{I}.A^2.\bar{I} \end{aligned} \quad (3.40a)$$

ve

$$\left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 = \begin{vmatrix} 1_x & 1_y & 1_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_{xx}^2 & A_{xy}^2 & A_{xz}^2 \\ A_{yx}^2 & A_{yy}^2 & A_{yz}^2 \\ A_{zx}^2 & A_{zy}^2 & A_{zz}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1_x \\ 1_y \\ 1_z \end{vmatrix} \quad (3.40b)$$

dir.  $A^2$  simetrik matristir. Bu nedenle 6 bağımsız bileşeni vardır. Eğer bir kristal yz düzlemindeki manyetik alan durumunda x eksenini etrafında döndürülürse  $I = |0 \sin\theta \cos\theta|$  olur.  $\theta$  kristalin z eksenini ile uygulanan alan doğrultusu arasındaki açıdır. Böylece

$$\left(\frac{\Delta W}{h}\right)^2 = A_{et}^2 = A_{yy}^2 \sin^2\theta + 2A_{yz}^2 \sin\theta \cos\theta + A_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (3.41a)$$

olur. Benzer olarak y eksenini etrafındaki dönme için

$$I = |\cos\theta \ 0 \ \sin\theta|$$

ve

$$A_{et}^2 = A_{xx}^2 \sin^2\theta + 2A_{xz}^2 \sin\theta \cos\theta + A_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (3.41b)$$

son olarak z eksenini etrafındaki dönme için  $I$

$$I = |\cos\theta \ \sin\theta \ 0|$$

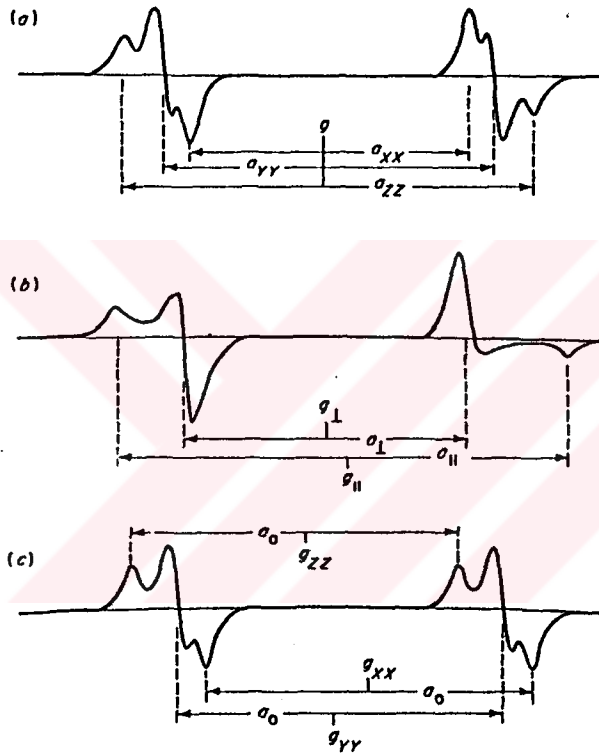
ve

$$A_{et}^2 = A_{xx}^2 \cos^2\theta + 2A_{xy}^2 \sin\theta \cos\theta + A_{yy}^2 \sin^2\theta \quad (3.41c)$$

olarak elde edilir. Eksensel simetri varsa x ve z esas eksene uyar ve bu durumda

$$A_{et}^2 = A_{11}^2 \cos^2 \theta + A_1^2 \sin^2 \theta \quad (3.42)$$

dir.  $A_{et}$  deneysel olarak ölçülen  $a$  dan bulunur. Zira  $A_{et} = \frac{g\beta a}{h}$  dir. Toz bir numune için  $a$  ve  $g$  nin anizotropliğini gösteren bir örnek Şekil 3.7 'de gösterilmiştir (Wertz ve Bolton, 1972).

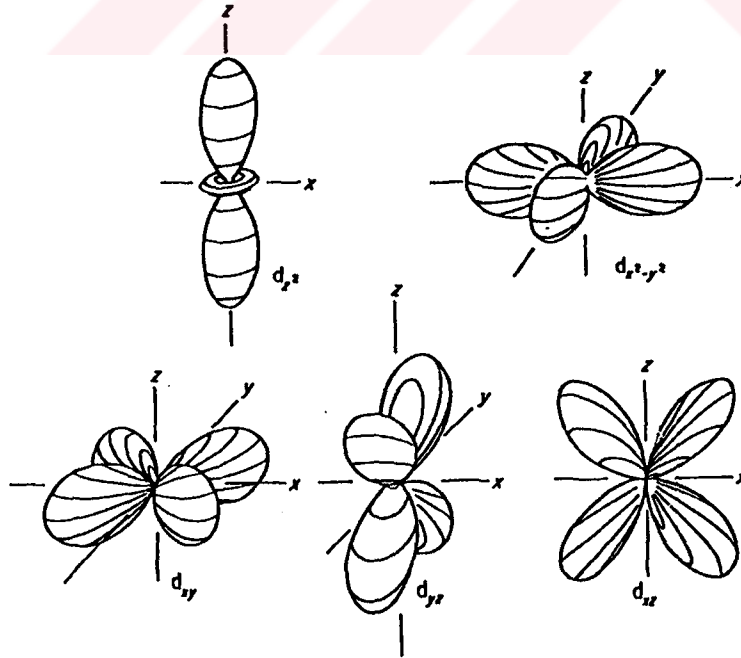


Şekil 3.7  $I = \frac{1}{2}$  olan bir çekirdeğin inceyapı yarılmalarına bağlı olarak çizilen birinci türev spektrumu  
a) İzotropik  $g$  faktörleri  $a_{zz} > a_{yy} > a_{xx}$  b) Eksensel simetri  $g_{11} < g_1, a_{11} > a_1$  c) İzotropik inceyapı yarılmaları  $g_{xx} < g_{yy} < g_{zz}$ .

### 3.3. Geçiş Metal İyonlarının ESR Spektrumu

Geçiş metal iyonlarının ESR spektrumu serbest radikallerinden çok daha karışıktır. ESR spektrumunda çizgi veren çiftlenmemiş elektronlar, geçiş metal iyonlarında, d yörüngelerine yerleşmişlerdir. Bu yerleşim d elektronlarının yörünge açılal momentlerinden ileri gelen manyetik momentlerin, spin momentumlarına kuvvetli katkısıyla sonuçlanır. Bu katkı serbest elektronun g değerinden çok farklı g değerli spektrumlar verir. Kısa durulma zamanı ise spektrumun yalnızca düşük sıcaklıklarda görülebileceğini gösterir. d yörüngelerinin açılal tabiatı, ESR spektrumunu değiştiren geçiş metal iyonlarının ligandlarla kuvvetli ve özel etkileşimleridir. Bu çalışmada da  $\text{Cu}^{+2}$  iyonuna 6 su molekülü ligand durumundadır.









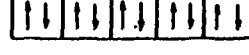
Herbiri çiftlenmemiş bir elektron bulduran mümkün d yörüngeleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Bu d yörüngelerinin her biri iki elektron kapsayabilir. Bu da  $d^1$  den  $d^{10}$  a kadar 10 farklı elektron yerleşimi olacağını gösterir.



Şekil 3.8. Geçiş metal iyonlarının d yörüngeleri. Şekillerin altında yörüngelerin açılal biçimleri yazılmıştır.

Biyolojik olarak önemli geçiş metal iyonlarının elektron yerleşimleri Tablo 3.1 de verilmiştir. Artan d elektron sayısı ile dolu d kabukları oluşur. Tablodaki  $S=0$  lı durumlar ESR çizgisi vermez.

Tablo 3.1. ESR'nin biyolojiye uygulamalarında, önemli geçiş metal iyonlarının elektron yerleşimleri.

$Md^{2+}$	$4d^1$		$S = 1/2$
$Fe^{3+}, Mn^{2+}$	$3d^5$		$S = 5/2$
			$S = 1/2$
$Fe^{2+}$	$3d^6$		$S = 2$
			$S = 0$
$Cd^{2+}$	$3d^7$		$S = 3/2$
			$S = 1/2$
$Cu^{2+}$	$3d^9$		$S = 1/2$
$Cu^{+}$	$3d^{10}$		$S = 0$

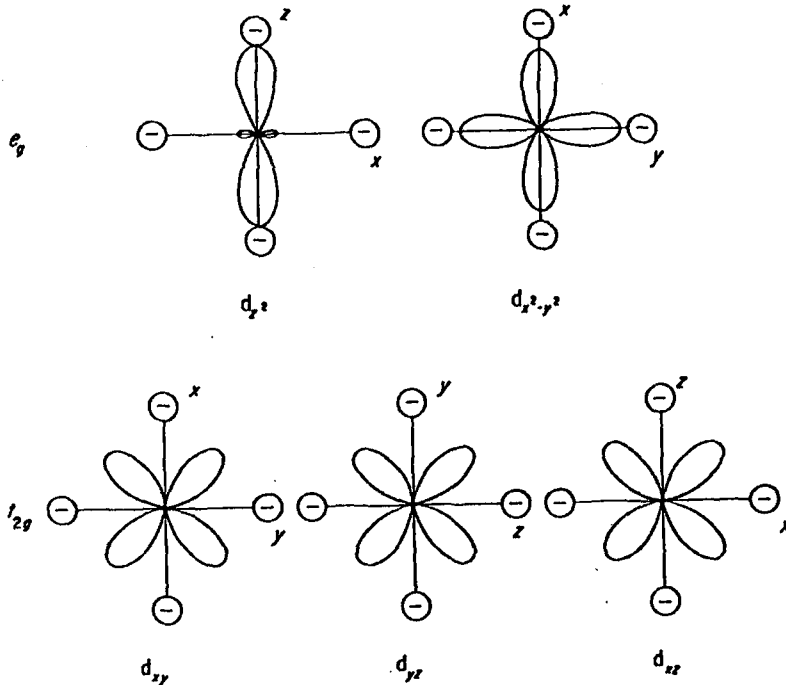
Spin çiftlenim durumları, d yörüngeleri arasında enerji düzeylerinin yarılmasına neden olan ligandlardan ileri gelir. Bu enerji yarılması küçükse yüksek spin durumu, büyükse düşük spin durumu oluşur.

$d^5$  (yüksek spin) net yörünge açısal momentumuna sahip değildir. Bu durum yarı dolu kabuğa uyduğundan küresel simetriye sahiptir. Bu yerleşime S hali iyonları da denir.  $Mn^{+2}$  buna

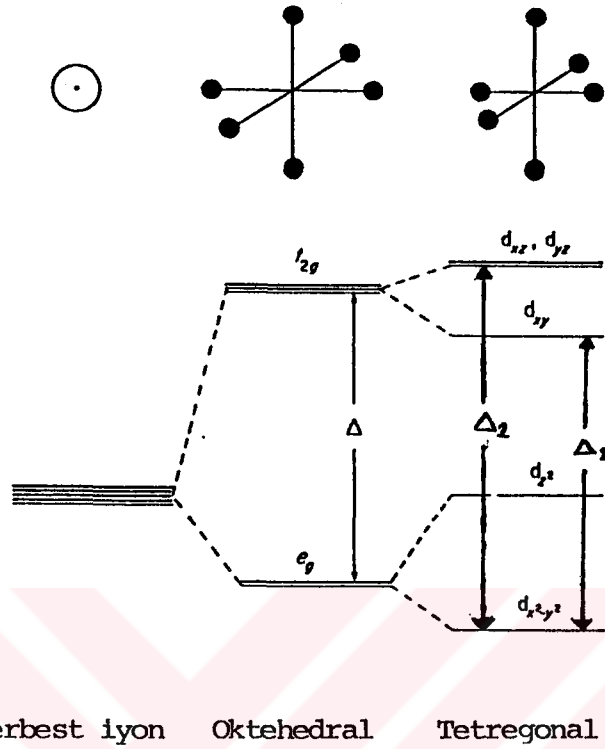
iyi bir örnektir. Zira  $M_n^{+2}$  genellikle yüksek spin durumunda bulunur.  $M_n^{+2}$  iyonunun g değeri 2 ye çok yakındır ve uzun durulma zamanından ötürü oda sıcaklığında görülebilir.

Ligandın, geçiş metal iyonlarının ESR spektrumlarına çok büyük etkisi vardır. Bu etki metal iyonunun ligandlarla etkileşimlerinden ileri gelir ve Şekil 3.10'daki farklı metal iyon yörüngeleri arasında enerji yarılmalarına neden olur.

Geçiş metal iyonlarına örnek olarak bu çalışmada da kullandığımız  $Cu^{+2}$  iyonunu düşünelim.  $Cu^{+2}$ , 9 d elektronuna sahip olduğundan dolu bir kabuk için bir elektronu eksiktir. Bu nedenle basit elektron yerleşimine sahiptir ve tek bir elektron boşluğu olarak düşünülebilir.  $Cu^{+2}$  nin d yörüngeleri farklı ligand bağ yapıları ile etkileşmesi sonucu yarılacaktır. Bu durum Şekil 3.9'da görülebilir. En basit yapı şekil 3.10 da görülen oktehdral ligand alan yarılmadır. Bu durumda  $Cu^{+2}$  iyonu birbirine dik x, y ve z eksenini boyunca eşit uzaklıklarda 6 ligandla sarılmıştır. Ligandlar hem negatif yüklü hem de yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. O halde pozitif yüklü boşluk  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  durumuyla  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ve  $d_{zx}$  daha çok etkileşir ve Şekil 3.10 daki gibi oktehdral çevrede  $\Delta$  farkı ile ayrılmış iki grup yörünge durumu oluşur.



Şekil 3.9  $Cu^{+2}$  nin 3d yörüngelerinin negatif yüklü ligandlarla etkileşimi.



Şekil 3.10. Oktehdral ve tetregonal ligand çevrelerinde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun d orbitalleri arasındaki enerji yarılması.

Şekil 3.12 de de görüleceği gibi yörünge grupları  $e_g$  ve  $t_{2g}$  olarak verilmiştir.  $d^9$  iyonu pozitif boşluk gibi davrandığından  $e_g$  daha düşük enerjidedir. Eğer z eksenini boyunca ligand uzatılırsa oktehdral simetriden şekil 3.10 da görülen tetrahedral simetri durumuna geçer. En düşük enerji durumu  $d_{x^2-y^2}$  durumudur ki bu durumda  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun yörünge açısal momentumunun bastırıldığı söylenir. Çünkü bu yörünge konfigürasyonunda elektron boşluğu yalnız kalır ve diğerleriyle etkileşmez. Böyle bastırılma durumunda  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu yalnızca  $S = \frac{1}{2}$ , elektron spinine eşlik eden açısal momentuma sahiptir ve g değeri serbest elektronunkine ( $g_e = 2.0023$ ) çok yakındır. Buna rağmen  $\text{Cu}^{+2}$  kısa bir süre için  $\Delta$  ile ayrılmış daha yüksek enerji düzeylerine geçebilir. Bu durumda g değeri

$$g = g_e \left(1 + \frac{r\lambda}{\Delta}\right) \quad (3.43)$$

ile verilir(Köksal, 1988). Burada  $r$  ligand koordinasyonuna bağlı bir sabit,  $\lambda$  ise spin yörünge kuplaj sabitidir. Ligandların varlığında spin ve yörünge açısal momentlerinin birbirleriyle eşlik etme gücünün ölçüsüdür. Oktehdral simetride  $g$  değeri izotropik iken tetregonal simetride anizotropiktir ve manyetik alanın tetregonal eksene( $z$ ) paralel ve dik olması durumu için  $g$  değerleri sırasıyla

$$g_{11} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_1}\right) \quad (3.44a)$$

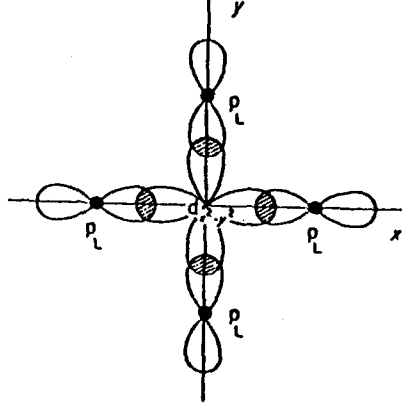
$$g_1 = g_e \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta_2}\right) \quad (3.44b)$$

dir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi  $\Delta_1$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xy}$  yörüngeleri  $\Delta_2$  ise  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xz}, d_{yz}$  arasındaki ligand ayrılmasıdır. O halde  $g$  değerini bulmak, metal ligand kompleksinin geometrisi ve ligandla etkileşmesinin şiddeti hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar. Ayrıca Cu in çekirdek spinini  $\frac{3}{2}$  olduğundan  $g$  değerleri  $g_{11}$  ve  $g_1$  olan her bir çizgisi 4'e yarılacaktır. Yüksek alan inceyapı sabiti çok küçük olduğundan bu çizginin yarılması görülmeyebilir. Fakat yüksek sıcaklıklarda bu yarılmayı da görmek mümkündür. Bu durumda ise düşük alan yarılması kaybolur.

Şimdiye kadar metal iyonu ile ligandlar arasındaki elektros+ tatik etkileşmeleri düşündük. Buna kristal alan yaklaşımı denir. Gerçekte metal iyonunun  $d$  yörüngeleri ve ligandlar arasında kovalent bağ vardır. Bu şematik olarak metal iyonunun  $d_{x^2-y^2}$  orbitali ve onu saran ligandların  $p$  orbitalleri arasında olmak üzere Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Bu karışım molekül yörüngeli olarak

$$M_y(\text{Çiftlenmemiş spin}) = \alpha d_{x^2-y^2} + \beta p_L \quad (3.45)$$





Şekil 3.11  $\text{Cu}^{+2}$  nin  $d_{x^2-y^2}$  yörüngelerine ligand p yörüngelerinin kovalent bağı.

ile gösterilir. Burada  $\alpha$  (1 den biraz küçük)  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun çiftlenmemiş elektronunun kendisinden uzaklaşmasının ve  $\beta$  (0 dan biraz büyük) bu elektronun ligand'a transferinin bir ölçüsüdür. Bu kovalent karışım Denk. 3.53'deki  $g$  değerlerinin

$$g_{11} = g_e \left( 1 + \frac{4\alpha^2 \lambda}{\Delta_1} \right) \quad (3.46a)$$

$$g_1 = g_e \left( 1 + \frac{\alpha^2 \lambda}{\Delta_2} \right) \quad (3.46b)$$

alınmasıyla sonuçlanır. O halde  $g$  değeri metal iyonu ve ligand arasındaki kovalent bağı ( $\alpha$ ) da bir ölçüsüdür.

#### 4. ZEOLİTLERİN TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ

"Zeolitler" yapay ya da doğal yapılı sulu alüminyum silikatlarıdır. Yapay zeolitler bugün katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde; doğal zeolitler ise hafif yapı taşı ya da çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayiinde; katkı maddesi olarak kağıt sanayiinde; toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak da tarımda kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitler atık suların arıtılmasında ( $\text{NH}_4^+$  iyonu ile katyon değişimi), havadan oksijen ve azotun ayrılmasında, asit ve gazların kurutulma ve arıtılmasında da kullanılmaktadır. Son olarak zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanılmasıdır ki en önemli uygulama alanı deterjanlarda fosfatlar yerine, nükleer endüstride ise sezyum ve stronsiyum iyonlarının ayrılıp geri alınmasında kullanılmasıdır.

İlk zeolit mineralinin keşfi 1756 yılında İsveçli mineralog Rredrik Cronstedt tarafından yapılmıştır. Isıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesi nedeniyle Yunanca "kaynayan taş" anlamına gelen zeolit adını vermiştir. Zeolitler genellikle bazalt ve volkanik kayaların kövüklerinde bulunmuşlardır.

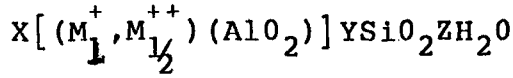
1925 yılında kimyacı Weigel ve Steinhof suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri absorpladıklarını büyük molekülleri ise absorplamadıklarını gördüler. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden ötürü 1982 de McBain tarafından "molekül elekleri" denmiştir. Ancak o yıllarda zeolitler ender bulunan mineraller arasına girdiklerinden yapay olarak elde edilmeleri düşünülmemiştir. İlk sentez denemeleri ise yüksek sıcaklıklarda çözünürlükleri fazla olmayan elementlerle yapılmış ancak fazla başarı sağlanamamıştır. Zira elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dar olmuştur. Daha sonra çözücü maddelerle düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda başarı sağlanmıştır. Milton havanın oksijenini azotundan ayırabilen çabazit doğal zeolitinden üstün molekül eleme özel-

liği olan zeolit A nın sentezini yapmış bunları X ve Y zeolitleri izlemiştir.

#### 4.1. Zeolitlerin Özellikleri

##### 4.1.1. Kristal Yapıları

Zeolitler, daha önce de söylediğimiz üzere alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri



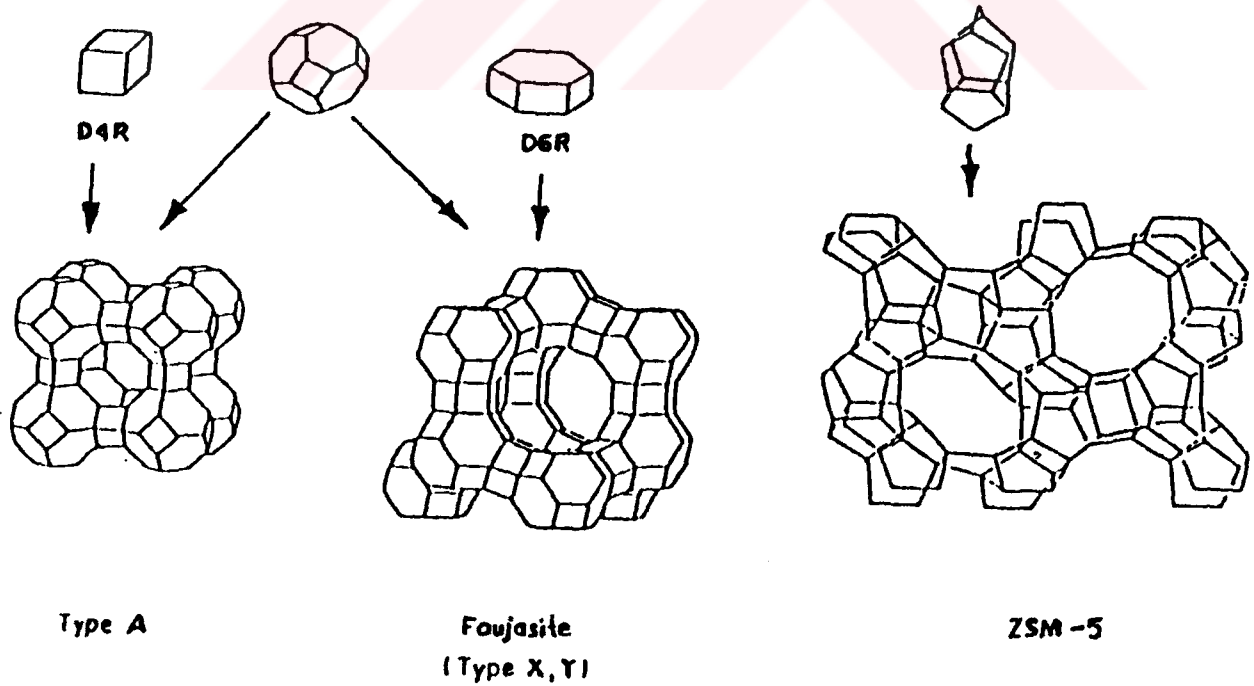
olarak verilir. Burada  $M^+$ ,  $Na^+$  ya da  $K^+$  gibi tek değerli bir katyon  $M^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerli bir katyondur.  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  mol oranı  $(\frac{Y}{X})$ , zeolit türüne bağlı olarak 1 ve 5 arasında değişir (Yücel, Culfaz, 1984).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendisini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır. Bu da başka bir silisyum iyonu ile birleşir. Dört yüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolit bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonu yerine Al iyonu bulunduğunda dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ise değişebilir katyonlarca sağlanır.

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalara bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır. Pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereleler 4 ile 12 arasında oksijen ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu içerir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Pencere boyutları sıra-

sıyla 5, 6, 7 Å dolayındadır. 4 ya da 6 halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü 6 elemanlı bir pencerenin boyu yaklaşık 2,5 Å kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencereden geçebilirler.

Bazı zeolitler boşluk sistemleri pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bir kaç zeolitin kristal yapısı çift 4 üyeli halka (D4R), çift 6 üyeli halka (D6R) ve sodalit kafesle birbirine bağlanmış bina blokları gibi şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan A ve X tipi zeolitlerin kimyasal formülleri sırasıyla  $[1,0 \pm 0,2M_2O, 1,0Al_2O_3, 1,85 \pm 0,5SiO_2 \cdot 0-8H_2O]$   $[0,9 \pm 0,2M_2O, 1,0Al_2O_3, 2,8 \pm 0,5SiO_2 \cdot 0-8H_2O]$  dir (Scott, 1980). Burada M alkali metal iyonudur.



Şekil 4.1. Farklı zeolit tiplerinin kristal yapıları (Kokotailo and Fyfe, 1989).

#### 4.1.2. Katyonların Değişimi

Zeolitlerin gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri halinde bu iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yöntemle bir zeolitin değişik katyonları içeren türleri hazırlanabilir. Ayrıca sulu ortamda hareket edebilen katyonlar, zeolitlerin içerdiği su ısıtılarak uçurulduğunda zeolit gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma gelebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutunu bir ölçüde daraltmış olur. O halde katyon değiştirilmesiyle bir zeolitin etkin pencere boyutu değiştirilebilir diyebiliriz. Örneğin pencereye yakın bulunan katyonlar daha küçük katyonlarla değiştirilirse pencere boyutu daha büyültülmüş olacaktır.

Zeolitin gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içinde elektrik dağılımını etkiler. Bu nedenle katyon değiştirme yoluyla, zeolitin adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri değiştirilebilir. Ayrıca amonyakla katyonları değiştirilmiş olan zeolitin ısıtılıp amonyağın uçurulması durumunda katyondan yoksun zeolit elde edilmiş olur ki bu da petro-kimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilir.

#### 4.1.3. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ Oranı ve Değiştirilmesi

Bazı zeolitlerde  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüleri  $\text{SiO}_4$  ile değiştirilebilir. Bu kristal yapıda değişikliğe neden olmaz. Löwenstein kuralı uyarınca bir oksijen iyonu iki alüminyum iyonuna bağlanamaz. Yani Al-O-Al bağları oluşturulmaz. Al bakımından zengin zeolitlerin genellikle aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Bunun nedeni dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerlerinin suya ve aside karşı zayıf olmalarındandır.

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  oranı arttıkça zeolitlerin aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir.

#### 4.1.4. Adsorplama Özellikleri

Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitlerin ısıtılmasıyla bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır. Bu kristal yapıyı bozamaz. Buharlaşan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Daha önce söylediğimiz gibi zeolitler molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden ötürü molekül eleği denmiştir. Zeolitler polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi duyarlar. Zeolitlerde adsorplama olayı bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma biçiminde düşünmek doğru olur. Çünkü yüzeye tutunan molekül sayısı genellikle boşlukları dolduran molekül sayısının yüzde biri kadardır.

Zeolitler, havanın arıtılmasında kullandığımızda azot ile oksijenin birbirinden ayırmada onların büyüklüklerine göre değil azotun kuadrupol momentinin zeolit içindeki katyonlarla etkileşmesinden ötürü azota karşı daha fazla ilgi duyması ve onu seçici olarak adsorplamasına dayanır.

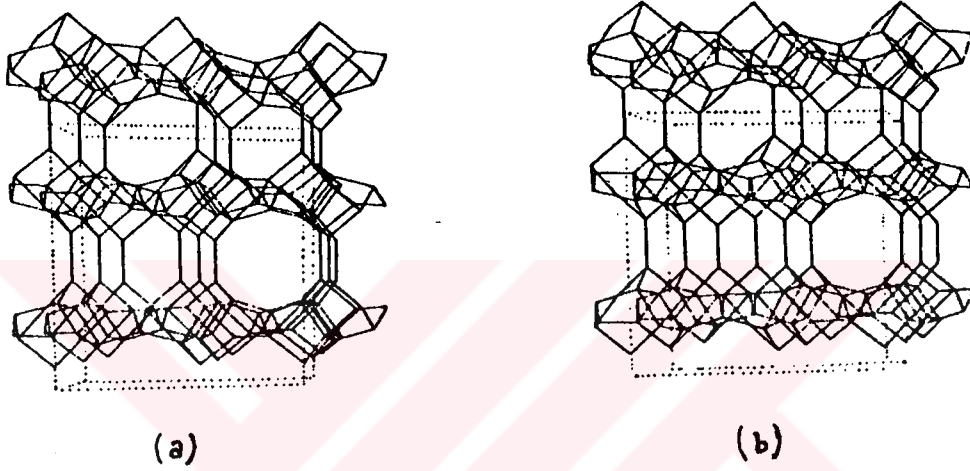
#### 4.1.5. Katalizör Olarak Kullanılma Özellikleri

Zeolitlerin katalizör olarak ilk kullanımı 1959 da Zeolit Y nin Union Carbide tarafından izomer katalizör olarak kullanımınıdır. Daha da önemli olarak 1962 de Planck ve Rosinski işi hızlandırmak için Zeolit X'i parçalayıcı katalizör olarak kullanmasıdır. Ayrıca onlar zeolitlerin etkin küçük miktarlarının standart silisyum/alüminyum ya da silisyum/kil halinde olmasının yararlı bir oran olacağını söylemişlerdir. Zeolitlerin petrol parçalamak için destekleyici olarak kullanımı onların verimini artırmıştır(Dyer, 1988).

#### 4.2. Bu Çalışmada Kullanılan "Clinoptilolite" ve "Heulandite" Doğal Zeolitleri

Her iki doğal zeolitte aynı kristal yapıya sahiptir(monoklinik). İskelet yapıları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekilde

de görüldüğü gibi tabakalar 8 ve 10 oksijen içeren pencere-leri oluşturmak üzere birbirleriyle birleşmişlerdir (Meier ve Olson, 1987).



Şekil 4.2. (a) Clinoptilolite'nin (b) Heulandite'nin kristal yapıları.

Şimdi bu iki doğal zeolit arasındaki farklılıklara bakalım. Heulandite  $Ca^{+2}$  iyonlarınca, clinoptilolite ise  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarınca zengindir. Zeolitlerin birim hücre su içeriği  $x$  tek değerli katyonları saran su moleküllerinin sayısı,  $y$  çift değerli katyonları saran su molekülleri sayısı olmak üzere

Birim hücredeki su

$$\text{molekülleri sayısı} = x \cdot (\text{toplam tek değerli katyon sayısı}) + y \cdot (\text{toplam çift değerli katyon sayısı})$$

ifadesiyle verilir. Yapılan hesaplamalar  $x$ 'in  $3,2 \pm 0,5$ 'e,  $y$ 'nin  $5,7 \pm 0,6$  ya eşit olduğunu göstermiştir (Boles, 1972). İşte bu nedenle clinoptilolite fazla  $Na^+$ ,  $K^+$  içeriğinden dolayı heulandite'den daha az toplam suya sahiptir.

Si/Al oranı heulandite için 4 den küçük clinoptilolite için 4 den büyüktür. Bu yüzden heulandite de uzama daha hızlıdır. Heulandite ve clinoptilolite'nin kristal yapıları sırasıyla  $\text{CO}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{14}\text{O}_{36})24\text{H}_2\text{O}$  dir. Bunlar arasında önemli bir fark ise termal kararlılık durumlarıdır. Her iki zeolitin  $450^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtılmaları halinde heulandite'nin yapısı bozulmasına karşın clinoptilolite'de herhangi bir değişme olmamıştır. Türkiye'de Bigadiç yöresinde Neojen besenlerinde clinoptiloliteli katmanlar bulunmaktadır (Ataman ve Gündoğdu, 1981).





## 5. ZEOLİT GÖZENEKLERİNDE SU MOLEKÜLLERİNİN DURUMLARI

Gözenekli sistemlerde su ve su komplekslerinin moleküler dinamiği paramanyetik örnek olarak metal iyon komplekslerinin kullanılmasıyla çalışılabilir (Burlamacchi ve Martini, 1980; Martini ve Burlamacchi, 1976). Bilgiler, katı-sıvı, katı-iyon etkileşimlerinden sağlanır. Bunun için adsorplatılan sıvının ya da kompleksin özelliklerine, gözeneklerdeki yerleşim durumlarına ve hareketlerine bakılır.

Bu çalışmada zeolitlere adsorplatılan  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyon kompleksi, spin örneği olarak kullanılmıştır.  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  zeolitlere adsorplatıldıktan sonra sıcaklığa bağlı ESR spektrumları alınarak çizgi genişliklerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Sonuçların yorumlanması açısından geniş ve dar gözenekli zeolitler kullanılmıştır.

### 5.1. Çözeltilerde Cu(II) nin Çizgi Genişliği

Cu(II) nin  $M_I$  kuantum sayılı çizgisinin genişliği

$$\Delta H(M_I) = \alpha' + \alpha'' + \beta M_I + \gamma M_I^2 \quad (5.1)$$

ile verilir (Wilson ve Kivelson, 1966). Buradaki son üç terim anizotropik dipolar ve g tensör etkileşimlerinden ileri gelir ve uygulanan alana bağlıdır. İlk terim  $\alpha'$  ise baskın spin dönme etkileşiminden gelmektedir.  $\alpha'$  için yaklaşık bir ifade

$$\alpha' \approx \frac{2}{3} \left( \frac{kT}{I} \right) \delta g^2 \tau_N \approx \frac{\delta g^2}{9\tau_C} \quad (5.2)$$

olarak verilir (Poupko ve Luz, 1972; Nyberg, 1967). Burada  $g_e$  serbest elektronun g değeri olmak üzere  $\delta g^2 = \sum_1 (g_1 - g_e)^2$ , I moleküler eylemsizlik momenti,  $\tau_N$  spin-dönme ilgi zamanı,  $\tau_C$  ise dönme ilgi zamanı olup  $\frac{\hbar}{T}$  ile onatılıdır (Burlamacchi, et. al., 1976).  $\tau_N = \frac{I}{6kT} \frac{1}{\tau_C}$  ifadesi ise Hubbard bağıntısıdır (Nyberg, 1967). Denklem 5.1 deki öteki değişkenler

$$\alpha'' = \left( \frac{2\hbar}{3^{1/2}} \langle g \rangle \beta_0 \right) \cdot \left\{ \frac{1}{45} (\Delta g \beta_0 H / \hbar)^2 [4\tau_C + 3\tau_C / (1 + w_0^2 \tau_C^2)] \right. \\ \left. + \frac{1}{24} (\Delta A / \hbar)^2 [3\tau_C + 7\tau_C / (1 + w_0^2 \tau_C^2)] \right\} \quad (5.3a)$$

$$\beta'' = \left( \frac{2\hbar}{3^{1/2}} \langle g \rangle \beta_0 \right) \left\{ \frac{2}{45} (\Delta A \Delta g H \beta_0 / \hbar^2) [4\tau_C + 3\tau_C / (1 + w_0^2 \tau_C^2)] \right\} \quad (5.3b)$$

$$\gamma = \frac{1}{g_0} (\Delta A / \hbar)^2 [5\tau_C - \tau_C / (1 + w_0^2 \tau_C^2)] \quad (5.3c)$$

dir (Martini ve Burlamacchi, 1976). Burada  $\Delta g = g_{11} - g_1$ ,  $\Delta A = A_{11} - A_1$ ,  $H$  manyetik alan,  $w$  mikrodalga frekansıdır.

Çizgi genişliğinin  $M_I$  dan bağımsız hali

$$\Delta H(0) = \alpha' + \alpha'' \quad (5.4)$$

dür. Yüksek sıcaklıklarda spin dönme mekanizması düşük sıcaklıklarda  $\Delta g$  ve  $\Delta A$  mekanizmaları baskın olduğundan  $\alpha'$  ve  $\alpha''$  yü ayırmak mümkün olmuştur.

## 5.2. Örneklerin Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması

Katıların özgül yüzey alanlarının bulunmasında genelde BET izotermi kullanılır. Brauner, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçümleri için aşağıdaki bağıntıyı bulmuşlardır (Heren, 1989).

$$\frac{P/P_0}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (5.5)$$

Burada  $P$  adsorbe edilen gazın kısmi basıncı,  $P_0$  adsorbe olan gazın çalışma sıcaklığındaki doymun buhar basıncı,  $\frac{P}{P_0}$  bağıl basınç,  $V_m$  tek tabaka kapasitesi ve  $c$  adsorpsiyon ısıısıyla ilgili bir sabit olup,  $E_1$  birinci tabakanın adsorpsiyon ısı ve  $E_L$  gazın sıvılaştırma ısı olmak üzere

$$c = e^{(E_1 - E_L) / kT} \quad (5.6)$$

dir. Denklem 5.6  $P/P_0 / V(1 - \frac{P}{P_0}) = F(\frac{P}{P_0})$  olan bir doğru denklemi-  
dir. Bu doğrunun eğiminden ve ordinatı kestiği değerinden

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kesim}} \quad (5.7)$$

ifadesi bulunur.

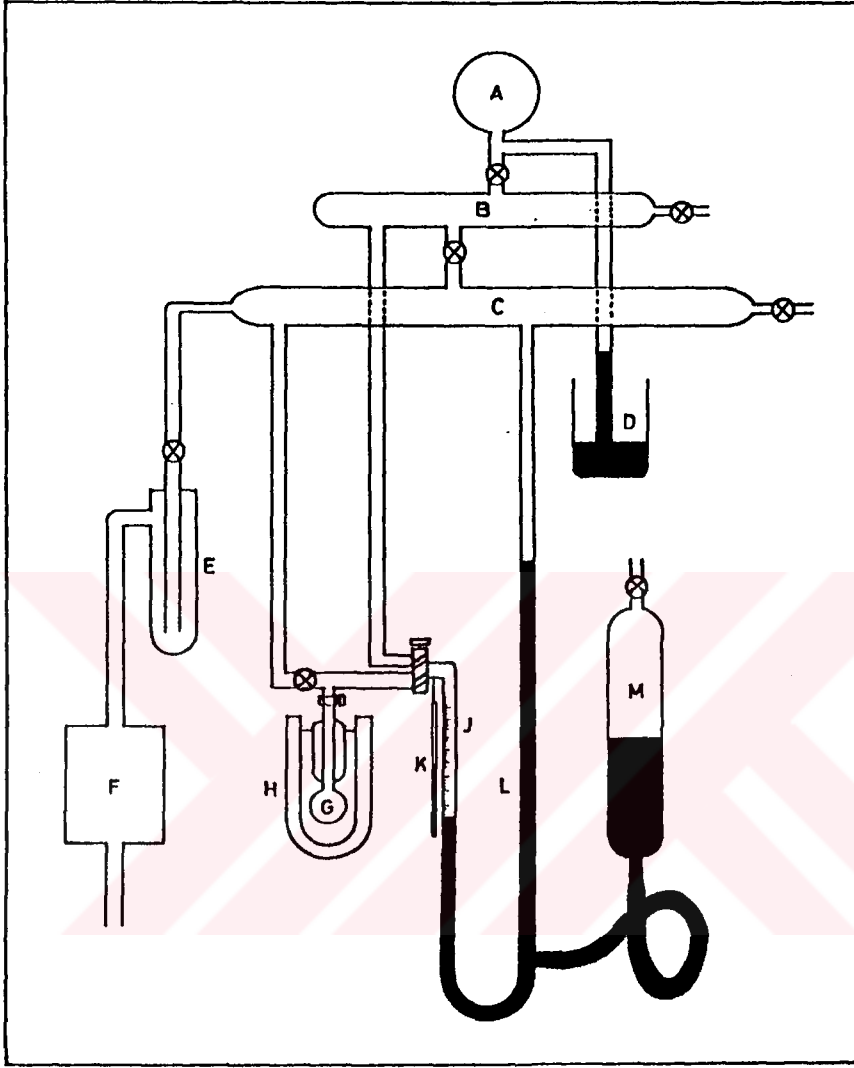
Özgül yüzey alanı = Tek tabakadaki molekül sayısı X  
Bir molekülün kesit alanı ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )

dir. 77.4 K de yapılan sıvı yoğunluk ölçümlerinden azot mole-  
külünün kesit alanı  $16,2 \text{Å}^2$  olarak bulunmuştur (Heren, 1989).  
Bu nedenle ölçümlerde azot gazı kullandığımızdan özgül  
yüzey alanı için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$S (\text{m}^2/\text{gr}) = \frac{V_m N \cdot 10^{-20}}{22414} \times 16,2 \quad (5.9)$$

Burada N avagadro sayısıdır. Şekil 5.1'de BET volumetrik  
adsorbsiyon cihazı gösterilmiştir.

Yüzey alanı bulunacak örnekler  $130^\circ\text{C}$  de 24 saat bekletile-  
rek gözeneklerindeki su uçuruldu. Daha sonra vakum altında  
bir gece bırakıldı. Deneyler sırasında denge basınçları ve  
bu basınçlarda adsorplanan gaz hacimleri volumetrik adsorp-  
siyon sisteminde ölçüldü. Her bir örnek için civa seviyesi  
6 kez değiştirilerek farklı denge basınçlarında adsorplanan  
gaz hacimleri bulundu. Barometreden açikhava basıncı ölçül-  
dü ve piknometreye  $\text{CCl}_4$  de kullanılarak örneklerin yoğun-  
lukları bulundu. Bunlar Ek de verilen Denk. 5.5, 5.7 ve 5.9'  
a uyarlanmış Basic dilindeki bilgisayar programı yardımıyla  
özgül yüzey alanları bulundu. Sonuçlar Tablo 1'de verilmiş-  
tir.



Şekil 5.1. Volumetrik Adsorpsiyon cihazı  
 [A-Azot gazı balonu B-Azot gazı tüpü, C-Ana vakum tüpü, D-Civalı manometre, E-Sıvı azot kapanı, F-Yağlı difüzyon pompası, G-Örnek baloncuğu, H-Dewar Kabı, K-Termometre, J-Büret, L-Manometre M-Hareketli civa deposu].

Tablo 1. Bütün örnekler için BET tekniğiyle bulunmuş yüzey alanları.

Zeolit Adı	Gözenek Çapı (Å)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /gr)
Type 3A	3	15,841
Type 4A	4	10,260
Type 5A	5	3,926
13X	10	31,785
Heulandite	-	67,118
Clinoptilolite	-	20,333

### 5.3. Örneklerin Hazırlanması

Çizgi genişliğine  $Cu^{+2}-Cu^{+2}$  etkileşimlerinden gelen katkıyı en aza indirmek için 0,005M  $Cu(ED)Cl_2$  nin sulu çözeltisi hazırlandı. Örneklerin kolay adsorpsiyon yapabilmeleri için de 130°C de 24 saat bekletilerek gözeneklerindeki su uçuruldu. Daha sonra 20 cm<sup>3</sup>  $CuCl_2$  çözeltisi içine 5 gr olarak atıldı. 48 saat sonra süzülerek süzgeç kağıdı üzerinde oda sıcaklığında kurutuldu. 3,4,5 ve 10Å gözenek çaplı zeolitler BDH dan satın alındı. Doğal zeolitler ise Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Enstitüsünden sağlandı.

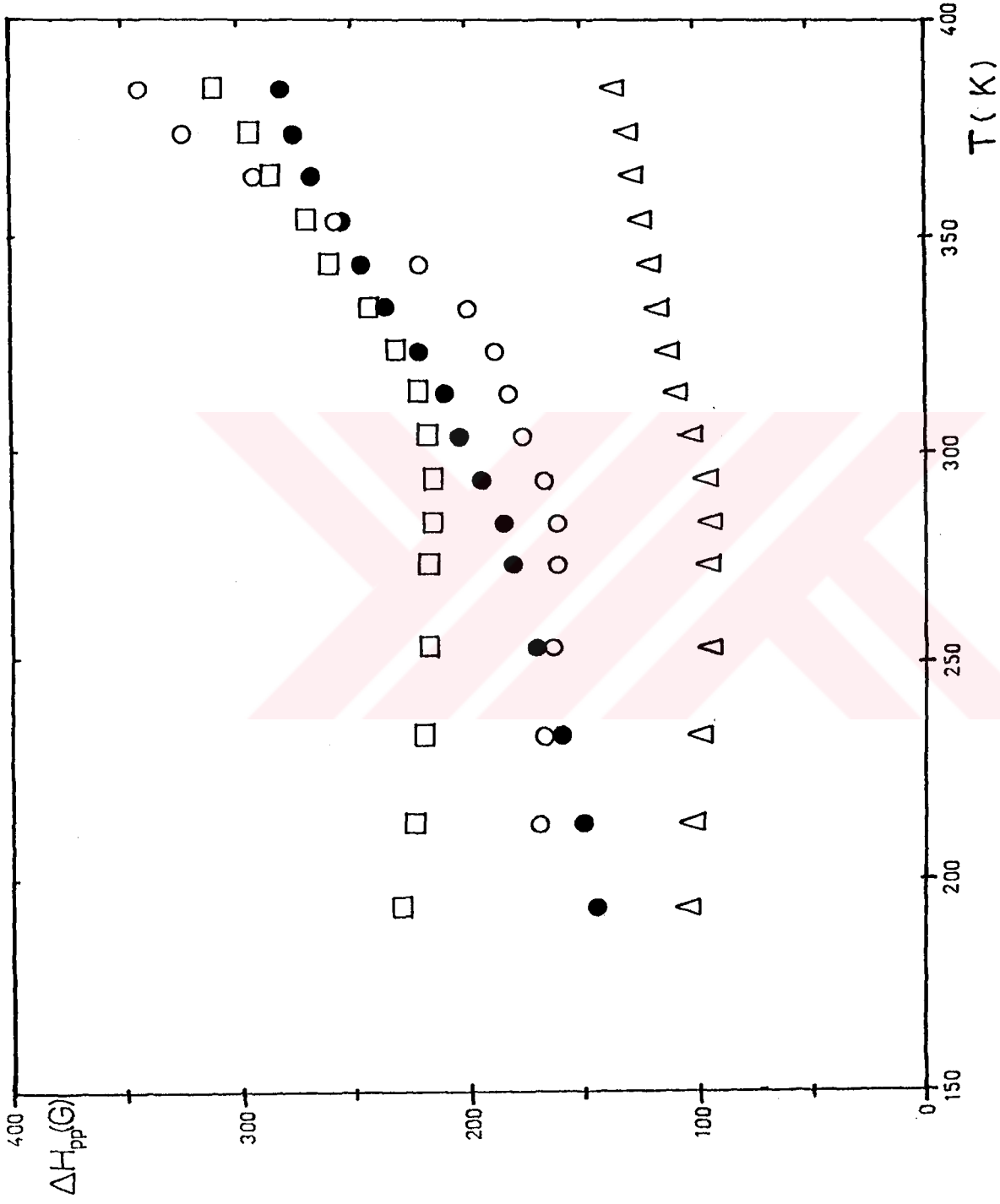
ESR spektrumları sıcaklık kontrollü X-band Varian E-109 spektrometresi ile alındı. g değerleri ise DPPH(g=2.0036) referans alınarak bulundu.

### 5.4. Sonuçlar ve Tartışma

$Cu(II)$  nin sulu çözeltisinin zeolitlere adsorpsiyonundan sonra oda sıcaklığında alınan ESR spektrumları  $g \approx 2,11$  de merkezleşmiş bir tek çizgiden ibarettir (Bazen düşük alan inceyapı kısmında görülebilmektedir). Bu ise  $Cu(II)$  nin tamamen seyreltilmiş spektrumuyla aynıdır ve biz bu çizgiyi su dolu zeolit gözeneklerinde çözünmüş  $Cu(H_2O)_6^{+2}$  ye atfediyoruz. Zira  $^{63}Cu$ ,  $^{65}Cu$  (her ikisi için de  $I = \frac{3}{2}$ )'in inceyapısına bağlı olarak oluşan yarılmaları gözükmemektedir.

Şekil 5.2'de gözenek çapları sırasıyla 3,4,5 ve 10 Å olan zeolitlerdeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun ESR çizgi genişliği (tepeden tepeye fark) sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yüksek sıcaklık bölgesinde bütün örneklerin ESR çizgi genişlikleri artan sıcaklıkla artmaktadır. Zira yüksek sıcaklık bölgesinde çizgi genişliğine katkı yalnızca spin dönme etkileşiminden ( $\alpha'$ ) gelir ve bu da Denk. 8.2 de görüleceği gibi  $\frac{1}{\tau^G}$  ile orantılıdır. Gözenek çapı 10 Å olan zeolit için çizgi genişliği artan sıcaklıkla sürekli olarak artmaktadır. Yani çizgi genişliği yalnızca spin dönme etkileşimine göre değişmektedir. Ayrıca bu katı su çözeltisindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonu için Martini ve Burlamacchi (1976), tarafından yapılan değişimle aynıdır. O halde bu gözenek çaplı zeolitteki su katı fazda sıvı su gibi olup donma ile kristalize edilemez. Halbuki 3,4 ve 5 Å gözenek çaplı numuneler için çizgi genişliği yaklaşık oda sıcaklığında minimumdan geçtikten sonra azalan sıcaklıkla da artmaktadır. Bu durumda ise çizgi genişliği baskın  $\Delta g$  ve  $\Delta A$  modülasyonundan gelir. Bu nedenle 3,4 ve 5 Å gözenek çaplı zeolitlerde oda sıcaklığında bile güçlü olarak hareketsiz su tabakaları vardır.

Çizgi genişliğinin sıcaklığa ve vizkozluğa bağlılığı paramanyetik kompleksin manyetik ve dinamik değişkenliklerinden ortaya çıkarılmıştır. Bu değişkenler tam olarak ancak donma noktasına yakın sıcaklıklardaki spektrumlarından elde edilir. Bunlar 133 K de bütün örneklerdeki  $\text{Cu}^{+2}$  (II) iyonu için bulunmuş ve Tablo 5.2 de verilmiştir. Bu değişkenlerden de anlaşıldığı üzere çekirdek-elektron dipolar ve anizotropik g tensör etkileşimlerinin elektronik durulmaya katkısından ötürü düşük alan inceyapı bileşenleri yüksek alan inceyapı bileşenlerinden daha büyüktür. Ayrıca ( $g_{11} > g_1$   $A_{11} > A_1$ )  $A_1$  de ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu pek çok çalışmalarla da gösterilmiştir (Poupko ve Luz, 1972; Burlamacchi, et. al., 1976).



Şekil 5.2 Type 3A(o), 4A(□), 5A(Δ) ve 13X(●) zeolitlerindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun ESR çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişimleri.

Table 5.2 Bütün örneklerdeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonu için  $g_{11}$ ,  $g_1$  ve  $A_{11}$  değerleri.

Örnek Adı	$g_{11}$	$g_1$	$A_{11}$ (G)
Type 3A(3Å)	2,3967	2,0962	130
Type 4A(4Å)	2,3896	2,1006	115
Type 5A(5Å)	2,3898	2,0858	130
13X (10Å)	2,4070	2,1093	120
Heulandite	2,4016	2,0949	130
Clinoptilolite	2,3797	2,0886	138

Şekil 5.2'deki artan sıcaklıkla çizgi genişliğinin azaldığı şeklin sol tarafına  $w_{\tau_c} \ll 1$  bölgesi, artan sıcaklıkla çizgi genişliğinin arttığı şeklin sağ tarafına  $w_{\tau_c} \gg 1$  bölgesi denir. Azalmanın son bulduğu artmanın başladığı anda  $w_{\tau_c} = 1$  dir. Bu eşitlik yardımıyla 3Å gözenek çaplı zeolitteki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonu için yaklaşık 283 K deki minimumdan  $\tau_c = 17 \times 10^{-11}$  sn olarak bulundu. Bu değer de aynı sıcaklıkta katı su çözeltisindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonu için Martini ve Burlamacchi nin yaptığı  $\tau_c$  nin  $\frac{1}{T}$  ye karşı çizilen grafiğinden bulunmuş  $\tau_c \approx 2.8 \times 10^{-11}$  ile mukayese edilirse dar gözenekli zeolitteki su, katı sudan daha vizkoz olduğunu söyleyebiliriz. Yani adsorplatılan su moleküllerinin hareketliliği azalmaktadır.

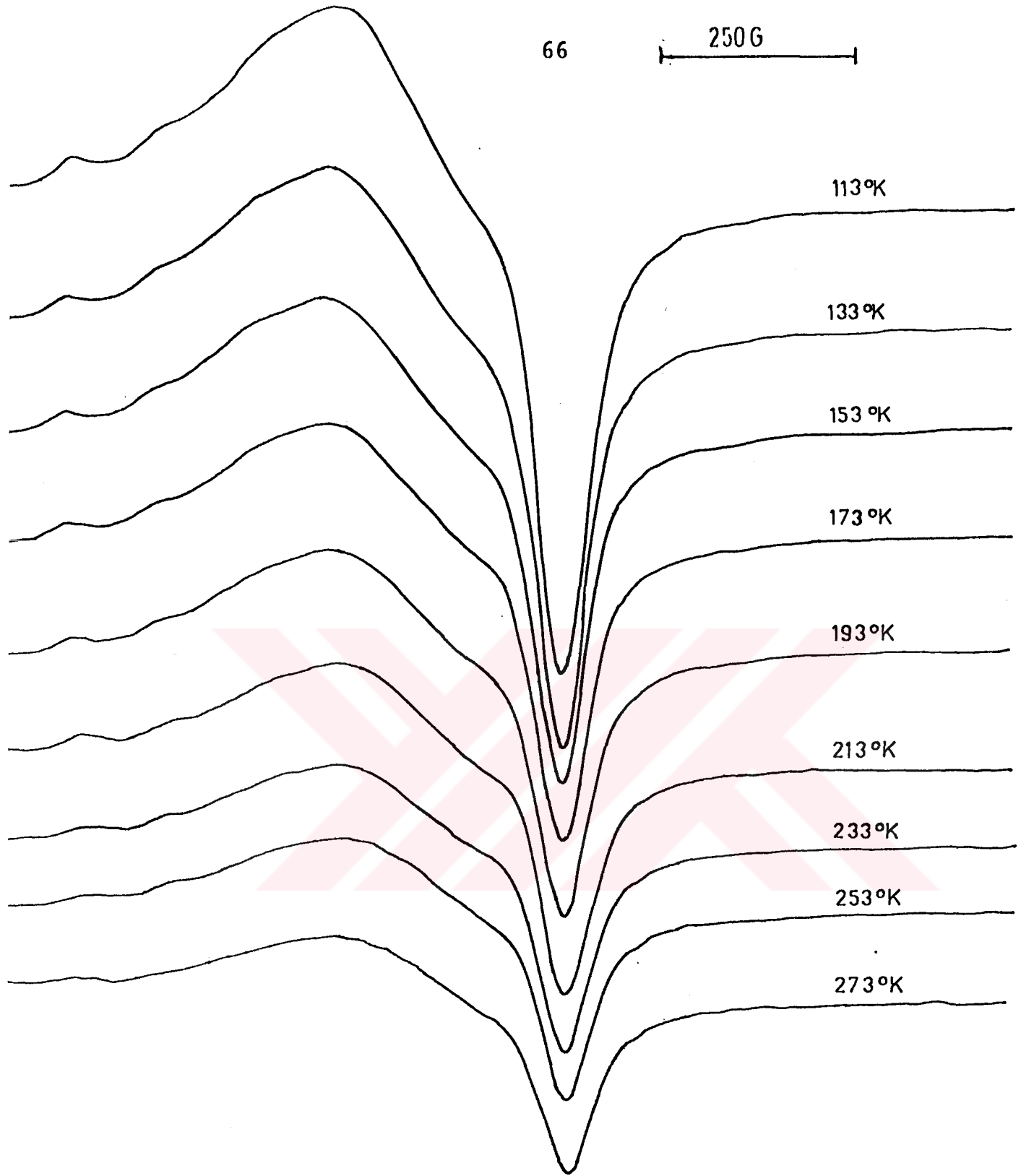
Gözenek çapı 3Å olan örnek için aktivasyon enerjisi  $\Delta E = 1,87 \text{ kcal/mol}$  olarak bulundu. Bunun için  $\ln \Delta H_{pp}$  nin  $\frac{1}{T}$  ye karşı çizilen doğrunun eğimi kullanıldı. Zira yüksek sıcaklıklarda, Denk. 5.1.'in yardımıyla  $a$  bir sabit olmak üzere

$$\Delta H_{pp} = \frac{a}{\tau_c} \quad (5.10)$$

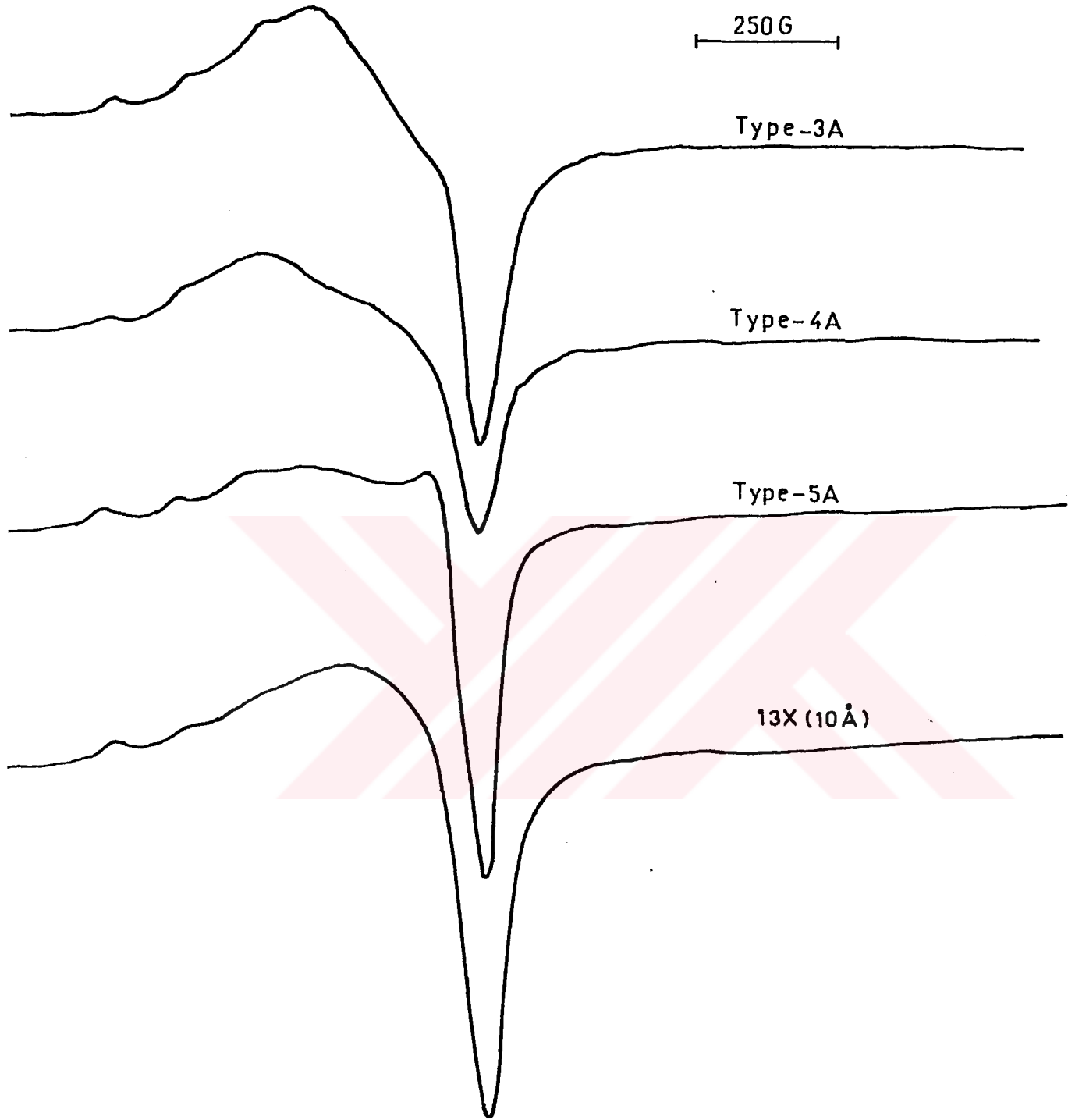
dir. Bu nedenle  $\tau_c$  aktivasyon enerjisine bağlı olarak

$$\tau_c = \tau_{co} e^{E_a/RT} \quad (5.11)$$





Şekil 5.3 Type 3A zeolitindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun ESR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.4 Type 3A, 4A, 5A ve 13X zeolitlerindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun 133 K'deki ESR spektrumları.

ile verildiğinden Denk. 5.12'i 5.11'de yerine yazılıp  $a/\tau_{CO}$  çarpımı b gibi bir başka sabitle gösterilirse

$$\Delta H_{pp} = be^{-E_a/RT} \quad (5.12)$$

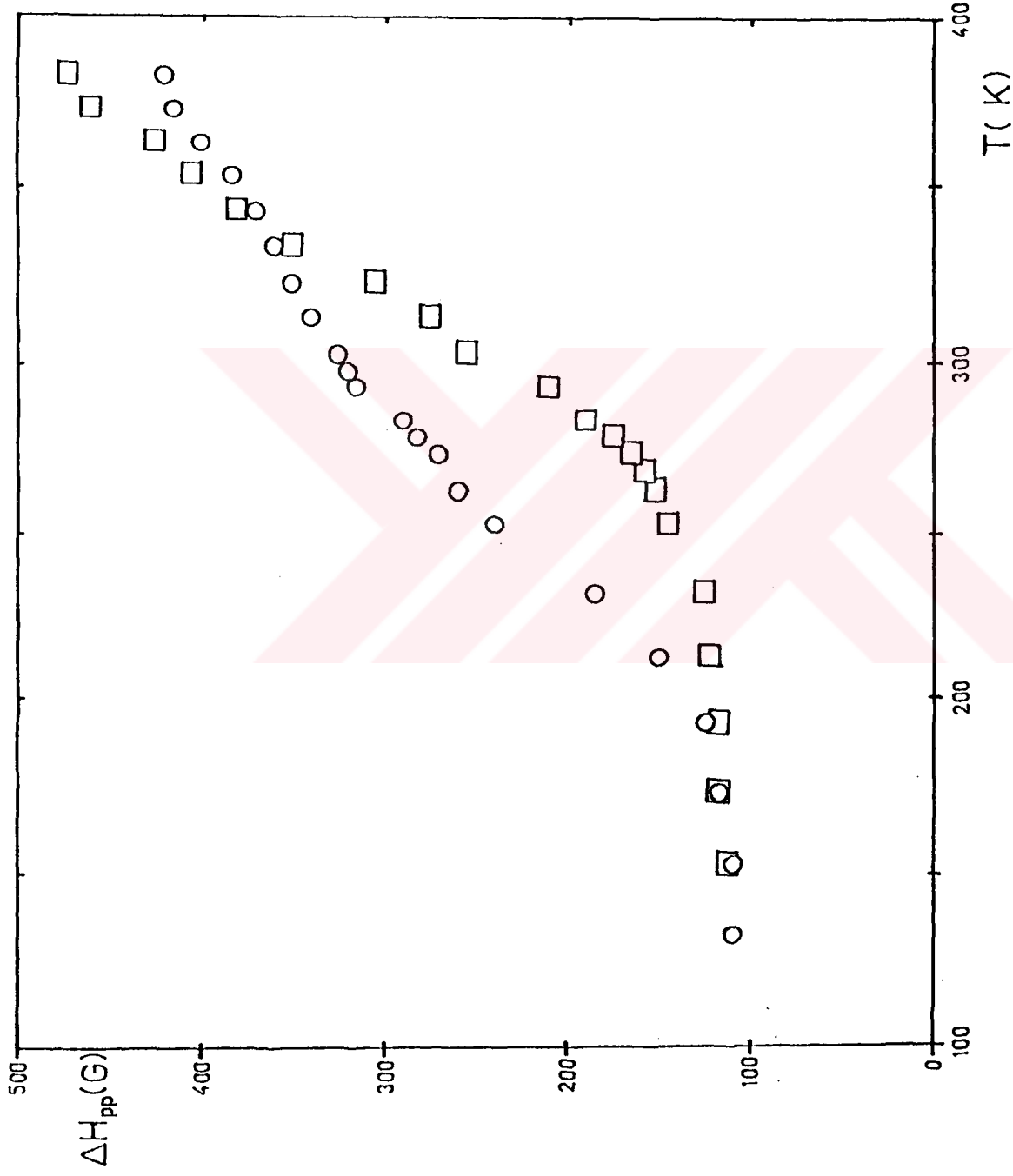
denklemini elde edilmiş olur. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınır

$$\ln \Delta H_{pp} = \ln b - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.13)$$

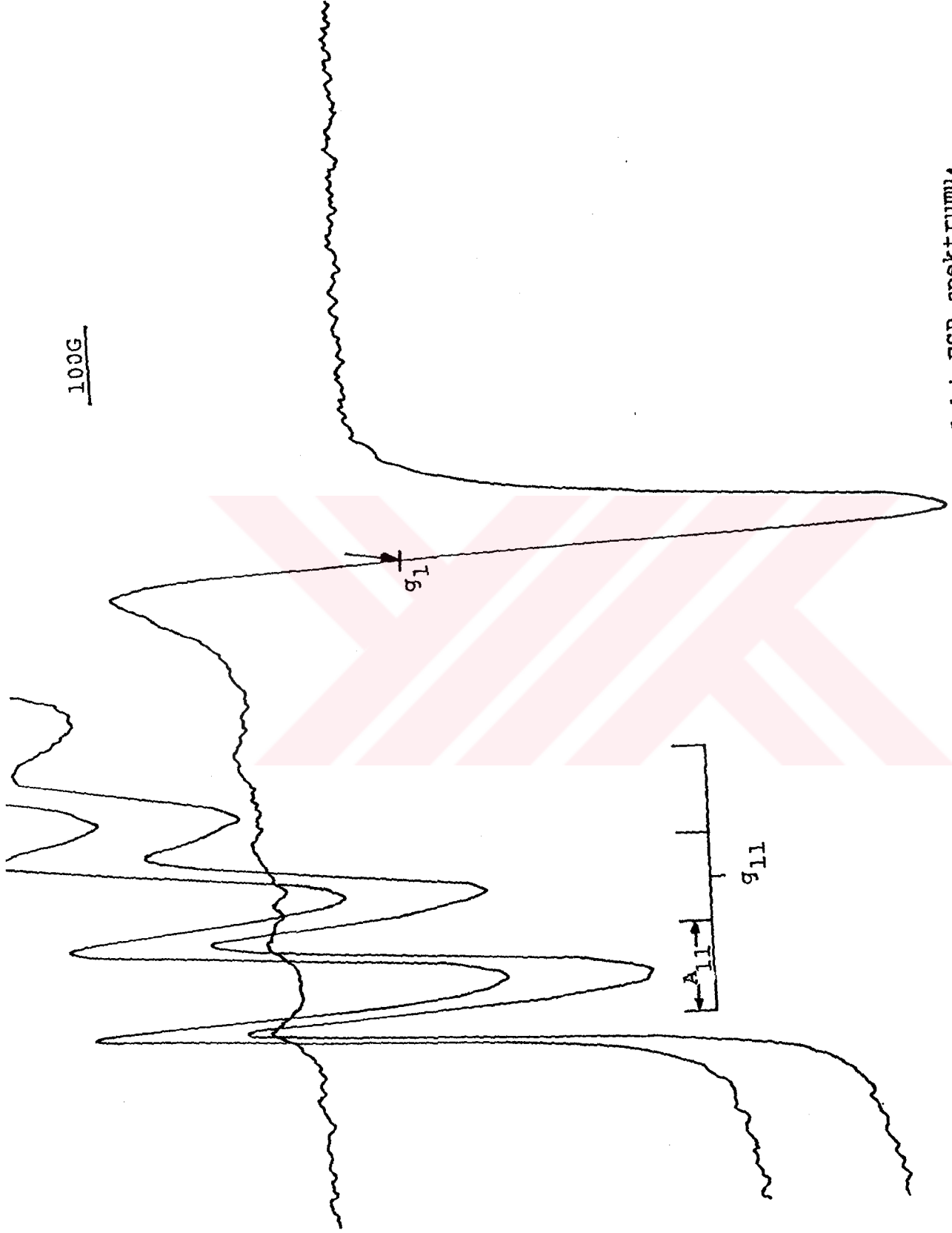
doğru denklemini elde edilmiş olur. İşte aktivasyon enerjileri bu doğrunun eğiminden bulundu. Benzer şekilde 4 ve 5 Å gözenek çaplı zeolitler için sırasıyla  $\Delta E=0,96$  kcal/mol ve  $\Delta E=0,77$  kcal/mol olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi artan gözenek çapıyla aktivasyon enerjileri azalmaktadır.

Şekil 5.3 de gözenek çapı 3 Å olan zeolitteki  $Cu(H_2O)_6^{+2}$  iyonunun sıcaklığa bağlı ESR spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi donma noktasına yakın sıcaklıklarda Cu(II) nin çekirdek spinine ( $I=\frac{3}{2}$ ) bağlı olarak oluşan yarımaları tam olarak gözlemlendiği halde yüksek sıcaklıklarda tek bir çizgi gözlenmektedir. Yani 213 K den aşağı sıcaklıklardaki spektrumlar asimetriktir. Çizgi şeklindeki asimetri anizotropik dipoller ve g tensör etkileşimlerinden ileri gelen katkıya bağlı olarak değişen elektronik durulma zamanının  $M_I$  ya bağlılığından oluşur. Fakat artan sıcaklıkla bu mekanizma önemini kaybeder, spin dönmeye ilişkili olur ki bu da  $M_I$  dan bağımsızdır. Böylece çizgi daha simetrik olur.

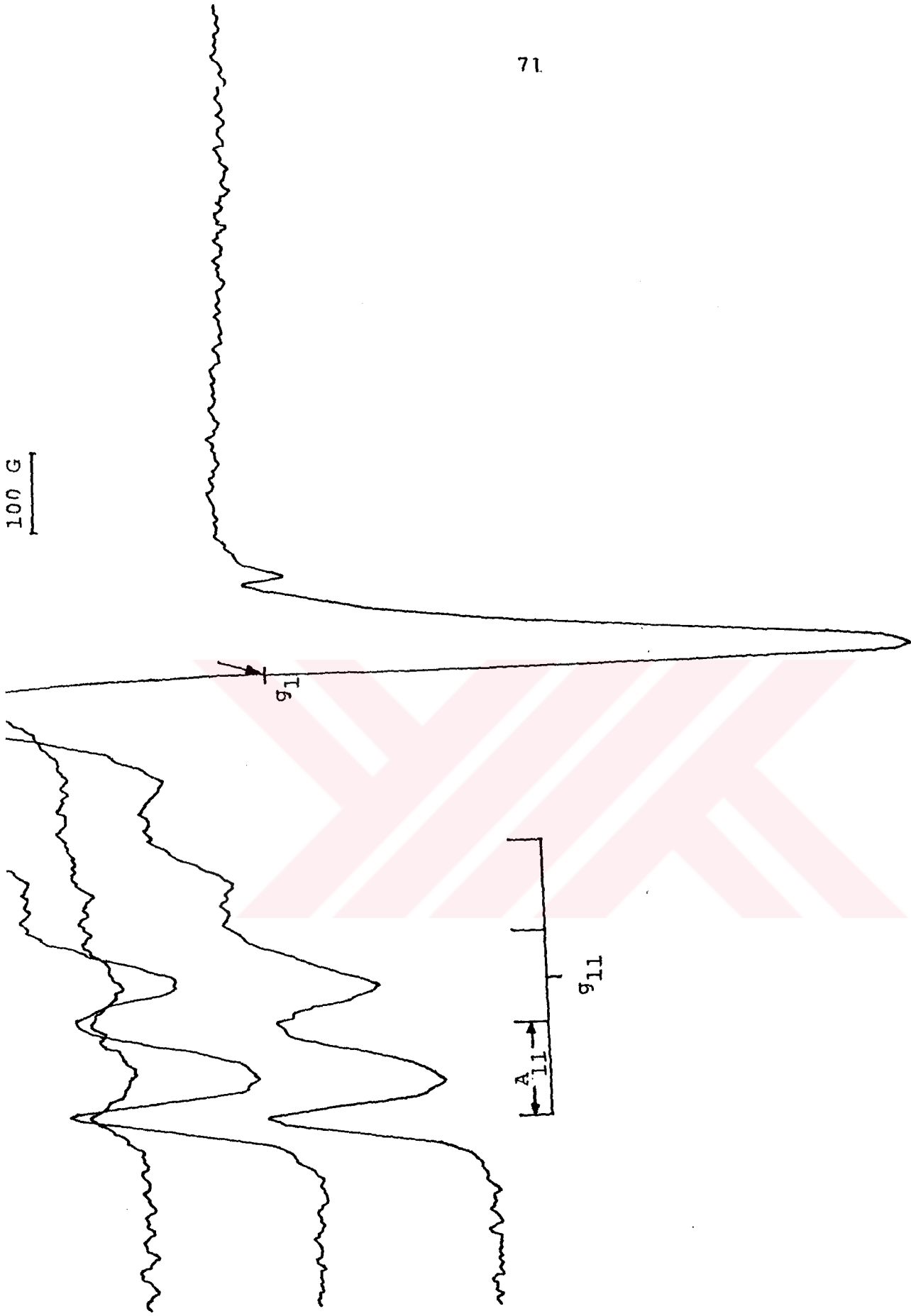
Oda sıcaklığında bakır iyonlarının bir kısmının hareketsiz olduğunu söylemiştik. Bunun nedeni iyonların yüzey alan kuvveti yüksek olan yerlerde bulunmasıdır. Yüzey alan etkisinin varlığı gözenek çapının fonksiyonu olarak düşük sıcaklık spektrumlarının alınmasıyla görülebilir. Şekil 5.4'de 133 K



Şekil 5.5 Heulandite(o) ve Clinoptilolite( $\square$ ) doğal zeolitlerindeki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun ESR çizgi genişliğinin sıcaklıkla değişimleri.



Şekil 5.6 Heulandite'deki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  iyonunun 113 K'deki ESR spektrumu.



Şekil 5.7 Clinoptilolite'deki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun 113 K'deki ESR spektrumu.

de ESR spektrumları, gözenek çapının fonksiyonu olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere asimetri azalan gözenek çapıyla daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca gözenek çapı arttıkça zemin sinyali büyümektedir yani hareketlilik artmaktadır. O halde artan gözenek çapıyla yüzey alan etkisinin azaldığını söyleyebiliriz.

Şekil 5.5'de heulandite clinoptilolite'deki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun ESR çizgi genişlikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Bunlar da  $10 \text{ \AA}$  gözenek çaplı zeolitinkiyle aynıdır. Bu nedenle bu zeolitlerdeki su da  $10 \text{ \AA}$  gözenek çaplı numunedeki gibidir. Böylece gözenek çaplarının da  $10 \text{ \AA}$  civarında ya da en azından  $5 \text{ \AA}$  daha büyük olması gerekir. Şekil 5.6'da heulandite de şekil 5.7'de de clinoptilolite'deki  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  iyonunun 113 K deki ESR spektrumları gösterilmiştir.

Yukarıda anlatılanlardan çok düşük sıcaklıklarda zeolit gözeneklerinde en az iki farklı yapıda su olduğu çıkarılabilir. Bunlardan biri kristalize su diğeri amorf sudur. O halde zeolit gözeneklerinde bir kaç bölge belirleyebiliriz.

i) Oda sıcaklığında güçlü olarak hareketsiz bölge; bu bölge yüzeyden itibaren ilk bir kaç su tabakasıdır. Küçük gözenek çaplı zeolitle yüzey alan etkisi fazla olduğundan içeriği daha fazladır.  $10 \text{ \AA}$  gözenek çaplı zeolitte ve iki doğal zeolitte kristalize suya rastlanmamıştır.

ii) Suyun donmadığı daha iç bölgeler; yüzeyden daha içerideki su tabakalarıdır. Artan gözenek çapıyla bu bölgede artar.

iii) Katı-su bölgesi; bu bölge ise hareketliliği ve kristalleşmeyi sağlamada alan kuvvetlerinin etkili olmadığı yüzeyden mümkün olduğu kadar içerideki su tabakalarıdır.

## Ek Açıklama

## BET TEKNİĞİ İLE YÜZEY ALANI HESAPLANMASI

```

10 .....
20 CLS:RESET: KEY OFF
30 LOCATE 1,15: PRINT "B.E.T.TEKNİĞİ İLE YÜZEY ALANI HESAPLANMASI"
40 LOCATE 3,1:PRINT
50 INPUT "ÖRNEK ADI NEDİR? .....",Q$
60 PRINT
70 INPUT "Vs'yi giriniz                :",V1
80 INPUT "Va'yı giriniz                :",V2
90 INPUT "Vu'yu giriniz                :",V3
100 INPUT "Kapiler basınç düzeltmesini giriniz :",G
110 INPUT "Örnek yoğunluğunu giriniz          :",R
120 INPUT "Örnek ağırlığını giriniz          :",W
130 INPUT "PO'1 giriniz                    :",P1
140 INPUT "Ölçüm sayısını giriniz          :",OS
150 DIM X (100),Y(100)
160 I=1
170 V4=V2-(W/R)
180 N=1
190 READ H2,H1,T,V:REM H2,H1,T,V değerleri girilecek(dört değer).
200 OS=OS-1
210 P=(H2-H1)+G
220 T2=T+273.2
230 K=77.4/T2
240 L=(T2/273.2)*76
250 P2=P*(1-.00018*T)
260 IF N>=3 THEN 330
270 IF N=2 THEN 290
280 V5=0
290 V6=((V V1)*P2)/L
300 V5=V5+V6
310 N=3
320 GOTO 190

```



```

330 V7 ((P2*.00079)+1)*V4/K
340 V8=(V7+V1+V3+V)*P2/L
350 V9=(V5-V8)/W
360 P9 P2/P1
370 PRINT "V. ADS./G= ";V9;"
380 PRINT "BAĞIL BASINÇ= ";P9
390 IF N=4 THEN 410
400 GOTO 420
410 V5-V5-((V+V1)*P2/L)
420 IF P9<.05 THEN 190
430 IF OS= 0 THEN 450
440 IF P9>.35 THEN 190
450 IF P9>.35 THEN 520
460 F=P9/(V9*(1-P9))
470 X(I)=P9
480 Y(I)=F
490 I=I+1
500 NN=I-1
510 IF OS>0 THEN 190
520 SX=0:SY=0:XY=0:S1=0:S2=0
530 FOR J=1 TO I-1
540 SX=SX+X(J)
550 SY=SY+Y(J)
560 XY=XY+X(J)*Y(J)
570 S1=S1+X(J)^2
580 S2=S2+Y(J)^2
590 NEXT J
600 D=(I-1)*S1-SX*SX
610 B=(S1*SY-SX*XY)/D
620 A=((I-1)*XY-SX*SY)/D
630 YA=4.353/(A+B)
635 CLS:PRINT :PRINT
640 PRINT "Numune adı : ";O$:PRINT
650 PRINT "YÜZEY ALANI= ";YA
660 PRINT

```

```
670 PRINT "B.E.T. FONKSİYONLARI"  
680 FOR I=1 TO NN  
690 PRINT I,Y(I)  
700 NEXT I  
710 PRINT :PRINT "KESİM= ";B  
720 PRINT "EĞİM= ";A  
730  $V_m=1/(A+B)$   
740 PRINT "TEK TABAKA KAPASİTESİ,  $V_m =$ "; $V_m$   
750  $C=(A/B)+1$   
760 PRINT "ADSORPSİYON ISISI SABİTİ , $C =$ "; $C$   
765 PRINT :PRINT  
770 END
```



## KAYNAKLAR

- Ataman, G. ve Gündoğdu, N., 1981, Anadolu tersiyerinde analsimlizonlar ve bunların jeolojik konumu, Hacettepe Üniversitesi, Yer Bilimleri Enstitüsü, Beytepe, Ankara, 7,9
- Boles, J.L., 1972, Composition, optical properties, cell dimensions and termal stability of some heulandite group zeolites, American Minerologist, 57, 1463
- Burlamacchi, L. and Martini, G., 1980, Molecular Dynamices in water solutions adsorbed on porous solids studied by ESR of paramagnetic probes, J.D. Fraissard and H.A. Resingleds., Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science Copyright(C) 1980 by D. Reidel Publishing Company, P.621
- Burlamacchi, L., Martini, G. and Ottaviani, M.F., 1976, ESR of the Mn<sup>+2</sup> Ion in the study of the mobility of water adsorbed on silicagel and  $\gamma$  Alumina, J.Chem. Soc. Faraday Trans II, 72, 324
- Carrington, A., Mclachlan, A.D., 1972, Introduction to Magnetic Resonance, A Harper International Edition p.4 and p.193
- Ferrar, C.T., Becker, E.D., 1971, Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Method p.63
- Heren, Z., 1989, Çeltik kabuğundan puzolanik kül üretiminin araştırılması, yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, s.9 ve s.17

- Kokotailo, G.T. and Fyfe, C.A., 1989, Perspective zeolites, Unique materials for research and industry, 3. phys. Chem. solids, 50,(5), 441
- Köksal, F., 1988, ESR spektroskopisi, Moleküler Spektroskopi Karadeniz Teknik Üniversitesi yayını, s.33
- Martini, G. and Burlamacchi, L., 1976, Mobility of water molecules adsorbed into Y zeolites as studied by the ESR of the  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  Complex, Chem. Phys. Letters, 41,(1), 129
- Meier, W.M. and Olson, D.H., 1987, Atlas of Zeolite structure types, (2.nd ed), University Press, Cambridge, Great Britain, p.73
- Nyberg, G., 1967, Spin-rotational relaxation in solution ESR, Molec. Phys. 12,(1), 69
- Poupko, R. and Luz. Z., 1972, ESR and NMR Aqueous and Methanol Solutions of Copper(II) Solvates, Temperature and magnetic field dependence of electron and nuclear spin relaxation, J.Chem. Phys. 57,(8), 3311
- Scott, J., 1980, Zeolit Technology and Applications, New Jersey, U.S.A., p.34
- Wertz, J.E. and Bolton, J.R., 1972, ESR elementary theory and practical applications, United States of America, p.7 and p.131
- Wilson, R. and Kivelson D., 1966, ESR linewidths in solution I. Experiments on anisotropic and spin rotational effects, J.Chem. Phys. 44, (1), 154

Yücel, H. ve Culfaz, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitle-  
rin endüstriyel kullanım alanları, O.D.T.Ü.,  
Ankara, 3,(10), 1.

