

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL ORGANİK YAPILARDA
KATKILAMAYLA OLUŞTURULAN
BOZUKLUKLARIN EPR İLE
İNCELENMESİ

Songül ÜSTÜNDAĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK
ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL ORGANİK YAPILARDA
KATKILAMAYLA OLUŞTURULAN
BOZUKLUKLARIN EPR İLE
İNCELENMESİ

Songül ÜSTÜNDAĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Yusuf YERLİ

GEBZE

2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2009 tarih ve 2009/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02.09.2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Songül ÜSTÜNDAĞ'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Doç. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ali TÜRKAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: BAZI METAL ORGANİK YAPILARDA KATKILAMAYLA OLUŞTURULAN BOZUKLUKLARIN EPR İLE İNCELENMESİ

YAZAR ADI: Songül ÜSTÜNDAĞ

Bu çalışmada, Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonlarıyla katkılanmış $\text{CsMg}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ tek kristalinin EPR incelemesi yapıldı. Numunenin ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar değerlendirilerek kristale katkılanılan iyonların A ve g tensörleri bulunarak yerel simetri ve kristal yapı hakkında bilgilere ulaşılmaya çalışılmıştır. Cu^{2+} iyonu katkılı kristalde deneysel olarak bulunan spin-Hamiltonyen parametreleri ile eşlenmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu elde edilmiştir. Bu fonksiyonlara bakılarak paramanyetik molekülümüzün eşlenmemiş elektronunun kovalentliği bulunmuştur. Elde edilen bütün veriler, literatürdeki değerlerle karşılaştırılıp gerekli yorumlar yapılmıştır.

Cu^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonuna ait dört çizgi görülmüştür. Cu^{2+} iyonu yapı içinde Mg^{2+} iyonunun yerine geçmektedir. Cu^{2+} iyonu oldukça çekici ve atomik yarıçapı Mg^{2+} 'dan daha küçük olduğu için kolayca girebilmektedir. Kristalin EPR parametrelerinden Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik bir bozulmaya sahip oktahedral bir çevrede olduğu görülmektedir. İncelemeler sonunda hesaplanan esas eksen değerleri arasında $g_x \neq g_y = g_z$ ve $A_x \neq A_y \neq A_z$ şeklinde bir ilişki olduğu görülmektedir.

VO^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin EPR spektrumlarına bakıldığında her biri sekiz tane aşırı ince yapı çizgisine sahip iki site olduğu görülür. Fakat bu çalışmada sadece bir site üzerinde incelemeler yapıldı. VO^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin parametreleri de diğer örgülerdeki parametrelere uygun olduğu gözlenmektedir.

SUMMARY

THESIS TITLE: AN EPR INVESTIGATION OF DEFECTS IN SOME METAL ORGANIC STRUCTURES FORMED BY DOPING

AUTHOR NAME: Songül ÜSTÜNDAĞ

In this study, the EPR study of Cu^{2+} and VO^{2+} in [$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] single crystal was examined at room temperature in three (a^*c , a^*b and bc) planes.

EPR measurement showed that the Cu^{2+} ion enters Mg^{2+} sites in the lattice and distorted local environment. The principal g and A values, covalency parameters (α^2), mixing coefficient (α and β) and Fermi contact term (K) have been evaluated from the EPR analysis. The ground-state wave function has been constructed using the α^2 , α and β values.

The principal values of g and A tensor obtained from single crystal spectrum are the following: $g_{xx}= 2.08$ $g_{yy}= 2.05$, $g_{zz}= 2.3$, $A_{xx}=1.1$ mT, $A_{yy}= 4.91$ mT, $A_{zz}= 14.6$ mT. These data for Cu^{2+} ion doped $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ indicated rhombic distorted octahedral site for Cu^{2+} ions. From the results, we conclude that the electron spends only 6 % its time over ligand orbital and 94 % of the time on the metal d orbital. y

The VO^{2+} doped $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ single crystals were investigated at room temperature. EPR spectrum of the single crystal consists of two sets of eight lines, since $S=1/2$ for VO^{2+} , and $I= 7/2$ for vanadium nucleus. Principal values of the g and A tensors ,

$$g_x = 2.06 \quad g_y = 2.009 \quad g_z = 1.931 \quad A_x = 108 \text{ G} \quad A_y = 37 \text{ G} \quad A_z = 192 \text{ G}$$

Using the $A_{//}$ and A_{\perp} values we obtained $\kappa = 0.82$ and $\beta_2^2 = 0.95$. The values obtained in this study are in good agreement with the literature values.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ders dönemi ve tez çalışmalarım süresince bilgi, tecrübe ve deneyimleri ile beni yönlendiren, yardımlarını her daim gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye en derin saygılarımla ve içtenlikle teşekkür ediyorum.

G.Y.T.E'ye geldiğim günden beri karşılaştığım her türlü zorlukta yardımını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a en içten şükranlarımı sunuyorum.

Okulda bulunduğum süre içinde, maddi manevi derterimizi paylaştığımız oda arkadaşlarım Sümevra GÜLER'e, Gonca ŞALE'ye ve hep bir abla sıcaklığını hissettiğim Semran İPEK KÜSKÜ'ye can-ı gönülden teşekkür ediyorum.

Gerek çalışmalarım sırasında gerekse normal hayatımda beni her zaman anlamaya çalışarak bir anne şefkatiyle yanımda olan, gönüldaşım, karşı komşum Nurten Teyze'ye dualarımı ve şükranlarımı sunuyorum.

Bugünlere ulaşmamda büyük payları olan, eğitimim için ciddi fedakarlık gösteren canım anneme ve babama yürekten sevgilerimi gönderiyorum.

Ayrıca bütün çalışmalarım boyunca maddi, manevi her türlü desteği gösteren dünya ve ahiret arkadaşım, canım eşim Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ'a ve ailesine bütün kalbimle teşekkür ediyorum ve sevgilerimi sunuyorum.

Son olarak; tez çalışmalarımı devam ettirirken aramıza katılarak evimize huzur, mutluluk ve bereket getiren biricik kızım Gülpembe ÜSTÜNDAĞ'a dualarımı ve sevgilerimi sunuyor, bu çalışmamı ona ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği	5
2.1.1. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment	5
2.1.2. EPR' de Rezonans Koşulu	6
2.1.3. EPR'de Spin Hamiltonyeni	7
2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	8
2.2.1. Aşırı İnce Yapı (a.i.y) Etkileşmelerinin Kaynağı	9
2.2.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	10
2.2.3. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	13
2.3. g – faktörünün türetilmesi	15
2.4. Pertürbasyon Teorisi	17
2.5. EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları	21
2.6. Durulma Zamanı, Çizgi Şekli ve Çizgi Genişliği	23

2.7. Jahn- Teller Teoremi	26
2.8. Geçiş Metal İyonları	29
2.9. Kristal Alan Kuramı	31
2.9.1 Oktahedral Kristal alan ve 3d yarılımları	33
2.9.2 Tetrahedral kristal alan ve 3d orbitallerinin yarılımları	34
2.9.3. Kare düzlem kristal alan ve 3d orbitali yarılımları	34
2.10. Geçiş Metal İyonlarının Taban Durumu Dalga Fonksiyonlarının Hesabı	35
2.10.1. Cu^{2+} 'nin Temel Durum Fonksiyonu	35
2.10.2. V^{2+} 'nin Temel Durum Fonksiyonu	37
3.MATERYAL VE METOD	41
3.1 EPR Spektrometresi	41
3.1.1 Mıknatıs Sistemi	43
3.1.2 Klaystron (Mikrodalga Kaynak Sistemi)Kristal	43
3.1.3 Dalga Kılavuzu Sistemi	44
3.1.4 Dedektör (Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi)	44
3.1.5 İris (Kavite Kılavuz Sistemi, Vidalı Tüner)	46
3.1.6 Kavite (Rezonans Oyuğu)	46
3.1.7 Köprü Düzeneği (Sihirli T, Dalga Döndürücü)	47
3.1.8 Ferrit Yalıtıcı	49
3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (A. F. K.)	49
3.1.10 Modülasyon Alanı ve Faz Duyarlı Algılayıcı (Dedektör)	50
3.1.11 Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti	51
3.2. Kristallerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi	51
3.3. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	53
3. 4. Tek Kristal Ölçüm Hesaplamaları	53
3.5. Site simetrisi	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58

4.1. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Cs ₂ Mg(C ₂ O ₄) ₂ .4(H ₂ O) Tek Kristalinin EPR Çalışması	58
4.1.1. Kristalin Hazırlanması	58
4.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar	59
4.1.3. Sonuçlar ve Tartışma	64
4.2. VO ²⁺ Katkılandırılmış Cs ₂ Mg(C ₂ O ₄) ₂ .4(H ₂ O) Tek Kristalinin EPR Çalışması	65
4.2.1. Kristalin Hazırlanması	65
4.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar	66
4.2.3. Sonuçlar ve Tartışma	70
4.2.4. VO ²⁺ iyonunun bağ katsayıları	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a.i.y	Aşın ince yapı yarıлма sabiti
A	Aşın ince yapı yarıлması
J	Atomun toplam açısal momentumu
β	Belir manyetonu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
I	Çekirdeğin spin açısal momentumu
i	Elektrik akım şiddeti
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
m_e	Elektronun kütlesi
S	Elektronun spin açısal momentumu
μ_e	Elektronun spin manyetik momenti
μ_J	Elektronun toplam manyetik momenti
μ_I	Elektronun yörünge manyetik momenti
L	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
Q	Elektronun yükü
B_e	Elektron manyetonu
E	Enerji
κ	Fenni temas terimi
H	Hamiltoniyen
μ	Manyetik moment
B_N	Nükleer (çekirdek) manyetonu
V	Potansiyel
m_p	Protonun kütlesi
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
g_e	Serbest elektron g faktörü
λ	Spin-yörünge çiftlenim sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1 Bohr yörüngesinde \vec{v} çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu \vec{L} ve manyetik momenti $\vec{\mu}$	6
2.2 Klasik manyetik bir dipolün manyetik alanla yönelimi	6
2.3 Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması	7
2.4 Bir dış manyetik alanda elektronun spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşme	9
2.5 Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde spin yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri	16
2.6 Yörünge ve spin açısal momentumun vektörel toplamı ve J ye paralel toplam manyetik moment bileşiminin hesaplanması	17
2.7 $\Delta M_s = \mp 1$, $\Delta M_l = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler. (a) sabit frekansta (b) sabit alanda	20
2.8 Çekirdek spinleri $1=1/2$ olan çekirdekler için, a) Özdeş dört çekirdek için ($n=4$) b) Özdeş olmayan üç çekirdek için, çizgi sayısı ve şiddet dağılımı	22
2.9 Çizgi şekilleri. a) Lorentzian soğurulma, birinci türev ve ikinci türev çizgisi. b) Gaussian soğurulma çizgisi	26
2.10 Düzgün sekiz yüzlü yapıda, (a) Tetragonal Uzama (b) Tetragonal Yassılaşıma	28
2.11 Oktahedral alanda tetragonal bozulma ve enerji düzeylerindeki yarılmalar.	29
2.12 d orbitallerinin uzaydaki durumu	31
2.13 Ligand alan yarılmaları (a) Oktahedral kompleks (b) Tetrahedral kompleks (c) Kare Düzlem	34
2.14 Oktahedral alan yarılmaları	34
2.15 Tetrahedral alan yarılmaları	35
2.16 Kare düzlem alan yarılması	35
2.17 Oktahedral simetride $3d$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı	40

3.1	EPR spektrometresinin blok şeması	43
3.2	Basit bir kavite şekli ve \vec{H}_1 manyetik alan çizgileri	48
3.3	Sihirli T'nin yapısı: K, klaystron; A, algılayıcı; O, oyuk; d, ayarlama deliği; a, ayarlama düzenekleri; k, modülasyon kangalları; S,soğurucu.	49
3.4	Modülasyon alanına göre dedektör akımının değişimi	49
3.5	Soğurma eğrisi ve modülasyon alanı frekansında değişen algılayıcı akımı çıkış sinyali.	51
3.6	EPR deneylerinde birbirine dik üç eksenin seçimi.	53
3.7	Monoklinik veya ortorombik bir kristalde site yarılmasının gösterilmesi.	58
4.1	$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ bileşiğinin kristal yapısı	59
4.2	Cu^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oluşumunu gösteren blok şema.	60
4.3	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenine 153° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	61
4.4	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenine 78° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	62
4.5	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve a^* eksenine 65° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	62
4.6	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve a^* eksenine 130° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	63
4.7	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve b eksenine 160° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	63
4.8	Cu^{2+} iyonu katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen çizgilerin yönelime göre değişimleri	64
4.9	VO^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve c eksenine boyunca kaydedilen EPR spektrumu	68
4.10	VO^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve a^* eksenine 40° yaparken kaydedilen EPR spektrumu	69

- 4.11 VO^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve c eksenine boyunca kaydedilen EPR spektrumu 69
- 4.12 VO^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*b) düzleminde ve b eksenine ile 95° yaparken kaydedilen EPR spektrumu 70
- 4.13 VO^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen çizgilerin manyetik alanın yönelimine göre değişimleri 70

TABLolar DİZİNİ

<i>Tablo</i>		Sayfa
2.1	Seçilen deneysel eksen sistemine göre A^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağılı ifadeleri	12
2.2	Farklı çekirdek spinleri için farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları.	23
2.3	Oktahedral komplekslerde simetrik elektronik düzenlemeler	27
2.4	Oktahedral alanda e_g orbitallerinin anti simetrik doluş şekilleri	28
3.1	EPR spektrometresinde kullanılan bantlar ve bölgeleri	42
3.2	Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması	55
3.3	Çeşitli kristal simetrilerinde: rasgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen yer sayıları	56
4.1	Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	65
4.2	VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	68
4.3	VO^{2+} iyonunun çeşitli örgülerdeki spin-Hamiltonyen parameteleri	71
4.4	VO^{2+} iyonunun çeşitli örgülerdeki moleküler yörüngemsi katsayısı ve Fermi temas terimi	73

1. GİRİŞ

Atomların ve moleküllerin yapısı ile ilgili bilgi elde etmek için çok çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılır. Spektroskopi, elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler. Bir madde, elektromanyetik dalga ile etkileştiği zaman üzerine düşen farklı dalga boylarındaki radyasyondan bazılarını soğurur. Bu özellik bize maddenin içyapısı hakkında bilgiler verir. Bu bilgileri elde etmek için kullanılan çeşitli spektroskopik tekniklerden biri de Elektron Spin Rezonans (ESR) ve ya daha geniş bir ifade ile Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniğidir.

(EPR) tekniği, Stern-Gerlach deneyinin bir uzantısı olarak düşünülebilir. 1920'li yıllarda, Stern ve Gerlach'ın maddelerin yapısı üzerine yaptıkları temel deneylerden bir tanesinde, manyetik alan içinde bulunan bir atomdaki bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gösterdiler. Bunu takiben Uhlenbeck ve Goudsmit, elektronun manyetik momenti ile elektronun spin açısal momentumu kavramlarını birleştirdiler [Weil et al. 1994]. Breit ve Rabi, manyetik alandaki bir hidrojen atomunun enerji düzeylerini tanımladılar [Breit and Rabi 1931]. Rabi, titreşen bir manyetik alan tarafından indüklenen seviyeler arasındaki geçişleri çalıştı ve bu deney manyetik rezonansın gözlemlendiği ilk adım oldu [Weil et al. 1994].

Elektron Spin Rezonans üzerine yapılan ilk çalışmalar, 1945 yılında gerçekleştirilmiştir [Zavoisky 1945]. Ardından birkaç bilim adamının yaptıkları deneyler ile yeni gelişmeler sağlanmıştır. ESR deneyleri için bilimsel ortam oluşumunu çok daha önceden sağlayan ve bu işe ön ayak olan kişi C. J. Gorter ve çalışma arkadaşlarıdır. Çok düşük sıcaklıklarda katılardaki spinlerin davranışları ile ilgilenmişler ve çeşitli bulgular elde etmişlerdir. Teknolojik olarak deneylerden daha net sonuç alınması İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra mikrodalga tekniğinin gelişmesi ile mümkün hale gelmiştir [Atherton 1973]. Konunun hızlı bir şekilde gelişimi ilk gözlemlerin ardından olmuştur. Teorik ve deneysel metotlar, M. H. L. Pryce ve A. Abragam yönlendirdiği teorik grup ve B. Bleaney' in yönlendirdiği deneysel grup tarafından Oxford'da geliştirilmiştir [Gordy 1980]. En büyük gelişmelerden bir tanesi spektrumda aşırı ince yapının keşfedilmesidir. Organik serbest radikaller

üzerine bazı çalışmalar da 1952'de gerçekleştirilmiş ve ESR için kaynak teşkil edecek sonuçlar alınmıştır [Atherton 1973].

Gaz, sıvı ve katı bir maddenin EPR tekniği ile incelenmesinde, atom ya da molekülde eşlenmemiş bir elektronun manyetik momentinin durum değiştirmesi esas alınır. Burada temel ilke incelenecek yapının paramanyetik özelliğe sahip olmasıdır. Paramanyetik özellik gösteren moleküller kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda elektron spinleri alana etkileşerek alana paralel veya anti paralel olarak yönelirler. Bunlardan alana paralel olarak yönelenler yüksek enerji, antiparalel olarak yönelenler ise düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Oluşan bu iki durum arasındaki enerji farkına eşit bir uyarılmaya maruz kaldığında bu iki durum arasında bir geçiş meydana gelir ve bu durum EPR spektrometresinde absorpsiyon çizgisi olarak kaydedilir. İlk olarak 1945 yılında Rus fizikçi Evgeni Zavoisky tarafından gerçekleştirilmiştir [Karabulut, 1998; Weil ve ark.,1993; Pake and Etsel, 1973].

EPR'de önemli olan sadece spin durumları arasındaki geçişlerdir. Spin geçişlerinde etkili olan tek kaynak dışardan uygulanan manyetik alan değildir. Elektronun yakınında bulunan spini sıfırdan farklı çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alan da spin geçişlerini etkiler. Dolayısıyla EPR çalışmaları, paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir. EPR spektrumundaki çizgilerin şiddeti, genişliği, yarılmaları ve konumu özelliklerinden yararlanılarak eşlenmemiş elektronun yeri ve çevresi hakkında geniş bilgiler elde edilebilir.

EPR, sadece net elektron spin açısal momentuma sahip sistemlere uygulanabilen bir teknik olmasına rağmen, bu şartı sağlayan birçok sistem olduğundan çeşitli bilim dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı, sıvı, gaz durumlarındaki serbest radikaller; biradikaller; katılardaki bazı nokta kusurları; birden fazla eşlenmemiş elektron sahip sistemler; yüksek enerjili radyasyona maruz kalmış yapılar ve geçiş metal iyonu içeren yapılar, EPR' nin çalışma konuları arasında yer alır. Diamanyetik özelliğe sahip kimyasal bileşikler de gama ve X-ışınlarıyla ışınlama, fotoliz, spin etiketleme, değişik sıcaklık ve basınç, geçiş metal iyonlarıyla katkılama ve yüksek enerjili parçacıklara karşı tutma gibi yöntemlerle

paramanyetik hale getirilerek EPR ile incelenebilir. Geçiş metal iyonları, diamanyetik özellik gösteren tek kristaller içine katkılılandırıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Elde edilen paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde deneysel olarak spin-Hamiltonyen parametrelerine ulaşılır. Bu şekilde paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir [Abragam ve Bleaney, 1970]. Diamanyetik yapılara katkılılandırma amacıyla VO^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} vb. gibi geçiş metal iyonları yaygın olarak kullanılmaktadır [Avanesov ve ark., 2003; Garces ve ark., 2003; Shah ve ark., 2003; Zhou ve ark., 2003; Yerli ve ark., 2002; Kim ve ark., 2001; Liu ve ark., 1994; Misra ve Misrak, 1991; Chu, 1976].

Cu^{2+} geçiş metal iyonu ile katkılılandırılan komplekslerde EPR çalışmalarından çıkarılan en önemli bilgiler paramanyetik iyonun temel durum dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve Jahn-Teller olayının incelenebilmesidir [Andronenko ve ark., 2004; Gölcük ve ark., 2004; Yerli ve ark., 2003; Kartal ve ark., 2000; Karabulut ve ark., 1999; Köksal ve ark., 1996; Calvo ve ark., 1984; Rao ve ark., 1981].

VO^{2+} iyonu katkılı tek kristallerde vanadil iyonunun d-d geçiş enerjilerini UV spektroskopisi, spin-Hamiltonyen parametreleri ise EPR spektroskopisi ile belirlenir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar bir arada kullanılarak eşlenmemiş elektronun bulunduğu taban durumunun yapısı net bir şekilde açıklanabilir [Bıyık, R., 2005; Karabulut ve ark., 2005; Bickermann ve ark., 2004; Lucakova ve ark., 2003; Yerli ve ark., 2003; Karpyshev ve ark., 2000; Chand ve ark., 1993; Rao ve ark., 1992; Misra ve ark., 1991].

Bu çalışmada, Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonlarıyla katkılılandırılmış $CsMg_2(C_2O_4)_2$ tek kristalinin EPR incelemesi yapıldı. Numunenin ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar değerlendirilerek kristale katkılılandırılan iyonların A ve g tensörleri bulunarak yerel simetri ve kristal yapı hakkında bilgilere ulaşılmıştır. Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonlarının bu kristallerin içerisinde hangi iyonların yerini aldıkları, bu çalışma ile belirlenmeye çalışılmıştır. Cu^{2+} iyonu katkılı kristalde deneysel olarak bulunan spin-Hamiltonyen parametreleri

ile eşlenmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu elde edilmiştir. Bu fonksiyonlara bakılarak paramanyetik molekülümüzün eşlenmemiş elektronunun kovalentliği bulunmuştur. Elde edilen bütün veriler, literatürdeki değerlerle karşılaştırılıp gerekli yorumlar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

2.1.1. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

EPR spektrumlarını doğru yorumlamak için açısal momentum başta olmak üzere temel kuantum mekaniğinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Açısal momentum ve manyetik moment klasik mekanikte sürekli olmalarına rağmen kuantum mekaniğinde ise kesikli değerler alırlar.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi r yarıçaplı bir yörüngede, kapalı bir A alanında V hızıyla hareket eden q yüklü bir parçacığın manyetik momentini;

$$\vec{\mu} = i\vec{A} \quad (2.1.1)$$

olur. Burada

$$i = qv/2\pi r \quad (2.1.2)$$

ve

$$A = \pi r^2 \quad (2.1.3)$$

olarak alınırsa manyetik moment;

$$\mu = qvr/2 \quad (2.1.4)$$

olur. Parçacığın açısal momentumu ile dipol momentini birbirine paralel olduklarından, birbirleriyle orantılıdır. Denklem (2.1-4) m ile çarpılıp m'ye bölüldüğünde, bu denklem, $qmv/2m$ şeklini alır. Açısal momentum, $l = mvr$ olduğundan

$$\mu = -q/2ml \quad (2.1.5)$$

olur. $-q/2m = \gamma$ eşitliği jromanyetik oran olarak adlandırılır. l' nin z bileşenini, $l_z = m\hbar$, eşitliğimizde yazarsak;

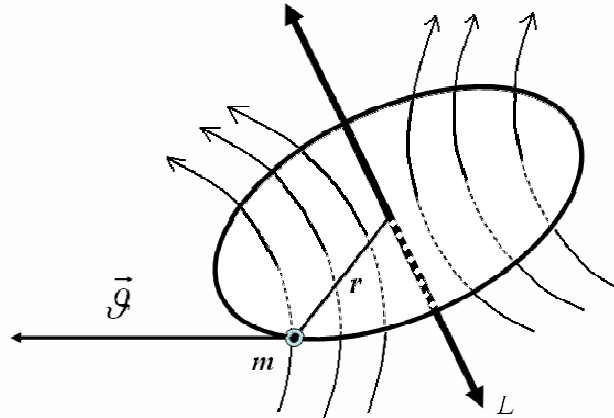
$$\mu = -q\hbar m/2m \quad (2.1.6)$$

olur. Bu ifadede q parçacığını, elektron olarak alırsak, $e\hbar/2m = \beta_e$ Bohr magnetonu olarak adlandırılır. Dolayısıyla manyetik moment son haliyle,

$$\mu = -g\beta_e m \quad (2.1.7)$$

şeklini alır. Burada g; spektroskopik yarıma faktörüdür, Lande-g çarpanı olarak da bilinir. Sadece spin açısal momentumu olduğunda g=2, sadece yörünge açısal

momentumu olduğunda ise $g=1$ değerini alır. Elektron için g çarpanı her ikisinden de gelen katkıları içerir ve serbest elektron için $g=2,0023$ değerindedir.



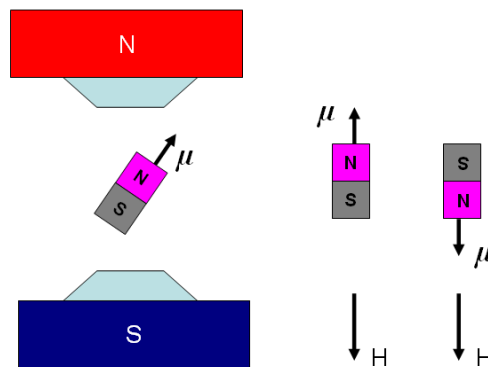
Şekil 2.1. Bohr yörüngesinde \vec{v} çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu \vec{L} ve manyetik momenti $\vec{\mu}$.

2.1.2. EPR' de Rezonans Koşulu

Bir H manyetik alanı içerisine μ manyetik dipol momentine sahip bir parçacık bırakılırsa sistemin etkileşme enerjisi,

$$E = -\mu H = -\mu H \cos\theta \quad (2.1.8)$$

olur. Burada θ ; H manyetik alanla, μ manyetik dipol arasındaki açıdır.



Şekil 2.2. Klasik manyetik bir dipolün manyetik alanla yönelimi.

Elektronun manyetik dipol momentini ve uygulanan H manyetik alanı arasındaki bu etkileşme, Hamiltoniyenle temsil edilir.

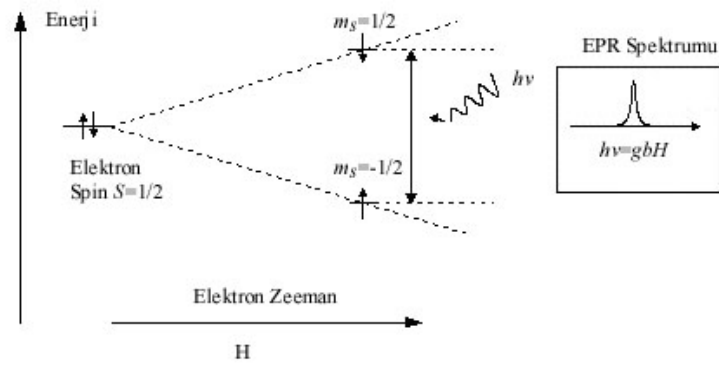
$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot \mathbf{H} \quad (2.1.9)$$

$$\mathcal{H} = g\beta H m_s \quad (2.1.10)$$

Elektron spinini $S=1/2$ olduğundan $m_s = \pm 1/2$ değerlerine sahiptir bu da spinin alanla aynı veya zıt yönelmesine karşılık gelir ki bu da Zeeman yarılması olarak adlandırılır. Spin alanla aynı yöneldiğinde düşük enerji düzeyi, zıt yöneldiğinde ise yüksek enerji düzeyine sahip olur. Zeeman yarılmasında ortaya çıkan enerji düzeyleri $\pm 1/2 g\beta H$ değerlerini alır. Eğer bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit bir enerji verilirse düzeyler arasında geçiş olur. Bu durumda rezonans koşulu;

$$h\nu = g\beta H \quad (2.1.11)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.3. Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması.

2.1.3. EPR'de Spin Hamiltonyeni

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektron sadece dışardan uygulanan manyetik alanla etkileşmiş olsaydı soğurulan EPR spektrumu tek bir çizgiden oluşması gerekirdi, oysa genel olarak çok çizgili spektrumlar oluşmaktadır. Buradan, eşlenmemiş elektronun gördüğü manyetik alanın,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' \quad (2.1.12)$$

olduğu sonucu çıkartılabilir. Bu ifadede H_0 , dışardan uygulanan manyetik alan, H' ise çiftlenmemiş elektronun yakınında bulunan spini sıfırdan farklı manyetik çekirdeklerden oluşan yerel manyetik alandır.

Bir EPR spektrumunda birden fazla çizgi oluşmasını sağlayan farklı etkileşmeler vardır. Gerek uygulanan manyetik alanın etkisiyle gerekse de örneğin kendi içindeki yerel manyetik alanın etkisiyle oluşan; elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman, aşırı ince yapı ve benzeri etkileşmeler spin -Hamiltoniyenine ilave terimler getirilir. Dolayısıyla enerji Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S - \beta_N H g_N I + S \cdot A \cdot I + \dots \quad (2.1.13)$$

şeklinde olur. Burada,

$\beta H \cdot g \cdot S$: Elektron- Zeeman etkileşmesini,

$\beta_N H g_N I$: Çekirdek- Zeeman etkileşmesini,

$S \cdot A \cdot I$: Aşırı İnce Yapı etkileşmesini ifade eder.

2.2.Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Paramanyetik bir maddede eşlenmemiş elektron, sadece dış manyetik alanla etkileşirse EPR spektrumunda tek bir çizgi olduğu gözlenir. Dolayısıyla kompleksle ilgili olarak sadece g değeri hakkında bilgiye ulaşılabilir. EPR spektrumlarının çoğunda birden fazla çizgi vardır ve bu da gösterir ki eşlenmemiş elektron farklı etkileşmeler de yapıyor.

Eşlenmemiş elektrona sahip bir molekülde spini sıfırdan farklı çekirdekler varsa elektron bu çekirdeklerle etkileşir. Kütle ve atom numaralarına göre değerlendirilirse çekirdek spinleri üç gruba ayrılabilir:

- i) Kütle numarası ve atom numarası çift olan bütün çekirdekler için, $I = 0$;
- ii) Atom numarası tek ve kütle numarası çift ise $I = 1, 3, 5, \dots$ şeklinde bir tamsayı;
- iii) Kütle numarası tek ise $I = 1/2, 3/2, \dots$ şeklinde yarı tam sayıdır.

Bu durumda yakınında spini $I = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ değerlerinden birine sahip manyetik çekirdek bulunan eşlenmemiş elektron, hem dışarıdan uygulanan bir manyetik alanın etkisinde hem de çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanın etkisinde kalacaktır. Dolayısıyla toplam manyetik alan;

$$H_{et} = H_0 + H_y \quad (2.2.1)$$

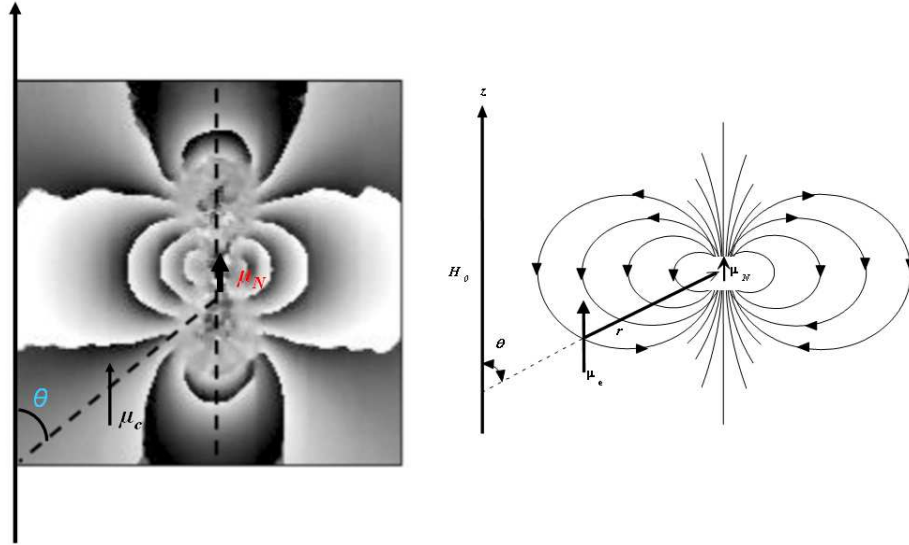
olur. Burada H_0 , dışardan uygulanan, H_y ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır. Sonuç olarak, eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye, *aşırı ince yapı etkileşmesi* (a.i.y) denir.

2.2.1. Aşırı İnce Yapı (a.i.y) Etkileşmelerinin Kaynağı

Aşırı ince yapı etkileşmesi, elektron ile çekirdek spinleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünülürse; çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel manyetik alanın dış manyetik alan doğrultusundaki bileşeni,

$$H_{YZ} \propto \mu_{NZ} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \quad (2.2.2)$$

olacaktır. Burada θ ; çekirdek ve elektron manyetik momentleri ile z doğrultusu arasındaki açı, μ_{nz} ; çekirdeğin manyetik momentinin z bileşeni, r ise çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır. (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Bir dış manyetik alanda elektronun spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşme.

Denklem (2.2.2)'ye bakıldığında yerel manyetik alanın büyük ölçüde yöneline bağlı olduğu görülmektedir. Eğer elektron yönelimden bağımsız ise ortalama yerel alan bir küre üzerinden ortalanan $\cos^2 \theta$ değeriyle elde edilebilir;

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (2.2.3)$$

Denklem (2.2.2)'de yerine koyulursa, $\langle 3\cos^2 \theta \rangle = 1$ olur dolayısıyla $H_y = 0$ olacaktır. Neticede hidrojen atomunda eşlenmemiş elektron 1s yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu yerel manyetik alan sıfır olacak ve aşırı ince yapı yarılmaları gözlenmeyecektir. Fakat 0.05 T'lık bir a.i.y. yarılmalarının gözlenmesinden, hidrojen atomunda gözlenen a.i.y. yarılmalarının kaynağının dipol- dipol etkileşmesi aşırı ince yapı yarılmalarının kaynağı olamaz. Eşlenmemiş elektron ile bir proton arasında yönelmeden bağımsız bir biçimde ortaya çıkan etkileşmeye **izotropik spin-spin bağlaşımı** ya da **Fermi etkileşmesi** denir. O halde a.i.y. yarılmaları iki etkileşmeden kaynaklanır;

- i) Fermi etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan a.i.y. yarılmaları ki bu etkileşmeye; yönelmeden bağımsız olduğu için **izotropik a.i.y. yarılmaları** da denir.
- ii) Çekirdek ile eşlenmemiş elektron arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan a.i.y yarılmaları. Bu yarımla yöneline bağlı olduğu için **anizotropik a.i.y. yarılmaları** olarak adlandırılır. [Apaydın,F, 1991].

2.2.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Aşırı ince yapı etkileşmesi, ne sadece Fermi etkileşmesi ne de sadece dipolar etkileşmedir ancak ikisinin toplamı şeklindedir. Dipolar etkileşme sonucu çekirdeğin elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan,

$$\vec{H}_1 = \frac{3(\mu_N \cdot \vec{r})\hat{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_N}{r^3} = \frac{3g_N\beta_N(\vec{I} \cdot \vec{r})\hat{r}}{r^5} - \frac{g_N\beta_N\vec{I}}{r^3}. \quad (2.2.3)$$

bağıntısıyla verilir. Burada μ_N ; çekirdeğin dipol moment vektörü, \vec{I} ; çekirdek spin vektörü, \hat{r} ; çekirdek ve elektron arası uzaklık vektörü, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin jromanyetik oranı ve Bohr magnetonudur. Elektronun μ dipol moment vektörünün Denk. 2.2.3'de verilen manyetik alanla etkileşme enerjisi;

$$H_{SI} = -\vec{H}_1 \cdot \vec{\mu} = gg_N\beta\beta_N \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad (2.2.4)$$

olur. Burada S elektronun spin vektörüdür ve Denk. 2.2.4'deki skaler çarpımlar yapılırsa,

$$H_{SI} = gg_N\beta\beta_N \vec{I} \cdot \overset{=d}{T} \vec{S} \quad (2.2.5)$$

olur. T $\overset{=d}{T}$ tensörü dipolar etkileşme tensörüdür ve açık yazılımı,

$$\overline{\overline{T}}^d = \frac{1}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.6)$$

biçimindedir. Tensör elemanları,

$$\overline{\overline{T}}^d_{ii} = g g_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (i = x, y, z) \quad (2.2.7)$$

ve

$$\overline{\overline{T}}^d_{ij} = g g_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.2.8)$$

biçimindedir. Bu tensör simetrik ve gerçeldir. Matris, hermitik olduğundan özdeğerleri de gerçektir. Esas eksen değerleri de buradan elde edilebilir. Tensörün köşegen elemanlarına bakıldığında, tensörün izinin sıfır olduğu görülmektedir. Bir benzerlik dönüşümü yapılarak tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olur. Yani dipolar etkileşmenin ortalama değerinin sıfır olduğu görülür. Sıvı ve gaz fazındaki numunelerden kaydedilen EPR spektrumlarında hızlı ve rasgele dönme hareketlerinden dolayı dipolar kısım ortalanır dolayısıyla gözlenemez, sadece izotropik kısım gözlenir. Bu durumda toplam aşırı ince yapı etkileşmesi, h Planck sabiti olmak üzere enerji biriminde;

$$H_{SI} = h \vec{S} \cdot (a\overline{\overline{U}} + \overline{\overline{T}}^d) \cdot \vec{I} = h \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (2.2.9)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\overline{\overline{U}}$ birim tensör, $\overline{\overline{A}} = a\overline{\overline{U}} + \overline{\overline{T}}^d$ ise toplam ince yapı etkileşme tensörü olmaktadır. Eşitliğin sağ tarafındaki ifadeyi daha açık olarak yazarsak;

$$H_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.10)$$

biçiminde olur. $\overline{\overline{A}}$ tensörü gerçek ve simetrik bir tensördür.

Toplam spin-Hamiltonyenini, Elektron-Zeeman, Çekirdek-Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme terimleri ile birlikte yazılırsa;

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I} + h \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (2.2.11)$$

biçiminde olur.

Anizotropik a.i.y yarılmasının yönelime bağlı izdüşümü,

$$A^2 = (A^T \cdot n)^T \cdot (A^T \cdot n) = n^T \cdot \{A, A^T\} \cdot n = n^T \cdot AA \cdot n \quad (2.2.12)$$

biçimindedir. Denk. 2.2.12' yi matris biçiminde yazarsak:

$$A^2(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (A^2)_{xx} & (A^2)_{xy} & (A^2)_{xz} \\ (A^2)_{yx} & (A^2)_{yy} & (A^2)_{yz} \\ (A^2)_{zx} & (A^2)_{zy} & (A^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.2.13)$$

şeklinde olur.

Bu ifadenin açık yazılımı ise,

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \phi) = & (A^2)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(A^2)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi \\ & + 2(A^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + 2(A^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

biçimindedir. Manyetik alan xy düzleminde ve x -ekseni ile yaptığı açı $\theta=90^\circ$ olursa, $C_x=\cos\Phi$, $C_y=\sin\Phi$ ve $C_z=0$ olduğu için;

$$A^2(\Phi) = (A^2)_{xx} \cos^2 \Phi + (A^2)_{yy} \sin^2 \Phi + 2(A^2)_{xy} \sin \Phi \cos \Phi \quad (2.2.15)$$

biçiminde yazılabilir. Üç farklı düzlem için bu işlemler yapıldığında, A^2 ifadeleri, Tablo 2.1'deki gibi elde edilir.

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre A^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

<i>Dönme Eksen</i>	<i>Manyetik Alan İle Paralel Düzlem</i>	<i>$A^2(\theta)$ Fonksiyonu</i>
z	xy	$A^2(\theta) = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$A^2(\theta) = (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + (A^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$A^2(\theta) = (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

$\overset{=2}{A}$ tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü altında diagonal hale getirilebilir. Diagonal $\overset{=2}{A}$ tensörüne $(\overset{=2}{A})^d$, benzerlik dönüşümü matrisine de R denilirse, $(\overset{=2}{A})^d = R^T \overset{=2}{A} R$ olur ve açık yazılımı;

$$(\overset{=2}{A})^d = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.16)$$

biçiminde olur. Burada A_x , A_y ve A_z , $\overset{=2}{A}$ tensörünün esas eksen değerleridir ve

$$a = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) \quad (2.2.17)$$

biçiminde yazılabilir. Bu ifade **izotropik aşırı ince yapı değeri** olup ancak sıvı veya gaz fazındaki numuneler için gözlenebilir. Bu fazlarda molekül, serbestçe hareket ettiğinden A'nın yönelime bağlı kısımları birbirini yok eder. A'nın esas eksen bileşenlerinin farklı değerleri için elde edilen spektrumlarda eğer; $A_x = A_y = A_z$ ise A tensörü izotropiktir. Eğer $A_x = A_y \neq A_z$ ise eksensel simetrik ve $A_{\perp} = A_x = A_y$ ve $A_{\parallel} = A_z$ dönüşümü yapılırsa izotropik aşırı ince yapı değeri,

$$a = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.2.18)$$

biçiminde yazılabilir.

$A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise ortorombik çevrede gözlenebilir [Karabulut, B., 1998].

2.2.3. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

H manyetik alanı içinde manyetik momentleri μ_1 ve μ_2 olan iki dipol göz önüne alalım; klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik momentlerden biri diğerinin bulunduğu nokta etrafında bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu dipoller arasındaki etkileşme hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_1)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_2) \quad (2.2.19)$$

olarak yazılır. Sistemde birden fazla dipol olduğu zaman bu dipollerin tümünün oluşturduğu yerel manyetik alanların toplamını göz önüne almak gerekiyor. Böyle bir sistemde dipolar etkileşmeye karşılık gelen enerji;

$$E_D = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{H}_{\text{yerel}} \quad (2.2.20)$$

$$H_{\text{yerel}} = \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{1z} \quad (2.2.21)$$

$$E_D = \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \mu_{1z} \mu_z \quad (2.2.22)$$

olarak yazılır. Denklem 2.2.21'e göre yerel manyetik alan büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Elektron uzayın bir konumunda yerleşik olmadığı için elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, elektron olasılık dağılımı üzerinden ortalananmalıdır.

Eğer elektron s atomik yörüngede olduğu gibi eşit yönelmelere sahip ise ortalama yerel alan, bir küre üzerinden ortalanan $\cos^2 \theta$ değeriyle elde edilebilir,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (2.2.23)$$

Denklem 2.2.21'de $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ değeri yerine yazılırsa $H_{\text{yerel}}=0$ olacaktır. Buradan da anlaşılıyor ki, s orbitalindeki elektron dağılımı küresel simetri gösterdiğinden izotropik a.i.y. yarılmasının kaynağı, dipolar etkileşme olamaz.

Elektron dağılımı küresel simetriye sahip olsun. Bu durumda, s atomik yörüngeleri için dipolar terimler sıfır olacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin oluşması için elektronların *p, d, f* durumlarında olmalıdır. Hidrojen atomunun elektron dağılımı küresel simetridir. Bu duruma göre, sıvı veya gaz halindeki bir hidrojen atomunda 1s elektronunun, aşırı ince yapı yarılmaları göstermemesi gerekirdi, fakat deneysel olarak gözlenmiştir. Bunun sebebi Fermi etkileşmesidir. Fermi etkileşmesinin olabilmesi için elektronun, çekirdeğin içinde bulunma olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. Eğer elektronun dalga fonksiyonu *s* ve *p* durumlarının karışımı şeklindeyse, hem dipolar hem de Fermi etkileşmesi ortaya çıkar. Fermi etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan a.i.y. yarılmasına; yönelmeden bağımsız olduğu için **izotropik a.i.y. yarılması** da denir. İzotropik etkileşme enerjisi;

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_e |\psi_{(0)}|^2 \quad (2.2.24)$$

ile verilmektedir [Karabulut, B., 1998]. Burada $|\psi_{(0)}|^2$; elektronun çekirdekte bulunma olasılık yoğunluğunu verir. Elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerinin etkileşme enerjisi, spin vektörleri, $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ ve $\vec{\mu} = g \beta \vec{S}$ olarak alınır;

$$H_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.2.25)$$

biçiminde olur. Sabitler a ile ifade edilirse,

$$H_{SI}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.2.26)$$

şekline dönüşür.

Teorik olarak birçok paramanyetik iyonda ve serbest radikallerde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir. Fakat bir manyetik sistemi belirleyen taban düzeyi; elektronlar arasındaki karşılıklı itme kuvveti nedeniyle, sistemin uyarılmış düzeyi ile bir etkileşmeye girerse, bu manyetik sistemde yapısal etkileşme olarak ortaya çıkar. Bu yapısal etkileşme neticesinde uyarılmış düzeyde az da olsa bir elektron dağılımı oluşur. Manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzeme durumunda izotropik ince yapı yarılması ortaya çıkar [Wertz and Bulton, 1972; Assenheim, 1966; Gordy, 1981].

2.3. g – Faktörünün Türetilmesi

g çarpanı, dışardan uygulanan manyetik alan ile etkin manyetik alan arasındaki farkın bir göstergesi olarak ifade edilir. Serbest bir elektron için rezonans şartı, $h\nu = g\beta H$ ve $g=2$ dir. Paramanyetik bir merkezdeki bir elektron, hem spin hem de yörünge hareketine sahiptir dolayısıyla g değerine her ikisinden de katkı gelir. Bu durumda spin-yörünge çiftlenimi ya da Russel-Saunders bağlaşımının göz önüne alınması gerekmektedir. Bu bağlaşımında toplam açısal momentum bulunurken, her elektronun spin ve yörüngesel açısal momentumlarının toplanması gerekir.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.3.1)$$

Burada,

$$L = \sum l_i \quad S = \sum s_i \quad (2.2.2)$$

dir.

Serbest bir atomda toplam açısal momentuma karşılık gelen manyetik moment bileşeni, J doğrultusundaki spin ve yörünge manyetik moment bileşenleri toplanarak hesaplanır. Birim yörünge açısal momentumu μ_L Bohr manyetonu ile ifade edilir ve değeri;

$$\bar{\mu}_L = \beta \bar{L} \quad (2.2.3)$$

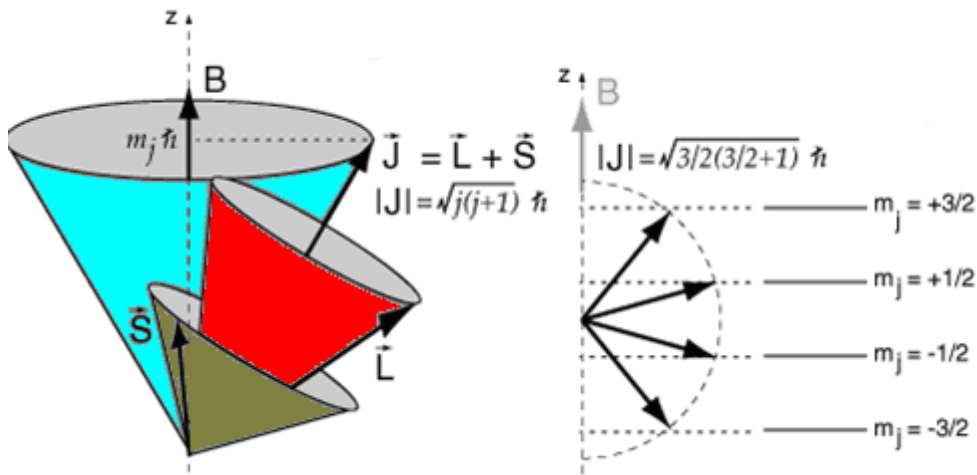
dir. Benzer olarak,

$$\bar{\mu}_S = -2\beta \bar{S} \quad (2.2.4)$$

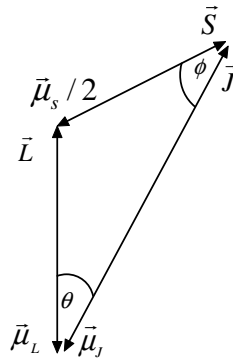
yazılır. J doğrultusundaki manyetik moment vektörünün büyüklüğü;

$$\bar{\mu}_J = \bar{\mu}_L \cos(\theta) + \bar{\mu}_S \cos(\phi) \quad (2.2.5)$$

olur. Burada (θ) , L ile J arasındaki açı; (ϕ) ise S ile J arasındaki açıdır. (Şekil 2.6.)



Şekil 2.5. Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde spin yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri.



Şekil 2.6. Yörünge ve spin açısal momentumun vektörel toplamı ve J ye paralel toplam manyetik moment bileşiminin hesaplanması

Bu ifadeler dikkate alındığında, spin-yörünge etkileşmesinin g faktörüne etkisi;

$$g_J = 1 + \frac{1}{2\bar{J}(\bar{J}+1)} \bar{J}(\bar{J}+1) + \bar{S}(\bar{S}+1) - \bar{L}(\bar{L}+1) \quad (2.2.6)$$

şeklindedir. Burada g_J , spektroskopik yarıлма çarpanı ya da Lande g faktörüdür [Wertz and Bulton, 1972].

Uygulanan manyetik alanın L değerleri yönetime bağlı olarak değiştiğinden ve eşlenmemiş elektronun yörüngeleri genel olarak homojen olmadığından, g çarpanı farklı değerler alır. Bu nedenle g çarpanı, gerçek, simetrik, ikinci mertebeden bir tensördür ve

$$g = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.2.7)$$

şeklinde gösterilir.

2.4. Pertürbasyon Teorisi

EPR spektrumlarına, aşırı ince yapı etkileşmesinden gelen katkıları incelemek için, bu etkileşme temel Hamiltonyen terimine pertürbasyon terimi olarak eklenebilir. Çekirdek ve elektron manyetik alanla etkileştiğinde,

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - g_N\beta_N HI_z \quad (2.4.1)$$

Hamiltonyenini oluştururlar. Bu durumda elektron için $m_s = 1/2$ durumunda $|\alpha_e\rangle$, $m_s = -1/2$ durumunda $|\beta_e\rangle$ ve benzer şekilde çekirdek için $m_I = 1/2$ durumunda $|\alpha_N\rangle$, $m_I = -1/2$ durumunda da $|\beta_N\rangle$ şeklinde gösterirsek \hbar cinsinden,

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_e\rangle, & S_z |\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_e\rangle \\ I_z |\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N\rangle, & I_z |\beta_N\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N\rangle \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

$$I_z |\alpha_N\rangle = \frac{1}{2} |\alpha_N\rangle, \quad I_z |\beta_N\rangle = -\frac{1}{2} |\beta_N\rangle \quad (2.4.3)$$

olur. Bu dalga fonksiyonları kullanıldığında H' nin öz fonksiyonları;

$$\phi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \phi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \phi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \phi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle \quad (2.4.4)$$

biçiminde yazılabilir.

Dışardan bir manyetik alan uygulanmadığında bu dört durum katmerlidir. Bir manyetik alanın uygulandığında ise dört tane enerji düzeyine yarılr. \mathcal{H}^0 , pertürbasyon Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.4.5)$$

$$\mathcal{H}^1 = a \vec{S} \cdot \vec{I} = a [S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z] = a S_z I_z + \frac{a}{2} (I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (2.4.6)$$

biçiminde ifade edilir ve Denklem 2.4.5'de yerine yazılırsa,

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a S_z I_z + \frac{a}{2} (I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (2.4.7)$$

elde edilir. $\langle M_S M_I |$ bazında Denklem 2.4.7 çözüldüğünde ve

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} g\beta H_z \text{ ve } h = \frac{1}{2} g_N \beta_N H \quad (2.4.8)$$

kullanılırsa Hamiltoniyenin çözümü için matris takımı,

$$\begin{array}{c} \langle \alpha\alpha | \\ \langle \alpha\beta | \\ \langle \beta\alpha | \\ \langle \beta\beta | \end{array} \begin{array}{cccc} | \alpha\alpha \rangle & | \alpha\beta \rangle & | \beta\alpha \rangle & | \beta\beta \rangle \\ \frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & \frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E \end{array} \quad (2.4.9)$$

şeklinde olacaktır. Denklem 2.4.7 deki dördüncü terim diğerlerine nazaran küçük olduğundan ihmal edilirse, Hamiltoniyen matrisi kolayca köşegenleştirilerek özdeğer ve özfonksiyonları,

$$\begin{array}{ll} E_1 = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a & \psi_1 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ E_2 = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H + \frac{1}{4} a & \psi_2 = \left| -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \\ E_3 = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a & \psi_3 = \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \\ E_4 = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H + \frac{1}{4} a & \psi_4 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \quad (2.4.10)$$

biçiminde elde edilir. $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ ve $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ durumları arasında geçişlere izin verilir ve bu geçişlere karşılık gelen enerji farkları,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 4} = g\beta H + \frac{a}{2} \quad \text{ve} \quad \Delta E_{2 \rightarrow 3} = g\beta H - \frac{a}{2} \quad (2.4.11)$$

biçiminde olur.

$S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistem için enerji düzeyleri Şekil 2.4.1' de verilmiştir.

$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$ olmak üzere Denklem 2.4.8 ile verilen ifadelere göre, spektrumda eşit

şiddette iki çizgi gözlenir (Şekil 2.7). Bu çizgilerin gözleendiği alan değerleri,

$$H_1 = H_0 + \frac{1}{2}a, \quad H_2 = H_0 - \frac{1}{2}a \quad (2.4.12)$$

şeklindedir.

Denklem 2.4.7' nin dördüncü terimi ihmal edilecek kadar küçük değil ise, aynı sistemin temel Hamiltonyen denklemine, ikinci mertebe pertürbasyon teorisi uygulanır. Bu durumda dalga fonksiyonları ve enerjiler,

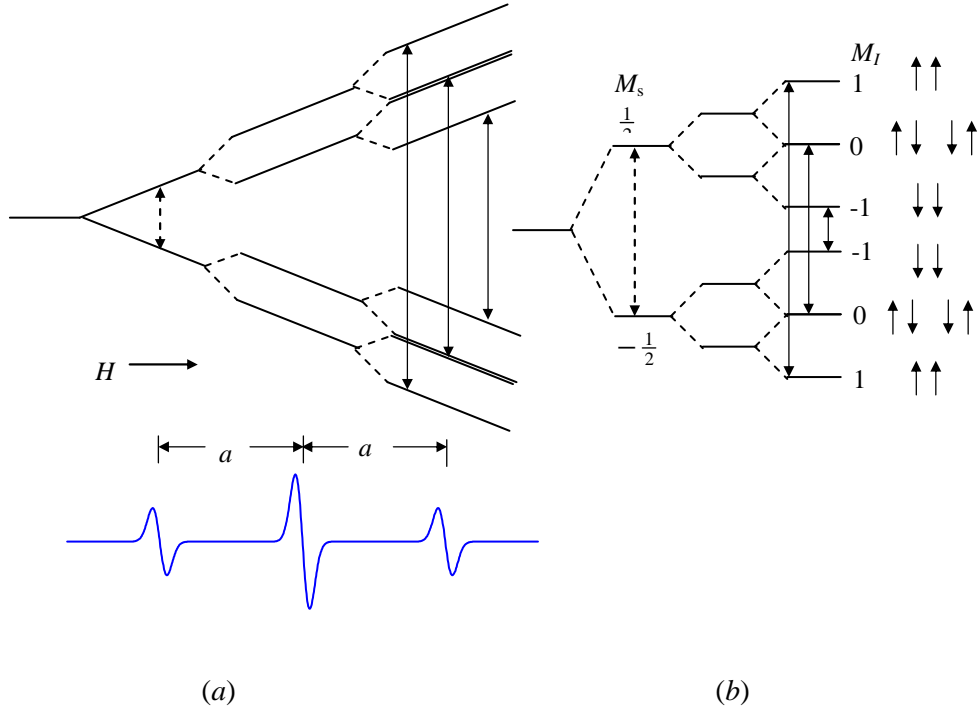
$$\mathcal{H}^I \psi_N = \psi_n - \sum_{m+n} \frac{\langle n || m \rangle}{E_m - E_n} \psi_m \quad (2.4.13)$$

olmak üzere \mathcal{H}^I terimini, $\mathcal{H}^I = a\vec{S} \cdot \vec{I} = a[S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y]$ şeklinde alabiliriz.

Birinci mertebe pertürbasyondan farklı olarak, ikinci mertebe pertürbasyon teorisinde $a(S_x S_y + S_y S_x)$ terimlerinden de katkı gelecektir. Elektron ve çekirdeğin spin merdiven operatörleri,

$$a(S_x S_y + S_y S_x) = \frac{1}{2} a(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (2.4.14)$$

biçiminde olur.



Şekil 2.7. $\Delta M_S = \mp 1$, $\Delta M_I = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler. (a) sabit frekansta, (b) sabit alanda.

Bu durum göz önüne alındığında ikinci mertebe dalga fonksiyonlarını ve enerjileri,

$$\psi_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.4.15)$$

$$\psi_2 = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.4.16)$$

$$\psi_3 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.4.17)$$

$$\psi_4 = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.4.18)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H \quad (2.4.19)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)^2} \quad (2.4.20)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)^2} \quad (2.4.21)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \quad (2.4.22)$$

şeklinde elde edilebilir. Bu denklemler düzenlenirse,

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H + \frac{1}{4} a \quad (2.4.23)$$

$$E_{2,3} = -\frac{1}{4} a \mp \frac{1}{2} (g\beta H + g_N \beta_N H) \sqrt{1 - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)^2}} \quad (2.4.24)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H + \frac{1}{4} a \quad (2.4.25)$$

biçiminde yazılabilir. İkinci merteye pertürbasyon durumunda da izinli geçişler aynı sayıda olmakla birlikte çizgiler arası uzaklık, M_I ' nin pozitif değerlerinden negatif değerlerine gittikçe azalır ve EPR spektrumunda ikinci merteye düzeltmenin gerekip gerekmediği buradan anlaşılabilir. M_s eşlenmemiş elektronun kuantum sayısı, I sistemin toplam çekirdek kuantum sayısı ve M_I da H_0 doğrultusundaki çekirdek manyetik kuantum sayısı olmak üzere iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = g\beta H_0 + aM_I + \frac{h^2 A^2}{2g\beta H_0} \{I(I+1) - M_I^2\} \quad (2.4.26)$$

ile verilir [Ayscough, 1967].

2.5. EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları

Eşlenmemiş elektron, çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde; şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi şeklinde olacaktır. Eğer elektron özdeş n tane çekirdek ile etkileşmeye girerse bu durumda şiddetleri özdeş olmayan, $2nI+1$ tane çizgi oluşacaktır. Ortamda birinci gruba özdeş olmayan, ikinci bir çekirdek grubu daha bulunursa çizgi sayısı $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değişecektir. Bu durumda ortamda elektronun etkileşebildiği birçok çekirdek grubunun bulunması çizgi sayısını,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots\dots\dots(2n_NI_N+1) \quad (2.5.1)$$

biçiminde değiştirecektir. Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan özdeş olan ve olmayan gruplar için bu çizgilerin ortaya çıkışı şekil 2.8'de gösterilmiştir. $I=1/2$ için çizgi şiddet dağılımı binom açılımı şeklindedir (Şekil 2.8.a).

Farklı çekirdek spinleri ve farklı sayıda çekirdek grupları için çizgi şiddet dağılımları Tablo 2.5.1' de gösterilmektedir.

2.6. Durulma Zamanı, Çizgi Şekli ve Çizgi Genişliği

Manyetik alan yokluğunda, eşlenmemiş elektronun spin durumları katmerli halde iken, manyetik alan uygulandığında, bu katmerleşme ortadan kalkar ve iki durum arasında enerji farkı ve sıcaklığa bağlı kararlı bir nüfus farkı oluşur. Spinlerin taban durumu enerji tercihlerinden ötürü, yüksek enerjideki nüfus düşük enerjidekine oranla daha azdır. Elektronlar için Fermi-Dirac istatistiksel dağılımı geçerlidir. Fakat spin durumlarında etkileşme diğer etkileşmelere nispetle çok küçük olduğundan, nüfus oranı için Maxwell-Boltzman dağılımı yaklaşıklığı yapılabilir;

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} \cong e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{g\beta H}{kT}} \quad (2.6.1)$$

Burada, $m_s=1/2$ durumundaki spinlerin sayısını $n_{1/2}$, $m_s=-1/2$ durumundaki spinlerin sayısını $n_{-1/2}$, k Boltzman sabitini, T ise sistemin mutlak sıcaklığını temsil eder. Sistem belirli bir sıcaklıkta ve durgun bir manyetik alanda dengede iken, sabit $h\nu$ enerjili bir mikrodalga ve değişken bir manyetik alan uygulanırsa, rezonans koşulunu ($h\nu = g\beta H$) sağlayan değerlere ulaşıldığında, kararlı denge bozulur ve alt enerji düzeyindeki elektronlar $h\nu$ enerjisini soğurarak üst düzeye çıkarlar. Bir süre sonra rezonans durumu ortadan kalkacak ve sistem tekrar denge durumuna dönmek isteyecektir bunun için de spinlerin aldıkları enerjileri çevrelerine aktarmaları gerekmektedir.

Spinler rezonans durumunda aldıkları enerjiyi iki farklı yolla geri verirler. Birincisi, örgüde, frekansı Larmor frekansına eşit, zamanla değişen manyetik alan kaynaklarına aktarılmasıdır ki buna *spin-örgü durulma zamanı* denir ve T_1 ile gösterilir. T_1 durulması, statik manyetik alan doğrultusundaki durulmayı ifade ettiğinden boyuna durulma zamanı olarak da adlandırılır.

Spinlerin aldıkları enerjiyi geri vermelerinin ikinci yolu, birbirlerine göre değişik fazlarda ya da koherent olmayan fazlarda presesyon yapan spinlere aktarmalarıdır ki, bu tür durulmayı oluşturan zamana da *spin-spin durulma zamanı* denir ve T_2 ile gösterilir. Bu durulma, durgun manyetik alana dik doğrultuda geliştiğinden enine durulma zamanı olarak da isimlendirilir. T_2 , bir bakıma spinlerin

kendi aralarında en olası hali alması için geçen süreyi temsil eder. Çizgi genişliğini T_2 zamanı belirler, çünkü T_1 katılarda çoğunlukla uzundur. Radikalin her noktasında manyetik alanın aynı olmaması da çizgi genişliğini etkiler. Bu etkiyi de içerecek şekilde,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2T_1} \quad (2.6.2)$$

yazılabilir. Burada T_2^* *spin-spin durulma zamanı* ile alan düzensizliğinin katkılarını ihtiva eder, T_1 ise spin durumlarının yaşam sürelerini temsil eder. Çizgi genişliği ile T_2 arasında,

$$\frac{1}{T_2} \cong \frac{Kg\beta\sigma}{h} \cong K\gamma\sigma \quad (2.6.3)$$

biçiminde bir bağıntı vardır. Burada K ayarlama sabitini, γ jromanyetik oranı ve σ manyetik alan birimindeki çizgi genişliğini gösterir.

Çizgi genişliğini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Uygun olmayan modülasyon genliği, mikrodalga gücü ve tarama hızı gibi deneysel koşullar bu faktörlerden bazılarıdır. Bunlar optimum koşulların sağlanması ile yok edilebilir. Durulma zamanının dışında, çizgi genişlemesi asıl radikalin kendisinden ve bulunduğu çevreden kaynaklanır. Çizgi genişliğine katkı sağlayan durulma mekanizmalarının bazıları;

- a) Kimyasal değiş-tokuş,
 - b) Zeeman ve a. i. y. etkileşmeleri,
 - c) Spin-dönme etkileşmesi,
 - d) Çekirdek dört kutup etkileşmesi
- olarak sıralanabilir.

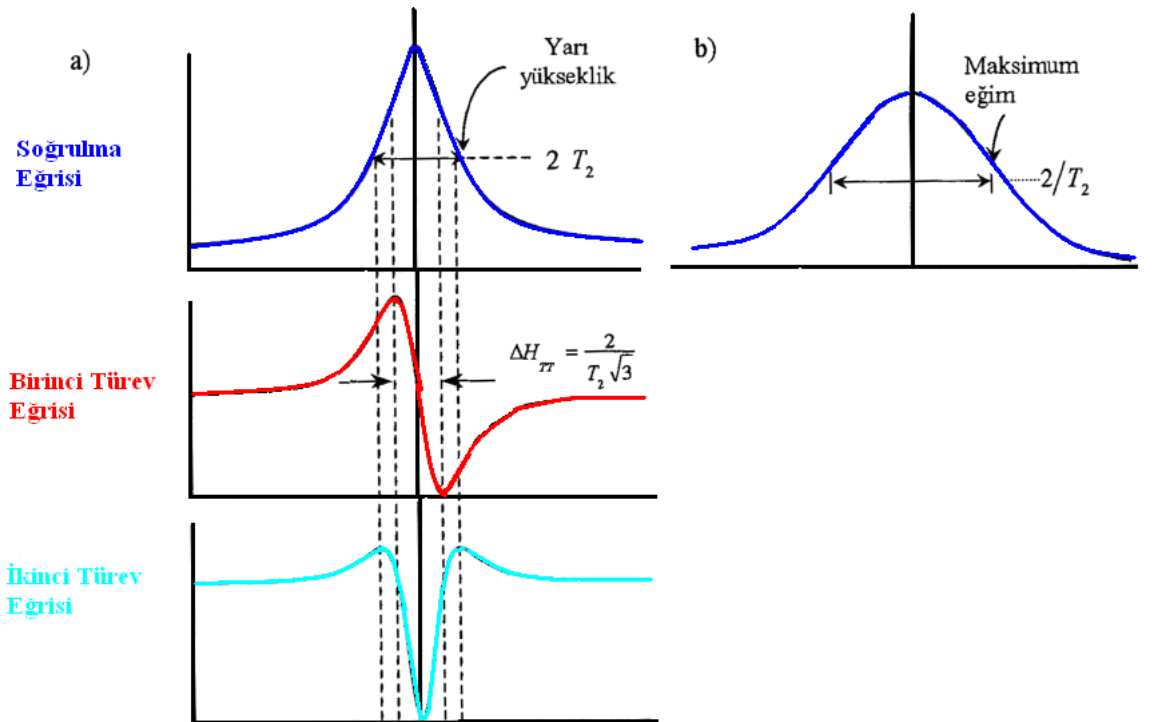
Çok ideal sıvı örneklerde çizgi biçimi Lorentzian'dir (Şekil 2.9.). Bu örneklerde çizgi genişliğine yol açan etkiler, çok azdır. Bu sonuç Bloch denklemlerinin çözümüyle de anlaşılabilir. Bu çözümden Lorentzian çizgi biçimi,

$$f(\nu) = \frac{2T_2}{1 + T_2^2 (2\pi)^2 (\nu - \nu_0)^2} \quad (2.6.4)$$

biçimindedir. Bu denklem, karakteristik bir sönümlü osilatör hareketini ifade eder. İdeal olmayan sıvılarda ve özellikle katı örneklerde çeşitli etkileşmeler, birbirine yakın birçok çizgiden oluşmuştur. Anizotropik çizgi genişlemesinin etkisi ile çizgi biçimi Gaussian eğrisine dönüşür. Gaussian çizgi biçimi,

$$f(\nu) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}T_2^2(2\pi)^2(\nu-\nu_0)} \quad (2.6.5)$$

ile ifade edilir. Fakat gerçekte EPR çizgileri ne tam olarak Lorentzian ne de Gaussian'dır. Bu ikisinin karışımı şeklindedir [Atherton, 1973; Wertz, 1972; Marquardt, 1961; Harriman, 1978].



Şekil 2.9. Çizgi şekilleri. a) Lorentzian soğurulma, birinci türev ve ikinci türev çizgisi. b) Gaussian soğurulma çizgisi.

İdeal sıvılarda çizgi genişliği 10-400 mG mertebesinde olurken, katılarda bir gausstan birkaç yüz gauss mertebesine kadar değişebilir. Çizgi genişlikleri genellikle iki ölçü kullanılarak ifade edilir:

- I. Soğurma çizgisinin yarı-maksimum genişliği σ .
- II. EPR birinci türev eğrilerinin tepeden-tepeye tam genişliği (ΔH_{pp}).

2.7. Jahn- Teller Teoremi

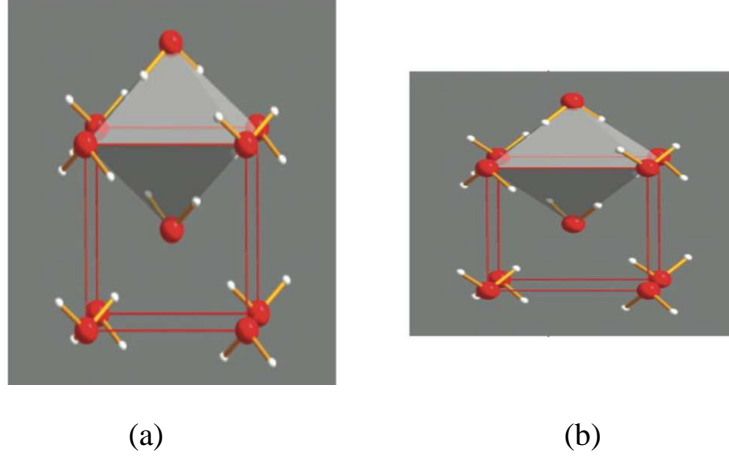
Elektron çiftlerinin birbirinden mümkün olduğu kadar uzakta bulunacak şekilde yerleşmeleri eğilimi, komplekslerin geometrilerini belirler. Buna ilaveten geçiş metal komplekslerinin geometrilerinin belirlenmesinde, d orbitallerinin elektronlarca simetrik veya antisimetrik olarak doldurulmaları da önemli rol oynar.

Oktahedral yapıli komplekslerde, köşelerdeki altı ligantın itme etkisiyle merkez atomun d orbitalleri t_{2g} ve e_g enerji düzeylerine yarılr. Ancak, komplekste ligantlar ile d orbitalleri arasındaki itme etkisi devam eder. Eğer elektronlar, d orbitallerine simetrik olarak (t_{2g} ve e_g) yerleşmişse, altı ligant eşit olarak itilir ve böylece yapı düzgün sekizyüzlü halini alır. Tablo 2.7.1'de, oktahedral yapıli komplekslerde d elektronlarının simetrik düzenlemeleri gösterilmektedir.

Tablo 2.3. Oktahedral komplekslerde simetrik elektronik düzenlemeler.

d^*	t_{2g}	e_g	Ligant alan türü	Örnekler
d^0	- - -	- -	Kuvvetli veya zayıf	$[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$
d^3	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	- -	Kuvvetli veya zayıf	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^5	\uparrow \uparrow \uparrow	\uparrow \uparrow	Zayıf	$[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$
d^6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	- -	Kuvvetli	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
d^8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow	Zayıf	$[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
d^{10}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	Kuvvetli veya zayıf	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Oktahedral alandaki diğer tüm elektronik düzenlemeler antisimetriktir ve bu tür kompleks yapılarında bazı ligantlar, diğerlerinden daha farklı itilir. Sonuçta, bazı ligantların diğerleri kadar merkez atomuna yaklaşmalarına izin verilmediğinden yapı bozulur. Düzgün sekizyüzlünün herhangi bir eksen boyunca uzayarak bozulması **tetragonal uzama**, kısalarak bozulması da **tetragonal yassılaşıma** olarak adlandırılır. (Şekil 2.10.)



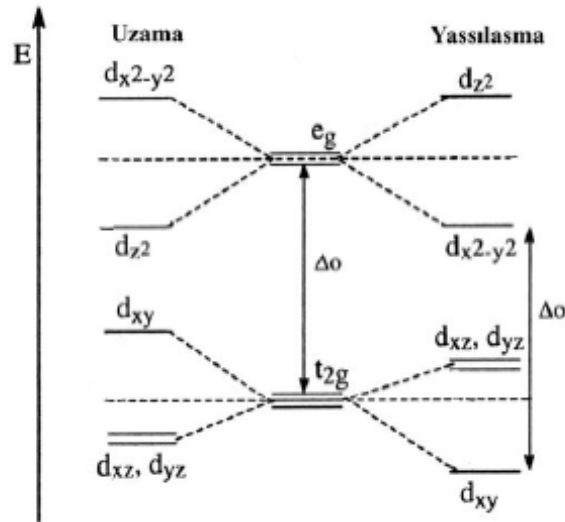
Şekil 2.10. Düzgün sekiz yüzlü yapıda,
a) Tetragonal Uzama b) Tetragonal Yassılaşıma

Tablo 2.4 Oktahedral alanda e_g orbitallerinin anti simetrik doluş şekilleri.

d^x	t_{2g}	e_g	Ligant alan türü	Örnekler
d^4	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow -$	Zayıf(yüksek spin kompleksi)	Cr^{2+}, Mn^{3+}
d^7	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow -$	Kuvvetli (düşük spin kompleksi)	Co^{2+}, Ni^{3+}
d^9	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	Kuvvetli veya zayıf	Cu^{2+}

e_g orbitalleri normalde eşenerjili olmasına rağmen, Tablo 2.7.2'deki gibi anti simetrik olarak dolarsa eşenerjililik bozulur dolayısıyla $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri farklı enerjiye sahip olurlar. Eğer d_{z^2} orbitaline, $d_{x^2-y^2}$ orbitaline göre fazladan bir elektron girmişse, z ekseninden merkez atomuna yaklaşan iki ligant, x ve y eksenini üzerinden yaklaşan diğer dört liganta oranla daha büyük bir itme etkisinde kalır ve düzgün sekizyüzlü z eksenini boyunca tetragonal olarak uzar (Şekil 2.10. a). Eğer $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde fazladan elektron bulunursa. x ve y eksenlerinden yaklaşan dört ligant, z ekseninden yaklaşan iki liganta oranla daha çok itilmeye maruz kalacak ve düzgün sekizyüzlü, tetragonal yassılaşıma uğrayacaktır. (Şekil 2.10.b).

Cu^{+2} tuzları ve komplekslerinin birçoğu da tetragonal bozulmaya uğrar. Cu^{+2} , d^9 yapısında olup t_{2g} orbitallerinde altı elektron, e_g orbitallerinde ise üç elektron bulunur. (Tablo 2.7.2) Ligantlar ile merkez atomunun d orbitalleri arasındaki itmeyi azaltabilmek için, iki elektron d_{z^2} orbitaline, bir elektron da $d_{x^2-y^2}$ orbitaline girer. z eksenindeki iki ligant daha çok itileceğinden tetragonal olarak uzamaya uğramış oktahedral yapı ortaya çıkar. Sonuç olarak, oktahedral bileşiklerde d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ veya d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde farklı sayıda elektronun bulunmasıyla bozulma gerçekleşir. Bu bozulma *Jahn-Teller bozulması* olarak adlandırılır. 1937 yılında H. E. Jahn ve Edward Teller, bu tür bozulmalara ilişkin teoremlerini şöyle açıklamışlardır: "Eş enerjili elektronik halde bulunan herhangi bir çizgisel olmayan moleküler sistem kararsızdır. Daha düşük bir enerji düzeyine ulaşabilmek için yapıları bozulur, simetriteri düşer ve eşenerjili halleri kaybolur". Kısaca, doğrusal olmayan moleküller veya kompleksler, farklı sayılarda elektronu bulunan eşenerjili orbital gruplarına sahiplerse şekilleri bozulur ve daha kararlı hale ulaşırlar. Şekil 2.11'de Jahn-Teller teoremine göre oktahedral alandaki tetragonal bozulma ve enerji düzeyindeki yarılmalar gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Oktahedral alanda tetragonal bozulma ve enerji düzeylerindeki yarılmalar.

Tetrahedral komplekslerin bozulması oktahedral komplekslerdeki bozulmaya oranla daha zayıftır. e_g ve t_{2g} orbitallerinin antisimetrik doluşuna bağılı olarak özellikle $d^3 (t_2^1)$ ve $d^8 (t_2^4)$ yapılı tetrahedral komplekslerde uzama, $d^4 (t_2^2)$ ve $d^9 (t_2^5)$ yapılı tetrahedral komplekslerde (CuCl_4^{2-}) ise yassılaşıma gözlenir [Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004].

2.8. Geçiş Metal İyonları

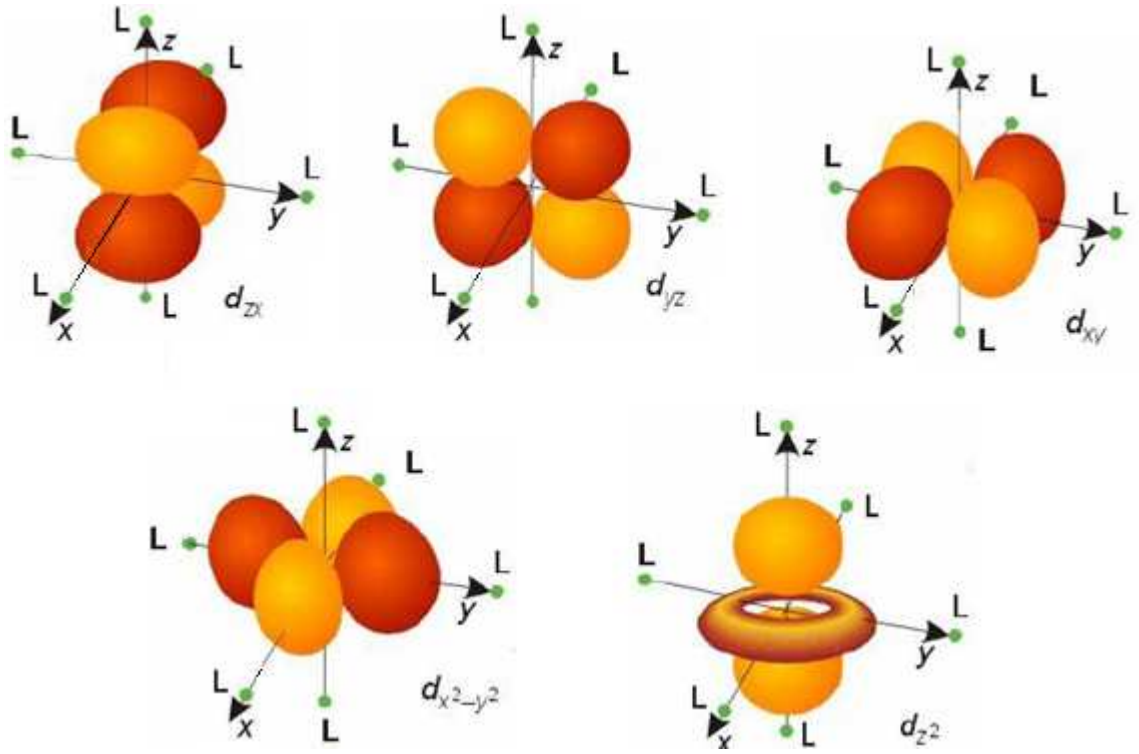
EPR çalışmalarında, $3d$, $4d$, $5d$, $4f$ ve $5f$ gruplarının üyeleri olan geçiş metal, nadir toprak ve aktinit iyonlarının önemli bir yeri vardır. Bunlar d veya f yörüngeleri tam dolu olmayan elementlerdir. Geçiş metal elementlerinin elektron spinleri $S=1/2$ ile $S=7/2$ aralığında değişmektedir. Geçiş metal iyonları yerleştiği bölgenin simetrisi, geometrileri sade olması ve serbest bir radikalden bile daha kararlı yapıya sahip olmalarından dolayı EPR'de geniş olarak incelenmektedir [Rao ve ark., 1968; Kasthuriengan ve ark., 1975; Satyanarayana. 1986; Viswanath ve ark., 1991; Venkataraman, 1996; Vasatıma ve ark., 2002].

Ayrıca geçiş metal elementlerinde eşlenmemiş elektron d orbitalindedir ve çevredeki iyonların elektrostatik ve kovalent bağ etkileşimleri metal iyonunun d orbitalleri arasında büyük enerji yarılmalarına sebep olmaktadır. Buna bağılı olarak bu yerleşimler arasındaki elektronların dağılımı ve dolayısıyla EPR özellikleri etkilenmektedir.

Geçiş elementleri üzerinde elektriksel etki olmadığında, d orbitallerinin enerji seviyesinin aynı olduğu bilinmektedir. Geçiş metal iyonlarının komşuları olan ligantların etkisinde kaldığı zaman (kompleks verdiği zaman) bir katyonun d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine ayrılması, kendisiyle kompleks vermek üzere ona yaklaşan ligantların elektrik alanlarının etkisiyle olur.

Şekil 2.12'den de görüldüğü gibi d orbitalleri beş tanedir ve serbest bir d iyonunun bu orbitalleri tamamen aynı enerjiye sahiptirler. Bu orbitallerden, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin uzaydaki yönelimleri dışında bunlar her bakımdan birbirinin aynıdır

ve üç eksen arasındaki boşluklara yerleşmişlerdir. Eksenlerin açıortayları üzerinde elektron yoğunlukları maksimum, eksenler üzerindeyse minimumdur. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin elektron yoğunlukları ise diğerlerinin aksine eksenler üzerinde maksimumdur. Kristal alan kuramı, her bir ligantın kendi etrafında negatif elektriksel alan oluşturduğunu ifade eder. Farklı sayıda ligant, merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini iteceklerinden ötürü; altı ligant oktahedral, dört ligant ise tetrahedral ya da kare düzlem geometrili elektriksel alan oluştururlar.



Şekil 2.12. d orbitallerinin uzaydaki durumu

2.9. Kristal Alan Kuramı

Düzgün sekiz yüzlü kompleks modelinde altı ligant, metal iyonunda merkezlenen kartezyen eksenlere yerleştirilmiştir. Ligantlar merkez metal iyonu ile şiddetli etkileşim içindedirler ve kompleksin kararlılığı büyük oranda bu etkileşimden kaynaklanır. Diğer d -orbitallerindeki elektronlar da ligantlar ile farklı derecelerde etkileşerek daha küçük ikincil bir etki oluştururlar. Bu ikincil etkileşim, tüm metal-ligant etkileşiminin %10'u kadar da olsa, kompleksin özellikleri üzerinde belirgin sonuçlar doğurmaktadır.

Kartezyen eksenler doğrultusunda ligantlara doğru yönelen dilimlere sahip d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalindeki elektronlar, ligantlar arasına yönelen üç d orbitalindeki (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) elektronlara oranla ligantlardaki eksi yükler tarafından daha kuvvetli itilirler.

Bu basit model, t_{2g} orbitallerinin (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), e_g (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerinden daha aşağıda yer aldığı bir enerji düzeyi diyagramını gösterir. Orbitaller arasındaki enerji farkı, ligant alan yarıлма parametresi (D_0) olarak adlandırılır.

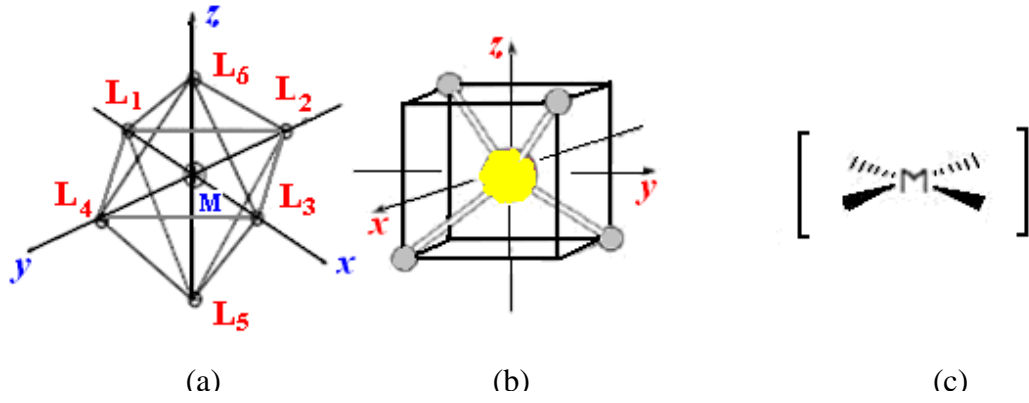
Düzgün sekizyüzlü kristal alanda d -orbitalleri, birbirinden D_0 enerjisi ile ayrılmış biri düşük üçlü eşenerjili (t_{2g}) ve diğeri yüksek ikili eşenerjili (e_g) iki grub halindedir. Ligant alan yarıлма parametresi, ligantların spektrokimyasal serisindeki sıralanışa göre artar, metal atomunun türüne ve yüküne göre de değişkenlik gösterir.

Her zaman olduğu gibi bir orbitalde en fazla iki elektron bulunması kuralına dayanan Pauli dışlama ilkesine göre ve birden fazla eşenerjili orbital bulunması halinde öncelikle her bir orbitale bir elektron yerleştirilip elektronların paralel spinli olması kuralına uyan en düşük enerjili diziliş aranır. Bundan dolayı $3d$ geçiş metali komplekslerini göz önüne alabiliriz. Uygun seçeneklerde diziliş yapıldığında, paralel elektron spini az sayıda olan türler düşük spin kompleksi, paralel elektron spini çok sayıda olanlar ise yüksek spin kompleksi olarak adlandırılır.

Temel hal elektronik diziliş i orbital olarak eş enerjili olan doğrusal olmayan bir kompleks, eş enerjililiğ i ortadan kaldıracak ve daha düşük enerjili bir hali oluşturacak şekilde bozunmaya uğ rar.

Düzgün sekiz yü zlü d^9 kompleksi, elektronik olarak eş enerjili bir komplekstir, çünkü $e_g(d_{x^2-y^2})$ ve $e_g(d_{z^2})$ orbitalleri aynı enerjiye sahiptir ve tek elektron bu iki orbitalden birinde bulunur. Tetragonal bir bozunma, farklı enerjilere sahip iki orbitali ortaya çıkarır ve oluşan kompleks, bozunmaya uğ ramamış kompleksten daha düşük enerjiye sahip olur. Elektronlar, $e_g(d_{x^2-y^2})$ ve $e_g(d_{z^2})$ orbitallerini eşleşmiş olarak çeşitli şekillerde doldurabileceklerinden, düşük spin d^7 kompleksi eş enerjili olacaktır. Tetragonal bozunmada en düşük enerjili orbital d_{z^2} olur. Kare düzlem bozunmada, elektronlar d_{z^2} orbitalinde eşleşmiş halde bulunurlar ki bu da Jahn-Teller etkisinin en aş ırı hali olarak düşünülür.

Jahn-Teller etkisi kararsız bir geometriyi tanımlar ve beklenen bozunma bu etkiyle tam olarak ifade edilemez. Fakat bu durum, eksensel bağ ların uzamasını ve aynı düzlemdeki dört bağ ın kısalmasını iç erir. Düzlemde uzama ve eksensel yönde kısalma eş enerjililiğ i ortadan kaldırır. Hangi bozunmanın meydana geleceğ i pratikte enerji bakımından belirlenir. Ancak eksensel uzama sadece iki bağ da zayıflama ortaya çıkarırken düzlemdeki dört bağ ı zayıflattığından eksensel uzama, eksensel kısalmasından daha yaygın olarak yapılarda gözlenir [Özkar ve ark.,2004].

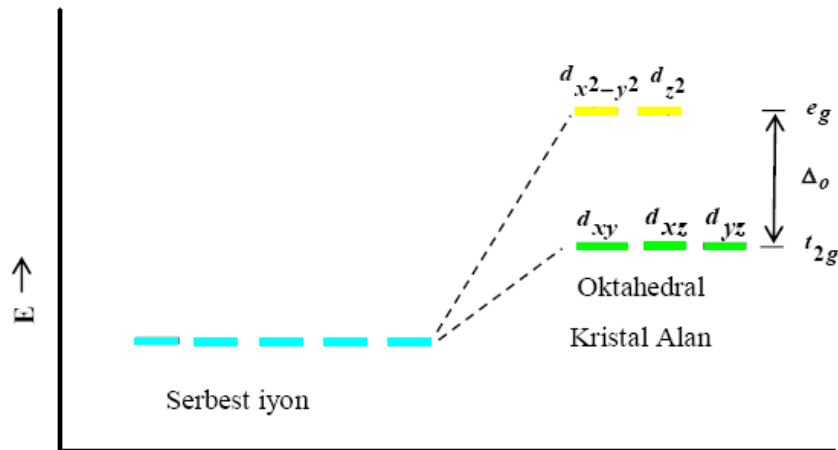


Şekil 2.13. Ligand alan yarılımları (a)Oktahedral kompleks (b)Tetrahedral kompleks (c)Kare düzlem

2.9.1 Oktahedral Kristal alanda d orbitallerinin yarılımları

Ligantlar katyona bağlanabilmek için belirli bir düzenle ve negatif uçları katyona dönük olacak şekilde ona yaklaşır. Bu ise ancak, ligandların eksenler üzerinden yaklaşmalarıyla mümkün olur. Böyle bir yaklaşım sonucunda orbitallerin hepsinin enerjisi, küresel alandan dolayı yükselir. Oktahedral alanda ise iki orbitalin enerjisi daha çok yükselir.

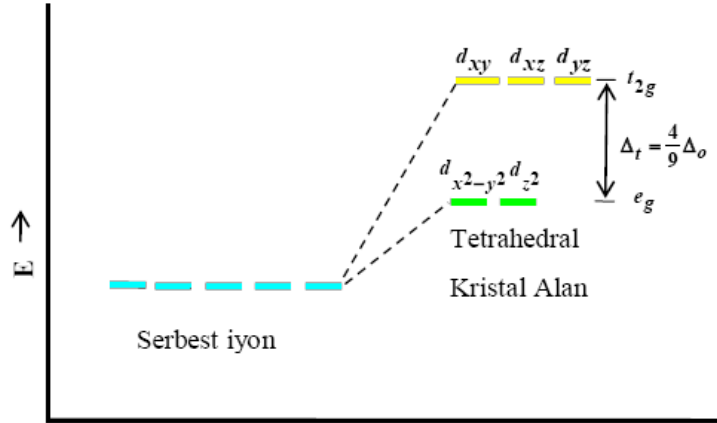
Bu iki orbital, yaklaşma eksenleri üzerindeki elektron yoğunlukları en fazla olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleridir. Diğer üç orbitalin etkilenmeleri ise ikinci dereceden meydana gelir. Bu durumda, d orbitalleri enerjileri farklı olan iki gruba ayrılır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Oktahedral alan yarılımları

2.9.2 Tetrahedral kristal alanda d orbitallerinin yarılması

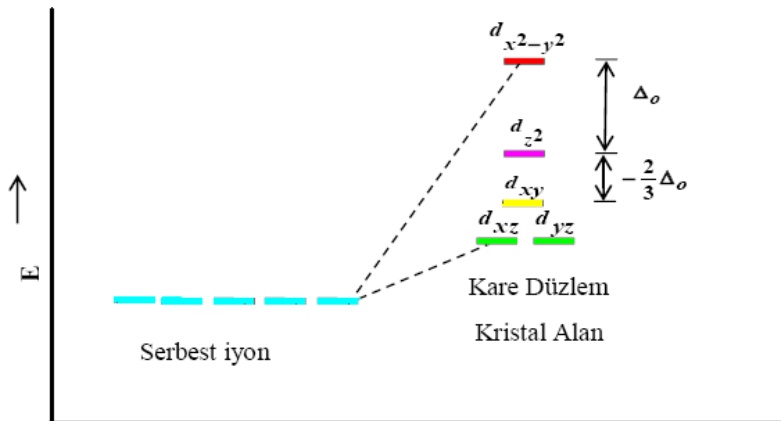
Tetrahedral yapıli komplekslerde, merkez atom küpün merkezinde, dört ligant ise küpün ardışık dört köşesinde konumlanmıştır. Bu ardışık dört köşe birleştirildiğinde düzgün dört yüzlü (tetrahedron) ele geçer (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Tetrahedral alan yarılması

2.9.3. Kare düzlem kristal alanda d orbitallerinin yarılması

Kare düzlem yapıda, merkez atom kare düzlemin merkezinde, dört ligant ise köşelerindedir. xy düzlemine, merkez atom yerleştirilirse, ligantlar karşılıklı olarak x ve y eksenleri üzerinden, koordinat sisteminin merkezinde bulunan merkez atomuna yaklaşacaklardır. Sonuçta, x ve y eksenleri üzerinde bulunan dilimlerinden $d_{x^2-y^2}$ orbitali en fazla etkilenecek ve kare düzlem kristal alanda enerjisi en yüksek olacaktır.(Şekil 2.16.)



Şekil 2.16. Kare düzlem alan yarılması

2.10. Geçiş Metal İyonlarının Taban Durumu Dalga Fonksiyonlarının Hesabı

2.10.1. Cu^{2+} 'nin Temel Durum Fonksiyonu

Düşük kristal alanlarda Cu^{2+} ve diğer d^9 iyonların tam taban durum dalga fonksiyonlarını ifade etmek için bir çok sayıda bilim adamı çalışmıştır (Sroubek,1966; Bleaney ve ark., 1955). Spin - Hamiltonyen parametreleri kullanılarak rombik kristal alanlarda Cu^{2+} 'nin temel durum dalga fonksiyonlarını hesaplamak için bir yöntem geliştirilmiştir [Rao ve ark., 1981].

Oktahedral yapıdaki bir kristal alanda, 2D durumunda bir d^9 iyonu, bir triplet t_{2g} ve bir dublet e_{2g} durumlarına ayrılır. Burada e_{2g} 'nin taban durum dalga fonksiyonunun simetrisi düşük olduğundan, oktahedral yapıdaki bozulma, $|3z^2 - r^2\rangle$ ya da $|x^2 - y^2\rangle$ şekline dönüşür. Eğer simetri rombik veya daha düşük ise, temel durum dalga fonksiyonu ne $|3z^2 - r^2\rangle$ ne de $|x^2 - y^2\rangle$ biçimindedir, ancak bu iki durumun karışımı biçiminde olur. Bu katkılar dışında, taban durum dalga fonksiyonuna, spin - yörünge çiftlenimi nedeniyle triplet t_{2g} den ve örgünün kovalens etkisiyle de ligantlardan da katkı gelir. Bleaney ve arkadaşları 1955'te, rombik bir kristal alanda Cu^{2+} için genel bir dalga fonksiyonu kullanarak spin- Hamiltonyen parametrelerini türettiler. Ancak bu ifade, kovalens etkisini içermediği gibi birbiri ile ilişkili olan çok sayıda parametre içermektedir. Sroubek ve Zdansky ise 1966'da kovalens etkisini de göz önüne alarak ifadeyi daha basit hale getirmişlerdir.

Paramanyetik merkez oluşturan Cu^{2+} ile katkılanmış yapılar için çözüm yapılırken, $|3z^2 - r^2\rangle$ ve $|x^2 - y^2\rangle$ durumlarının hangisinin baskın olduğunun belirlenmesi için kovalens etkisi de dikkate alınmış ve taban durum dalga fonksiyonu oluşturulmuştur. Ortorombik bir çevredeki bir iyonun taban durum dalga fonksiyonu,

$$\psi = \frac{\sqrt{5}}{2} f(r)(ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (2.10.1.1)$$

olarak alınır [Bleaney ve ark., 1955]. Burada,

$$f(r) = \frac{R_{nd}(r)}{2\sqrt{\pi}r^2} \quad (2.10.1.2)$$

biçimindedir. $R_{nd}(r)$ ise d yörüngelerinin radyal kısmı olmakla birlikte aşağıdaki şartlara uyar.

$$a+b+c=0 \quad \text{ve} \quad a^2+b^2+c^2=6 \quad (2.10.1.3)$$

Bununla birlikte bu dalga fonksiyonunu tanımlayan spin-Hamiltonyen ifadesi, birbiri ile ilişkili çok sayıda parametreler içermesine rağmen kovalens etkisini doğru bir şekilde kapsamadığından aynı dalga fonksiyonu,

$$\psi = (\alpha')^2 [\alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |3z^2 - r^2\rangle] \quad (2.10.1.4)$$

biçiminde yazılabilir. Bu ifadede, $(\alpha')^2$; metalin d orbitalinde elektronun bulunma olasılığını, α ve β normalizasyon katsayıları ise $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinde geçirilen zamanı verir ve

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (2.10.1.5)$$

normalizasyon şartını sağlar. (2.10.1.3) ve (2.10.1.4) denklemleri birlikte kullanılarak,

$$a = -(\beta - \sqrt{3}\alpha'), \quad b = -(\beta + \sqrt{3}\alpha'), \quad c = 2\beta \quad (2.10.1.6)$$

ifadelerine ulaşılabilmektedir.

Uyarılmış triplet durumunda, g değerlerine birinci mertebeden katkı gelir ve bu katkılar,

$$\begin{aligned}
g_x &= g_e + 2(\alpha')^2 \frac{\lambda(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{yz}} \\
g_y &= g_e + 2(\alpha')^2 \frac{\lambda(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{xz}} \\
g_z &= g_e + 8(\alpha')^2 \frac{\lambda a^2}{\Delta_{xy}}
\end{aligned} \tag{2.10.1.7}$$

biçiminde ifade edilir. Burada g_e , serbest elektron için spektroskopik yarıma faktörü olup değeri; 2.0023'tür, λ ise spin-yörünge çiftlenimi sabitidir. $\Delta_{xy}, \Delta_{yz}, \Delta_{xz}$ ise temel duruma bağlı olarak $|xy\rangle, |yz\rangle$ ve $|xz\rangle$ durumlarının enerjisidir.

2.10.2. VO^{2+} nın Temel Durum Fonksiyonu

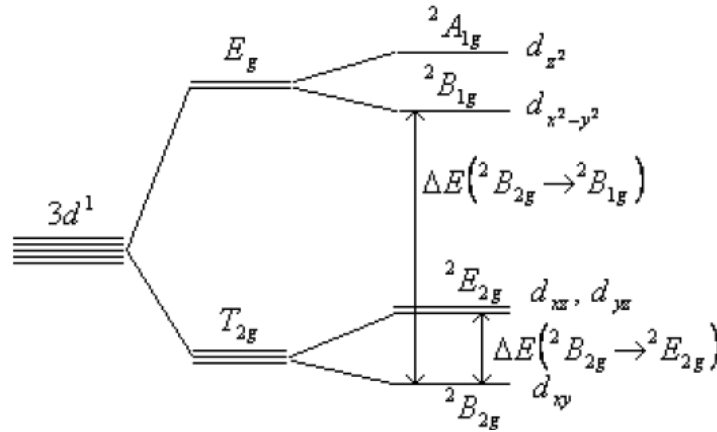
Eşlenmemiş bir elektrona sahip olan VO^{2+} iyonu paramanyetik özellik gösterir. Bu sebeple EPR ile incelendiğinde manyetik özellikleri belirlenebilir (Ananth ve ark., 1993; Kasthurirangan ve ark., 1975). Birçok kompleks, kare piramit simetrisine (C_{4v}) sahiptir ve hem g hem de A değerlerinin eksensel simetride oldukları gözlenmiştir [Raju ve ark., 2003; Padiyan ve ark., 2003; Vasantha ve ark., 2002; Bandyopadhyay ve ark., 1978].

Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun enerji düzeyleri Şekil 2.17'de gösterilmektedir. Beş katlı dejenere durumdaki $3d^1$ elektronik seviyesi, oktahedral alanda, üç katlı dejenere olan T_{2g} triplet durumuna ve iki katlı dejenere olan E_g dublet durumuna yarılmıştır. Fakat çevre yapılarının oluşturduğu kristal alan (elektrik alan) nedeniyle simetri, kısmen tetrahedral bir bozulmaya uğrar ve düzeyler tekrar yarılr. Bu durum kompleksin temel durumudur ve d_{xy} 'dir. Uyarılmış durumun elektronları E_g simetrisinde bulunacaktır [Teh Fu Yen, 1969].

Temel durum ile uyarılmış durum arasındaki izinli geçişler Şekil 2.17' de verilmiştir. Bu geçişler $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ düzeyleri arasındadır. Elektron spini $\frac{1}{2}$ olanlar için Zeeman ve Kuadropol terimleri çok küçük olduğundan ihmal

edilmiştir. Yerleştiği çevrede eksensel simetri özelliği gösteren VO^{2+} iyonu için, $g_{//} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{//}| > |A_{\perp}|$ değerlerini verir [Karabulut, B ve Tufan, A., 2006; Murali ve ark., 1997; Bandyopadhyay ve ark., 1978]. Serbest elektronun g değerinden $g_{//}$ ve g_{\perp} değerlerinin sapması genellikle sırasıyla $\Delta g_{//}$ ve Δg_{\perp} olarak ifade edilir.

$$(\Delta g_{//} = g_e - g_{//}, \quad \Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp})$$



Şekil 2.17. Oktahedral simetride $3d$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

EPR'den elde edilen g ve A değerleri ile optik soğurma spektroskopisinden elde edilen $d-d$ geçiş enerji verileri bir arada kullanılarak aşağıdaki eşitliklerle VO^{2+} iyonunun moleküler orbital katsayıları hesaplanabilir [Murali ve ark., 1997; Muncaster R. ve Parke, S, 1977].

$$g_{//} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda\beta_1^2\beta_2^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right) \quad (2.10.2.1)$$

$$g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda\gamma^2\beta_2^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right)$$

$g_{//}$ ve g_{\perp} değerlerinin bağ parametreleriyle ilişkili olduğu denklemlerden görülmektedir. Burada g_e serbest elektron g değeri ve λ spin-yörünge çifttenim katsayısı olup değeri 170 cm^{-1} dir [Kivelson and Lee, 1964; Ballhausen and Gray, 1961]. β_1^2 , β_2^2 ve γ^2 , d^1 elektronlarının moleküler orbital katsayılarıdır. β_2^2 ve γ^2 sırasıyla ekvatorial ligandların σ ve π bağı derecelerinin ölçüsüdürler. β_2^2 , bağların

kovalentlik oranıdır. β_1^2 , β_2^2 ve γ^2 bağ katsayıları sırasıyla düzlem içi σ bağı, düzlem içi π bağı ve düzlem dışı π bağı ifade etmektedir [Murali ve ark., 1997].

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

$$A_{//} = -P \left[\kappa + \frac{4}{7} \beta_2^2 + (g_e - g_{//}) + \frac{3}{7} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad (2.10.2.2)$$

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

şeklinde verilir [Padiyan ve ark., 2003; Chakradhar ve ark., 2000].

Burada κ ; Fermi temas parametresi olup izotropik aşırı ince yapı çiftlenimi ile doğrudan ilişkilidir ve çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunun miktarını gösterir. κ değerinin azalması kovalentliğin artması, κ 'nın artması ise kovalentliğin azalması anlamına gelmektedir.

$P = 2,0023 g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$, iyonların dalga fonksiyonunun radyal bozunumu ile ilişkili olan bir P parametresini ifade eder. P elektron ile çekirdeğin manyetik momentleri arasındaki dipolar etkileşim katsayısı olup,

$$P = \frac{7(A_{//} - A_{\perp})}{6 + (3/2)(\lambda/\Delta_{//})} \quad (2.10.2.3)$$

biçimindedir.

İzotropik ve anizotropik g ve A parametreleri,

$$\begin{aligned} g_{izo} &= (2g_{\perp} + g_{//})/3 \\ A_{izo} &= (2A_{\perp} + A_{//})/3 \end{aligned} \quad (2.10.2.4)$$

şeklinde hesaplanır. Bu denklemler, Denklem 2.10.2.2' de kullanıldığında,

$$\kappa = -\frac{A_{izo}}{P} - (g_e - g_{izo}) \quad (2.10.2.5)$$

ifadesi elde edilir. Böylece Fermi temas parametresi hesaplanır. P ve κ , Denklem 2.10.2.2 kullanılarak, bağların kovalentlik oranı olan β_2^2 hesaplanır [Karabulut ve ark.,2004], bu değerler de Denklem 2.10.2.1 ile kullanılarak β_1^2 ve γ^2 hesaplanır. β_2^2 ' nin 1'den sapması, genellikle ligant orbitallerinin karışım derecesini ve kovalentlikteki artışı göstermektedir.

$1-\beta_1^2$ ve $1-\gamma^2$ parametreleri kovalentliğin ölçüsüdürler. $\beta_1^2=1$ ise bağ tamamıyla iyonik, eğer $\beta_1^2=0.5$ ise bağ tamamıyla kovalent olacaktır. $1-\beta_1^2$ iyon ve ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağının etkisini verir, $1-\gamma^2$ iyon ve oksijen arasındaki π bağının etkisini göstermektedir. [Tufan, A., 2000; Raju ve ark., 2003; Padiyan ve ark., 2003; Misra and Sun, 1990].

3.MATERYAL VE METOD

3.1 EPR Spektrometresi

Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceleyen spektroskopik yöntemlerden biri de EPR tekniğidir. $h\nu = g\beta H$ rezonans şartını sağlayacak şekilde tasarlanan EPR spektrometresinde, mikrodalga frekansı ve manyetik alan olmak üzere temel iki değişken vardır. Bu değişkenlerin birbirine uyumlu olması gerekmektedir. EPR geçişleri, 3 – 40 GHz mikrodalga frekans aralığında olduğundan manyetik alanın da bu aralıkta olması gerekmektedir. Alınan ölçümlerde hata payını en aza indirmek için bu değişkenlerin hassas bir şekilde değiştirilmesi gerekmektedir. Ancak, manyetik alan düzgün ve hassas bir şekilde değiştirilebilirken, mikrodalga frekansını düzgün bir şekilde değiştirmek oldukça güçtür. Dolayısıyla EPR spektrometresi, istenilen bir frekans bölgesinde sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klystron ve hassas şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağına sahip olması gerekmektedir.

Bir EPR spektrometresi belirli band aralıklarında yapılır. Tablo 3.1’de bu band aralıkları gösterilmiştir.

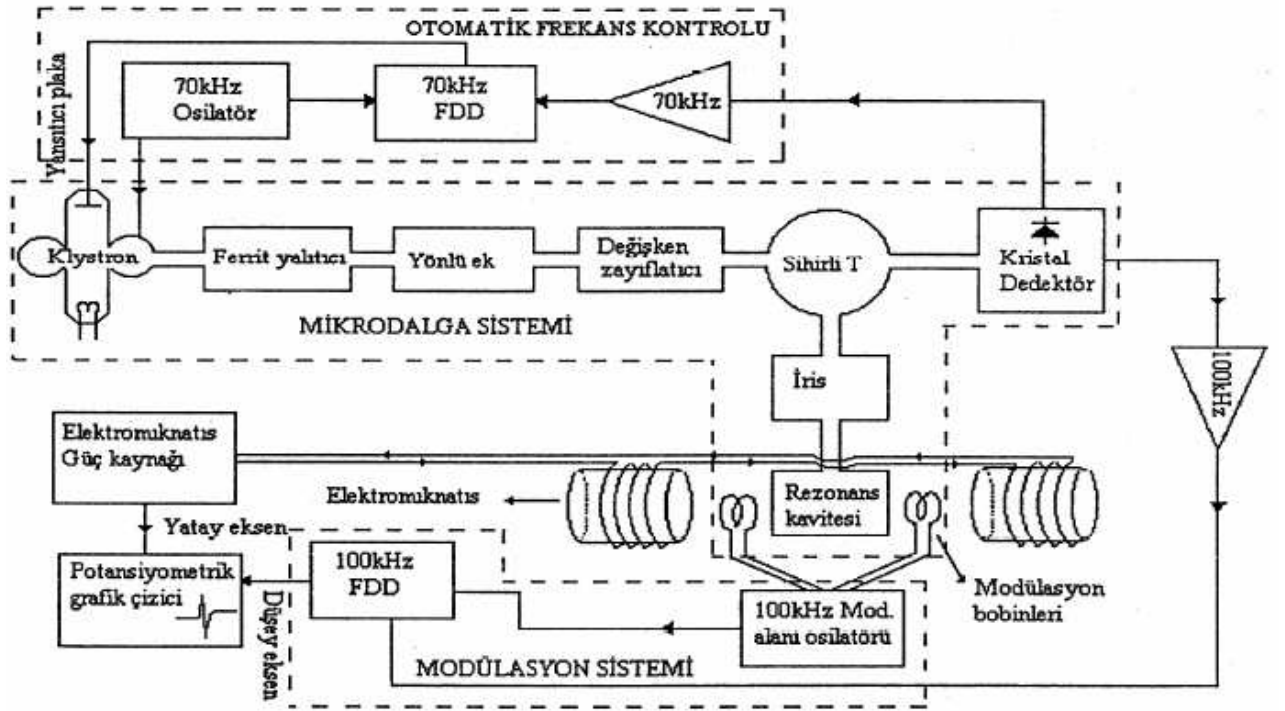
Tablo 3.1 EPR spektrometresinde kullanılan bantlar ve bölgeleri

Bant Adı	Frekan Bölgesi (GHz)	EPR Manyetik Alan Bölgesi (G)
L	1.5	540
S	3	1100
C	6	2200
X	9.5	3400
K	23	8200
Q	36	13000
V	50	18000
E	70	25000

Genellikle EPR spektrometrelerinde uygulanan mikrodalga frekansı 9 GHz civarında seçilmiştir. Bu özellikteki spektrometrelere X-Band EPR Spektrometresi denir ve mikrodalga kaynağı olarak da klaystron kullanılır.

Deneyisel çalışmalarımızda Bruker EMX x band spektrometresini kullandık. Bu spektrometre özetle şu kısımlardan oluşmaktadır.

- 1.Mıknatıs Sistemi: Manyetik alan üretir.
- 2.Mikrodalga Kaynak Sistemi: Sabit frekansta mikrodalga üretir, mikrodalga ışınının frekansını ve şiddetini ölçer.
- 3.Kılavuz ve Kavite Sistemi: Numuneyi tutar, numuneye gelen ve geri yansıyan mikrodalga demetini kontrol eder.
- 4.Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi: Sinyali algılar ve kaydeder.
- 5.Çıkış Birimleri:



Şekil 3.1. EPR spektrometresinin blok şeması

3.1.1 Miknatis Sistemi

Miknatis sistemi, rezonansın gerçekleşmesi için gerekli olan durgun manyetik alanı oluşturmak üzere; bir çift elektromiknatis ve bunları besleyen güç kaynağından oluşan bir sistemdir. Ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobin, miknatis kutupları arasında çizgisel ve kararlı manyetik alan üretir. Rezonansın gerçekleştiği mikrodalga kavitesi ise, H_0 durgun alanı mikrodalğanın manyetik alan bileşenine dik olacak şekilde miknatis kutupları arasına ve tam orta kısmına yerleştirilir.

3.1.2 Mikrodalga Kaynak Sistemi (Klaystron)

Klaystron, dar bir frekans aralığında merkezlenmiş, düşük güçte mikrodalga enerjisi üreten bir elektron tüpüdür. Temelde, bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların, hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyona maruz kalması mantığına dayanır. Hızları ivmeli şekilde değişen elektronlar, bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekansın istenilen ayarda olması, klaystronun kavite boyutlarının değiştirilmesiyle mümkündür.

Mikrodalga kaynak sistemi, genelde ısıtıcı, katot, yansıtıcı ve elektrik titreşimlerinin olduğu rezonans oyuğundan oluşmaktadır. Katot, flaman ile ısıtılarak, pozitif voltajdaki ızgara tarafından elektronlar koparılır ve karşıda bulunan negatif voltaj uygulanmış olan yansıtma plakasına doğru gönderilir. Rezonans kavitesi, katota göre pozitif ve yansıtıcı negatif voltaja sahiptir. Böylece elektronlar, katottan kaviteye geçerler ve kavite boyunca ilerleyerek yansıtıcıdan geri yansıtılırlar. Bu nedenle kavitenin boyutları ile yansıtıcı voltajının uygun seçimi sonucu ilerleyen elektronlarla yansıtıcıdan gelen elektronların sistem içinde rezonansa gelmesine neden olurlar. Hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerin değerlerini ayarlayarak, klaystronun değişik gerilim bölgelerinde salınımı gerçekleştirilebilir. Bu gerilimlerden biri ya da her ikisi birden değiştiğinde salınım frekansı değişebilir. Kullanılan spektrometrenin frekansı da böylece 8,86 GHz'den 9,60 GHz'e kadar ayarlanabilir. Bu aralıktaki frekans bandına, X bandı denilmektedir. Bir kangal yardımı ile kavite dışına alınan bu titreşimler dalga kılavuzunda elektromanyetik dalga olarak yayılırlar ve kavitede $2H_1 \cos \omega t$ biçiminde bir mikrodalga alanı olarak ortaya çıkarlar. Titreşimin ω frekansı genelde klaystron rezonans kavitesi boyutları

ile voltajına bağlıdır. Bu nedenle ω 'nın değiştirilmesi için kavite boyutlarının mekanik olarak değiştirilmesi ve yansıtıcı voltajının ayarlanması gerekir. Mikrodalga gücü, dalga kılavuzu üzerine yerleştirilen ayar düğmeleri ile yapılır [Poole 1967, Carrington 1974].

3.1.3 Dalga Kılavuzu Sistemi

Dalga kılavuzu, mikrodalga iletim elemanıdır. Amaca göre farklı geometrik şekillerde olurlar. Daha çok dikdörtgen kesitli olanlar kullanılır. İyi iletken metal ve alaşımlardan yapılırlar. Genelde dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan oluşmaktadır. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın ya da gümüş kaplama yapılır. X band spektrometrelerde kullanılan dalga kılavuzlarının iç boyutları, $2,286 \times 1,016$ cm'dir. Yayılan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni dalga kılavuzunun geniş yüzeyine dik manyetik alan bileşenine paraleldir. Elektrik alan bileşeninin minimum olduğu yerde manyetik alan bileşeni maksimum olur. Elektrik alan her yarı dalga boyunda en büyük ve en küçük değeri alır.

3.1.4 Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi (Kristal Dedektör)

Numunenin, rezonans sırasında kavitede soğurduğu mikrodalga enerjisinin dedeksiyonu, kristal dedektör de denilen bu sistem ile yapılır. Kristal dedektör, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirme işlemini gerçekleştirmektedir. Mikrodalga enerjisinin, kaviteden yansyarak kristal dedektöre gitmesi olayı, manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri, rezonans bölgesinin dışında iken gerçekleşir.

Rezonans gerçekleştiği sırada, yansyarak dedektöre gelen güç azalmaktadır, dolayısıyla çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlemlenebilmektedir. Durgun manyetik alanı taramak, frekansı taramaya göre daha kolay olduğundan pratikte genellikle ikincisi seçilerek rezonansa ulaşılır.

Alınan spektrumlarda gürültüden kaynaklanan sinyaller gözlemlenebilmektedir. Bu nedenle kristal dedektörün gürültü düzeyini azaltmak için genelde modülasyon frekansı yüksek tutulmaktadır. Ancak, kavite içerisinde yüksek frekanslı modülasyon

alanları oluşturmak zordur. Bunun gibi teknik nedenlerden dolayı 100 kHz'lik optimum modülasyon frekans değeri yaygın biçimde kullanılır.

Modülasyon sistemi, 100 kHz'lik osilatörle beslenen ve böylece manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşur. Kavitenin iki tarafına yerleştirilmiş küçük bobinler homojen durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı sağlarlar.

Oluşturulan bu alternatif manyetik alan elektronik işlemler için gereklidir ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüleli olması sağlanır. Spektrometrede, bobinler ile kavitenin ortasında elde edilen bu modülasyon alanının genliği 50 mG'dan 40 G'a kadar değişebilmektedir.

Rezonans gerçekleştiğinde alınan sinyal modüle edilirse, başka bir deyişle; durgun manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliğine göre küçük olan bir alternatif alan bindirilirse, kristal detektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunulan noktasındaki eğimi ile orantılı bir sinüzoidal bir sinyal olur.

Kristal detektörde algılanan bu sinyal dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir detektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı detektörün çıkış şiddeti, rezonans eğrisinin bulunulan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir.

Bu doğru gerilim, bir filtreden geçirildikten sonra, iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanır. Kaydedicinin yatay eksenine ise, durgun manyetik alanın lineer değişimini sağlayan bir sistem mekanik olarak bağlanmıştır. Böylece, kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir.

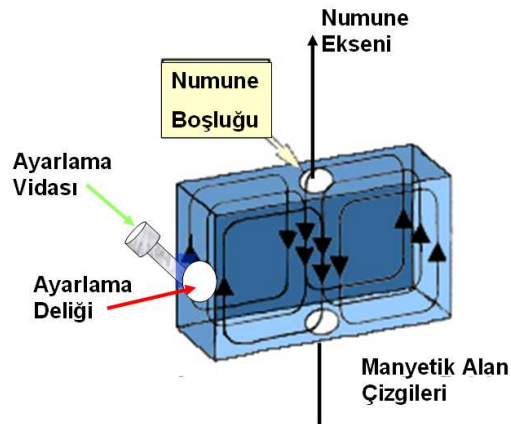
3.1.5 İris (Kavite Kılavuz Sistemi, Vidalı Tüner)

EPR çalışmaları yaparken değişik güçlerde mikrodalga enerjisi gerekebilir. Bu nedenle mikrodalga soğurucu bir madde, dalga kılavuz sistemine eklenir ve istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalğanın gücü zayıflatılabilir.

İris, mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılır. İletken vida şeklinde olan iris, dalga kılavuzu ile kavitenin empedans uyumunu sağlayarak yansımaları önler ve kaviteye maksimum güç akışını sağlar.

3.1.6 Kavite (Rezonans Oyuğu)

Kavite, EPR spektrumları alınacak numunenin içine konulduğu ve mikrodalga ile etkileşmesini sağladığı ve genelde dikdörtgenler prizması şeklinde olan bir elemandır (Şekil3.2). İyi bir iletkenle yapılan rezonans oyuğu dalga kılavuzu boyunca taşınan mikrodalga enerjisini, incelenecek numune üzerinde yoğunlaştırır. Elektromanyetik dalga, ayarlama deliğinin bulunduğu yüzeyden girer ve karşı yüzey kapalı olduğu için kavite içinde yansırarak bir kararlı dalga deseni oluşturur. Bu durumda elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni kavitenin ortasında en büyük değerini almış olur. Böylece mikrodalga enerjisi numune üzerinde yoğunlaştırılmış olur. Mikrodalga enerjisinin kaviteye gelişi ve kaviteden çıkışı a deliği yardımıyla gerçekleşir. Bu deliğin büyüklüğü ise b vidası ile kontrol edilmektedir.



Şekil 3.2. Basit bir kavite şekli ve \vec{H}_1 manyetik alan çizgileri.

Kavitenin örnek üzerine mikrodalga enerjisini yoğunlaştırma yeteneği nitelik çarpanı adı verilen ve,

$$Q = \omega(\text{biriken enerji} / \text{enerji kaybı}) \quad (3.1.6)$$

biçiminde tanımlanan Q niceliği ile ölçülür. Burada ω rezonans frekansıdır. EPR'de duyarlılık için kavitenin Q niceliğinin büyük olması istenir.

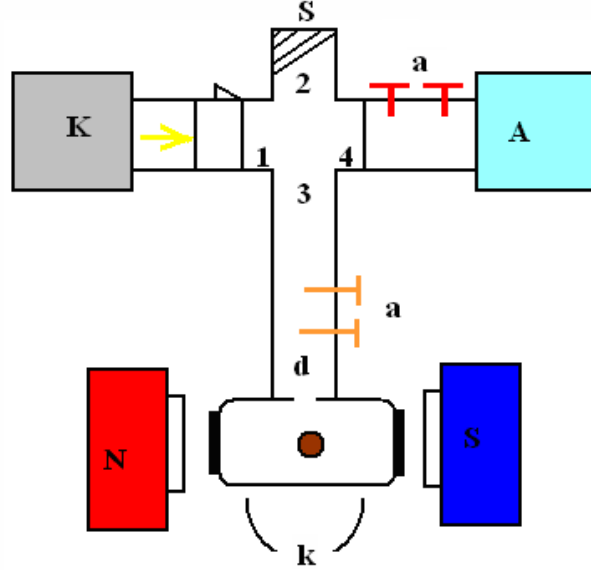
3.1.7 Köprü Düzenegi (Sihirli T, Dalga Döndürücü)

Klaystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönlendirilmesi ve kavitede madde ile etkileştikten sonra geriye dönen dalğanın da kristal dedektöre yönlendirilmesi köprü düzenegi ile gerçekleştirilir.

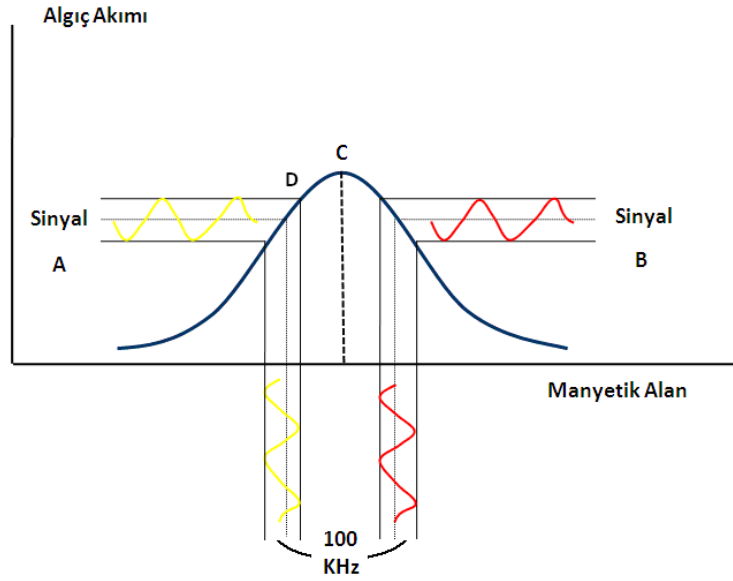
Dalga döndürücü de denilen köprü düzeneginin genel özelliği, klaystronun ürettiği mikrodalga enerjisinin bir yarısını doğrudan doğruya kaviteye gönderirken öteki yarısını da kaviteden köprüye gelen enerjiyi dengelemek için kullanmasıdır. Şekil 3.3'e bakıldığında köprü düzeneginin çalışma prensibini anlatmak için kullanılan şeklin (sihirli T) kolları 1, 2, 3 ve 4 olarak isimlendirilmiştir. Sihirli T'nin 1. koluna klaystron, 2. koluna enerji soğurucu, 3. koluna kavite ve 4. koluna da algılanma düzeni yerleştirilmiştir.

2 ve 3 kolunun dalga direnci birbirine göre öyle ayarlanmıştır ki 1 kolundan gelen mikrodalga enerjisi 2 ve 3 kolları arasında paylaşılır, böylece 4 koluna hiçbir şekilde mikrodalga enerjisi ulaşmaz. Bu durumda algılayıcı sistemi üzerine enerji düşmediği için akım sıfır olacaktır, dolayısıyla bu durum köprünün dengede olduğu anlamına gelmektedir.

Kavitedeki spinlerin, rezonans durumunda enerji soğurmaları köprüdeki dengeyi bozar ve 4. kola sıfırdan farklı bir güç ulaşır. Yani algılayıcı akımı sıfırdan farklı bir değer alır. Bu durumda algılayıcı akımının dış manyetik alana göre değişimi Şekil 3.4'teki gibi olur.



Şekil 3.3 Sihirli T'nin yapısı: K, klaystron; A, algılayıcı; O, oyuk; d, ayarlama deliği; a, ayarlama düzenekleri; k, modülasyon kangalları; S, soğurucu.



Şekil 3.4. Modülasyon alanına göre dedektör akımının değişimi

3.1.8 Ferrit Yalıtıcı

Mikrodalga, klaystron tarafından beslenen sistemden geri yansımaya uğrarsa klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bu düzensizliği gidermek için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak ferrit bir yalıtıcı kullanılır. Ferrit yalıtıcı, her iki ucunda bulunan yarıklardan giren polarize elektromanyetik dalgaların polarizasyon yönünü istenen açılarda tek yönlü olarak döndürür. Çıkış ucundaki yarığın yönü, bu uçtan geri dönecek olan mikrodalğanın polarizasyon yönüne dik olarak seçildiği için mikrodalga bu uçtan giremez. Ferrit yalıtıcı sayesinde klaystron ile sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan, klaystron frekansındaki düzensizlikler minimuma indirgenmiş olur. EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga yutucu madde yardımı ile rezonans kavitesine giden mikrodalğanın gücü zayıflatılabilir. Güç, dB biriminde ölçülür. Klaystronun ürettiği mikrodalga gücüne P_K , örnek üzerine gönderilmek istenen güce de $P_ö$ denilirse, dB cinsinden,

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_ö} \quad (3.1.8)$$

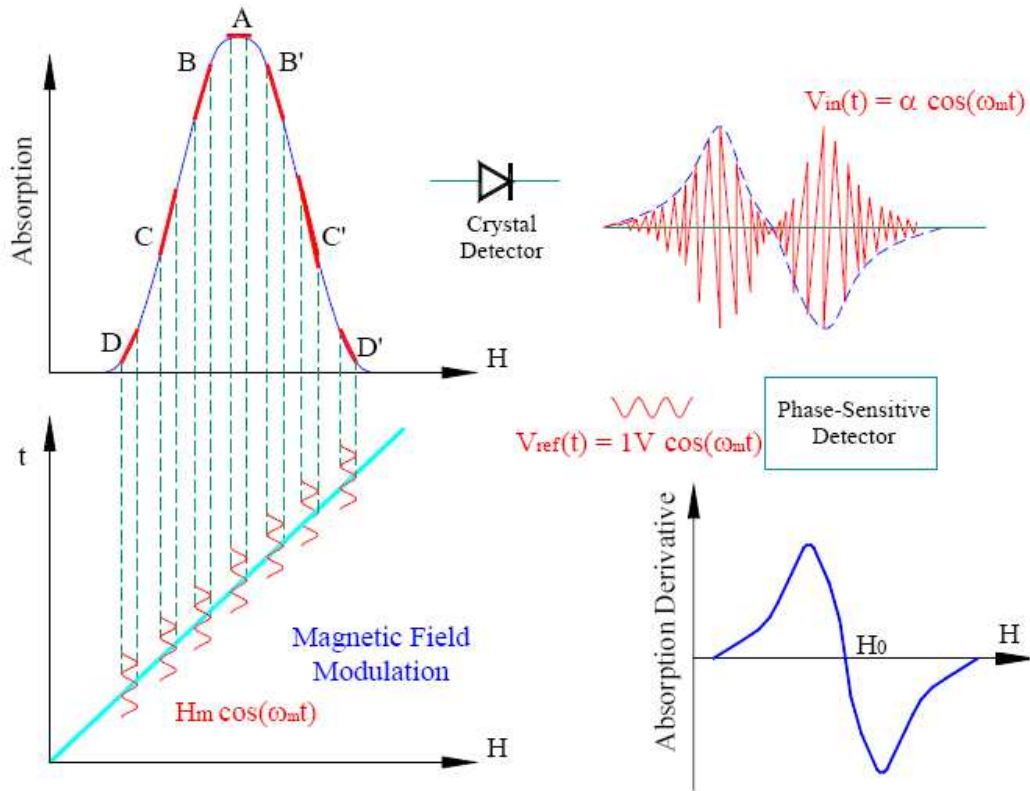
şeklinde ifade edilmektedir.

3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (A. F. K.)

Klaystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesi, otomatik frekans kontrolü ile sağlanır. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal gönderilir ve mikrodalğanın bu frekansta modüleli olması sağlanır. Kristal dedektör çıkış akımından süzgeç yardımıyla ayrılan bu sinyal faz duyarlı devrenin (F.D.D.) girişlerinden birisine uygulanır. F.D.D. diğer girişine uygulanan esas A.F.K. sinyali ile dedektörden çıkan sinyal arasındaki faz kayması ile orantılı bir DC voltaj verir. Bu voltaj klaystronun hızlandırma plakasına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymalar önlenmiş olur.

3.1.10 Modülasyon Alanı ve Faz Duyarlı Algılayıcı (Dedektör)

Faz duyarlı algılayıcı da denilen dedektör, iki girişli ve tek çıkışlı elektronik bir devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkı ile orantılı olarak bir DC çıkış voltajı verir. Rezonansa yaklaşmak için yavaşça taranan dış manyetik alan, küçük genlikli ω_m frekanslı $H_m \cos \omega_m t$ biçiminde değişken bir manyetik alan ile değiştirilir. Durgun manyetik alan üzerine bindirilen alternatif manyetik alanına modülasyon alanı denir. Modülasyon alanının genliği 1-20 G, ω_m frekansı ise 100 kHz olarak seçilir. Şekil 3.5'te soğurma spektrumu ve modülasyon alanının algılayıcı akımı nasıl etkilediğini gösteren bir çıkış sinyali görülmektedir.



Şekil 3.5 Soğurma eğrisi ve modülasyon alanı frekansında değişen algılayıcı akımı çıkış sinyali.

3.1.11 Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti

Tarama zamanı, DA manyetik alanını belirli bir tarama aralığında yavaşça değiştirmek için gerekli olan zamandır. 4 dak. ve 8 dak. lık taramalar sonucunda elde edilen spektrumlarda fazla değişiklik gözlenmez buna karşılık 0.5 dak. lık tarama, spektrumu önemli ölçüde bozar. Tarama zamanının kısalmasıyla ortaya çıkan bozulma, tarama zamanını sabit tutulup, tarama aralığı artırıldığında da meydana gelebilir.

Filtreleme zaman sabiti arttırıldıkça spektrum, soğurma eğrisine daha çok yanaşır. Filtreleme zaman sabitinin ayarı, zaman sabitini bir EPR çizgisini taramak için gerekli zamandan çok daha kısa tutarak yapılabilir.

3.2. Kristallerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Bir numunenin EPR incelemesi yapılabilmesi için ilk olarak, tek kristalin büyütülmesi, daha sonra deneysel eksen takımının belirlenmesi ve son olarak da spektrumların alınması gerekmektedir. Bu çalışmada hazırlanan kristaller, yavaş buharlaştırma tekniği ile büyütülmüşlerdir. Saf su ile örneğin doymuş çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında bırakılmış, böylece örnek yavaşça buharlaşarak kristalleştirilmiştir.

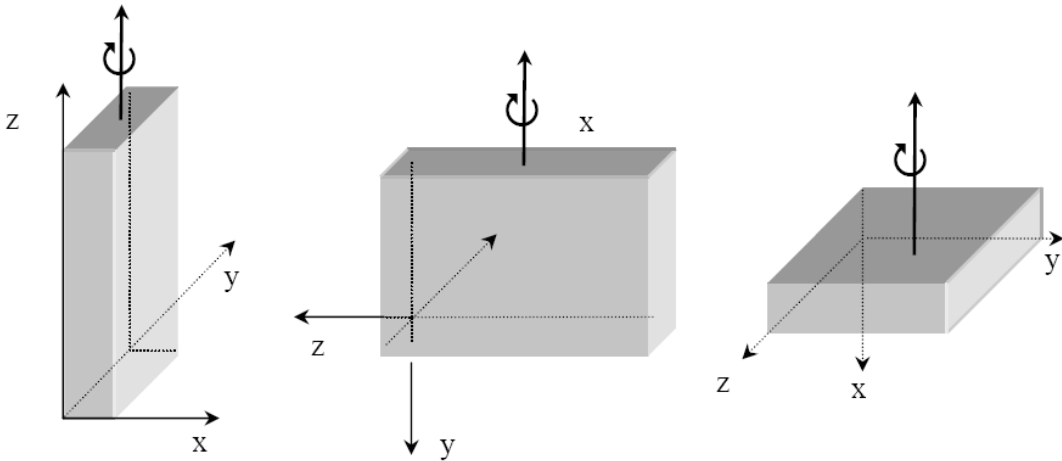
Kristallerin hazırlanmasından sonra EPR spektrumu çekilecek tek kristalin deneysel eksen takımının belirlenmesi işlemi yapılır. Birbirinin aynı olan paramanyetik iyonların, farklı kristal yapılarının EPR spektrumları yönelime bağlı olarak farklı değişimler arz edebilir, \mathbf{g} ve \mathbf{A} tensörleri ve esas eksen değerleri de birbirlerinden farklı olabilir.

Tek kristal EPR çalışmalarında, ölçümlerin standart olması ve spektrumların birim hücre eksen doğrultularında ve düzlemlerinde belirli biçimler alması açısından tek kristalin eksenleri ve düzlemleri manyetik alana paralel tutulmaya çalışılır. İncelenecek tek kristal; kübik, tetragonal veya ortorombik kristal simetrisine sahip

ise deneysel eksen takımı, a , b ve c ile gösterilen eksenler olarak seçilir. EPR çalışmaları dik eksenleri zorunlu kıldığından dolayı, incelenecek tek kristal eğer triklinik veya monoklinik gibi birbirine dik üç kristal eksenine sahip değil ise, kristalin birim hücre eksenleri doğrudan deneysel eksenler olarak seçilemez.

Monoklinik kristal yapıda, a ve c eksenleri b eksenine dik olmasına rağmen birbirlerine dik değildir. Bu yüzden a eksenini yerine b ve c eksenlerine dik a^* eksenini seçilir. Dolayısıyla EPR çalışmalarında, monoklinik kristal sisteminde a^* , b , c eksen sistemi, deneysel eksen takımı olarak seçilebilir. Benzer şekilde a , b , c^* eksen sistemi de kullanılabilir. Triklinik kristal sisteminde eksenlerin hiç biri birbirine dik değildir. Ancak a ve c eksenlerinin yerine b eksenine ve birbirlerine dik olacak şekilde a^* ve c^* eksenleri seçilirse EPR çalışmalarında, a^* , b , c^* eksenleri deneysel eksenler olarak kullanılabilir.

Deneysel eksen takımı seçildikten sonra tek kristalin spektrumları alınır. Buradan \overline{g} ve \overline{A} tensörleri oluşturulmaya çalışılır. Deneysel eksen takımından \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin elemanları belirlenir, daha sonra bu tensör elemanlarının köşegenleştirilmesiyle de \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin esas değerleri bulunur. Bu değerlere karşılık gelen esas eksenlerin kristal simetrisine göre yön kosinüsleri bulunur.



Şekil 3.6. EPR deneylerinde birbirine dik üç eksenin seçimi.

Esas eksen değerlerinin ve yön kosinüslerinin bulunabilmesi için, EPR spektrometresi ile çekilen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Ancak g ve A değerlerinin manyetik alan içinde yönelime bağımlılığının dikkate alınması gerekmektedir. Şekil 3.6.'ya göre seçilen deneysel eksen takımı göz önüne alındığında, g^2 tensörünün, birinci ekseninde g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 , ikinci ekseninde g_{zz}^2 ve g_{xx}^2 , üçüncü ekseninde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları elde edilecektir.

Dikkat edilecek olursa, bir terimin iki farklı ekseninde tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken tekrarlanan bu değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı eksenlerdeki farklı çizgiler aynı yere ait olacaktır.

3.3. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Tek kristaller büyütülüp deneysel eksen takımı belirlendikten sonra artık spektrumların alınması işlemi yapılmalıdır. Ölçüm yapabilmek için tek kristaller, 360° dönebilen ve 1° bölmeli bir gonyometrenin genellikle teflon veya kuartzdan yapılmış olan diamanyetik çubuğunun ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırılarak rezonansın gerçekleştiği kaviteye yerleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra tek kristallerin birbirine dik olan üç eksenini etrafında, 5° aralıklarla $0^\circ - 180^\circ$ arasında spektrumları alınmıştır.

Alınan bütün spektrumlar, çeşitli mikrodalga güçlerinde (2-200 mW arası) uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama aralığı ve hızları seçilerek optimum şartlar sağlanarak elde edilmiştir.

3.3.1. Tek Kristal Ölçüm Hesaplamaları

Kristal spektrumlarındaki, yönelime bağlı g ve A değerlerinden \bar{g} ve \bar{A} tensör elemanları elde edilmiştir. Bu tensörler köşegenleştirilerek de esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunmuştur. Bir spektrumda izotropik olmayan birçok çizgi varsa bu çizgilerin her bir $g^2(\theta)$ değerinin açığa göre grafikleri çizilir, değişim sinüsel



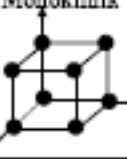
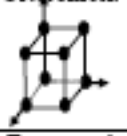
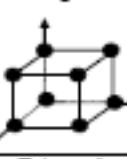


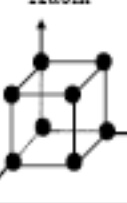
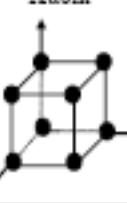
olduğundan her bir eksendeki çizgiler çözümlenebilir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunur. EPR' de incelenen tek kristalde birden fazla yer olması durumunda, her bir yeri ayırmak için üç eksen için elde edilen bütün çizgilerin g^2 ya da A^2 grafikleri bilgisayar programı yardımıyla oluşturulur [Karabulut, 1998].

Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangisine ait olduğunu bulmak için 0° , 90° ve 180° 'lerde aynı spektrum farklı eksenlerde tekrarlanır. Tekrarlanan bu spektrumları a, b ve c harfleriyle işaretlersek, bu spektrumların eksenlerde tekrarlanması Tablo 3.2' de gösterilmiştir [Yerli, 2002].

Tablo 3.2. Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması.

<i>Açı</i>	<i>1. Eksen</i>	<i>2. Eksen</i>	<i>3. Eksen</i>
0°	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
90°	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
180°	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>

Tablo 3.3. Çeşitli kristal simetrisinde; rastgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen yer sayıları.

Kristal Sistemi	Kristal sınıfı	 Özelliği	Yer sayıları							
			Rastgele yönelimde	Eksen boylarında [100][001][110][111]			Düzlemlerde (100)(001)(111)			
 Trigonal	1	$a = b = c$	1	1	1	1	1	1	1	
	1	$\alpha = \beta = \gamma$								
 Monoklinik	2	$a = b = c$	2	1	1	2	2	2	2	
	m	$\alpha = \gamma = 90^\circ$								
	2/m	$\neq \beta$								
 Ortorombik	222	$a = b = c$	4	1	1	2	4	2	2	4
	mm2	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$								
	2/m2/m2/m									
 Tetragonal	4 4 4/m	$a = b = c$	4	2	1	2	4	4	2	4
	422	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$								
	4mm 42m	"								
 Trigonal	3	$a = b = c$	3	3	1	-	-	3	3	-
	$\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$								
	32 3m	$\neq 90^\circ$								
 Hegzagonal	6	$a = b = c$	6	3	1	-	-	6	3	-
	$\bar{6}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$								
	6m	$\gamma = 120^\circ$								
	622 6mm	"								
 Kübik	23	$a = b = c$	12	3	3	6	4	6	6	12
	2/m $\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma$								
	432	"								
	$\bar{4}3m$	"								
 Kübik	4/m $\bar{3}$ 2/m	"	24	3	3	6	4	12	12	12
	4/m $\bar{3}$ 2/m	"								

3.4. Site simetrisi

Kristal yapısı aynı olmasına rağmen, kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak radikal veya paramanyetik iyonlar birbirlerine göre farklı yönelimlerde bulunabilirler. Dolayısıyla tek kristalde kimyasal olarak tamamen aynı olan tek bir radikal veya paramanyetik iyon bulunmasına karşılık, EPR spektrumunda kimi yönelimlerde birden fazla paramanyetik merkeze ait çizgiler gözlenebilir. Kristal yapıda farklı yönelimden dolayı EPR çizgileri sergileyen bu tür merkezlere *site* denir. Kısaca site terimi; “kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak özdeş olmayan yer” olarak tarif edilir. Tablo 3.3.’de kristal sistemlerinde maksimum, kristal eksen ve düzlemlerinde beklenen site sayıları görülmektedir [Gordy, 1981].

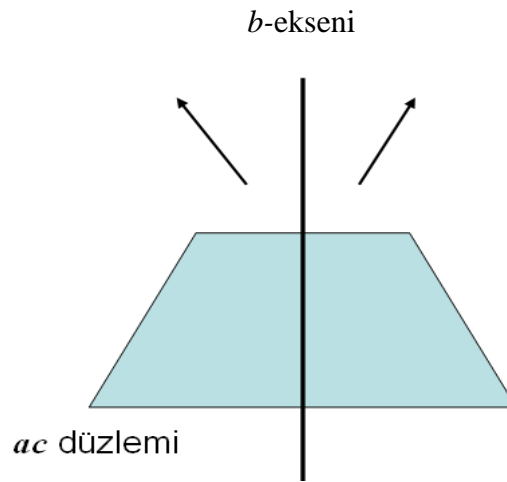
Site yarılmasının simetri davranışından kristal simetrisi anlaşılabilir. Kimyasal olarak farklı radikallerin, EPR spektrumlarının üst üste binmesinden kaynaklanan yarılmalar oluşur. Bu yarılmalar, aşırı ince yapı görünümündeki büyük farkların yanı sıra simetri özellikleri ile de site yarılmasından ayırt edilir. Site yarılması gösteren kristallerden en yaygın olanları monoklinik ve ortorombik simetriye sahip olanlardır.

Kristal yapıda temel simetri, a , b , c birim hücre vektörlerinin uzunlukları ve onlar arasındaki α , β , γ açılarıyla belirlenir. Monoklinik bir kristalde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ şeklindedir. Spektrumlarda site yarılmasının manyetik alanın yönelimine göre nasıl değiştiğini anlamak için bir radikal çiftinin yönelimi iki vektör gibi düşünülebilir. Bu iki vektör eşlenmemiş elektronun olduğu p -yörüngesilerinin eksenleri ya da α -protonunun bağ eksenleri şeklinde düşünülebilir. Vektörler manyetik alanla eşit açılar yapmıyorsa iki radikal farklı spektrumlara sahip olacaklardır. Şekil 3.7’de, monoklinik bir kristalde site yarılmasını ifade eden simetri özellikleri gösterilmektedir. Burada, b -ekseni sayfa düzleminde ve ac -düzlemi sayfa düzlemine diktir, a ve c yönelimleriyle ilgili özel bir bilgiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Koyu oklarla gösterilen vektörler, iki radikalin yönelimini temsil eder ve sayfa düzleminde dir. Buradan b' nin iki katlı eksene sahip olduğu açıkça görülmektedir. Manyetik alan ac düzleminde herhangi bir yerde iki vektörle eşit açı yapıyorsa ya da b' ye paralel ise, bu yönelimler için spektrumda site simetrisi gözlenmeyecektir. Bunlar dışındaki yönelimler için ise site yarılması olacaktır.

Site yarılmaları genel olarak asimettir. Bu asimettiklik, g-faktörünün anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Serbest radikaller için bu faktör çoğu zaman küçüktür ve aşırı ince yapı analizini etkilemez. Yani site yarılmaları gösteren spektrumun her iki bileşeni kendi merkezi etrafında simettir.

Spektrumda gözlemlenen asimettiklik, iki spektrum merkezlerinin bağıl olarak yer değıştirmesinden kaynaklanır. Yöneline bağıl olarak değışen site yarılmalarının gelişimi önce site yarılmalarının olmadığı yöndeki spektrum elde edilerek izlenebilir.

Sık olarak karşılaşılan diğer bir durum ise ortorombik simetride kendini gösterir. Ortorombik simetride, manyetik olarak farklı dört molekül vardır. Bu yapıdaki bir kristalde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90$ biçimindedir.



Şekil 3.7 Monoklinik veya ortorombik bir kristalde site yarılmalarının gösterilmesi.

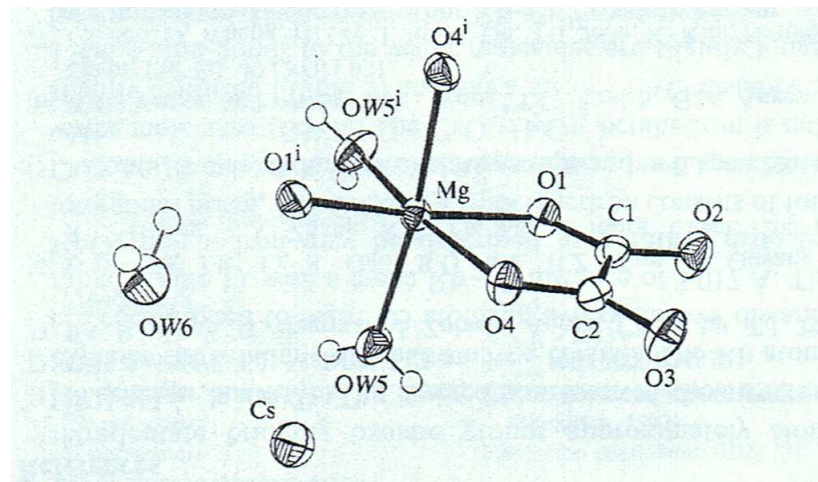
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ organik bileşiğine Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonları katkılandırılarak oluşturulan tek kristalleri EPR tekniği ile incelenerek; kristalin manyetik özellikleri, kristal yapı içinde oluşan bozukluklar, yerel simetrilerinin belirlenmesi, çevrelerinin tanınması ve elektronik yapısının açıklanması amaçlanmıştır.

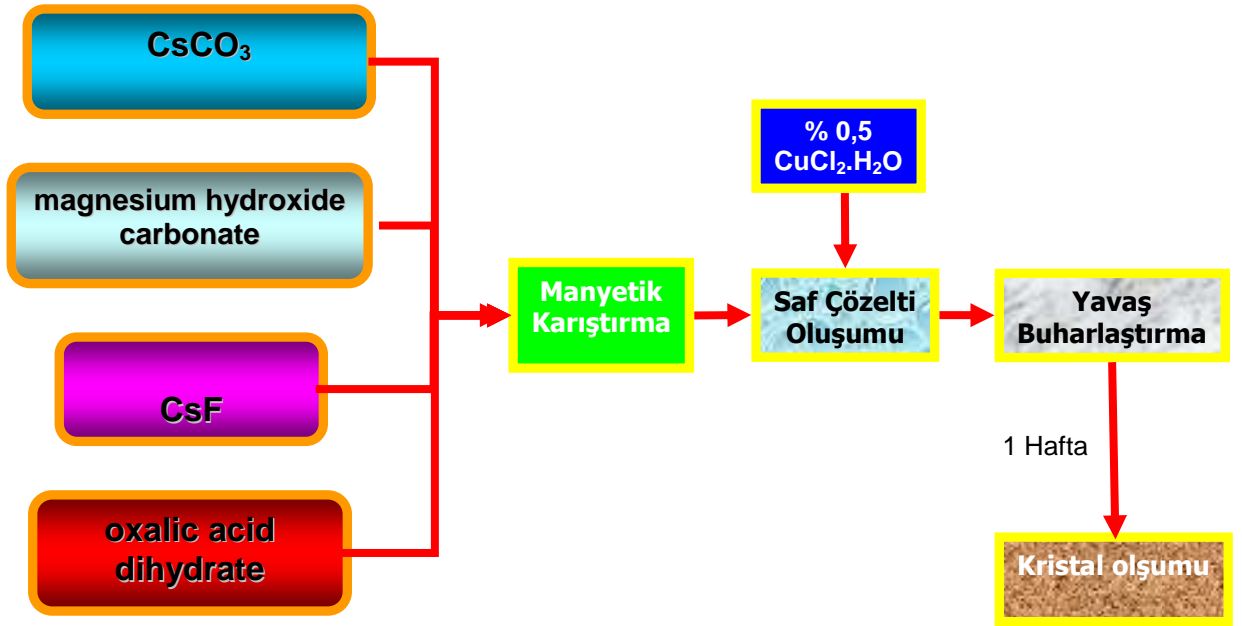
4.1. Cu^{2+} Katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Tek Kristalinin EPR Çalışması

4.1.1. Kristalin Hazırlanması

$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ bileşiğinin hazırlanmasında %99 saflıkta CsCO_3 , magnesium hydroxide carbonate, CsF ve oxalic acid dihydrate kullanılmıştır. Bu bileşiklerden moleküler ağırlıkları oranında alınarak saf su içerisinde çözdürülerek yeni bir kompleks oluşturulmuştur. Daha sonra içerisine % 0.5 oranında $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katkılandırılmıştır. Bu işlemlerden sonra oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma yöntemiyle kristalleşmeye bırakılmıştır. Yaklaşık bir hafta sonra renksiz prizma şeklinde kristaller oluşmaya başlamıştır.



Şekil 4.1. $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ bileşiğinin kristal yapısı.



Şekil 4.2 Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oluşumunu gösteren blok şema.

$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin kristal yapısı hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir:

Kristal simetrisi: Monoklinik

Uzay grubu: $C2/c$

Birim hücre parametreleri: $a=17,045 \text{ \AA}$ $b=7,368 \text{ \AA}$ $c=13,588 \text{ \AA}$

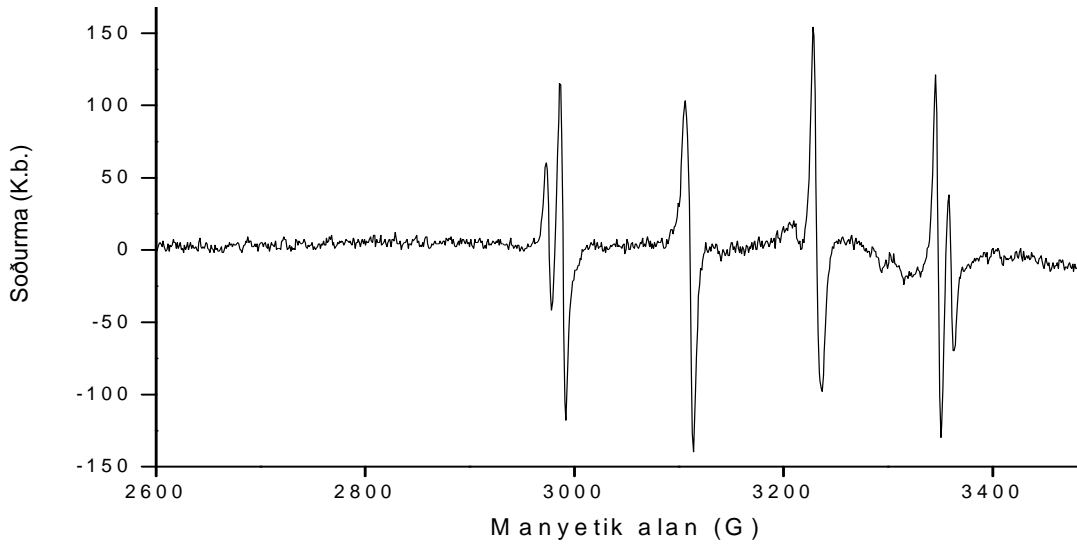
$\beta=128,61$ $V=1333.5 \text{ \AA}^3$

4.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

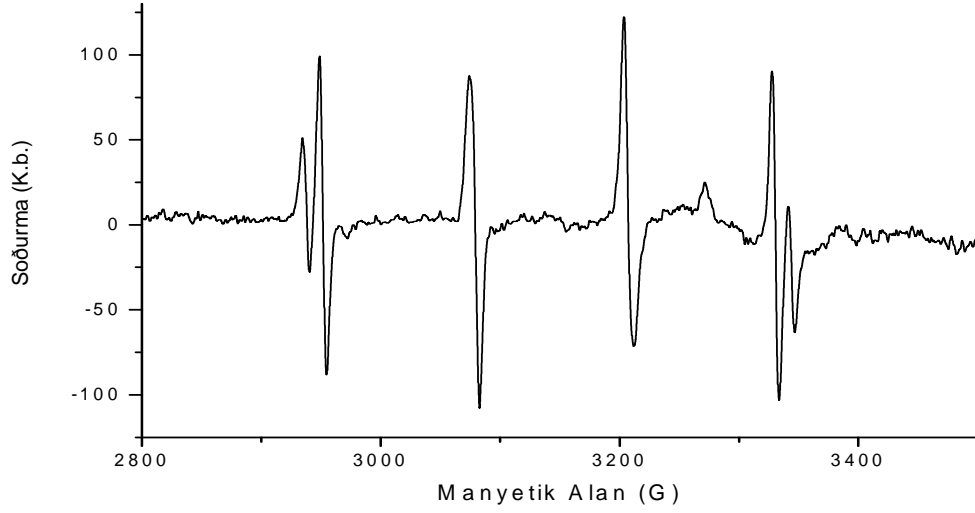
Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali Bölüm 4.1.1' deki gibi elde edildi. Tek kristalin deneysel eksen takımı seçilerek gonyometreye sırasıyla a^*c , a^*b ve bc düzlemleri manyetik alana paralel olacak biçimde takıldı ve bu üç eksen etrafında 0° ve 180° aralığında 5° lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. Spektrumlar incelendiğinde tek kristalin yönelime bağlı olarak değiştiği yani anizotropik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenine 153° , 78° ; a^*b düzleminde ve a^* eksenine 65° , 130° ; bc düzleminde b eksenine 160° açı

yaparken kaydedilen spektrumlar sırasıyla Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de görülmektedir.

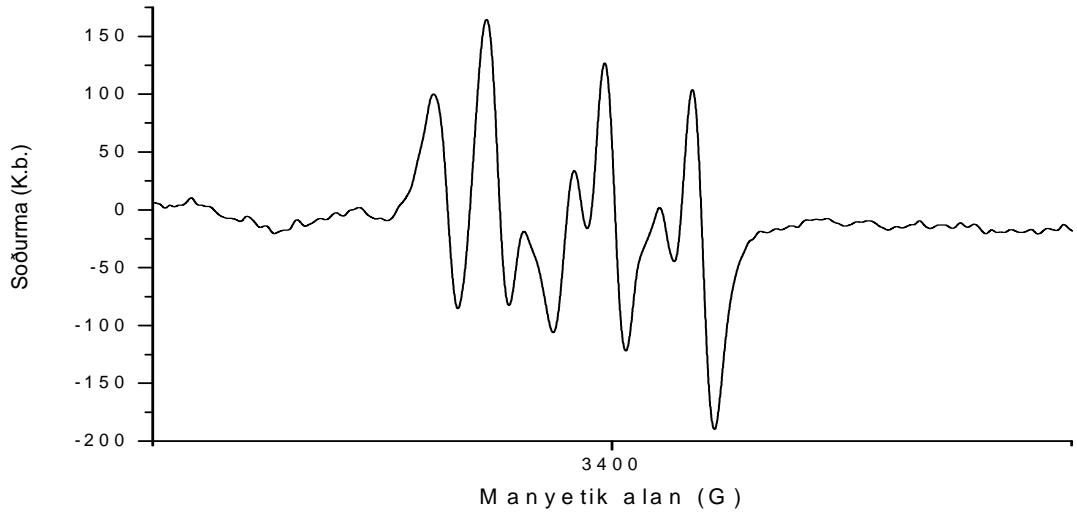
Elde edilen spektrumların birbirine dik üç düzlemde A^2 değerlerinin açığa göre değişimleri Şekil 4.8' de verilmektedir. Bu değişimden tek tek tüm çizgiler eğri uydurma yöntemi ile belirlendi ve her bir çizginin g^2 ve A^2 tensörü oluşturularak çizgiler ayrıldı. Bu tensörler köşegenleştirilerek her bir merkeze ait esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



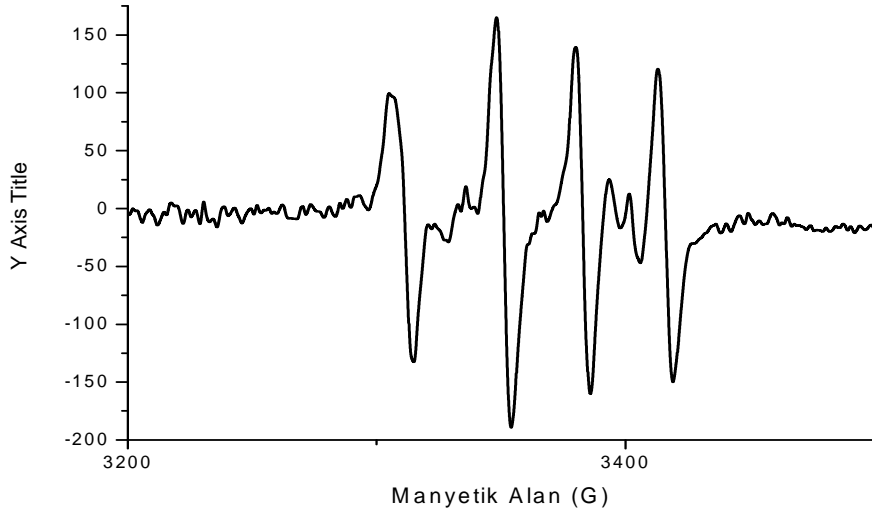
Şekil 4.3 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenine 153° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



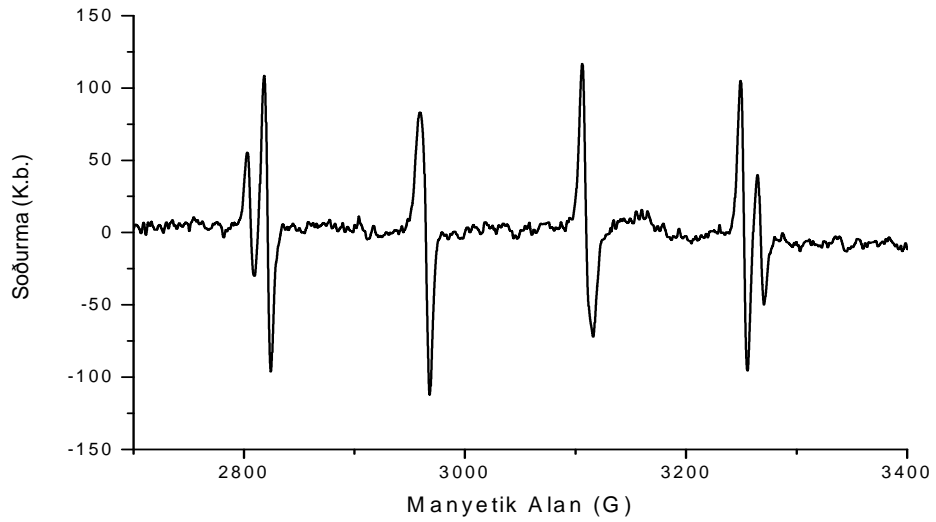
Şekil 4.4 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenine 78° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.5 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve a^* eksenine 65° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



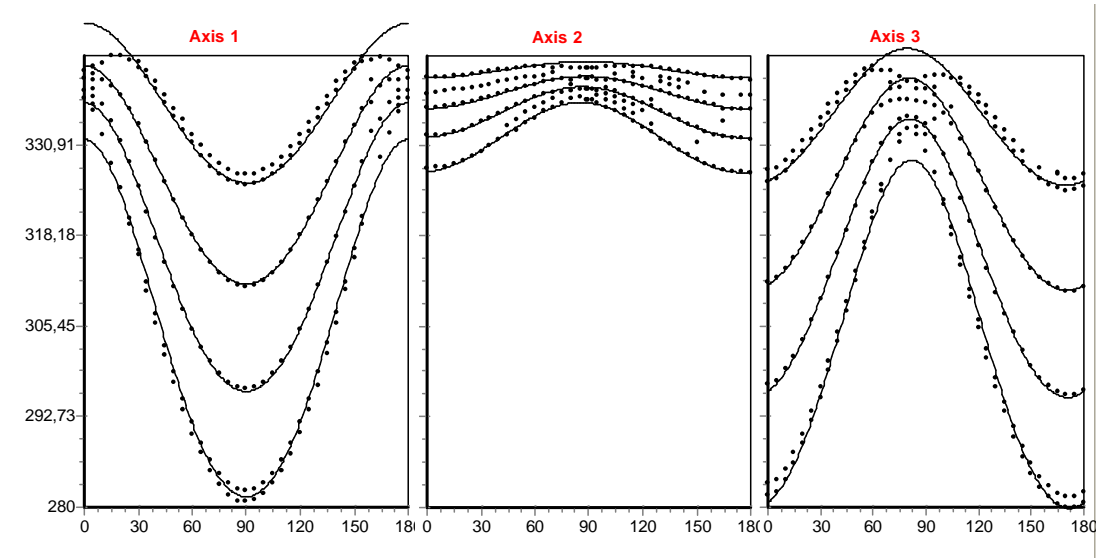
Şekil 4.6 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve a^* eksenine 130° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.7 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve b eksenine 160° yaparken kaydedilen EPR spektrumu

Her üç dik düzlemde manyetik alan içindeki yönelimlere göre çizgi konumlarının değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. A^2 değerlerinin açığa göre değişimleri incelendiğinde $a*b$, $a*c$ ve bc düzlemlerinde tek grup halinde dört çizgi görülmüştür. Bu durum kristalin simetrisinin monoklinik olduğu sonucu ile uyumlu olduğunu gösterir.

Bu değişimden, her bir düzlemde g^2 ve A^2 nin dönme açısına göre değişimi belirlendi ve her bir çizginin g^2 ve A^2 tensörü oluşturularak çizgiler ayrıldı. Bu tensörler köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu. Bu değerler Tablo 4.1’de verilmiştir. Esas eksen değerlerine bakıldığında değerlerin birbirinden farklı olduğu görülmektedir ve bu sonuç paramanyetik merkezin yerel simetrisinin çevresinin rombik simetriye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen çizgilerin yönleme göre değişimleri

Tablo 4.1. Cu^{2+} iyonu katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

Esas Eksen Değerleri		
$\overline{\overline{AA}}$ Tensörü	(G)	Yön Kosinüsleri
$\begin{bmatrix} 1,4602925 & 2,636921 & -1,825299 \\ 2,636921 & 26,444515 & -22,097 \\ -1,825299 & -22,097 & 212,69805 \end{bmatrix}$	$A_{xx}= 11$ $A_{yy}= 49,1$ $A_{zz}= 146$	$(0,994 \quad -0,105 \quad -0,002)$ $(0,105 \quad 0,987 \quad 0,116)$ $(-0,0099 \quad -0,116 \quad 0,993)$
$\overline{\overline{gg}}$ Tensörü		
$\begin{bmatrix} 4,2412 & 0,0023 & -0,0078 \\ 0,0023 & 4,3614 & -0,1589 \\ -0,0078 & -0,1589 & 5,3082 \end{bmatrix}$	$g_{xx}= 2,082$ $g_{yy}= 2,059$ $g_{zz}= 2,309$	$(0,999 \quad -0,012 \quad 0,005)$ $(0,010 \quad 0,986 \quad 0,161)$ $(-0,007 \quad -0,161 \quad 0,986)$

4.1.3. Sonuçlar ve Tartışma

Bakırın ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki tane izotopu vardır ve bunların bolluk oranları sırasıyla %69,2 ile ^{63}Cu ve %30,8 ile ^{65}Cu izotopudur. Her iki izotopun çekirdek spinleri aynıdır ve $I=3/2$ dir. Dolayısıyla EPR spektrumunda dört çizgi gözlenir. Bütün yönelimlerde ^{63}Cu 'e ait çizgiler daha baskın olduğundan ^{65}Cu ait çizgiler diğerlerinin altında kaldığından tam olarak ayırt edilemezler.

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında alınan spektrumları incelendiğinde $a*b$, $a*c$, bc düzlemlerinde Cu^{2+} iyonuna ait dört çizgi görülmüştür. Cu^{2+} iyonu yapı içinde Mg^{2+} iyonunun yerine geçmektedir. Cu^{2+} iyonu oldukça çekici ve atomik yarıçapı Mg^{2+} dan daha küçük olduğu için kolayca girebilmektedir. Kristalin EPR parametrelerinden Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik bir bozulmaya sahip oktahedral bir çevrede olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1'de verilen esas eksen değerleri arasında $g_x \neq g_y = g_z$ ve $A_x \neq A_y \neq A_z$ şeklinde bir ilişki olduğu grlmektedir.

Cu^{2+} geçiş metal iyonu ile katkılanclandırılan komplekslerde, EPR çalışmalarından çıkarılan en önemli bilgiler; paramanyetik iyonun temel durum dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve Jahn-Teller olayının incelenebilmesidir.

Cu^{2+} katkılanclandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin temel durum dalga fonksiyonu;

$$\psi = \alpha'[\alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|3z^2 - r^2\rangle]$$

Normalizasyon şartı:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

Değerler yerlerine yazıldığında,

$$\psi = (0.9451722)^{1/2} [0.9972|x^2 - y^2\rangle + 0.0741|3z^2 - r^2\rangle]$$

olur. Buradan anlaşıldığı üzere, elektron zamanının %94'n metalin d orbitallerinde, %6'lık kısmını ise ligantlarda geçirmektir. Taban durumu ise, $|3z^2 - r^2\rangle$ ile $|x^2 - y^2\rangle$ 'nin karışımıdır. $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesi, $|3z^2 - r^2\rangle$ yörüngesinden daha büyük olduğu için elektronun zamanının çoğunu $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesinde geçirdiği anlaşılıyor.

4.2. VO^{2+} Katkılanclandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ Tek Kristalinin EPR alışması

4.2.1. Kristalin Hazırlanması

Bölüm 4.1.1.'de anlatıldığı gibi $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ zeltisi hazırlandıktan sonra %0.5 oranında VOSO_4 katkılanclandırılarak oda sıcaklığında yavaş buharlaştırma yöntemiyle kristalleştirmeye bırakılmıştır. Yaklaşık bir hafta sonra renksiz prizma şeklinde kristaller oluşmaya başlamıştır.

4.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

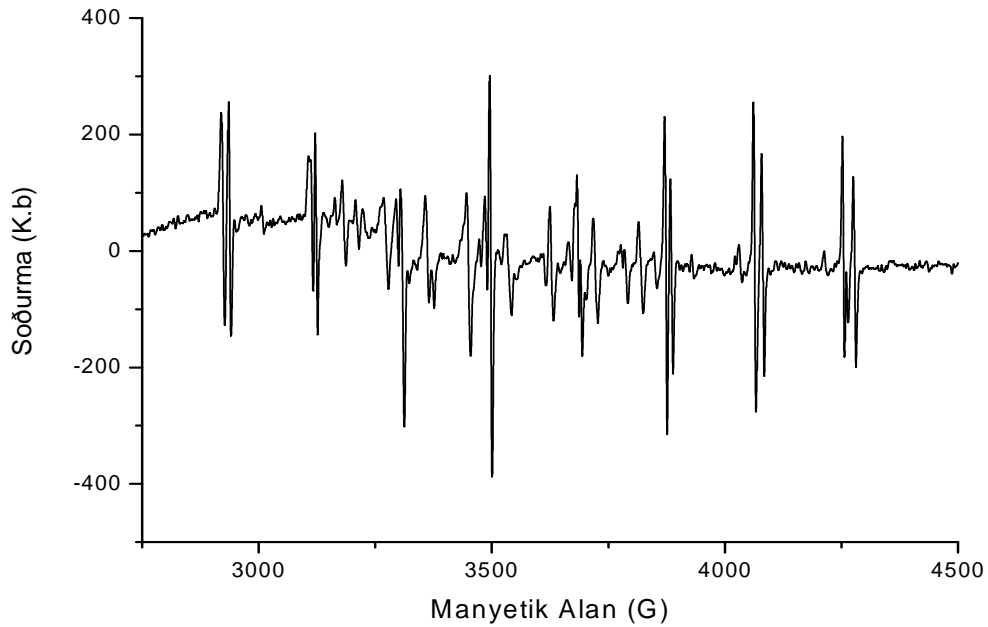
VO^{2+} katkılanırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristali oluşuktan sonra deneysel eksen takımı seçilerek gonyometreye sırasıyla a^*c , a^*b ve bc düzlemleri manyetik alana paralel olacak şekilde takıldı ve bu üç eksen etrafında 0° ve 180° aralığında 5° lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. Spektrumlar incelendiğinde tek kristalin yönelime bağlı olarak değiştiği yani anizotropik bir yapıya sahip olduğu görölmektedir. Manyetik alan a^*c düzleminde ve a^* eksenini boyunca, a^*c düzleminde c eksenini boyunca a^*b düzleminde b eksenini boyunca; a^*c düzleminde b eksenini ile 40° açını yaparken ve son olarak da a^*b düzleminde b ekseniniyle 95° açını yaparken kaydedilen EPR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de görölmektedir.

Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Doğal bollukları sırasıyla %0.25 ve %99.75 dir. Çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ dir. Spektrumda gözlenen çizgiler, bolluk oranını %100’e yakın olan ^{51}V ’den gelmektedir. ^{51}V ’in çekirdek spinini $I=7/2$ olduğu için spektrumunda 8 çizgi görölmektedir.

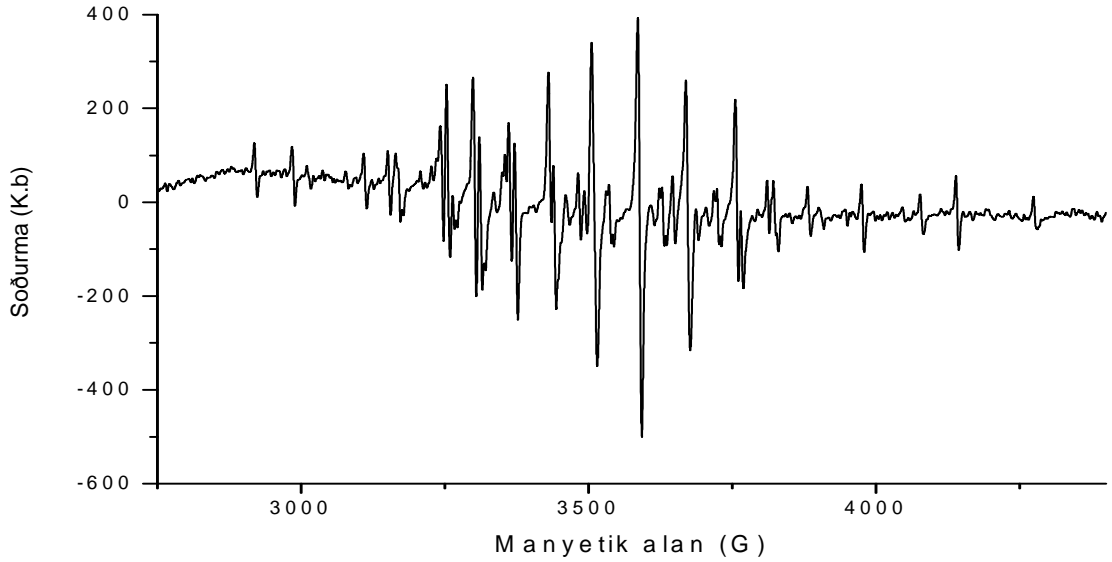
Alınan spektrumların birbirine dik üç düzlemde A^2 değerlerinin açınıya göre değişimlerinin bir bilgisayar programını ile yapılan simölasyonu [Winepr,1996], Şekil 4.13’de verilmektedir. Bu değişimden tek tek tüm çizgiler eğri uydurma yöntemiyle belirlendi ve her bir çizginin g^2 ve A^2 tensörleri oluşturularak çizgiler ayrıldı. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu. Bulunan değerler Tablo 4.2.’de verilmiştir.

Tablo 4.2. VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

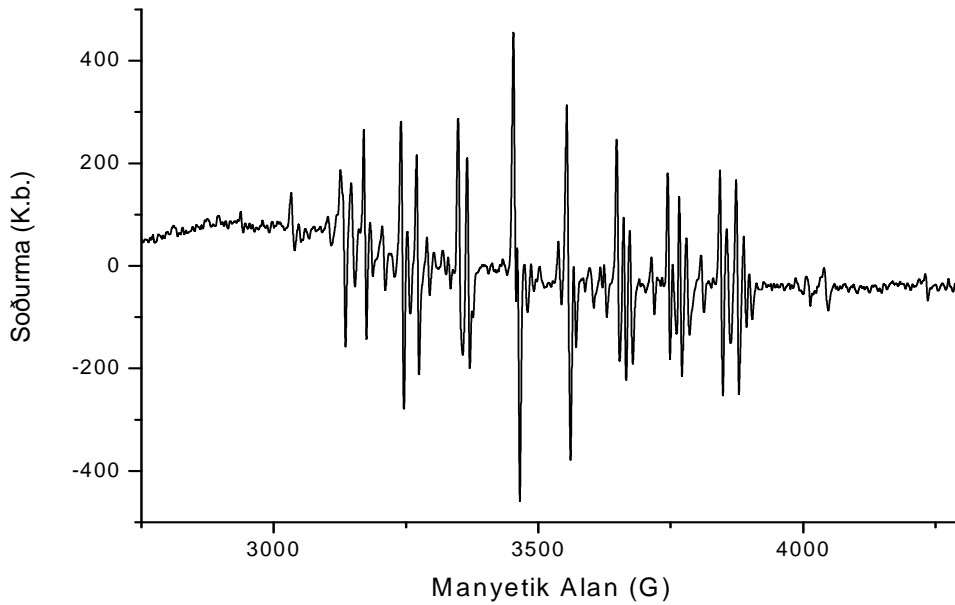
Esas Eksen Değerleri		
\overline{AA} Tensörü	(G)	Yön Kosinüsleri
$\begin{bmatrix} 142.317 & 126.108 & -21.259 \\ 126.108 & 290.696 & 68.360 \\ -21.259 & 68.360 & 69.456 \end{bmatrix}$	$A_1 = 117.6236$ $A_2 = 370.961$ $A_3 = 13.8858$	$(0.703 \ -0.249 \ -0.665)$ $(0.464 \ 0.87 \ 0.164)$ $(0.537 \ -0.424 \ 0.728)$
g tensörü		
$\begin{bmatrix} 3.887 & -0.232 & 0.035 \\ -0.232 & 4.083 & -0.021 \\ 0.035 & -0.021 & 4.043 \end{bmatrix}$	$g_1 = 3.732598$ $g_2 = 4.244362$ $g_3 = 4.037133$	$(0.833 \ 0.548 \ -0.0577)$ $(-0.549 \ 0.815 \ -0.182)$ $(-0.053 \ 0.184 \ 0.981)$



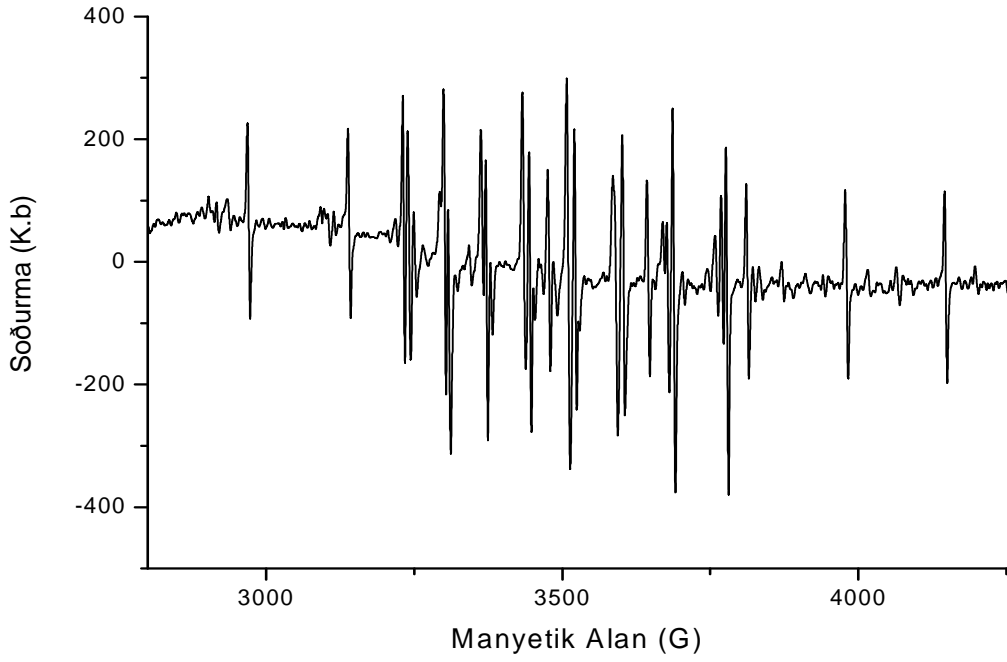
Şekil 4.9 VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve c eksenini boyunca kaydedilen EPR spektrumu



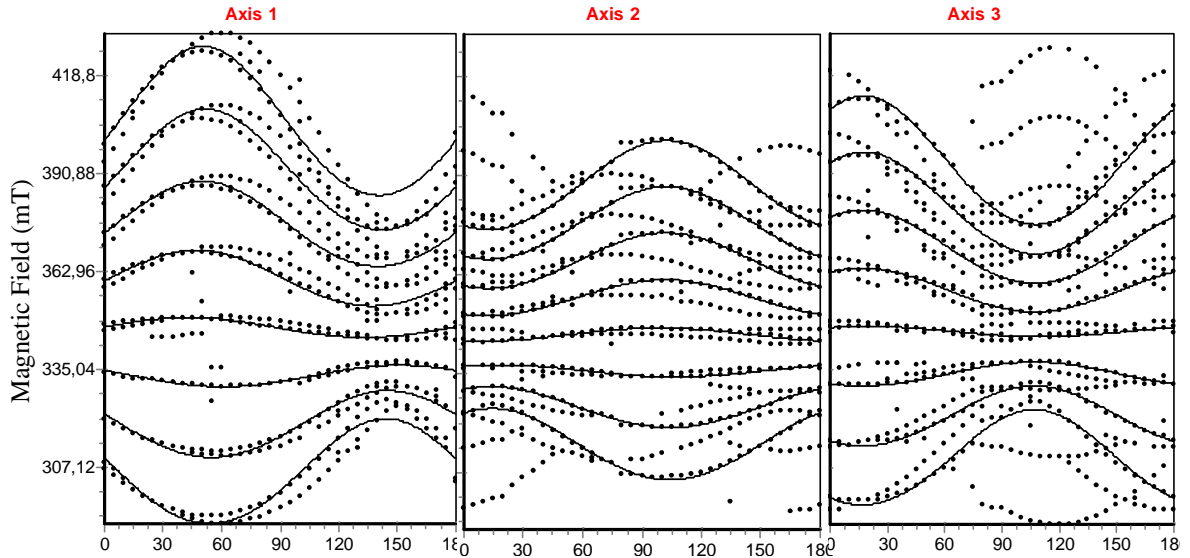
Şekil 4.10 VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve a^* eksenine 40° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.11 VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan (a^*c) düzleminde ve c eksenine boyunca kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.12 VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin oda sıcaklığında, manyetik alan ($a*b$) düzleminde ve b eksenine ile 95° yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.13 VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen çizgilerin manyetik alanın yönelimine göre değişimleri.

4.2.3. Sonuçlar ve Tartışma

VO^{2+} iyonu EPR tekniği kullanılarak moleküler iyonun özellikleri üstüne ana kristal örgünün etkileri, yapı değişmeleri ve bozukluk özelliklerini incelemek için bir katkılama maddesi olarak geniş olarak kullanıldı [Narayana ve ark., 1975; Satyanarayana ve Radhakrishna, 1985; Mısra ve Sun, 1990].

VO^{2+} katkılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ tek kristalinin EPR spektrumlarına bakıldığında her biri sekiz tane aşırı ince yapı çizgisine sahip iki site olduğu görülür. Bunun sebebi, kimyasal olarak özdeş fakat manyetik olarak farklı iki tane VO^{2+} kompleksi olmasındandır. Fakat bu çalışmada sadece bir site üzerinde incelemeler yapıldı. Vanadyum çekirdeğinin ($I=7/2$) eşlenmemiş elektronla etkileşmesi her bir grupta sekiz çizgi oluşmasına sebep olmuştur.

Tablo 4.3. VO^{2+} iyonunun çeşitli örgülerdeki spin-Hamiltonyen parameteleri

Örgü	g_z	g_x	g_y	A_z	A_x	A_y	Referans
$Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$	1.931	2.06	2.009	192	108	37	Bu çalışma, 2009
$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	1.945	2.001	1.977	168.4	49.0	66.8	Rao ve Venkat.,1992
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$	1.934	1.998	1.992	175.4	70.0	66.6	Rao ve Venkat.,1982
$(NH_4)_3C_6H_5O_7$	1.940	2.003	1.992	166.5	56.0	63.9	Rao ve Venkat.,1991
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1.945	1.984	1.987	161.7	65.4	53.4	Salagram, 1980
KHC_2O_4	1.936	1.989	1.989	186.5	88.5	73.5	Salagram, 1980
$Mg(H_2O)_6H_2EDTA$	1.952	1.983	1.987	151.3	64.8	80.7	Naraya ve ark., 1976
Rb_2SO_4	1.931	1.976	1.975	176.7	63.1	67.0	Premchand, 1988

Tablo 4.3 incelendiğinde g değerlerinin genellikle serbest elektron değerinden ($g_e=2.0023$) daha küçük olduğu görülür. Bu küçülme taban durumu, d_{xy} seviyesinin yakın duran uyarılmış durumlarla spin yörünge etkileşmesinden bağlanabilir.

En yüksek ligand şiddetine sahip ligandlar en yüksek izotropik g değerini verirler. $g_{//}$ 'de bu sıralamaya uyar [Yerli,2002]. VO^{2+} katkılılandırılmış $Cs_2Mg(C_2O_4)_2 \cdot 4(H_2O)$ kompleksinin parametreleri de diğer örgülerdeki parametrelere uygun olduğu gözlenmektedir.

4.2.4. VO^{2+} iyonunun bağ katsayıları

Vanadil komplekslerinde bozunmanın derecesi, Fermi temas terimi K ve dipolar terim P parametrelerinden tahmin edilebilir [R.Tapramaz et al, 2000]. Burada P ; elektronun spin açısal momenti ve çekirdek açısal momentinin dipol-dipol etkileşmesi olup aşırı ince yapı sabitleri bu parametreyle doğrudan orantılıdır. K ve P parametrelerini bulmak için $g_{//}$, g_{\perp} , $A_{//}$ ve A_{\perp} için verilen ifadeler kullanılmıştır [Misra ve Sun, 1990; B.P. Maurya, A.Punnoose, M. Umar, R.J.Singh, 1994]. Bu dört eşitlik indirgenerek, iki bilinmeyenli iki eşitliğe dönüştürülmüştür [R.Tapramaz et al,2000]. Bu eşitlikler aşağıdaki gibidir:

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

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

Bu ifadelerdeki β_2^2 , bağların kovalentlik oranıdır. Fermi temas terimi olan K ise izotropik aşırı ince yapı çiftlenimi ile doğrudan ilişkilidir ve çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunun miktarını gösterir, K değerinin azalması kovalentliğin artması anlamına gelir, K 'nin büyümesi ise kovalentliğin azalması anlamına gelir.

Hesaplamalarda $A_{//}$ ve A_{\perp} negatif olarak ve P de 136 G olarak seçilmiştir [Teh ve ark.,1969]. VO^{2+} iyonunun spin-Hamiltonyen ifadeleri de kullanılarak $\beta_2^2 = 0.95$ ve $K = 0.82$ olarak hesaplanmıştır.

Aşağıdaki tabloda diğer bazı çalışmalarda hesaplanan örgülerin κ ve β_2^2 değerleri verilmiştir. Tabloya bakıldığında VO^{2+} iyonunun bu çalışmadaki bağ parametrelerinin diğerleriyle uyumlu olduğu görülür.

Tablo 4.4. VO^{2+} iyonunun çeşitli örgülerdeki moleküler yörüngemsi katsayısı ve Fermi temas terimi

Örgü	κ	β_2^2	Referans
$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	0.82	0.95	Bu çalışma, 2009
$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.712	0.946	Rao ve Venkat.,1992
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.785	0.900	Rao ve Venkat.,1982
$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.721	0.896	Rao ve Venkat.,1991
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.700	0.960	Salagram, 1980
KHC_2O_4	0.840	0.880	Salagram, 1980
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{EDTA}$	0.770	0.670	Naraya ve ark., 1976
$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.880	0.956	Naraya ve ark., 1976

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ organik bileşiğine Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonları katkılanarak oluşturulan tek kristalleri EPR tekniği ile incelenerek; kristalin manyetik özellikleri, kristal yapı içinde oluşan bozukluklar, yerel simetrisi, çevre yapıları araştırılmıştır.

Cu^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali EPR spektrumları incelendiğinde, tek kristalin yönelime bağlı olarak değiştiği yani anizotropik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Elde edilen spektrumların birbirine dik üç düzlemde A^2 değerlerinin açığa göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimden tek tek tüm çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her bir çizginin g^2 ve A^2 tensörü oluşturularak çizgiler ayrılmıştır.

Cu^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında alınan spektrumları incelendiğinde a^*b , a^*c , bc düzlemlerinde Cu^{2+} iyonuna ait dört çizgi görülmüştür. Cu^{2+} iyonu yapı içinde Mg^{2+} iyonunun yerine geçmektedir. Cu^{2+} iyonu oldukça çekici ve atomik yarıçapı Mg^{2+} dan daha küçük olduğu için kolayca girebilmektedir. Kristalin EPR parametrelerinden Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik bir bozulmaya sahip oktahedral bir çevrede olduğu görülmektedir. İncelemeler sonunda hesaplanan esas eksen değerleri arasında $g_x \neq g_y = g_z$ ve $A_x \neq A_y \neq A_z$ şeklinde bir ilişki olduğu görülmektedir.

Yapılan hesaplamalardan anlaşıldığı üzere, elektron zamanının %94'ünü metalin d orbitallerinde, %6'lık kısmını ise ligantlarda geçirmektedir. Taban durumu ise, $|3z^2 - r\rangle$ ile $|x^2 - y^2\rangle$ 'nin karışımıdır. $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesi, $|3z^2 - r\rangle$ yörüngesinden daha büyük olduğu için elektronun zamanının çoğunu $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesinde geçirdiği anlaşılıyor.

VO^{2+} katkılanmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali birbirine dik üç eksen etrafında 0° ve 180° aralığında 5° lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR

spektrumları alındı. Spektrumlar incelendiğinde tek kristalin yönelime bağı olarak değiştii yani anizotropik bir yapıya sahip olduğu görölmektedir.

VO^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin EPR spektrumlarına bakıldığında her biri sekiz tane aşırı ince yapı çizgisine sahip iki site olduğu görülür. Bunun sebebi, kimyasal olarak özdeş fakat manyetik olarak farklı iki tane VO^{2+} kompleksi olmasındandır. Fakat bu çalışmada sadece bir site üzerinde incelemeler yapıldı. Vanadyum çekirdeğinin ($I=7/2$) eşlenmemiş elektronla etkileşmesi her bir grupta sekiz çizgi oluşmasına sebep olmuştur.

VO^{2+} katkılandırılmış $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin parametreleri de diğer örgülerdeki parametrelere uygun olduğu gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

Abraham, A. and Bleaney, B., 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Sayfa 456, Clarendon Press-Oxford.

Ananth K.M., Manoharan P.T., 1993. Single Crystal EPR of VO^{2+} in LiClSO_4 J.Phys. Chem. Solids 54, 835.

Andronenko, S.I., Andronenko, R.R; Vasil'ev, A.V, Zagrebel'nyi, O.A., 2004
Local Symmetry of Cu^{2+} Ions in Sodium Silicate Glasses from Data of EPR
Spectroscopy glass Physics and Chemistry , vol. 30, no.3, pp. 230-235 (6)

Ananth K.M., Manoharan P.T., 1993. Single Crystal EPR of VO^{2+} in LiClSO_4 , J. Phys. Chem. Solids, 54, 835

Apaydm, F., 1991. Manyetik Rezonans "Temel ilkeler Deney Düzenekleri Ölçme Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No:3, Ankara.

Assenheim, H.M., 1966. Introduction to Electron Spin Resonance, Hilger and Watts Ltd. London.

Atherton, N.M., 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications, John-Wiley and Sons-New York.

Avasenov,A.G; Badikov, V.V; Shakurov, G.S., 2003. High Frequency EPR of Cr^{2+} Ions in CdGa_2S_4 , Phys. Solid State, 45(8) ,1451.

Ayscough, P.B.,1967. Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen and Co. Ltd. London.

Ballhausen C. J. and Gray B. G., 1961. The Electronic Structure of Vanadyl Ion. Inorg. Chem., 1, 111-122.

Bandyopadhyay A. K., Isard J. O., Parke S., 1978. Polaronic Conduction and Spectroscopy of Borate Glasses Containing Vanadium. *J. Phys.D:Appl. Phys.* 11, 2559.

Bıyık R., Tapramaz R. and Karabulut B., 2003. EPR Study of Cu^{2+} and VO^{2+} ions in $[\text{NH}_4\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single Crystals. *Z. Naturforsch.* 58a, 499-502.

Bickermann, M.; Irmischer, K.; Epelbaum, B.M.; Winnacker, A., 2004. Analysis of different vanadium charge states in vanadium doped 6H-SiC by low temperature optical absorption and electron paramagnetic resonance *Mater. Sci. Forum* 457-460, 787-790

Bleaney K.D., Bowers K.D. and Pryce M.H.L., 1955. *Roy. Soc., London*, A228,166.

Bozkurt, E., Bazı Tetrametilamonyum Tuzlarının Epr Tekniği İle İncelenmesi, Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Samsun

Breit, G. and Rabi, I. I. 1931. “ Comparison of Viscosity and Molecular Arrangement in Twenty-two Liquid Octyl Alcohols’’. *Phys. Rev.*, 38;2082-2087.

Calvo, R.; Mesa, M.A., 1984. Structural and Magnetic Properties of a Copper-Amino acid Salt: Copper (II) bis(a-Amino Isobutyrate), *J.Chem. Phys.*, 81, 4584-4591.

Chand, P.; Krishna, R.M.; Rao, J.L.; Lakshman, S.V.J., 1993. EPR and optical Studies of Vanadyl complexes in Two Host Crystals of Totton Salts of Thallium, *Radiation Effects and Deffects in Solids*, 127, 245-264.

Chand, P.; Umar, M., 1985. Electron Paramagnetic Resonance Study of Cupper(II) Ions in Single Crystals of Strontium Formate Dihydrate, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 127, 279-286.

Chakradhar R. P. S., Murali A. and Rao J. L., 2000. A study of electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of VO^{2+} ions in alkali calcium borate glasses. *Physica B.* 293, 108-117.

Chu, K.C., 1976. ESR of Vanadyl ion doped Ammonium Sulfate Single Crystal, *J. of Mag. Res.*, 21, 151-152.

Çalışkan B., 2006. Gama Işınlarnın Kimyasal Ve Biyokimyasal Örneklerde Oluşturduğu Serbest Radikal Hasarlarının, Elektron Spin Rezonans Ve Simülasyon Yöntemiyle Belirlenmesi ve Antioksidanların Radikal Hasarları Üzerine Olan Söndürücü Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara.

Dhanuskodi, S; Angeli Mary, P.A.; Sambasiva Rao, P., 2005. Single crystal EPR and optical crystal, *Spectrochimica acta Part A* 61, 721,725 **Carrington, A.;1974.** *Microwave Spectroscopy of Free Radicals*, Academic Press, London-New York.

Düzgün, F., 2007. VO_2^+ Ve Cu_2^+ Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Arsenik, Maleik Ve Pikolin Komplekslerinin Epr İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.

Fujimoto, M.; Janecka, J., 1971. Paramagnetic Resonance of Cu(II) Complexes in " Deuterated Amino-Acid Crystals: Dimethylalanine, α - Glycine, and L -Alanine, *The Journal of Chemical Physics*, 55, 1152-1156.

Garces, N.Y.; Giles, N.C.; Halliburton, L.E.; Nagashio, K.; Feigelson, R.S.; Schunemann, P.G., 2003. Schunemann Electron Paramagnetic Resonance of Cr^{4+} Ions in $CdGeAs_2$ Crystals, *J. Apply. Phys.* 94 (12), 7567.

Gölcük, K.; Altun, A.; Guner, S.; Kumru, M.; Aktaş, B.,2004. Thermal, Vibrational and ESR Studies of Cu(II) bomide bis(p-methylaniline) and bis(m-methylaniline) Complexes, *Spectrochimica Acta Part A*60, 303-309.

Gordy, J.E., 1981. *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*, Jhon-Wiley and Sons Inc., London

Gordy, W. 1980. “ Theory and Applications of Electron Spin Resonance”. John Wiley and Sons Inc., 1, U. S. A.

Harriman, J.E., 1978. The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic Pres, London.

Jain, M., 2004. Electron Spin Resonance of VO^{2+} in LiKSO_4 Single Crystals, Z.Naturforsch. 59a, 488-490.

Karabulut B., 1998. Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO_2^+ ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR incelemesi, Doktora Tezi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Karabulut B. and Tapramaz R., 1999. EPR Spectra of VO^{2+} Doped Ammonium Oxalate Monohydrate Single Crystals. Z. Naturforsch. 54(a), 370-374.

Karabulut, B.; Bulut, A., Tapramaz, R.;1999. An EPR Study of Cu^{2+} Doped Sodium Hydrogen Oxalate Monohydrate Single Crystals, Spect. Lett. 32(4) 571-579.

Karabulut, B.; Tapramaz, R.; Bulut, A., 1999. EPR Study of Cu^{2+} dl- Aspartic Acid Single Crystals, Z. Naturforsch. 54a, 256-260.

Karabulut B., Tapramaz R. and Köksal F., 2004. EPR Spectra of VO^{2+} Doped in $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ Single Crystals. Z. Naturforsch. 59(a),669-673.

Karabulut B., İlkin İ., Tapramaz R., 2005. EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped Trisodium Citrate Dihydrate Single Crystals. Z. Naturforsch 60 (a), 95-100.

Karabulut, B. And Tufan, A., 2006. EPR spectra of Cu^{2+} and VO^{2+} ions n ammonium hydrogen oxalate hemihydrate $[(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4.1/2\text{H}_2\text{O}]$ single crystals, Spectrochimica Acta Part A, 65, 285-291.

Karabulut, B.; İlkin, İ.; and Tapramaz, R., 2005. EPR and Optical Absorption Studies of VO²⁺ doped Trisodium citrate di-Hydrate Single Crystals, Z. Naturforsch, 60a, 95-100.

Karabulut, B.; Tapramaz, R., Köksal, F., 2004. EPR spectra of VO²⁺ Doped in Na₂C₄H₄O₆ Single Crystals, Z. Naturforsch. 59(a), 669-673.

Karpyshev, N.N.; Yakovleva, O.D.; Talsi, E.P.; Bryliakov, K.P.; Tolstikova, O.V.; Tolstikov, A.G., 2000. Effect of Portionwise Addition of Oxidant in Asymmetric vanadium-catalyzed Sulfide Oxidation, J.Molec. Catal. A: Chemical, 157 pp, 91-95.

Kartal, İ.; Karabulut, B.; Köksal, F.; İçbudak, H., 2000. EPR Studies of Cu²⁺ Doped Zinc Saccharin, [Zn(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O Single Crystals, Z. Naturforsch. 55a, 887-890.

Kartal, İ. 1996. “ Cu⁺² ve VO⁺² Katkılandırılmış Cd(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O Tutton Tuzu, VO⁺² Katkılandırılmış CdK₂(SO₄)₂.2H₂O Tuzu; γ ile Işınlanan L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür, (CH₃)₃NHBF₄, [(CH₃)₄N]₂ZnCl₄, [(CH₃)₄N]₂CaCl₄ Tuzlarının EPR ile İncelenmesi” Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38, Samsun.

Kasthuriengan, S.; Soundararajan, S., 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in K₂Zn(SO₄)₂.6H₂O and K₂Mg(SO₄)₂.6H₂O, Journal of Magnetic Resonance, 19, 357-364.

Kim, I.G.; Yeom, T.H.; Lee, S.H.; Yu, Y.M.; Shin, H.W.; Choh, S.H., 2001. Electron paramagnetic resonance studies of Mn²⁺ ions in β-Ba₂O₃ single crystal, J. Apply. Phys., 89(8), 4470.

Kivelson D. and Lee S. K., 1964. ESR Studies + Electronic Structure of Vanadyl Ion Complexes. J. Chem. Physc. 41(7) 1896.

Köksal, F., Kartal, İ., Karabulut, B., 1999. Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{2+} in KHCO_3 Single Crystals, *Zeitschrift für Naturforschung*, 54a, 177-179.

Köksal, F.; Kartal, İ.; Uçun, F., 1996. Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Solid State Commun.*, 98, 1087-1090.

Krishnan, V.G.; Sathyanarayan, S.G.; Sivarama, S.G., 1975. Single Crystals EPR Study of Cu^{2+} in Diglycine Barium Chloride Monohydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 66, 1715-1719.

Lucakova, M.; Kiss, L.F.; Marysko, M.; Mihalik, M.; Mitroova, Z.; Stopka, P.;

Misra, K.S. and Sun, J., 1990. EPR of VO^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals, *Physica B*, 162,331-343.

Misra, S.K.; Sun, J., and Li X., 1991. EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} doped $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystal, *Physica B*, 159,321-329.

Misra, S.K.; Misrak, L.E., 1991. Electron Paramagnetic Resonance Study of Cu^{2+} and Mn^{2+} Doped LiCsSO_4 Single Crystals: *Phys. Rev. B* 48, 135.

Murali, A.; Rao, J.L., and Subbaiah, A.V., 1997. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies on Vanadyl Doped Alkali Tetaborate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 257,96.

Morton, J.R. and Preston, K.F. 1983. “ EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer”. *Journal of Magnetic Resonance*, 52; 457-474.
130

Muncaster R. and Parke S., 1977. ESR-Spectra Of Glasses In System $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ *J. Non-Cryst. Solids*. 24, 399.

Murali, A.; Rao, J. L.; Subbaiah, A. V., 1997. Electron Paramagnetic Resonance

and Optical Absorption Studies on Vanadyl Doped Alkali Tetaborate Glasses, Journal of Alloys and Compounds, 257, 96-103.

Narasimhulu, K.V.; Sunandana, C.S.; Rao, J.L., 2000. Electron Paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ions in $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Journal of Phys. And Chem. Of Solids, 61, 1209-1215.

Narayana M., Sathyanarayan S.G. and Sastry G.S., 1976. Covalency Effects on ESR-Spectra of VO_2^+ in Hexaquo Magnesium Dihydrogen Ethylenediaminetetraacetic Acid. Mol. Phys. 31 (1), 203.

Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. Anorganik Kimya: Temel Kavramlar, 3. Genişletilmiş Baskı, Otak Form-Ofset Basım San., Samsun.

Özkar S., Çetinkaya B., Gül A., Gök Y., 2004. Anorganik Kimya (çeviri kitap), Bilim, Ankara.

Padiyan D.P., Muthukrishnan C., Murugesan R., 2003. EPR of VO^{2+} in Calcium(pikrate)2(bipyridyl)2: Studies on Molecular Orbital Coefficients. J. Mol. Struc. 648, 1-8.

Pake, G.E. and Etsel, T.L., 1973. The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, W.A. Benjamin Inc. Advance Book Program, London.

Poole, C.P. 1967. ‘‘ Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques’’. John-Wiley and Sons., New York.

Rao, K.V.S.; Sastry, M.D.; Venkateswarlu, P., 1968. Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals, The Journal of Chemical Physics, 49, 4984- 4988.

Rao T.B.; Narayana, M., 1981. A Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} in Low-Symmetry Crystal Fields, Phys. Stat. Sol. B 106, 601-606.

Rao, T. B.; Venkateshwarlu, M., 1982. ESR of Vanadyl Ion in Trisodium Citrate Pentahydrate, Solid State Commun. 44, 12, 1617-1619.

Rao, T. B.; Venkateshvarlu. M., 1992. ESR of Vanadyl Ion in Tripotassium Citrate, Solid State Commun. 82, 10, 837-839.

Raju B.D.P., Narasimhulu K.V., Gopal N.O., Rao J.L. 2003. EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in $KZnClSO_4 \cdot 3H_2O$ single crystals-an observation of superhyperfine structure. J. Phys. Chem. Solids., 64, 1339-1347.

Satyanaravana, N., 1986. EPR Studies of Cu^{2+} Ion in $CdK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ single Crystals, J. Phys. Chem. Solids. 47, 55-58.

Shah, Vishal-Verma, P., Stopka, P.; Gbrial, J., 2003. Decolorization of dyes with copper(II)/organic acid/hydrogen hydrogen peroxide systems. Applied Catalysis B: Environmental, 46, 287-293.

Sroubek, Z.; and Zdansky, K., 1966. Journal Chemical Phys., 44, 3078.

Tapramaz, R.,1991. Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun

Tapramaz, R.; Karabulut, B.; Köksal, F., 2000. EPR Spectra of VO and Cu ions in Diammonium D-tartrate Single Crystals, Journal of Phys., 61, 1367-1372.

Tufan, A., 2006. VO^{2+} ve Cu^{2+} İyonu Katkılandırılmış Oksalatlı ve Sitratlü Bileşiklerin EPR ve Optik Absorpsiyon İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, OMÜ, Fen B., Samsun.

Vasanth K., Mary P. A. A. and Dhanuskodi S.. 2002. EPR and Optical Absorption Studies of VO(II)-doped Zinc Tris Thiourea Sulfate , Spectrochimica Acta Part A 58 (2002) 311-316.

Venkataraman, B., 1996. Five Decades of India, Indian J. of P. Appl. Phy., 34, 273-305.

Viswanath, A.K. and Radhakrishna, S., 1991. EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals, J. Phys. Chem. Solids, 52, 227- 248.

Weil, J.A.; Bolton, J.R.; Wertz, J.E.. 1993. Electron Paramagnetic Resonance, Canada

Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E., 1994. Electron Paramagnetic Resonance, John Wiley & Sons Inc., New York, 495p

Wetz, J.E. and Bolton, J.R., 1972. Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc-Graw-Hill, New York.

WINEPR SimFonia Versiyon 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH,1996.

Yerli, Y., 2002 Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama Ve Işınlama İle Oluşturulan Bozuklukların EPR İle İncelenmesi, Doktora Tezi, OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Yerli, Y.; Köksal, F.; Karadağ, A.,2002. EPR of Cu^{2+} in Cadmium Saccharin $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{HydEt-en})_2]$ Complexes in Single Crystal and Powder Forms. Appl. Magn. Reson., 43-49

Yerli, Y.; Köksal, F.; Karadağ, A., 2003. EPR of Cu^{2+} and VO^{2+} in a Cobalt Saccharin Complex, $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Single Crystals. Solid State Sci., 1319-1323.

Yu, J.T., Liu, K.T. and Jeng, Y.H., 1994, Structural Phase Transitions in $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$ studied by the EPR of the $(\text{CH}) N_{+33}$ radicals, Solid State Commun. 89(6), 543-547

Zavoisky, E. 1945. “ Paramagnetic Relaxation” . J. Phys., 9; 211-245.

Zhou, H.; Hoffman, D.M.; Meyer, B.K., 2003. Magnetic Resonance Investigations of Mn^{2+} in ZnO Nanocrystals, J.Appl. Phy., 94, 1965.

ÖZGEÇMİŞ

Songül ÜSTÜNDAĞ, 1981 yılında Samsun'un Bafra ilçesinde doğdu. İlköğretimini Yakıntaş İlköğretim Okulu'nda, orta öğretimini Bafra Lisesi'nde tamamladı. Yüksek öğretim hayatına Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde başladı, 2004 yılında lisans diploması aldı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayan Üstündağ, 2006 yılından bu yana Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk sahibidir.