

**ZEOLİTLERE EMDİRİLEN
KİMYASAL MADDELERİN VE Cu^{+2}
KATKILANDIRILMIŞ GLİSİNİN
EPR SPEKTROSKOPİSİYLE
İNCELENMESİ
CEM CÜNEYT ERSANLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

67301

II

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZEOLİTLERE EMDİRİLEN KİMYASAL
MADDELERİN VE Cu^{+2} KATKILANDIRILMIŞ
GLİSİNİN EPR SPEKTROSKOPİSİYLE
İNCELENMESİ**

CEM CÜNEYT ERSANLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

DOÇ.DR. RECEP TAPRAMAZ

SAMSUN-1997

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 12/09/1997 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

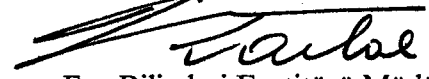
Başkan: Doç. Dr. Recep TAPRAMAZ

Üye: Doç. Dr. Fahri ÇELİK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylanm.

14.10.1997

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu çalışma başlıca üç kısımdan oluşmuştur. Birinci kısımda, başka zeolitlerde paramanyetik merkezler oluşturan NH₃, HCl, H₂S ve CO₂ gazlarının clinoptilolit zeolitine emdirilmesi incelendi. Fakat paramanyetik özellik görülemediğinden EPR incelemesi yapılamadı.

Çalışmanın ikinci kısmında, zeolitlere Mn⁺², V⁺⁴, nitroksit radikali, Cu⁺², adsorblatılarak, katı ve sıvı hal reaksiyonu ile katyonik pozisyonlara iyon yerleştirilerek EPR ile incelendi. Bu çalışmalarda Z15, bentonit, clinoptilolit, sepiolit, filipsit, sentetik type 3A, 4A, 5A ve 13X zeolitleri kullanılmıştır. Bunlardan clinoptilolit, Z15 ve sentetik type 4A zeolitlerinde nitroksit radikali tek çizgi vermektedir. Bunun nedeni, elektronun oksijen üzerine kaymasıdır.

Çalışmanın son kısmında ise Cu⁺² katkılanmış Glisin EPR ile incelenmesi yapıldı. Oda sıcaklığında, manyetik alan kristalin ab düzleminde c eksenini etrafında döndürüldüğünde Cu⁺² iyonlarına ait tek site, fakat a (magnetik alan bc düzleminde) ve b (magnetik alan ac düzleminde) ekseninde döndürüldüğünde iki site gözlemlendi. Esas eksen değerleri birinci site için, g_{iz.}=2,0747, A_{iz.}=72 ve ikinci site için g_{iz.}=2,0761, A_{iz.}=73 olarak bulundu. Spektrumun çözümlenmesinde bu tür karmaşık spektrumların çözümlenmesi için geliştirilmiş bir program kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Epr, zeolit, glisin, geçiş metalleri ve emici(madde).

ABSTRACT

In the first part of this work Industrial gases and wastes NH_3 , HCl , H_2S and CO_2 were adsorbed to the natural zeolite clinoptilolite. But no paramagnetic species is observed in this zeolite, though the same gases forms paramagnetic centers in some other zeolites.

In the second part, transition metal ions, Mn^{2+} , Cu^{2+} and V^{4+} are introduced into the zeolites to see where they resides. In addition, in order to see the dynamics of the cation sites of the zeolites, nitroxide radicals are introduced in to the zeolites, and it is observed that some zeolites unusually changes the electronic distribution of the nitroxide radical.

In the third part, Cu^{2+} metal ion was doped into Glycine and the EPR parameters of the complex were measured In order to resolve this sort of sophisticated spectra, a computer program was developed.

Key words: Epr, zeolite, glycine, translation metals and absorbent.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenim süresince yetişmemiz için her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Fevzi KÖKSAL' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Başta konu seçiminde, planlanmasında, laboratuvar çalışmalarında olmak üzere araştırmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam, Sayın Doç.Dr. Recep TAPRAMAZ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarımnda yardımcı olan Yard.Doç.Dr. İbrahim KARTAL ve Araş.Gör. Bünyamin KARABULUT' a da teşekkür ederim.

Cem Cüneyt ERSANLI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ	3
2.1 Elektron Spini	3
2.2 Dipol momentler	4
2.2.1 Elektronun Yörünge Dipol Momenti	5
2.2.2 Elektronun Spin Dipol Momenti	7
2.2.3 Elektronun Toplam Dipol Momenti	8
2.3 Spin-Manyetik Alan Etkileşmesi ve Rezonans Koşulu	10
3. SPİN HAMILTONİENİ	12
3.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmeleri	12
3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	14
4. ZEOLİTLER	16
4.1 Zeolitlerin Bileşimi ve Yapısı	16
4.2 Kaviteler ve Kanallar	19
4.3 Zeolitlerin Suyunun Alınması	27
4.4 Endüstriyel Kullanım Alanları ve Özellikleri	29
5. EPR SPEKTROMETRESİ	31
5.1 Spektrometrenin Yapısı	31
6. NİTROKSİT RADİKALI VE SPİN ETİKETİ	35
6.1 Spektral Anizotropi ve İzotropi	35
7. BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38

7.1 Numunelerin Elde Edilmesi	38
7.2 Clinoptilolit Zeolitine NH ₃ ,HCl, H ₂ S ve CO ₂ Gazlarının Emdirilmesi	38
7.3 Zeolitlere Metal Komplekslerinin Emdirilmesi	39
7.3.1 Numunelerin Hazırlanması	39
7.3.1.1 MnCl ₂ .4H ₂ O Adsorbsiyonu	39
7.3.1.2 V ⁺⁴ Adsorbsiyonu	40
7.3.1.3 Nitroksit Radikalinin Adsorbsiyonu	40
7.3.2 Spektrumların Alınması ve Yorumlanması	40
7.4 Mn(CH ₃ COO) ₂ ve TMA CuCl ₄ Adsorbsiyonu	51
7.5 CuCl ₂ .2H ₂ O Adsorbsiyonu	54
7.6 Cu ⁺² Katkılandırılmış Glisinin EPR İle İncelenmesi	55
7.6.1 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	55
7.6.2 Kristallerin Hazırlanması	56
8. SONUÇLAR	64
9. KAYNAKLAR	65
10. EK	67
11. ÖZGEÇMİŞ	80

1. GİRİŞ

1945 yılında ortaya çıkan EPR, incelenebilecek maddelerin paramanyetik olmasını gerektirmesine rağmen, ayırma gücünün yüksek olması ve pek çok maddenin çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle paramanyetik yapılabilmesi sebebiyle müstesna yerini korumaktadır.

EPR spektroskopisinin inceleme sahasını oluşturan maddeler geçiş elementlerini içeren bileşik ve kompleksler olabileceği gibi, çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle oluşturulan radikaller de olabilir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır: Gama ve x-ışınları ile ışınlama, mor-ötesi ışınla ışınlama, gaz fazında elektrik boşalması, farklı sıcaklık ve basınç, yüksek enerjili parçacıklara karşı tutma, yavaş oluşan kimyasal reaksiyonların basamakları, moleküllerin davranış ve kinetiğini incelemede, hızlı oluşan reaksiyonlarda kullanılan spin tuzaklama yöntemi ve büyük biyolojik moleküllerin incelenmesinde kullanılan spin etiketleme yöntemi gibi yöntemlerdir.

Uzun yıldan beri zeolitler, su yumuşatmada kullanıldığı gibi, katyon değiştirici olarak ve hatta farklı boyut ve şekilleri ayıran moleküler elek olarak da yararlı olmaktadır. Bununla birlikte son zamanlardaki araştırmalar onların çoğunun son derece spesifik olan reaksiyonlarının geniş değişkenliğinde katalizör olarak faaliyet görmesinde yoğunlaştı ve bu amaçtan dolayı endüstride şu anda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak 40 farklı doğal zeolit karakterize edilirken, 150 kadar da yapay zeolit türü mevcuttur.

Zeolitler, ilk defa 1756 yılında İsveçli minerolog Baron Axel Cronstedt tarafından tanımlandılar. İyi tanımlanmış kanal ve kaviteli katı anyon yapılarına bağlı olan kristalimsi alümino silikatların bir sınıfıdır. Bu kaviteler değiştirilebilir metal katyonları (Na^+ , K^+ , vb.) lerini içerir ve tekrar hareket ettirilebilir tekrar yeri değiştirilebilir. Bu kristallere, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamında "**ZEOLİT**" adı verilmiştir (Flanigen, 1991).

Katı hal reaksiyonu kullanılarak yüksek silika zeolitlerin katyonik konumları içerisine farklı polivalent iyonların konmasına izin verildiği görüldü.

Bu çalışmada, elde bulunan bazı doğal ve yapay zeolitlerin absorblayabildikleri bazı sıvı gazlar incelemeye alınmıştır. Bunun yanında zeolit kavitelerine yerleşen

kompleksler ve katı-sıvı fazda meydana gelen iyon değişimi incelenmiştir. Ayrıca, spin etiketleme yöntemi ile, zeolitlerin katyon bölgelerinin dinamik davranışları gözlenmeye çalışılmıştır.

Önemli bir aminoasit olan glisinin içine katkılanırılan Cu^{+2} metal iyonun oluşturduğu kompleks, yapının parametreleri ölçölmüştür. Gözlenen spektrumun çözümlenebilmesi için daha önceden kullanıla gelen bir program daha kullanışlı ve çabuk sonuç verecek şekilde geliştirilmiştir.



2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEKNİĞİ

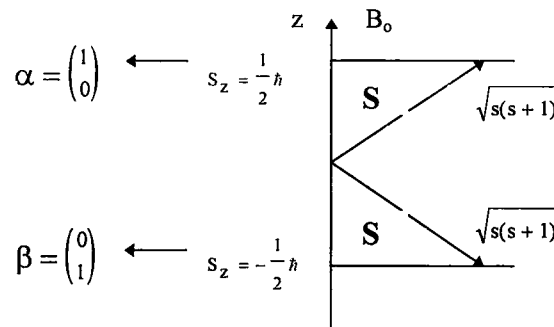
2.1 Elektron Spini

Elektron, proton, nötron gibi bazı temel parçacıkların, iç yapılarındaki yük dağılımından kaynaklanan spin dipol momentleri ve ona bağlı olarak spin açısal momentumları vardır. Her açısal momentumunun bir kuantum sayısı olacağından elektron, proton, ve nötron gibi parçacıkların spin açısal momentum kuantum sayısı $s = \frac{1}{2}$ olup bunlar Fermi-Dirac istatistiğine uyan parçacıklardır (Aygün ve Zengin 1992).

1925 te, Uhlenbeck ve Goudsmit, atom spektrumlarının yeterince iyi bir yorumu için elektronun bir yörüngede hareket edip etmediğinden bağımsız olarak elektron spini denilen ve manyetik momentle orantılı bir hareketin olması gerektiği varsayımını yaptılar. 1927 de Philipps ve Taylor, Stern-Gerlach deneyini düşük sıcaklıkta tekrarladılar. Düşük sıcaklıklarda hidrojen atomunun spin açısal momentumu sıfırdır ve dolayısıyla manyetik momentleri sıfırdır. Buna rağmen demet iki simetrik bileşene ayrılmıştır. Buna göre Schrodinger teorisinin yanlış olmadığı ama eksik olduğu, elektronun Schrodinger teorisinde olmayan başka bir açısal momentumunun olabileceği düşünüldü ve klasik olarak spin hareketi yapan bir parçacığın iç yükünün bu hareketten dolayı bir iç dipol momentini oluşturacağı düşüncesiyle, bu harekete spin açısal momentumu denilmiştir. Spin açısal momentumu da kuantumlanma açısından aynı özellikleri göstereceğine göre, kuantum mekanikte, büyüklüğü

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.1.1)$$

ile verilir.



Şekil 2.1.1 Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan parçacıkların spin-uzayı.

Atom üzerine z-yönünde bir dış manyetik alan uygulandığında, spinin bu dış manyetik alanla etkileşmesi sonucunda yönelmesinde iki olasılık vardır. Yani S nin z-yönündeki bileşeni için

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (2.1.2)$$

olur. Bu durumda atomun bir n tabakasına yerleştirilebilen elektron sayısı

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2 \left[2 \frac{n(n-1)}{2} + n \right] = 2n^2 \quad (2.1.3)$$

olur. Spin durumları Şek.2.1.1 de gösterilmiştir. Bu durumların sayısı, $2S+1$ olacaktır. $S=\frac{1}{2}$ olduğundan durum sayısı 2 dir. Bu durumda, spini $\frac{1}{2}$ olan parçacıkların spin uzayını geren iki baz vektörü vardır. Bu baz vektörleri birer sütun matrisi ile gösterilirler. Bunlara spin dalga fonksiyonu da denir ve Şek.2.1.1 de α ve β ile gösterilmiştir. Fakat, her iki durumda da S spininin z eksenine paralel olmadığına dikkat edelim, çünkü $S=\frac{1}{2}$ için vektörün büyüklüğü $|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ ve $S_z = \frac{1}{2}\hbar$ veya $-\frac{1}{2}\hbar$ olacağından S_z nin $|S|$ den küçük olduğu görülür. Yani spin vektörü z eksenine paralel olmaz.

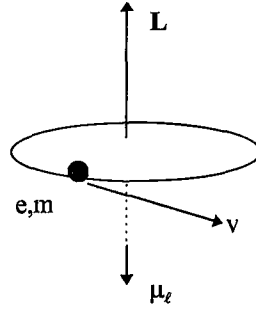
2.2 Dipol Momentler

Elektronun spin açısal momentumunun varlığı konusunda birçok deneysel kanıt vardır. Fakat, bu kanıtların büyük çoğunluğu dolaylıdır. Spin özelliği açısal momentum olarak değil de, dönen bir elektrik yükünün manyetik momenti şeklinde kendini gösterir.

Her açısal momentuma bir dipol momenti eşlik edeceğine göre atomlarda yörünge dipol momenti, spin dipol momenti, toplam dipol momenti ve çekirdek dipol momentinden söz etmek mümkündür.

2.2.1 Elektronun Yörünge Dipol Momenti

Bohr yörüngesinde dolanan elektron bir i akımı oluşturur. r yarıçaplı yörüngede dolanan elektronun yörünge açısai momentumu, hızı ve yörünge manyetik dipol moment vektörlerinin yönleri Şekil 2.2.1 de gösterilmiştir. Noktasal bir elektronun çekirdek etrafında



Şekil 2.2.1 Elektronun açısai momentumu ve yörünge dipol momentini.

dairesei bir yörüngedeki hareketinin manyetik özelliklerini ele alalım. Bir i akım çevriminin süpürdüğü yüzey alanı A ise, \mathbf{B} dış manyetik alanında buna etkiyen dönme momentini (tork)

$$\boldsymbol{\tau} = i\mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (2.2.1)$$

Burada \mathbf{A} , büyüklüğü yönü dönme düzlemine dik olan yüzey vektörüdür. Dönme momentini şöyle de yazılabilir.

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (2.2.2)$$

burada $\boldsymbol{\mu}$ vektörü, içinde i akımı bulunduran r yarıçaplı bir halka için

$$\boldsymbol{\mu}_\ell = i\mathbf{A} \quad (2.2.3)$$

ve, yörünge dairesei olduğundan, $A = \pi r^2$ ile

$$\mu_{\ell} = iA = i\pi r^2 \quad (2.2.4)$$

olur. Elektron yükü e büyüklüğünde olup, bir noktadan birim zamanda geçiş sayısı (yani frekansı) $\nu / (2\pi r)$ olur. Buna göre akımı veren

$$i = -\frac{e\nu}{2\pi r} \quad (2.2.5)$$

ve açısal momentumu veren

$$L = mvr = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad (2.2.6)$$

formülleri birleştirildiğinde

$$\mu_{\ell} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (2.2.7)$$

bulunur. Burada

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ J / Tesla(T)} \quad (2.2.8)$$

olup, Bohr Manyetonu adını alır. Sonuç olarak, atom yörüngesindeki elektronun yörünge manyetik dipol momenti Bohr manyetonu cinsinden

$$\mu_{\ell} = -\mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (2.2.9)$$

şekline dönüşür. Yörünge dipol momenti vektörel olarak

$$\mu_{\ell} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad (2.2.10)$$

şeklinde de yazılır. Bu bağıntıdan ve Lande g çarpanından yararlanılarak son denkleminiz

$$\mu_{\ell} = \frac{g_{\ell}\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad (2.2.11)$$

şekline dönüşür. Bu son denklemin skaler olarak yazılırsa

$$\mu_{\ell} = g_{\ell}\mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (2.2.12)$$

olur. Burada karşılaşılan yörünge Lande çarpanını da içerecek şekilde dipol momentin açısal momentuma oranı

$$\frac{|\mu_{\ell}|}{|\mathbf{L}|} = \frac{g_{\ell}\mu_B}{\hbar} = \gamma_{\ell} \quad (2.2.13)$$

yörünge jiromanyetik oran adını alır. Bu durumda

$$\mu_{\ell} = \gamma_{\ell} \mathbf{L} \quad (2.2.14)$$

olur.

2.2.2 Elektronun Spin Dipol Momenti

Elektronlar atomun çekirdeği etrafında yörüngelerde dolarken aynı zamanda spin hareketi de yapmaktadır. Bu hareketten kaynaklanan bir spin dipol momentleri olduğu deneysel olarak gözlenmiştir. Elektronların spin dipol momentini kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Ancak elektronların iç yapısında yük dağılımının şekli bilinmediği için spin dipol momentini hesaplamak pek kolay olmaz. Ancak yörünge dipol momentine benzetilerek aşağıdaki formüller yazılabilir. Elektronların spin

kuantum sayısı $s=1/2$ olduğu deneysel olarak da tespit edilmiştir. Spin açısai momentumu

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (2.2.15)$$

olur. Deneysel gözlemlerden de yararlanarak, Lande g çarpanı ile

$$\mu_s = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} S \quad (2.2.16)$$

olur. Aynı denklem skaler olarak yazılırsa

$$\mu_s = g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\sqrt{3}\mu_B \quad (2.2.17)$$

olur. Yine yörünge dipol momentini tartışmasına paralel olarak

$$\frac{|\mu_s|}{|S|} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} = \gamma_s \quad (2.2.18)$$

spin jromanyetik oran tanımlanır.

2.2.3 Elektronun Toplam Dipol Momenti

Atoma bağlı bir elektronun hem yörünge hem de spin dipol momentini olacağına göre bu iki küçük moment etkileşecek ve bir bileşke dipol momentini oluşturacaktır. Bu oluşum açısai momentum operatörleri (vektörleri) cinsinden:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.2.19)$$

olarak yazılır. Burada \mathbf{J} ye toplam açısai momentum vektörü denir. Aynı oluşum dipol momentleri cinsinden yazıldığında, Şekil 2.2.2 de gösterilen vektör toplamı ile

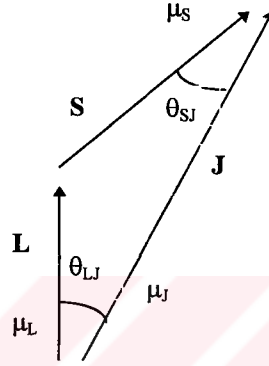
$$\mu_j = \mu_\ell + \mu_s = \mu_\ell \cos\theta_{LJ} + \mu_s \cos\theta_{SJ} \quad (2.2.20)$$

ve

$$\cos\theta_{LJ} = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2JL} \quad (2.2.21)$$

$$\cos\theta_{SJ} = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2SJ} \quad (2.2.22)$$

olur.



Şekil 2.2.2 Toplam manyetik momentin \mathbf{J} ye paralel bileşenin bulunma şeması.

μ_ℓ ve μ_s ın daha önce türetilen ifadeleri bu son denklemlerde kullanılarak μ_j için açık ifade bulunur.

$$\mu_j = \frac{g_j \mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \quad (2.2.23)$$

ifadede g_j , toplam Lande çarpanıdır. İfade skaler olarak

$$\mu_j = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.2.24)$$

olur. Burada karşılaşılan toplam açısal momentum kuantum sayısı J ,

$$(\ell - S) \leq J \leq (\ell + S) \quad (2.2.25)$$

aralığında değerler alır ve $J = (\ell + S), (\ell + S - 1), (\ell + S - 2), \dots, (\ell - S)$ şeklinde kuantumludur. m_j ise $-j$ den $+j$ ye kadar değişen $(2j+1)$ farklı değer alır.

Elektronun toplam dipol momenti içinde spin bileşenin de olması atomik spektroskopide yeni spektral çizgilerin ortaya çıkmasına yani spektral yarılmalara sebep olur. Elektron spini sebebiyle oluşan spektral yarılmalar ince yapı yarılmaları olarak adlandırılır (Aygün ve Zengin 1992).

2.3. Spin-Manyetik Alan Etkileşmesi ve Rezonans Koşulu

H şiddetinde manyetik dipol momenti μ olan bir parçacık bir manyetik alan içine konulduğu zaman dipol momentinin alanla etkileşme enerjisi

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (2.3.1)$$

olur. Burada dipol momenti elektron spininden kaynaklandığı için, g_e , elektron için Lande çarpanını göstermek üzere

$$\mu_e = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e} \mathbf{S} = -g\beta \mathbf{S} \quad (2.3.2)$$

kullanılarak enerji,

$$E = -g_e \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.3.3)$$

yazılır. Manyetik alan doğrultusu z yönünde seçildiğinde elektron için S_z bileşenleri $\mp \frac{1}{2}$ değerlerini alır ve

$$E = \mp \frac{1}{2} g_e \beta H_z \quad (2.3.4)$$

olarak elde edilir. Bu belirli iki durum arasındaki enerji farkı da

$$\Delta E = g_e \beta H_z \quad (2.3.5)$$

olur. Elektromanyetik dalganın frekansı ν ise h Planck sabiti olmak üzere $\Delta E = h\nu$ olur. Sonuçta Denk.(2.3.5) yeniden

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.3.6)$$

olarak yazılır. Bu son ifade EPR için gerekli ve yeterli koşuldur. EPR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için g faktörü $g=2$ olmak zorundadır. Fakat gerçekte böyle değildir. Relativistik Dirac denkleminin çözümü sonucu bu değer teorik olarak, $g_e = 2,002319288$ olarak bulunmuştur (Tapramaz 1991; Harriman 1978' ten).

3. SPİN HAMILTONİENİ

Moleküllerin ve atomların değişik enerji mertebelerine karşılık gelen hamiltonieni birçok terimden oluşur. Bu terimler, elektronik geçiş, titreşim geçişi ve dönü geçişine karşılıktır ve enerjileri $E_{\text{elek.}} > E_{\text{tit.}} > E_{\text{dönü}}$ dür. Bu enerji elektromanyetik spektrumun 3 – 35GHz mikrodalga bölgesine karşılık gelmekte olup, EPR spektroskopisi bu bölgeye girer. Bu bölgedeki önemli hamiltonien terimleri;

$$H = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} - \beta_n \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}}_n \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I} + \lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \dots \quad (3.1)$$

olarak alınabilir. Bu terimlerin anlamları şunlardır:

$H_1 = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S}$: Elektron spini ile manyetik alan arasındaki etkileşme enerjisini (elektron zeeman),

$H_2 = -\beta_n \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}}_n \cdot \mathbf{I}$: Çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşme enerjisini (çekirdek zeeman),

$H_3 = \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I}$: Elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşme enerjisi (aşırı ince yapı),

$H_4 = \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{S}$: İki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşme enerjisini (ince yapı),

$H_5 = \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I}$: Çekirdek spinleri arasındaki çekirdek dört kutuplu etkileşme enerjisini,

$H_6 = \lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$: Spin yörünge etkileşmesini temsil ederler [Assenheim, 1967].

Bu terimlerden etkili olanlar ayrıntılarıyla aşağıda açıklanacaktır.

3.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmeleri

H_1 ifadesi ile verilen elektron zeeman etkileşmesi, spin-yörünge ve manyetik alan-yörünge etkileşmelerini de içerecek biçimde yeniden ele alındığında;

$$H_{\text{SH}} = g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Birinci terimde g_e , serbest elektronun g faktörü, ikinci terimdeki λ , spin-yörünge etkileşme sabiti ve üçüncü terimde, manyetik alan-yörünge etkileşmesidir.

Hamiltonien terimini \bar{g} tensörü içinde topladığımızda;

$$H_{SH} = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{g} \cdot \mathbf{S} \quad (3.3)$$

olur. Buradaki \bar{g} tensörü; ikinci dereceden, gerçel simetrik ($g_{ij}=g_{ji}$; $i,j=x,y,z$) bir tensördür. Buna göre hamiltonien ifadesi

$$H_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. Keyfi bir koordinat sisteminde kurulan \bar{g} tensörü bir benzerlik dönüşümü ile köşegen hale getirilip g nin esas eksen değerleri bulunabilir. Sonuçta bulunan g faktörünün esas eksen değerlerine g_x , g_y ve g_z denilirse, bunların ortalama değeri,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (3.5)$$

paramanyetik merkezin veya radikalın izotropik g faktörüdür. Bu değer, o radikalın eğer gözlenebiliyorsa sıvı ortamlarda radikalın hızlı ve sürekli hareketleri nedeniyle gözlenen değerdir. Fakat toz veya polikristal örneklerde radikalın dönmesi kısmen ya da tamamen engellendiği için g faktörü ortalananmaz ve spektrum g faktörünün bütün yönelimlerdeki değerlerinin üst üste gelmesiyle oluşur. Eğer g faktöründeki anizotropiklik büyükse, yani esas eksen değerleri çizgi genişliğinden daha büyük alanlara yayılmışsa, toz ve polikristal spektrumlarında g_x , g_y ve g_z değerleri gözlenebilir.

g faktörünün esas eksen değerlerinin üçü birbirinden farklı olabilir, üçü birbirine eşit olabilir, veya ikisi birbirine eşit biri farklı olabilir. Bu durumda sistem eksensel simetriktir. Eksensel simetri durumunda simetri eksenine paralel doğrultuda ölçülen esas eksen değeri $g_{//}$ ve buna dik doğrultuda ölçülene g_{\perp} denir ve ortalama değer,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad (3.6)$$

bulunur. Bu durum, $g_{//}$ ve g_{\perp} farklı çizgi genişliğine göre büyükse toz ve polikristal spektrumlarında gözlenebilir.

3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Deneysel olarak gözlenen bir EPR spektrumu bağıl şiddetleri aynı veya birbirinin katları olan birçok çizgiden oluşur. Elektron sadece dış manyetik alanla etkileşseydi, tek bir EPR çizgisi verecekti. Böyle bir spektrumdan elde edilebilecek bilgiler de sınırlı olacaktı. Elektronun çevresindeki spini sıfırdan farklı çekirdeklerle etkileşerek birden fazla çizgi vermesi “aşırı ince yapı” etkileşmesi olarak isimlendirilir. Sıvı ve gaz ortamlarda kaydedilen EPR spektrumlarında hızlı ve rasgele dönme hareketlerinden dolayı ince yapı etkileşmesi gözlenmemesi gerekirdi. Fakat bunun aksine ince yapı her zaman gözlenmektedir. Bu durum, ince yapıya dipolar etkileşmenin yanında sabit bir katkının daha olduğunu gösterir. Bu etkileşme Fermi Etkileşmesi olarak alınır.

Aşırı ince yapı yarılımlarının esas eksen değerlerine A_1, A_2, A_3 denirse, bunların ortalama değeri olan

$$\bar{a} = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 + A_3) \quad (3.7)$$

izotropik aşırı ince yapı yarılmasıdır veya diğer ifadesiyle Fermi etkileşmesidir. Ayrıca, sıvı ortamlarda, hızlı dönmeden ötürü dipolar etkileşmeler ortalanan ve sadece izotropik değer gözlenir. Bu izotropik aşırı ince yapı yarılması elektronun küresel simetriye sahip atomik s yörüngesinde bulunma olasılığının bir ölçüsüdür.

Aşırı ince yapı yarılımlarının esas eksen değerinin üçü de birbirinden farklı ise sistem tamamen *anizotropik* (ortorombik), üçü birbirine eşitse *izotropik*, ikisi eşit biri farklıysa, sistem *eksensel simetriktir*. Radikalin simetri eksenine paralel doğrultudaki değer $A_{//}$, buna dik değer iki eksen doğrultusundaki değerler de A_{\perp} olarak gösterilir ve böyle durumda ortalama değer,

$$\bar{a} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (3.8)$$

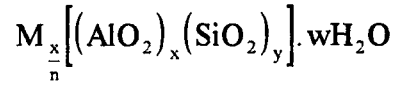
olur (Apaydın, 1991).



4. ZEOLİTLER

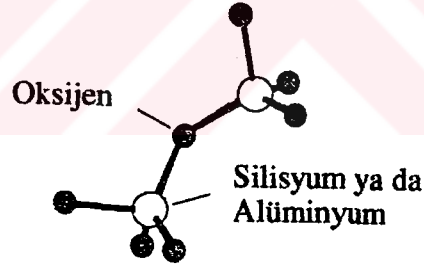
4.1. Zeolitlerin Bileşimi ve Yapısı

Zeolit bileşimi için genel formül;



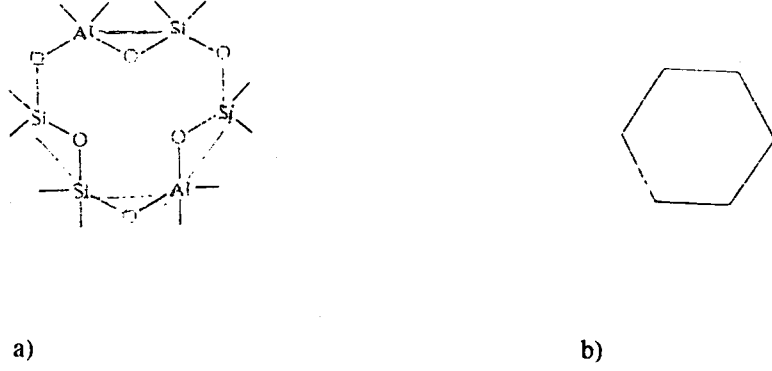
ile verilir. Burada M herhangi alkali veya toprak alkali katyondur, n katyon değeridir. w ise her birim hücredeki bir grup su molekülü sayısı olup y değeri 2 ile 10, x, 2 ile 7 arası değerler alır.

Zeolitlerin birinci dereceden temel yapı birimi SiO_4 dörtyüzlü çerçeveleridir. Her bir dörtyüzlünün köşelerinde 4-oksijen iyonuyla komşuluğundaki dört yüzlüden ayrılır, bu dörtyüzlülerin merkezlerinde Si^{+4} iyonları yer alır.



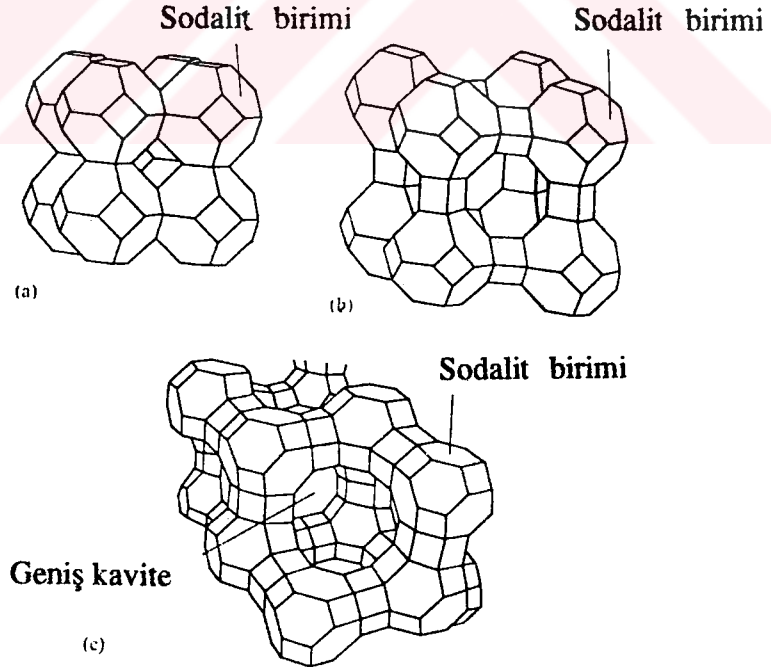
Şekil 4.1.1 Zeolit yapım üniteleri.

Tetrahedral yapı için köşeleri ikiye, üçe ya da tamamıyla dörde ayırarak bağlantı yapmak böylece farklı yapıların bir değişikliğini biçimlemek mümkündür. Bağlanmış tetrahedral yapılar, genellikle, iki tetrahedral üniteleri ile alakalı olan oksijen köprüyü temsil etmek için doğrusal bir hat çizerek tanımlanır. Bu da Şekil 4.1.2.a da altı bağlı tetrahedral yapı (Şekil 4.1.2.b) deki hegzagonal yapı tarafından basit bir şekilde temsil edilirler.



Şekil 4.1.2

Çok önemli zeolit yapılarının birkaçı sodalit birimlerine bağlıdır.(Şekil 4.1.3) Kimyasal bileşimleri birbirine oldukça benzer olmalarına rağmen, her bir zeolit örneğin, kendine has bir kristal yapısı vardır, bu yüzden kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır.



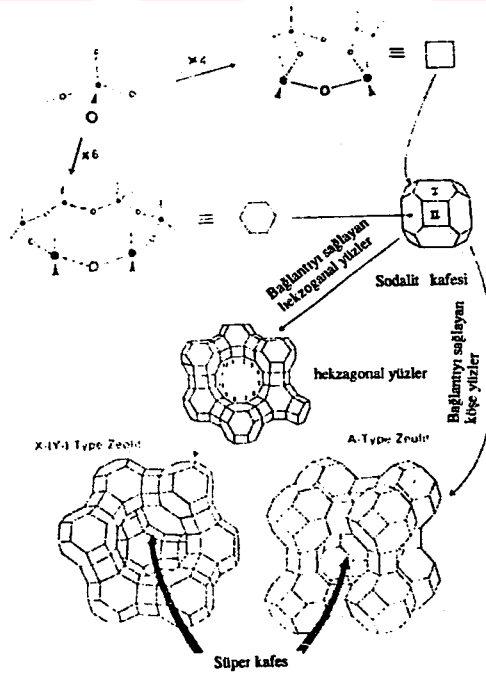
Şekil 4.1.3. Sodalit birimlerinden oluşmuş olan zeolit yapısı. (a) Sodalit, (b) Zeolit-A, (c) Faujasit (zeolit-X ve Y)

Mineral sodalit kendi başına, ilkel düzendeki iki β -kafesi ile paylaşılmış 4-halkalı olan bu birimlerden oluşmuştur. Şekil 4.1.3.a da gösterilmiş olan sekiz sodalit birimleri tarafından eklenmiş olan kavite başlı başına bir sodalit ünitedir. Bu, son derece simetrik yapıdır ve kaviteler, tüm üç kübik kristal eksenlere paralel olan kanallar oluşturmak için birlikte bağlanır.

Zeolit-A (Linde A olarak isimlendirilir.) olan bir sentetik zeolit, Şekil 4.1.3.b de gösterilir. Burada, sodalit üniteleri tekrar, ilkel düzende istif edilirler, fakat bu durumda 4-halka arasındaki oksijen köprüler tarafından bağlanır. Böylece, kanalları şekillendiren bağlı kavitelerin üç-boyutlu şebekeleri biçimlenir.

Yapıların çoğunluğu, şekildeki gibi SiO_4 , AlO_4 dörtyüzlülerinin basit geometrik yapıda birbirlerine kenetlenmesi olarak temsil edilebilir. Bu çok yüzlü tepesi kesilmiş bir düzgün sekiz yüzlüdür.

Faujasitin yapısı şekil 4.1.3.c de gösterilmektedir. Sodalit üniteleri, hegzagonal prizmaları biçimleyen tetrahedral sıradaki sekiz tane altılı halkanın dördü arasındaki oksijen köprüleri tarafından bağlanır. Zeolit-Y-X ve Zeolit-Y olan sentetik zeolitler de (Linde X ve Linde Y) bu temel önemli yapıya sahiptir. Bu durum Şekil 4.1.4 de gösterilmektedir.



Şekil 4.1.4

Bu çok yüzlüler birbirlerine çeşitli biçimlerde birleşebilirler. Mesela, I nolu yüzden çift katlı 6-üyelik bir halkayla birbirlerine birleştiklerinde **Faujasit** yapısı oluşur. II nolu yüzden iki katlı dört-üyelik halkalarla birbirlerine bağlanmaları halinde yapay **Zeolit A** elde edilir.

4.2. Kavite ve Kanallar

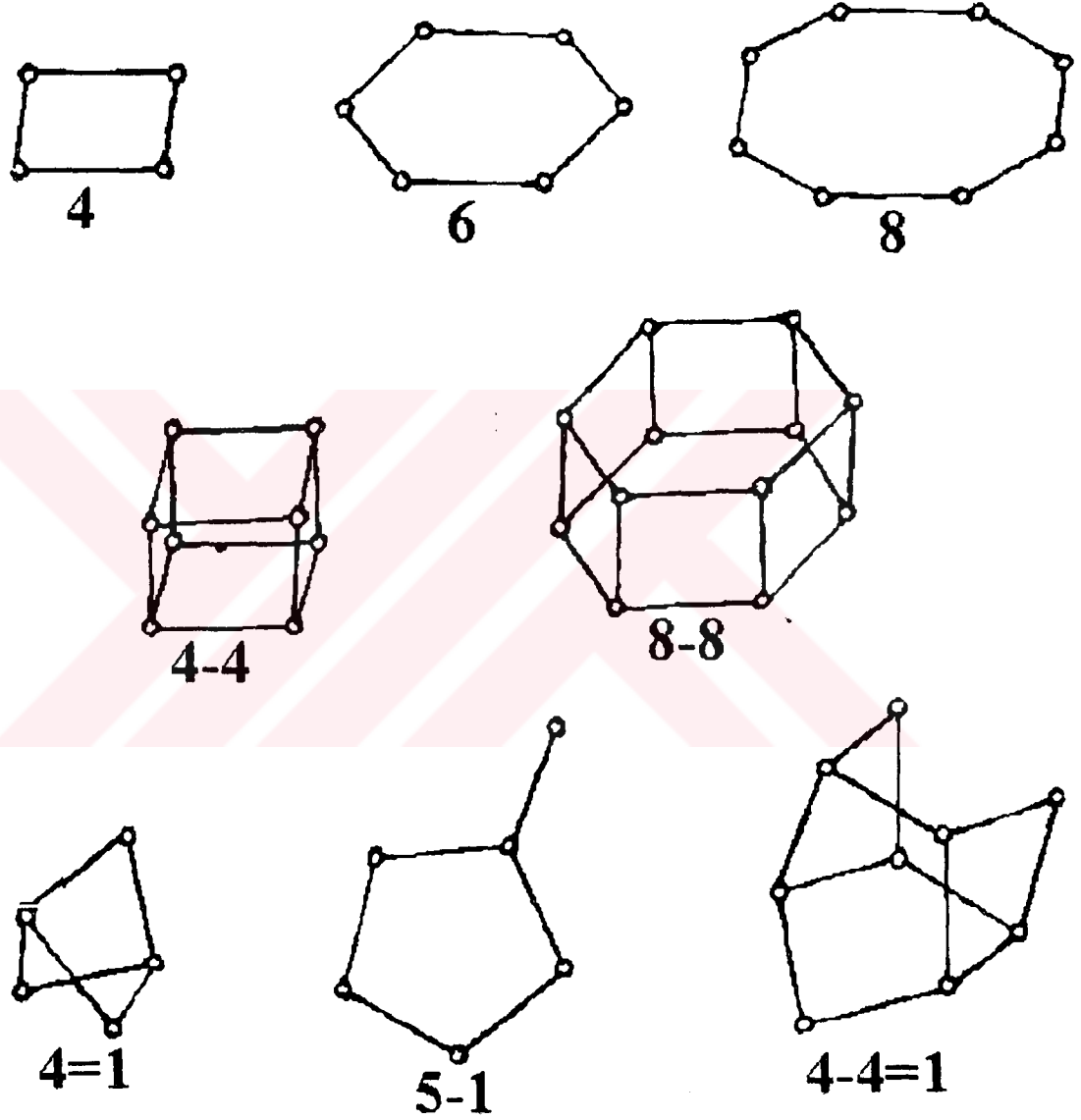
Kavite ve gözenekler ağı, kanallar sistemini biçimlendirerek zeolitlerin önemli iskelet yapısını oluşturur. Bu kavite molekül boyutlarında olup onlara nüfuz etmede yeterli derecede küçük türleri adsorbe edebilir. Kavite moleküllerin absorbe olup olamayacaklarına dair kontrol edici bir faktör kanal içerisindeki penceredir. Sodalitin kavite, çapı 260pm olan 4-halka tarafından sınırlanır. Bu çap çok küçük olmasına rağmen su moleküllerini kabul edebilir. Zeolite A'daki pencere 8-halka tarafından belirlenmiş olan 410pm dir. Bazı zeolitlerin pencere ve kavite çapları Tablo 4.2.1 de verilmiştir.

Tablo 4.2.1 Bazı zeolitlerin pencere ve kavite çapları

Zeolitlerdeki Gözenek ve Kavite Çapları		
Zeolit	Gözenek Çapı(pm)	Kavite Çapı(pm)
Sodalit	260	
Zeolit-A	410	1140
Erronit-A	360x520	
ZSM-5	510x550	
	540x560	
Faujasit	740	1180
Mordenit	670x700	
	290x570	

Böylece kanallara açılan pencereler yaklaşık 300 ve 1000pm arasındaki 3-boyutlu eleği biçimlendirir. Bundan dolayı bu kristal aluminosilikatlar için çok iyi bilinen moleküler elek ismi verilmiştir (Smart ve Moore, 1992).

Doğal ve yapay zeolitlerin detaylı bir yapı sınıflaması Smith-1963, Fischen ve Meier-1965, Breck-1974 tarafından önerilmiştir. Bu sınıflamalarda Meier' in kullandığı (SBU) ikinci dereceden inşa birimleri (Brek, 1974; Rabo, 1976); Şekil 4.2.1 de verildiği gibidir.

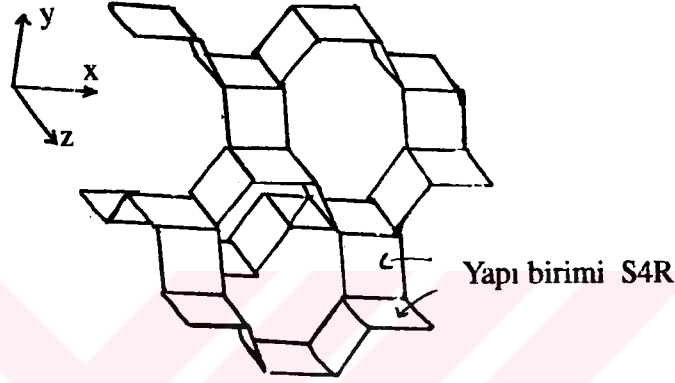


Şekil 4.2.1

S8R (tek katlı sekiz üyeli halka) hariç, Breck ikinci dereceden yapı birimlerine göre zeolitleri 7 grupta toplamıştır.

I. Grup (S4R):

Çerçeve yapısını, tek katlı 4-kenarlı halka birimleri oluşturur. Analsim, filipsit, gosmonde gibi önemli doğal zeolitleri vardır. Bu gruptan gosmondenin yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.2.2 Gosmondenin yapısı.

Sekiz köşeli halkaların oluşturduğu kanal büyüklüğü 3-4Å° dır. Kanallardaki her bir Ca⁺⁺ iyonu dört su molekülü ile çevrilmiştir. Ve diğer iki tarafından çerçevedeki oksijenlere koordine. Dolayısıyla kanaldaki serbest katyonun koordinasyon sayısı 6 dır.

Kristal yapısı ve diğer bilinen özellikleri:

Oksit Formülü: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Ca}_4 \left[(\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_8 \right] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Oran Değişimi: $\text{Si} / \text{Al} = 1.12 - 1.49$

Simetrisi: Monoklinik.

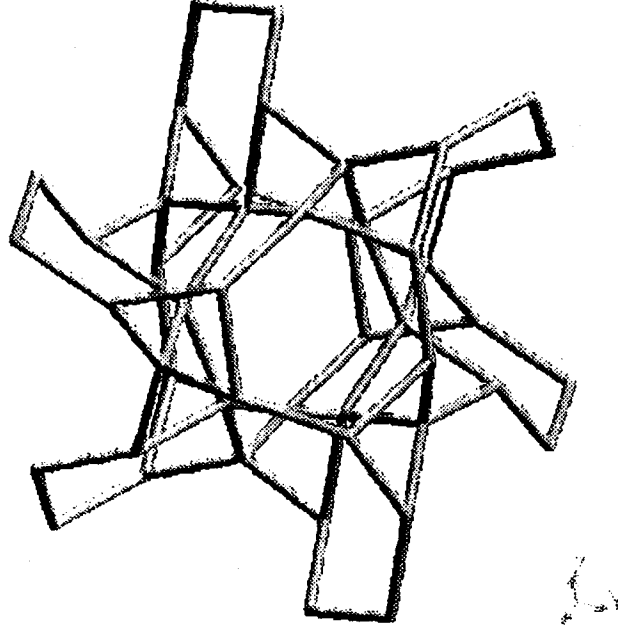
Bu gruptan analsimin yapısı ise aşağıda verildiği gibidir.

Analsim

Birim Hücre İçeriği: $\text{Na}_{16} \left[\text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96} \right] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Simetrisi: Kübik

Hücre Parametreleri: $a' = b' = c' = 13.567\text{Å}^\circ$
 $\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$



Şekil 4.2.3 Analsimin iskelet yapısı.

II. Grup(S6R):

İskeletin temel inşa birimi, ikinci dereceden tek katlı 6-kenarlı bir halkadır ve bunlar 4-kenarlı halkalarla birbirlerine bağlanmışlardır. Bu gruba giren zeolitler feldspathoid, erronit, sodalit gibi zeolitlerdir.

Doğal erronitedeki temel katyonlar K^+ ve Ca^{++} dır. Potasyum iyonlarının iyon değişimine karşı bir direnç gösterdiği kabul edilir, bunun nedeni muhtemelen kafes içinde yer almalarıdır.

Erronitenin diğer bazı özellikleri şunlardır;

Oksit Formülü: $(Ca, Mg, Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$

Birim Hücre Muhteviyatı: $(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4,5} [(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$

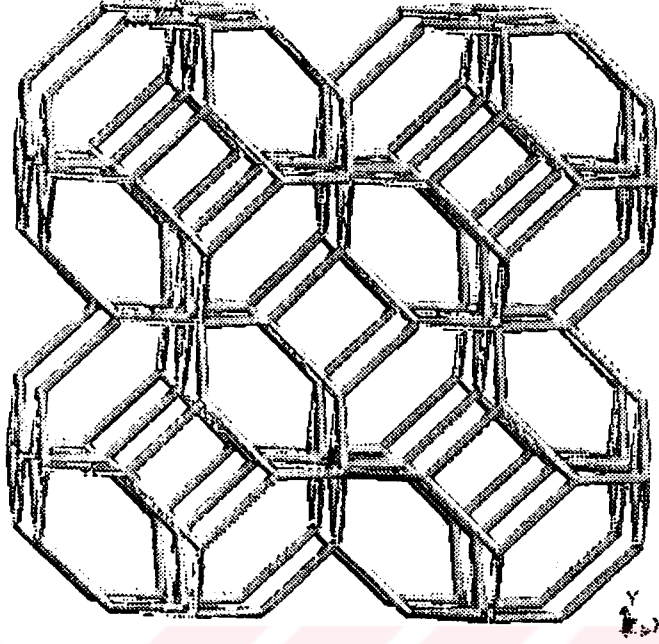
Oran Değişimi: $Si / Al = 3 - 3.5$

Hacim Boşluğu: %35

Bu gruptan sodalitin bazı özellikleri şunlardır:

Birim Hücre İçeriği: $Na_6 [Al_6 Si_6 O_{24}] \cdot 2NaCl$

Kübik simetriye sahip olup $a' = b' = c' = 8.965A^\circ$ dır.



Şekil 4.2.4 Sodalitin iskelet yapısı.

III. Grup:

Bu gruptaki zeolitlerin ikinci dereceden yapı birimi iki katlı 4-kenarlı halkadır. Bu gruba ait olan bilinen tek yapı yapay zeolit A dır. Zeolit A moleküler elek olarak kullanılan en önemli zeolitlerden biridir. Çeşitli şartlar altında ve farklı materyallerden başlayarak sentezi yapılabilmektedir, fakat doğal halde asla bulunamamıştır. Zeolit-A'nın alüminosilikat çerçevesi, tepesi kesilmiş bir sekiz yüzlünün, çift katlı 4-kenarlı halkalarla birleştirilmesiyle oluşur. Birim hücre merkezindeki boşluk çapı 11.4\AA olan büyükçe bir kavitedir ve buna genellikle α kavite denir. Zeolit A'nın katyon yerleri vs. ilgili bilgiler ticari önemi nedeniyle saklı tutulmuştur. Bazı özellikleri şunlardır:

Oksit Formülü: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Na}_{12} \left[(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \right] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

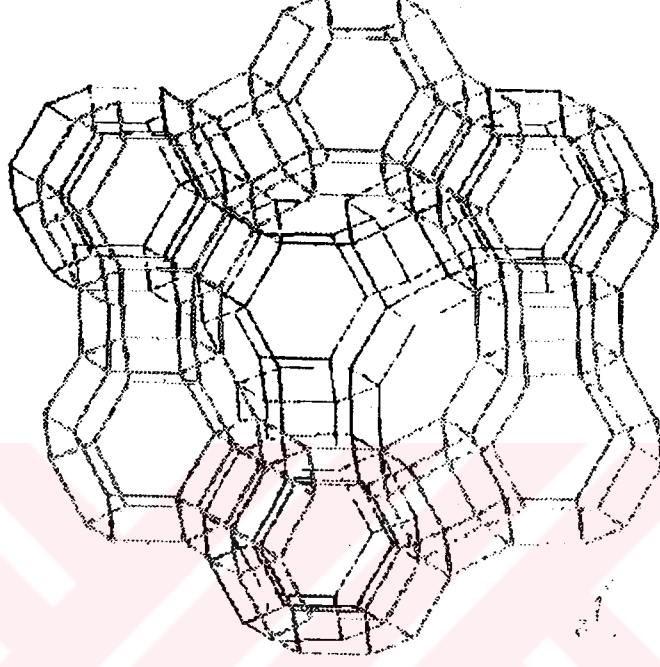
Değişim Oranı: $\text{Si} / \text{Al} \approx 0.7 - 1.2$

Simetrisi: Kübik

IV. Grup:

Bu grubun çerçeve yapısı, ikinci dereceden inşa birimi olarak çift katlı 6-kenarlı halkalarla karakterize edilir. Cabazit, gmelinit, Faujasit gibi zeolitler bu gruba girer. Petrolün katalitik ayrıştırılmasında ve birçok petro-kimya olaylarında kullanılmaktadır.

Faujasit nadir bulunan bir zeolit türüdür. Faujasit çerçevesi, tepeleri kesilmiş düzgün sekizyüzlülerin birbirlerine çift katlı 6-kenarlı halkalarla birleşmesinden oluşur. 12-kenarlı halkasıyla çok büyük kaviteli bir sistemdir.



Şekil 4.2.5 Faujasitin iskelet yapısı.

Faujasitin bazı özellikleri şunlardır:

Oksit Formülü: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$

Değişim Oranı: Değişik miktarlarda K ve Mg gözlenmiştir.

Simetrisi: Kübik

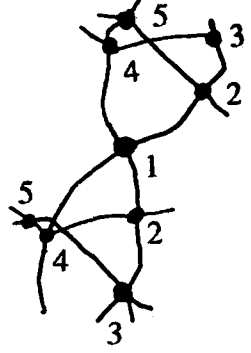
Su Molekülü Yeri: Her bir β kafesinde 4 tane.

Dehidrasyon Etkisi: Kararlı.

En Büyük Adsorbladığı Molekül: $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$

V.Grup:

Bu grubun çerçeve yapısı ikinci dereceden yapı birimi olan $(\text{T}_5\text{O}_{10})$ ların birbirlerine çapraz bağlanmasıyla oluşan zincir şeklindedir. Grubun minarelleri: Natrolit, skolesit, mesolit, tomsonit dir. Bu yapılarda su molekülleri çift katlı zikzak zincirlerdeki kanallarda bulunur.



Şekil 4.2.6 Tomsonitin yapısı.

Tomsonitin bazı özellikleri şunlardır:

Oksit Formülü: $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Na}_4\text{Ca}_8 \left[(\text{AlO}_2)_{20} (\text{SiO}_2)_{20} \right] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Oran Değişimi: $\text{Si} / \text{Al} = 1 - 1,1$

Adsorbladığı En Büyük Molekül: NH_3

Simetrisi: Ortorombik

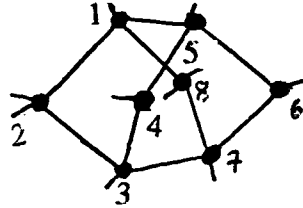
Hücre Parametreleri: $a' = 13,850\text{Å}, b' = 13,850\text{Å}, c' = 6,420\text{Å}$
 $\alpha' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$

VI. Grup (T_8O_{16}):

Bu gruptaki zeolitlerin yaygın yapı elemanı 5-kenarlı halkaların özel bir şeklidir.

Bu birimler karmaşık zincirler formundadır ve çeşitli yollarla birleşirler.

Düzgün dörtyüzlülerin T_8O_{16} şekli, Şekil 4.2.7 de verilmiştir.



Şekil 4.2.7

Bunlardan mordenit zeolitlerin en çok silisyum içeren yapısıdır ve Si/Al oranı 5 dir. Yapı, 5 üyeli halkaların karşılıklı birleşmesi sonucu oluşan zincirlerden meydana gelir. Önemli bir özelliği yüksek sıcaklıklara karşı kararlılık göstermeleridir. Kanal biçimleri

yaklaşık olarak silindirikdir. Bu gruba giren minarellerin bazıları mordenit, ferrierit, bikitaït dir.

Bu gruptam mordenitin bazı özellikleri:

Oksit Formülü: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Na}_8 \left[(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40} \right] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Oran Değişimi: $\text{Si}/\text{Al}=4,17-5$

Kasyon Konumları: 4 tane Na^+ iyonu minimum $2,8 \text{ \AA}$ lük boyutta sınırlandırılmış ve kanal içlerinde yer alır.

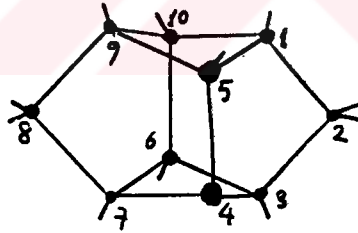
Suyu uçurulduğunda:

Kasyon Yerleri: Belli değil. Sıcaklığa karşı oldukça kararlı.

En Büyük Adsorbladığı Molekül: C_2H_4

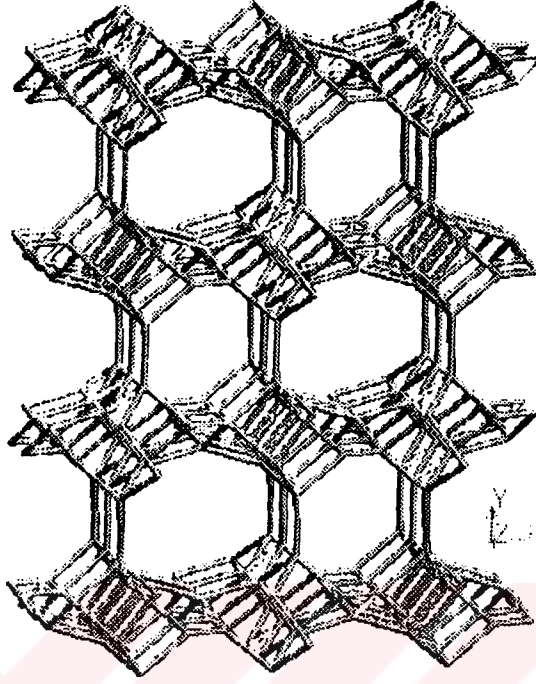
VII.Grup ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$):

$\text{T}_{10}\text{O}_{20}$ konfigürasyonunda yapı birimlerinin birbirlerine bağlanmasıyla çerçeve yapı oluşur. Bu sınıftaki zeolit minarellerinin bazıları: Heulandit, stilbit, clinoptilolit dir. 10 Tetrahedranın oluşturduğu ikinci dereceden yapı birimi. Şekil 4.2.8 de verilmiştir.



Şekil 4.2.8

Heulandit tek boyutta az sayıda bağı olması nedeniyle suyunun uçurulması sonucu yapısal olarak değişir. 130°C nin altında suyu uçurulursa H_2O ve NH_3 adsorblayabilir. Eğer daha yüksek sıcaklıklarda suyu çıkartılırsa adsorbsiyon meydana gelmez. Clinoptilolit aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen daha kararlıdır ve H_2O ve CO_2 adsorbılar. Bazı çeşitleri O_2 ve N_2 adsorblayabilir. Si/Al oranı ve iyon değiştirilebilme özelliği heulandit'den önemli ölçüde farklıdır.



Şekil 4.2.9 Heulandit iskeletinin yapısı.

Bu gruptan heulanditin bazı özellikleri şunlardır:

Oksit Formülü: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Birim Hücre İçeriği: $\text{Ca}_4 \left[(\text{AlO}_2)_8 \cdot (\text{SiO}_2)_{28} \right] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Oran Değişimi: $\text{Si/Al}=2,47-3,73$

Katyonlara : 5- H_2O ve 3 çatı oksijeni koordine durumdadır. Bazen bu durum değişebilir. 215°C de ısıtıldığında Heulandit β yapısına dönüşür. 130°C de ısıtıldığında kısmen NH_3 absorblayabiliyor.

Simetrisi: Monoklinik.

4.3. Zeolitlerin Suyunun Alınması, (dehidrasyonu).

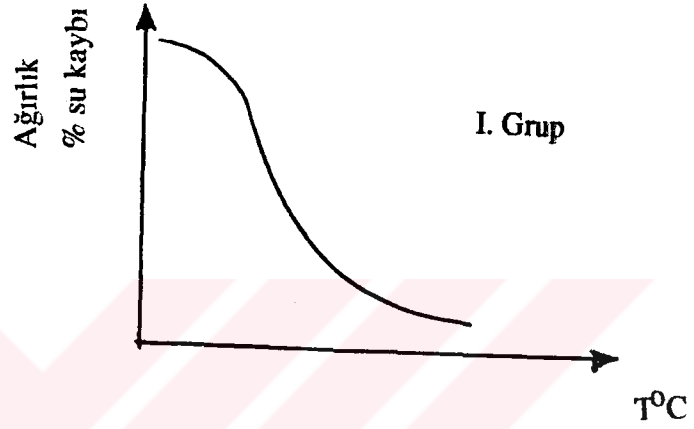
Dehidrasyon davranışı bakımından zeolitler iki sınıfa ayrılırlar.

- 1) Dehidrasyon esnasında genellikle yapısal değişiklik göstermezler ve ağırlık kayıp eğrileri sıcaklıkla süreklilik gösterirler.

2) Suyunun alınması esnasında genellikle yapısal değişime uğrarlar. Ağırlık kayıp eğrilerinde süreksizlik gösterirler.

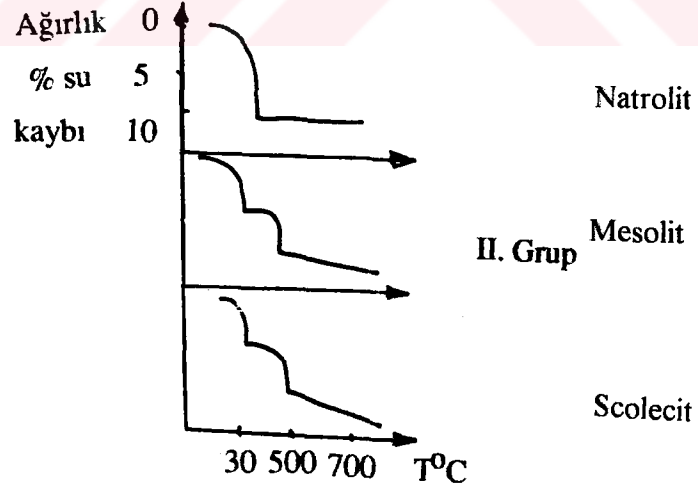
İkinci gruba giren zeolit yapılar yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında bozulur ve yapı çöker.

Clinoptilolit, yapay zeolit A ve X, doğal çabazit, mordenit, erionit için sıcaklıkla ağırlık analiz eğrisi şekildeki gibi karakteristiktir ve 700°C ye kadar yapılar bozulmadan kalır.



Şekil 4.3.1

İkinci tipteki zeolitlerin dehidrasyon davranışı natrolit grubu minarelleri için aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.3.2

4.4. Endüstriyel Kullanım Alanları ve Özellikleri

Zeolitler kristal yapıların, katyonik kompozisyonlarının ve de çerçeve yapılarının fonksiyonu olarak başlıca şu alanlarda kullanılmaktadır.

- 1- Adsorblama
- 2- İyon değiştirme
- 3- Katalizör

Adsorblama Özelliği

Normal halde, geniş kavite merkezleri ve kanalları değişebilir katyonların etrafını küresel biçimde sarmış su molekülleriyle doludur. Bu su, 350-400°C ye kadar ısıtılarak yapıdan uzaklaştırılır.

Buharlaştırılan suyun, kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte gaz veya sıvı moleküller ile doldurulabilmektedir.

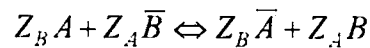
Zeolitlerin tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu parçacıklardan geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorblanır. Daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar.

Zeolitlerdeki adsorblamada yüze tutunanlar, boşluk sistemini dolduranların oranı %1 kadardır.

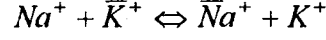
Zeolitlerin absorbant olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir: (1) arıtma ve (2) ayrışma işlemidir.

İyon değişimi

Doğal zeolitlerdeki iyon değişimi, bir çözeltideki ya da eriyikteki iyonlarla, doğal zeolitin aluminasilikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Çözeltideki A katyonu ile zeolitteki B katyonu arasındaki yer değişimi



şeklindedir. Burada Z_A ve Z_B iyonların değerliklerini, \bar{A} ve \bar{B} zeolitteki, A ve B ise çözeltideki katyonları temsil etmektedir. İkisi de bir değerlikli iki iyonun değişimine



örneği verilebilir.

İlk olarak Eichorn tarafından 1858 de gözlenen zeolitlerdeki katyon değişim olgusu konusunda son yıllarda Barrer ve Sherry gibi bir çok araştırmacı da çalışmalar yapmıştır. Zeolitin dörtyüzlü yapısına zayıf bağlı olan değişebilir katyonlar, başka bir iyon içeren çözeltiyle zeolitin yıkanması sonucu, çözeltideki iyonlarla yer değiştirir. Katyon değişim kapasitesi (KDK), zeolitin birim hacim veya birim ağırlığındaki yer değiştirebilen katyon sayısıdır. KDK, katyon türünün doğasına (büyüklük, elektriksel yük v.b.), sıcaklığa, çözeltideki katyon konsantrasyonuna ve zeolitin yapısına bağlı olarak değişir. Çözeltideki katyonların büyüklüğü, zeolitin yapısındaki boşluklara birleşen kanallardan geçecek kadar küçük değilse, katyonlar örgüye giremeyeceklerdir. Böylece zeolit, bir moleküler elek işlevi görecektir (Orhun ve ark., 1990).

Katalizör

Zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesiyle aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir.

5. EPR SPEKTROMETRESİ

EPR spektrometresi deneysel teknik olarak hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir.

EPR spektrometresi, yalnızca net spin açışal momentumu olan sistemlere uygulanabilen bir tekniktir. Bu sistemler;

1. Katı, sıvı veya gaz durumdaki serbest radikaller,
2. Katılarda bazı nokta etkileri (kristal kusurları).

3. Biradikaller; aralarında yeterince uzaklık bulunan ve etkileşmeleri zayıf olan iki çiftlenmemiş elektron bulunduran moleküllerdir.

4. Triplet durumdaki sistemler (çiftlenmemiş iki elektron bulunduran sistemler).

Bu moleküllerin bazıları triplet taban durumundadır, diğerlerinin termal veya optiksel olarak uyarmak gerekir.

5. Üç veya daha fazla çiftlenmemiş elektronlu sistemler.

6. Geçiş-metal iyonları ve nadir toprak iyonları.

Ortam paramanyetik değilse bazı yöntemlerle paramanyetik hale getirilir. Bu yöntemler;

- a) γ ve x-ışınları ile ışınlama (radyoliz)
- b) UV ile ışınlama (fotoliz)
- c) e, p, n gibi yüksek enerjili parçacıklara tutma
- d) Gaz fazda elektrik boşalması
- e) Değişik sıcaklık ve basınç
- f) Spin tuzaklama
- g) Ortama geçiş metal iyonu sokulması
- h) Spin etiketleme.

5.1 Spektrometrenin Yapısı

EPR spektrometresi aşağıdaki dört temel öğeden oluşmaktadır;

- a) Değişmez frekanslı ve değişebilen genlikli bir mikrodalga kaynağı,

b) Mikrodalga (MD) enerjisini, incelenecek örneğe uygulamaya yarayan düzenek, klavuz, kavite sistemi.

- c) Mikrodalga (MD) alanından soğurulan enerjiyi, ölçebilecek bir düzenek,
 d) Homojen, ancak değişebilen bir dış manyetik alan oluşturacak elektromıknatis.

Tipik bir EPR spektrometresi 3400G luk bir alanda çalışır. Buna karşılık gelen frekans değeri, spektroskopik yarıma çarpanı $g \approx 2$ olan örnekler için $h\nu = g\beta H$ bağıntısını kullanarak $9,51 \times 10^9 \text{ Hz}$ veya 9500 MHz olarak bulunur. Bu da mikrodalga bölgesinde yer alır. Bu özelliği taşıyan spektrometreler X-Bant EPR spektrometresi adını taşır.

Bunun dışında EPR spektrometreleri belirli mikrodalga frekanslarında ya da mikrodalga bantlarında yapılırlar. Bu bantlardan bazıları şunlardır;

Tablo 5.1.1

Bant	S	X	K	Q	E	
Uygun frekans	3	9	24	35	70	GHz
Uygun dalga uzunluğu	90	30	12	8	4	mm
$g=2$ için uygun alan	1100	3300	8500	12500	25000	Gauss

Şekil 5.1 de EPR spektrometresinin şeması gösterilmiştir. Şemada gösterilen EPR spektrometresini oluşturan elemanlar ve görevleri şunlardır;

Elektromıknatis, kutupları arasında olabildiğince düzgün çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten, ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobindir.

Klystron, tüpü düşük güçlü mikrodalga üreticidir. Spektroskopik uygulamalar için oldukça uygundur. İvmeli hareket yapan elektronların elektromanyetik dalga (E.M.D). yayması esasına göre çalışır.

Dalga klavuzu, klystronda üretilen mikrodalgayı (MD) kaviteye ileten, kavitede yansıyan mikrodalgayı da dedektöre ileten elemandır. Dalga klavuzundan yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın ya da gümüş kaplama yapılabilir.

Klystronu dalga klavuzuna bağlayan ferrit yalıtıcı tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır ve klavuz-kavite sisteminden yansıyan gürültü ve mikrodalgaların klystronun çalışmasını bozmaması için gereklidir.

Sihirli T veya dalga döndürücü (circulator) klystrondan gelen mikrodalganın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri mikrodalganın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan elemanlardır.

Vidalı t ner (akortlayıcı) veya iris, dalga kılavuzu sistemi ile kavite arasındaki empedans uyumu sağlayan ve büyüklüğü değişebilen bir açıklıktır.

Manyetik alan modülasyonu; durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alandır ve kavitenin yanındaki küçük bobinlerde sağlanır. Küçük genlikli (1mG-50G arası) ve düşük frekanslı (25kHz-100kHz) bu alan, durgun manyetik alan içinde spinlerin doyuma gitmesini önlemek için gereklidir.

Alan modülasyonu; kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansında modüleli olmasına neden olur.

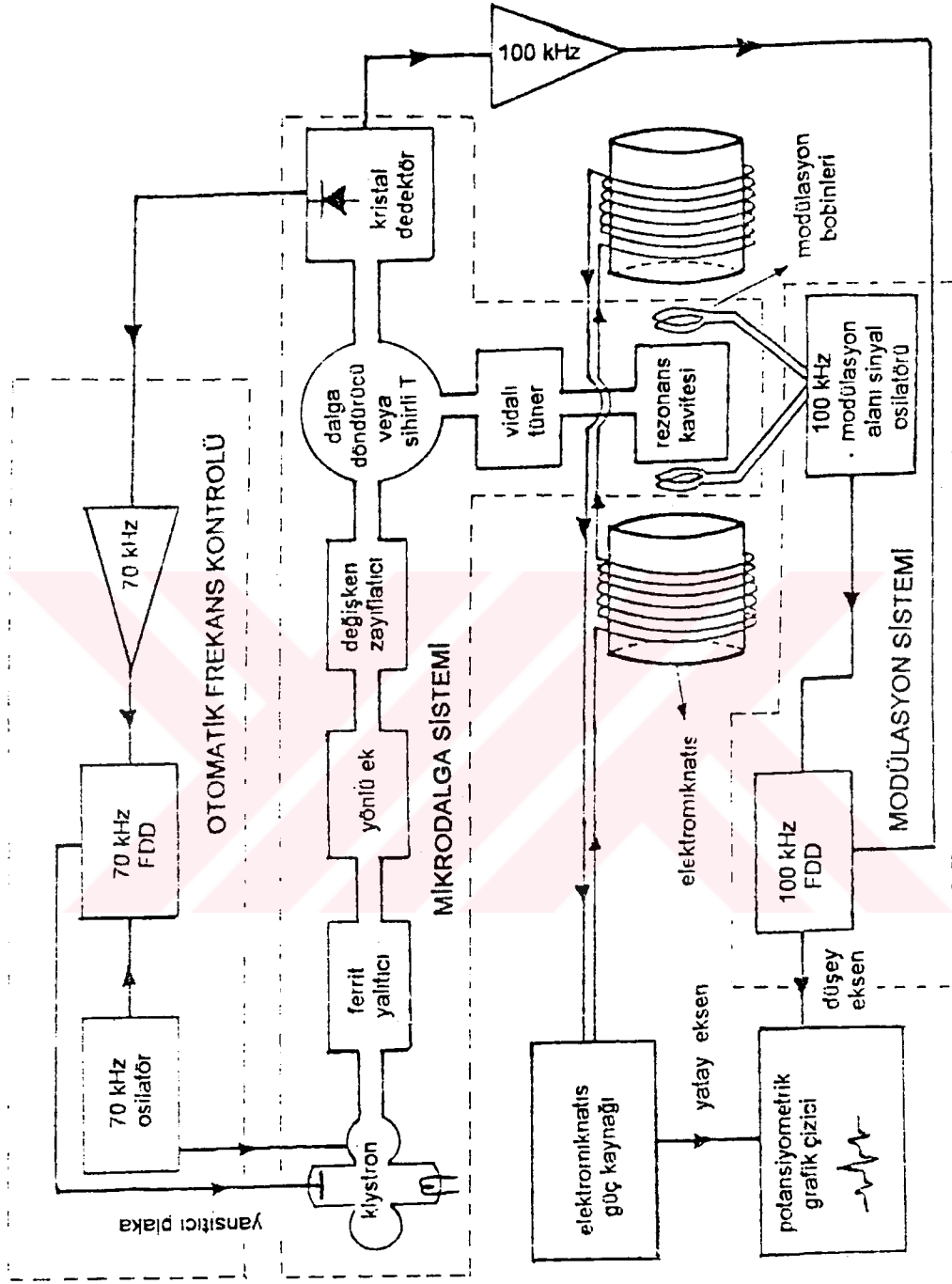
Kristal detektör; katkılanırılmış yarı-iletken kristalden yapılmış olup, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirir.

Otomatik frekans kontrolü; klystronun sabit frekansta mikrodalga üretmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70kHz frekanslı bir sinyal uygular ve mikrodalganın bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Bu modülasyon sinyali, kavitenin sabit frekansta çalışmasını sağlamak için hızlandırma plakasına uygulanan voltajı değiştirir.

Faz duyarlı detektör (FDD), iki girişli ve tek çıkışlı bir elektronik devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkına orantılı bir DC ıkış voltajı verir. Bu ıkış, gerçekte spektrumdur.

ıkış birimleri spektrumların gözlendiği veya çizdirildiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir.

Rezonans kavitesinde örnek, rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılıma uyan mikrodalga soğurur. Bu yüzden kristal detektör çıkış sinyalinin genliği de rezonans alanı etrafında Gaussian veya Lorentzian'dır (Tapramaz 1991; Wertz 1972'ten).

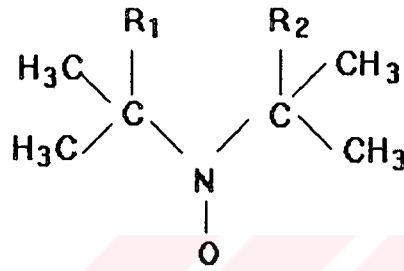


Şekil 5.1 Bir EPR Spektrometresinin Şeması.

6. NİTROKSİT RADİKALI VE SPİN ETİKETİ

Paramanyetik olmayan ya da paramanyetikliği çok az olan ortamlara nitroksit radikalleri katarak, ortamla ilgili bilgileri EPR spektrometresiyle elde etme tekniğine Spin- Etiketleme denir.

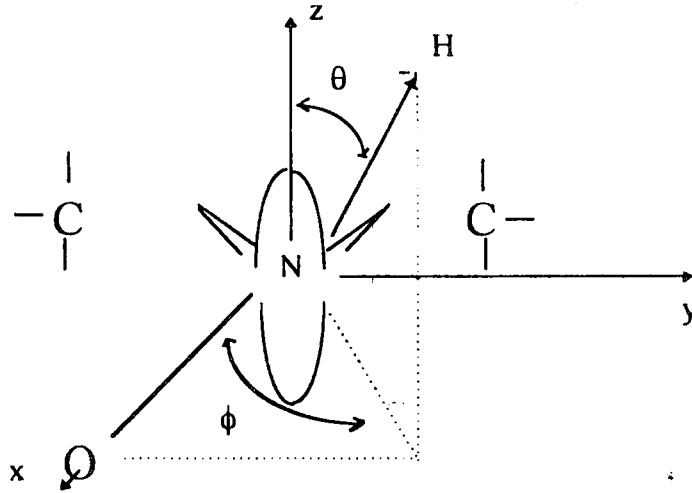
EPR deneylerinde kullanılan etiketler serbest radikallerdir. Bunlarında en fazla kullanılanı nitroksit radikalleridir. Nitroksit radikallerinin genel formülü;



şeklinde. Burada R_1 ve R_2 proteindeki aminoasit ya da belli bir grupta reaksiyonu oluşturacak kenar gruplarıdır (Snipes, 1970).

6.1 Spektral Anizotropi ve İzotropi

Nitroksitler bir kristal matrisinde tutulduklarında EPR spektrumları anizotropiktir. g değerleri ve aşırı ince yapı sabitinin her ikisi de açığa bağlıdır. g ve A nın esas değerleri esas moleküler x , y ve z eksenleri boyunca uzanır. x eksenini N-O bağına, z eksenini azotun $2p$ yörüngesine paralel ve y eksenini şekilde gösterildiği gibi xz düzlemine diktir.



Şekil 6.1.1 Nitroksit radikalının koordinat sistemi.

Şekilde H manyetik alanı göstermektedir. θ , uygulanan alanla nitroksit radikalının z eksenini arasındaki açı ve ϕ açısı, xy düzleminde H'nin izdüşümü ile x eksenini arasındaki açıdır. Böyle bir sistemin geçiş enerjileri,

$$\Delta E(M) = g_{\text{etk.}} \beta_e H + A_{\text{etk.}} M \quad (6.1)$$

yazılır. Burada $A_{\text{etk.}}$ değeri

$$A_{\text{etk.}}^2 = A_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + A_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + A_{zz}^2 \cos^2 \theta \quad (6.2)$$

olarak tanımlanır. Eğer tensör eksensel simetrik ise,

$$A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz} \quad (6.3)$$

dir. A_{xx} ve A_{yy} , A değerinin dik bileşenine, A_{zz} ise A değerinin paralel bileşenine eşittir. Yani,

$$\begin{aligned} A_{xx} &= A_{yy} = A_{\perp} \\ A_{zz} &= A_{//} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Böylece,

$$A_{\text{etk.}}^2 = A_{//}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (6.5)$$

elde edilir. Aynı şekilde,

$$g_{\text{etk.}}^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (6.6)$$

olarak yazılabilir. EPR spektrumundaki üç çizginin ortalama değerleri;

$$\bar{a} = \frac{1}{3}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$$
$$g = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$
(6.7)

olarak tanımlanır.

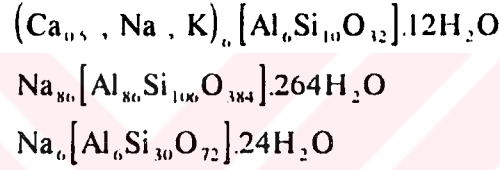
Nitroksit radikallerinin yerel moleküler çevre yapısına ve moleküler harekete karşı duyarlı olan EPR spektrumu çok kolay anlaşılabilir ve iyi çözülebilir. Oda sıcaklığında düşük viskoziteli çözücülerin sulu çözeltileri için hemen hemen özdeş şiddet ve çizgi genişliğine sahip üç çizgili bir spektrum verir. Bu spektrum viskoslu ortamlarda, daha sıkı katı fazlarda ve büyük makro moleküllere bağlanmada ani değişimler göstermeye başlar. Spektral çizgiler genişler, asimetriklik başlar ve birbirinden uzaklaşırlar. Nitroksit radikalının üçlü EPR spektrumu eşlenmemiş elektronun hidrojen atomu çekirdeği ile etkileşmesinden ileri gelen ayrılmaz EPR sinyallerini de içerir. Bu nedenle eğriler homojen olmayan eğri şekline sahiptir (Butterfield v.d., 1994).

7. BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Numunelerin Elde Edilmesi

Doğal clinoptilolit Ankara Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Enstitüsünden, Z15 ve filipsit Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümünden temin edilirken sentetik zeolitler type 3A, 4A, 5A ve 13X British Drug House (BDH) dan satın alındı.

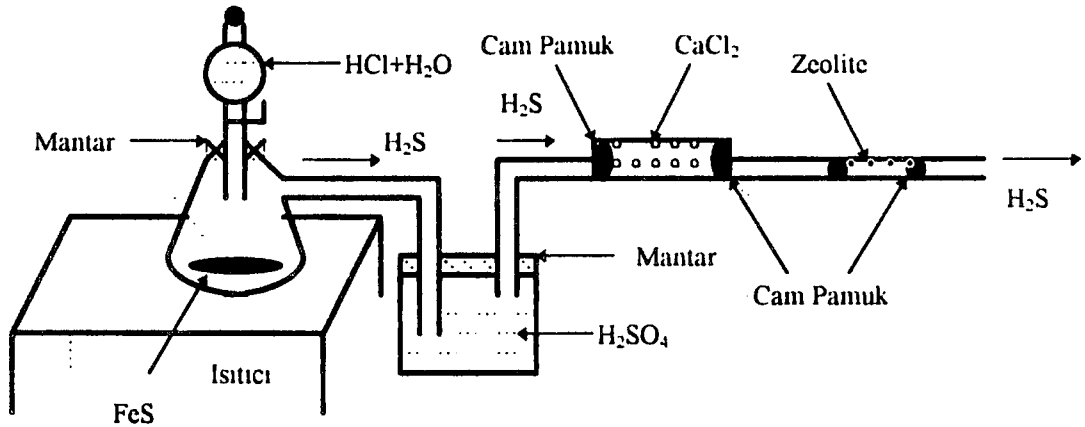
Type 4A zeolitinin birim hücre içeriği $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ olurken type 3A ve 5A, type 4A zeolitinin sırasıyla potasyum ve kalsiyum değişmiş formlarıdır. Filipsit, 13X, clinoptilolit birim hücre içerikleri ise sırasıyla,



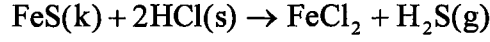
dur (Ucun v.d., 1992).

7.2 Clinoptilolit Zeolitine NH_3 , HCl , H_2S ve CO_2 Gazlarının Emdirilmesi

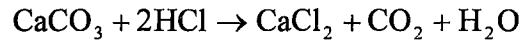
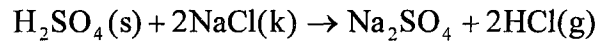
Sağlığa zararlı olan endüstriyel atık gazların zeolitler tarafından tutulması onların kullanım alanlarını genişletmiştir. Bu çalışmada tabiatta bol bulunan clinoptilolit zeolitine NH_3 , HCl , H_2S ve CO_2 gazları emdirilerek EPR incelemesi yapıldı. EPR spektrumları Varian sıcaklık kontrol birimli X-Band E-109C Model Spektrometreyle alındı.



Sekil 7.2



Bu çalışma için 5N HCl, 15gr FeS ve nem alıcı olarak H₂SO₄ ve CaCl₂ kullanılmıştır. Deney düzeneği şekildeki gibi kurulmuştur. 42ml HCl içerisine 58ml H₂O ilave edilerek 100ml ye tamamlanmıştır. Bir yandan da balon jöje içerisinde bulunan HCl+H₂O karışımı FeS üzerine yavaş yavaş damlatılmıştır. Bu işleme yaklaşık 3 saat boyunca devam edilmiştir. Benzer işlemler; NH₃, HCl ve CO₂ gazları içinde yapılmıştır. Bunlara ait reaksiyonlar şu şekildedir.



Sonuçta üzerinden NH₃, HCl, H₂S ve CO₂ gazları geçirilen clinoptilolit zeolitinin EPR incelemesi yapıldığında paramanyetik özellik görülemediğinden EPR spektrometresinde bir sonuç elde edilememiştir. Ancak aynı örneklerin IR spektrumları, gerçekte bu zeolitlerin bazı değişikliklere uğradığını göstermektedir. Ancak bu ayrı bir araştırma konusudur.

7.3 Zeolitlere Metal Komplekslerinin Emdirilmesi

7.3.1 Numunelerin Hazırlanması

7.3.1.1 MnCl₂.4H₂O Adsorbsiyonu

Zeolitlerin 200°C de 5 saat bekletilerek suyu uçurulmuştur. Hazırlanan 200ml .5x10⁻⁴ Molar MnCl₂.4H₂O sulu çözeltisine kurutulan zeolit konularak karıştırılmış ve oda sıcaklığında süzülüp kurutulmuştur.

7.3.1.2 V⁴⁺ Adsorbsiyonu

Zeolitler 200°C de 5 saat bekletilerek suyu uçurulmuştur, ve %37 lik HCl içerisinde 1gr zeolit konulup, karıştırılarak ve oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra filtre edilip yine oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu işlem iyon değişimi yapmaktadır. Daha sonra zeolit ve V₂O₅ mortara koyularak ezilmiş ve 14 tonda preslenerek pellet yapıldıktan sonra küçük parçalara ayrılmıştır.

7.3.1.3 Nitroksit Radikalinin Adsorbsiyonu

20ml NH₃ içerisinde bir toplu iğne başı kadar nitroksit radikali konularak iyice karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiliye 1gr kurutulmuş zeolit ilave edildi. 1 saat bekletildikten sonra filtre edilip oda sıcaklığında kurutulmuştur.

7.3.2 Spektrumların Alınması ve Yorumlanması

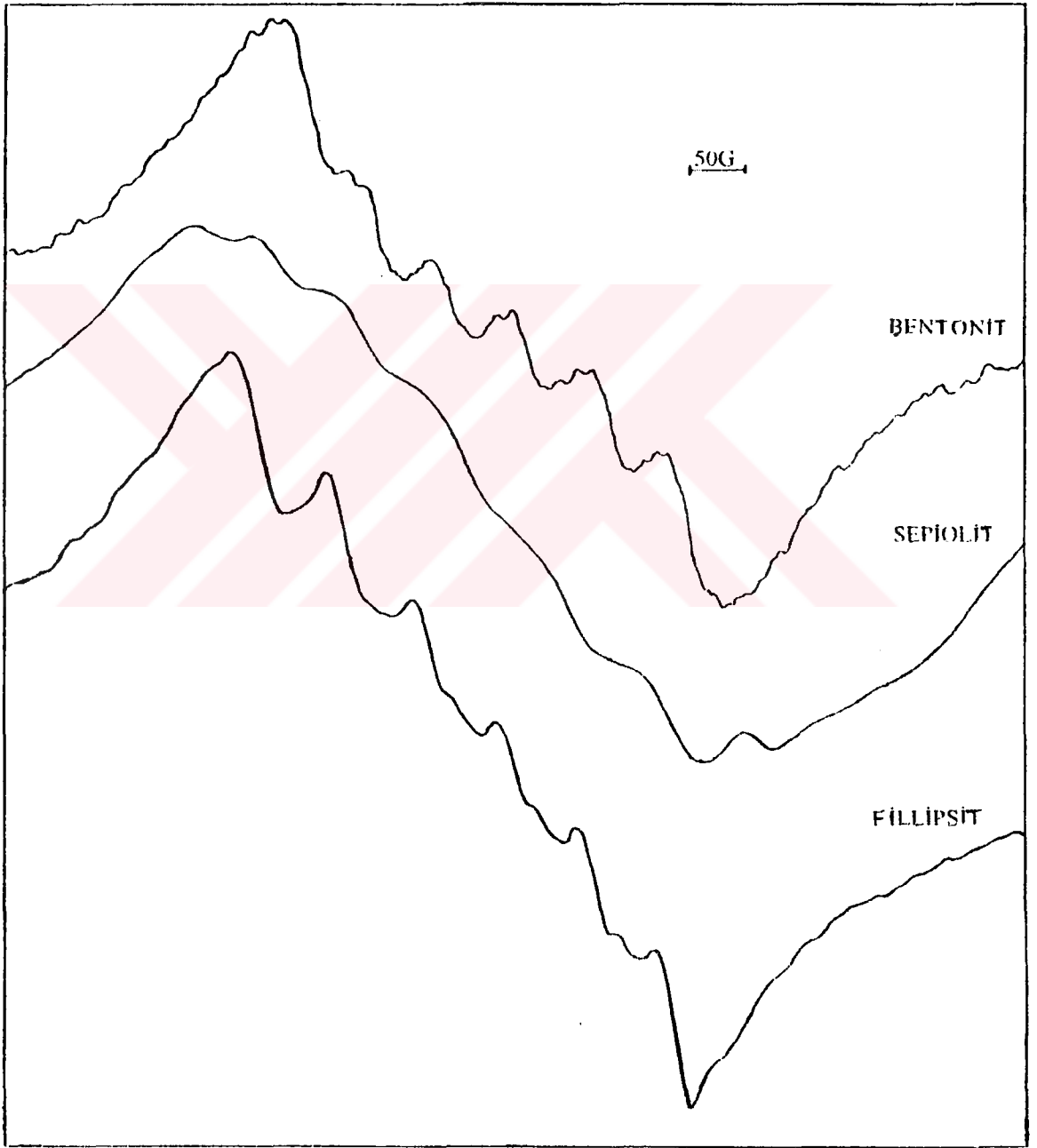
Toz örnekler 4-5mm çaplı kuartz tüplere konularak spektrumları alınmıştır. Spektrometrenin mikrodalga frekansında, frekansının ölçümünde meydana gelebilecek hatalar DPPH maddesinin g değeri (2,0036) referans alınarak düzeltildi.

MnCl₂.4H₂O+su adsorblatılmış filipsit, bentonit ve sepiolit zeolitlerinin EPR spektrumları Şekil (7.3.1) de verilmiştir. Düşük alandaki omuzlar hareketli sudan, yüksek alan kısmındaki eksensel simetrik spektrum ise bağlı sudan kaynaklanmaktadır. Bu da bentonit, filipsit ve sepiolit zeolitlere adsorblatılmış suyun büyük bölümünün oda sıcaklığında hareketsiz olduğu sonucunu vermektedir (Ucun,1996). Tablo (7.3.1) de bu örneklerin EPR parametreleri verilmiştir.

Tablo (7.3.1) Zeolitlere emdirilmiş Mn²⁺ iyonları için EPR parametreleri. A değeri gauss birimindedir

Zeolit	g	A
Filipsit	1,99	102
Bentonit	2,15	114
Sepiolit	2,05	97

Büyük gözenek çaplı doğal zeolitlerden bentonit, filipsit ve sepiolite ait spektrumlar izotropiktir. Bu nedenle bu zeolitlerdeki Mn^{2+} yüksek spin durumuna sahip olup $S=5/2$ dir.

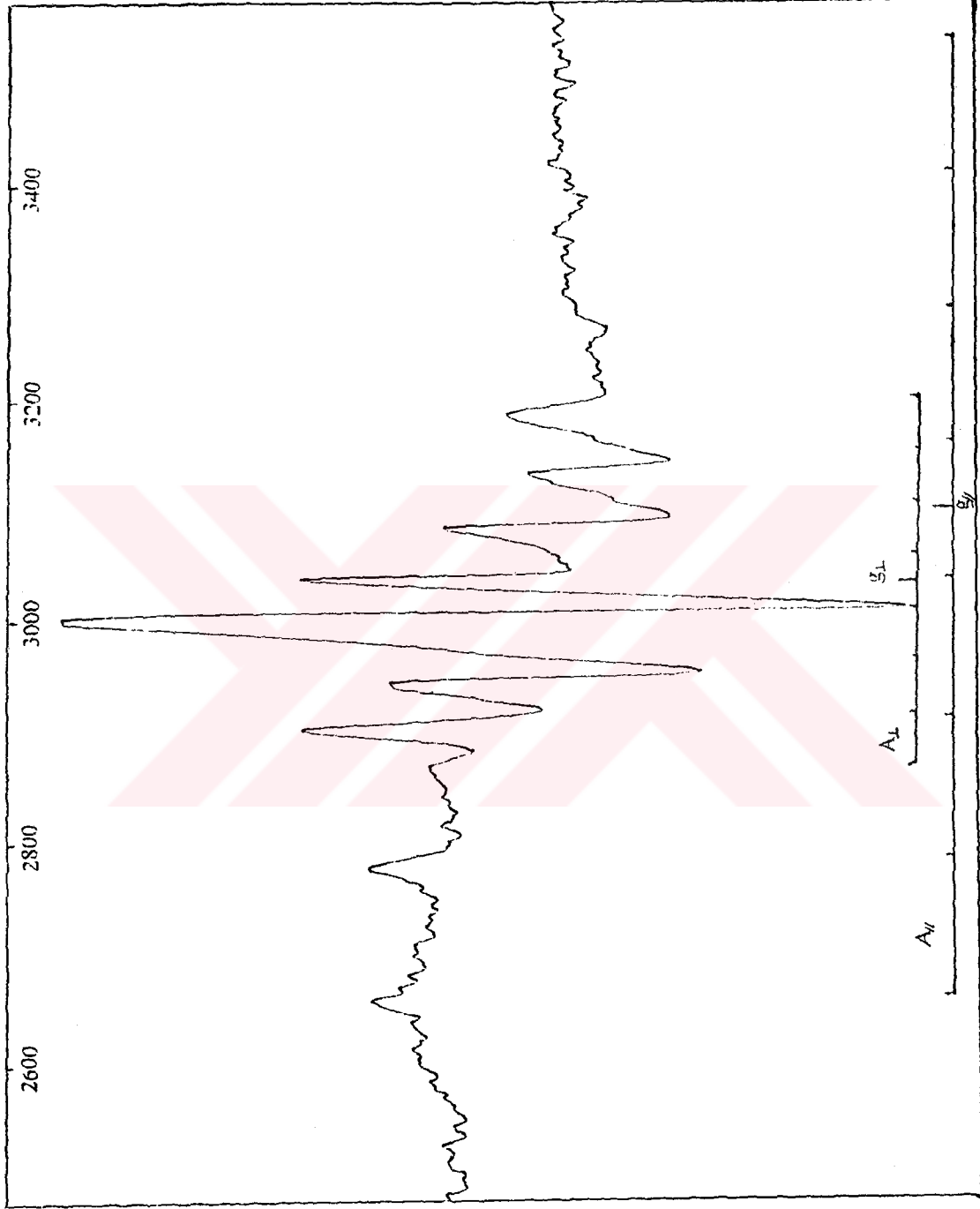


Şekil (7.3.1) Bentonit, sepiolit ve filipsit zeolitlerine adsorblatılmış $Mn(H_2O)_4^{+2}$ nin oda sıcaklığındaki EPR spektrumları.

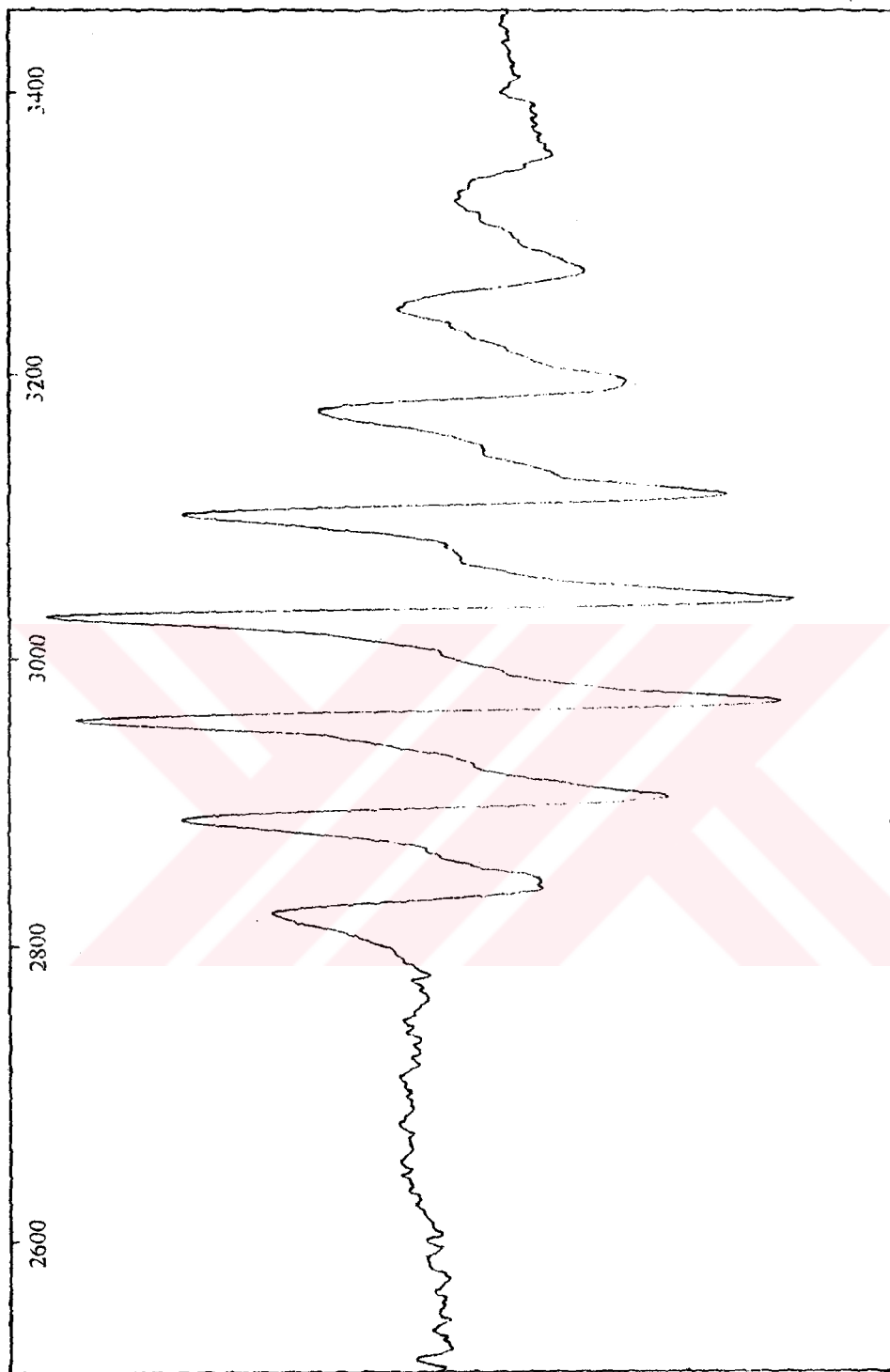
Şekil (7.3.2), zeolit + %15 V_2O_5 karışımının EPR spektrumunu göstermektedir. Zeolit+ V_2O_5 karışımının katalitik özellikler kuvvetli bir şekilde vanadyum içeriği ve V^{+4} katyonlarının dağılım tarzı tarafından etkilenir (Strugaru v.d., 1995). Bu çalışmada katı hal reaksiyonuyla zeolitlerdeki katyonik pozisyonlara V^{+4} in girişi EPR ile çalışıldı. Mukayese için bentonit, sentetik type 3A, 4A ve 5A kullanılmıştır. Bentonit, sentetik type 3A ve type 5A da hareketlilik sözkonusu iken type 4A da hareket yoktur. Yani hareketli olanlar izotropik, hareketsiz olan ise anizotropiktir.

Tablo(7.3.2) Bu çalışmada kullanılan bütün zeolitler için EPR spektrumlarını karakterize eden parametreler

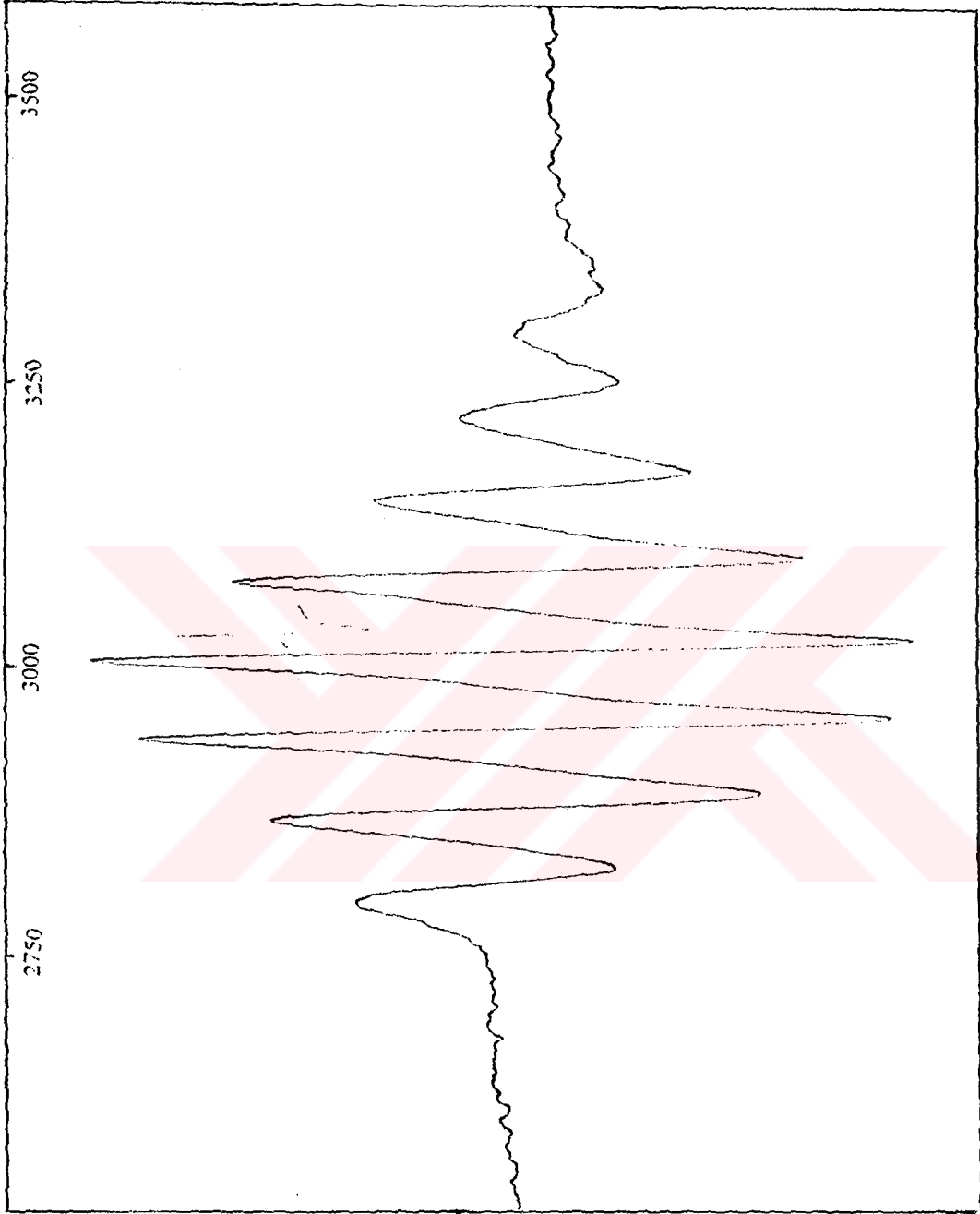
Zeolit	g	g ₁	g ₂	A	A ₁	A ₂
Bentonit	1,99			129		
Type 3A	1,99			129		
Type 4A	1,98	1,96	1,99	111	188	73
Type 5A	1,99			128		



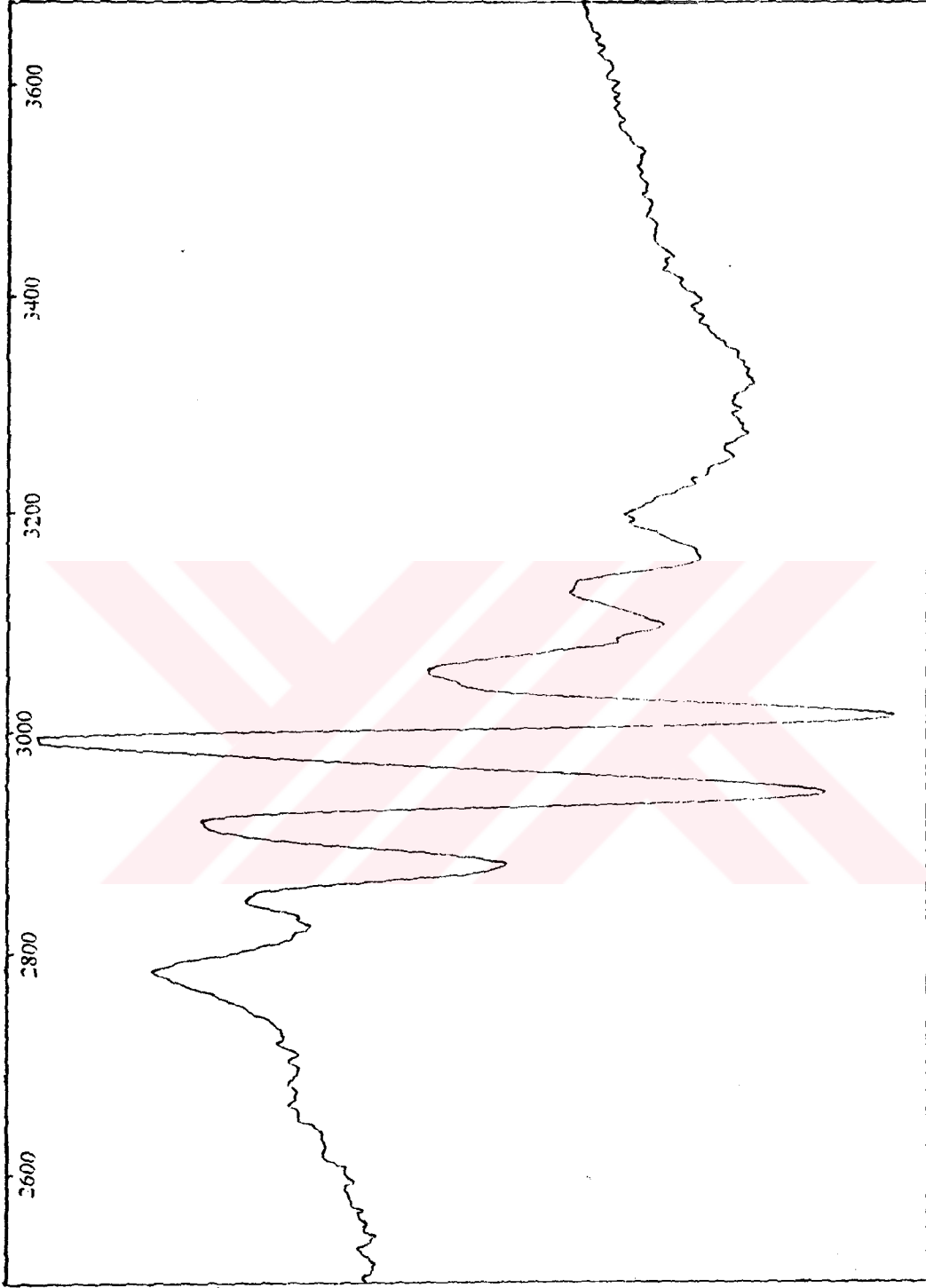
Şekil (7.3.2.1) Katı hal reaksiyonu ile katyonik pozisyonlara V^{+4} yerleştirilmiş sentetik tipe 4A zeolitinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.



Şekil 7.3.2.2) Katı hal reaksiyonu ile katyonik pozisyonlara V^{4+} yerleştirilmiş sentetik type 3A zeolitinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.



Şekil (7.3.2.3) Katı hal reaksiyonu ile kationik pozisyonlara V^{4+} yerleşirilmiş sentetik type 5A zeolitinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.



Şekil (7.3.2.4) Katı hal reaksiyonu ile katyonik pozisyonlara V^{4+} yerleştirilmiş bentonit zeolitinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.

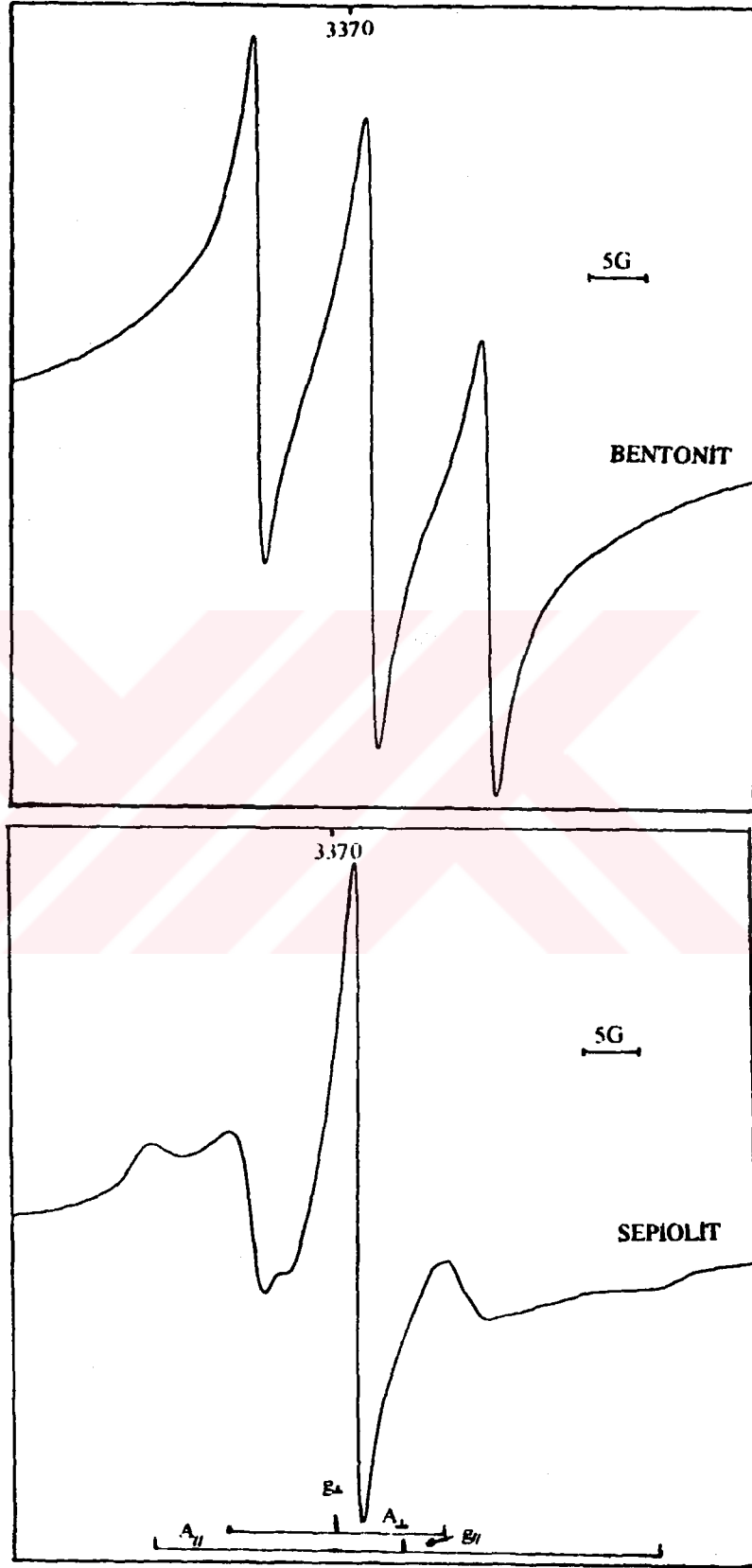
Nitroksit radikali için ise EPR spektrumlarına bakıldığında (Şekil (7.3.3)) Sentetik type 5A, 13X ve bentonit zeolitinde spektrumlar hemen hemen izotropik olup hareketlilik sözkonusudur. Yani nitroksit grupları, bağlı oldukları yerde hızlı hareket ettiğinden anizotropiler ortalanır ve üç çizgili keskin bir EPR spektrumu elde edilir. Sepiolit de sıkıca tutunma söz konusudur. Hareket engellendiği için spektrumda asimetrik çizgi genişlemesi meydana gelir (Butterfield v.d., 1994). Hareketi yavaşlamış nitroksit radikallerinin EPR spektrumun alçak ve yüksek alan çizgileri arasındaki uzaklık, 2A, parametresiyle ifade edilir. Bu durumda Şekil (7.3.3) de gösterilmektedir. Clinoptilolit, sentetik type 4A ve Z15 zeolitinde tek geniş bir pik elde edilmiştir. Bunun nedeni nitroksitdeki azot üzerine bağlanmış olan toprak alkali ve alkali metal üzerindeki elektron N-O bağındaki oksijen tarafından çekilmesi sonucu elektronlar azot üzerinden oksijen tarafına doğru kaymıştır. Dolayısıyla azot yarılmaları gözlenememektedir.

Tablo (7.3.3) Sepiolit, bentonit, sentetik type 5A ve 13X in EPR parametreleri

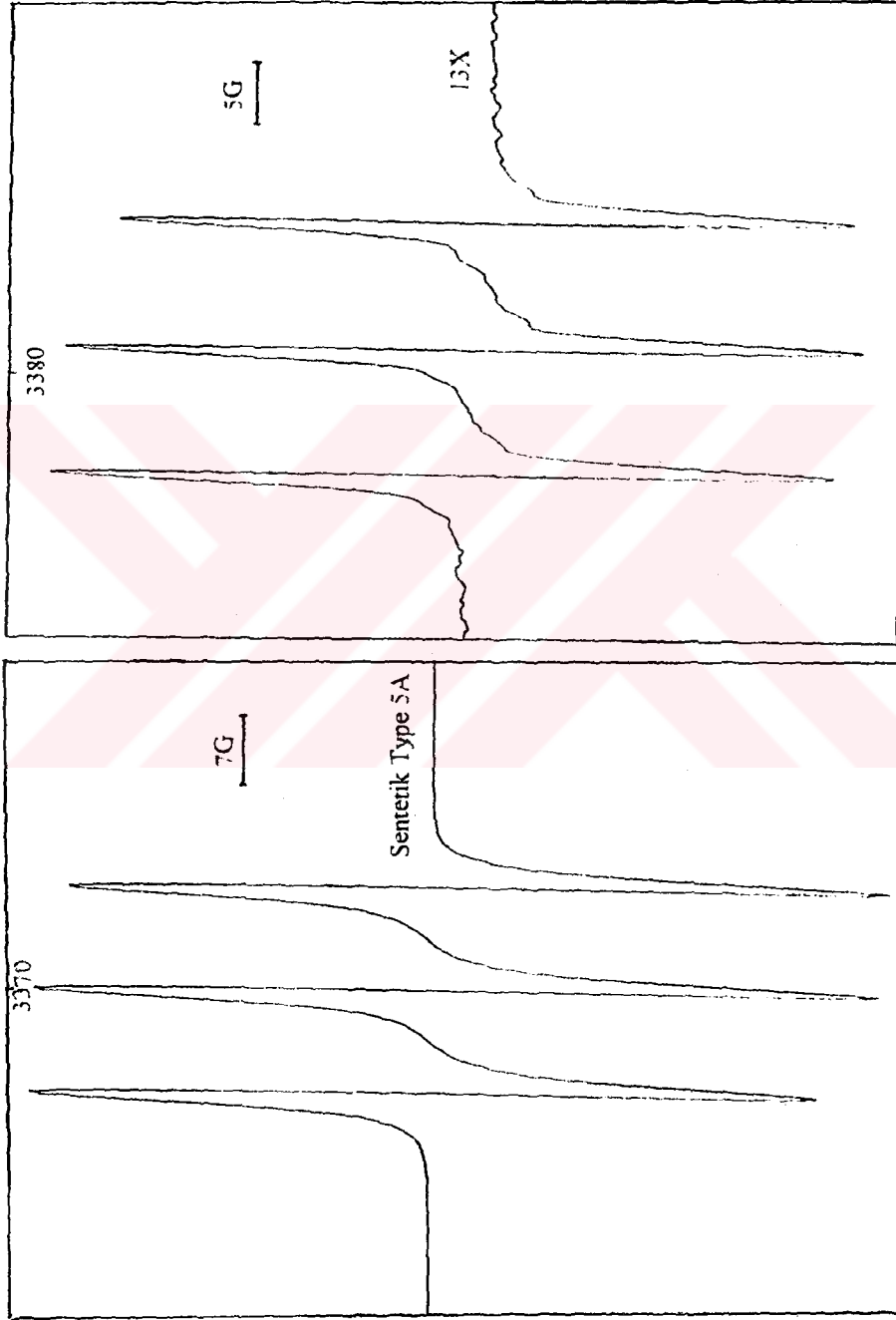
Zeolit	g	g ₁	g ₂	A	A ₁	A ₂
Sepiolit		2,0042	2,0078		35	14,5
Bentonit	2,0045			15,3		
Type5A	2,0062			15,6		
13X	2,0054			15,9		

Tablo (7.3.4) Clinoptilolit, Z15 ve sentetik type 4A in EPR parametreleri

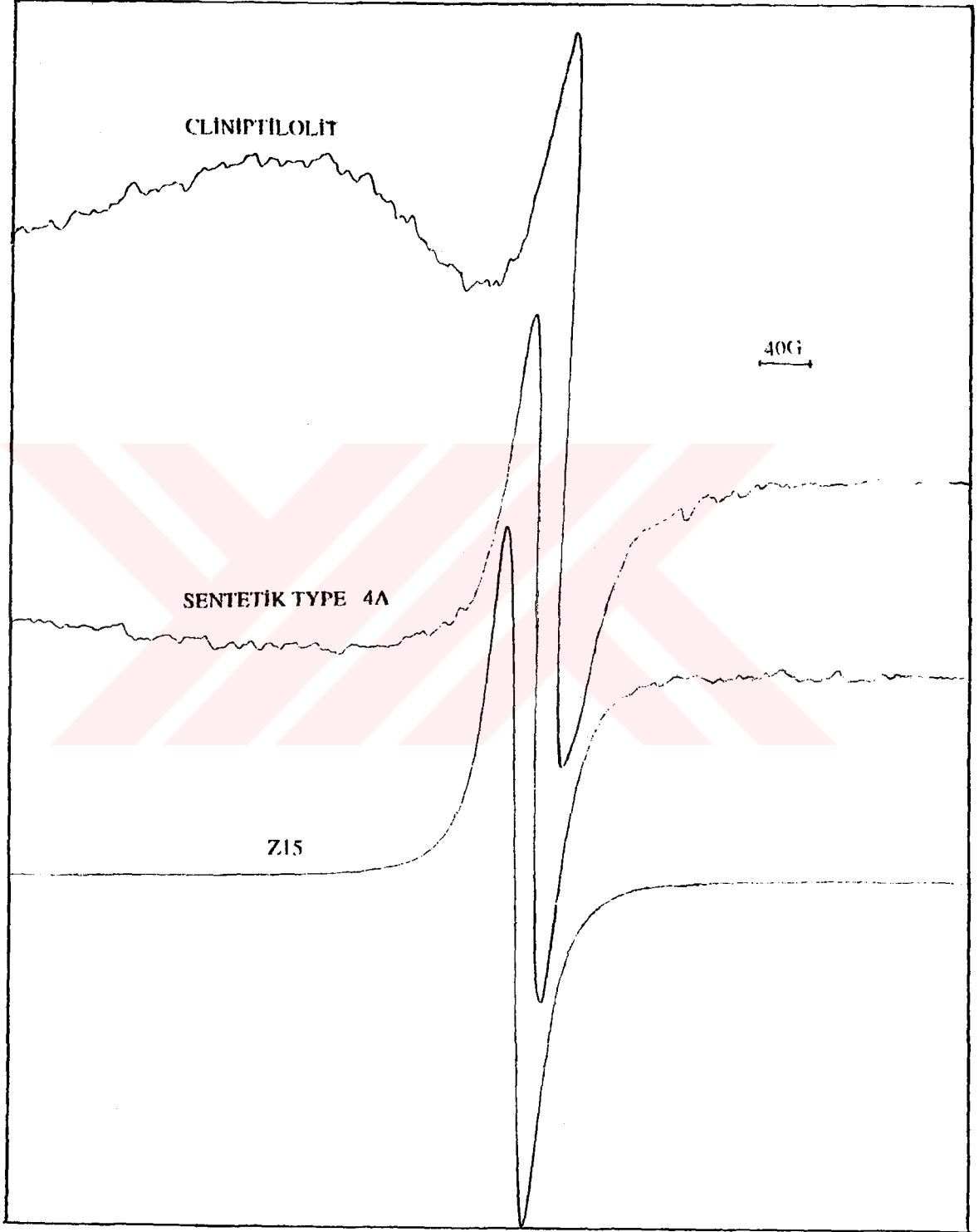
Zeolit	g	A
Clinoptilolit	2,00608	16
Type 4A	2,00608	20
Z15	2,00622	8,2



Şekil (7.3.3.1) Nitroksit radikali emdirilmiş bentonit ve sepiolit zeolitlerinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumları.



Şekil (7.3.3.2) Nitroksit radikali emdirilmiş senterik type 5A ve 13X zeolitlerinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumları.



Şekil (7.3.3.3) Nitroksit radikali emdirilmiş sentetik type 4A, clinoptilolit ve Z15 zeolitlerinin oda sıcaklığındaki EPR spektrumları.

7.4 Mn(CH₃COO)₂ ve TRİ METİL ANİLİN (TMA) CuCl₄ Adsorbsiyonu

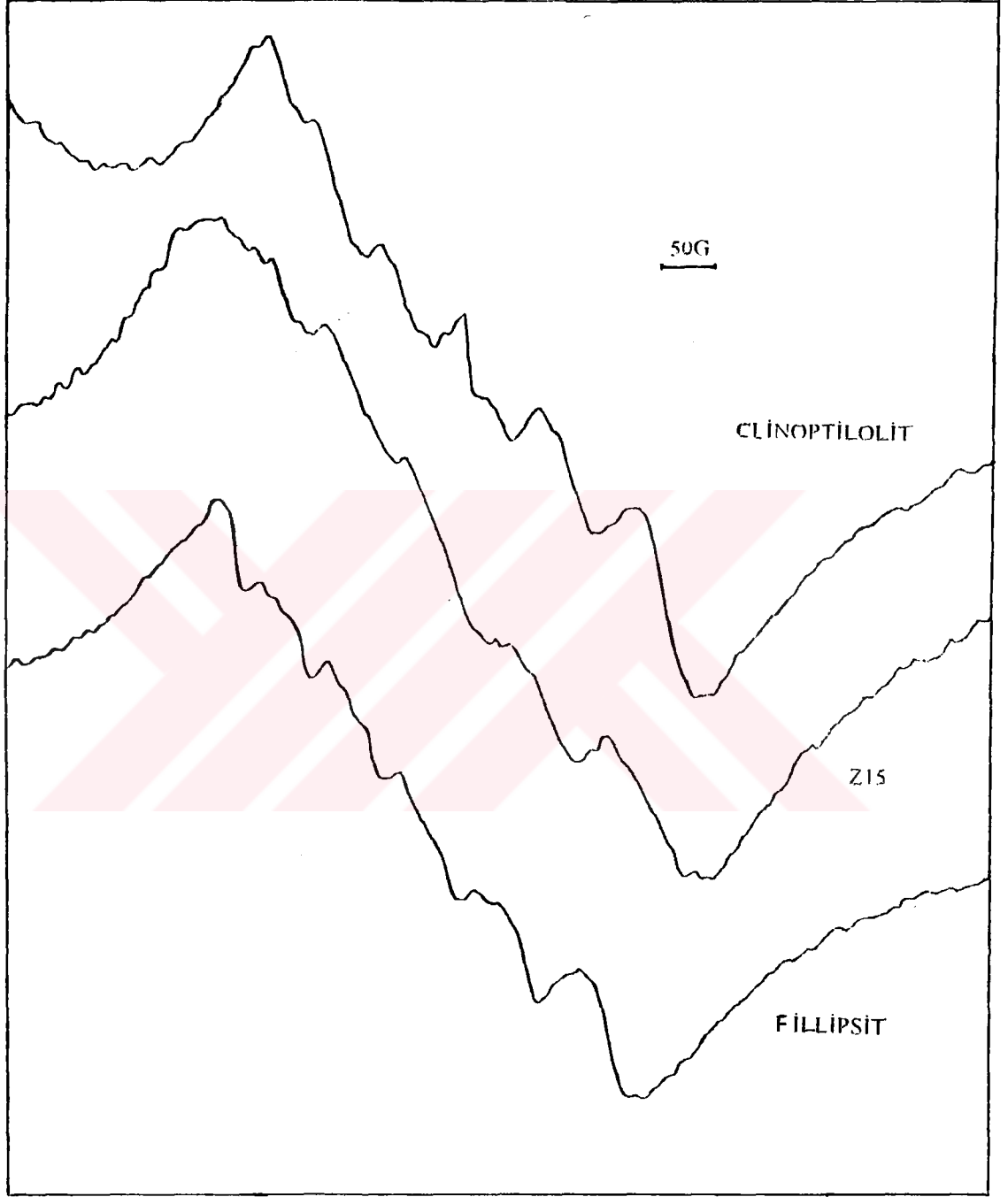
100 ml destile edilmiş su içerisine 0,02gr Tri Metil Anilin (TMA) CuCl₄ ve 1,2x10⁻³ M Mn(CH₃COO)₂ nun sulu çözeltisi ayrı ayrı hazırlanmıştır. 200°C de 5 saat bekletilerek suyu uçurulan zeolitten birer gram alınarak hazırlanan çözelti içerisine konulmuş, karıştırılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Hazırlanan numune Ondokuz Mayıs Üniversitesi Radyoloji Onkolojisinde γ ışınına tabi tutulduktan sonra EPR incelemesi yapılmıştır. Mukayese için clinoptilolit, filipsit, Z15 ve sentetik type 5A kullanılmıştır. Bunlara ait EPR spektrumları Şekil (7.4) de verilmiş olup g ve A değerleri Tablo (7.4) de oluşturulmuştur.

Tablo (7.4.1) Zeolitlere emdirilmiş Mn⁺² iyonları için EPR parametreleri.

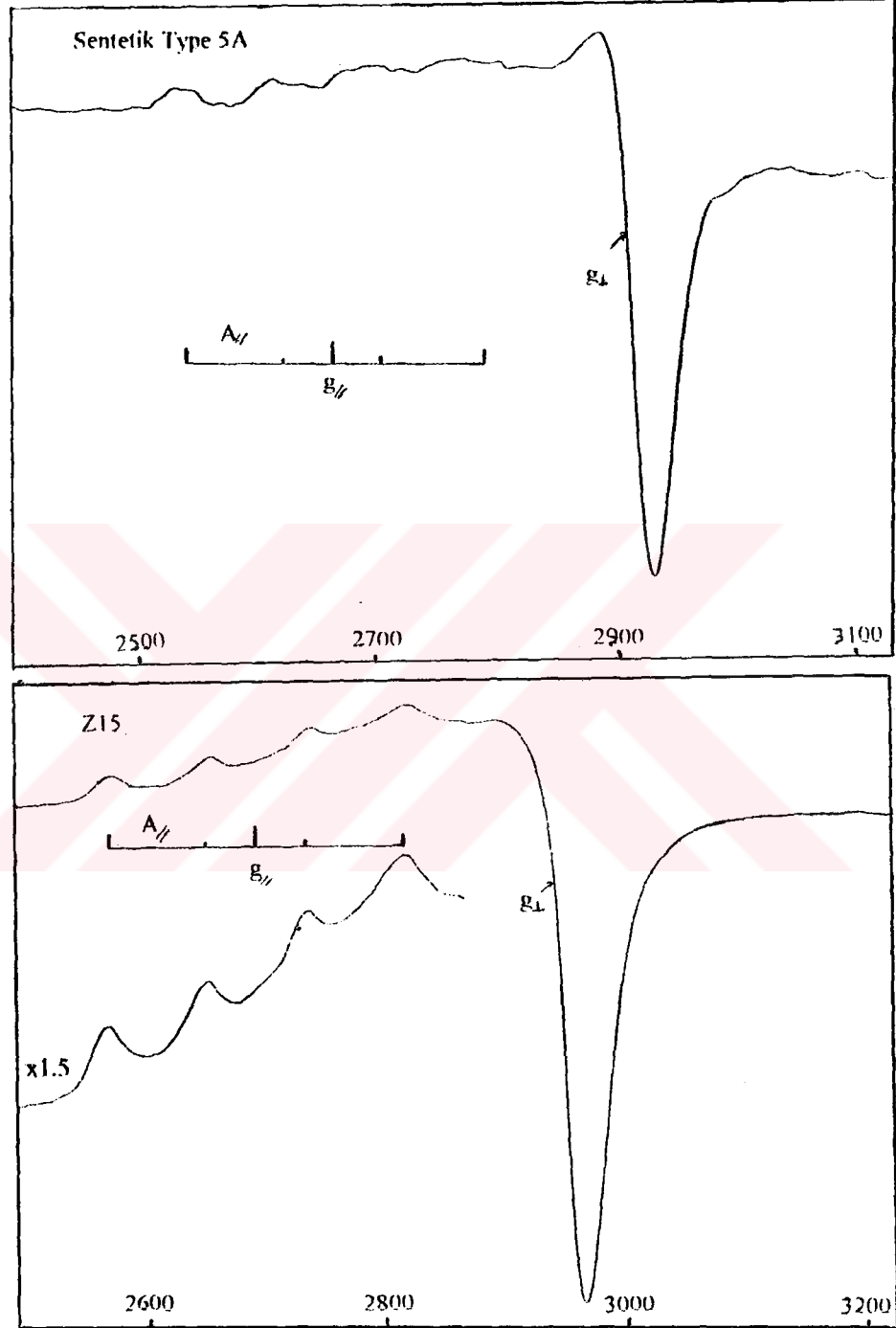
Zeolit	g	A
Clinoptilolit	2,03	111
Filipsit	2,00	106
Z15	2,03	109

Tablo (7.4.2) Zeolitlere emdirilmiş Cu⁺² iyonları için EPR parametreleri.

Zeolit	g _{//}	g _⊥	A _{//}
Type 5A	2,36	2,04	130
Z15	2,48	2,09	130



Şekil (7.4.1) Clinoptilolit , Z15 ve fillipsit zeolitlerine emdirilmiş Mn²⁺ iyonlarının EPR spektrumları.



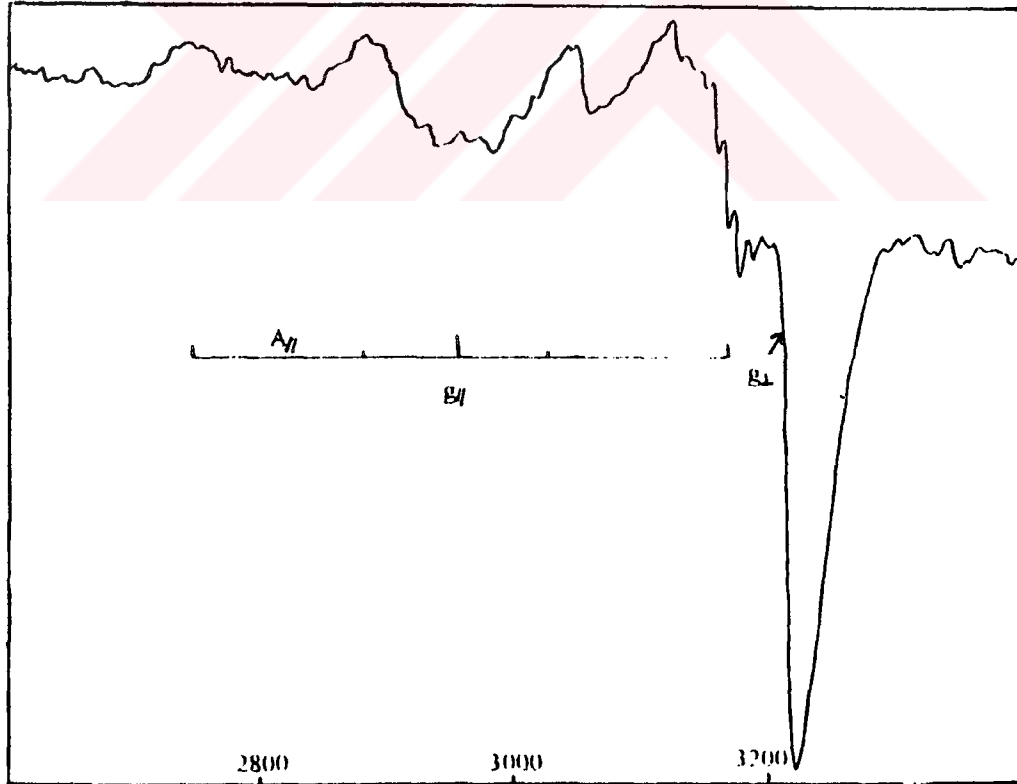
Şekil (7.4.2) Sentetik type 5A ve Z15 zeolitlerine emdiilmiş Cu^{+2} iyonlarının EPR spektrumları.

7.5 CuCl₂.2H₂O Adsorbsiyonu

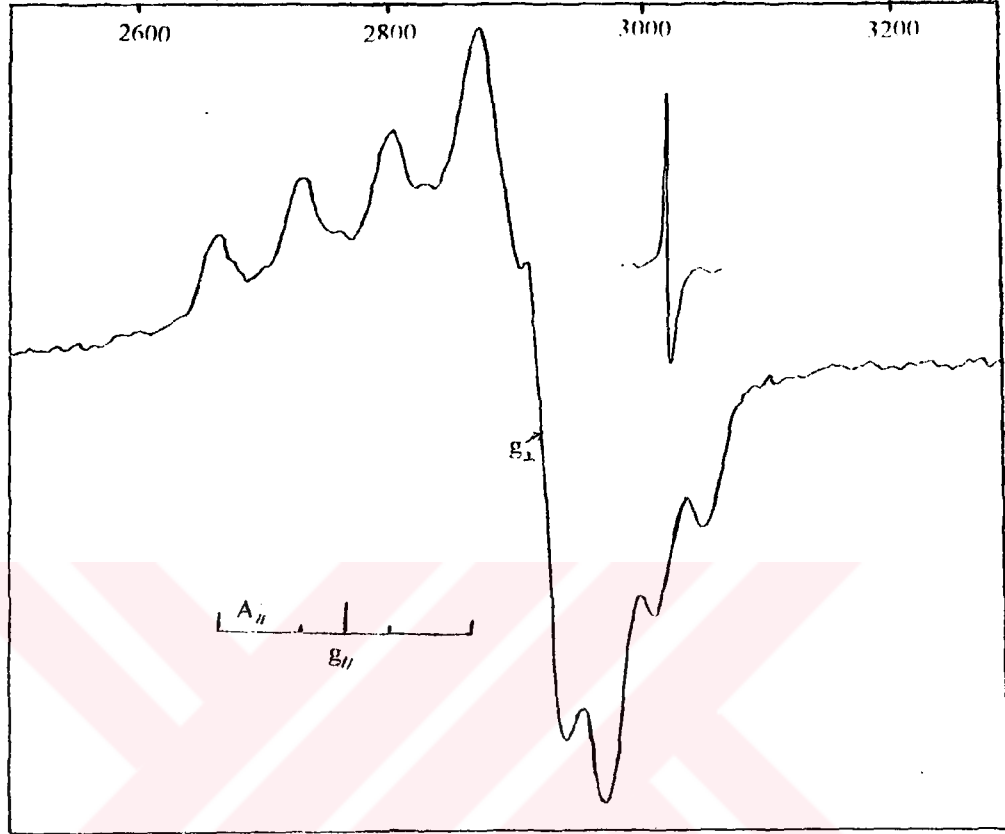
20ml NH₃ içerisinde 2,9x10⁻³M CuCl₂.2H₂O konulup, karıştırılmıştır ve 200°C de ısıtılıp suyu uçurulan zeolit, hazırlanan çözelti içerisinde konulmuştur. İyice karıştırılıp yarım saat beklendikten sonra süzülüp kurutulmuştur. Numunelerin EPR spektrumu Şekil (7.5) de ve EPR parametreleri Tablo (7.5) de verilmiştir.

Tablo (7.5) Sepiolit ve Z15 in EPR parametreleri

Zeolit	g ₁	g ₂	A ₁
Sepiolit	2,30	2,02	105
Z15	2,25	2,00	172



Şekil (7.5.1) Z15 zeolitine emdirilmiş Cu²⁺ iyonlarının EPR spektrumu

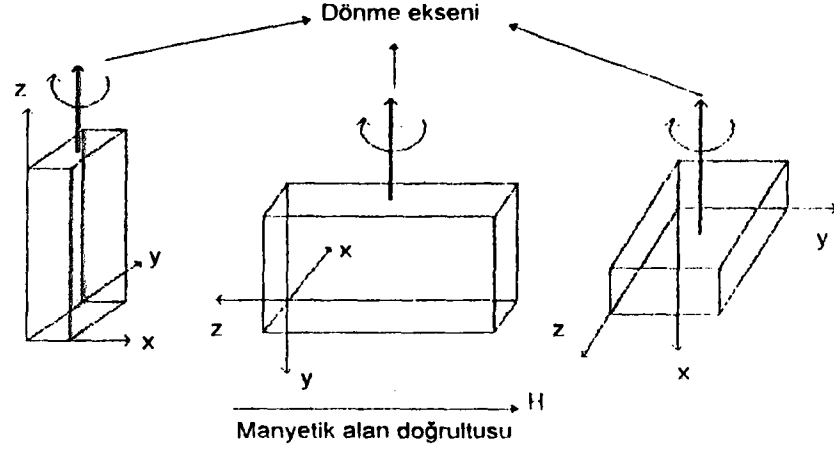


Şekil (7.5.2) Sepiolit zeolitine emdirilmiş Cu^{+2} iyonlarının EPR spektrumu.

7.6 Cu^{+2} Katkılandırılmış Glisinin EPR İle İncelenmesi

7.6.1 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Glisin tek kristali 360° dönebilen ve 1° ye kadar bölmeli gonyometrenin diamanyetik çubuğunun ucuna yapıştırılıp kaviteye yerleştirildi. Spektrumlar tek kristallerin dik üç eksen etrafında 10° adımlarla 180° döndürülmek suretiyle kaydedildi. Bir kristalde birden fazla, site olması durumunda, her bir site: ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin grafiği çizilerek, çizgilerin belirlenmesi ve ayırımı yapılmıştır. En küçük kareler yöntemini kullanarak bütün bu çizgilerin eğriye uydurma işlemi yapılarak parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla yeni geliştirilen bir bilgisayar programı kullanılmıştır(Ek.1).



Şekil (7.6.1) EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi.

7.6.2 Kristallerin Hazırlanması

1gr glisin içine $0,8 \times 10^{-3} M$ konsantrasyonunda $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ilave edilmiş ve karışım damıtık su ile çözülüp oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakılmıştır. Takriben bir hafta sonra oluşan tek kristallerin düzgün olanları seçilip EPR ile incelemeye alınmıştır. Bu çalışmada Cu^{2+} katkılanmış glisin kristali gonyometreye takılıp 10° adımlarla döndürülmek suretiyle EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Bakırın ^{63}Cu ve ^{65}Cu gibi iki izotopu vardır ve bolluk oranları sırası ile %69,2 ve %30,8 dir. Her iki izotopun çekirdek spinleri $I=3/2$ olup EPR de dört çizgi verir. Oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarda gözlenen iki site için g^2 ve A^2 değerlerinin üç eksen boyunca yönelime bağlı değişimleri Şekil (7.6.3) de görülmektedir. Alınan ölçümlerden g^2 ve A^2 tensörleri elde edilen bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden g ve A nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo (7.6) da verilmiştir.

Bu tür karmaşık spektrumlarda, çizgilerin ayrılabilmesi için spektrumlarda ölçülen manyetik alan (veya g) değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği her üç eksen için çizilerek yapılmış eskiden beri kullanılan bir yöntemdir.

Ancak bu çizim, ayırma, en küçük kareler yöntemiyle işlem yapma ayrı ayrı, çoğu elde yapıldığı için zaman almaktadır. Bu çalışmada, grafik çizme, spektrum çizgilerinin

ayrılması ve en küçük kareler yöntemi ile parametrelerin belirlenmesi işlemlerini yapan tek bir bilgisayar programı geliştirilmiş, denenmiş ve başarı ile kullanılmıştır.

Program Quick BASIC dilinde yapılmıştır. Program girdi olarak, mikrodalga frekansını, açı değerlerini ve çizgilerin manyetik alan değerlerini okuyup, bunları her üç eksen için açığa karşı g^2 değerleri olarak çizmekte, istenen noktalar ekranda kolaylıkla seçilip en küçük kareler yöntemi ile, seçilen çizginin \bar{g}^2 tensör elemanları bulunmaktadır. Bu seçme işleminde program, farklı noktalar seçmeye izin vermekte, böylece karmaşık spektrumların ayrılmaları kolaylaşmaktadır.

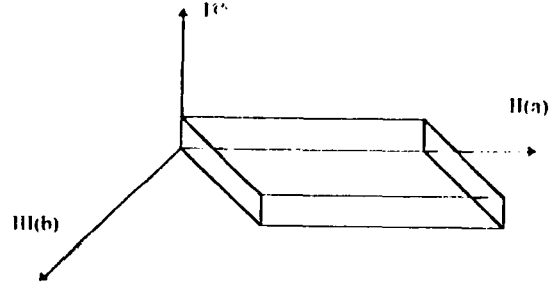
Program Ek 1 de verilmiştir.

Tablo (7.6.1) Cu^{+2} katkılılandırılmış glisin tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen Cu^{+2} sitelerinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

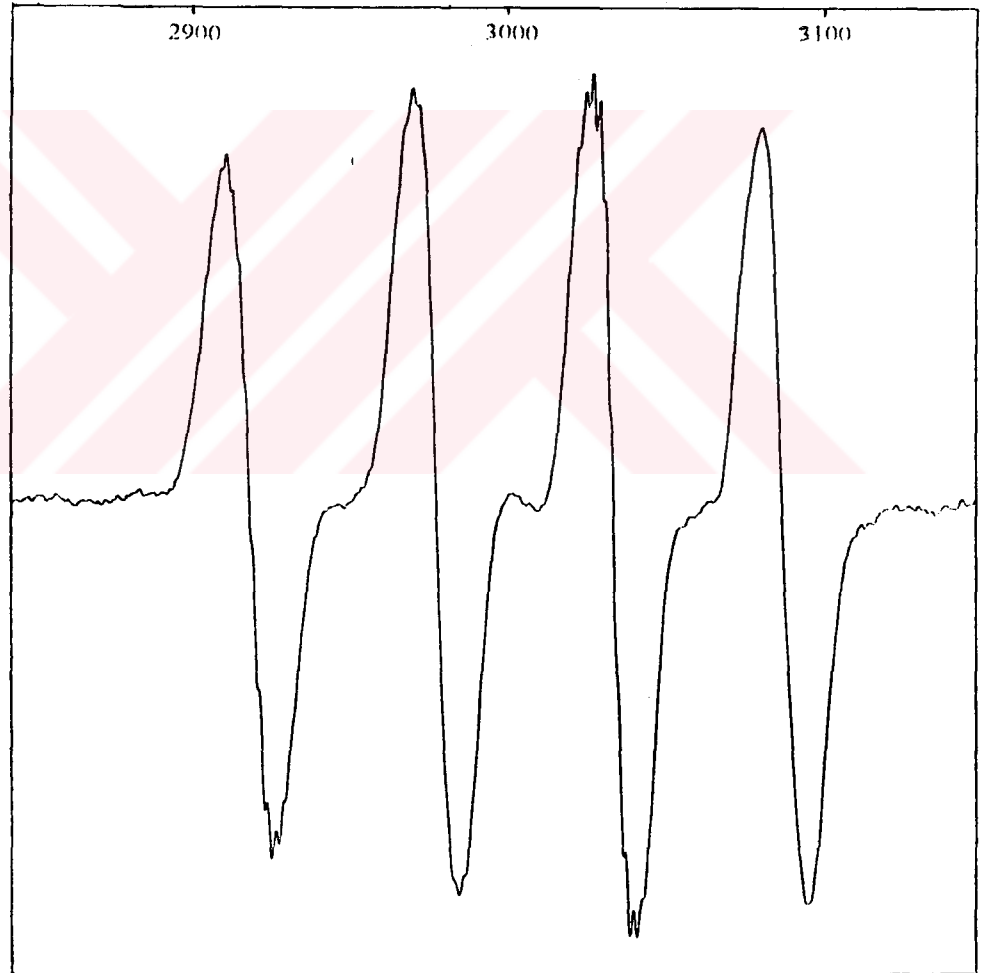
Site	g^2 Tensörü			Esas Eksen Değerler	Yön Kosinüsleri
I	4,4279	0,0395	-0,2032	$g_{xx}=2,1438$	0,7693 -0,5162 0,3764
	0,0395	4,21005	-0,117	$g_{yy}=2,0574$	0,2490 0,7848 0,5675
	-0,2032	-0,1117	4,2831	$g_{zz}=2,0229, g_{iz}=2,0747$	-0,5883 -0,3429 0,7323
II	4,4263	0,0395	0,2109	$g_{xx}=2,1470$	0,7541 -0,5306 -0,3870
	0,0395	4,20805	0,1122	$g_{yy}=2,0570$	0,2445 0,7738 -0,5843
	0,2109	0,1122	4,3036	$g_{zz}=2,0242, g_{iz}=2,0761$	0,6095 0,3460 0,7133

Tablo (7.6.2) Cu^{+2} katkılılandırılmış glisin tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen Cu^{+2} sitelerinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

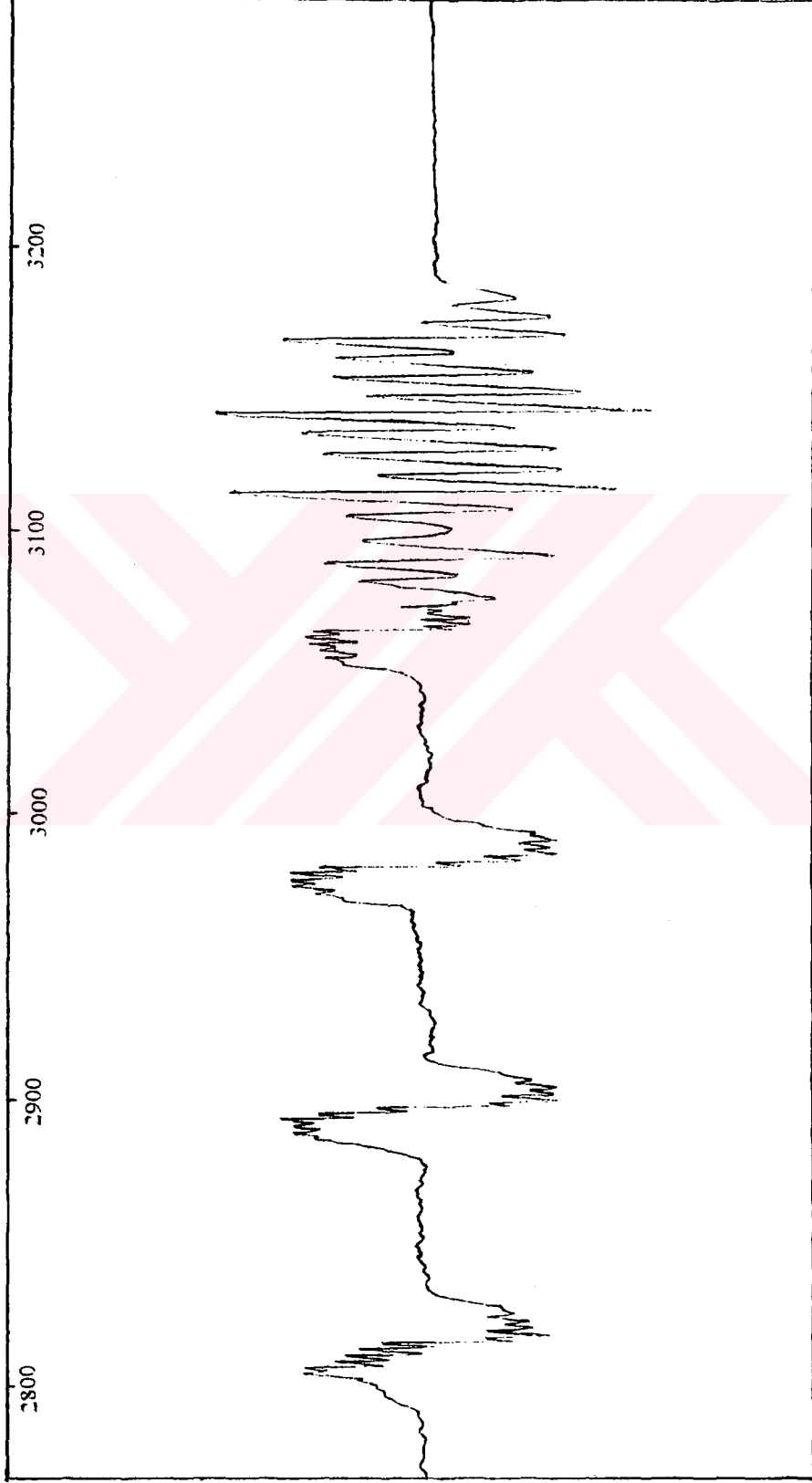
Site	A^2 Tensörü(G^2)			Esas Eksen Değerler	Yön Kosinüsleri
I	11945	879	-7559	$A_{xx}=137$	0,7420 -0,5963 0,3065
	879	2447	-3552	$A_{yy}=67$	0,1808 0,6182 0,7650
	-7559	-3552	9056	$A_{zz}=13, A_{iz}=72$	-0,6456 -0,5121 0,5665
II	11951	879	7885	$A_{xx}=139$	0,7328 -0,6013 -0,3184
	879	2406	3575	$A_{yy}=67$	0,1779 0,6209 -0,7634
	7885	3575	9465	$A_{zz}=12, A_{iz}=73$	0,6568 0,5028 0,5620



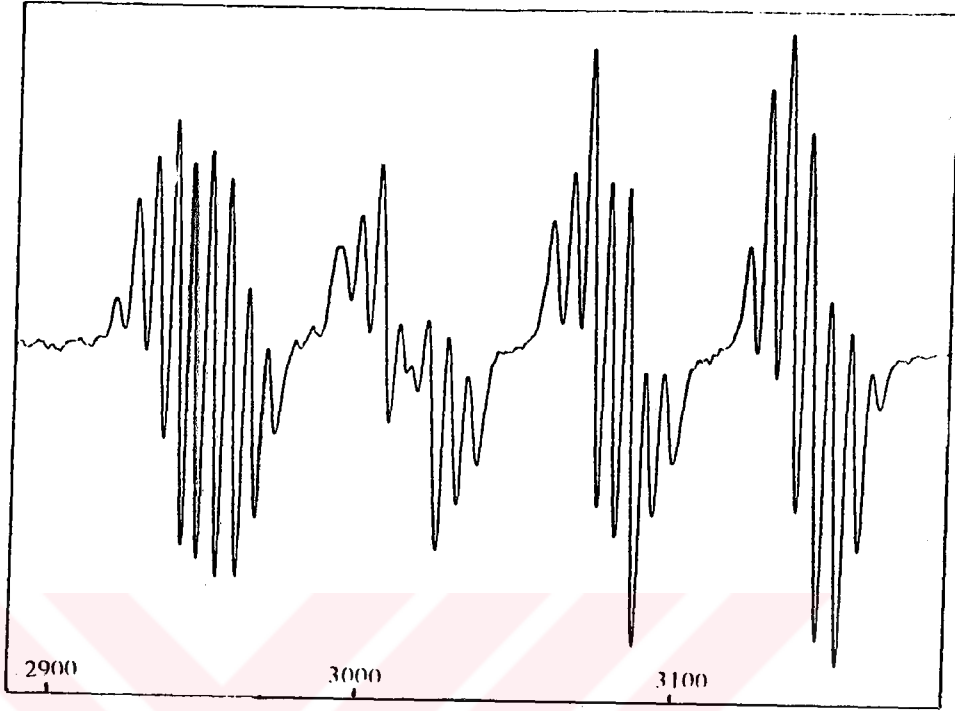
Şekil - glisin tek kristalinin dış görünüşünün deneysel eksen takımı



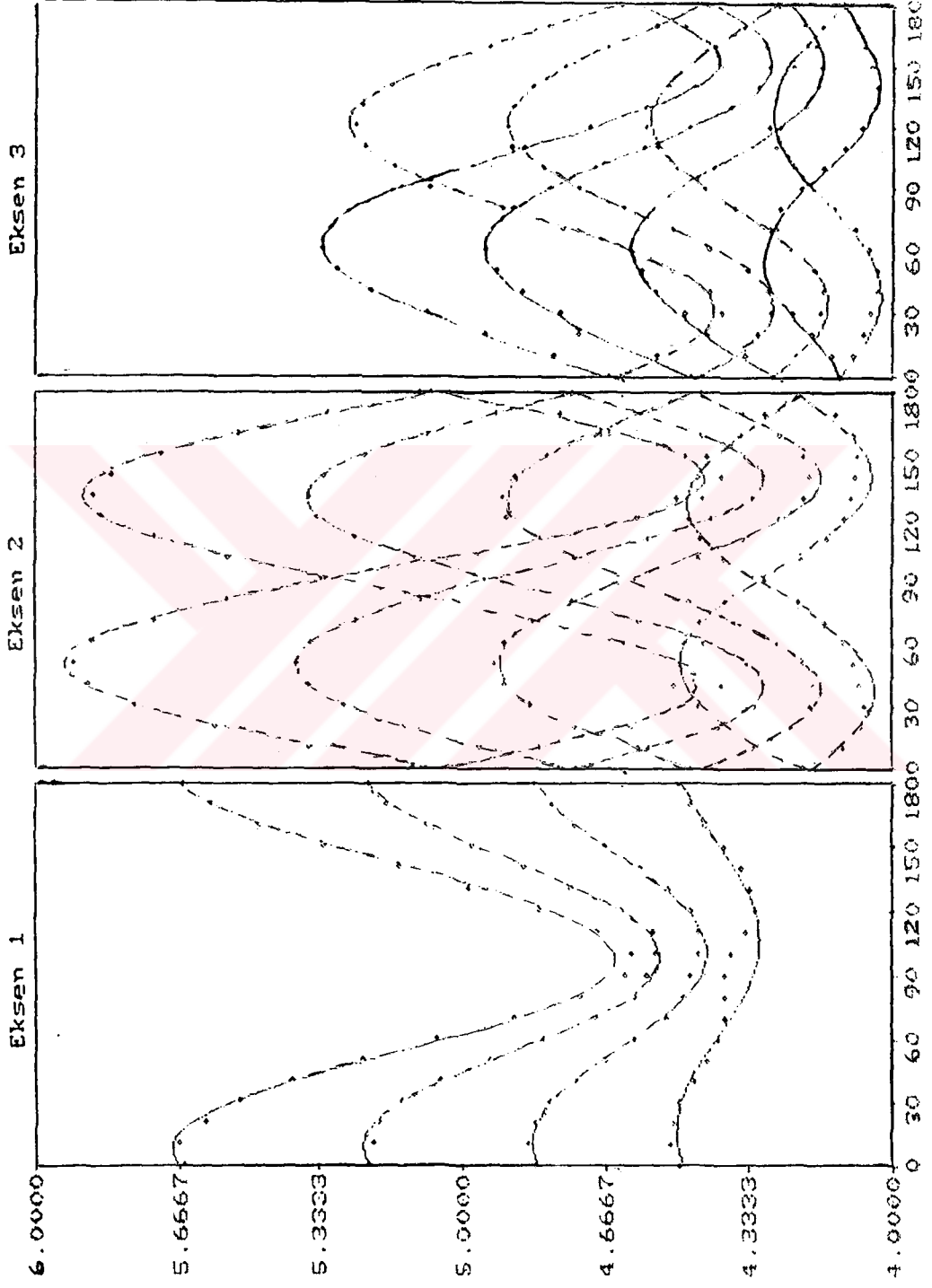
Şekil (7.6.2) Cu^{2+} katkılanmış glisinin manyetik alan düzleminde ab ve a ekseninden 50° açı yaptığı konumda oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



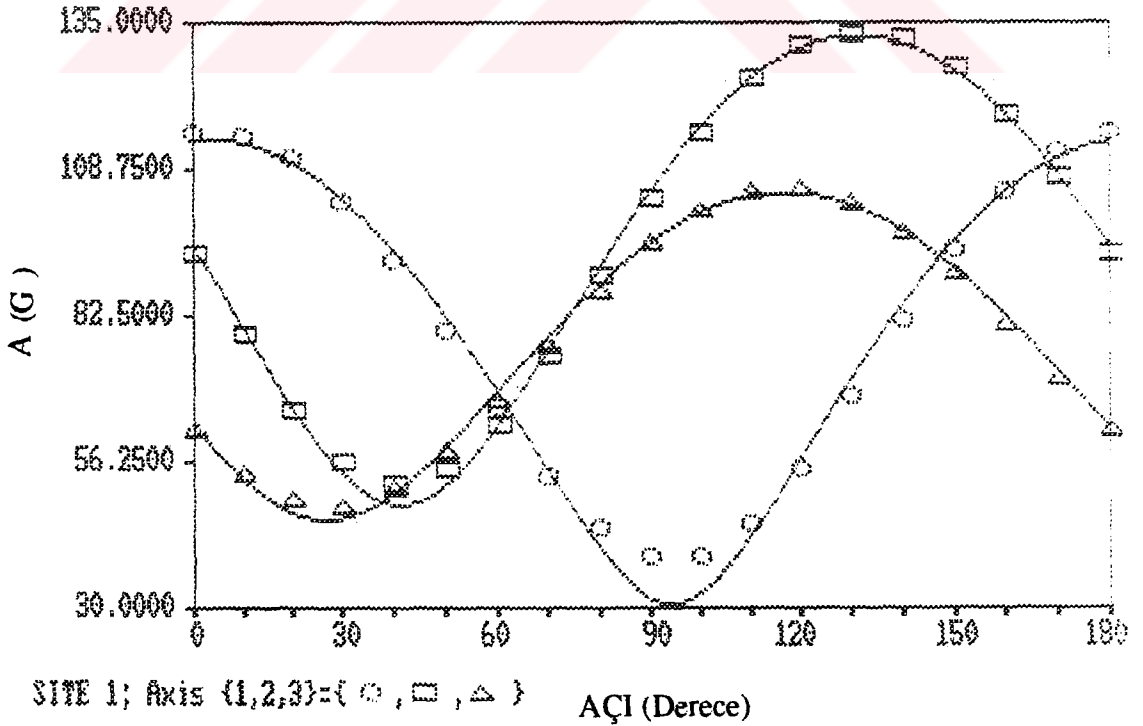
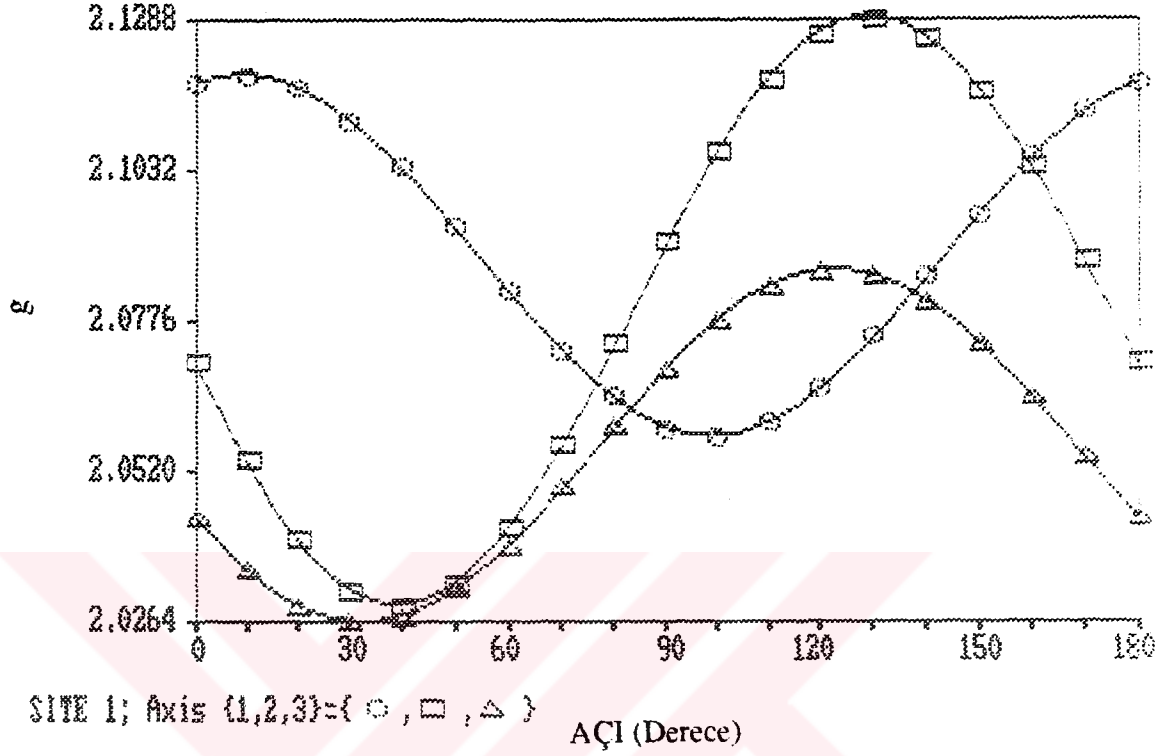
Şekil (7.6.3) Cu^{2+} katkılandırılmış glisin'in manyetik alan düzleminde bc ve b ekseninden 40° açı yaptığı konumda oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



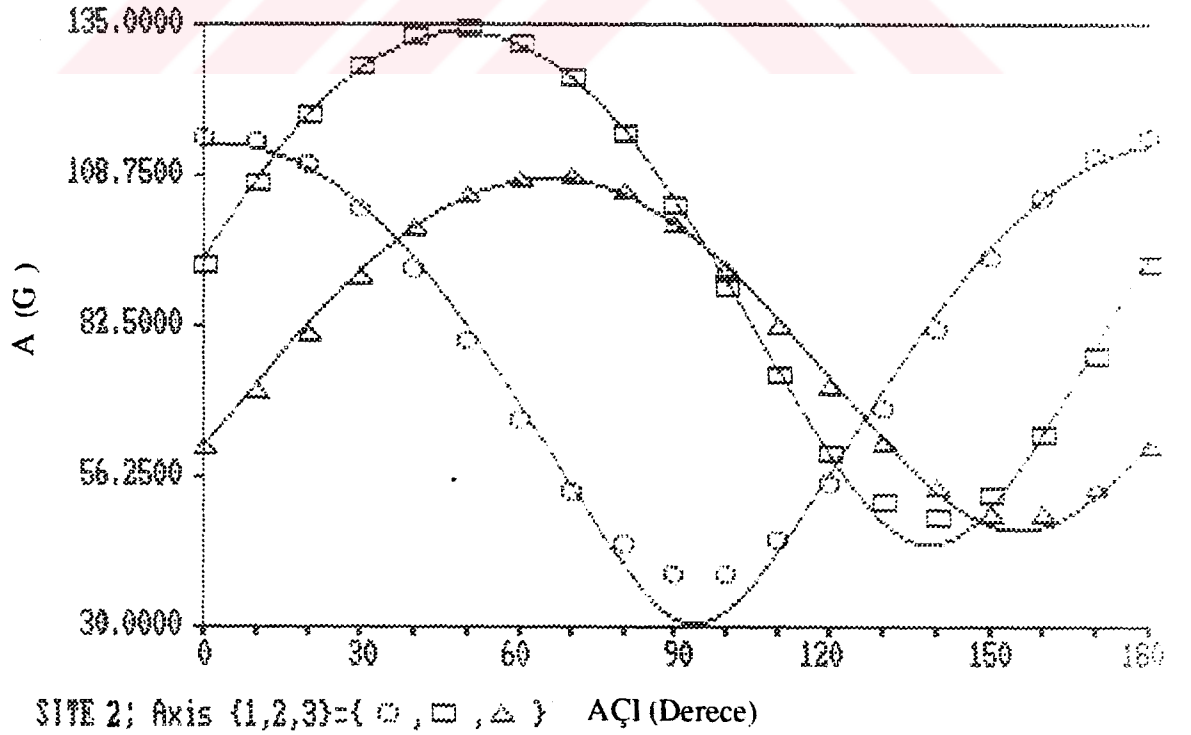
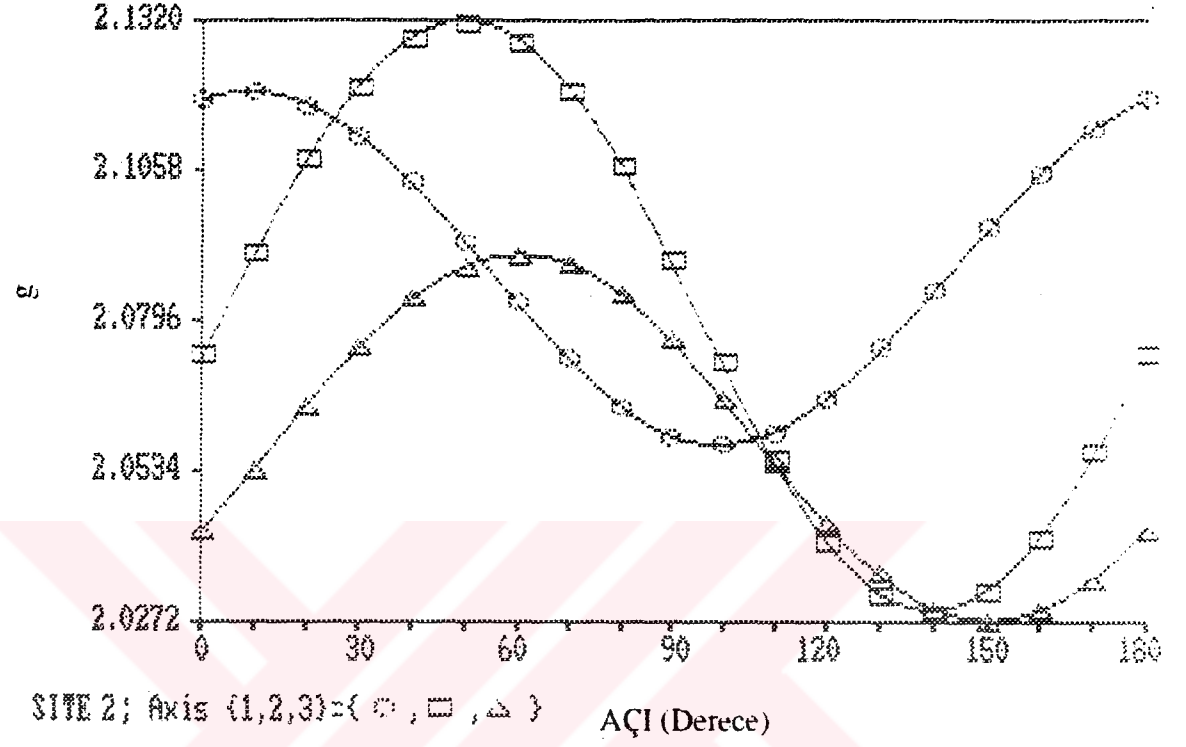
Şekil (7.6.4) Cu²⁺ katılandırılmış glisinin manyetik alan düzleminde α ve β ekseninden 90° açı yaptığı konumda oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Sekil (7.6.5) Cu^{+2} katkılanmış gılsın tek kristalinde oda sıcaklığında çözünen çizgilerin yönlerine göre değişimleri.



Şekil (7.6.6) Cu^{+2} katkılandırılmış glisin tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen I site' a ait EPR çizgilerinin g ve A değerlerinin yönelimlere göre değişimleri. Burada ○, □ ve △ sırasıyla I, II. ve III. düzlemlerdeki değişimleri gösterir.



Şekil (7.6.7) Cu^{2+} katkılandırılmış glisin tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen II site' a ait EPR çizgilerinin g ve A değerlerinin yönelimlere göre değişimleri. Burada ○, ◻ ve △ sırasıyla I., II. ve III. düzlemlerdeki değişimleri gösterir.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmanın ilk kısmında paramanyetik özellik görülmek üzere H_2S , HCl , CO_2 ve NH_3 gazları clinoptilolit zeolitine emdirilmesine rağmen EPR spektrometresinde bir sonuç elde edilemedi. Ancak aynı örneklerin IR spektrumları gerçekte bu zeolitlerin bazı değişikliklere uğradığını göstermektedir. İkinci kısımda zeolitlere emdirilen metal komplekslerin EPR incelemesi yapılmış olup, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ +su adsorblatılmış filipsit, bentonit ve sepiolit zeolitlerinin EPR spektrumuna bakıldığında, düşük alandaki omuzlar hareketli sudan, yüksek alan kısmındaki eksensel simetrik spektrum ise bağlı sudan kaynaklanmaktadır. Bu da bentonit, filipsit ve sepiolit zeolitlerinin adsorblatılmış suyun büyük bölümünde oda sıcaklığında hareketsiz olduğu sonucunu vermektedir. Büyük gözenek çaplı doğal zeolitlerden bentonit, filipsit ve sepiolite ait spektrumlar izotropiktir. Bu nedenle bu zeolitlerdeki Mn^{+2} yüksek spin durumuna ait olup $S=5/2$ dir. Katı hal reaksiyonuyla V^{+4} iyonlarının zeolitlerin dış yüzeyinden yer değiştirerek katyonik pozisyonlara yerleştikleri görüldü. Böyle karakterize etme onların katalizör olarak kullanımında bir başlangıç olacaktır. Zeolitlerdeki katyonik pozisyonlara V^{+4} in girişimi EPR ile incelendiğinde bentonit, sentetik type 3A ve sentetik type 5A da hareketlilik söz konusu iken type 4A da hareket yoktur. Yani hareketli olanlar izotropik, hareketsiz olanlar ise anizotropiktir. Nitroksit radikali için EPR spektrumlarına bakıldığında, sentetik type 5A, 13X ve bentonit zeolitlerindeki nitroksit grupları, bağlı oldukları yerde hızlı hareket ettiğinden üç çizgili keskin bir EPR spektrumu elde edildi. Sepiolit zeolitinde ise hareket engellendiği için spektrumda asimetrik çizgi genişlemesi meydana geldi. Clinoptilolit, sentetik type 4A ve Z15 zeolitlerinde tek geniş bir pik elde edilmiştir. Bunun nedeni nitroksitdeki azot üzerine bağlanmış olan toprak alkali ve alkali metal üzerindeki elektron N-O bağındaki oksijen tarafından çekilmesi sonucu elektronlar azot üzerinden oksijen tarafına doğru kaymıştır. Dolayısıyla azot yarılmaları gözlenememektedir. $Mn(CH_3COO)_2$ ve Tri Metil Anilin (TMA) $CuCl_4$ ün zeolitlere adsorbsiyonunda ışınlama öncesi EPR spektrumunda bir sonuç elde edilemezken Ondokuz Mayıs Üniversitesi Radyoloji Onkolojisinde γ ışımına tabi tutulduktan sonra EPR incelemesi yapılabilir. Yani katı maddelerde, ışınlama sonucu bazı atom veya atom grupları kristal örgü içinde bir bölgede tuzaklanabilir. Ayrıca ışınlama sonucu moleküller uyarılır veya iyonize olurlar.

Çalışmanın son kısmında Cu^{+2} katkılanmış glisin EPR incelemesi yapıldı. İnceleme sonucunda iki site görüldü. Bu sitelere ait olan EPR parametreleri I. site için $g_{iz}=2,0747$, $A_{iz}=72$ ve II. site için ise $g_{iz}=2,0761$, $A_{iz}=73$ dür. Özdeş protonlardan gelen en büyük yarımla proton başına 10,67 Gauss ve en küçük yarımla ise 4,33 Gaussdur.

8- KAYNAKLAR

- Apaydın, F.,1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi , Ankara, 600p.
- Assenheim, H.M., 1967.** Introduction to Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York.
- Aygün, E., Zengin, M., 1992.** Kuantum Fiziği, Ankara Üniversitesi, Bilim Yayınevi, 304p.
- Breck, D.W., 1974.** Zeolite Molecular Sieves, Wilery-Interscience pup.
- Butterfield, D.A., Lee,J., Ganapathi, S. and Bhattacharyya, D., 1994.** Active-Site Structure and Stability of an Immobilized Enzyme, Papain, on Modified Polysulfone Membranes Studied by Electron Paramagnetic Resonance and Kinetics, Journal of Membrane Science 91, 47-64.
- Flanigen, E.M.,** Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, UDP Resarch and Development, Torrytown Technical Center, Torrytown, New York 10591, U.S.A.
- Gottardi, G.,** Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites, Instituto di Minerologia, Universita di Modena, Modena, Italy.
- Orhun, Ö., Yörükoğulları, E. ve Ünaldı, T.,1990.** The Determination of The Cation Exchange Capacity of Natural Zeolite (Clinoptilolite), Anadolu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Tepebaşı, Eskişehir, 219-225.
- Rabo, J.A., 1976.** Zeolite Chemistry and Catalysis, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Smart, L., Moore, E., 1992.** Solid State Chemistry, New York, 292p.
- Snipes, W. and Keith, A., 1970.** Spin Labels Extend Applications of ESR, Resarch/Development, February, 22-26.
- Strugaru, D., Trif, E., Cristea, V., Gheorghe, G. And Russu, R., 1995.** EPR Study Of Interaction Of Vanadium Pentoxide With H-ZSM-5 Zeolite, Ridiat. Phys. Chem., Vol. 45, No. 6, 917-922.

- Tapramaz, R., 1991.** Kükürt-Oksi, Metil sülfünil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektrometresi İle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 158p.
- Ucun, F., Köksal, F., Tapramaz, R., 1992.** On The E.S.R Line Widths Of Hydrated Cu^{2+} In Zeolites, Zeolites, Vol 12, April/May, 420-423.
- Ucun, F. and Köksal, F., 1996.** An EPR Study On VO^{2+} and Mn^{2+} Ions In Some Zeolites, Z. Naturforsch. 51a, 23-26.



EK: EPR spektrumlarında, çizgilerin açığa göre dağılımlarını çizen ve seçilen çizgileri $g^2 = P \cos^2 \theta + Q \sin^2 \theta + 2R \cos \theta \sin^2 \theta$ fonksiyonuna uydurarak P,Q ve R değerlerini bulan program.

Program Quick BASIC dilinde yazılmıştır ve VGA ekran ister. Gerekli açıklamalar program üzerinde vardır.



```

DECLARE SUB PQRGrafik (Eksen!, ip%, Renk!, Xb!, Yb!, Xp!, Yp!)
DECLARE SUB CurveFit (Nfit%, Xdizi!(), Ydizi!(), PP!, QQ!, RR!)
DECLARE SUB NoktaSec (Xalt!, Xust!, Yalt!, Yust!)
DECLARE SUB Doldur ()
DECLARE SUB Grafik (Eksen, Renk!, Sekil!, Skala!, Xb!, Yb!, Xp!, Yp!)
DECLARE SUB GrafikCiz ()
DECLARE SUB MaxMin (Emin!, Emax!, Dmin!, Dmax!)
DECLARE SUB VeriOku ()
DECLARE SUB Yazdirma ()
' -----
' EPR Spektrumlarında çizgilerin g2 değerlerinin haritası.
' -----
DEFINT I-N
DIM SHARED x(3, 40), y(3, 40, 40), P(3, 40), Q(3, 40), R(3, 40), Npqr(3)
DIM SHARED NI, NJ, NK, Xmin, Xmax, Ymin, Ymax
' Grafik alanını ve eksenleri çiz.
  SCREEN 12
  WIDTH 80, 60
  VIEW (0, 0)-(639, 479), 15, 12
  CALL Doldur
' Veri sayısını ve verileri oku.
  CALL VeriOku
' Grafik altprogramına giderek grafiği çiz.
  CALL GrafikCiz
  END
' -----
' DATA satırlarını buraya yazılmalıdır.
' İlk değer eksenini (Eksen1, Eksen2 gibi),
' ikinci değer o ekse spektrumlarının alındığı frekans olmalıdır.
' Üçüncü değerden sonra, başta derece olarak AÇI değeri,
' peşinden o açıda ölçülen spektrum değerleri olmalıdır.
' Herbir açı sonunda "AÇI SONU" string ifadesi bulunmalıdır.
' İlgili eksen verileri bittikten sonra, varsa P, Q, R değerleri
' "DATA PQR değerleri" ile "DATA PQR sonu" string verileri arasına
' eldeki bütün P, Q ve R değerleri bu sırayla verilmelidir.
' Eksen verileri sonunda "Eksen Sonu" string değeri bulunmalıdır.
' En son veri "Veri Sonu" olmalıdır.
' -----

' Örnek veri.
DATA Eksen1, 8.3847
DATA 0, 19.15, 15, 13.9, 13.4, 10, 5.95, 1, Açı sonu
DATA 10, 20.1, 18.6, 17.5, 16.7, 11, 9.5, 6.9, 5.8, 5.1, 4.8, 0, Açı Sonu
DATA 20, 19.95, 19.4, 17.95, 17.8, 10.3, 9, 8.8, 6.1, Açı Sonu
DATA 30, 18.5, 18.2, 17.05, 8.9, 7, 4.5, 4.1, Açı Sonu
DATA 40, 19, 16.15, 16, 15.5, 12.65, 9.75, 6.2, 0.9, Açı Sonu
DATA 50, 19.25, 15.1, 13.5, 12.6, 11, 7.5, 4.9, Açı Sonu
DATA 60, 19.3, 16.5, 14.45, 12.4, 10.3, 10.15, 5.6, Açı Sonu
DATA 70, 19.1, 17.35, 14.1, 10, 8.6, 6.6, 3.2, Açı Sonu
DATA 80, 18.85, 18.1, 14.3, 12.25, 7.25, 4.35, Açı Sonu
DATA 90, 18.3, 18.2, 15.25, 14.7, 9.05, 3.55, Açı Sonu
  DATA PQR Değerleri
  DATA 16.75, 25.90, 9.72
  DATA 3.25, 26.55, -1.00
  DATA PQR Sonu
DATA Eksen sonu
DATA Eksen2, 8.3847
DATA 0, 20.05, 19.9, 19.7, 17.7, 14.05, 9.2, 8.3, 0.8, -4.5, -5.35, Açı Sonu
DATA 10, 18.4, 13.2, 12.6, 8.9, 7.3, 5.6, 3.6, 1.8, -8.5, Açı Sonu
DATA 20, 22.4, 19.3, 19, 17.95, 16.45, 9.7, 9.2, 6.6, 4.7, 4.1, Açı Sonu

```

DATA 30, 19.3,18.15,17.35,14.65,11.55,9.05,8.1,5.75,3.2,Açı Sonu
DATA 40, 19.5,16.5,13.7,11.65,9.7,7.3,Açı Sonu
DATA 50, 21.1,10.4,19.4,15.8,15.1,13.4,10.4,10,8.45,1.3,Açı Sonu
DATA 60, 20.8,19.1,17.6,15.2,14.35,11.7,10.2,5.6,1.8,Açı Sonu
DATA 70, 20.85,18.5,17.9,16.95,11.45,10.3,7.3,5.3,4.8,Açı Sonu
DATA 80, 20.55,19.85,18.1,17.65,19.6,19.1,6.1,Açı Sonu
DATA 90, 19.95,18.8,16.8,14.4,9.4,6.8,5,4.6,Açı Sonu
DATA PQR Değerleri
DATA 23.46,20.14,10.94
DATA 24.55,19.55,-8.80
DATA PQR Sonu
DATA Eksen Sonu
DATA Eksen 3,8.3847
DATA 100,19.45,18.8,18.3,15.8,14.2,10.3,9.8,Açı Sonu
DATA 110, 20.5,19.9,19.7,16.95,14.75,13.85,12.1,10.45,Açı Sonu
DATA 120, 19.8,15.45,14.5,14.15,11.35,10.8,4.4,Açı Sonu
DATA 130, 19.75,16.5,14.1,11.2,4.7,2,Açı Sonu
DATA 140, 19.45,17.15,13.65,7.4,5.15,4.15,Açı Sonu
DATA 150, 18.95,17.6,15.65,10.35,9.7,3.8,Açı Sonu
DATA 160, 18.1,17.7,15.9,14.15,12.8,1.6,Açı Sonu
DATA 170, 17.6,17.45,16.7,16.2,13.85,2.1,-6.45,Açı Sonu
DATA 180, 17.7,17.55,14.85,14.15,-0.5,-5,Açı Sonu
DATA PQR Değerleri
DATA 14.81,25.71,-14.25
DATA PQR Sonu
DATA Eksen Sonu
DATA Veri Sonu

```

SUB CurveFit (Nfit, Xdizi(), Ydizi(), PP, QQ, RR)
' Curve Fitting altprogramı.
' En küçük kareler yöntemi ile eğri uydurma işlemi.
  DIM Amatrx(3, 4)
  FOR ic = 1 TO Nfit - 1
    FOR jc = ic + 1 TO Nfit
      IF Xdizi(jc) < Xdizi(ic) THEN
        SWAP Xdizi(jc), Xdizi(ic)
        SWAP Ydizi(jc), Ydizi(ic)
      END IF
    NEXT jc
  NEXT ic
  FOR ic = 1 TO 3
    FOR jc = 1 TO 4
      Amatrx(ic, jc) = 0
    NEXT jc, ic
  FOR ic = 1 TO Nfit
    Theta = 3.141592 * Xdizi(ic) / 180
    Amatrx(1, 1) = Amatrx(1, 1) + COS(Theta) ^ 4
    Amatrx(2, 2) = Amatrx(2, 2) + SIN(Theta) ^ 4
    Amatrx(3, 3) = Amatrx(3, 3) + 4 * COS(Theta) ^ 2 * SIN(Theta) ^ 2
    Amatrx(1, 2) = Amatrx(1, 2) + COS(Theta) ^ 2 * SIN(Theta) ^ 2
    Amatrx(1, 3) = Amatrx(1, 3) + 2 * COS(Theta) ^ 3 * SIN(Theta)
    Amatrx(2, 3) = Amatrx(2, 3) + 2 * COS(Theta) * SIN(Theta) ^ 3
    Amatrx(1, 4) = Amatrx(1, 4) + Ydizi(ic) * COS(Theta) ^ 2
    Amatrx(2, 4) = Amatrx(2, 4) + Ydizi(ic) * SIN(Theta) ^ 2
    Amatrx(3, 4) = Amatrx(3, 4) + 2 * Ydizi(ic) * COS(Theta) * SIN(Theta)
  NEXT ic
  Amatrx(2, 1) = Amatrx(1, 2)
  Amatrx(3, 1) = Amatrx(1, 3)
  Amatrx(3, 2) = Amatrx(2, 3)
  FOR kc = 1 TO 3
    FOR ic = kc + 1 TO 3
      AraDeger = Amatrx(ic, kc) / Amatrx(kc, kc)
      FOR jc = 1 TO 4
        Amatrx(ic, jc) = Amatrx(ic, jc) - AraDeger * Amatrx(kc, jc)
      NEXT jc
    NEXT ic
  NEXT kc
  RR = Amatrx(3, 4) / Amatrx(3, 3)
  QQ = (Amatrx(2, 4) - Amatrx(2, 3) * RR) / Amatrx(2, 2)
  PP = (Amatrx(1, 4) - Amatrx(1, 2) * QQ - Amatrx(1, 3) * RR) / Amatrx(1, 1)
  COLOR 15
  LOCATE 60, 2: PRINT "P= "; PP;
  LOCATE 60, 18: PRINT "Q= "; QQ;
  LOCATE 60, 34: PRINT "R= "; RR;
END SUB

```

```

SUB Doldur
' Verilerin içini -99999 sayısı ile doldur.
  FOR i = 1 TO 3
    FOR j = 1 TO 40
      FOR k = 1 TO 40
        y(i, j, k) = -99999
      NEXT k
    NEXT j
  NEXT i
END SUB

```

```

SUB Grafik (Eksen, Renk, Sekil, Skala, Xb, Yb, Xp, Yp)
DIM Axis(128)
LINE (Xb, Yb)-(Xb + Xp, Yb + Yp), 7, B
' DATA ile verilen değerlerin grafiğini çizen altprogram. Her 
'   eksen için verilen AI ya karşı g2 değerlerini çizer.
' Parametreler (sirasıyla):
' Renk : Grafiğin rengi; 0, 1, 2, 3, 4, 5 .... 15,
' Sekil : Grafiğin Şekli; 0 : nokta, 1: Kutu, 2: Daire, 3: ubuk
' Skala : Skalayı bulma (0) veya bul (1).
' Xb, Yb : Grafiğin ekrandaki x ve y koordinatları.
' Xp, Yp : Grafiğin x ve y pixel byklkleri.
  IF Skala = 1 THEN
    CALL MaxMin(Xmin, Xmax, Ymin, Ymax)
  END IF
  Xs = (Xmax - Xmin) / Xp: Ys = (Ymax - Ymin) / Yp
' Noktaları yerine koy.
  IF SGN(Ymax) <> SGN(Ymin) THEN
    Yzero = CINT(Yb + Yp + Ymin / Ys)
  ELSE
    IF SGN(Ymax) = 1 THEN
      Yzero = CINT(Yb + Yp)
    ELSE
      Yzero = CINT(Yb + Yp - (Ymax - Ymin) / Ys)
    END IF
  END IF
  Gen = FIX(Xp / 2 / (NJ + 1))
  FOR j = 1 TO NJ
    Xc = CINT(Xb + (x(Eksen, j) - Xmin) / Xs)
    FOR k = 1 TO NK
      IF y(Eksen, j, k) <> -99999 THEN
        Yc = CINT(Yb + Yp - (y(Eksen, j, k) - Ymin) / Ys)
        r = CINT(Xp / 300)
        IF (Xc>Xb-1 AND Xc<Xb+Xp+1) AND (Yc>Yb-1 AND Yc<Yb+Yp+1) THEN
          SELECT CASE Sekil
            CASE 0
              PSET (Xc, Yc), Renk
            CASE 1
              LINE (Xc - r, Yc - r)-(Xc + r, Yc + r), Renk, B
            CASE 2
              CIRCLE (Xc, Yc), r, Renk
            CASE 3
              LINE (Xc - Gen, Yzero)-(Xc + Gen, Yc), Renk, B
          END SELECT
        END IF
      END IF
    NEXT k, j
' entikleri ve eksen değerlerini koy.
  Xcentik = 6: Ycentik = 6
  Olcu = (Xmax - Xmin) / Xcentik: Scl = Xp / Xcentik
  Yc = Yb + Yp
  FOR i = 0 TO Xcentik
    Xc = CINT(Xb + (i * Scl))
    LINE (Xc, Yc)-(Xc, Yc + 2 * r), Renk
    LOCATE 59, 1: COLOR 6: PRINT USING "###"; Xmin + Olcu * i;
    GET (1, 464)-(22, 471), Axis
    PUT (Xc - 16, Yc + 6), Axis, XOR
  NEXT i
  IF Eksen = 1 THEN
    Olcu = (Ymax - Ymin) / Ycentik: Scl = Yp / Ycentik: Xc = Xb
    FOR i = 0 TO Ycentik

```

```

    Yc = CINT(Yb + Yp - (i * Scl))
    LINE (Xc - 2 * r, Yc)-(Xc, Yc), Renk
    LOCATE 59, 1: COLOR 6: PRINT USING "###.###"; Ymin+Olcu*i;
    GET (0, 464)-(62, 471), Axis
    PUT (Xc - 66, Yc - 3), Axis, XOR
NEXT i
GET (0, 456)-(64, 463), Axis
PUT (0, 463), Axis, PSET
END IF
LOCATE 59, 1: COLOR 7: PRINT "Eksen"; Eksen;
XXc = Eksen * 188 - 64
GET (0, 464)-(62, 471), Axis
PUT (XXc, 8), Axis, XOR
END SUB

```

SUB GrafikCiz

' Okunan verileri Grafik ve PQRGrafik altprogramlarını ile çizer.

SkBul = 1: Sekil = 2

Graf:

```

    CALL Grafik(1, 1, Sekil, SkBul, 68, 20, 180, 400)
    FOR ip = 1 TO NpqR(1)
        CALL PQRGrafik(1, ip, 8, 68, 20, 180, 400)
    NEXT ip
    SkBul = 0
    CALL Grafik(2, 1, Sekil, SkBul, 256, 20, 180, 400)
    FOR ip = 1 TO Npqr(2)
        CALL PQRGrafik(2, ip, 8, 256, 20, 180, 400)
    NEXT ip
    CALL Grafik(3, 1, Sekil, SkBul, 444, 20, 180, 400)
    FOR ip = 1 TO Npqr(3)
        CALL PQRGrafik(3, ip, 8, 444, 20, 180, 400)
    NEXT ip

```

TekrarDon:

```

    FOR i = 56 TO 60
        LOCATE i, 1: PRINT STRING$(80, " ");
    NEXT i

```

```

    LOCATE 57, 2: COLOR 11

```

PRINT "X: x eksenini değiştir; Y: y eksenini değiştir; P: Yazdır;"

PRINT " N, G: Noktaları oku; S: Ekranı yazdır;"

PRINT " C, Esc: Çık "; CHR\$(205); CHR\$(205); ">";

COLOR 14

LOCATE 57, 2: PRINT "X:": LOCATE 57, 29: PRINT "Y:"

LOCATE 57, 56: PRINT "P"

LOCATE 58, 2: PRINT "N, G:": LOCATE 58, 29: PRINT "S";

LOCATE 59, 2: PRINT "C, Esc";

DonGeri:

```

    Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND

```

```

    IF UCASE$(Tus$) = "X" THEN

```

```

        LOCATE 57, 2

```

```

        PRINT STRING$(79, " ");

```

```

        LOCATE 57, 5: PRINT "Minimum x :"; Xmin;

```

```

        INPUT "", Yeni$

```

```

        IF LEN(Yeni$) <> 0 THEN Xmin = VAL(Yeni$)

```

```

        LOCATE 57, 30: PRINT "Maximum x :"; Xmax;

```

```

        INPUT "", Yeni$

```

```

        IF LEN(Yeni$) <> 0 THEN Xmax = VAL(Yeni$)

```

```

    END IF

```

```

    IF UCASE$(Tus$) = "Y" THEN

```

```

        LOCATE 57, 2

```



```

PRINT STRING$(79, " ");
LOCATE 57, 5: PRINT "Minimum y :"; Ymin;
INPUT "", Yeni$
IF LEN(Yeni$) <> 0 THEN Ymin = VAL(Yeni$)
LOCATE 57, 30: PRINT "Maximum y :"; Ymax;
INPUT "", Yeni$
IF LEN(Yeni$) <> 0 THEN Ymax = VAL(Yeni$)
END IF
IF UCASE$(Tus$) = "X" OR UCASE$(Tus$) = "Y" THEN
  CLS
  VIEW (0, 0)-(639, 479), 15, 12
  LINE (Xb, Yb)-(Xb + Xp, Yb + Yp), 1, B
  SkBul = 0
  GOTO Graf
END IF
IF UCASE$(Tus$) = "S" THEN
  FOR i = 56 TO 60
    LOCATE i, 1: PRINT STRING$(80, " ");
  NEXT i
  LOCATE 58, 2: PRINT "Yazıcıyı hazırla, bir tuşa bas...";
  LOCATE 59, 2
  PRINT "Ekran beyaz olduktan sonra PRINT SCREEN tuşuna bas !";
  LINE (0, 440)-(639, 479), 15, BF
  DO: LOOP UNTIL INKEY$ <> ""
  Tus$ = ""
  GOTO TekrarDon
END IF
IF UCASE$(Tus$) = "C" OR Tus$ = CHR$(27) THEN GOTO BitirBunu
IF UCASE$(Tus$) = "P" THEN GOTO Yazdir
IF UCASE$(Tus$) = "N" OR UCASE$(Tus$) = "G" THEN
  CALL NoktaSec(Xmin, Xmax, Ymin, Ymax)
  GOTO TekrarDon
END IF
GOTO DonGeri
Yazdir:
  CALL Yazdirma
  CLS
  VIEW (0, 0)-(639, 479), 15, 12
  LINE (Xb, Yb)-(Xb + Xp, Yb + Yp), 1, B
  SkBul = 0
  GOTO Graf
BitirBunu:
END SUB

SUB MaxMin (Emin, Emax, Dmin, Dmax)
' Okunan verilerin maksimum ve minimum değerlerini bulur.
Duyar = 1
Emin = x(1, 1): Emax = x(1, 1)
  FOR i = 1 TO NI
    FOR j = 1 TO NJ
      IF x(i, j) < Emin THEN Emin = x(i, j)
      IF x(i, j) > Emax THEN Emax = x(i, j)
    NEXT j
  NEXT i
Dmax = y(1, 1, 1): Dmin = y(1, 1, 1)
  FOR mi = 1 TO NI
    FOR mj = 1 TO NJ
      FOR mk = 2 TO NK
        IF y(mi, mj, mk) <> -99999 THEN
          IF y(mi, mj, mk) < Dmin THEN Dmin = y(mi, mj, mk)
        END IF
      NEXT mk
    NEXT mj
  NEXT mi
END SUB

```

```

    IF y(mi, mj, mk) > Dmax THEN Dmax = y(mi, mj, mk)
  END IF
NEXT mk, mj, mi
Dmax = Duyar * Dmax: Dmin = Duyar * Dmin
AraDeger = CINT(Dmax)
IF AraDeger>Dmax THEN Dmax=AraDeger ELSE Dmax=AraDeger+Duyar/10
AraDeger = CINT(Dmin)
IF AraDeger<Dmin THEN Dmin=AraDeger ELSE Dmin=AraDeger-Duyar/10
Dmax = Dmax / Duyar: Dmin = Dmin / Duyar
END SUB

```

```

SUB NoktaSec (Xalt, Xust, Yalt, Yust)
' Ekran üzerinde Fitting için gerekli verilerin seçilmesini yapar.
DIM Kutu(1 TO 32), Xdizi(40), Ydizi(40)
FOR i = 57 TO 60
  LOCATE i, 1: PRINT STRING$(79, " ");
NEXT i
COLOR 14
LOCATE 57, 2: PRINT "1, 2, 3: Eksen seç;      OK tuşları: Hareket"
PRINT "ENTER, Ins: Noktayı belirle; F: Fitting": 'Del: Noktayı sil"
PRINT " C, Esc : Çıkış "; CHR$(205); CHR$(205); ">";
COLOR 11
LOCATE 57, 2: PRINT "1, 2, 3"
LOCATE 57, 33: PRINT "OK tuşları" : PRINT " ENTER, Ins"
LOCATE 58, 33: PRINT "F"
PRINT " C, Esc";
Bitmece$ = "Basla"
  COLOR 11
  LOCATE 57, 60: PRINT "Eksen : "
  LOCATE 58, 60: PRINT "Açıl  : "
  LOCATE 59, 60: PRINT "g2   : ";
iex = 1: inok = 1: iaci = 1: ix = 0
Xbb = 68: Ybb = 20: Xpp = 180: Ypp = 400
Xss = (Xust - Xalt) / Xpp: Yss = (Yust - Yalt) / Ypp
Atlama = (Ymax - Ymin) / Ypp: Kayma = (Xmax - Xmin) / Xpp
Gekran = y(1, 1, 1): Aekran = x(1, 1)
R1 = CINT(Xpp / 100): R0 = CINT(Xpp / 300)
Renk1 = 12: Renk0 = 4
Xc0 = CINT(Xbb + (Aekran - Xalt) / Xss)
Yc0 = CINT(Ybb + Ypp - (Gekran - Yalt) / Yss)
GET (Xc0 - 2, Yc0 - 2)-(Xc0 + 2, Yc0 + 2), Kutu
CIRCLE (Xc0, Yc0), R1, Renk1
DO
Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND
Tus$ = UCASE$(Tus$)
YapYapma$ = "Yapma"
SELECT CASE Tus$
  CASE CHR$(49), CHR$(50), CHR$(51)
    iex = VAL(Tus$)
    IF iex = 1 THEN Xbb = 68
    IF iex = 2 THEN Xbb = 256
    IF iex = 3 THEN Xbb = 444
    iaci = 1: inok = 1
    YapYapma$ = "Yap"
  CASE CHR$(0) + "p"
    IF Gekran >= Ymin THEN Gekran = Gekran - Atlama
    YapYapma$ = "Yap"
  CASE CHR$(0) + CHR$(141), CHR$(0) + CHR$(73), CHR$(0) + CHR$(152)
    IF Gekran <= Ymax THEN Gekran = Gekran + 5 * Atlama

```

```

    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + "H"
    IF Gekran <= Ymax THEN Gekran = Gekran + Atlama
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + CHR$(145), CHR$(0) + CHR$(81), CHR$(0) + CHR$(160)
    IF Gekran >= Ymin THEN Gekran = Gekran - 5 * Atlama
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + "M"
    IF Aekran <= Xmax THEN Aekran = Aekran + Kayma
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + CHR$(116), CHR$(0) + CHR$(157)
    IF Aekran <= Xmax THEN Aekran = Aekran + 5 * Kayma
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + "K"
    IF Aekran >= Xmin THEN Aekran = Aekran - Kayma
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(0) + CHR$(155), CHR$(0) + CHR$(115)
    IF Aekran >= Xmin THEN Aekran = Aekran - 5 * Kayma
    YapYapma$ = "Yap"
CASE CHR$(13), CHR$(0) + "R"
    PUT (Xc0 - 2, Yc0 - 2), Kutu, PSET
    CIRCLE (Xc0, Yc0), R0, Renk1
    PAINT (Xc0, Yc0), Renk1, Renk1
    GET (Xc0 - 2, Yc0 - 2)-(Xc0 + 2, Yc0 + 2), Kutu
    CIRCLE (Xc0, Yc0), R1, Renk1
    IF ix > 40 THEN
        COLOR 15
        LOCATE 60, 2
        PRINT "Çok fazla nokta var !.. (Bir tuşa basınız)";
        SLEEP
        LOCATE 60, 2: PRINT STRING$(65, " ");
        GOTO SecimBitir
    END IF
    Kabul$ = "Evet"
    FOR ii = 1 TO ix
        IF Aekran = Xdizi(ii) THEN Kabul$ = "Hayır": iii = ii
    NEXT ii
    IF Kabul$ = "Hayır" THEN
        Xc2 = CINT(Xbb + (Xdizi(iii) - Xalt) / Xss)
        Yc2 = CINT(Ybb + Ypp - (Ydizi(iii) - Yalt) / Yss)
        CIRCLE (Xc2, Yc2), 1, 1
        Xdizi(iii) = Aekran
        Ydizi(iii) = Gekran
    ELSE
        ix = ix + 1
        Xdizi(ix) = Aekran
        Ydizi(ix) = Gekran
    END IF
SecimBitir:
CASE "F"
    Aekran = x(1, 1): Gekran = y(1, 1, 1)
    Xc = CINT(Xbb + (Aekran - Xalt) / Xss)
    Yc = CINT(Ybb + Ypp - (Gekran - Yalt) / Yss)
    PUT (Xc0 - 2, Yc0 - 2), Kutu, PSET
    GET (Xc - 2, Yc - 2)-(Xc + 2, Yc + 2), Kutu
    CIRCLE (Xc, Yc), R1, Renk1
    Xc0 = Xc: Yc0 = Yc
    Nfit = ix
    IF Nfit > 3 THEN CALL CurveFit(Nfit, Xdizi(), Ydizi(), PP, QQ, RR)
    IF PP <> 0 AND QQ <> 0 THEN

```

```

Npqr(iex) = Npqr(iex) + 1
P(iex, Npqr(iex)) = PP: Q(iex, Npqr(iex)) = QQ
R(iex, Npqr(iex)) = RR
Eksen = iex
IF iex = 1 THEN Xbb = 68
IF iex = 2 THEN Xbb = 256
IF iex = 3 THEN Xbb = 444
CALL PQRGrafik(Eksen, Npqr(iex), 4, Xbb, 20, 180, 400)
ix = 0
END IF
LOCATE 60, 52: PRINT "Kabul/Red ?";
COLOR 12
LOCATE 60, 52: PRINT "K"; : LOCATE 60, 58: PRINT "R";
DO
  Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND
  Tus$ = UCASE$(Tus$)
  IF Tus$ = "K" OR Tus$ = "R" THEN EXIT DO
LOOP
SELECT CASE Tus$
CASE "K"
  CALL PQRGrafik(Eksen, Npqr(iex), 0, Xbb, 20, 180, 400)
  FOR i = 1 TO Nfit
    Xc2 = CINT(Xbb + (Xdizi(i) - Xalt) / Xss)
    Yc2 = CINT(Ybb + Ypp - (Ydizi(i) - Yalt) / Yss)
    CIRCLE (Xc2, Yc2), 1, 7
    PSET (Xc2, Yc2), 15
  NEXT i
CASE "R"
  CALL PQRGrafik(Eksen, Npqr(iex), 7, Xbb, 20, 180, 400)
  FOR i = 1 TO Nfit
    Xc2 = CINT(Xbb + (Xdizi(i) - Xalt) / Xss)
    Yc2 = CINT(Ybb + Ypp - (Ydizi(i) - Yalt) / Yss)
    CIRCLE (Xc2, Yc2), 1, 1
    PSET (Xc2, Yc2), 15
  NEXT i
  Npqr(iex) = Npqr(iex) - 1
END SELECT
LOCATE 60, 52: PRINT " ";
CASE "C", CHR$(27)
  PUT (Xc - 2, Yc - 2), Kutu, PSET
  Bitmece$ = "Bitir"
END SELECT
IF YapYapma$ = "Yap" THEN
  Xc = CINT(Xbb + (Aekran - Xalt) / Xss)
  Yc = CINT(Ybb + Ypp - (Gekran - Yalt) / Yss)
  PUT (Xc0 - 2, Yc0 - 2), Kutu, PSET
  GET (Xc - 2, Yc - 2)-(Xc + 2, Yc + 2), Kutu
  CIRCLE (Xc, Yc), R1, Renk1
  Xc0 = Xc: Yc0 = Yc
  COLOR 14
  LOCATE 57, 67: PRINT USING "####"; iex;
  LOCATE 58, 67: PRINT USING "####.##"; Aekran;
  LOCATE 59, 67: PRINT USING "####.#####"; Gekran;
END IF
LOOP UNTIL Bitmece$ = "Bitir"
COLOR 11
END SUB

```

```

SUB PQRGrafik (Ek, ip, Renk, Xb, Yb, Xp, Yp)
' DATA ile verilen veya NoktaSec altprogramı ile seçilen noktalara
' uyan fonksiyonun grafiğini çizer. (sürekli grafik).
  Xs = (Xmax - Xmin) / Xp: Ys = (Ymax - Ymin) / Yp
  Xadim = ABS(Xmax - Xmin) / 180
  Aci = 3.141592 * Xmin / 180:
  Ydeger=P(Ek,ip)*COS(Aci)^2+Q(Ek,ip)*SIN(Aci)^2+
          2*R(Ek,ip)*COS(Aci)*SIN(Aci)
  Xc0 = CINT(Xb / Xs)
  Yc0 = CINT(Yb + Yp - (Ydeger - Ymin) / Ys)
  FOR t = Xmin TO Xmax STEP Xadim
    Aci = 3.141592 * t / 180
    Ydeger=P(Ek,ip)*COS(Aci)^2+Q(Ek,ip)*SIN(Aci)^2+
            2*R(Ek,ip)*COS(Aci)*SIN(Aci)
    Xc = CINT(Xb + (t - Xmin) / Xs)
    Yc = CINT(Yb + Yp - (Ydeger - Ymin) / Ys)
    IF (Xc>Xb AND Xc<Xb+Xp) AND (Yc>Yb AND Yc<Yb+Yp) THEN
      LINE (Xc0, Yc0)-(Xc, Yc), Renk
    END IF
    Xc0 = Xc: Yc0 = Yc
  NEXT t
END SUB

```

```

SUB VeriOku
' DATA ile verilen verileri okur.
  DIM frekans(3)
  NI = 0: NJ = 0: NK = 0
  READ Deger$
YeniEksen:
  Deger$ = RTRIM$(LTRIM$(Deger$))
  i = VAL(RIGHT$(Deger$, 1))
  READ frekans(i)
  j = 1
  DO
    READ Deger$
    Deger$ = RTRIM$(LTRIM$(Deger$))
    IF UCASE$(LEFT$(Deger$, 6)) = "PQR DE" THEN
      ip = 0
      DO
        READ P$
        IF UCASE$(P$) = "PQR SONU" THEN EXIT DO
        READ Q$, r$
        ip = ip + 1
        P(i,ip)=VAL(P$): Q(i,ip)=VAL(Q$): R(i,ip)=VAL(r$)
      LOOP
      Npqr(i) = ip
      READ Deger$
      Deger$ = LTRIM$(RTRIM$(Deger$))
      EXIT DO
    END IF
    IF UCASE$(Deger$) = "EKSEN SONU" THEN EXIT DO
    x(i, j) = VAL(Deger$)
    k = 1
    DO
      READ Deger$
      Deger$ = RTRIM$(LTRIM$(Deger$))
      IF UCASE$(Deger$)="AÇI SONU" OR UCASE$(Deger$)="Açı SONU"
        THEN EXIT DO
      y(i, j, k) = VAL(Deger$)
      k = k + 1
    DO
  END SUB

```

```

LOOP: ' (k döngüsü.)
  IF NK < k - 1 THEN NK = k - 1
  j = j + 1
LOOP: ' (j döngüsü)
  IF NJ < j - 1 THEN NJ = j - 1
  READ Deger$
  Deger$ = RTRIM$(LTRIM$(Deger$))
  IF UCASE$(Deger$)="VERI SONU" THEN GOTO DevamEt ELSE GOTO
                                                    YeniEksen
DevamEt: NI = i
' Değerleri g2 ye dönüştür.
' Burada yazılan dönüştürme işlemi spektrumun genişliğine veya
' ölçüm biçimine göre değiştirilebilir.
FOR i = 1 TO NI
  FOR j = 1 TO NJ
    FOR k = 1 TO NK
      IF y(i, j, k) <> -99999 THEN
        ' AraDeger değişkenini spektruma göre tanımlamak gerekir.
        AraDeger=714.4842*frekans(i)/(2990-100*y(i,j,k))
        y(i, j, k) = AraDeger ^ 2
      END IF
    NEXT k
  NEXT j
NEXT i
END SUB

SUB Yazdirma
' DATA değerlerini ve hesaplanan P, Q, R değerlerini ekrandan
' veya yazıcıdan almak için altprogram.
LOCATE 57, 1: PRINT STRING$(79, " ")
PRINT "E: ekran; Y: yazıcı; C, Esc: Çıkış "; CHR$(205);
CHR$(205); ">";
Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND
IF UCASE$(Tus$)="C" OR UCASE$(Tus$)=CHR$(27) THEN GOTO Vazgec
IF UCASE$(Tus$) = "E" THEN
  CLS
  PRINT
  FOR ie = 1 TO 3
    PRINT "Eksen"; ie; TAB(14); " P "; TAB(27); " Q "; TAB(40); " R "
    PRINT STRING$(50, CHR$(196))
    FOR je = 1 TO Npqr(ie)
      PRINT TAB(10);
      PRINT USING "#####.#####"; P(ie, je); Q(ie, je); R(ie, je)
    NEXT je
    PRINT
  NEXT ie
  PRINT "g2 için G tuşu, çıkmak için herhangi bir tuş.";
  Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND
  IF UCASE$(Tus$) <> "G" THEN GOTO YazSonu
  PRINT
  FOR i = 1 TO NI
    PRINT "EKSEN "; i
    PRINT STRING$(79, CHR$(196))
    FOR j = 1 TO NJ
      PRINT "AÇI :"; x(i, j); "DERECE"
      FOR k = 1 TO NK
        IF y(i, j, k) <> -99999 THEN
          PRINT USING "####.#####"; y(i, j, k);
        END IF
      NEXT k: PRINT
    NEXT i
  NEXT j
  PRINT
  PRINT "AÇI :"; x(i, j); "DERECE"
  FOR k = 1 TO NK
    IF y(i, j, k) <> -99999 THEN
      PRINT USING "####.#####"; y(i, j, k);
    END IF
  NEXT k: PRINT

```

```

NEXT j
PRINT
NEXT i
PRINT : PRINT "Bir Tuşa Basınız...";
WHILE INKEY$ = "": WEND
YazSonu:
END IF
IF UCASE$(Tus$) = "Y" THEN
LPRINT
FOR ie = 1 TO 3
LPRINT "Eksen";ie; TAB(14)" P "; TAB(27);" Q "; TAB(40); " R "
LPRINT STRING$(50, CHR$(196))
FOR je = 1 TO Npqr(ie)
LPRINT TAB(10);
LPRINT USING "#####.#####"; P(ie, je); Q(ie, je); R(ie, je)
NEXT je
LPRINT
NEXT ie
PRINT "g² için G tuşu, çıkmak için herhangi bir tuş.";
Tus$ = "": WHILE Tus$ = "": Tus$ = INKEY$: WEND
IF UCASE$(Tus$) <> "G" THEN GOTO YaziciSonu
LPRINT
FOR i = 1 TO NI
LPRINT "EKSEN "; i
LPRINT STRING$(79, CHR$(196))
FOR j = 1 TO NJ
LPRINT "AÇI :"; x(i, j); "DERECE"
FOR k = 1 TO NK
IF y(i, j, k) <> -99999 THEN
LPRINT USING "####.#####"; y(i, j, k);
END IF
NEXT k: LPRINT
NEXT j
LPRINT
NEXT i
YaziciSonu:
END IF
Vazgec:
END SUB

```

ÖZGEÇMİŞİM

1973 yılında Samsun' un Kavak ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Samsun da tamamladım. 1990 yılında başladığım Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden fakülte birincisi olarak mezun olduktan sonra Ekim-1994 de Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladım. Mart-1995 de Fen Bilimleri Enstitüsü'nde ve Ekim-1995 yılında da aynı üniversitenin Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Eylül-1997

Cem Cüneyt ERSANLI