

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**$K_4LiH_3(SO_4)_4$ ve $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$ KARIŞIK TUZLARININ
EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

VOLKAN KOLUKISA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. İbrahim KARTAL**

SAMSUN – 2006

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 28/09/2006 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Üye : Doç. Dr. İbrahim KARTAL

Üye : Doç. Dr. Hasan İÇBUDAK

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... / ... / 2006

Prof. Dr. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

K₄LiH₃(SO₄)₄ ve (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ KARIŞIK TUZLARININ EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu alıŐmada, VO²⁺ iyonu katkılandırılmış lityum *tetrapotasyum trihidrojen tetrasulfat*, K₄LiH₃(SO₄)₄ (KLHS) ve lityum *tetraamonyum trihidrojen tetrasulfat*, (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ (ALHS) tek kristalleri EPR spektroskopisi ile incelendi. Tek kristallerin oda sıcaklığında alınan spektrumlarının analizi bir bilgisayar programı kullanılarak yapıldı.

KLHS tek ve toz kristali ile ALHS tek kristalinin spektrumları için spektroskopik yarıma faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri hesaplandı. Her iki kristal için spin-Hamiltoniyen parametreleri g ve A eksensel simetrik bulundu. KLHS tek kristalinin simetrisi tetragonaldır. Bu tek kristalde dört site gözlendi. ALHS tek kristali de tetragonal simetriye sahiptir. Bu tek kristalde iki site gözlendi. VO²⁺ iyonunun, KLHS kristal örgüsünde K⁺ iyonunu, ALHS kristal örgüsünde (NH₄)⁺ iyonu ile yer deĐiŐtirdiĐi belirlendi. Bağ yapısı hakkında bilgi veren, dalga fonksiyonu moleküler-orbital parametreleri hesaplandı.

Anahtar kelimeler: EPR, ESR, VO²⁺ iyonu, Moleküler-orbital parametreler, çift tuzlar

**INVESTIGATION OF MIXED SALTS $K_4LiH_3(SO_4)_4$ AND $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$
WITH EPR TECHNIQUE**

ABSTRACT

In this study, VO^{2+} ion doped lithium *tetrapotassium trihydrogen tetrasulfate* $K_4LiH_3(SO_4)_4$ (KLHS) and lithium *tetraammonium trihydrogen tetrasulfate* $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$ (ALHS) single crystals were investigated by EPR spectroscopy. The analyses of spectra of single crystals at room temperature were made using a computer program.

The spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constants were calculated for KLHS single crystal and powder spectra with ALHS single crystal spectra. The spin-Hamiltonian parameters, g and A were found to be nearly axially symmetric for both of the crystals. The symmetry of the KLHS single crystal is tetragonal. Four sites were observed in this single crystal. Also ALHS single crystal belongs to tetragonal symmetry. Two sites were observed in this single crystal. It is determined that VO^{2+} ion replaces with K^+ ion in the KLHS host lattice and $(NH_4)^+$ ion in the ALHS host lattice. Molecular-orbital parameters of wave function were calculated which give information about the structure of the bond.

Key words: EPR, ESR, VO^{2+} ion, Molecular-orbital parameters, Double salts

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince bilimsel çalışma yöntemini göstererek bana her türlü çalışma imkanını sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim KARTAL'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında ve ihtiyaç duyduğum her zaman yardımcı olan Arş. Gör. Esat BOZKURT'a, Oktay Ozan YILAN , Arş. Gör. Onur ŞAHİN ve Gülcan AKKAYA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans ders döneminde bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım bölüm öğretim üyeleri Sayın, Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ, Yrd. Doç Dr. Hümeýra PAŞAOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet KÖROĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Verdiği emek ve destek için anneme ne kadar teşekkür etsem azdır.

Volkan KOLUKISA

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi	3
2.1.1. Açısal Momentum, Manyetik Moment ve Spin	3
2.1.2. Bir Dış Manyetik Alanda Dipolün Kazandığı Enerji ve EPR de Rezonans Koşulu	6
2.2. Spin Hamiltoniyeni	8
2.2.1. Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi	8
2.2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	11
2.2.3. EPR de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları	15
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	18
3.1. EPR Spektrometresi	18
3.1.1. Kaynak Sistemi	19
3.1.2. Mıknatıs Sistemi	20
3.1.3. Kılavuz ve Kavite Sistemi	20
3.1.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi	20
3.1.5. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi	21
3.1.6. Çıkış Birimleri	21
3.2. Tek Krisallerin Hazırlanması	23
3.3. Kristal Simetrileri ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi	23
3.3.1. Site (Yer) Simetrisi	23
3.3.2. Kristal Simetrileri	24
3.3.3. Deneysel Eksen Takımının Seçimi	24
3.3.4. Tek Kristalin Spektrumlarının Alınması, Ölçüm ve Analizi	26
3.3.5. Toz Spektrumlarının Ölçüm ve Analizi	28
3.4. VO²⁺ İyonunun Taban Durum Dalga Fonksiyonunun Moleküler-Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması	32
4. DENEYSEL BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇLAR	35
4.1. VO²⁺ Katkılı K₄LiH₃(SO₄)₄ [lityum tetrapotasyum trihidrojen tetrasulfat] (KLHS) Tek Kristalinin EPR Çalışması	35
4.1.1. Kristalin Hazırlanması	35

4.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçüm ve Hesaplamalar	36
4.1.3. Sonuçlar ve Tartışma	46
4.2. VO²⁺ Katkılı (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ [lityum <i>tetra</i>amonyum trihidrojen tetrasulfat] (ALHS) Tek Kristalinin EPR Çalışması	48
4.2.1. Kristalin Hazırlanması	48
4.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçüm ve Hesaplamalar	48
4.2.3. Sonuçlar ve Tartışma	55
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	57
6. KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti
J	Atomun toplam açısal momentumu
β	Bohr magnetonu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
i	Elektrik akım şiddeti
m_e	Elektronun kütlesi
β_e	Elektronun bohr magnetonu
S	Elektronun spin açısal momentumu
μ_s	Elektronun spin manyetik momenti
μ_j	Elektronun toplam manyetik momenti
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momenti
L	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
e	Elektronun yükü
ν	Frekans
\mathcal{H}	Hamiltoniyen
H	Manyetik alan
μ	Manyetik moment
β_N	Çekirdeğin bohr magnetonu
m_p	Protonun kütlesi
g_e	Serbest elektron g faktörü
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
a.i.y	Aşırı ince yapı yarıлması
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
E	Enerji
G	Gauss

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1.** Yarıçapı r olan düzlemsel yörüngede V çizgisel hızıyla dönmekte olan q yüklü parçacığın manyetik dipol momenti $\vec{\mu}_z$ ve açılal momentumu \vec{L}_z 3
- Şekil 2.2.** Bir dış manyetik alan içindeki elektronun enerji düzeylerinin yarılması 7
- Şekil 2.3.** Deneysel kartezyen koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri C_x, C_y, C_z 9
- Şekil 2.4.** Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan çekirdekler için $n = 3$ çekirdeğe kadar çizgi sayısı ve şiddet dağılımları
a) üç özdeş çekirdek **b)** özdeş olmayan üç çekirdek 16
- Şekil 3.1.** Bir EPR spektrometresinin şeması 22
- Şekil 3.2.** Birbirine dik üç eksenenden oluşan deneysel eksen takımı ve kristalin döndürüldüğü düzlemler 26
- Şekil 3.3.** Kübik simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu **a)** $I = 0$ çekirdek spinli bir yapıda **b)** $I = 3/2$ çekirdek spinli bir yapıda 29
- Şekil 3.4.** Eksensel simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu **a)** $I = 0$ çekirdek spinli bir yapıda **b)** $I = 3/2$ çekirdek spinli bir yapıda 30
- Şekil 3.5.** Rombik simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu **a)** $I = 0$, aşırı ince yapısız spektrum **b)** $I = 3/2$, aşırı ince yapılı spektrum 31
- Şekil 3.6** Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı 32
- Şekil 4.1.** Seçilen deneysel eksen takımı 36
- Şekil 4.2.** VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS toz kristalinin EPR spektrumu 38
- Şekil 4.3.** VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, bc düzleminde ve b eksenini ile 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu 38

- Şekil 4.4.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, *ab* düzleminde ve *a* eksenini ile paralel iken kaydedilen EPR spektrumu 39
- Şekil 4.5.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, *ac* düzleminde ve *c* eseni ile paralel iken kaydedilen EPR spektrumu 39
- Şekil 4.6.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinde gözlenen EPR çizgilerinin yönelime göre değişimleri 40
- Şekil 4.7.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , I.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ab* ve *ac* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 41
- Şekil 4.8.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare II.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ab* ve *ac* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 42
- Şekil 4.9.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare III.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ab* ve *ac* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 43
- Şekil 4.10.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare IV.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ab* ve *ac* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 44
- Şekil 4.11.** Seçilen deneysel eksen takımı 49
- Şekil 4.12.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS toz kristalinin EPR spektrumu 50
- Şekil 4.13.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan *ac* düzleminde ve *a* eksenini ile 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu 50

- Şekil 4.14.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan, *ac* düzleminde ve *a* eksenine paralel iken kaydedilen EPR spektrumu 51
- Şekil 4.15.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan *ab* düzleminde ve *a* eksenine ile 30° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu 51
- Şekil 4.16.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinde gözlenen EPR çizgilerinin yönelime göre değişimleri 52
- Şekil 4.17.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , I.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ac* ve *ab* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 53
- Şekil 4.18.** VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , II.site ye ait değişimler olup sırasıyla *bc*, *ac* ve *ab* düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir 54

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Farklı çekirdek spinleri için, farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları	17
Tablo 3.1.	Bazı bandlarda EPR spektrometreleri	18
Tablo 3.2.	Çeşitli kristal sistemlerinde, birim hücre doğrultu ve düzlemlerde beklenen maksimum site sayıları	25
Tablo 3.3.	Seçilen deneysel eksen takımına göre her üç düzlemdeki $A^2(\theta)$ fonksiyonunun yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	27
Tablo 3.4.	Seçilen deneysel eksen takımına göre her üç düzlemdeki $g^2(\theta)$ fonksiyonunun yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	27
Tablo 3.5.	Açılara göre üç dik eksende tekrarlanan aynı spektrumlar	28
Tablo 4.1.	VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	45
Tablo 4.2.	VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	45
Tablo 4.3.	VO^{2+} iyonu katkılandırılmış bazı kristal örgülerdeki VO^{2+} iyonuna ait spin-Hamiltoniyen parametreleri	47
Tablo 4.4.	VO^{2+} iyonu katkılı KLHS tek ve toz kristalinin spin-Hamiltoniyen parametreleri ve moleküler orbital bağ katsayıları	47
Tablo 4.5.	VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	55
Tablo 4.6.	VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	55
Tablo 4.7.	VO^{2+} iyonu katkılı KLHS tek ve toz kristalinin spin-Hamiltoniyen parametreleri moleküler orbital bağ katsayıları	56

1. GİRİŞ

Kuvvetli ve düzgün bir dış manyetik alanda tutulan paramanyetik maddelere mikrodalga düzeyinde elektromanyetik enerji verilmesi sonucu paramanyetik maddelerdeki eşlenmemiş elektronların spin durumları arasında gerçekleşen geçişleri inceleyen spektroskopi dalına elektron paramanyetik rezonans (EPR) ya da elektron spin rezonans (ESR) denir.

Paramanyetik maddelerin dış yörüngelerinde bulunan eşlenmemiş elektronların spinleri, manyetik alanın olmadığı ortamda rasgele bir yönelime sahiptir. Ortama manyetik alan uygulandığında eşlenmemiş elektronların spinleri alan çizgileriyle aynı ve zıt yönlü olarak iki farklı biçimde yönlendirilir. Elektron spininin her iki durumuna karşılık gelen farklı bir enerji vardır. Sisteme bu iki enerji farkına eşdeğer bir rezonans enerjisi verildiğinde alt enerji durumundaki spinler bu enerjiyi soğurarak üst enerji durumuna geçerler. Elektron spinlerinin tekrar alt enerji durumuna geçişi sırasında soğrulan enerjinin salınımı bir spektrum verir. EPR spektroskopisi bu spin geçişlerini inceler.

EPR de spin geçişlerini etkileyen başka bir neden de yerel manyetik alandır. İncelenen paramanyetik merkezin çevresinde çekirdek spini sıfırdan farklı çekirdeklerin oluşturduğu manyetik alan, yerel manyetik alan olarak adlandırılıp eşlenmemiş elektronun spin geçişlerini etkilerler. Yerel manyetik alan elektronun yörüngesi ve çevresinde bulunan diğer paramanyetik merkezlerden de kaynaklanıyor olabilir. EPR ile paramanyetik bir yapının spin geçişlerinin incelenebilmesi, paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verebilir.

EPR de spin geçişlerinin gözlenebilmesi için incelenecek atom veya molekülün paramanyetik özellik göstermesi gerekir. Atomik ya da moleküler yörüngelerinin biri veya birkaçında eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere paramanyetik maddeler denir. Periyodik cetvelde geçiş metal elementleri diye bilinen (Ti, Mn, V, Cr, Cu,...) atomların son yörüngelerinden birisi dolmamış olduğundan paramanyetik özelliğe sahiptirler. Diyamanyetik özelliğe sahip olan kristal yapılara çeşitli fiziksel ve kimyasal yollarla katkılanırlan geçiş metal iyonlarıyla da yapı içinde paramanyetik merkezler oluşturulabilir. Bu yolla elde edilen tek kristallerin EPR çalışmasıyla geçiş metal iyonun yapıda girmiş olduğu çevrenin simetrisi ve paramanyetik merkezin çevresi ile etkileşimleri açıklanabilir.

Elektronların spin geçişleri için gerekli olan enerji mikrodalga frekansına karşılık gelmektedir. Bu nedenle EPR yöntemi ile paramanyetik maddelerin incelenebilmesi için gönderilen elektromanyetik dalganın mikrodalga bölgesinde olması gerekir. Uygulanan bu enerji yalnızca spin geçişlerini etkileyebilir, yörüngeler arası geçiş için yeterli değildir.

Elektron spininin manyetik alandan etkilenmesi ilk olarak 1922 yılında Stern-Gerlach deneyiyle gözlemlendi. 1939 da Hanson ve Varian Kardeşler Stanford'da ilk klaystron mikrodalga tüpü yaparak 100Mhz den 10GHz'e yüksek frekansta sürekli elektromanyetik dalga üretmeyi başardılar. 1945 yılında Zavoiskii'nin $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ örneği üzerinde ilk soğurma çizgisini gözlemesiyle modern EPR nin ilk çalışması yapılmış oldu.

Günümüzde gelişen ileri teknolojiye bağlı olarak çekirdek spinlerinin radyo dalgaları soğurması esasına dayanan, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ile mikrodalga aralığında çalışan ESR sistemlerinin bir arada olduğu, Elektron Nükleer Çift Rezonans (Electron Nuclear Double Resonance) (ENDOR) ve yüksek alanda çoklu frekanslı ESR spektrometresi türü sistemler geliştirilmiştir. Eşlenmemiş elektron barındıran yapıların çözümlenmesine olan katkısıyla EPR pek çok bilimsel ve endüstri alanındaki gelişmelere katkıda bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda güncel sağlık konularında sıklıkla anılmaya başlanan, biyolojik yapılardaki etkisi tartışmalara yol açan, dokulardaki serbest radikalleri direk tespit edebilen yöntem olmasıyla EPR spektroskopisi, gelecekte tıp ve biyokimyada da sıklıkla başvurulan bir çalışma alanı olarak önemini sürdürecektir.

Bu çalışmada VO^{2+} katkılı, her ikisi de çift tuz olan lityum *tetrapotasyum trihidrojen tetrasulfat* $[\text{K}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4]$ ve lityum *tetraamonyum trihidrojen tetrasulfat* $[(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4]$ tek kristallerinin EPR çalışması yapıldı. EPR tekniği ile VO^{2+} geçiş metal iyonunun bu tek kristal yapılara ne şekilde yerleştikleri belirlenmeye çalışıldı, paramanyetik merkezin çevresi hakkında bilgi edinildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi

2.1.1 Açısal Momentum, Manyetik Moment ve Spin

Elektron paramanyetik rezonans ve çekirdek spin rezonansın temeli açısal momentumdur. Atomların yapısı ve moleküllerin dönme hareketleri açısal momentum kavramları ile açıklanır (Köksal F, 1992).

Bir eksen etrafında dönen parçacığın yörünge düzlemine dik vektörel büyüklüğü olan açısal momentum, klasik mekaniğe göre ölçülebilir belli bir değere sahiptir. Kuantum fiziğinde ise kesikli değerler alabilen bir büyüklüktür. v hızıyla xy düzleminde r yarıçaplı dairesel yörüngede z eksenini etrafında dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu, z yönünde olup büyüklüğü

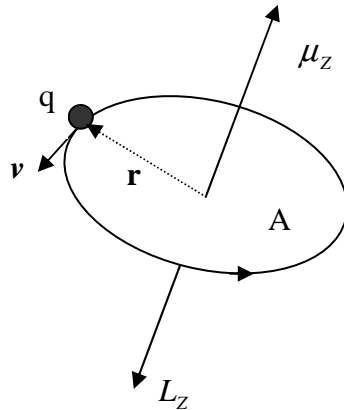
$$L_z = \left| \vec{r} \times \vec{P} \right| = mvr \quad 2.1.1$$

dir. Parçacık bir q yükü ise yörüngede dönerken yükünden dolayı bir akım oluşturur. Bu akım,

$$I = \frac{qv}{2\pi r} \quad 2.1.2$$

ile ifade edilir.

Klasik elektrodinamiğe göre dairesel sarımdan geçen I akımı, alanı A olan yörünge düzlemine dik bir manyetik dipol momentini oluşturur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Yarıçapı r olan düzlemsel yörüngede v çizgisel hızıyla dönmekte olan q yüklü parçacığın manyetik dipol momentini μ_z ve açısal momentumu L_z

A alanına dik, alanın büyüklüğüne ve akım şiddetine bağlı olarak oluşan manyetik dipol momentini,

$$\mu_z = \vec{I} \times \vec{A} \quad 2.1.3$$

şeklindedir.

Dairesel yörüngenin alanı $A=\pi r^2$ ile Denk. 2.1.2 deki I akımı kullanılarak manyetik dipol momentini

$$\mu_z = \frac{1}{2} qvr \quad 2.1.4$$

olarak elde edilir. Bu ifadenin pay ve paydası, parçacığın m kütlesi ile çarpılarak düzenlendiğinde elde edilen

$$\mu_z = \frac{q}{2m} mvr \quad 2.1.5$$

bağıntısı, g orantı katsayısı kullanılarak

$$\mu_z = g \frac{q}{2m} L_z \quad 2.1.6$$

ifadesiyle paralel açısal momentum ile manyetik dipol momentini birbirine bağlanır. Bohr magnetonu ($\frac{q\hbar}{2m} = \beta$) tanımıyla ifade,

$$\mu_z = g \beta \frac{L_z}{\hbar} \quad 2.1.7$$

halini alır. L_z açısal momentumu kuantumlu olup büyüklüğü $m_l \hbar$ dır. Burada l yörüngesel yada orbital açısal momentum kuantum sayısıdır. Manyetik kuantum sayısı,

$$m_l = l, (l-1) \dots -l \quad 2.1.8$$

arasında tamsayı değerler alır. Açısal momentumun büyüklüğünü Denk. 2.1.7 de yazdığımızda manyetik moment

$$\mu_z = g \beta m_l \quad 2.1.9$$

olarak elde edilir.

Atom çekirdeği etrafında dolanan elektronlar yörüngesel açısal momentumun yanında kendi içindeki yük dağılımından kaynaklı spin açısal momentumuna da sahiptirler.

Yörüngesel manyetik dipol momentindeki yaklaşımla elektronun yükünü ve kütlesini de dikkate alarak spin manyetik momentini Denk. 2.1.10 daki gibi elde ederiz.

$$\mu_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} S = -g\beta S_z \quad 2.1.10$$

Spin açışal momentumunun z bileşeni S_z nin büyüklüğü $m_s\hbar$ dir. Burada m_s , spin kuantum sayısı olup $-S$ den $+S$ ye değerler alır. Bu tanımlamayla spin manyetik momenti

$$\mu_s = -g\beta m_s \quad 2.1.11$$

halini alır.

Buradaki g orantı katsayısı, Landé g çarpanı ya da spektroskopik yarıлма çarpanı olarak adlandırılır.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad 2.1.12$$

Toplam açışal momentum,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad 2.1.13$$

Landé g çarpanı, yalnız yörüngesel hareketler için $S = 0$, $J = L$ olmak üzere

$$g = 1 + \frac{L(L+1) - L(L+1) + 0}{2L(L+1)}$$

$$g = 1$$

Yalnız spin hareketleri için $L = 0$, $J = S$ olmak üzere,

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - 0 + S(S+1)}{2S(S+1)}$$

$$g = 2$$

olur. Serbest elektron için yörüngesel açışal momentumu, $L = 0$ olduğundan $g = 2$ olması beklenir ancak göreceli hareket etkisi nedeniyle $g = 2,0023$ olur.

Sonuçla manyetik moment ifadeleri elektron ve çekirdek spinleri için

$$\mu_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g_e \beta_e \vec{S}, \quad 2.1.14$$

$$\mu_N = g \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = +g_N \beta_N \vec{I} \quad 2.1.15$$

şeklinde yazılabilir. Burada \vec{S} elektronun, \vec{I} çekirdeğin spin açışal momentum vektörleri, m_e ve m_p sırasıyla elektron ve protonun kütleleridir. β_e katsayısı elektron

için, β_N katsayısı da çekirdek için Bohr magnetonları olup $\beta_e = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/gauss ve $\beta_e = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/gauss değerlerine sahiptirler.

2.1.2 Bir Dış Manyetik Alanda Manyetik Dipolün Kazandığı Enerji ve EPR de Rezonans Koşulu

Manyetik dipol momenti $\vec{\mu}$ olan bir parçacığın \vec{H} manyetik alanı içindeyken dipol momentinin manyetik alanla etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad 2.1.16$$

olur. Elektronun spininden kaynaklanan manyetik dipol momenti için Denk. 2.1.14 kullanılarak bu enerji,

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad 2.1.17$$

halini alır. Manyetik alan $+z$ doğrultusunda alındığında elektron spinini bu doğrultuda kuantumlanacaktır. Elektronun spin kuantum sayısı $m_s = \mp 1/2$ olarak iki değere sahiptir. Her iki kuantum durumu için elektron spininin paralel ve antiparalel durumlarına karşılık gelen enerjiler,

$$E = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad 2.1.18$$

olmak üzere

$$E_{+1/2} = g\beta H_z \left(+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} g\beta H_z \quad 2.1.19$$

$$E_{-1/2} = g\beta H_z \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} g\beta H_z \quad 2.1.20$$

şeklindedir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı ise

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H_z - \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H_z = g\beta H_z \quad 2.1.21$$

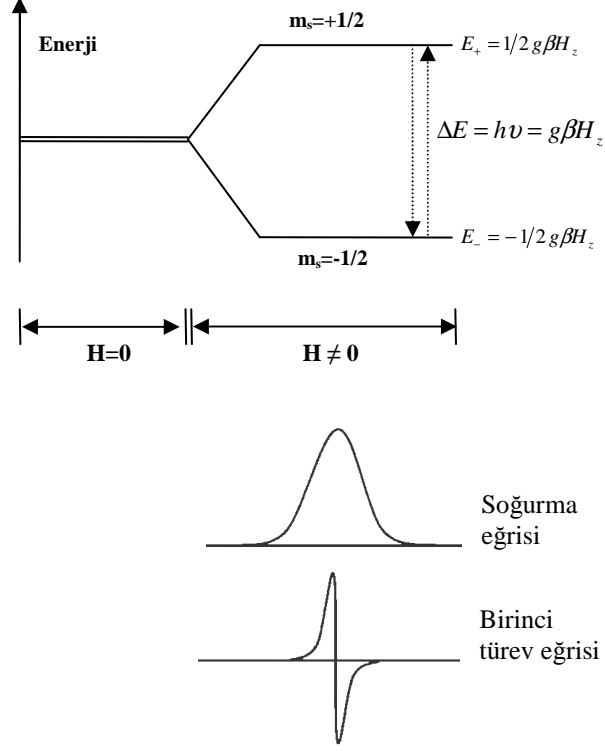
olur. Bu iki spin durumu arasında bir geçişin olabilmesi için elektrona,

$$h\nu = g\beta H_z \quad 2.1.22$$

eşitliğini sağlayacak biçimde, $\Delta E = h\nu$ enerjili bir elektromanyetik dalga gönderilmelidir. Burada h Planck sabiti, ν elektromanyetik dalganın frekansdır.

Denklem 2.1.22 bağıntısı elektron paramanyetik rezonansın temelini oluşturur. Bu rezonans koşulu sağlanmadıkça EPR de geçişler gözlenemez. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.1$ GHz frekanslı bir mikrodalga gönderildiğinde EPR geçişi

$H_z = 3247$ G da gözlenir. Manyetik alanın çizgisel artışı ile Zeeman seviyeleri arasındaki ayrılma enerjisi Şekil 2.2 de verilmiştir (Carrington, 1969; Weil, 1994).



Şekil 2.2 Bir dış manyetik alan içindeki elektronun enerji düzeylerinin ayrılması

2.2 Spin Hamiltoniyeni

Yalnızca elektron-Zeeman etkileşmesi dikkate alınarak elde edilen Denk.2.1.22 deki rezonans koşulu EPR de spin geçişleri gözlenebilmesi için bir önkoşul olsa da spin Hamiltoniyenini tam olarak tanımlamakta yetersizdir. Bir paramanyetik iyon veya radikal için genel bir spin Hamiltoniyen terimi yazılacak olursa diğer etkileşmeleri de ilave etmek gerekir. EPR spektroskopisinde bir spektrumu belirleyen etkileşmelerin en önemlileri ince yapı veya aşırı ince yapı, çekirdek-Zeeman, spin-yörünge gibi etkileşimler olup varsa Hamiltoniyene ilave edilebilir.

2.2.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi

Manyetik alanla elektronun spin manyetik momentinin etkileşmesinden kaynaklanan elektron-Zeeman terimi Denk. 2.1.18 de verildiği haliyle,

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{S}\cdot\vec{H} \quad 2.2.1$$

dir.

Spektroskopik yarıлма çarpanı g , Bölüm 2.1.1 de elde edildiği gibi yalnız spin hareketleri için 2, yalnız yörüngesel hareketleri için 1 değerlerini alır. Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektronun bir yörüngeye de sahip olması durumunda g faktörü hem spin hem de yörünge katkıları sebebiyle farklı değerler alır. Bu değerler o paramanyetik merkezin manyetik bir özelliğidir. Spin-yörünge etkileşiminin g faktörüne olan katkısı rölativistik hareketten gelen katkı ile birlikte

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} + \delta_{g_r} \quad 2.2.2$$

ile ifade edilir. Bu ifade de

$$S(S+1) = \vec{S}^2 \quad ; \text{ spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü}$$

$$L(L+1) = \vec{L}^2 \quad ; \text{ yörüngesel açısal momentum vektörünün büyüklüğü}$$

$$J(J+1) = \vec{J}^2 \quad ; \text{ toplam açısal momentum vektörünün büyüklüğü}$$

$$\delta_{g_r} \quad ; \text{ göreceli hareket düzeltme terimi}$$

şeklindedir.

Spin-yörünge etkileşmesi, paramanyetik merkezin, ya da radikalın g faktörünün, paramanyetik merkez ya da radikalın manyetik alan içindeki yönelimine

bağlı olmasına neden olur. Çünkü yörüngelerin belirli geometrik şekilleri vardır. Ayrıca manyetik alan yörüngelerin biçimini değiştirir. Bu yüzden Denk. 2.2.1 ile verilen elektron-Zeeman etkileşmesi, spin yörünge ve manyetik alan-yörünge etkileşmelerini de içerecek biçimde yeniden ele alınmalıdır.

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} - \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad 2.2.3$$

Burada g_e serbest elektronun g faktörü ve λ spin-yörünge etkileşme sabitidir. Manyetik alan-yörünge etkileşmesi olan üçüncü terim geçiş metalleri dışında dikkate alınacak katkı getirmez. Yönelimlerin önemli olduğu durumlarda etkileşmeler anizotropik bir $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü içinde toplanarak genel bir Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta (\vec{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \cdot \vec{S}) \quad 2.2.4$$

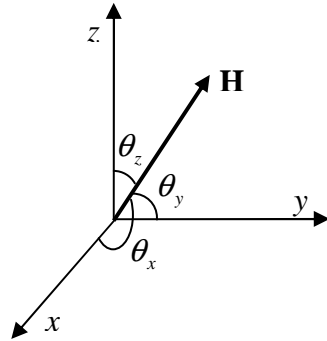
şeklinde tanımlanabilir. Bu ifade açık haliyle

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.2.5$$

biçiminde yazılır. Bu ifadede $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü, $g_{ij} = g_{ji}$; $i, j = x, y, z$ olup simetriktir.

Herhangi bir koordinat sisteminde oluşturulan $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönüştürülebilir ve g 'nin esas eksen değerleri ile buna karşılık gelen yön kosinüsleri bulunabilir. Tüm bu işlemler bir bilgisayar programı yardımıyla yapılabilir.

Deneyisel eksen sistemi olan x, y, z eksenlerine göre kartezyen koordinatlarda \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri Şekil 2.3 deki gibidir.



$$C_x = \cos \theta_x$$

$$C_y = \cos \theta_y$$

$$C_z = \cos \theta_z$$

Şekil 2.3 Deneysel kartezyen koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri C_x, C_y, C_z

Esas eksen değerleri, seçilen deneysel eksen sisteminden bağımsızdır. Esas eksen değerleri g_x , g_y ve g_z olmak üzere köşegen hale getirilen diyagonal $(\bar{g})^2$ tensörü,

$$(\bar{g})^2_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad 2.2.6$$

olarak elde edilir. \bar{g} tensörü antisimetrik olsa da $(\bar{g})^2$ tensörü her zaman simetriktir. \bar{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması g nin izotropik değerini verir ve

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad 2.2.7$$

olarak yazılır.

Esas eksen değerlerinin $g_x = g_y = g_z$ olması durumu \bar{g} tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve kristalde bütün yönelimlerde aynı g değeri ölçülür. \bar{g} tensörünün *eksensel simetrik* durumunda ise $g_x = g_y = g_{\perp}$ ve $g_z = g_{\parallel}$ olur ve esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad 2.2.8$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki g_{\perp} manyetik alanın kristalin simetri eksenine dik ve diğer iki eksene paralel olduğu, g_{\parallel} ise manyetik alanın tek kristalin simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen g değerleridir. Eğer $g_x \neq g_y \neq g_z$ olacak biçimde esas eksen değerleri birbirinden farklı ise bu durum *rombik simetri* ye karşılık gelen *anizotropik* durumdur. Esas eksen değerleri arasındaki farkın spektrum çizgi genişliğinden büyük olması halinde bu toz spektrumlarında gözlenebilir (Atherton, 1973).

Bu üç ayrı durum için enerji Hamiltoniyenleri de birbirinden farklı yazılır. Denklem 2.2.4 de verilen Hamiltoniyen izotropik ilk durum için,

$$\mathcal{H} = g\beta_e(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) \quad 2.2.9$$

şeklinde olur. Hamiltoniyen eksensel simetri durumunda,

$$\mathcal{H} = \beta_e [g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] \quad 2.2.10$$

şeklinde, ince yapı etkileşmesi olmayan sistemler için yazılabilir. Denklem 2.2.10 daha açık haliyle

$$\mathcal{H} = \beta_e [H_x \ H_y \ H_z] \begin{bmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{//} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.2.11$$

olarak yazılabilir. Rombik simetri durumunda ise Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \beta_e (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad 2.2.12$$

şeklinde yazılabilir. Şekil 2.3 gösterildiği gibi \vec{H} manyetik alanının birbirine dik x, y, z eksenleri ile arasındaki açı sırasıyla $\theta_x, \theta_y, \theta_z$ olmak üzere etkin g^2 değeri eksensel simetri için

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta \quad 2.2.13$$

rombik simetri için

$$g^2 = g_x^2 \cos^2 \theta_x + g_y^2 \cos^2 \theta_y + g_z^2 \cos^2 \theta_z$$

$$g^2 = g_x^2 C_x^2 + g_y^2 C_y^2 + g_z^2 C_z^2 \quad 2.2.14$$

olarak yazılabilir. Burada C_x, C_y ve C_z ifade edilen açıların kosinüslerini temsil eder.

Böylelikle enerji Hamiltoniyeni daha açık haliyle

$$\mathcal{H} = \beta_e [C_x \ C_y \ C_z] \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} \quad 2.2.15$$

olarak yazılır (Weil, 1994).

2.2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektrona komşu olan spini sıfırdan farklı çekirdek veya çekirdek gruplarının manyetik dipol momentleri, dış manyetik alanın yanında *yerel* bir manyetik alan oluşturur ve eşlenmemiş elektron, çekirdeğin oluşturduğu bu yerel manyetik alanla da etkileşir. Bu etkileşme *aşırı ince yapı etkileşmesi* olarak adlandırılır. Bu durumda dış manyetik alan H ve çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan H_N olmak üzere eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_e = H + H_N \quad 2.2.16$$

olur. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir. Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı $m_I = I, (I-1), \dots, -I$ arasında toplam $(2I+1)$ tane değer alacağından çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan da $(2I+1)$ tane değer alır. Dolayısıyla kaydedilen EPR spektrumundaki çizgilerde de $(2I+1)$ tane çizgiye ayrılma gözlenecektir.

Elektron ile çekirdek spin sistemleri arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi bu iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesidir. Dipol moment etkileşmesinden dolayı çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan,

$$\vec{H} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_N}{r^3} = \frac{3g_N\beta_N(\vec{I} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{g_N\beta_N\vec{I}}{r^3} \quad 2.2.17$$

olarak ifade edilir. Burada \vec{r} elektron ile çekirdek arası uzaklık vektörü, \vec{I} çekirdeğin spin vektörü, $\vec{\mu}$ elektronun, μ_N çekirdeğin manyetik dipol moment vektörleri, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin jromanyetik oranıyla Bohr magnetonudur.

Elektronun dipol momentinin Denk. 2.2.17 ile verilen manyetik alanla etkileşme enerjisini veren Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SI} = -\vec{H} \cdot \vec{\mu} = gg_N\beta\beta_N \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad 2.2.18$$

ile ifade edilir. Burada g, β ve \vec{S} , elektron için sırasıyla jromanyetik oran, Bohr magnetonu ve spin vektörüdür. Vektör çarpımları yapılarak Denk. 2.2.18,

$$\mathcal{H}_{SI} = gg_N\beta\beta_N \vec{I} \cdot \overline{\overline{\mathbf{A}_d}} \cdot \vec{S}$$

şeklinde tensör içeren bir ifadeye dönüşür. Burada $\overline{\overline{\mathbf{A}_d}}$ tensörü dipolar etkileşme veya aşırı ince yapı tensörü olup

$$\overline{\overline{\mathbf{A}_d}} = \frac{1}{5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad 2.2.19$$

şeklinde açık yazılır. Bu gerçek ve simetrik tensörün köşegen elemanlarından $\hat{I}_z(\overline{\overline{\mathbf{A}_d}}) = 0$ olduğu görülür. Herhangi bir benzerlik dönüşümüyle tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfır olur. Bu yüzden sıvı ve gaz fazında rasgele dönmelerden dolayı EPR spektrumlarında ince yapı etkisinin gözlenmemesi gerekir. Oysa bu fazlarda da ince yapı etkileşmesi

olmaktadır. Bu durum elektron ve çekirdek spinleri arasındaki dipolar etkileşmeyle birlikte sabit bir etkileşmenin daha olduğunu gösterir. Eşlenmemiş bir elektron ile çekirdek arasındaki yönelime bağlı olmayan bu katkı *izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi* yada *Fermi Etkileşmesi* olarak adlandırılır (Fermi, 1930).

Bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin,

$$E_{iso} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\psi_{(0)}|^2 \quad 2.2.20$$

olduğu Fermi tarafından ifade edilmiştir. Burada $|\psi_{(0)}|^2$ elektronun, çekirdekte, yani $r=0$ daki olasılık yoğunluğunu verir. Denklem 2.1.14 ve 2.1.15 de verilen elektron ve çekirdek spinleri için manyetik dipol moment vektörlerini Denk. 2.2.20 de yazarsak etkileşme enerjisini veren Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{st} = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad 2.2.21$$

olarak elde edilir. Sabitler a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{st} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad 2.2.22$$

olarak yazılır. Burada a sabiti *izotropik aşırı ince yapı sabiti* olarak adlandırılıp elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı olan $|\psi_{(0)}|^2$ ile orantılıdır. Dolayısıyla Fermi etkileşmesinin var olabilmesi için elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığının sıfırdan farklı olması şartı aranır. $p, d, f...$ atomik yörüngeleri çekirdekte düğüme sahip oldukları için çekirdekte bulunma olasılıkları sıfırdır ve bu şartı sağlamazlar. Küresel simetrik s atomik yörüngesinde elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı olup bu etkileşme enerjisinin ortaya çıkması mümkündür.

Aşırı ince yapı etkileşmesinin iki temel kaynağı vardır; Fermi etkileşmesi sonucu $|\psi_{(r)}|^2$ için $r=0$ olduğu durumlarda mümkün *izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi* ve $r \neq 0$ durumunda dipol-dipol etkileşmesiyle oluşan yönelime bağlı yani *anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi*. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi her iki etkileşmenin toplamıyla elde edilir. Hem dipolar hem de Fermi etkileşmesini dikkate alarak manyetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini veren Hamiltoniyen

$$\mathcal{H}_{st} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad 2.2.23$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ ile gösterilen tensör *toplam aşırı ince yapı tensörü* dür. Denklem 2.2.23 daha açık biçimiyle

$$\mathcal{H}_{SI} = [S_x \ S_y \ S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad 2.2.24$$

şeklinde yazılabilir. $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörü gerçek ve simetriktir. Bir bilgisayar programı yardımıyla $(\overline{\overline{\mathbf{A}}})^2$ tensörü elde edilebilir. Uygun benzerlik dönüşümleriyle tensör köşegenleştirilerek özdeğer ve özfonksiyonları yani A faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunabilir.

Esas eksen değerleri A_x , A_y ve A_z olmak üzere köşegen hale getirilen diyagonal $(\overline{\overline{\mathbf{A}}})^2$ tensörü,

$$(\overline{\overline{\mathbf{A}}})^2_d = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad 2.2.25$$

şeklinde elde edilir. Daha önce $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü için yapılan işlemler $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ aşırı ince yapı tensörü için de geçerlidir.

$\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması A nın izotropik değerini verir ve değeri

$$\overline{\overline{\mathbf{A}}} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad 2.2.26$$

olur.

Esas eksen değerlerinin $A_x = A_y = A_z$ olması durumu, $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve kristalde bütün yönelimlerde ölçülen A değeri aynıdır.

$\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörünün *eksensel simetrik* durumunda ise $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{//}$ olur ve esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$\overline{\overline{\mathbf{A}}} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad 2.2.27$$

ifadesiyle hesaplanabilir.

$A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise anizotropik durumdur.

Sonuç olarak elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ile birlikte aşırı yapı etkileşme terimini de kullanarak elde edilen toplam Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} - \beta_N \bar{H} \cdot \bar{g}_N \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} \quad 2.2.28$$

şeklinde yazılabilir.

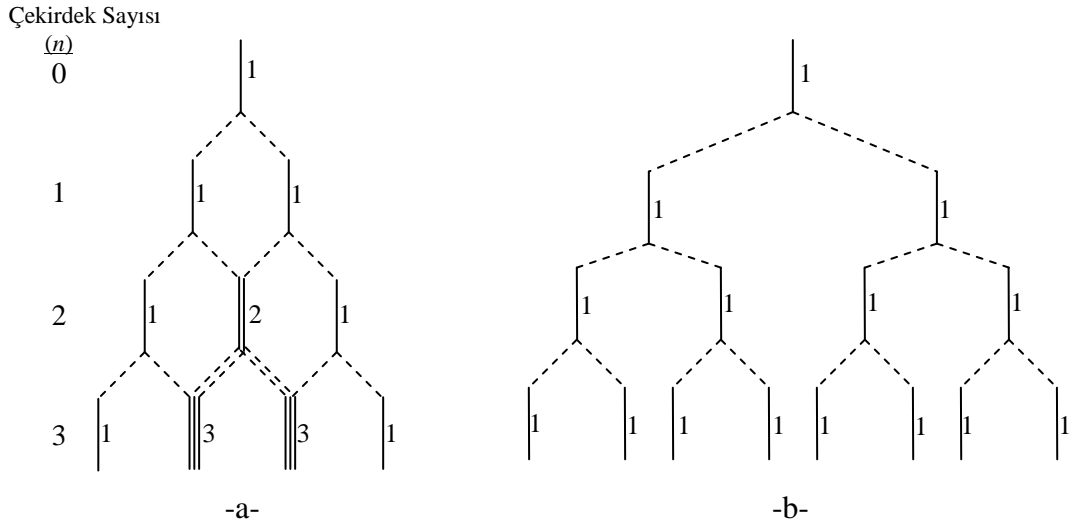
2.2.3 EPR de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları

EPR de gözlenen çizgi sayısı ve çizgilerin şiddetleri eşlenmemiş elektronun etkileştiği çekirdek ve çekirdek grupları ile bunların çekirdek spinleri olan I ile ilişkilidir. EPR'de izinli geçişler dikkate alındığında eşlenmemiş elektron, çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde eşit şiddette $(2I + 1)$ tane çizgi verir. Eşlenmemiş elektron n tane özdeş çekirdek ile etkileşiyorsa şiddetleri eşit olmayan $(2nI + 1)$ tane çizgi gözlenir. Yapıda eşlenmemiş elektronun özdeş bir çekirdek grubunun yanında birinci gruba özdeş olmayan ikinci bir çekirdek grubuyla daha etkileşmesi durumunda maksimum çizgi sayısı $(2n_1I_1 + 1) \cdot (2n_2I_2 + 1)$ tane olacaktır. Burada n_1 ve n_2 birinci ve ikinci gruba ait çekirdek sayısı, I_1 ve I_2 bu çekirdeklere ait çekirdek spinleridir. Buna göre N tane çekirdek grubu varsa maksimum çizgi sayısı

$$(2n_1I_1 + 1) \cdot (2n_2I_2 + 1) \cdots \cdots (2n_NI_N + 1) \quad 2.3.29$$

olur. Çekirdek spini $I = 1/2$ olan özdeş ve özdeş olmayan üç çekirdeğe kadar bu çizgi dağılımlarının nasıl olacağı ve örnek spektrumları Şekil 2.4 de gösterilmektedir.

Farklı çekirdek spinine sahip çekirdek grupları için çizgi şiddetlerinin dağılımları Tablo 2.5 de verilmiştir. Çekirdek spini $I = 1/2$ olan sistemler binom dağılımına uyarlar.



Şekil 2.4 Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan çekirdekler için $n = 3$ çekirdeğe kadar çizgi sayısı ve şiddet dağılımları

a) üç özdeş çekirdek

b) özdeş olmayan üç çekirdek

Tablo 2.1 Farklı çekirdek spinleri için, farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları

Çekirdek Spini (I)	Çekirdek Sayısı (n)	Çizgi Şiddetleri
0	$n=1,2,3\dots$	1
1/2	1	1 1
1/2	2	1 2 1
1/2	3	1 3 3 1
1/2	4	1 4 6 4 1
1/2	5	1 5 10 10 5 1
1/2	6	1 6 15 20 15 6 1
1/2	7	1 7 21 35 35 21 7 1
1/2	8	1 8 28 56 70 56 28 8 1
1/2	9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1
1/2	10	1 10 45 120 210 252 210 120 45 10 1
1	1	1 1 1
1	2	1 2 3 2 1
1	3	1 3 6 7 6 3 1
1	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1
3/2	1	1 1 1 1
3/2	2	1 2 3 4 3 2 1
3/2	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1
3/2	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1
2	1	1 1 1 1 1
2	2	1 2 3 4 5 4 3 2 1
2	3	1 3 6 10 15 18 19 18 15 10 6 3 1
2	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. EPR Spektrometresi

Deneysel amaçlar için bir EPR spektrometresi tasarlanırken spin geçişlerinin gözlenebileceği $h\nu = g\beta H$ rezonans şartının sağlanması dikkate alınır. Rezonans şartının sağlanabilmesi iki değişkene bağlıdır. Bunlardan ν , gönderilen elektromanyetik dalganın frekansı ve H , manyetik alandır. EPR geçişleri mikrodalga aralığında gerçekleşmektedir. Bu sebeple manyetik alanın da rezonans şartını sağlayacak şekilde buna uygun seçilmesi gereklidir. Mikrodalga frekansını sürekli olarak değiştirebilmek teknik olarak oldukça güç olmasına karşın manyetik alanı yüksek hassasiyette ve oldukça geniş bir aralıkta değiştirebilmek mümkündür. Bu nedenle EPR spektrometrelerinde dar bir aralıkta sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir mikrodalga kaynağı olan klaystron ile frekansa uygun olarak rezonans şartını sağlayacak değişken aralıkta ve hassasiyete manyetik alan oluşturabilen bir manyetik alan kaynağı kullanılır.

Mikrodalganın frekansını değiştirmenin güç olması nedeniyle EPR spektrometreleri, deneysel amaçlara uygun olarak dar mikrodalga band aralıklarında imal edilirler. Bu bandlardan bazıları Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı bandlarda EPR spektrometreleri

Band	S Bandı	X Bandı	K Bandı	Q Bandı
Frekans (GHz)	3	10	24	35
g=2 için yaklaşık alan değeri (Gauss)	1100	3300	8500	12500

Bir EPR spektrometresinin şeması Şekil 3.1 de görülmektedir. Bu spektrometre temel olarak; kaynak sistemi, mıknatıs sistemi, otomatik frekans kontrol sistemi, kılavuz ve kavite sistemi, modülasyon ve dedeksiyon sistemi ile çıkış birimlerinden oluşmaktadır.

3.1.1. Kaynak Sistemi

Sabit frekansta mikrodalga üreten, mikrodalğanın frekansını ve şiddetini ölçen sistem olan kaynak sistemini oluşturan elemanlar ve görevleri şunlardır;

i. Klaystron

Mikrodalga kaynağı olarak kullanılan bir elektron tüpüdür. EPR spektrometrelerinde düşük güçte, dar bir band aralığında kararlı mikrodalga üretir. Bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların modülasyona uğratılmasıyla mikrodalga frekansında elektromanyetik dalga yayması ilkesiyle çalışır. Kavitenin geometrik boyutlarındaki mekanik değişikle mikrodalğanın frekansında değişiklik yapmak mümkündür.

ii. Dalga Kılavuzu

EPR spektrometresinde mikrodalğanın şiddetini kaybetmeden iletilmesini sağlayan elemandır. Mikrodalğanın iletilmesi, iletken devreler vasıtasıyla yapıldığında iletkende akım taşıyan yüzeyi daraltan *yüzey etkisi* nedeniyle direncin artması, enerjide kayıplara neden olur. Bu nedenle dalga kılavuzları tasarlanmıştır. Dalga kılavuzları amaca göre dairesel, dikdörtgen veya eliptik kesitlerde tüp kanallar şeklinde, iletkenliği yüksek maddelerden yapılmaktadır. Dalga kılavuzunun boyutları elektromanyetik dalğanın dalgaboyuna bağlı olduğundan fiziksel boyutları mikrodalgalarda kullanılmasına uygundur. Düşük frekanslarda dalga kılavuzunun boyutları büyüyeceğinden tercih edilmez.

iii. Ferrit Yalıtıcı

Klaystrondan dalga kılavuzuna tek yönlü mikrodalga ileten elemandır. Kılavuz ve kavite sisteminden yansiyarak geri dönen mikrodalga, klaystronun çalışmasında düzensizliklere neden olur. Ferrit yalıtıcı, elektromanyetik dalğanın polarizasyonu yoluyla kılavuz ve kavite sisteminden dönen klaystrona ulaşmasını engelleyen tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır (Carrington, 1974).

iv. Dalga Döndürücü (Sihirli T)

Rezonans kavitesindeki mumune üzerine gelen mikrodalğanın etkileştikten sonra geri dönüşü sırasında kristal dedektöre yönlenmesini sağlayan elemandır.

3.1.2. Mıknatıs Sistemi

İki kutup arasında homojen, çizgisel ve kararlı manyetik alan oluşturacak şekilde ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bobin çiftinden oluşan elektromıknatıstır. Elektromıknatıs, rezonans kavitesine gelen mikrodalga frekansına uygun olarak rezonans şartının sağlanabilmesi için gereken değiştirilebilir manyetik alanı üretir. Bobinler için yüksek bir akım kaynağı ile değiştirilebilir akım elde edilir.

3.1.3. Kılavuz ve Kavite Sistemi

Kılavuz ve kavite sistemi mumunenin tutulduğu rezonans kavitesi ile mumuneye gelen ve giden mikrodalgayı kontrol edebilen *iris (vidalı tuner)* den oluşmaktadır.

i. Rezonans Kavitesi

Mumunenin manyetik alanda mikrodalga ile etkileştiği birimdir. Mumunenin içine konulduğu kavite, dikdörtgen prizması şeklinde olup amaca göre boyutları ve geometrisi farklı seçilebilir. Kavite boyutları ses dalgası boyutlarında olduğu için mikrodalğanın yanında ses dalgaları da rezonansa geldiğinden kavite duvarlarının titreşmesine ve mikrofonik gürültülere neden olur. Bu nedenle kavite duvarları ince ve esnek olmalıdır. Bununla birlikte mumunenin gerektiğinde kavitede ısıtılıp soğutulabilmesine olanak verecek şekilde sıcaklıkla genişleme katsayısı küçük iletkenlerden yapılmalıdır.

ii. İris veya Vidalı Tuner

Mumune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlayarak dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan vidadır. Bu uyum, irisin kılavuz ve kavite arasındaki boşluğa ayarlı biçimde daldırılmasıyla sağlanır.

3.1.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Mikrodalga sinyalini algılayarak sinyali kontrol eden sistemdir. Üç kısımdan oluşur.

i. Manyetik Alan Modülasyonu

Kavitenin iki kenarına yerleştirilen iki küçük bobin ile, mıknatıs sisteminin durgun manyetik alanına paralel doğrultuda alternatif manyetik alan oluşturularak modülasyon sağlanır. 25-100 kHz arası düşük frekans ve değişebilen genlikte akım

üreten osilatörle beslenen bobinlerin oluşturduğu bu alan, küçük şiddette olup zamana bağlı olarak değiştirilebilir. Manyetik alan modülasyonu, kavitede örneklerle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlar.

ii. Kristal Dedektör

Üzerine düşen mikrodalgayı elektrik akımına dönüştürebilen, katkılı yarı iletken kristalden yapılmış tek yönlü iletme sahip elemandır.

iii. Faz Duyarlı Dedektör (FDD)

İki giriş ve tek çıkışa sahip devre elemanıdır. Aynı frekanstaki giriş sinyalleri arasındaki faz farkıyla orantılı tek DC çıkış voltajı verir. EPR spektrometrelerinde iki tanedir. Bunlardan birisi manyetik alan modülasyon sisteminde, diğeri otomatik frekans kontrol sistemindedir.

3.1.5. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (OFK)

Klaystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlayan kapalı bir devredir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70Hz frekanslı bir sinyal uygulayarak bu frekansta modüleli olmasını sağlar. Bu sinyal kristal dedektör üzerinden faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine ulaşır. FDD, girişine kristal dedektör üzerinden gelen bu OFK sinyali ile esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir çıkış voltajı verir. Böylelikle OFK, klaystronun frekansını, mumunenin kavite rezonans frekansına sabitleyerek klaystrondan mumuneye gelen frekansın değişimini engeller (Carrington, 1974)

3.1.6. Çıkış Birimleri

Çıkış sinyallerinin spektrum olarak çizdirildiği veya gözlendiği bilgisayar, osiloskop ya da potansiyometrik grafik çizici gibi birimlerdir.

Bu çalışmadaki spektrumların alınmasında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi ESR laboratuvarına ait bir X bandı spektrometresi olan *Varian Line Century E-109* EPR spektrometresi kullanılmıştır.

3.2. Tek Krisallerin Hazırlanması

EPR spektrometresinde spektrumu alınacak tek kristalin yeterli büyüklükte uygun bir şekilde sahip olması, kaviteye yerleştirilmesi ve spektrumunun alınmasında kolaylık sağlar. Tek kristalin büyütülmesinde çeşitli kristal büyütme yöntemleri kullanılır. Bu çalışmadaki tek kristallerin büyütülmesinde yaygın olarak kullanılan yavaş buharlaşma yöntemi kullanılmıştır.

Yavaş buharlaşma yöntemiyle tek kristal oluşturulurken önce stokiyometrik oranda alınan kristali oluşturacak maddelerin kimyasal yöntemlerle tepkimeye girmesi sağlanır ve kristalin uygun çözücü içerisinde çözeltisi oluşturulur. Hazırlanan çözeltinin yavaş buharlaşmaya bırakılmasından belirli bir zaman sonra çözeltinin doyuma ulaşması sonucu tek kristaller oluşmaya başlar. Çözeltinin bulunduğu ortamın sıcaklığın artırılması ya da azaltılmasıyla buharlaşmanın hızı değiştirilerek çözeltinin doyum noktasına ulaşma süresi değiştirilebilir.

Çözeltide büyümeye başlayan tek kristallerden spektrumu alınabilecek uygun büyüklük ve geometride olanları seçilerek nem almayacak kapalı bir cam ya da plastik ortamda muhafazaya alınır. Bunun gereği bazı kristallerin havanın neminden etkilenerek yapılarının bozulmasıdır.

Tek kristalin spektrumunu kaydedebilmek için bundan sonraki aşama, tek kristalin uyduğu kristal simetrisi belirlenerek deneysel eksen takımının seçilmesidir.

3.3 Kristal Simetrisi ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi

3.3.1. Site (Yer) Simetrisi

Site, kimyasal olarak özdeş yapıda olmasına karşın kristal yapıdaki farklı yönelimlerden dolayı manyetik olarak özdeş olmayan paramanyetik iyon veya radikaller olarak açıklanır.

Tek kristalde kimyasal olarak aynı olan tek bir paramanyetik iyon veya radikal bulunmasına karşın bu paramanyetik iyon veya radikaller, kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak aynı yapı içerisinde farklı yönelimlerde bulunabilirler. Tek kristalin farklı yönelimlerdeki EPR spektrumlarında yönelime bağlı farklı çizgi grupları gözlenir. Bazı yönelimlerde tek bir paramanyetik iyon veya radikale ait çizgiler gözlenirken, bazı yönelimlerde de birden fazla paramanyetik merkeze ait

çizgiler gözlenebilir. Farklı sitelere ait EPR çizgileri bazı yönelimlerde üst üste gelip çakışırken bazı yönelimlerde ayrılabilirler.

Her bir site, kristalin manyetik alan içindeki yönelimine göre farklı değişimler gösterir. Ölçümler sonucu elde edilen g ve A farklı, fakat esas eksen değerleri aynıdır (Tapramaz, 1991).

3.3.2. Kristal Simetrisi

EPR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçiminde kullanılan yedi çeşit kristal simetrisi vardır. Bir kristalin kimyasal yapısına bakılmaksızın birim hücre yüzeyleri arasındaki açılar ölçülmesiyle elde edilebilen bu kristal simetrisinin geometrileri, içerdikleri kristal sınıfları ve gözlenebilecek maksimum site sayıları Tablo 3.2 de verilmiştir.

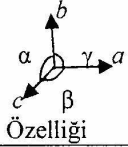
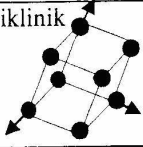
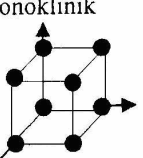
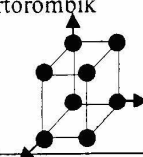
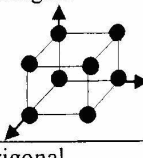
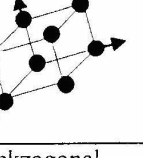
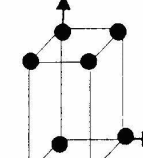
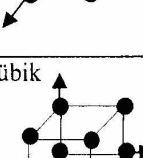
3.3.3. Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Deneysel EPR çalışmasında ölçümlerin standart olması, tek kristalin birim hücre eksen doğrultularında ve düzlemlerinde belirli biçimler alabilmesi için tek kristalin eksenleri ve düzlemleri manyetik alana paralel tutulmaya çalışılır. Bunun için sabit ve dik bir eksen takımını doğru bir şekilde belirlemek gerekir. İncelenecek tek kristalin hangi kristal simetrisinde olduğu biliniyorsa deneysel eksen takımı buna göre belirlenir.

İncelenecek tek kristal, kübik, ortorombik veya tetragonal kristal simetrisine sahip ise deneysel eksenler a , b ve c ile gösterilen kristal eksenleri olarak seçilir. Eğer kristal, triklinik veya monoklinik gibi birbirine dik üç kristal eksenine sahip değil ise, EPR çalışmaları dik eksenleri zorunlu kıldığından kristalin birim hücre eksenlerini doğrudan deneysel eksenler olarak seçemeyiz. Monoklinik kristal sisteminde a ve c eksenleri, b eksenine dik olmasına rağmen birbirlerine dik değildir. Bu yüzden a eksenine yerine b ve c eksenlerine dik a^* eksenini seçilir. Dolayısıyla EPR çalışmalarında, monoklinik kristal sisteminde a^*, b, c eksen sistemi, deneysel eksen sistemi olarak seçilebilir. Triklinik kristal sisteminde eksenlerin hiç birisi birbirine dik değildir. Fakat a ve c eksenlerinin yerine b eksenine ve birbirine dik olacak şekilde a^* ve c^* eksenleri seçilerek EPR çalışmalarında a^*bc^* eksenleri deneysel eksenler olarak kullanılabilir (Kartal, 1996).

Tablo 3.2. Çeşitli kristal sistemlerinde, birim hücre doğrultu ve düzlemlerde beklenen maksimum site sayıları

Eksenleri ve düzlemleri gösteren indisler sırasıyla $[abc]$ ve (abc) şeklindedir

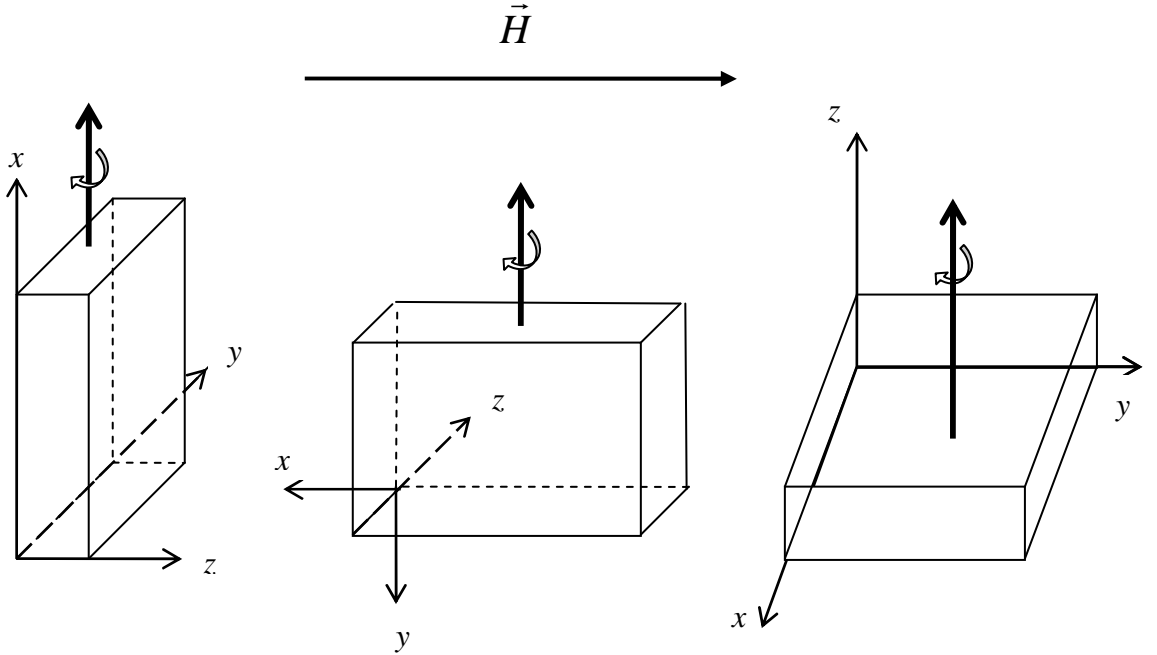
Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	 Özelligi	Site Sayıları		
			Rastgele Yönelimde	Eksen Boylarında [100][001][110][111]	Düzlemlerde (100)(001)(111)
 Triklinik	1	$a \neq b \neq c$	1	1 1 1 1	1 1 1
	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$			
 Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$	2	1 1 2 2	2 2 2
	m 2/m	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$			
 Örtorombik	222	$a \neq b \neq c$	4	1 1 2 4	2 2 4
	mm2 2/m2/m2/m	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
 Tetragonal	4 4 4/m	$a = b \neq c$	4	2 1 2 4	4 2 4
	422	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
	4mm 4/m2/m2/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	2 1 2 4	4 4 4
 Trigonal	3	$a = b = c$	3	3 1 - -	3 3 -
	$\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$			
	32 $\bar{3}2/m$	$\neq 90^\circ$,,	6	3 1 - -	6 6 -
 Hekzogonal	6	$a = b \neq c$	6	3 1 - -	6 3 -
	$\bar{6}$ 6m	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$			
	622 $\bar{6}m2$ 6/m2/m2/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	12	3 1 - -	6 6 -
	6/m2/m2/m	$\gamma = 120^\circ$			
 Kübik	23	$a = b = c$	12	3 3 6 4	6 6 12
	$2/m\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma$			
	432 $\bar{4}3m$ 4/m $\bar{3}2/m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	24	3 3 6 4	12 12 12

3.3.4. Tek Kristalin Spektrumlarının Alınması, Ölçüm ve Analizi

Deneysel eksen takımı belirlenerek gonyometrenin diyamanyetik çubuğu ucuna yerleştirildi. Kristalin diyamanyetik çubuğa zor yapışması, nem çekme ve suyunu bırakma gibi dezavantajları ortadan kaldırmak için tek kristalin belirlenen eksenleri etiket kağıdı üzerine işaretlenerek paramanyetik olamayan bir yapıştırıcı ile yapıştırıldı ve kaviteye konuldu. Gonyometre, 1° hassasiyette 360° dönebilen özellikte olup bu çalışmadaki EPR spektrumları tek kristaller birbirine dik üç eksen etrafında 5° ve 10° adımlarla 180° döndürülerek kaydedildi.

Spektrometrenin mikrodalga frekansının ölçümündeki hatanın düzeltilmesi için g değeri bilinen ($g = 2.0036$) dpph (diphenylpirylhydrazyl) maddesi referans olarak kullanıldı. Çalışmadaki tek kristallerin spektrumları kaydedilirken, 2-200 mW arası çeşitli mikrodalga güçlerinde güç taraması yapıldı. En uygun şartları sağlayacak şekilde modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçildi.

Tetragonal simetri sistemine sahip bu çalışmadaki tek kristallerin deneysel eksen takımının belirlenmesinde birbirine dik üç eksen seçildi, dış manyetik alan Şekil 3.2 ye göre (yz) , (xz) ve (xy) düzlemlerine paralel olacak şekilde aynı sırayla x , y ve z eksenleri çevresinde ayrı ayrı döndürülerek EPR ölçümleri yapıldı.



Şekil 3.2. Birbirine dik üç eksen oluşturulan deneysel eksen takımı ve kristalin döndürüldüğü düzlemler

EPR spektrumlarının elde edilmesindeki amaç \overline{g} ve \overline{A} tensör elemanlarının deneysel olarak elde edilmesidir. Sonraki işlem bu tensör elemanlarının köşegenleştirilmesiyle esas eksen değerlerinin bulunmasıdır. Son olarak bu esas eksen değerlerine karşılık gelen yön kosinüsleri bulunur.

Bu çalışmadaki tek kristallerin EPR spektrumları, dış manyetik alanda kristallerin birbirine dik üç ekseninde ayrı ayrı çevrilmesi sonucu manyetik alanın farklı yönelimlerinde kaydedildi. Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 de verilen yönelime bağlı ifadelerin en küçük kareler yöntemiyle eğriye uydurma işlemi yapılarak yönelime bağlı $(\overline{g})^2$ ve $(\overline{A})^2$ tensör elemanları bulundu. Bu tensörlerden g ve A nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri elde edildi.

Tablo 3.3. Seçilen deneysel eksen takımına göre her üç düzlemdeki $A^2(\theta)$ fonksiyonunun yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme Ekseni	Manyetik Alana Paralel Düzlem	$A^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$A_z^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$A_y^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$A_x^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Tablo 3.4. Seçilen deneysel eksen takımına göre her üç düzlemdeki $g^2(\theta)$ fonksiyonunun yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme Ekseni	Manyetik Alana Paralel Düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$g_y^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	Yz	$g_x^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + 2(gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Bu çalışmadaki tek kristallerde birden fazla site gözleendiği için her bir siteyi ayırabilmek için üç eksen boyunca kaydedilen EPR spektrumlarındaki bütün çizgilerin yeri merkez alana göre ölçüldü, veriler bilgisayara girilerek konumlarının grafiği çizildi. En küçük kareler yöntemiyle bütün çizgiler, eğriye uydurma işlemine tabi tutularak grafikleri bilgisayar programı ile elde edildi (Karabulut, 1998).

Tek kristallerin EPR spektrumları kaydedilirken, kristalin eksenlerinin doğru yerleştirilmesi ve hesaplamalar yapılırken bilgisayar programıyla çizilen grafikteki çizgilerin hangi siteye ait olduğunun tespit edilmesi büyük önem taşır. Farklı eksenlerde 0° , 90° ve 180° lerde kaydedilen spektrumlar Tablo 3.5 de verilen etiketlemeye uygun olarak aynı spektrumu vermelidir. Şekil 3.2 de verildiği gibi seçilen deneysel eksen takımına göre kristalin doğru yerleştirilip yerleştirilmediğine ve grafikteki sitelerin farklı yönelimlerde hangisinin, diğerinin devamı olduğuna karar verebilmek için oluşturulan Tablo 3.5, tekrarlanan spektrumları vermektedir. Tablo 3.5 deki *a*, *b* ve *c* tekrarlanan spektrumu temsil etmektedir.

Tablo 3.5. Açılara göre üç dik eksen de tekrarlanan aynı spektrumlar

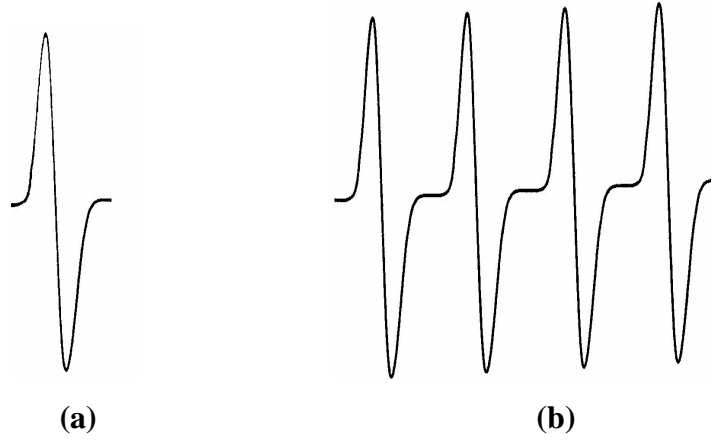
AÇI	I.EKSEN	II.EKSEN	III.EKSEN
0°	a	b	c
90°	c	a	b
180°	a	b	c

3.3.5. Toz Spektrumlarının Ölçüm ve Analizi

Toz kristal, çeşitli yönelimlerdeki küçük kristallerden oluşmaktadır. Toz kristalin dış manyetik alanda bütün yönelimlerde merkezleri olması, spektrumda bütün bu yönelimlerin üst üste gelmesine neden olur. Toz kristal içinde safsızlık olarak katkılanmış paramanyetik iyon barındırıyor veya ışınlama ile oluşan radikal varsa EPR spektrumu bize yapı hakkında bilgiler verebilir. Toz kristal spektrumdan ölçümler alınarak *g* ve *A* nın esas eksen değerleri elde edilebilir. EPR spektrumunun çizgi şekilleri, toz kristal içindeki paramanyetik iyon ya da radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Spektrumdaki çizgilerin şiddet dağılımlarına ve alanla

değişimlerine göre paramanyetik iyon yada radikalin yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, *kübik*, *eksensel* veya *rombik* olabilir.

Kübik simetrideki tek kristal ile toz kristalin spektrumları arasında fark yoktur. Alan rezonans çizgilerinin dış manyetik alan içindeki değişimi g 'nin minimum veya maksimum değeri ile belirlenir. $g_x = g_y = g_z$ ve $A_x = A_y = A_z$ olduğu için Şekil 3.3 te görüldüğü gibi bir çizgi grubu gözlenir.



Şekil 3.3. Kübik simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu a) $I = 0$ çekirdek spinli bir yapıda b) $I = \frac{3}{2}$ çekirdek spinli bir yapıda

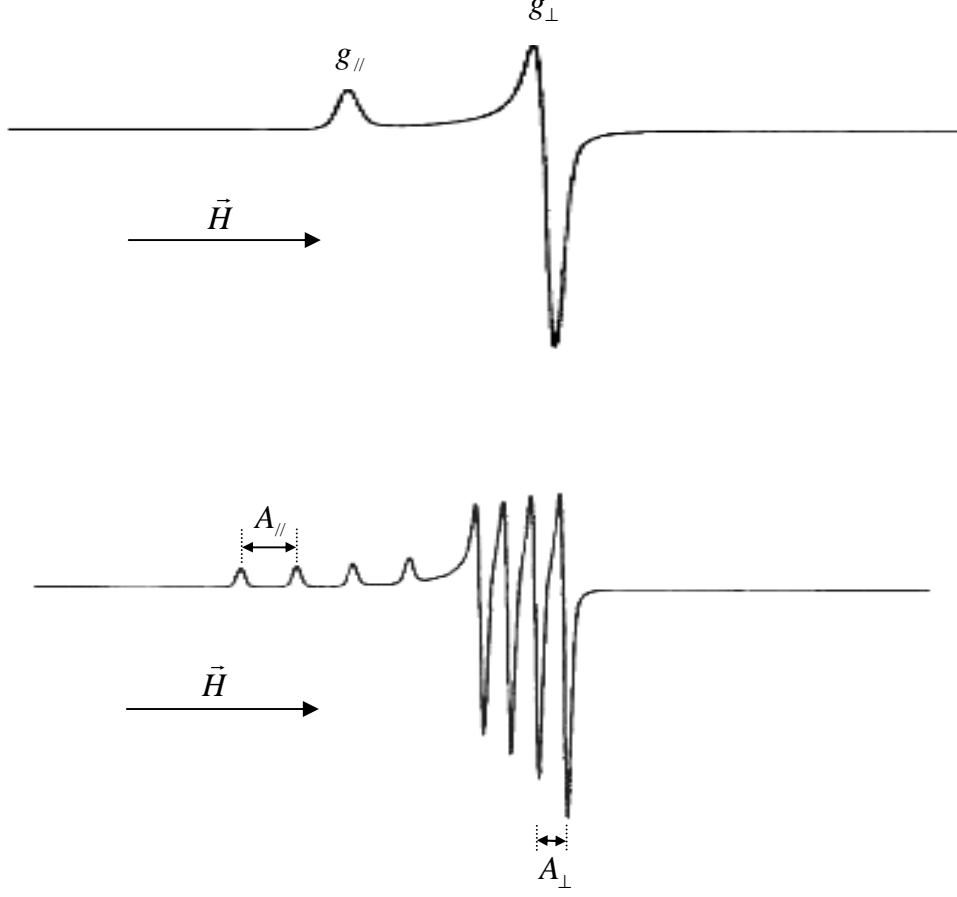
Eksensel simetrideki şiddet oranları birbirinden farklı iki çizgi yada çizgi grubu vardır (Şekil 3.4.). Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar dış manyetik alanın, kristalin esas eksenine paralel olduğu durum olup buradan $g_{//}$ ve $A_{//}$ değerleri hesaplanır. Şiddet dağılımı büyük olan ikinci çizgi grubundan ise g_{\perp} ve A_{\perp} değerleri hesaplanır. Bu çizgiler, dış manyetik alanın kristalin esas eksenine dik olduğu diğer iki eksen durumudur ve manyetik alan iki doğrultuda kristalle dik olarak etkileşir. Bu yüzden bu gruptaki çizgilerin şiddet dağılımları, küçük şiddet dağılımına sahip diğer çizgilerin iki katını verir.

İzotropik g ve A değerleri,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad 3.3.1$$

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad 3.3.2$$

denklemleri ile hesap edilir. Burada g_{\perp} ve A_{\perp} değerlerinin iki ile çarpımının sebebi manyetik alanın, kristalin iki dik eksenine etkileşmesindedir.



Şekil 3.4. Eksensel simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu a) $I = 0$ çekirdek spinli bir yapıda b) $I = \frac{3}{2}$ çekirdek spinli bir yapıda

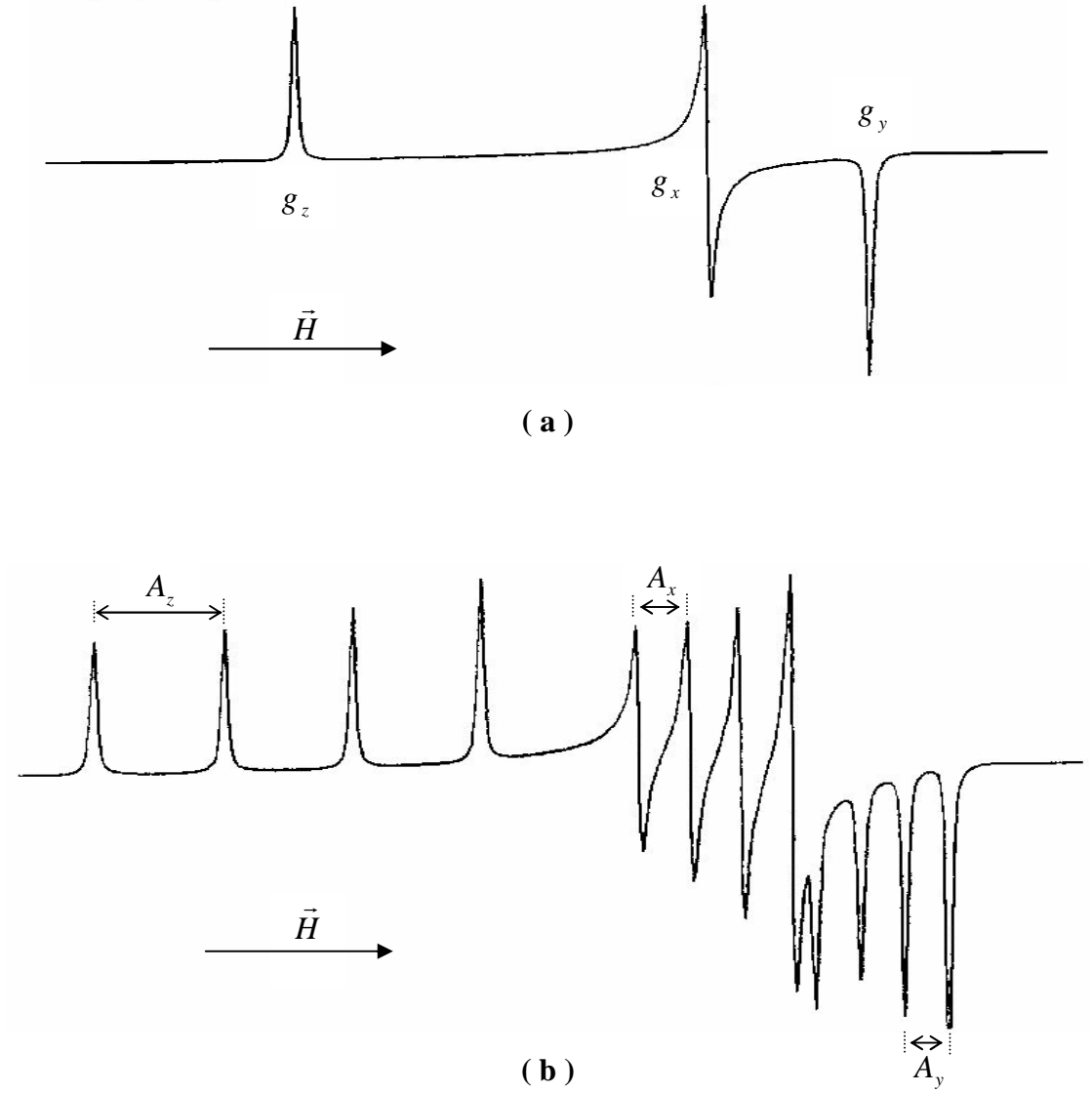
Rombik simetride üç ayrı çizgi grubu oluşur (Şekil 3.5). Dış manyetik alanın kristalin üç eksenindeki etkileşimden kaynaklanan g değerleri birbirinden farklı olup g_x, g_y, g_z olarak adlandırılır. Aşırı ince yapı yarılmaları varsa çekirdek spin kuantum sayısına bağlı sayıda çizgi içeren üç ayrı grup oluşacak ve buradan gruplara ait g ve A değerleri hesaplanacaktır.

İzotropik g ve A değerleri,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad 3.3.3$$

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad 3.3.4$$

ifadeleri ile hesaplanır.

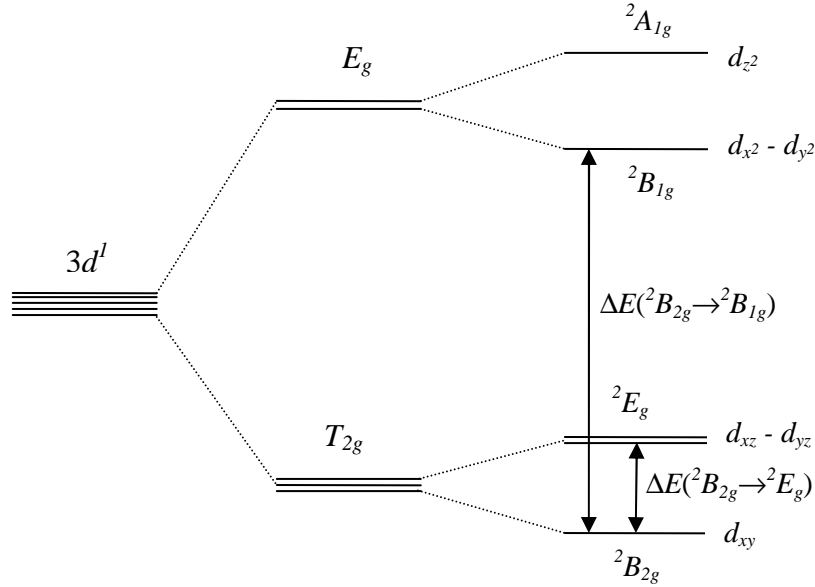


Şekil 3.5. Rombik simetriye sahip toz kristalin EPR spektrumu a) $I = 0$, aşırı ince

yapısız spektrum b) $I = \frac{3}{2}$, aşırı ince yapıli spektrum

3.4. VO²⁺ İyonunun Taban Durum Dalga Fonksiyonunun Moleküler-Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması

Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun taban durumu konfigürasyonu Şekil 3.6 da verildiği gibidir. T_{2g} orbitali taban durumundadır. Elektronik olarak uyarılmış durumun elektronları ise E_g simetrisinde bulunacaktır.



Şekil 3.6 Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

Taban durumu ile uyarılmış durum arasındaki beklenen geçişler Şekil 3.6 da verildiği gibidir. Buna göre $d_{xy} \rightarrow d_{x^2 - y^2}$ ve $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ geçişleri olmaktadır. Yerleştiği çevrede eksensel simetri özelliği gösteren VO²⁺ iyonunun Spin-Hamiltoniyenin çözümü,

$$H_m = H_0 + \kappa m - \frac{A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{4H_0 g^2} \left(\frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2}{\kappa^2 g^2} + 1 \right) [I(I+1) - m^2] - \frac{m^2}{2H_0} \left(\frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{\kappa g^2} \right)^2 - \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad 3.4.1$$

olarak yazılır. Burada $m = \pm 7/2$ arasında değişmektedir. $H_0 = \frac{h\nu}{g\mu_B}$,

$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ ve $\kappa^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ olup θ açısı, manyetik alan ile kompleksin z eksenini (simetri eksenini) arasındaki açıdır. \bar{g} ve \bar{A} tensörlerinin z eksenleri, vanadil kompleksinin V=O bağı doğrultusundadır. $3d_1$ konfigürasyonundaki vanadyum iyonunun temel durumu d_{xy} dir.

VO^{2+} iyonu katkılandırılan komplekslerin çoğunda $g_{//} \langle g_{\perp} \langle g_e$ biçimindedir ve eşlenmemiş elektron, d_{xy} orbitalinde bulunmaktadır. \overline{g} ve \overline{A} tensörlerinin paralel bileşenleri, VO^{2+} iyonunun yerleşmiş oldukları oktahedran çevreden bozulmaları sebebiyle doğrusal değildir. Bu bozulma muhtemelen V=O bağı doğrultusunda olmaktadır.

VO^{2+} iyonu katkılandırılmış yapılardaki optik soğurma enerji bandları $\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ve $\Delta_{//} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ olmak üzere moleküler orbital bağ katsayıları Denk. 3.4.1 den hareketle elde edilen aşağıdaki eşitliklerde spin-Hamiltoniyen parametrelerini kullanarak hesaplanır.

$$P = \frac{7(A_{//} - A_{\perp})}{6 + \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{\lambda}{\Delta_{//}}\right)} \quad 3.4.2$$

P değeri, vanadyum çekirdeği ile elektron arasındaki etkileşme terimidir. λ , spin-yörünge çiftlenim sabiti olup VO^{2+} iyonu katkılandırılmış yapılar için $\lambda = 170 \text{ cm}^{-1}$ alınır.

$$g_{//} = g_e \left(1 - \frac{\lambda 4 \beta_1^2 \beta_2^2}{\Delta_{//}} \right) \quad 3.4.3$$

$$g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{\lambda \gamma^2 \beta_2^2}{\Delta_{\perp}} \right) \quad 3.4.4$$

$$A_{//} = -P \left[\kappa + \frac{4}{7} \beta_2^2 + (g_e - g_{//}) + \frac{3}{7} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad 3.4.5$$

$$A_{\perp} = -P \left[\kappa - \frac{2}{7} \beta_2^2 + \frac{11}{14} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad 3.4.6$$

Burada g_e serbest elektronun g değeridir. g ve A nın izotropik değerleri,

$$g_{izo} = \frac{2g_{\perp} + g_{//}}{3} \quad 3.4.7$$

$$A_{izo} = \frac{2A_{\perp} + A_{//}}{3} \quad 3.4.8$$

olup Denk. 3.4.8 de, Denk. 3.4.5 ve Denk. 3.4.6 ile verilen aşırı ince yapı etkileşme terimleri kullanılarak,

$$\kappa = -\frac{A_{izo}}{P} - (g_e - g_{izo}) \quad 3.4.9$$

κ , Fermi temas parametresi elde edilir. Denklem 3.4.5 ve 3.4.6 ile verilen aşırı ince yapı etkileşme terimleri Denk 3.4.2 de yazılarak,

$$\beta_2^2 = \left(-\frac{7}{6}\right) \left[\left(\frac{A_{//} - A_{\perp}}{P} \right) + (g_e - g_{//}) - \frac{15}{4}(g_e - g_{\perp}) \right] \quad 3.4.10$$

katsayısı elde edilir (Gangadharmath ve ark., 2001; İlkin, İ., 2004).

Burada $(1 - \beta_1^2)$ terimi $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesine, $(1 - \gamma^2)$ terimi de $|xz\rangle$ ve $|yz\rangle$ yörüngelerine karşılık gelen ve dalga fonksiyonlarına küçük katkılar getiren kovalens katsayılarıdır. $(1 - \beta_1^2)$, $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesinin bağ katsayısı olup düzlem içindeki σ bağını temsil eder. $(1 - \gamma^2)$ ise $|xz\rangle$ ve $|yz\rangle$ yörüngelerinin bağ katsayıları olup düzlem dışı π bağlarının bir ölçüsüdür. $P = 2.0023 g_N \beta_e \beta_N \langle r^3 \rangle$ değeri eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı dağılımının bir ölçüsüdür. Fermi temas parametresi κ ise vanadyum iyonunun eşlenmemiş elektron yoğunluğunun bir ölçüsüdür.

4. DENEYSEL BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Diyamanyetik kristal yapılara katkılanırılan geçiş metal iyonları, kristal yapıdaki iyonlarla yer değiştirerek bir paramanyetik merkez oluşturur. Kristal yapı içinde oluşan bu paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve ligantlarla oluşturduğu bağ şekilleri EPR tekniği ile belirlenebilir. Bununla birlikte EPR tekniği kullanılarak kristal yapı içinde oluşan komplekslerin davranışları ve yapıdaki etkileri hakkında detaylı bilgiler elde edilebilir.

VO^{2+} iyonu kristal elektrik alan ve evre hakkında bilgi edinmek için en yaygın kullanılan geçiş metal iyonlarındanır. Kararlı bir katyon olan VO^{2+} iyonunun EPR spektrumu, kristal alan çevrelerine karşı çok duyarlı davranır.

4.1. VO^{2+} Katkılı $K_4LiH_3(SO_4)_4$ [lityum *tetra*-potasyum *tri*-hidrojen *tetra*-sulfat] (KLHS) Tek Kristalinin EPR alışması

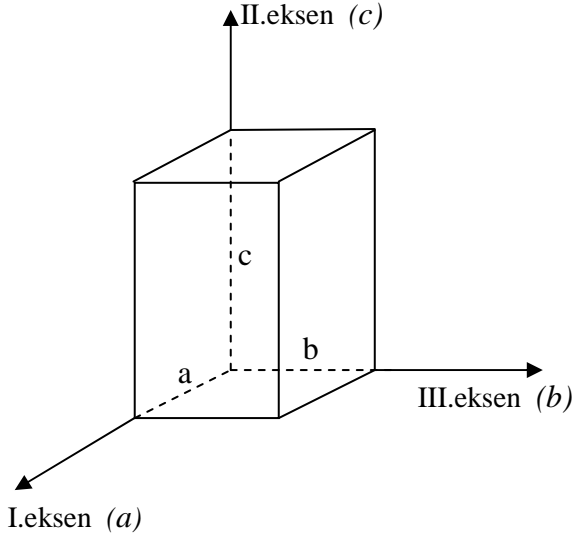
4.1.1. Kristalin Hazırlanması

Stokiyometrik oranlarda alınan K_2SO_4 , Li_2SO_4 ile H_2SO_4 (sırasıyla 4:1:3) kullanılarak $pH \leq 1$ ortamda elde edilen $K_4LiH_3(SO_4)_4$ sulu çözeltisi içine safsızlık olarak VO^{2+} katkılanırılarak homojen karışım oluşturuldu ve oda sıcaklığında yavaş buharlaşma yöntemi ile kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra oluşan renksiz tek kristallerden düzgün şekilde olanları seçilerek EPR alışması yapıldı.

$K_4LiH_3(SO_4)_4$ tek kristali tetragonal simetriye sahiptir. Tek kristalin örgü parametreleri, $a = b = 7,403\text{Å}$ ve $c = 28,725\text{Å}$ olup birim hücreinde dört molekül bulunmaktadır. Kristal, $P4_1$ uzay grubundadır (Minge and Krajewski, 1988; Mróz and Lahio 1989; Mróz et al., 1991; Karpov et al., 1996; Haznar and Pietraszko, 2004).

4.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçüm ve Hesaplamalar

VO^{2+} katkılanırılmış, tetragonal simetriye sahip KLHS tek kristalinin görünüşü ve seçilen eksen takımı Şekil 4.1 deki gibidir.



Şekil 4.1. Seçilen deneysel eksen takımı

KLSH tek kristalinin deneysel eksen takımı Şekil 4.1 deki gibi seçilerek gonyometreye sırasıyla bc , ab ve ac düzlemleri manyetik alana paralel olacak şekilde takıldı. Kristalin EPR spektrumu, oda sıcaklığında her üç dik eksen etrafında da 0° ile 180° aralığında, 5° lik adımlarla çevrilerek kaydedildi. Kristalin toz halindeki EPR spektrumu da kaydedilerek incelendi (Şekil 4.2).

Manyetik alanın bc düzlemine paralel olduğu I. eksen de VO^{2+} katkılandırılmış KLHS tek kristalinin b ile 150° açı yaparken alınan EPR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.3) 32 güçlü şiddette çizgi gözlenmektedir. Bu çalışmada güçlü şiddetteki çizgilerin geldiği merkez çözümlendi. Diğer merkezlere ait çizgiler, şiddetlerinin çok zayıf olması, çoğu spektrumda üst üste binmeler ve birbirini söndürmelerden dolayı çözümlenemedi. Merkezlerin çakıştığı, manyetik alan ab düzleminde ve a eksenine paralel iken kaydedilen spektrum ile manyetik alan ac düzleminde ve c ile paralel iken kaydedilen spektrumlar sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verildi.

EPR spektrumlarının ayırt edilmesi ve çözümlenmesinde bilgisayar programı kullanıldı (Karabulut, 1998). Bu program ile birbirine dik üç eksen de çevrilen KLHS tek kristalinde gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişim grafiği Şekil 5.6 daki gibi elde edildi. Çizgilerin her bir eksen deki $(\bar{g})^2$ tensör elemanları bulunarak ikinci mertebede katkıları dikkate alan bilgisayar programı yardımıyla merkeze ait $(\bar{g})^2$ ve $(\bar{A})^2$ tensör elemanları bulundu. Bu tensör elemanları

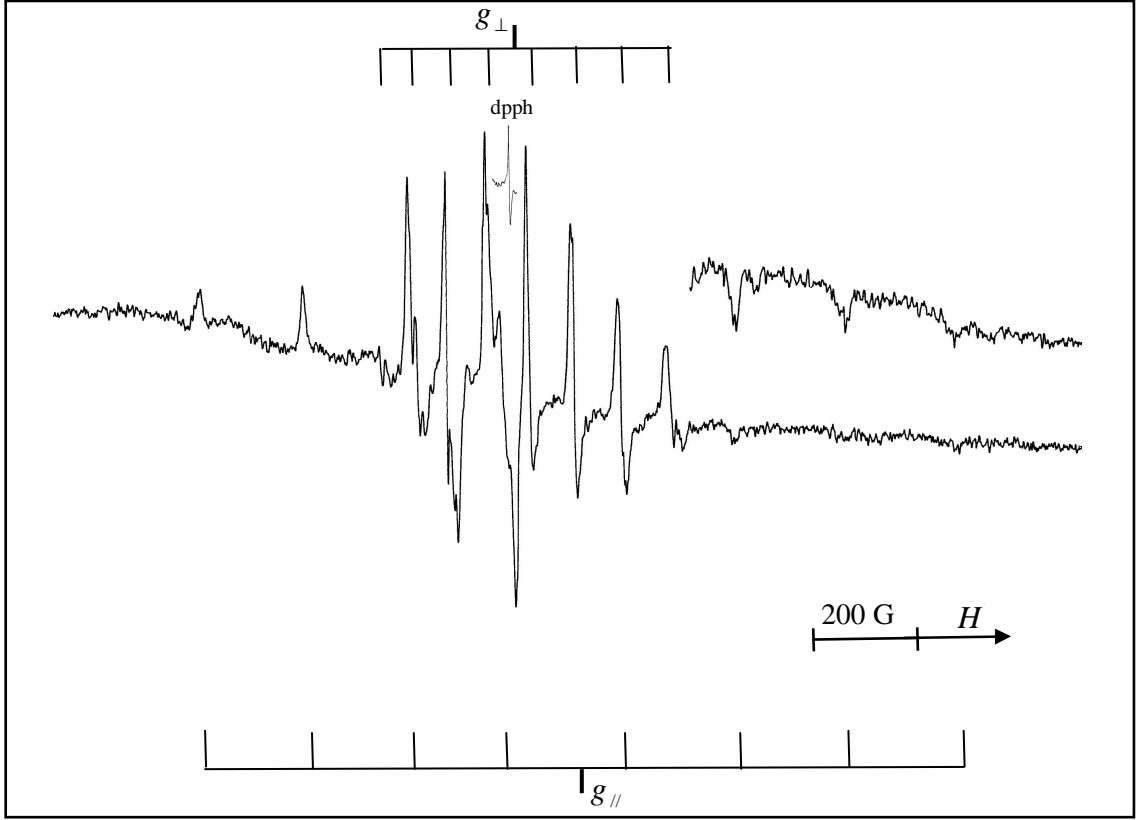
köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 deki gibi elde edildi.

VO^{2+} iyonunda vanadyum atomu $3d^1$ halindedir ve çiftlenmemiş bir elektrona sahiptir, dolayısıyla paramanyetikdir. Vanadyumun, ^{50}V ve ^{51}V olarak iki izotopu vardır, doğal bollukları sırasıyla %0,25 ve %99,75 dir. Çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler, bolluk oranı fazla olan ^{51}V den gelmektedir.

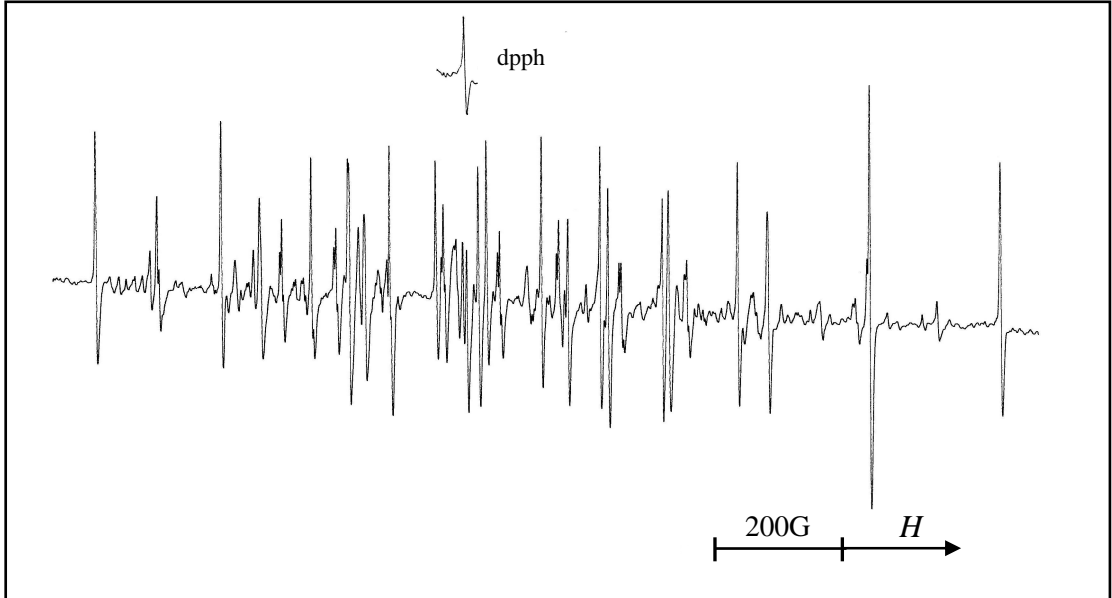
KLHS tek kristali tetragonal simetriye sahip olduğu için herhangi bir yönelimde vanadyum için en fazla sekizerli dört çizgi grubu gözlenmesi beklenir. Her bir çizgi grubu kimyasal olarak aynı, manyetik olarak farklı siteleri temsil etmektedir. Şekil 4.7 de 1. sitenin, Şekil 4.8 de 2. sitenin, Şekil 4.9 da 3. sitenin ve Şekil 4.10 da 4. sitenin g^2 ve A^2 değerlerinin yöneline bağlı değişimleri görülmektedir.

KLHS kristalinin Şekil 4.2 deki toz spektrumu incelendiğinde, $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$, $g_{\parallel} = g_{zz}$ ve $A_{\perp} = A_{xx} = A_{yy}$, $A_{\parallel} = A_{zz}$ olarak alınır. Bu, VO^{2+} iyonunun g ve A tensörlerinin eksensel simetrik olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Ölçümler sonucu elde edilen değerler; $g_{\perp} = 1.989$, $g_{\parallel} = 1.930$ ve $A_{\perp} = 74\text{G}$, $A_{\parallel} = 196\text{G}$ şeklindedir. İzotropik değerler ise buradan; $g_{izo} = 1.970$ ve $A_{izo} = 115\text{G}$ olarak hesaplandı.

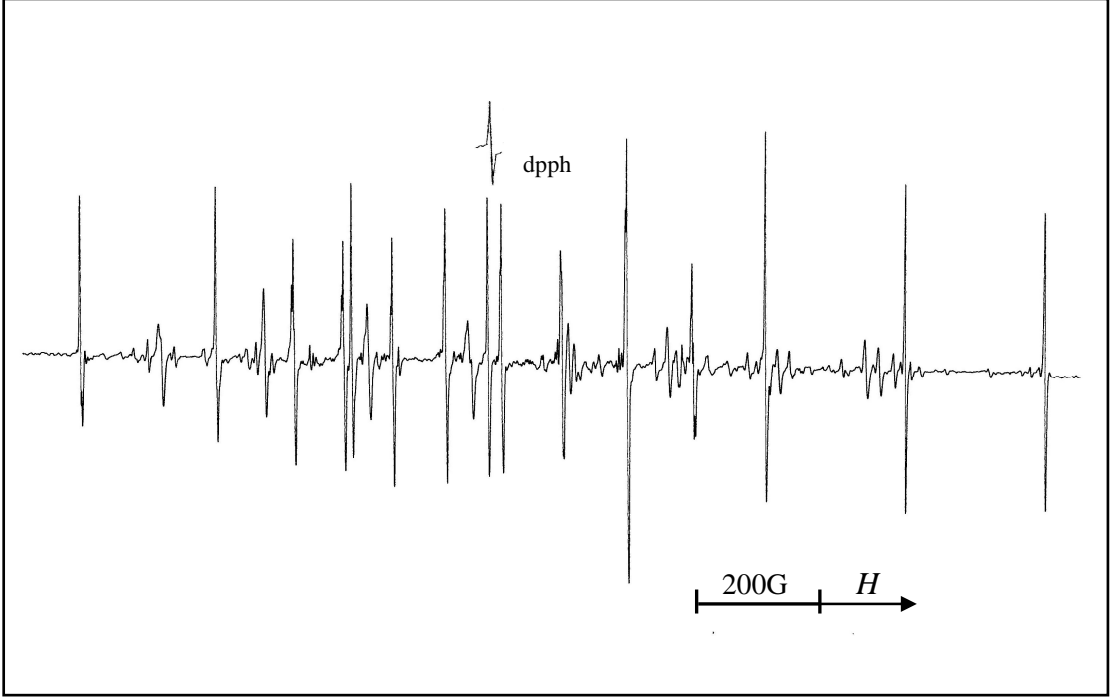
EPR çalışmalarında elde edilen g ve A değerleri Bölüm 3.4 teki denklemlerde kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları hesaplandı. Enerji geçişleri için $\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ve $\Delta_{\parallel} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ olmak üzere $\Delta_{\perp} = 12121 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta_{\parallel} = 13661 \text{ cm}^{-1}$ olarak VO^{2+} katkılı başka bir sülfat grubu çalışması $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nın optik absorpsiyon band değerleri alınmıştır (Karabulut ve ark., 2005). Moleküler orbital bağ katsayılarının hesaplanmasında Denk. 3.4.2, 3.4.10, 3.4.3, 3.4.4, 3.4.9 ile verilen bağıntılar kullanılarak sırasıyla $P, \beta_2^2, \beta_1^2, \gamma^2$ ve κ değerleri elde edildi. Hesaplanan değerler Tablo 4.4 de toplu olarak verilmiştir.



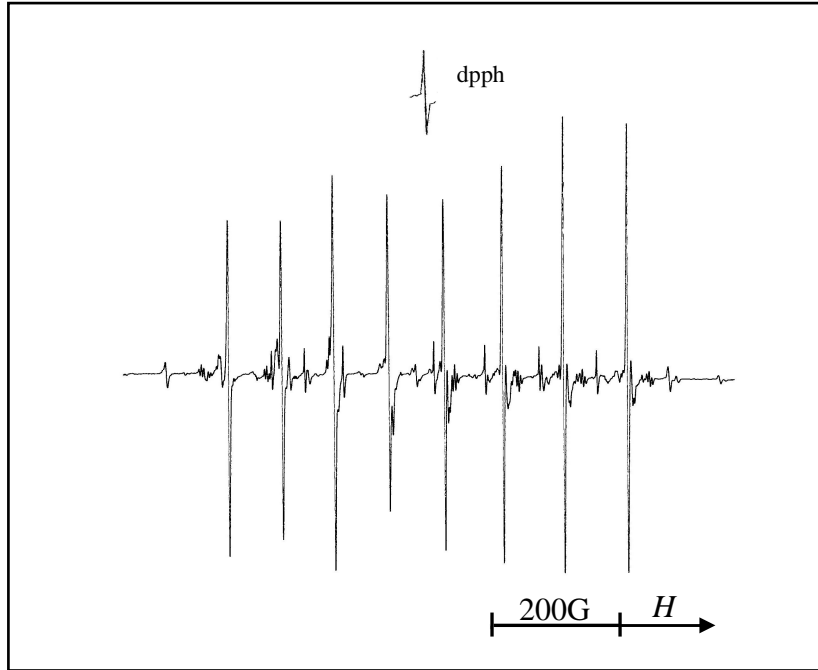
Şekil 4.2. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS toz kristalinin EPR spektrumu



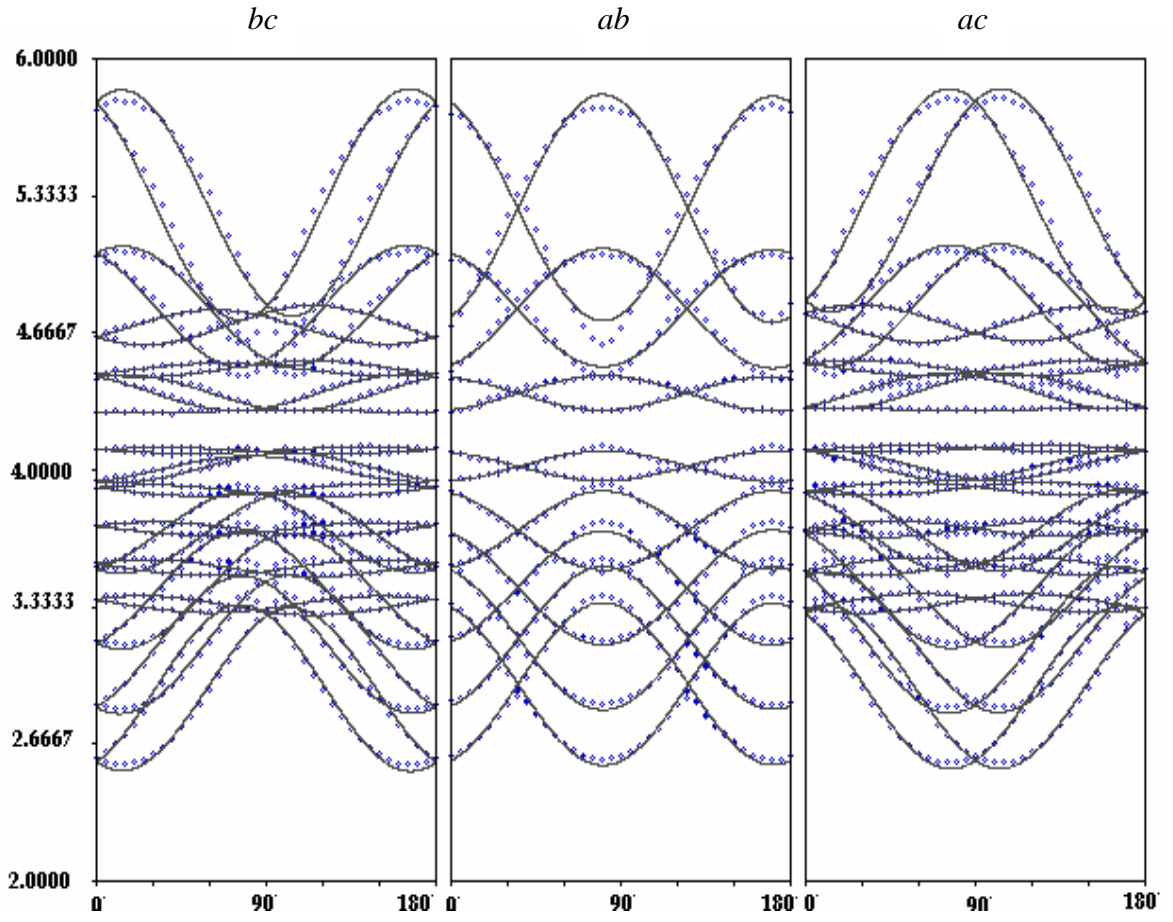
Şekil 4.3. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, *bc* düzleminde ve *b* eksenine 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu



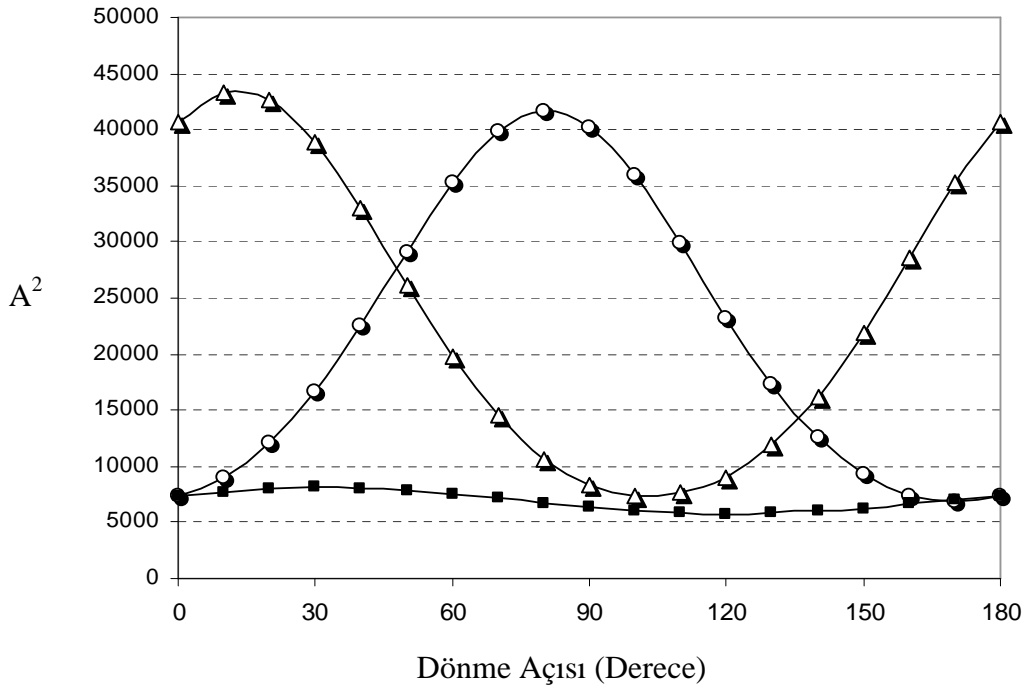
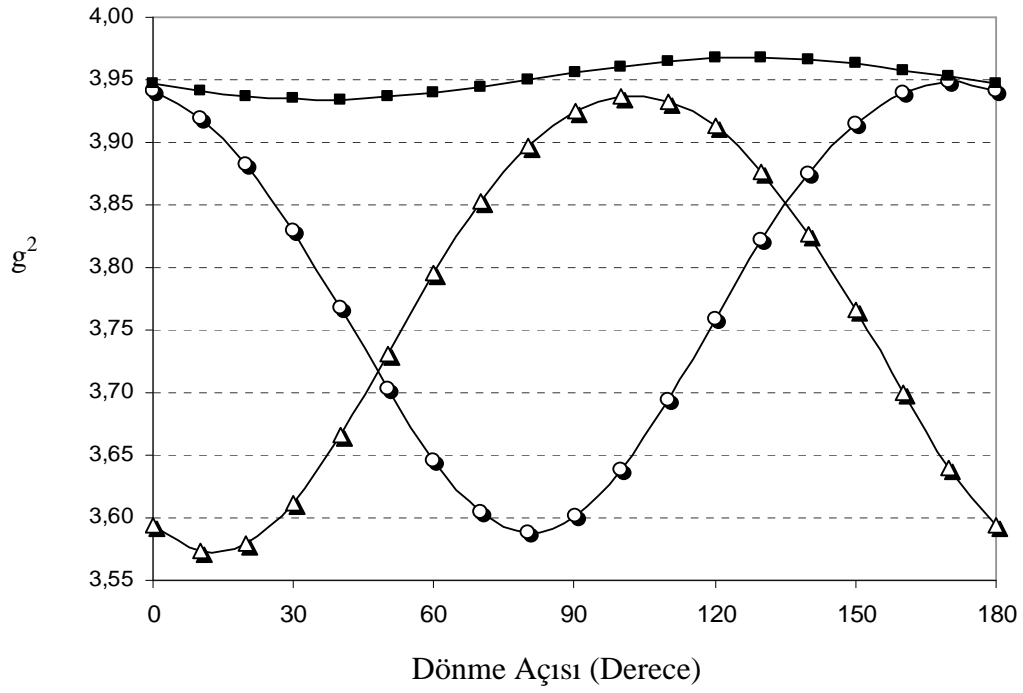
Şekil 4.4. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, *ab* düzleminde ve *a* eksenine paralel iken kaydedilen EPR spektrumu



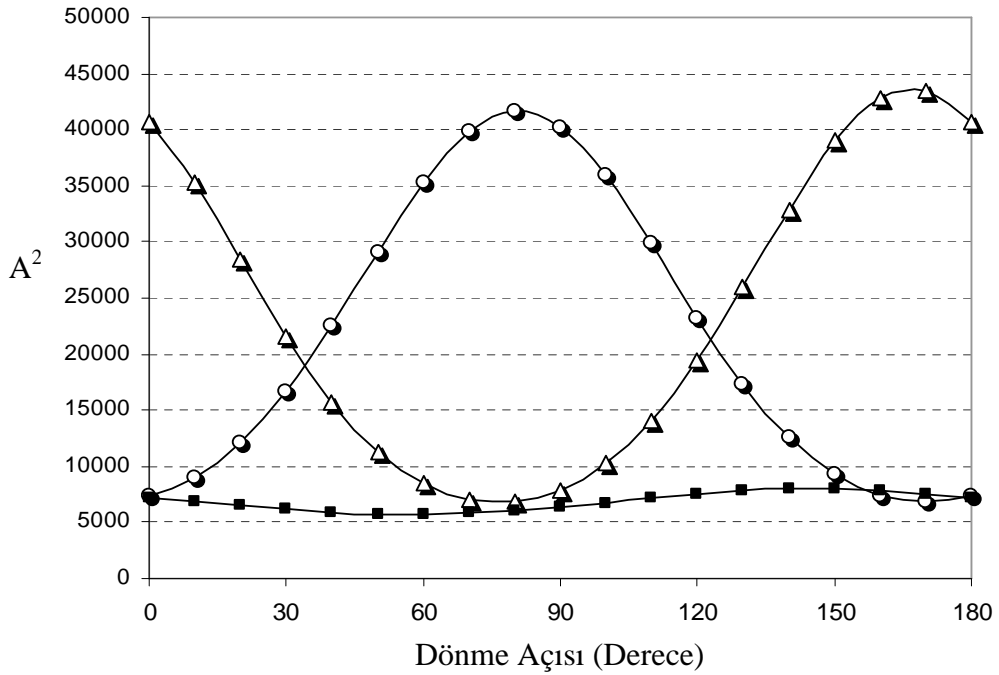
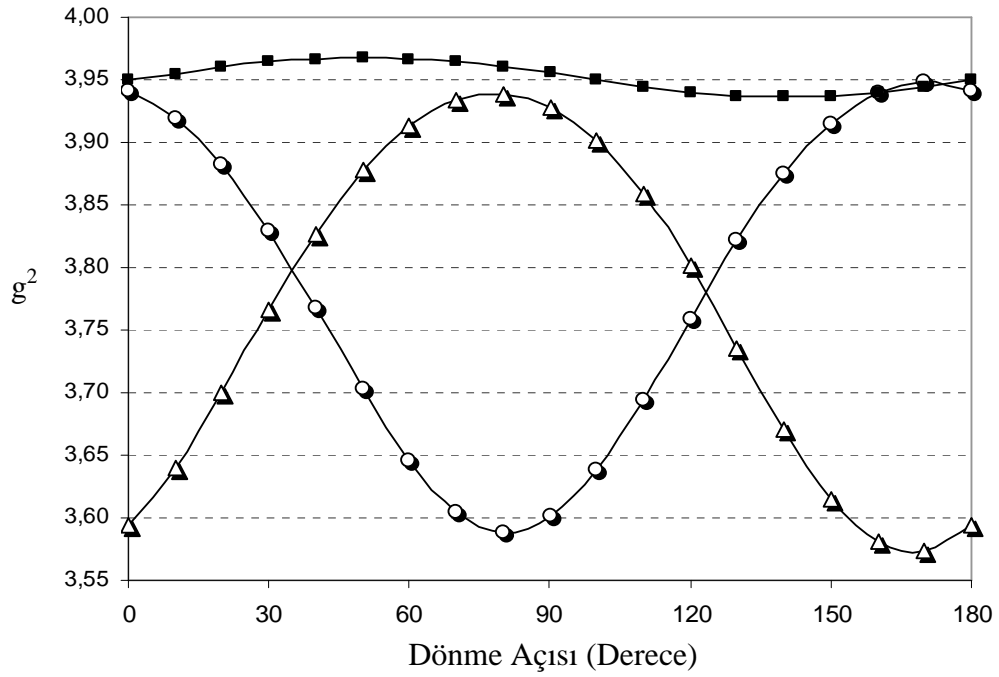
Şekil 4.5. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin, manyetik alan, *ac* düzleminde ve *c* eksenine paralel iken kaydedilen EPR spektrumu



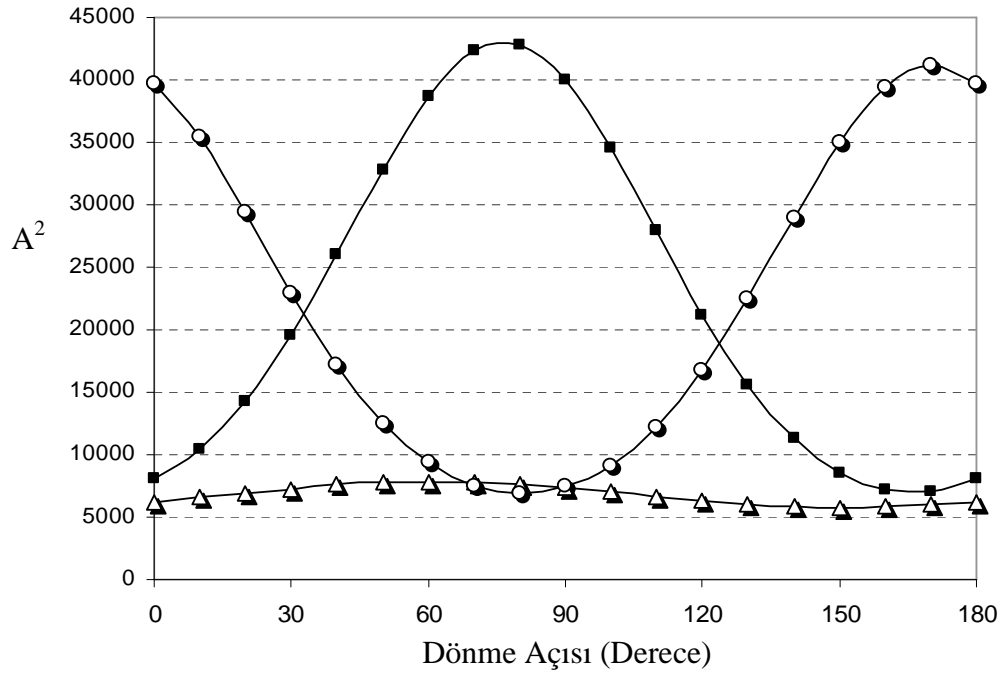
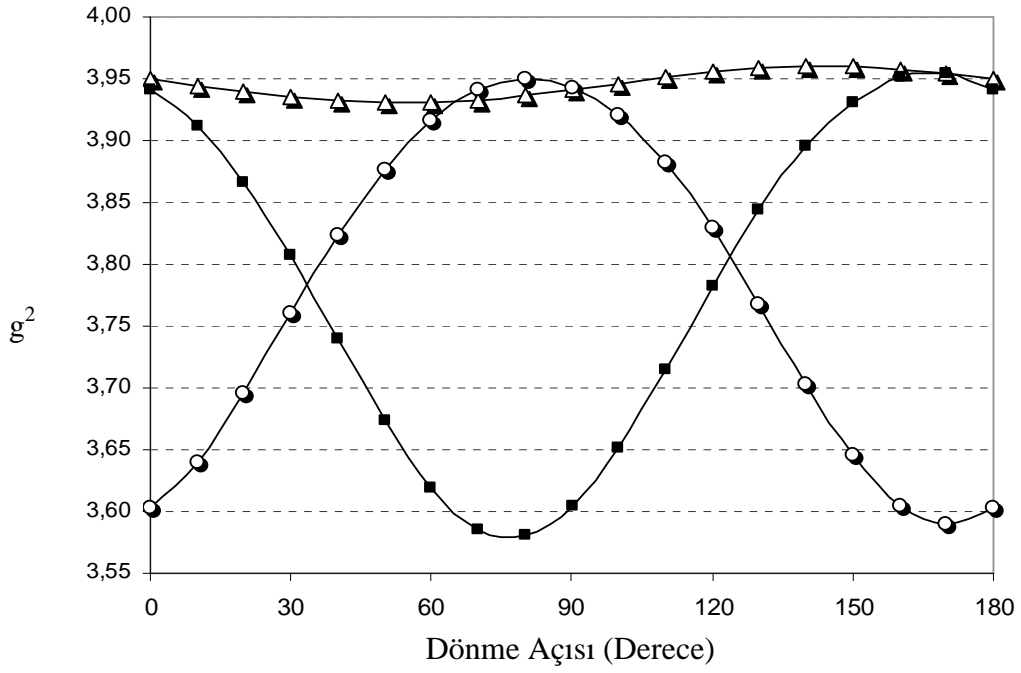
Şekil 4.6. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinde gözlenen EPR çizgilerinin yönelime göre değişimleri



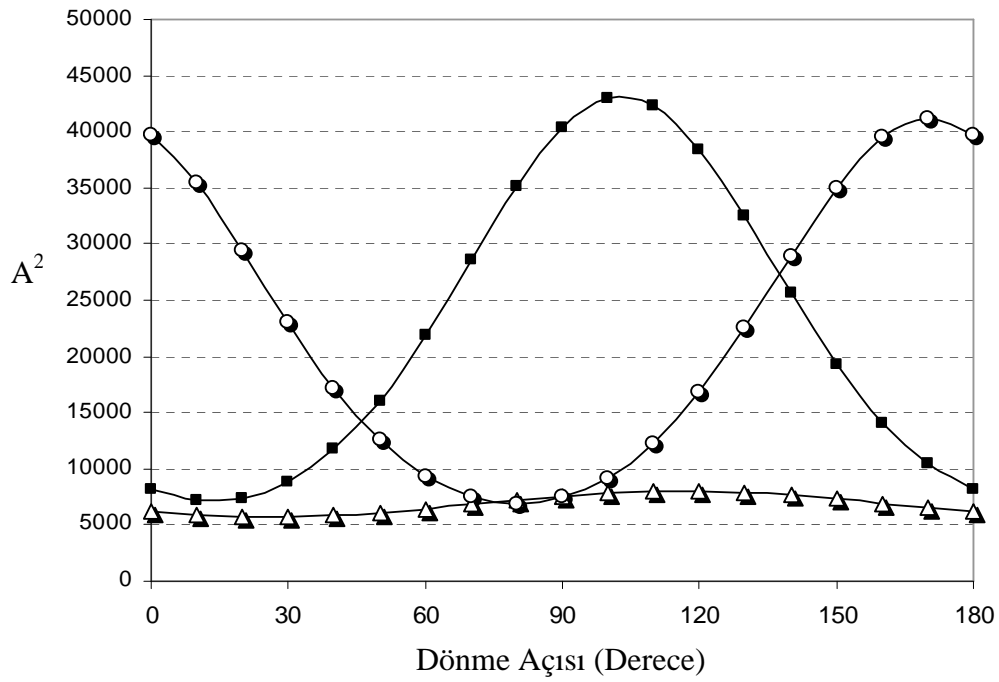
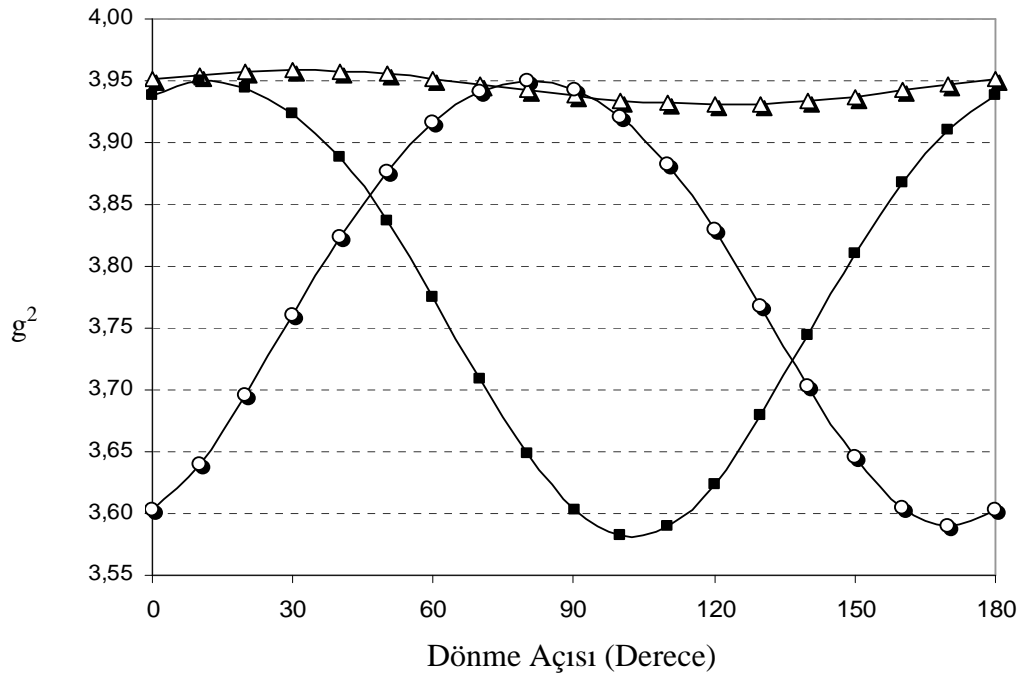
Şekil 4.7. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açığa göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , I.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ab ve ac düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir



Şekil 4.8. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açığa göre değişimi. \blacktriangle , \circ ve \blacksquare II.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ab ve ac düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir



Şekil 4.9. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açığa göre değişimi. ▲, ○ ve ■ III.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ab ve ac düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir



Şekil 4.10. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açıya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare IV.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ab ve ac düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir

Tablo 4.1. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin (\overline{g})² tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \mp 0,005$)

	\overline{g} ² tensörü			Esas eksen değerleri		Yön kosinüsleri				
I.SİTE	3,7312	-0,0567	-0,0426	$g_{xx} =$	2,003	0,8106	-0,5854	-0,0047		
	-0,0567	3,9844	-0,0225	$g_{yy} =$	1,997	$g_{izo} =$	1,975	-0,5632	-0,7820	0,2666
	-0,0426	-0,0225	3,9986	$g_{zz} =$	1,926			0,1597	0,2134	0,9637
II.SİTE	3,7315	0,0478	-0,0426	$g_{xx} =$	2,003	0,8406	0,5404	-0,0352		
	0,0478	3,9839	0,0216	$g_{yy} =$	1,996	$g_{izo} =$	1,975	0,5175	-0,8206	-0,2422
	-0,0426	0,0216	3,9987	$g_{zz} =$	1,927			0,1598	-0,1854	0,9695
III.SİTE	3,9960	-0,0207	0,0432	$g_{xx} =$	2,007	0,7042	-0,6708	0,2323		
	-0,0207	3,9885	-0,0570	$g_{yy} =$	1,993	$g_{izo} =$	1,976	0,6967	0,7158	-0,0450
	0,0432	-0,0570	3,7344	$g_{zz} =$	1,928			-0,1360	0,1936	0,9715
IV.SİTE	3,9960	0,0190	0,0432	$g_{xx} =$	2,006	0,7258	0,6484	0,2295		
	0,0190	3,9860	0,0547	$g_{yy} =$	1,993	$g_{izo} =$	1,976	-0,6737	0,7374	0,0474
	0,0432	0,0547	3,7355	$g_{zz} =$	1,928			-0,1384	-0,1890	0,9721

Tablo 4.2. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış KLHS tek kristalinin (\overline{A})² tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \mp 2G$)

	\overline{A} ² tensörü			Esas eksen değerleri (G)		Yön kosinüsleri				
I.SİTE	38872	7991	5592	$A_{xx} =$	70	0,7560	0,5983	-0,2656		
	7991	7195	1033	$A_{yy} =$	74	$A_{izo} =$	116	-0,6353	0,7683	-0,0776
	5592	1033	6100	$A_{zz} =$	204			0,1576	0,2274	0,9610
II.SİTE	38880	-8162	5592	$A_{xx} =$	69	-0,8335	0,4779	-0,2774		
	-8162	6830	-1054	$A_{yy} =$	73	$A_{izo} =$	115	0,5027	0,8642	-0,0218
	5592	-1054	6126	$A_{zz} =$	204			-0,2293	0,1576	0,9605
III.SİTE	5976	888	-5616	$A_{xx} =$	55	0,6942	-0,6691	0,2654		
	888	7157	8223	$A_{yy} =$	86	$A_{izo} =$	114	0,7045	0,7072	-0,0599
	-5616	8223	38386	$A_{zz} =$	203			0,1477	-0,2286	-0,9623
IV.SİTE	5938	-904	-5616	$A_{xx} =$	56	0,7227	0,6420	0,2561		
	-904	7273	-7798	$A_{yy} =$	86	$A_{izo} =$	115	-0,6751	0,7351	0,0624
	-5616	-7798	38540	$A_{zz} =$	203			0,1482	0,2180	-0,9646

4.1.3. Sonuçlar ve Tartışma

VO^{2+} iyonu katkılanmış KLHS kristalinde VO^{2+} iyonu ($V^{4+} = O^{2-}$) ana örgüde K^+ iyonunun yerine geçmiştir. V^{4+} nın iyon yarıçapı 0.63 \AA , K^+ nın iyon yarıçapı ise 1.33 \AA dur. Bu yüzden iyon yarıçapı K^+ dan küçük olan V^{4+} iyonu K^+ iyonunun yerine kolayca girebilmektedir. Yük dengesini sağlayabilmek için yapıdan bir hidrojen uzaklaşır. Yapıda kimyasal olarak özdeş fakat manyetik olarak farklı dört VO^{2+} kompleksi oluşmaktadır. Kristal yapı içinde safsızlık meydana getiren VO^{2+} iyonu girdiği örgüde molekülü oksijenleriyle bağ yapan tetragonal bozulmuş oktahedral çevreye sahiptir. KLHS kristalinde bozulma $V=O$ bağı doğrultusundadır.

Tetragonal kristal simetrisine sahip KLHS tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarının yönelime bağlı olarak değiştiği görüldü. Tetragonal kristal simetrisinde herhangi bir yönelimde en fazla dört site gözlenmesi beklenir (Tablo 3.2). Bu çalışmada tetragonal simetriden beklenildiği biçimde bc ve ac düzlemlerinde dört site, ab düzleminde ise iki site gözlenmiştir.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de g ve A nın esas eksen değerlerine bakıldığında, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$ ve $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$, $A_{zz} = A_{\parallel}$ alınabilir. Dört sitenin de g ve A değerlerinin eksensel simetriye sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen g ve A nın esas eksen değerleri tipik Vanadyum iyonu değerlerine uygun olup Tablo 4.3 te farklı çalışmalardaki vanadyum iyonun g ve A değerleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

KLHS tek ve toz kristali için spin-hamiltoniyen parametreleri ve moleküler orbital bağ katsayıları Tablo 4.4 de verilmiştir. β_2^2 değerinin her bir site ve toz spektrum için 1'e yakın olması $(V=O)^{2+}$ bağının yaklaşık iyonik olduğunu göstermektedir. $1 - \beta_1^2$ ve $1 - \gamma^2$ kovalentliğin ölçüsüdür. $1 - \beta_1^2$ değeri vanadyum atomu ile ekvatorial ligantlar arasında σ bağının etkisini, $1 - \gamma^2$ değeri ise vanadyum oksijeni ile vanadyum atomu arasındaki π bağının etkisini gösterir. Tablo 4.4 e bakıldığında bütün komplekslerde $\gamma^2 < \beta_1^2$ çıkması düzlem içi σ bağının düzlem dışı π bağından daha kovalent olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fermi temas parametresi κ değerinin büyümesi de kovalentliğin azalması anlamına gelmektedir.

Tablo 4.3 VO²⁺ iyonu katkılandırılmış bazı kristal örgülerdeki VO²⁺ iyonuna ait spin-Hamiltoniyen parametreleri (İnce yapı sabitleri Gauss birimindedir)

Kristal Örgü	Site	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	Referans
K ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	1	1.991	1.988	1.892	70	74	204	Bu çalışma
K ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	2	1.991	1.989	1.892	69	73	204	Bu çalışma
K ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	3	1.997	1.983	1.893	55	86	203	Bu çalışma
K ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	4	1.995	1.983	1.893	56	86	203	Bu çalışma
(NH ₄) ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	1	1.994	1.989	1.885	67	72	203	Bu çalışma
(NH ₄) ₄ LiH ₃ (SO ₄) ₄	2	1.992	1.989	1.890	64	73	202	Bu çalışma
Cd(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	1.988	1.998	1.937	80	68	201	Kartal, 1996
Cd(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	2	1.989	2.005	1.934	86	59	203	Kartal, 1996
Cd(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	3	1.998	1.985	1.942	83	76	196	Kartal, 1996
Cd(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	4	2.000	1.990	1.932	84	78	201	Kartal, 1996
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	2.005	1.997	1.930	72	83	197	Kasthuriangan, 1975
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	2	2.002	1.998	1.931	67	74	201	Kasthuriangan, 1975
Tl ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	1.989	1.989	1.939	77	77	211	Chand et al., 1993
Tl ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	2	1.982	1.982	1.939	72	72	201	Chand et al., 1993
Tl ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	3	1.989	1.989	1.939	78	78	212	Chand et al., 1993

Tablo 4.4 VO²⁺ iyonu katkı KLHS tek ve toz kristalinde spin-Hamiltoniyen parametreleri ve moleküler orbital katsayıları (A ve P değerleri 10⁻⁴ cm⁻¹ birimindedir)

	$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//}$	A_{\perp}	P	β_1^2	β_2^2	γ^2	κ
1.Site	1,926	2,000	190,7	67,3	144	0,70	1,0	0,08	0,78
2.Site	1,927	2,000	190,7	66,4	145	0,69	1,0	0,09	0,77
3.Site	1,928	2,000	189,8	65,9	144	0,68	1,0	0,08	0,77
4.Site	1,928	2,000	189,8	66,4	144	0,68	1,0	0,09	0,78
Toz	1,930	1,989	183,2	69,2	133	0,67	1,0	0,44	0,84

4.2. VO²⁺ Katkılı (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ [lityum *tetra-amonyum tri-hidrojen tetra-sulfat*] (ALHS) Tek Kristalinin EPR Çalışması

4.2.1. Kristalin Hazırlanması

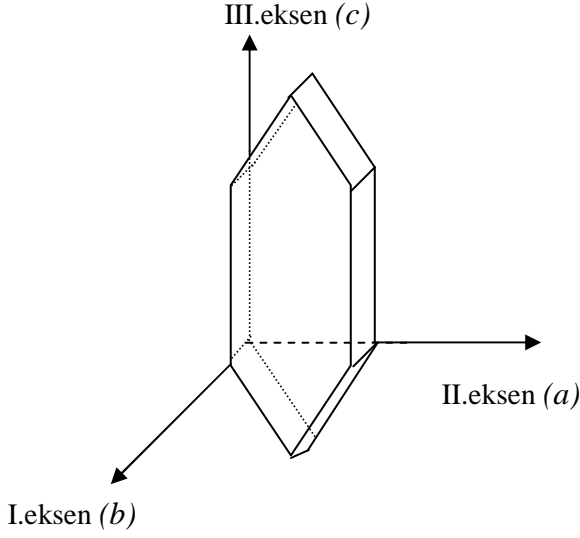
Stokiyometrik oranlarda alınan, (NH₄)₂SO₄, Li₂SO₄ ile H₂SO₄ (sırasıyla 4:1:3) kullanılarak pH ≤ 1 ortamda elde edilen (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ sulu çözeltisi içine safsızlık olarak VO₂SO₄ katkılandırılarak homojen karışım oluşturuldu ve buzdolabında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra oluşan renksiz tek kristallerden düzgün şekilde olanları seçilerek EPR çalışması yapıldı.

(NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ tek kristali tetragonal simetriye sahiptir. Tek kristalin örgü parametreleri, $a = b = 7,642\text{\AA}$ ve $c = 29,566\text{\AA}$ olup birim hücrede dört molekül bulunmaktadır. Kristal, $P4_1$ uzay grubundadır (Mróz et al. 1993; Knite et al. 1993; Polomska et al. 1993; Zimmermann and Schranz, 1996).

4.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçüm ve Hesaplamalar

Tetragonal kristal simetri grubuna dahil olan ALSH tek kristalinin deneysel eksen takımı Şekil 4.11 deki gibi seçilerek gonyometreye sırasıyla b, a ve c eksenleri manyetik alana dik olacak şekilde takıldı. Kristalin EPR spektrumları, oda sıcaklığında her üç dik eksen etrafında da 0° ile 180° aralığında, 10° lik adımlarla çevrilerek kaydedildi. ALHS tek kristalinin spektrumları, anizotropik yapıda olduğunu göstermektedir. Kristalin manyetik alan, ac düzleminde ve a eksenine 150° açı yaparken ve yine bu düzlemde, a eksenine paralel iken kaydedilen spektrumları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de, manyetik alan ab düzleminde ve a eksenine 30° açı yaparken kaydedilen spektrumu da, Şekil 4.15 de görülmektedir. Kristalin toz halindeki EPR spektrumunda kaydedilerek incelendi (Şekil 4.12).

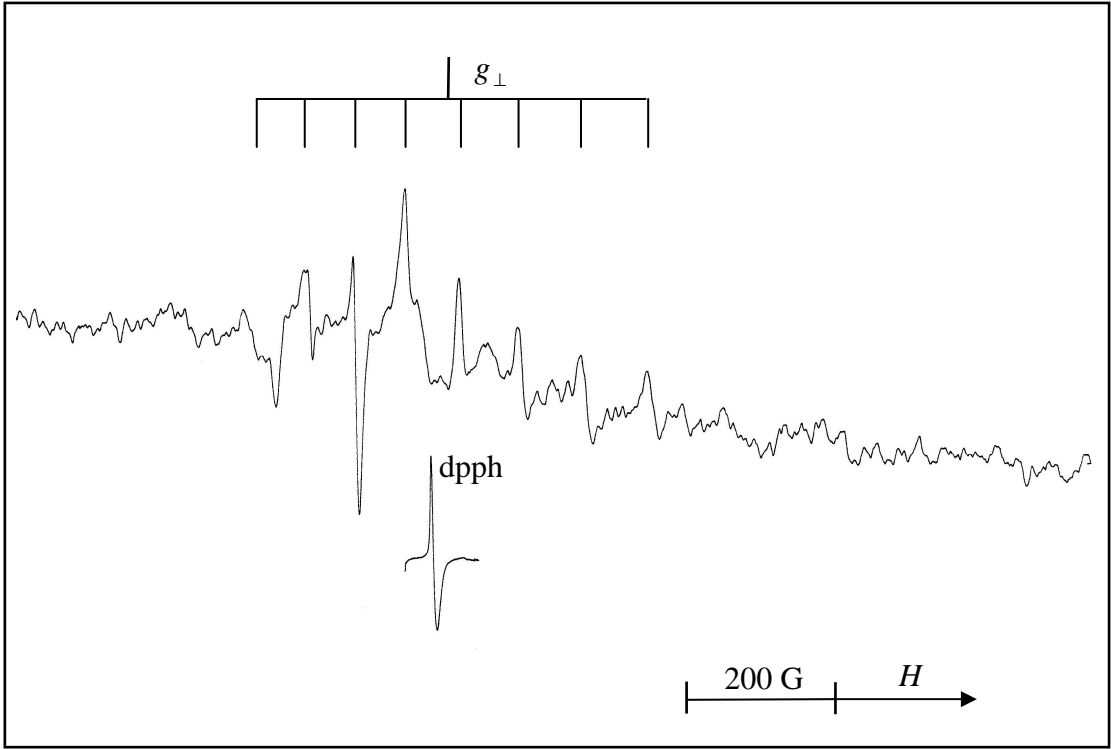
EPR spektrumlarında gözlenen çizgiler, vanadyumun doğada bulunan iki izotopundan (⁵⁰V ve ⁵¹V) doğal bolluğu fazla olan (%99,75) ve I=7/2 çekirdek spinli izotopu ⁵¹V den gelmektedir.



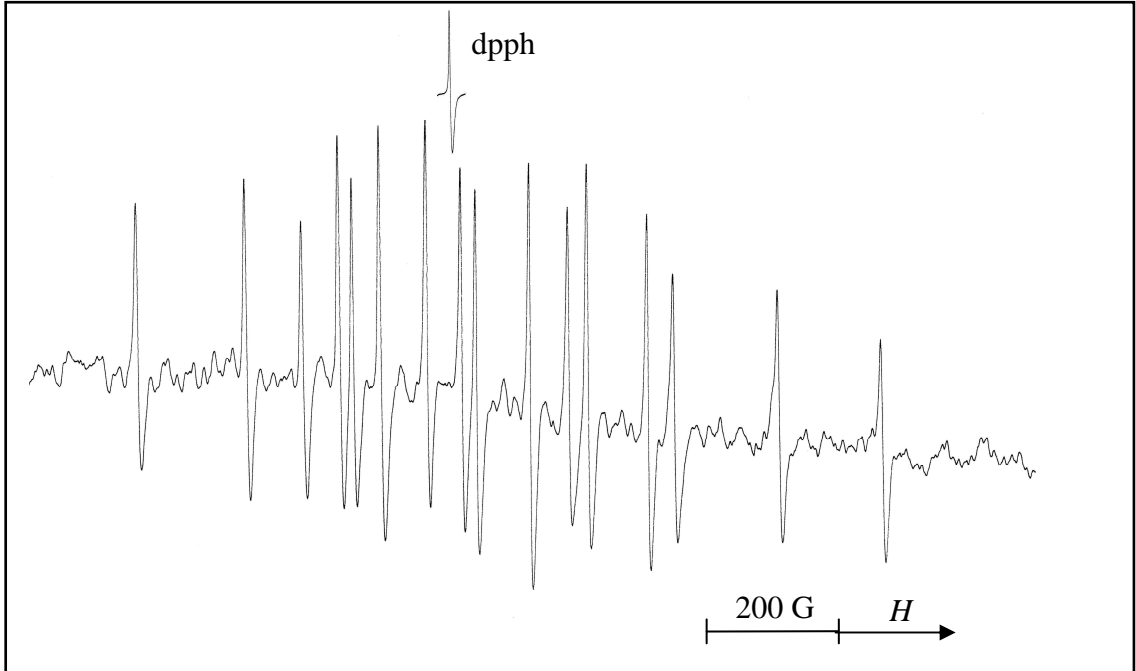
Şekil 4.11. Seçilen deneysel eksen takımı

Birbirine dik üç eksen etrafında çevrilen ALHS tek kristalinin EPR spektrumlarının çözümüyle, gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişim grafiği Şekil 4.16 daki gibi elde edildi. Çizgilerin her bir eksenindeki $(\bar{g})^2$ tensör elemanları bulunarak ikinci mertebeye katkıları dikkate alan bilgisayar programı yardımıyla merkeze ait $(\bar{g})^2$ ve $(\bar{A})^2$ tensör elemanları bulundu. Bu tensör elemanları köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 daki gibi elde edildi. g ve A tensörlerinin esas eksen değerleri, eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.16 daki grafikten, her üç düzlemde manyetik olarak farklı paramanyetik merkezlere ait iki site görülmektedir. Gözlenen sitelerin farklı düzlemlerde g^2 ve A^2 değerlerinin yönelime bağlı değişimleri, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 de görülmektedir.

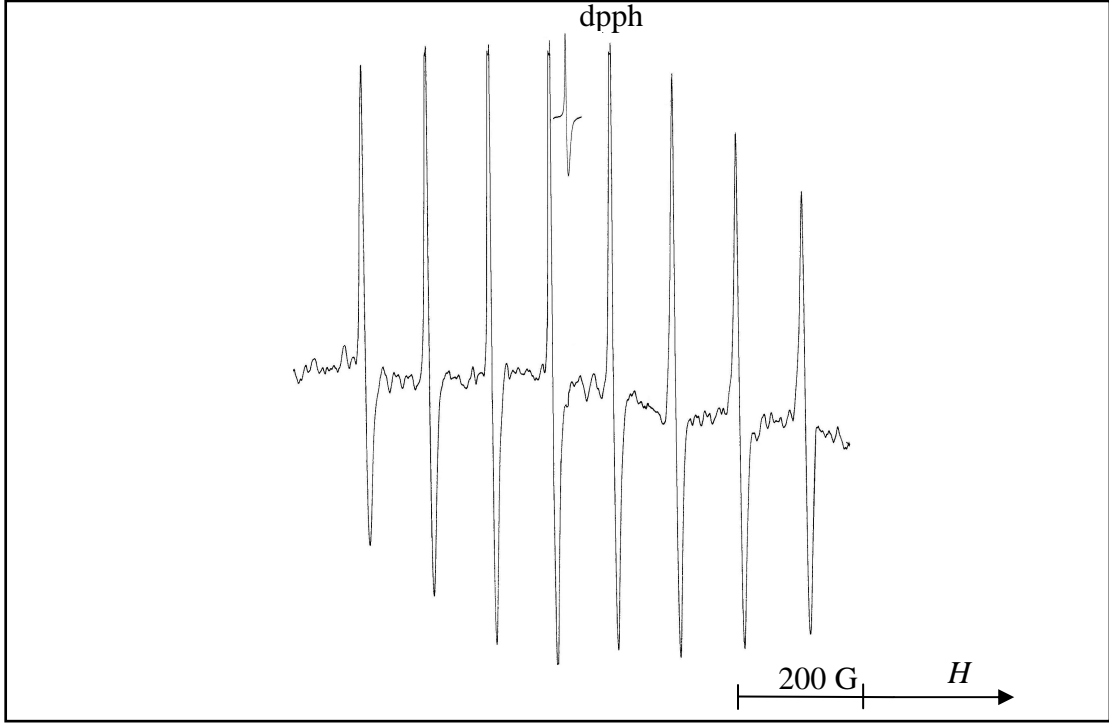
Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da g ve A değerlerinin eksensel simetriye sahip olduğu görülen ALHS kristalinin Şekil 4.12 de görülen toz spektrumunda dış manyetik alanın kristalin eksenine dik olduğu durumdaki, şiddet dağılımı büyük olan çizgi grubuna ait olan g_{\perp} ve A_{\perp} değerleri ölçüldü. Dış manyetik alanın, kristalin esas eksenine paralel olduğu duruma ait g_{\parallel} ve A_{\parallel} değerleri şiddet dağılımı çok zayıf olduğu için ölçülemedi. Toz kristalin EPR spektrumundan, $g_{\perp} = 1.988$, $A_{\perp} = 77 G$ olarak elde edildi.



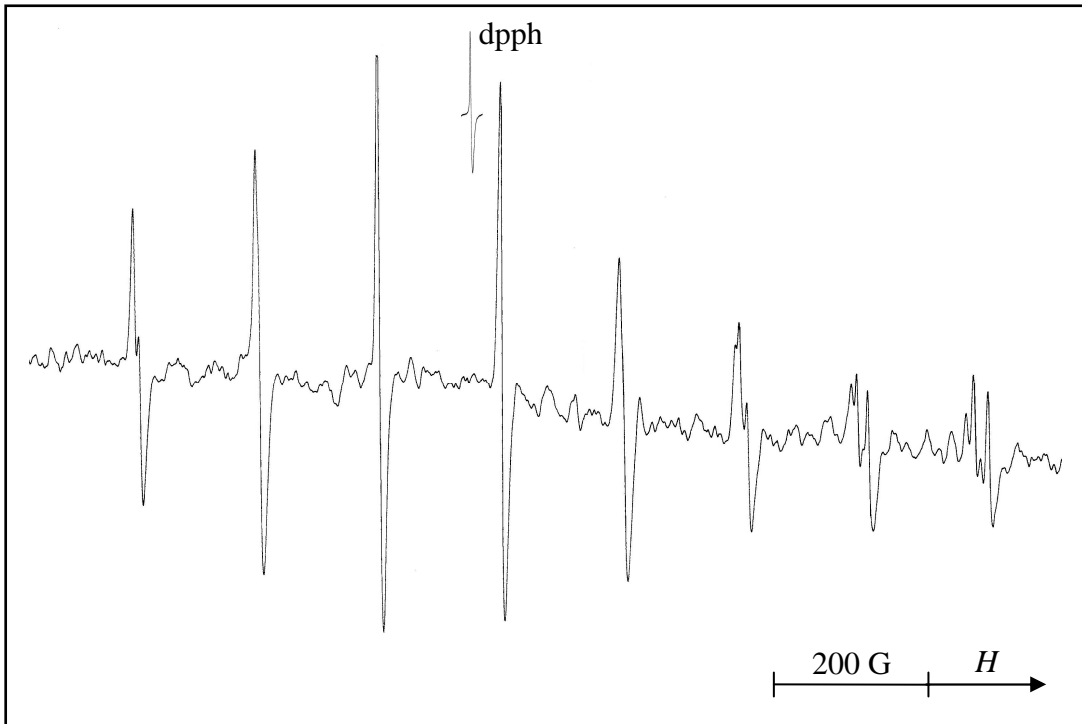
Şekil 4.12. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS toz kristalinin EPR spektrumu



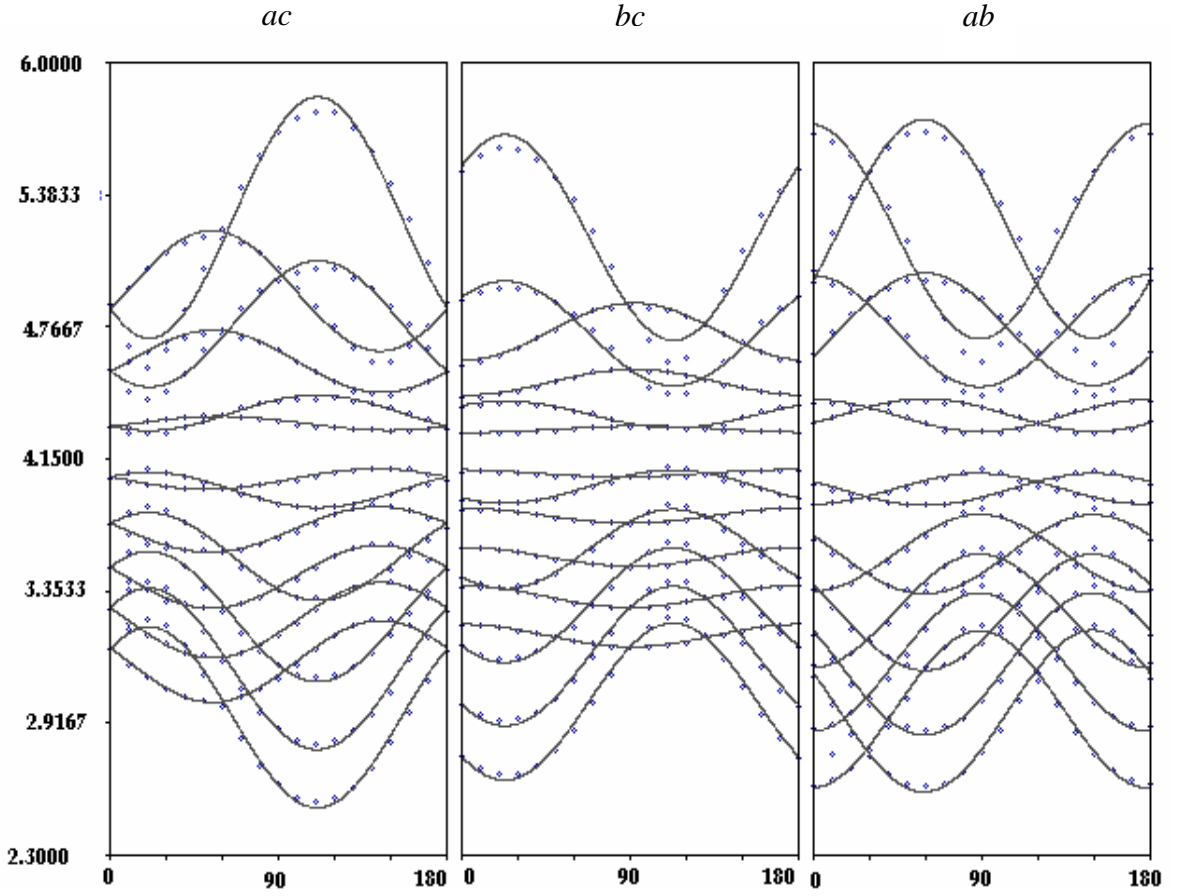
Şekil 4.13. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan ac düzleminde ve a eksenini ile 150° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.14. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan, ac düzleminde ve a eksenine paralel iken kaydedilen EPR spektrumu

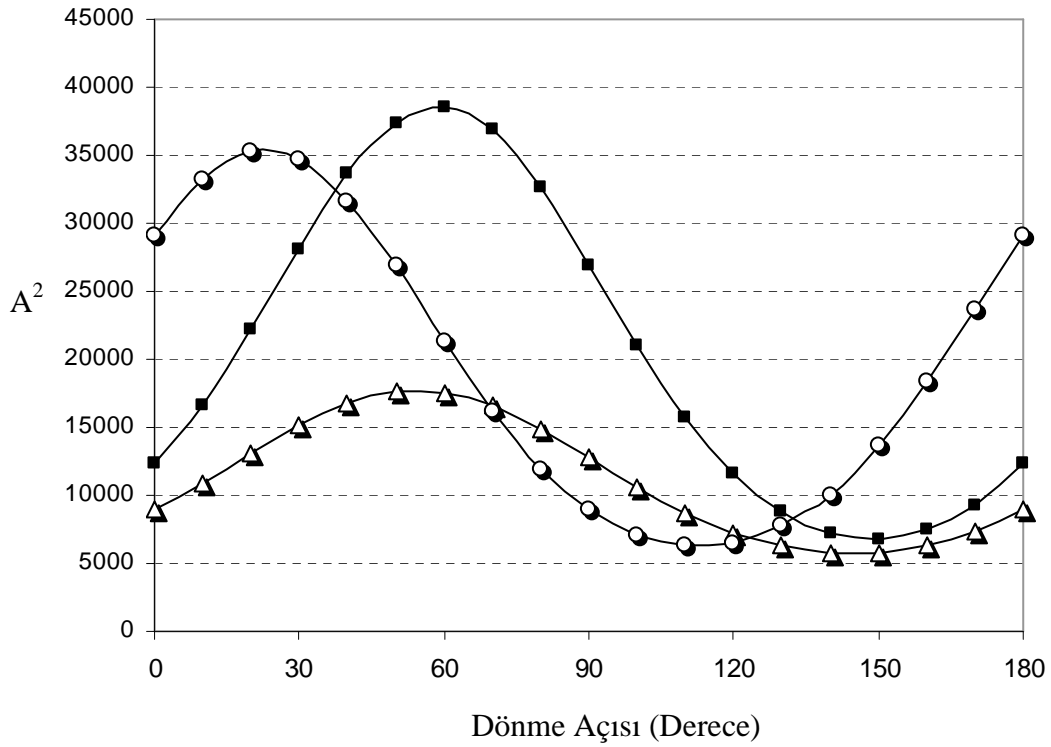
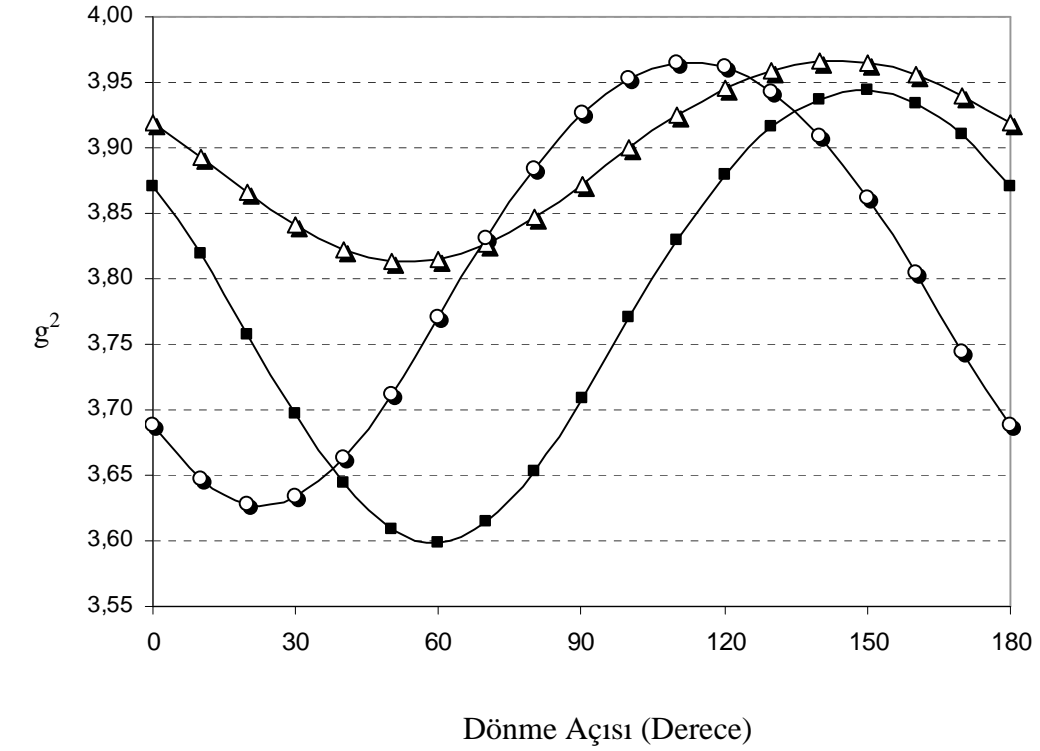


Şekil 4.15. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde ve a eksenine 30° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu

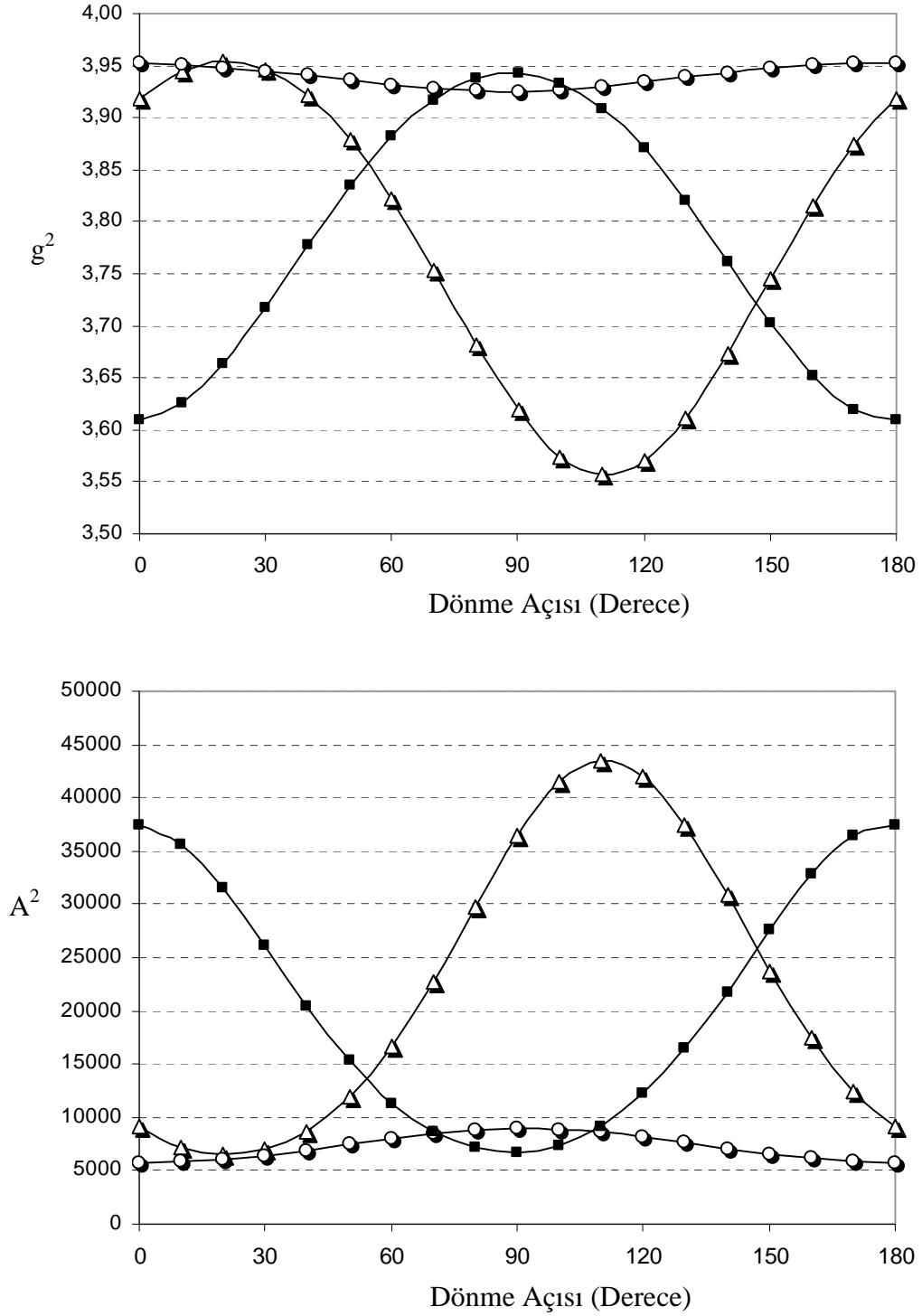


Şekil 4.16. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinde gözlenen EPR çizgilerinin yönelime göre değişimleri

EPR çalışmalarında elde edilen spin-Hamiltoniyen parametreleri Bölüm 3.4 teki denklemlerde kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları hesaplandı. Enerji geçişleri için $\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ve $\Delta_{\parallel} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ olmak üzere $\Delta_{\perp} = 14947 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta_{\parallel} = 13698 \text{ cm}^{-1}$ olarak VO^{2+} katkılı başka bir sülfat grubu çalışması $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nın optik absorpsiyon band değerleri alınmıştır (Karabulut ve ark., 2005). Moleküler orbital katsayılarının hesaplanmasında Denk. 3.4.2, 3.4.10, 3.4.3, 3.4.4, 3.4.9 ile verilen bağıntılar kullanılarak sırasıyla $P, \beta_2^2, \beta_1^2, \gamma^2$ ve κ değerleri elde edildi. Hesaplanan değerler Tablo 4.7 de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.17. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açya göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , I.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ac ve ab düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir



Şekil 4.18. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin birbirine dik her üç ekseninde döndürülmesiyle gözlenen g^2 ve A^2 değerlerinin açığa göre değişimi. Δ , \circ ve \blacksquare , II.site ye ait değişimler olup sırasıyla bc , ac ve ab düzlemlerindeki değişimleri göstermektedir

Tablo 4.5. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin (\bar{g})² tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta g = \mp 0,005$)

	\bar{g}) ² tensörü			Esas eksen değerleri			Yön kosinüsleri		
I.SİTE	3,9622	-0,0747	-0,0946	$g_{xx} =$	2,004		0,8442	-0,5296	-0,0829
	-0,0747	3,9172	-0,1145	$g_{yy} =$	1,994	$g_{izo} =$ 1,9713	0,3780	0,6978	-0,6085
	-0,0946	-0,1145	3,7865	$g_{zz} =$	1,916		0,3801	0,4823	0,7892
II.SİTE	3,9577	0,0961	-0,0016	$g_{xx} =$	1,999		0,9843	0,1564	0,0818
	0,0961	3,7359	0,0065	$g_{yy} =$	1,998	$g_{izo} =$ 1,9733	0,1751	-0,9238	-0,3404
	-0,0016	0,0065	3,9976	$g_{zz} =$	1,923		0,0223	0,3493	-0,9367

Tablo 4.6. VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS tek kristalinin (\bar{A})² tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ($\Delta A = \mp 2G$)

	\bar{A}) ² tensörü			Esas eksen değerleri (G)			Yön kosinüsleri		
I.SİTE	9082	5647	10384	$A_{xx} =$	67		-0,7494	-0,3814	0,5411
	5647	13170	13961	$A_{yy} =$	72	$A_{izo} =$ 114	-0,5651	0,7943	-0,2227
	10384	13961	28678	$A_{zz} =$	203		0,3449	0,4727	0,8108
II.SİTE	8817	-12189	-96	$A_{xx} =$	64		0,9014	0,2557	0,3492
	-12189	36016	-659	$A_{yy} =$	73	$A_{izo} =$ 113	0,2445	-0,9666	0,0764
	-96	-659	5306	$A_{zz} =$	202		0,3571	0,0164	-0,9339

4.2.3. Sonuçlar ve Tartışma

VO²⁺ iyonu katkılandırılmış ALHS kristalinde VO²⁺ iyonu ($V^{4+} = O^{2-}$) ana örgüde (NH₄)⁺ iyonunun yerine geçmiştir. V⁴⁺ nın iyon yarıçapı 0.63 Å, (NH₄)⁺ nın iyon yarıçapı ise 1.43 Å dur. Bu yüzden iyon yarıçapı (NH₄)⁺ dan küçük olan V⁴⁺ iyonu (NH₄)⁺ iyonunun yerine kolayca girebilmektedir. Yük dengesini sağlayabilmek için yapıdan bir hidrojen uzaklaşır. Kristal yapı içinde safsızlık meydana getiren VO²⁺ iyonu girdiği örgüde molekülü oksijenleriyle bağ yapan tetragonal bozulmuş oktahedral çevreye sahiptir. ALHS kristalinde bozulma V=O bağı doğrultusundadır.

Tetragonal kristal simetrisine sahip ALHS tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarının yönelime bağlı olarak değiştiği görüldü. Tetragonal kristal sistemindeki yapılarda en fazla dört site gözlenmesi beklenir (Tablo 3.2). Bu çalışmada ALHS tek kristali için her üç düzlemde de iki site gözlendi. VO^{2+} iyonunun ana örgü içindeki $(\text{NH}_4)^+$ iyonunun yerine girdiği düşünülmektedir.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da g ve A nın esas eksen değerlerine bakılırsa, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, $g_{zz} = g_{\parallel}$ ve $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp}$, $A_{zz} = A_{\parallel}$ alınabilir. Bu her iki sitenin de g ve A değerlerinin eksensel simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 4.3 te verilen farklı kristal örgülerdeki vanadyum iyonunun g ve A değerleri incelendiğinde bu çalışmada elde edilen g ve A nın esas eksen değerlerinin tipik vanadyum iyonu değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. ALHS tek kristali için elde ettiğimiz g ve A değerlerinin özellikle Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de verilen KLHS tek kristalinde elde ettiğimiz değerlere de çok yakın olduğu görüldü.

ALHS tek kristali için spin-hamiltoniyen parametreleri ve moleküler orbital bağ katsayıları Tablo 4.7 de verilmiştir. β_2^2 değerinin her iki sitede de 1'e yakın olması $(\text{V}=\text{O})^{2+}$ bağının yaklaşık iyonik olduğunu göstermektedir. $1-\beta_1^2$ ve $1-\gamma^2$ kovalentliğin ölçüsüdür. $1-\beta_1^2$ değeri vanadyum atomu ile ekvatorial ligantlar arasında σ bağının etkisini, $1-\gamma^2$ değeri ise vanadyum oksijeni ile vanadyum atomu arasındaki π bağının etkisini gösterir. Tablo 4.7 incelendiğinde bütün komplekslerde $\gamma^2 < \beta_1^2$ çıkması düzlem içi σ bağının düzlem dışı π bağından daha kovalent olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fermi temas parametresi κ değerinin büyümesi de kovalentliğin azalması anlamına gelmektedir.

Tablo 4.7 VO^{2+} iyonu katkılı ALHS tek kristalinde spin-Hamiltoniyen parametreleri moleküler orbital katsayıları (A ve P değerleri 10^{-4} cm^{-1} birimindedir)

	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	P	β_1^2	β_2^2	γ^2	κ
1.Site	1,916	1,999	189,8	64,9	145	0,86	1,0	0,12	0,77
2.Site	1,923	1,999	188,8	64,0	145	0,80	1,0	0,13	0,76

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada VO^{2+} geçiş metal iyonu, lityum *tetrapotasyum trihidrojen tetrasülfat* (KLHS) ve lityum *tetraamonyum trihidrojen tetrasülfat* (ALHS) kristal yapılarına safsızlık olarak katkılandırılarak EPR spektroskopisi ile incelendi.

Çeşitli kristal yapılara VO^{2+} gibi geçiş metal iyonları safsızlık olarak katkılandırıldıklarında oluşan kompleks içindeki etkileşmeler, paramanyetik merkezin bulunduğu çevrenin yapısı, simetrisi, elektronik yapısı ve yapı bozuklukları hakkında bilgiler verir.

VO^{2+} katkılı KLHS ve ALHS tek ve toz kristallerinde paramanyetik merkeze ait g ve A nın esas eksen değerleri hesaplandı. Esas eksen değerlerinin her iki kristal yapı için de eksensel simetrik özelliği gösterdiği belirlendi. Ayrıca her iki tek kristal için yön kosinüsleri hesaplanarak tablolar halinde verildi.

KLHS ve ALHS kristallerine safsızlık olarak katkılandırılan VO^{2+} geçiş metal iyonunun kristal örgüde hangi iyonun yerine girdiği belirlendi. VO^{2+} iyonunun, lityum *tetrapotasyum trihidrojen tetrasülfat* kristal yapısında K^+ iyonunun yerine, lityum *tetraamonyum trihidrojen tetrasülfat* kristal yapısında ise $(NH_4)^+$ iyonunun yerine geçtiği sonucuna varıldı.

KLHS tek ve toz kristali ile ALHS tek kristali için, elde edilen spin-Hamiltoniyen parametreleri doğrultusunda, benzer yapıların optik soğurma band değerleri kullanılarak moleküler orbital bağ katsayıları hesaplandı. V=O bağının her iki yapı için de yaklaşık iyonik olduğu sonucuna varıldı.

Genel formülü $Me_4LiH_3(XO_4)_4$ (Me = K, Rb, NH_4 , Cs, ..., ve X=S yada Se) ile verilen tetragonal kristal simetrisindeki bu kristallerin X-ışını kristal yapı çözümlerinin sonuçları, oda koşullarında $P4_1$ veya $P4_3$ uzay grubunda olduklarını ve birim hücrelerinde 4 molekül bulunduğunu göstermektedir. KLHS ve ALHS kristal yapıları da bu genellemelere uyan sonuçları verdi. Her iki kristalde de tetragonal kristal simetrisindeki yapılardan beklenen sayıda site oluştu.

KLHS ve ALHS kristal yapılara Cu^{2+} ve Mn^{2+} geçiş metal iyonları da katkılandırıldı ancak yalnızca VO^{2+} iyonunun yapılara safsızlık olarak girdiği görüldü.

$Me_4LiH_3(XO_4)_4$ kimyasal formunun tanınan bir başka kristal yapısı da $Rb_4LiH_3(SO_4)_4$ dür. Bu yapı üzerinde de EPR çalışmaları yapılabilir.

KLHS ve ALHS gibi yapıları da barındıran bu kristal grubu düşük sıcaklıklarda, 100K ile 140K arasında faz geçişleri gösterirler. Bu geçişte kristal simetrisinde, $P4_1$ uzay grubundaki tetragonal yapıdan monklirik $P2_1$ uzay grubuna yapısal bozulma oluşmaktadır (Minge J. and Krajewski T.; 1988, Zuniga F. J.; 1990, Haznar A., Pietraszko A., 2004).

Bu çalışmada oda sıcaklığında yapılan EPR çalışmasının düşük sıcaklıklarda yapılması durumunda farklı etkileşmelerin de ortaya çıkması muhtemeldir.

5. KAYNAKLAR

- Abragam, A., Bleaney, B., 1970.** Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions, Clarendon Pres, Oxford, 456 p.
- Atherton, N. M., 1973.** Electron Spin Resonance Theory and Applications, Jhon Wiley and Sons, New York
- Carrington, A., McLachlan A. D., 1969.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. Harper Int. Edit. New York, 266 p.
- Carrington, A., 1974.** Microwave Spectroscopy of Free Radicals, Academic Press, London, 253 p.
- Chand, P., Krishna, R. M., Rao, J. L., Lakshman, S. V. J., 1993.** EPR and Optical Studies of Vanadyl Complexes in Two Host-Crystals of Toton Salts of Thallium, Radiation Effects and Defects in Solids.
- Gangadharmath, U. B., Annigeri, S. M., Naik, A. D., Revankar, V. K., Mahale V. B., 2001.** Synthesis, Characterization and Evaluation of Molecular-Orbital Parameters, Spin-Orbit, Dipolar and Fermi-Contact Terms of VO^{2+} Ion in Thiosemicarbazone complexes, Journal of Molecular Structure: Theocem, 572, 61-71.
- Haznar, A., Pietraszko, A., 2004.** Temperature behavior of the protonic conductor $K_4LiH_3(SO_4)_4$, Journal of Solid State Chemistry, 177, 2150-2157
- İlkin, İ., 2004.** VO^{2+} ve Cu^{2+} Geçiş Metal İyonu Katkılandırılmış Bazı Sitrat Komplekslerinin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 82 s.
- Karabulut, B., 1998.** Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 168 s.
- Karabulut, B., Kartal, İ., Tufan, A., Düzgün, F., Bozkurt, E., 2005.** Cu^{2+} ve VO^{2+} Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Sülfat ve Oksalat Komplekslerinin Toz EPR ve Optik

Absorbsiyon İncelemesi, Erzurum Fizik Günleri-II Sempozyumu Yayını, Erzurum, 135

- Karpov, S. V., Krajewski, T., Timofeev K.V., 1996.** Spectroscopical Study of Phase Transition in $K_4LiH_3(SO_4)_4$, *Crystal. Physica Status Solidi*, (a) 158, K19
- Kartal, İ., 1996.** Cu^{+2} ve VO^{+2} katkılanmış $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tutton Tuzu, VO^{+2} Katkılanmış $CdK_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ Tuzu; γ ile ışınlanan L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür, $(CH_3)_3NHBF_4$, $[(CH_3)_4N]_2ZnCl_4$, $[(CH_3)_4N]_2CaCl_4$ Tuzlarının EPR ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 98 s.
- Kasthuriengan, S., Soundararajan, S., 1975.** Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 357-364
- Knite, M., Scharanz, W., Fuith, A., Warhanek, H., 1993.** Optical Properties of the Ferroelastic Phase Transition in $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$, *Jounal Phys. Condens Matter*, 5, 9099-9104
- Köksal, F., 1992.** Kuantum Kimyası, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 303 s.
- Minge, J., Krajewski T., 1988.** EPR Study of SO_4 Radicals in $K_4LiH_3(SO_4)_4$ Crystals, *Physica Status Solidi*, (a) 109, 193-198
- Mróz, B., Laiho, R., 1989.** Elastic Properties of $K_4LiH_3(SO_4)_4$ Crystals. *Physica Status Solidi*, (a) 115, 575-579.
- Mróz, B., Kiefte, H., Clouter, M. J., Tuszyński, T. A., 1991.** Elastic Properties of $Rb_4LiH_3(SO_4)_4$ and $K_4LiH_3(SO_4)_4$ Crystals, *Jounal Phys. Condens Matter*, 3, 5673-5684
- Mróz, B., Kiefte, H., Clouter, M. J., Tuszyński, T. A., 1993.** The Ferroelastic Phase Transition in $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$, *Jounal Phys. Condens Matter*, 5, 6377-6386
- Połomska, M., Pawłowski, A., Smutny, F., Wolak, J., 1993.** Ferroelastic Domains and Ferroelastic Phase Transition of $(NH_4)_4LiH_3(XO_4)_4$, X:S, Se, *Ferroelectrics*, Vol. 140, 299-304

- Slichter, C.P., 1984.** Katı Hal Fiziğinden Örneklerle Magnetik Rezonansın İlkeleri, Çeviri, Köksal F., Yüksel H., Ankara Üniv. Yay., Ankara, 289 s.
- Tapramaz, R., 1991.** Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 151 s.
- Weil, J. A., Bolton, J. R. and Wertz, J. E., 1994.** Electron Paramagnetic Resonance, Canada, 576 p.
- Zavoiski, E., 1945,** J.Phys., USSR, 9,211
- Zimmermann, M., Schranz, W., 1996.** Ferroelastic Domain Freezing and Low-Frequency Elastic Behaviour of $(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$ (ALHS) Journal Phys. Condens Matter, 8, 7085-7103

ÖZGEÇMİŞ

20.10.1976 yılında Çorum'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Çorum'da tamamladım. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nde başladığım lisans öğrenimimi 1999 yılında tamamladım. 1999 yılından bugüne çeşitli eğitim kurumlarında fizik ve fen bilgisi öğretmeni olarak çalıştım. 2003 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım. Halen Samsun'da M.E.B Kavak Anadolu Lisesi'nde fizik öğretmeni olarak çalışmaktayım.

Eylül 2006

Volkan KOLUKISA