

**CAMSI YAPILARIN
EPR SPEKTROSKOPİSİ
İLE İNCELENMESİ**

ALİ TEMİZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAMSI YAPILARIN EPR SPEKTROSKOPİSİ
İLE İNCELENMESİ

ALİ TEMİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. RECEP TAPRAMAZ

SAMSUN-2005

CAMSI YAPILARIN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli maddelerden değişik oranlarda karıştırılarak hazırlanan ve içerisine az miktarda paramanyetik Cu^{+2} ve VO^{+2} iyonları katkılan ve 800 °C ile 1200 °C arası sıcaklıkta eritilerek elde edilen bazı camsı yapılar EPR spektroskopisi ile incelenmiştir. Yapılan camsıların, bileşenlerine ve bileşenlerinin oranlarına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği gözlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen camsılar:

VO^{2+} katkılı $(10\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$, $(30\text{ZnO} \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3)$, $(40\text{KF} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{LiSO}_4 \cdot 30\text{SiO}_2)$, $(35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2)$ ve Cu^{+2} katkılanmış $(15\text{ZnO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2)$, $(50\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{PbO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3)$, $(25\text{ZnO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3)$, $(65\text{Na}_2\text{O} \cdot 35\text{SiO}_2)$ camsıdır. Bu camsıların g spektroskopik yarıma faktörleri, aşırı ince yapı sabitleri, çizgi genişlikleri, çizgi şiddetleri ve moleküler yörünge parametreleri EPR spektrumları incelenerek hesaplanmıştır.

Serbest VO^{2+} iyonlarında sekiz çizgi ve serbest Cu^{+2} iyonlarında dört çizgi olması gerekirken, incelenen VO^{2+} katkılanmış spektrumlar sekiz paralel ve sekiz dik bileşen olmak üzere toplam onaltı çizgi; Cu^{2+} katkılanmış camsıların spektrumlarında ise dört paralel ve dört dik olmak üzere toplam sekiz çizgi içerdiği gözlenmiştir. Bu da bize camsı yapının yerel simetrisinin eksensel simetrik olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: EPR, Camsı Yapılar, Cu^{+2} komplekleri, VO^{+2} kompleksleri,

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SOME GLASSES

ABSTRACT

In this work, some glassy states which were prepared by mixing different materials in various rates and melt in a temperature between 800 °C and 1200 °C and in which very few paramagnetic Cu^{+2} and VO^{+2} ions doped were investigated with EPR. Some differences were observed according to components and rates of components in glassy states which were made.

The glassy states that were obtained after the experiments were;
The states $(10\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$, $(30\text{ZnO} \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3)$,
 $(40\text{KF} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{LiSO}_4 \cdot 30\text{SiO}_2)$, $(35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2)$ doped with VO^{2+} and
the states $(15\text{ZnO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2)$, $(50\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{PbO} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3)$,
 $(25\text{ZnO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3)$, $(65\text{Na}_2\text{O} \cdot 35\text{SiO}_2)$ doped with Cu^{+2} . The g spectroscopic
split factor, hyperfine split constants, line width, line strength and molecular orbital
parameters were calculated by investigating EPR spectra.

Although there should be eight lines in free VO^{2+} ions and four lines in free
 Cu^{+2} ions, after the experiments it is seen that the investigated spectra with VO^{2+}
consists of 16 lines as a total (eight parallels and eight perpendicular components) and
the spectra with Cu^{+2} consists of eight lines as a total (four parallels and four
perpendicular components). This shows that the local symmetry of the glassy states is
axial symmetric.

Key Words: EPR Spectra, Glassy states, Cu^{+2} Complexes, VO^{+2} Complexes

TEŞEKKÜRLER

Bilimsel çalışma yöntemini bana öğreten ve çalışmam sırasında karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmem için maddi, manevi her türlü desteği esirgemeyen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ 'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımları esirgemeyen kardeşim Zehra'ya, bölüm çalışanlarına ve arkadaşlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Ali TEMİZ

İÇİNDEKİLER TABLOSU

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi	2
2.1.1. Bir Dipolün Manyetik Alanda Kazandığı Enerji ve Rezonans Şartı	3
2.1.2. g Faktörü Karakteristiği	5
2.1.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	9
2.2. Geçiş Metal İyonları	13
2.2.1. Oktahedral Kompleksler	14
2.2.2. Tetrahedral Kompleksler	15
2.2.3. Kare Düzlem Kompleksler	16
2.3. Cu^{2+} İyonunun Taban Durumu Dalga Fonksiyonu Bağ Katsayılarının Hesabı	17
2.4. VO^{2+} İyonunun Taban Durumu Dalga Fonksiyonu Bağ Katsayılarının Hesabı	25
2.5. Camın Tanımı, Yapısı ve Özellikleri	28
2.5.1. Camın Tanımı ve Yapısı	28
2.5.2. Cam Çeşitleri ve Özellikleri	30
2.5.2.1. Oksit Camlar	32
2.5.2.1.1. Silika Camı	34
2.5.2.1.2. %96 Silika Camı (Vycor)	36
2.5.2.1.3. Borosilikat Camları	36
2.5.2.1.4. Kurşun Oksit Camları	37
2.5.2.1.5. Alümina Silikat Camları	38
2.5.2.1.6. Alkali Baryum Silikat Cam	38
2.5.2.1.7. Optik Camlar	38
2.5.2.1.8. Elyaf Camları	39
2.5.2.1.9. Kristal Camı	39
2.5.2.1.10. Su Camı	39
2.5.2.1.11. Şişe ve Pencere Camı	40
2.5.2.2. Oksit Olmayan Camlar	40
2.5.2.2.1. Halojen Camlar	40
2.5.2.2.2. Kalkojen Camları	41
2.5.2.2.3. Nitrat, Sülfat ve Hidrojen Bağlı Camlar	41
2.5.2.2.4. Metalik Camlar	41
2.5.2.3. Cam Seramikler	42
3. MATERYAL VE METOD	44
3.1. EPR Spektrometresi	44
3.1.1. Mıknatıs Sistemi	42
3.1.2. Kaynak Sistemi	42
3.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi	45
3.1.4. Klavuz ve Kavite Sistemi	45
3.1.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi	45
3.1.6. Çıkış Birimleri	46
3.1.7. Değişken Sıcaklık Sistemi	46
3.2. Cam Numune Hazırlama	47
3.3. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	48

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. VO^{2+} İyonu Katkılı Camsı Sistemlerin EPR Parametrelerinin Hesaplanması.	49
4.1.1. VO^{2+} Katkılı Sodyum Kurşun Borat Camsısının İncelenmesi	50
4.1.2. VO^{2+} Katkılı Çinko Boro Silika Camsısının EPR Spektrumu	53
4.1.3. VO^{2+} Katkılı Yapay Opal Camsısının EPR İncelenmesi	54
4.1.4. VO^{2+} Katkılı Sodyum Çinko Silikat Camsısının EPR İncelenmesi .	55
4.2. Cu^{2+} Katkılı Camsı Sistemleri EPR Parametrelerinin İncelenmesi	57
4.2.1 Cu^{+2} Katkılı Çinko Kalsiyum Silikat Camsısının EPR İncelenmesi	58
4.2.2. Cu^{2+} Katkılı Sodyum Kurşun Borat Camsısının EPR İncelenmesi.	60
4.2.3. Cu^{2+} Katkılı Çinko Boro Silikat Camsısının EPR İncelenmesi	61
4.2.4. Cu^{2+} Katkılı Sodyum Silika Camsısının EPR İncelenmesi	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
6. KAYNAKÇA	70
7. ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER TABLOSU

Sayı	Sayfa
Şekil 2.1: Manyetik Dipol moment ve manyetik alan arasındaki θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik dipolün enerjisi, a) $\theta = 0$ enerjisinin minimum değeri b) θ' nın keyfî bir değeri c) $\theta = 180^\circ$ enerjisinin maksimum değeri	3
Şekil 2.2. Elektron spin vektörünün $M_s = +1/2$ ve $M_s = -1/2$ için manyetik alanda yönelimi. Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyini süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve manyetik alan doğrultusundaki iz düşümü $\hbar$ birimlerinde $\mp 1/2$ olur.	4
Şekil 2.3. a)Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması b)Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali c)Soğurma sinyalinin birinci türevi	5
Şekil 2.4. Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde a) spin yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri	6
Şekil 2.5. Yerel alanın varlığında gözlenen a) Rezonans şartını sağlayan izinli geçişler b) Gözlenen EPR spektrumu	10
Şekil 2.6: d orbitallerinin uzaydaki durumu	14
Şekil 2.7: Ligantların Oktahedral yerleşimi	14
Şekil 2.8 Oktahedral alan yarıлма seviyeleri	15
Şekil 2.9. Tetrahedral alan yarılmaları ve tetrahedral yerleşim	16
Şekil 2.10. Kare Düzlem Kristal Alan Yarılmaları	17

Şekil 2.11. Cu^{2+} katkılılandırılan toz örneklerin a) kübik simetrlili b) eksensel simetrlili c) rombik simetrlili EPR spektrumları.	18
Şekil 2.12. Oktahedral alanda tetragonale bozunan $3d^9$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı	23
Şekil 2.13. Oktahedral simetriden $3d^1$ iyonunun tetragonale bozulması ile ortaya çıkan enerji düzeyleri dağılımı	25
Şekil 2.14: Atomik Ölçekteki Camsı Yapının Yapısı	35
Şekil 2.15: Vycor Cam (Gözenekli Yapı)	36
Şekil 3.1: Bir X Band EPR spektrometresinin diyagramı	46
Şekil 3.2: Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması	49
Şekil 4.1.: Sodyum Lead Borat Camının EPR Spektrumu.	53
Şekil 4.2: Çinko Boro Silika Camının EPR Spektrumu	54
Şekil 4.3 : $(40\text{KF} \cdot 22\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{LiSO}_4 \cdot 30\text{SiO}_2)$ camının EPR spektrumu.	55
Şekil 4.4: NaZnSi Camının EPR Spektrumu	56
Şekil 4.5: Vanadyum İyonu Yapıya Giremediğinde Oluşan EPR Spektrumu	57
Şekil 4.6: Çinko Kalsiyum Silika Camının EPR Spektrumu.	60
Şekil 4.7: Çinko Kalsiyum Silika Camının Farklı Sıcaklıklardaki Spektrumları:	61

Şekil 4.8: Potasyum Kalsiyum Silika Camının EPR Spektrumu	62
Şekil 4.9: Sodyum Lead Borat Camının EPR Spektrumu:	63
Şekil 4.10: Çinko Borat Camın EPR Spektrumu	64
Şekil 4.11: Potasyum Baryum Borat Camının EPR Spektrumu	64
Şekil 4.12: Sodyum Silika Camının EPR Spektrumu	65

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo Adı	Sayfası
Tablo 2.1.a. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri	8
Tablo 2.1.b. Aşırı ince yapı yarıllma değerlerinin tek kristalin üç dik düzlemindeki yönelime bağlı ifadeleri	12
Tablo 2.2: Yaygın olarak kullanılan bazı camlar	30
Tablo 2.3: Cam Üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması.	32
Tablo 4.1: NaPbB ve Bazı Cam Bileşimleri	52
Tablo 4.2. VO^{2+} katkılı çeşitli camlarda spektrumundan ölçülen EPR parametreleri.	57
Tablo 4.3. VO^{2+} katkılı çeşitli camlarda ölçülen EPR parametrelerinden hesaplanan moleküler yörünge parametreleri.	58
Tablo 4.4. Cu^{2+} iyonu katkılanmış çeşitli camların EPR parametreleri	62
Tablo 4.5 Cu^{2+} katkılı camlarda gözlenen bakır kompleksinin moleküler yörünge parametreleri.	66

1. GİRİŞ

Modern atom teorisinin temel varsayımlarından birisi elektronun ve atom çekirdeklerinin birer spine sahip olmalarıdır. Bu hareketin klâsik karşılığı parçacıkların kendi eksenleri etrafında dönmeleridir. Spin bir vektörel büyüklüktür ve eğer bir manyetik alanın etkisinde değilse rasgele yönelir. Ancak kuvvetli bir manyetik alanın etkisinde spinin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Çünkü spin hareketi yapan bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve kuvvetli manyetik alandan etkilenir. Bu alanla etkileşmesi neticesinde spinler alana paralel veya anti paralel olarak yönelirler.

Bir maddenin EPR tekniği ile incelenebilmesi için; incelenecek atomun ya da molekülün bir veya birkaç eşleşmemiş elektron içermesi gerekir. Bu tür maddeler paramanyetiklerdir. Paramanyetik madde kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda alan çizgilerini çekerler ve üzerinden kolayca geçmesini sağlarlar. Bunun sonucunda, alanın yokluğunda rasgele yönelen spinler, alanla etkileştiğinde alana paralel veya anti paralel olarak yönelirler. Sistemin almış olduğu bu iki durum, farklı iki enerji değerine karşılık gelir. Bu iki enerji değerinin farkına eşit bir enerji verildiğinde EPR de spin durumları arasındaki geçişler gözlenir (Poole, 1967; Atherton,1973; Pake ve Etsel, 1973; Carrington, 1974; Weil ve ark.; 1993).

Elektron paramanyetik rezonans (kısaca EPR) veya elektron spin rezonans (ESR) yukarıda söz edilen spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenen bir spektroskopi dalıdır. Spin geçişlerine dışarıdan uygulanan manyetik alan yanında spinin bulunduğu bölgedeki yerel manyetik alanlar da etki edecektir. Bu yerel manyetik alanın kaynakları; spini sıfırdan farklı olan çekirdekler, elektronun yörüngesi, yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezler ve kristal alandır. Bu haliyle EPR, paramanyetik merkezi oluşturan elektronun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir. EPR yöntemi ile herhangi bir paramanyetik madde incelenebilir ve yapısı büyük oranda aydınlatılabilir. EPR spektrumundaki rezonans çizgilerinin genişliği ve bu çizgilerin yapısından faydalanılarak eşleşmemiş elektronun yeri ve çevresi hakkında bilgi edinilir.

EPR spektroskopisinde incelenecek numuneler gaz, sıvı, toz, polikristal, tek kristal veya camsı yapılar gibi çeşitli hallerde olabilir. Bu hallerin hepsi yerine göre ayrı

öneme sahiptirler. Ancak hem yapı, hem de çevre simetrisi hakkında oldukça ayrıntılı bilgi vermesi bakımından tek kristal spektrumları ayrı bir öneme sahiptirler. Bunun yanında tek kristal spektrumları kadar ayrıntılı bilgi vermese de en azından paramanyetik merkezin yapısı ve simetrisini ortaya koyması bakımından toz, polikristal ve camsı yapı spektrumları da çoğu zaman yeterli bilgileri verirler. Bu çalışmanın konusu olan camsı yapılar, ilgili bölümde ele alınacağı gibi, kristal yapıda olmaması gereken sistemlerdir ve bu nedenle toz spektrumu benzeri spektrumlardan bilgiler çıkarılacaktır. Camsı yapıların içine safsızlık olarak katkılanırılan eser miktardaki Cu^{2+} ve VO^{2+} paramanyetik iyonların oluşturduğu yapı, ya da bu iyonların yer değıştirdiğı başka metallerin çevre yapıları ve özellikleri EPR tekniğı ile incelendiğinde, deneysel olarak Spin-Hamiltonien parametreleri elde edilir. Bu Spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak Paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir (Abraham ve Bleaney, 1970; Wertz ve Bolton, 1972).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniğı

EPR tekniğı bilimsel içerik açısından elektromanyetik dalga ile elektron manyetik momentinin etkileşimini esas alır. Bu manyetik momentin kaynağı spin açısai momentumudur. Bu durumu göz önüne alarak EPR’de,

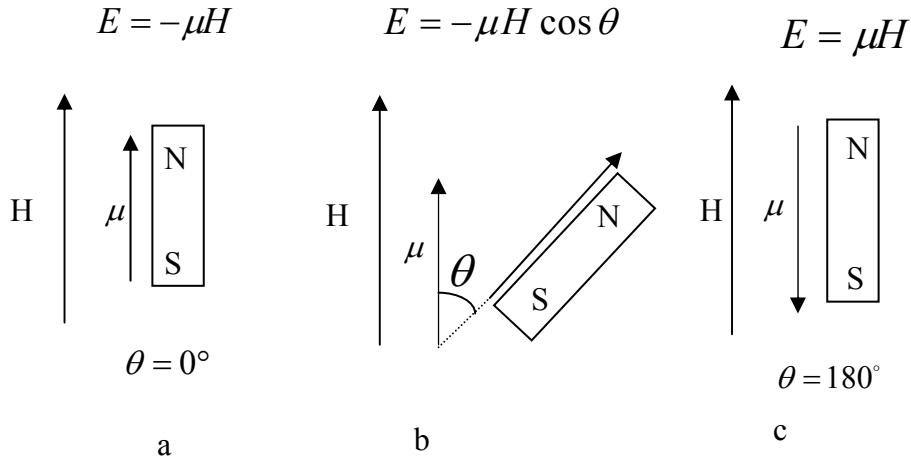
- Katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikallerde; en az bir eşlenmemiş elektronu bulunan atomlar, moleküller veya geçiş metal iyonları,
- Aktinit iyonları içeren geçiş metal iyonları,
- Katılardaki değışik nokta kusurları,

Moleküllerin yapıları hakkındaki bilgilerinin çoğı soğurma spektrumlarından elde edilir. Bu bilgiler elektromanyetik ışımanın incelenen madde üzerindeki etkileşimi sonucu soğurulmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Spektrumdaki çizgiler ve bandlar

maddenin enerji seviyeleri arasındaki özgün geçişlerini temsil eder. Bütün bandların ve çizgilerin frekansı iki seviye arasındaki enerji aralığının bir ölçüsüdür.

2.1.1. Bir Dipolün Manyetik Alanda Kazandığı Enerji ve Rezonans Şartı:

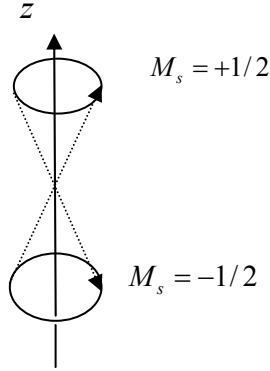
H şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol momenti μ olan bir parçacık yerleştirildiği zaman dipol momentin alanla etkileşme enerjisi $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta$ olur. Burada θ , manyetik alan vektörü H ile manyetik dipol moment vektörü μ arasındaki açıdır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Dipol moment ve manyetik alan arasındaki θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik dipolün enerjisi, a) $\theta = 0$ enerjinin minimum değeri b) θ nın keyfi bir değeri c) $\theta = 180^\circ$ enerjinin maksimum değeri

Burada parçacığın elektron olduğunu kabul edersek elektronun spininden dolayı kazandığı enerji, $E = g_e \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}$ olacaktır. Manyetik alan $+z$ yönünde seçilirse, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Elektron $S=1/2$ spin değerine sahip olup $\hbar$ birimlerinde $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{1/2(1/2+1)} = \sqrt{3/4}$ spin açısal momentum büyüklüğüne sahiptir. z ekseninde ise $M_s = \pm 1/2$ şeklinde iki değere sahiptir. Şekil

2.2’de bu durum modellenmiştir. Yani M_s büyüklük olarak hiçbir zaman S değerine ulaşamaz.



Şekil 2.2. Elektron spin vektörünün $M_s = +1/2$ ve $M_s = -1/2$ için manyetik alanda önelimi. Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyini süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve manyetik alan doğrultusundaki iz düşümü $\hbar$ biriminde $\mp 1/2$ değerlerini alır.

Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre bu değerler,

$$E_{M_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z M_s \quad (2.1.1)$$

ifadesine göre

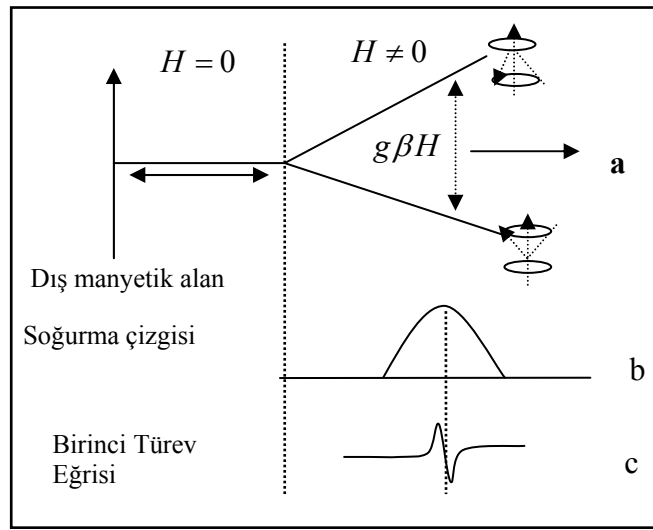
$$E_{+1/2} = g\beta H_z (+1/2) = (+1/2)g\beta H_z \quad \text{ve} \quad E_{-1/2} = g\beta H_z (-1/2) = (-1/2)g\beta H_z \quad (2.1.1.a)$$

biçiminde yazılabilir. Bu iki enerji seviyesi arasındaki fark da;

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = (+1/2)g\beta H_z - (-1/2)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (2.1.1.b)$$

olur. Sözü edilen iki düzey arasında bir geçiş olabilmesi için elektronun spini üzerine $\Delta E = h\nu$ enerjili bir elektromanyetik dalga gönderilmelidir. Burada h Planck Sabiti, ν ise gönderilen dalganın frekansıdır. Böylece enerji farkı denklemi $h\nu = g\beta H_z$ biçiminde yazılır. Bu ifade, Elektron Paramanyetik Rezonans için gerekli ve yeterli şarttır. Bu şart

sağlanmadıkça EPR de geçişler gözlenemez. Elektron için kuramsal olarak $g = 2$ alınır. Ancak gerçekte elektronun hareketine olan relativistik katkı nedeniyle bu değer $g = 2.0023$ olur. Buna göre $\nu = 9.4$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi $H = 3354$ Gauss (G) alan değerinde gözlenir. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi artan manyetik alanla Zeeman enerji düzeyleri arasındaki ayrılma $g\beta H$ ifadesine göre çizgisel olarak artmaktadır (Assenheim, 1966; Atherton, 1973; Carrington, 1974; Wertz ve Bolton, 1972).



Şekil 2.3. a)Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılmaları
b)Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali
c)Soğurma sinyalinin birinci türevi

2.1.2. g Faktörünün Karakteristiği

Atomlarda eşlenmemiş elektronun spini ile yörüngesel açısal momentum bir toplam açısal momentum oluşturacak biçimde bağlaşımlı olabilirler. Bu bağlaşımlı *Russell – Saunders* bağlaşımlı olarak isimlendirilir. Buna göre toplam spin açısal momentum,

$$S = \sum_i S_i$$

ve toplam yörüngesel açısal momentum,

$$L = \sum_i L_i$$

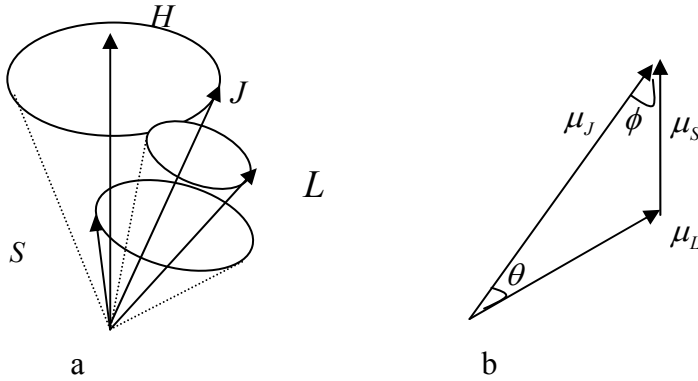
ise toplam açısal momentum,

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} \quad (2.1.2)$$

olur. Böylece J açısal momentumu ile uyruşan toplam μ_j manyetik momentini

$$\mu_j = \mu_L \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + \mu_S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) \quad (2.1.3)$$

Bıçımında yazabiliriz. Burada $(\mathbf{L}, \mathbf{J})$, $\mathbf{L}$ ile $\mathbf{J}$ arasındaki açı ve $(\mathbf{S}, \mathbf{J})$, $\mathbf{S}$ ile $\mathbf{J}$ arasındaki açıdır.



Şekil 2.4. Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri

Yörüngesel açısal momentuma eşlik eden manyetik moment $\mu_L = -\beta L$, bir serbest elektrona eşlik eden manyetik moment $\mu_S = -2\beta S$ ve $\mu_j = -g_j \beta J$ olmak üzere, bu ifadeler denk.2.1.3'de yerine yazılırsa,

$$g_j = \frac{L \cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) + 2S \cos(\mathbf{S}, \mathbf{J})}{J} \quad (2.1.4)$$

$$\cos(\mathbf{L}, \mathbf{J}) = \frac{(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)}{2\mathbf{L} \mathbf{J}} \quad (2.1.5.a)$$

$$\cos(\mathbf{S}, \mathbf{J}) = \frac{(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)}{2\mathbf{S} \mathbf{J}} \quad (2.1.5.b)$$

elde edilir. Burada $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{L}^2$ ve $\mathbf{J}^2$ işlemcilerinin özdeğerleri $\hbar$ biriminde,

$$\begin{aligned}\mathbf{S}^2 &= S(S+1) \\ \mathbf{L}^2 &= L(L+1) \\ \mathbf{J}^2 &= J(J+1)\end{aligned}\tag{2.1.6}$$

olarak bilinmektedir. Denk.2.1.5 ve 2.1.6 ifadeleri Denk.2.1.4 de yerine yazılırsa;

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\tag{2.1.7}$$

bulunur. Buradaki g_J ; spektroskopik yarıma çarpanı ya da *Lande g faktörü* olarak bilinir (Atherton, 1973; Wertz ve Bolton 1972; Apaydın, 1991). Paramanyetik türlerin tanımını oluşturabilmek için g faktörünün ayırt edici özelliğe sahip olduğu sistemler vardır. g faktörünün değeri, sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alan doğrultusundan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değere sahiptir (Tabner, 1976).

Sonuçta, tüm bu etkileşmeler yönetime bağlı bir $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü içinde toplanır ve etkin spin-Hamiltonien terimi,

$$H_{SH} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S}\tag{2.1.8}$$

şeklinde olur. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü elemanları, Tablo 2.1.a' da verilen eşitliklere göre manyetik alan birbirine dik xy , xz , yz düzlemleri içinde kalacak şekilde kristalin döndürülmesi ile elde edilir. Keyfi biçimde seçildiği kabul edilen bu eksen sisteminde elde edilen bu tensör uygun bir benzerlik dönüşü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür. $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü gerçek, simetrik ve ikinci dereceden bir tensördür. Tablo 2.1.a' da tek kristali üç dik düzleminde yönetime bağlı olan $g_k^2(\theta)$ fonksiyonları verilmiştir. Bu ifadelerde $k = x, y, z$ olarak alınacaktır.

İfadelerde köşegen elemanlar olan $g_{xx}^2(\theta)$, $g_{yy}^2(\theta)$ ve $g_{zz}^2(\theta)$ terimleri iki kez, köşegen dışı $g_{xy}^2(\theta)$, $g_{xz}^2(\theta)$ ve $g_{yz}^2(\theta)$ terimleri ise birer kez kullanılmıştır. Bu durum deneysel olarak kristalin doğru yöneltilmiş olduğunu kontrol etmede bir ölçü olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2.1.a.: Seçilen deneysel eksen sistemlerine göre $g_k^2(\theta)$ ($k=x, y, z$) fonksiyonlarının yönelime bağlı ifadeleri (ifadelerin sırası tek kristal yönelim sırasına göre değiştirilebilir).

Dönme eksen	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g_k^2(\theta) \quad (k = x, y, z)$
z	xy	$g_z^2(\theta) = g_{xx}^2 \cos^2 \theta + g_{yy}^2 \sin^2 \theta + 2g_{xy}^2 \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$g_y^2(\theta) = g_{xx}^2 \cos^2 \theta + g_{zz}^2 \sin^2 \theta + 2g_{xz}^2 \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$g_x^2(\theta) = g_{yy}^2 \cos^2 \theta + g_{zz}^2 \sin^2 \theta + 2g_{yz}^2 \sin \theta \cos \theta$

Elde edilen deneysel değerlerden simetrik $\bar{\mathbf{g}}$ tensörü oluşturulur ve benzerlik dönüşümü ile bu tensörün köşegen olduğu sistemdeki değerler, yani esas eksen değerleri bulunur. Uygulamalarda önemli olan değerler esas eksen değerleridir. Bu değerlere g_x , g_y ve g_z denilirse, bunların ortalaması olan

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.1.9)$$

değeri izotropik değerdir ve sıvı numunelerde bu değer ölçülmesi beklenir.

Eğer tek kristalin bütün yönelimlerinde alınan spektrumlarda $g_x = g_y = g_z$ ise bu durum $\bar{\mathbf{g}}$ tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir.

Eğer elde edilen g değerlerinden ikisi eşit ve birisi farklı ise eşit olan bileşenler $g_{\perp} = g_y = g_x$ ve diğeri de $g_{\parallel} = g_z$ alınır. Bu yapıda $\bar{\mathbf{g}}$ tensörü *eksensel simetriktir*. $g_{\parallel}$ değeri manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda, $g_{\perp}$ değeri de manyetik alanın simetri eksenine dik olduğunda ölçülen değerleridir. Bu tanımla izotropik değer,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (2.1.10)$$

biçiminde yazılır.

Eğer g_x , g_y ve g_z birbirlerinden farklı iseler bu durumda $\bar{\mathbf{g}}$ tensörü *rombik simetriye* sahiptir.

Toz, veya camsı yapıları EPR spektrumlarında $\bar{\mathbf{g}}$ tensörünün esas eksen değerleri arasındaki fark spektrumun çizgi genişliğinden büyükse yukarıda sözü edilen bileşenler spektrumdan ölçülebilir [22].

2.1.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

EPR ile incelenen paramanyetik yapılarda aşırı ince yapı etkileşmelerinin iki temel nedeni vardır. Bunlar, Fermi etkileşmesi sonucu ortaya çıkan izotropik yarıлма ve eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmeleri sonucu oluşan anizotropik etkileşmelerdir.

İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi veya Fermi Etkileşmesi

İzotropik Fermi etkileşmesi elektronun çekirdeğin içinde bulunma olasılığının bir ölçüsüdür. Elektron yörüngeleri içinde bu şartı sadece s yörüngesi sağlar. Çünkü s yörüngesi küresel simetriye sahiptir fakat $p, d, f, \dots$ yörüngelerinin hepsi çekirdekte düğüm oluştururlar ve çekirdek üzerinde bulunma olasılıkları sıfırdır.

Fermi etkileşme Hamiltonieni, elektron ve çekirdeğin spinlerine bağlı olarak,

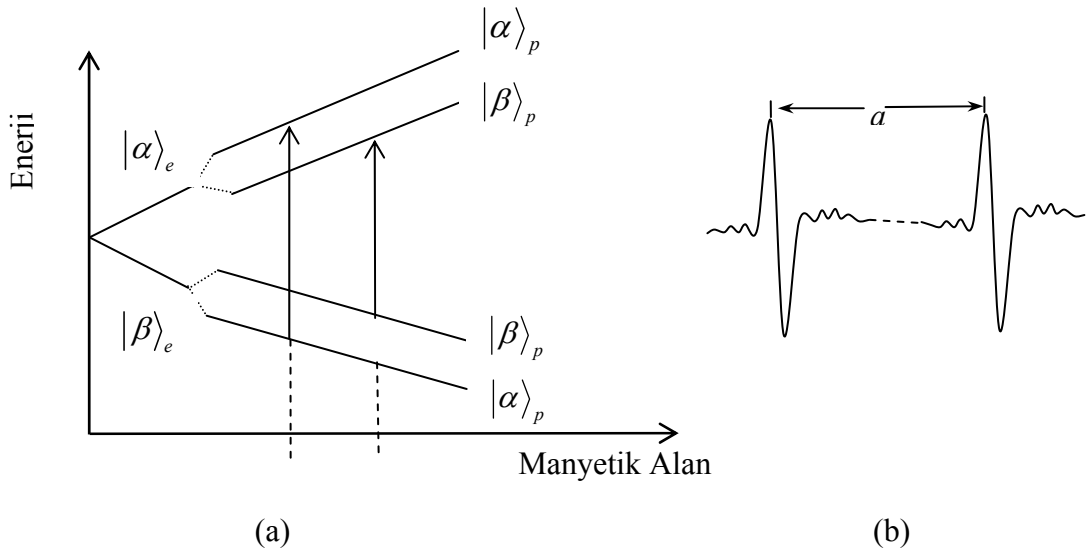
$$H_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi(0)|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.1.11)$$

ifadesiyle verilir. İfadede $a = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi(0)|^2$ ile gösterilirse Denk. (2.1.11)

Hamiltonieni

$$H_{SI}^F = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.1.12)$$

olarak yazılabilir. Bu bağıntıda, a sabiti izotropik aşırı ince yapı etkileşmesidir ve yukarıda söz edildiği gibi elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı $|\psi(0)|^2$ ile orantılıdır. Bu durum Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Aşırı ince yapı etkileşmesinin gösterimi (e : elektronu, p protonu göstermektedir. $(|\alpha\rangle_e, |\beta\rangle_e)$ ve $(|\alpha\rangle_p, |\beta\rangle_p)$ sırasıyla elektron ve protonun manyetik kuantum değerleri olan $\pm \frac{1}{2}$, 'ye karşılık gelmektedir.) a) Rezonans şartını sağlayan izinli geçişler, b) Gözlenen EPR spektrumu

Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi veya Dipolar Etkileşme

Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi, Fermi etkileşmesi ile elektron spini ile çekirdek spini arasındaki dipolar etkileşmenin toplamıdır. Sıvı ve gaz numunelerde alınan EPR spektrumlarında hızlı ve rasgele dönme hareketlerinden dolayı aşırı ince yapı

etkileşmesinin sadece ortalama değeri, yani izotropik değer gözlenir, dipolar kısmın ortalama değeri sıfır olduğu için bu etki gözlenemez. Fakat akışkanlıkları az olan maddelerde ve katılarda (toz, tek kristal ve camsılar) dipolar etkileşme spektrumun anizotropluğuna neden olduğu için açıkça görünür. Buna göre dipolar etkileşme ($\overline{\mathbf{A}}_d$) ve Fermi etkileşmesinin toplamını toplam ince yapı etkileşmesi olarak alırsak,

$$H_{SI} = \mathbf{S} \cdot \overline{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.1.13)$$

olur. Burada $\overline{\mathbf{A}} = a\overline{\mathbf{I}} + \overline{\mathbf{A}}_d$ olarak tanımlanan aşırı ince yapı tensörü gerçek ve simetriktir. Dipolar etkileşme tensörü olan $\overline{\mathbf{A}}_d$ izi sıfır olan bir tensördür. Elektron–Zeeman, çekirdek–Zeeman ve ince yapı etkileşme terimleri ile birlikte toplam spin-Hamiltonieni,

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} - \beta_N \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}}_N \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \overline{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.1.14)$$

şekline dönüşmüş olur.

Tek kristal numunelerde, manyetik alanın herhangi bir yöneliminde aşırı ince yapı yarıllmasının küresel koordinat sisteminde herhangi bir (θ, ϕ) yönelimindeki ifadesi,

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \phi) = & (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \\ & + 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi \\ & + (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

olarak verilir. Ancak tek kristalin üç dik düzlemi dikkate alındığında bu ifade Tablo 2.1.a. da verilen yönelime bağlı $g^2(\theta)$ ifadelerine benzer biçimde elde edilir. Bu ifadeler Tablo 2.1.b.’de verilmiştir (Wertz ve Bolton, 1994).

Yönelime bağlı spektrumlardan elde edilen simetrik $\overline{\mathbf{A}}$ tensörü benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu eksen sistemine, yani esas eksen sistemine dönüştürülebilir. Aşırı ince yapı yarıllma tensörünün esas eksen değerlerine A_x, A_y, A_z denilirse,

$$a = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) \quad (2.1.16)$$

olarak tanımlanır. Eğer $A_x = A_y = A_z$ ise $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörü izotropiktir. Kristalin her yönelimi için elde edilecek ince yapı değeri ile toz spektrumundan elde edilen değer aynı olacaktır. İkinci durum ise $A_x = A_y \neq A_z$ eksensel simetrik durumudur ve $A_{\perp} = A_x = A_y$ ve $A_{\parallel} = A_z$ olarak alındığında izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.1.17)$$

şeklinde yazılır. Diğer bir durum ise, $A_x \neq A_y \neq A_z$ olarak bilinen rombik simetri durumudur.

Tablo 2.1.b. Aşırı ince yapı yarıлма değerlerinin tek kristalin üç dik düzlemindeki yönelime bağlı ifadeleri.

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$A_k^2(\theta) \quad (k = x, y, z)$
z	xy	$A_z^2(\theta) = A_{xx}^2 \cos^2 \theta + A_{yy}^2 \sin^2 \theta + 2A_{xy}^2 \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$A_y^2(\theta) = A_{xx}^2 \cos^2 \theta + A_{zz}^2 \sin^2 \theta + 2A_{xz}^2 \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$A_x^2(\theta) = A_{yy}^2 \cos^2 \theta + A_{zz}^2 \sin^2 \theta + 2A_{yz}^2 \sin \theta \cos \theta$

2.2. GEÇİŞ METAL İYONLARI

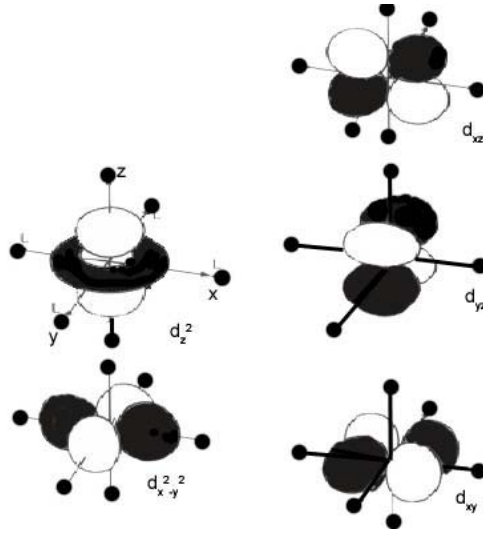
EPR ile yapılan çalışmalarda geçiş metal iyonlarının kompleks yapılara safsızlık olarak katılması, kompleks yapının açıklaması için başvurulan yöntemlerden biridir. Geçiş metallerinde yarı dolu olan yörüngede elektronların spin bakımından hepsinin çiftlenmeme durumunda yapı paramanyetiktir denir. Geçiş metal iyonuna ait bir spektrumun anlaşılabilmesi, her bir iyon ve çevresinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile açıklanabilir [9-14]. Bu şekilde yapılan bir analizle, elementlerin özdeşleşmesi, öz valans durumu ve konfigürasyonunu, bir iyonun maruz kaldığı kristal alanın simetrisini, Spin-Hamiltonienindeki parametreler için sayısal değerleri hesaplanabilir.

Geçiş metal iyonlarının kullanımı, kompleks yapıların aydınlatılmasında önemli rol oynamıştır. Pozitif geçiş metalleri negatif iyonlarla, nötr atomlar ve çok atomlu sistemlerle kompleks yaparlar. Bununla birlikte merkez atoma bağlı molekül grupları da olabilir ve bu grupların her birine ligand denir.

Geçiş metal iyonları tek başına düşünülür ve çevresiyle hiçbir etkileşme olmadığı varsayarak d veya f orbitallerindeki elektronların hepsi aynı enerji düzeylerine sahip olup, dejenere durumdadır. Geçiş metal iyonu bir kristal yapıya bağlandığında çevredeki iyon veya ligandların etkisiyle bir kristal alan oluşturur ve dejenere durum ortadan kalkar. Buna göre ligandlar eksi yüklü noktalar olarak göz önüne alınır ve komplekslerle merkez atom arasındaki etkileşme elektrostatiktir. Değişik sayıda ligand, merkez atomu tarafından çekilirken aynı zaman da birbirlerini iterler.

Geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini açıklamak üzere kristal alan teorisi kullanılmaktadır. Kristal alan teorisine göre; ligandların iç yapısı dikkate alınmaz. Ligandlar ile merkez atomun d yörüngeleri arasındaki itme, d yörüngelerinin enerjilerini belirleyen tek nedendir. Bundan dolayı serbest bir iyonda d yörüngelerinin uzaydaki yönelimleri dikkate alınır. Serbest bir geçiş metal iyonundaki d yörüngelerinin beşi de aynı enerjilidir, yani dejenere. Bu yörüngelerden ikisi ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) x, y, z eksenleri doğrultusunda yönelmiş, diğer üçü de (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) koordinat eksenlerinin açısı ortayları üzerinde yer almıştır (Şekil 2.6). Geçiş metalleri genellikle dörtlü ligandlarla tetrahedral

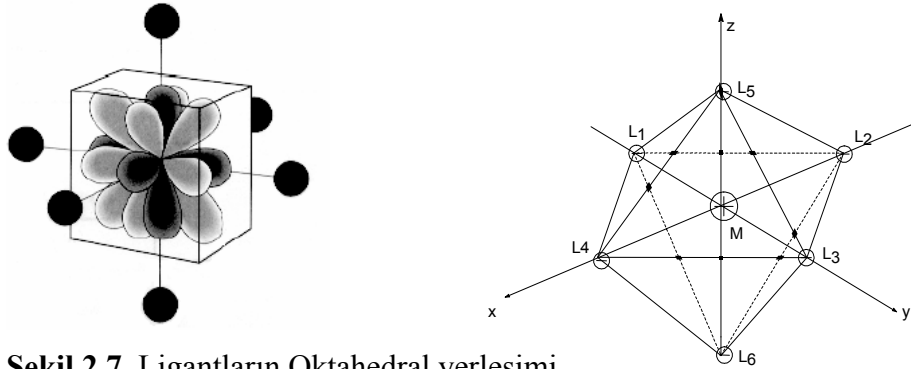
(T_d) ve kare düzlem (D_{4h}) yapıda, ya da altılı ligandlarla oktahedral (O_h) kompleks oluştururlar. Oktahedral simetride; kartezyen eksenler doğrultusunda ligandlara doğru yönelmiş olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerindeki elektronlar (E_g simetrisinde), diğer üç d yörüngesindeki (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), ki bunlar da T_{2g} simetrisindedirler, elektronlara oranla ligandlardaki eksi yükler tarafından daha kuvvetli itilir (Şekil 2.8). (Grup teorisinde E_g yörüngeleri iki katlı dejenere, T_{2g} yörüngeleri de üç katlı dejenere).



Şekil 2.6. d orbitallerinin uzaydaki durumu

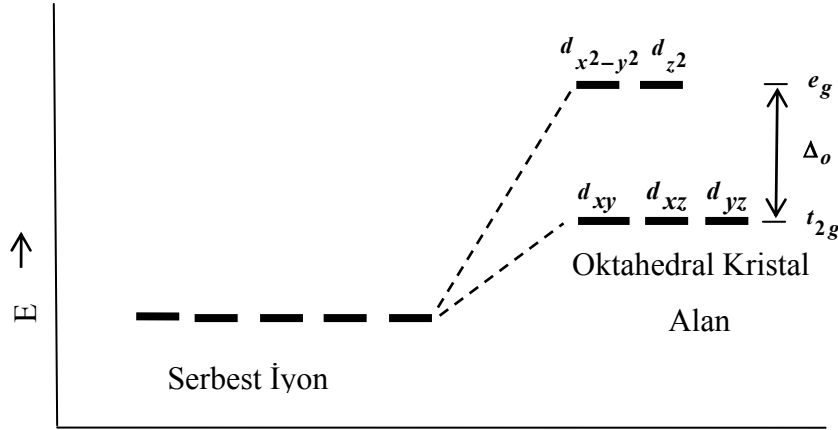
2.2.1. Oktahedral Kompleksler

Merkez geçiş metal atomu düzgün sekiz yüzlünün merkezinde, 6 ligand ise köşelerinde yer alır. Düzgün sekiz yüzlü dik koordinat sistemine yerleştirilirse, koordinat sisteminin merkezinde metal iyonu, x , y , z eksenleri üzerinde ise ligandlar bulunur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Ligantların Oktahedral yerleşimi

Oktahedral kristal alana göre ligandların etkisiyle $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} orbitallerinin enerjisi artar, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerinin enerjisi azalır. Sonuç olarak iki orbitalin enerjisi yükselir, diğer üç orbitalin enerjisi aynı oranda azalır.



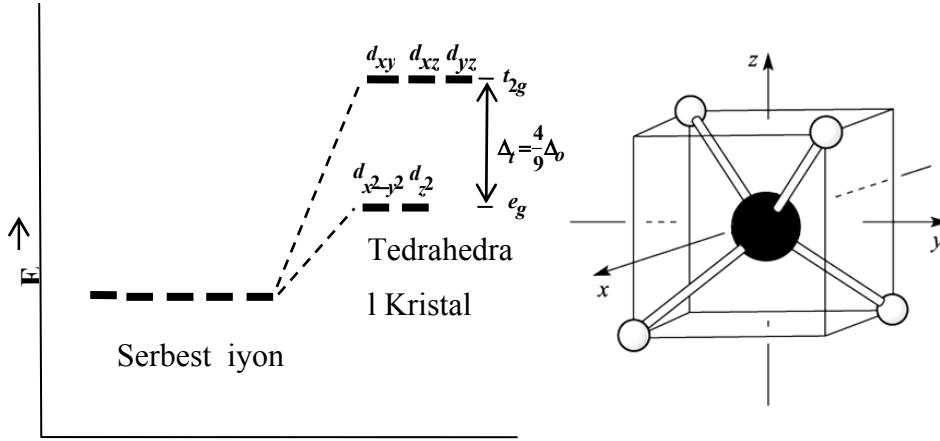
Şekil 2.8 Oktahedral kristal alanında enerjilerin yarılmalari ve düzeyleri.

2.2.2. Tetrahedral Kompleksler

Tetrahedral (T_d) kristal alanında merkez atom küpün merkezinde, dört ligant ise küpün ardışık olmayan karşılıklı dört köşesinde yer alır. Bunlar birbirleri ile etkileştiğinde düzgün dört yüzlü elde edilir. Dik koordinat sisteminde metal iyonu merkezde, x , y , z eksenleri küpün yüzey merkezlerine yönelir. Merkezde bulunan d orbitallerinden d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} küpün kenar orta noktalarına, diğer ikisi $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} eksenleri üzerinde yer alır ve küpün yüzey merkezlerine yönelmişlerdir (Şekil 2.9). Tetrahedral kristal alan yarılması, oktahedral alan yarılmasının tam tersidir. Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarılma enerjisi, oktahedral kristal alan yarılma enerjisinden oldukça küçüktür. Çünkü tetrahedral komplekslerde altı yerine dört ligand vardır ve enerji düzeyleri oktahedral alandaki yarılmaların tersi bir dizilime sahiptir.

Bir oktahedral kristal alan ve tetrahedral kristal alanda iyonlarda, $3d^1$ ve $3d^6$ iyonları için Şekil 2.9 daki gibi gerçekleşir. $3d^4$ ve $3d^9$ iyonları dolu veya yarı dolu

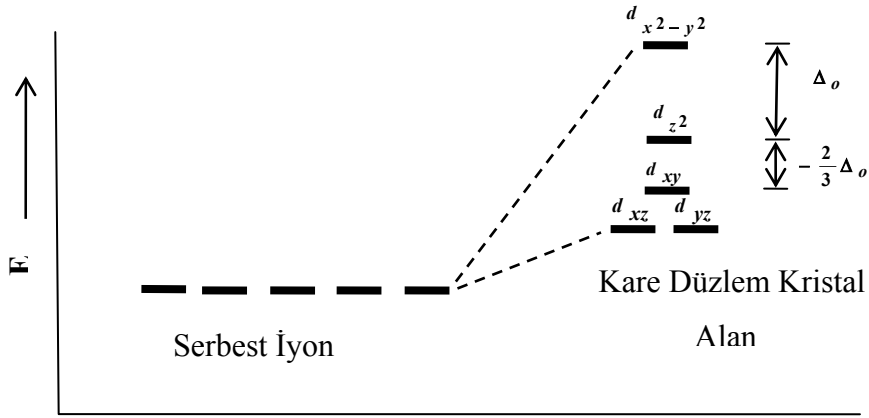
kabuktan bir elektronun kaybolması ile oluştuğu için pozitif bir boşluğa sahipmiş gibi davranırlar. Bu şekilde verilen bir iyon için oktahedral kristal alan simetrisine göre tetrahedral alandaki seviyelerin dizilişi oktahedral alandakinin tersi olacaktır.



şekil 2.9. Tetrahedral alan yarılımları ve tetrahedral yerleşim

2.2.3.Kare Düzlem Kompleksler

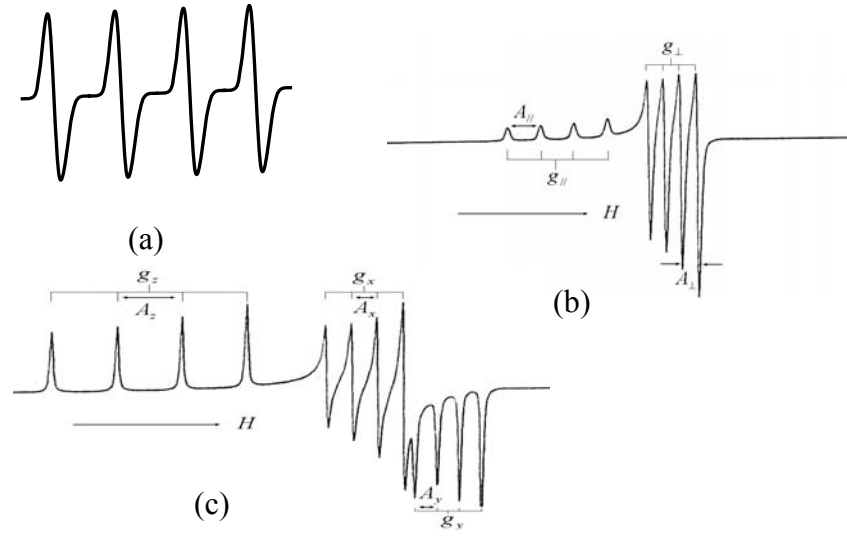
Merkez atomu kare düzlemin merkezinde, dört ligant da köşelerinde yer alır. Ligantların merkez atomuna yaklaşmaları sonucu en fazla etkilenen $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinin enerjisi, kare düzlem kristal alanda en yüksek seviyeye sahip olur. d_{xy} yörüngelerinin dilimleri x ve y eksenin açıortayları üzerindedir ve enerjisi $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinin enerjisinden düşüktür (şekil 2.10). Ligantlar sadece xy düzleminde bulunan kuşağı etkilediğinden d_{z^2} yörüngesi ortalama enerji düzeyinden daha düşük enerjiye sahiptir. d_{xz} ve d_{yz} yörüngelerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu bulunmadığından, ligantlardan en az ve eşit şekilde etkilenir.



Şekil 2.10. Kare Düzlem Kristal Alan Yarılmaları

2.3. Cu^{2+} İYONUNUN TABAN DURUMU DALGA FONKSİYONU BAĞ KATSAYILARININ HESABI

Çekirdek spini $I=3/2$ olan Cu^{2+} iyonları diamanyetik yapılara katkılılandırıldıklarında kristalin sahip olduğu simetri eğer triklinik ise rasgele yönelimde 4 çizgi (tek site), monoklinik ise rasgele yönelimde 8 çizgi (2 site), ortorombik ise en fazla 16 çizgi (4 site) görülür. Cu^{2+} katkılılandırılmış toz örneklerde ise paramanyetik merkezin tüm yönelimlerde bulunma olasılıkları olduğundan spektrum bu yönelimlerin üst üste gelmesi biçiminde gözlenir. Paramanyetik iyonun yapı içerisindeki çevre simetrisi durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında farklıdır. Bunlar kübik, eksensel ya da rombik simetride olabilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Cu^{2+} katkılandırılan toz örneklerin a) kübik simetride b) eksensel simetride c) rombik simetride gözlenen EPR spektrumları similasyonları.

Spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak rombik kristal alanlarda Cu^{2+} iyonunun temel durum dalga fonksiyonlarını hesaplamak için bir yöntem geliştirilmiştir [23]. Temel duruma, ligand bağlarında kovalentlik etkisini içeren $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{3z^2-r^2}$ durumlarına ihmal edilemeyecek ölçüde katkılar geldiğinde, spin-Hamiltonien parametreleri için ifadeler oluşturulabilir. Bu ifadelerin doğruluğu $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{3z^2-r^2}$ durumlarının birbirleriyle değişen oranda karışımly olduğu durumlar için *Quasi-Jahn-Teller* sistemlerinde Cu^{2+} iyonunun temel durum dalga fonksiyonları türetilerek belirlenebilir.

Düşük kristal alanlarda Cu^{2+} ve diğer d^9 iyonlarının tam taban durum dalga fonksiyonlarını ifade etmek için çok sayıda bilim adamı çalışmıştır [15-16]. Oktahedral kristal alanda 2D durumunda bir d^9 iyonu (oluşan kristal alanda), bir üçlü T_{2g} ve bir ikili E_{2g} durumlarına ayrılır. Burada E_{2g} düzeyinin taban durum dalga fonksiyonunun simetrisi düşük olduğundan, Oktahedral yapıdaki bozulma esas eksene bağlı olarak $d_{3z^2-r^2}$ ya da $d_{x^2-y^2}$ şekline dönüşür. Eğer simetri rombik veya daha düşük ise, temel durum dalga fonksiyonu ne $d_{3z^2-r^2}$ ve ne de $d_{x^2-y^2}$ dir. Taban durum dalga fonksiyonu bu iki durumun karışımı şeklindedir ve bu karışım sebebiyle titreşim çiftlenimi ortaya

çıkar. Bu katkılardan başka, taban durum dalga fonksiyonuna spin-yörünge çiftlenimi nedeniyle üçlü T_{2g} den ve örgünün kovalent etkisiyle de ligantlardan da katkı gelecektir. Bleaney ve ark.(1955), rombik bir kristal alanda Cu^{2+} için genel bir dalga fonksiyonu kullanarak spin-Hamiltonien parametrelerini türetmişlerdir. Ancak bu ifade, kovalent etkisini içermediği gibi birbiri ile ilişkili olan çok sayıda parametreyi de içermektedir. Sroubek ve Zdansky (1966) kovalent etkisini de göz önüne alarak ifadeyi basit hale getirmişlerdir. Yerleştiği çevrede ortorombik simetri gösteren Cu^{2+} iyonunun spin-Hamiltonieni aşağıdaki denklemde olduğu gibidir [2].

$$H = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + A_{xx} H_x I_x + A_{yy} H_y I_y + A_{zz} H_z I_z) \quad (2.3.1)$$

Bu çalışmada, paramanyetik merkez oluşturan Cu^{2+} ile katkılanmış yapılar için çözüm yapılmış, ayrıca da $d_{3z^2-r^2}$ ve $d_{x^2-y^2}$ durumlarının hangisinin baskın olduğunu belirlemek için kovalent etkisi göz önüne alınmış ve taban durum dalga fonksiyonu oluşturulmuştur. Ortorombik bir çevredeki bir iyonun taban durum dalga fonksiyonu,

$$\psi = \frac{\sqrt{5}}{2} f(r)(ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (2.3.2)$$

olarak alınır [15-16] . Burada,

$$f(r) = \frac{R_{nd}(r)}{2\sqrt{\pi r^2}} \quad (2.3.3)$$

dir. $R_{nd}(r)$ ise d yörüngelerinin radyal kısmıdır ve aşağıdaki şartları sağlar;

$$a + b + c = 0 \text{ ve } a^2 + b^2 + c^2 = 6 \quad (2.3.4)$$

Bunun yanı sıra daha önce de ifade edildiği gibi bu dalga fonksiyonunu tanımlayan spin-Hamiltonien ifadesi, birbiriyle ilişkili parametreler içermesine rağmen kovalent etkiyi tam olarak açıklayamaz. Aynı dalga fonksiyonu farklı olarak,

$$\psi = \alpha'^2 (\alpha d_{x^2-y^2} + \beta d_{3z^2-r^2}) \quad (2.3.5)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada α'^2 kovalentlik parametresi, metalin d orbitalinde elektronun bulunma olasılığını α ve β normalizasyon katsayılarıdır ve $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinde geçirilen zamanı verir ve,

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (2.3.6)$$

şartını sağlar. Denklem 2.3.1 ve 2.3.3 birlikte kullanılarak,

$$a = -(\beta - \sqrt{3}\alpha') , b = -(\beta + \sqrt{3}\alpha') , c = 2\beta \quad (2.3.7)$$

İfadelerine ulaşılır. Uyarılmış üçlü durumunda g değerlerine birinci mertebeden katkılar,

$$\begin{aligned} g_x &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{yz}} \\ g_y &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{xz}} \\ g_z &= g_e + 8\alpha'^2 \frac{\lambda\alpha^2}{\Delta_{xy}} \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada ($g_e=2.0023$) serbest elektronun g değeridir ve ($\lambda=-828 \text{ cm}^{-1}$) Cu^{2+} iyonunun spin-yörünge etkileşme sabitidir. Δ_{xy} , Δ_{xz} ve Δ_{yz} ise temel duruma bağlı olarak d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} durumlarının enerjisidir. Benzer şekilde $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerinin rombik simetride olması durumunda α' , α ve β değerleri, g ve aşırı ince yapı yarıma değerlerine bağlı olarak verilen,

$$A_x = P_f \left[\alpha'^2 \kappa + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_x - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) + \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) - \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right] \quad (2.3.9)$$

$$A_y = P_f \left[-\alpha'^2 \kappa + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_y - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) - \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) + \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right]$$

$$A_z = P_f \left[-\alpha'^2 \kappa - \frac{4}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_z - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) + \frac{1}{14\alpha} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right]$$

İfadelerinden bulunacaktır [15]. $\delta g = (g_y - g_x)$ alındığında aynı zamanda,

$$\delta g = \frac{-2\sqrt{3}\alpha\beta}{\alpha^2 + 3\beta^2} (g_x + g_y - 2g_e) \quad (2.3.10)$$

bağıntısı elde edilir. α ve β nın farklı değerleri için δg hesaplanır ve deneysel δg ile karşılaştırılır. En iyi uyumu gösteren parametreler, doğru taban durum dalga fonksiyonunu temsil eder. Bu ifadelerin hepsi genelleştirilir ve $d_{3z^2-r^2}$ veya $d_{x^2-y^2}$ kısımlarından hangisinin baskın olduğuna bakılmaksızın kullanılır. Taban durumu dalga fonksiyonu, oktahedral eksenler ile $\bar{\mathbf{g}}$, $\bar{\mathbf{A}}_d$ tensör eksenlerinin kabul edilebilir bir aralıkta çakışma durumu için geçerlidir.

İfadelerde görünen diğer iki parametreden birisi olan P_f serbest iyonun ince yapıya etki eden dipolar etkileşme katsayısı ($P_f = 3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) [13] ve diğeri κ ise Fermi temas terimidir; s elektronun olduğu merkezde d elektronun yoğunluğunun

düzensiz dağılımıyla kutuplanma durumun ortaya çıkmasının bir ölçüsüdür [13].
Denklem 2.3.11 de verilen γ_{Cu} bakır iyonunun manyetik momenti, β_o Bohr manyetonu, β_N çekirdek manyetonu ve r merkezi çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır. Denklem 2.3.9 daki ifadeler α'^2, α, β ve κ gibi bilinmeyen değerleri içerir ve bu değerler normalizasyon şartı kullanılarak bulunabilir.

$$P = 2\gamma_{Cu}\beta_o\beta_N(r^{-3}) \quad (2.3.11)$$

$$\kappa = (|A_o|/P) + \Delta g_o \quad (2.3.12)$$

Grup teorisi kullanılarak, oktahedral alandan tetragonale bozunan Cu^{2+} katkılı komplekslerin moleküler orbital dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilmiştir [17].

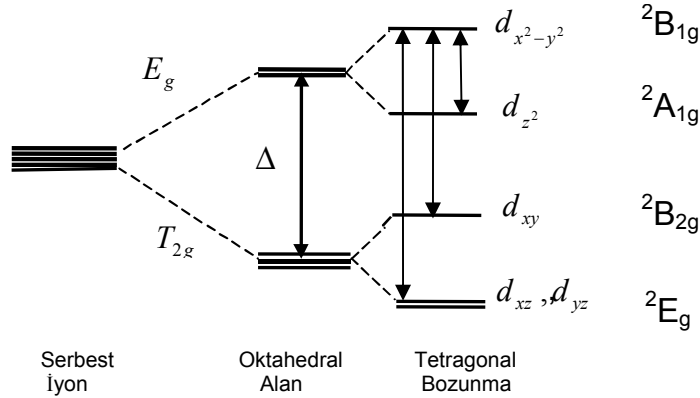
$$\begin{aligned} \psi(B_{1g}) &= \gamma d_{x^2-y^2} - \gamma'(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ \psi(A_{1g}) &= \alpha d_{z^2} - (\gamma'/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ \psi(E_{1g}) &= \beta_2 d_{xz} - (\beta_2'/\sqrt{2})(\pi_1 - \pi_3) \\ \psi(E_{1g}) &= \beta_2 d_{yz} - (\beta_2'/\sqrt{2})(\pi_2 - \pi_4) \\ \psi(B_{2g}) &= \beta_1 d_{xy} - (\beta_1'/2)(\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 - \pi_4) \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Burada B_{1g} molekül orbitalinin taban durumu dalga fonksiyonunun normalizasyon şartından;

$$\gamma^2 + \gamma'^2 - 2\gamma\gamma'S = 1 \quad (2.3.14)$$

elde edilir. Burada S, $d_{x^2-y^2}$ orbitali ve normalize edilmiş ligant orbitallerinin örtüşme integralidir, değeri S=0.076 olarak verilmektedir.

Moleküler orbital katsayı hesabında kullanılan Δ_{xy} , Δ_{xz} ve Δ_{yz} enerjileri sırasıyla ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ve ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ geçişlerine karşılık gelen geçiş enerji değerleridir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Oktahedral alanda tetragonale bozunan $3d^9$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

Eksensel simetri özelliği gösteren bir kompleks için elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak moleküler orbital katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanır [19].

$$\gamma^2 = \frac{7}{4} \left(\frac{A_{\parallel}}{P} - \frac{A_{izo}}{P} + \frac{2}{3} g_{\parallel} - \frac{5}{21} g_{\perp} - \frac{6}{7} \right) \quad (2.3.15)$$

Burada kullanılan $A_{izo} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ dir. γ^2 değeri elde edildikten sonra Denklem 2.3.16 kullanılarak β_1^2 değeri hesaplanır [24] .

$$g_{\parallel} = 2.0023 \left[1 - \frac{4\lambda\gamma^2\beta_1^2}{E_1} \right] \quad g_{\perp} = 2.0023 \left[1 - \frac{\lambda\gamma^2\beta_2^2}{E_2} \right] \quad (2.3.16)$$

Rombik simetri özelliği gösteren bir kompleks için ise moleküler orbital katsayıları aşağıdaki gibidir [19,20].

$$\gamma^2 = \frac{7}{6} \left(\frac{(A_{zz} - A_{xx})}{P} - (g_e - g_{xx}) + \frac{11}{14} (g_e - g_{zz}) - \frac{6}{14} (g_e - g_{yy}) \right) \quad (2.3.17)$$

$$g_z = 2.0023 - 8\lambda\gamma^2\beta_1^2/E_{xy}$$

$$g_y = 2.0023 - 2\lambda\gamma^2\beta_2^2/E_{xz} \quad (2.3.18)$$

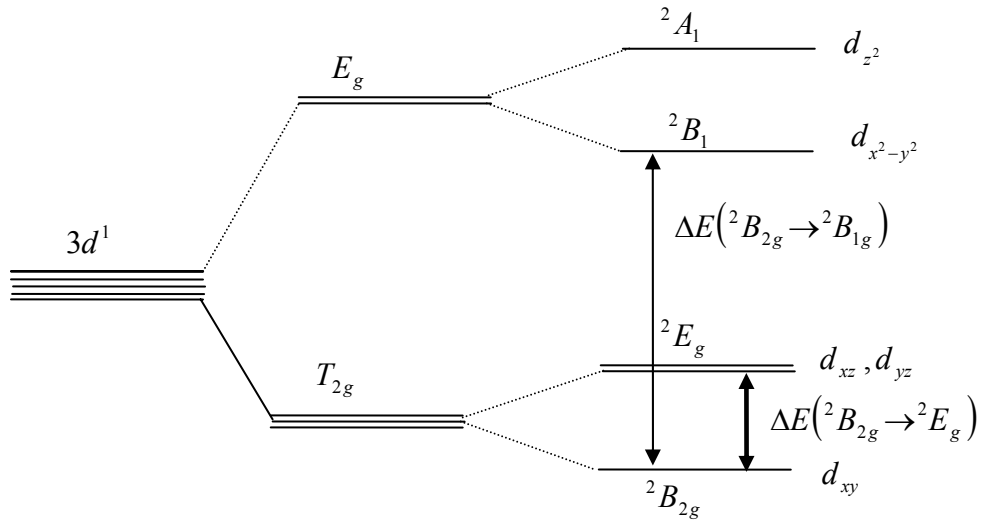
$$g_x = 2.0023 - 2\lambda\gamma^2\beta_3^2/E_{yz}$$

Bu denklemler kullanılarak elde edilen γ^2 , β_1^2 ve β_2^2 moleküler orbital katsayıları sırasıyla incelenen yapı için düzlem içi σ bağı, düzlem içi π bağı ve düzlem dışı π bağına ifade eder. Eğer γ^2 , β_1^2 değerleri 0.5 civarında ise bağı kovalent karaktere sahip olduğunu, 1 değerine yakınsa iyonik karaktere sahip olduğunu gösterir [25].

2.4. VO²⁺ İYON KOMPLEKSİNİN TABAN DURUMU DALGA FONKSİYONU

Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun taban durum konfigürasyonu Şekil 2.13' te görüldüğü gibi T_{2g} orbitali taban durumundadır ve bu nedenle temel durum d_{xy} dir.

Uyarılmış durumun elektronları E_g simetrisinde bulunacaktır (Ballhausen 1961).



Şekil 2.13. Oktahedral simetriden $3d^1$ iyonunun tetragonale bozulması ile ortaya çıkan enerji düzeyleri dağılımı

Taban durum ile uyarılmış durum arasında beklenen geçişler Şekil 2.13' te verilmiştir. Bu geçişler $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ve $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ olmaktadır. Yerleştiği çevrede eksensel simetri özelliği gösteren VO²⁺ iyonun için Hamiltonien denkleminin çözümü Denk. 2.4.1 de verilmiştir. $S = \frac{1}{2}$ için Zeeman ve Quadropol terimleri çok küçük olacağından dikkate alınmaz. Bu şartlarda Pertürbasyon teorisi kullanılarak rezonans alan için Hamiltonienin çözümü,

$$H_m = H_0 + Km - \frac{A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{4H_0 g^2} \left[\frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2}{K^2 g^2} + 1 \right] \left[I(I+1) - m^2 \right] - \frac{m^2}{2H_0} \left[\frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{Kg^2} \right]^2 - \left[\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right]^2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (2.4.1)$$

Biçiminde olur.

İfadede, $m = \pm \frac{7}{2}$ arasında değerler alan manyetik spin kuantum değerleridir.

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\mu_B}, \quad g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad \text{ve} \quad K^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad \text{olarak}$$

tanımlanmaktadır. θ açısı manyetik alan ile kompleksin z eksenini (simetri eksenini)

arasındaki açıdır. $\vec{A}$ ve $\vec{g}$ tensörlerinin z eksenleri, Vanadyum komplekslerinin V=O bağı doğrultusundadır. Denk. 2.4.1 den hareketle moleküler yörünge katsayıları Denk. 2.4.2 deki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e \left[1 - \frac{\lambda 4\alpha^2 \beta_1^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right] \\ g_{\perp} &= g_e \left[1 - \frac{\lambda 4\alpha^2 \beta_1^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right] \\ A_{\parallel} &= -P \left[\frac{4}{7} + \kappa + \frac{3}{7} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right] \\ A_{\perp} &= P \left[\frac{2}{7} - \kappa - \frac{3}{14} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right] \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

Burada $1-\alpha^2$ ve $1-\gamma^2$ sırasıyla $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , ve d_{yz} yörüngelerine karşılık gelen ve dalga fonksiyonlarına çok küçük katkılar getiren kovalentlik katsayılarıdır. Daha açık yazılırsa, $1-\alpha^2$ değeri $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinin bağ katsayısıdır ve düzlem içindeki σ bağı temsil eder. $1-\gamma^2$ değeri de d_{xz} ve d_{yz} yörüngelerinin bağ katsayılarıdır ve düzlem dışı π bağlarının bir ölçüsüdür. κ , Fermi kontak parametresidir ve vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunun ölçüsüdür. Dipolar etkileşme parametresi olan $P = 2.0023 g_N \beta \beta_N \langle r^3 \rangle$ eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı

dağılımının ölçüsüdür. λ spin-yörünge çiftlenim katsayısı olup vanadyum iyonu için 170 cm^{-1} dir (Chand ve ark,1993).

2.5. CAMIN TANIMI, YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

2.5.1 Camın Tanımı ve Yapısı

Camsı yapının ne olduğu hakkındaki soruya farklı tanımlar içeren cevaplar alınmıştır. Cama sadece, “kırılgan, sert, parlak ve şeffaf bir malzemedir” demek yeterli değildir. Daha detaylı bir tanım yapmak gerekirse; cam, yüksek sıcaklıkta eriyik halden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristalleşme göstermeyen amorf (yarı düzenli yapıda) bir malzemedir. Elementlerin ve bileşiklerin birçoğu eritildikleri zaman viskoziteleri yaklaşık su ile aynı olan sıvılar oluştururlar. Yavaş soğudukları zaman ise belli bir sıcaklıkta (ki bu ergime noktasıdır) kristallenirler. Fakat SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ve BeF_2 gibi bazı maddeler de eritildikleri zaman iyi akışkan olmayan (viskoz) sıvılar oluştururlar. Yavaş soğudukları zaman ise, her ne kadar eğer belli sıcaklıklarda bekletilerek belli oranlarda kristallenmeleri mümkünse de (çünkü termodinamik olarak maddelerin kristal hali en dengeli halidir) genellikle kristallenme hızları çok yavaştır ve yeteri kadar yavaş olunmaması durumunda kristallenmeden soğutulabilirler.[29]

Kalsiyum oksit (CaO) ‘kireç’ ve sodyum oksit (Na_2O , soda) çökelti olarak kumun üstüne döküldüğünde CuO çökelti içinde rasgele Cu^{2+} iyonlarının dağılmasına ve mavi renkli olmasına neden olur.

Kum cam yapımında kullanılan en yaygın malzemedir. Kum silisyum atomlarının Si-O-Si bağları ile bir arada tutulduğu düzenli bir ağ oluşturur. Eğer ağın yapısı mükemmel düzenli ise her silisyum atomu 4 oksijenle çepeçevre (bir tetrahedralin köşelerinde) çevrilmiş haldedir. Bu örgüdeki her oksijen atomu iki silisyum atomu tarafından bölüşüldüğü için bu katının deneye dayalı formülü SiO_2 ve kristal yapısı quartz olur. Ancak kumda Si-O-Si-O köprülerinden bazıları rasgele biçimde kırılacak ve düzensizlikler oluşacaktır.

Na_2O ve CaO gibi bileşikler örgü içinde Si atomu ile yer değiştirerek Si-O-Na^+ veya Si-O-Ca^{2+} bağları oluşturur ve örgüde Si-O-Si bağlarının yerini alarak örgü yapısını

değiştirir. Bu değişim SiO_2 tarafından oluşturulan tetrahedral yapıları değiştirerek uygulamalar için daha farklı ve kullanışlı camların üretilmesine yardımcı olur. Bu karışım cam ürünlerinin %90 ını oluşturur ve 'soda-lime' cam olarak adlandırılır.

Alimuna (Al_2O_3) bileşiği bazı camların dayanıklılığını artırmak için camın yapısına eklenir. Ayrıca silisyum camlarına MgO eklenerek camın kristalleşme oranı yavaşlatılır; Na_2O yerine B_2O_3 konularak borosilika camları yapılır. Bu camlarda sıcaklık genleşme katsayısı küçülür ve sıcak ortamlarda genleşme azaltılır ve camın kırılması önlenir. PbO ilavesi yüksek kalitede ve sağlamlıkta optik cam yapımında kullanılır.

Camsı yapımında izlenen yollardan en yaygın olanı, içine konulan değiştiricilerle birlikte silisyum camını eriyene kadar ısıtmak ve ardından hızlıca soğutarak katılaşmasını sağlamaktır. Eğer soğuma yeterince hızlı olursa sıvı içindeki parçacıklar, başlangıçtaki kristal dizilimine dönemezler, fakat rasgele bir yapı da oluşmaz, bunun yerine kafes yapı olarak adlandırılan bir şekil oluşur. Sonuçta elde edilen yapı amorf katıdır. Camsıların fazla ısıtılması sonucunda camsı-seramik olarak bilinen farklı yapılardaki materyaller üretilmektedir. Cam fazla ısıtıldığında camsının içinde oluşan çatlakları engelleyen küçük kristaller oluşmaktadır.

Camsı-seramiklerin yapılmasında başlangıçta camsı hazırlamada alışılmış (geleneksel) teknikler kullanılmıştır. Camsı karışımı ince taneli kristal materyallere dönüşene kadar 750-1150 °C de ısıtılır. Bu haldeyken en azından elde edilen camsının %50 si kristaldir. Bazı durumlarda son ürünün %95 inden fazlası kristal halde oluşmaktadır. Camsı-seramikler termal şoka oldukça dirençlidirler. Bu özelliklerinden ötürü ısıtılan materyal ısıtma kabıyla birlikte sıcak fırından alınarak buzdolabına konulur, yani soğuk şok uygulanır. Camsı-seramiklerin yapısında daha fazla kristal olduğundan ısı iletiminde geleneksel camlardan çok daha iyidirler ve yüksek sıcaklıklara camlardan daha dayanıklıdır. Bu nedenle camsı-seramikler, örneğin $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ seramiği yüksek sıcaklıklara maruz aygıtların elektriksel izolatör yapımında kullanılır. Bazı camsılar ve camsı seramiklerin kullanım alanları ve özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.[29]

TABLO 2.2. YAYGIN OLARAK KULLANILAN BAZI CAMLAR

Bileşim	Özellik	Kullanım Alanı
CAMLAR		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--SiO}_2$	Şeffaf, kimyasal dirençli	Pencere camı, şişe
PbO--SiO_2	Darbeye dayanıklı camlar, optik fiber	Güvenlik ve fiber optik
$\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$	Asitlere dirençli, sıcaklıkla genleşmesi az	Pyrex (borosilicate) camları. Şişe, kimyasal reaksiyon kapları vb.
CAMSI SERAMİKLER		
$\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, ısı iletimi iyi, genleşme katsayısı düşük	Yüksek sıcaklıklarda çalışan aygıtlar için elektrik izolatörü, buji.
$\text{CaSiO}_3\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Yüksek ısı ve elektrik yalıtım özelliği	İnşaat malzemeleri
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Yüksek sıcaklıklara ve ani sıcaklık değişimine dayanıklı.	Pişirme kapları, roketlerde burun konisi

2.5.2. CAM ÇEŞİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip çok farklı cam tipi vardır. Her biri farklı kimyasal bileşiklerin uygun karışımlarıyla yapılabilir ancak camın mevcut bir kaç ana tipi vardır. Camlar, birçok alanda kullanılmak üzere tasarlanabilmektedirler. Cam veya cam seramikler olarak bilinen materyaller kimya, eczacılık, elektrik ve elektronik endüstrileri, optik, yapı ve aydınlatma endüstrilerinde ve daha pek çok alanlarda kullanılabilirler.

Camlar bileşimlerine göre üç grupta incelenebilir;

1. Oksitli Camlar
2. Oksitli olmayan camlar

3. Cam seramikler

Pratikte bütün camların ana bileşeni kumdur. Dünyanın katı yüzey kabuğunun yapısının hemen-hemen yarısını SiO_2 (kum) oluşturur. Birçok kum türü cam üretmek açısından yeterli saflığa sahip değildir. Kum yapısında genellikle demir, krom, bakır, nikel ve kobalt gibi değişik renkte metal oksitler bulunur ve bunlar özelliklerini değiştirir.

Ticari cam yapacak kadar uygun saflığa sahip silisyum kumu genellikle Avustralya, Endonezya, Malezya ve Vietnam'da bulunur. İdeal kum tanecığının ölçüsü 0.1 ile 0.4 mm arasındadır.

Camın oluşabilmesi için temiz ve saf kumun eritilerek soğutulması yeterlidir. Ama bu iş için gerekli sıcaklık $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında olmalıdır. Kuma başka kimyasallar ve mineraller ilave edilmesi erime sıcaklığını düşürebilir. Örneğin %25 oranında sodyum oksit (Na_2O) ve %75 oranında silisyum dioksit (SiO_2) karışımını elde etmek için soda külü olarak bilinen sodyum karbonat (Na_2CO_3) ilavesi erime sıcaklığını $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarına düşürmektedir. Ancak bu bileşimdeki bir cam, suda çözülebilir ve su camı (Water Glass) olarak bilinir. Camsı devamlılığı sağlamak için magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit (CaO) gibi diğer kimyasallara ihtiyaç vardır.

Ticari camlar normal olarak renksizdir, serbestçe ışığın geçmesine müsaade ederler bu nedenle pencere ve daha birçok camın yapımında kullanılmaları için idealdir. Yeşil, mavi veya kahverengi gibi daha birçok renkte cam elde etmek için kuma bazı kimyasallar ilave edilir. Çoğu ticari cam kabaca aşağıdaki gibi bir kimyasal bileşimlere sahiptir.

%70-%74	SiO_2 (Kum-Silisyum dioksit-silika)
%12-%16	Na_2O (Sodyum Oksit)
%5-%11	CaO (Kalsiyum Oksit)
%1-%3	MgO (Magnezyum Oksit)
%1-%3	Al_2O_3 (Alüminyum Oksit)

Günlük hayatımızda kullandığımız şişe veya pencere camlarının biraz daha yüksek oranda magnezyum oksit içermeleri dışında diğer camlardan farkı yoktur. Camların yapımında karışım miktarları önemlidir. Ham maddeler özenle tartılır, homojen olacak şekilde karıştırılır çünkü bileşiğin uyumu cam olabilmesi için çok önemlidir. Su bardakları ya da pencereler için saf silika, kavanoz ve şişeler gibi çevremizde gördüğümüz çoğu cam, ticari cam ya da üretimde soda külü kullanıldığı için soda-kireç cam olarak bilinirler.

Günümüzde kullanılmış şişeler ve cam kırıkları geri dönüşüm yöntemleriyle yeni camlar yapmak için kullanılırlar. Aslında bu tür kullanılmış camlar hammadde olarak kullanılmaz ama eriyik içine eklenerek erime sıcaklığı düşürülür, böylece hammaddenin ve enerjinin fazla sarfiyatı engellenmiş olur. Bu nedenle tüm cam fabrikaları kendi cam atıklarını, pencere cam parçalarını ve boş şişeleri saklarlar.

2.5.2.1. Oksit Camları

Farklı kimyasal sistemlerde cam oluşturmak mümkünse de, ekonomik olarak en önemli grup oksit camlarıdır. Bunlar önem sırasına göre SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , ve GeO_2 camlarıdır. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturdıkları gibi, bileşime başka çeşitli oksitlerin ilavesi ile de çok çeşitli ve ekonomik değeri olan camlar elde edilebilir. Oksit camlarının bileşimine giren bu tür oksitler, camın oluşumundaki işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar. Birinci gruptakiler camın oluşumu için zorunlu olup, camın örgü yapısını oluştururlar ve “cam oluşturunucular” olarak adlandırılırlar. Diğer sınıf oksitler ise, camsı yapının oluşmasındaki etkilerine göre; “örgü yapı düzenleyiciler” ve “safsızlıklar veya örgü arası yapılar” olarak sınıflandırılırlar.

Tablo 2.3. Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması.

Cam yapıcılar	Safsızlıklar ve örgüler arasındakiler	Örgü düzenleyiciler
B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 V_2O_5 , As_2O_3	Al_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , PbO , BeO , ZnO	MgO , Li_2O , BaO , CaO , SrO , Na_2O , K_2O

Camın bileşimine giren cam oluşturmucular, ara elementler ve düzenleyiciler arasındaki önemli farklar, genel anlamda bu sıraya bağlı olarak aşağıdaki gibi verilebilir:

Cam oluşturma eğiliminin azalması,

1. Yapısal bağların yavaş-yavaş kovalent tipten iyonik tipe değişmesi,
2. Asit karakterli oksitlerden amfoterik ve baz karakterli oksitlere geçme,
3. İyon çapının artması ve iyon yükünün azalması.

Herhangi bir cam formülü hazırlanırken hangi oksitten ne oranda ilave edileceği, camın kullanılacağı yere ve camdan beklenen özelliğe göre değişir. Bu bağlamda camın bileşimi, yapısı ve özellikleri arasında ilişki kurulmaya çalışıldığı zaman, sistem içindeki katyonların hareketliliği ve yüklerin göreceli perdelenme etkinliği göz önüne alınmalıdır.

Camın yapısal karakteri;

1. Sistem içindeki farklı iyonların göreceli sayısına,
2. İyonların polarize etme ve edilebilme özelliklerine bağlıdır.

Alkali metal oksitleri ve toprak alkali oksitleri ağ yapı düzenleyicisidirler, fakat her iyonun yapı içindeki etkisi farklıdır. Alkali oksitleri her ne kadar yapı içinde birbirine benzer davranırlarsa da, Li^+ iyonu Na^+ iyonundan daha küçüktür ve K^+ iyonu da daha büyüktür. Bu nedenle Li^+ iyonu örgü yapısı içinde Na^+ iyonlarından daha küçük boşlukları işgal ederken K^+ iyonları da daha büyük boşluklara yerleşir. Toprak alkali oksitleri örgü yapısını kırarlar, fakat iyonlar iki değerlikli oldukları için, alkali iyonlarının tek oksijene bağlanmasına karşılık her biri ikişer adet köprü yapmayan oksijenle bağlanırlar. En önemli ağ yapı oluşturmucu oksit SiO_2 'dir. SiO_2 içine alkali, toprak alkali ve diğer metal oksitlerin ilave edilmesi ile iki veya daha fazla bileşenli çok çeşitli cam sistemleri elde edilebilir. Örneğin; $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ gibi alkali silikat sistemleri ile çok değişik cam bileşimleri elde edilebileceği gibi, bu bileşimlere CaO , MgO , BaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , PbO gibi diğer başka oksitlerin de ilavesi ile çok sayıda

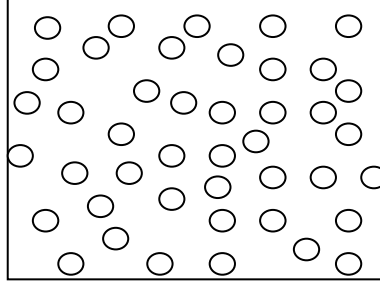
ve farklı özelliklerde camın üretilmesi mümkündür. Günlük hayatta en çok karşılaşılan pencere camı, şişe camı gibi ticari camlar silikat camlarıdır. Borik oksidin eritilmesi ile elde edilen B_2O_3 camı havanın neminden çok fazla etkilendiği için, teknolojik olarak fazla önemli değildir, fakat bileşimine alkali, toprak alkali ve diğer çeşitli oksitleri ilave etmek suretiyle, dayanıklılığı daha yüksek ve ekonomik öneme sahip camlar üretilir. Nadir toprak oksitleri içeren kırılma indisi yüksek camlar, bağlantı camı olarak kullanılan kurşun borat camları ve sodyumlu ışık lambalarında kullanılan alümine borat camları bunlardan bazılarıdır.

Alümine borat camları elektrik özellikleri yönünden önemlidir. Bazı bileşimlerin elektrik dirençleri SiO_2 camından bile yüksektir. Buna rağmen nispeten düşük erime sıcaklığına sahiptirler ve kolayca eritilirler. Genel olarak sadece SiO_2 veya amfoterik özellikte bir oksitten oluşan cam elde etmek zordur. Örneğin amfoterik Al_2O_3 ile B_2O_3 'den oluşmuş bir cam elde etmek imkânsızdır, fakat MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO ve CdO gibi iki değerlikli bir başka oksidin ilavesi ile geniş bir bileşim aralığında cam oluşturulabilir. Borat camları içine oldukça yüksek oranlarda CdO , ZnO , PbO ve Bi_2O_3 katılabilir. [28]

2.5.2.1.1. Silika Camı

Çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkünse de, ticari olarak en çok üretilen camlar SiO_2 ve B_2O_3 esaslı camlar, bilhassa SiO_2 camlarıdır.

Silika camı, camsı durumdaki saf SiO_2 dir. Silika, doğada kuvars minerali şeklinde bulunduğu için cam, aynı zamanda kuvars camı veya eritilmiş kuvars olarak da adlandırılır. Kuvars düzenli bir kristal yapısına sahip olduğu halde; kuvars camı, camsı yani amorf bir yapıya sahiptir. Bu amorf camsı şekil 2.14'de modellenmiştir.



Şekil 2.14: Atomik ölçekteki camsı yapı.

Silika camı, yüksek yumuşama noktası, düşük genleşme katsayısı ($\sim 5 \times 10^{-7}$), yüksek termal şok dayanımı ve yüksek kısa dalga ışıyım geçirimi gibi özgün özelliklere sahiptir. Ayrıca mükemmel elektrik yalıtım özelliği ve düşük kayıp açısına sahiptir. Suyu ve çözeltilerine, bilhassa asidik çözeltilere karşı çok dayanıklı bir camdır. Gerek endüstri, gerekse bilimsel araştırmalar için değerli bir malzemedir. Yarı iletken teknolojisi, optik kablo haberleşmesi, modern hassas optik cihazlar, lazer teknolojisi gibi çok sayıda teknoloji ve bilimsel alanda kullanılmaktadır.

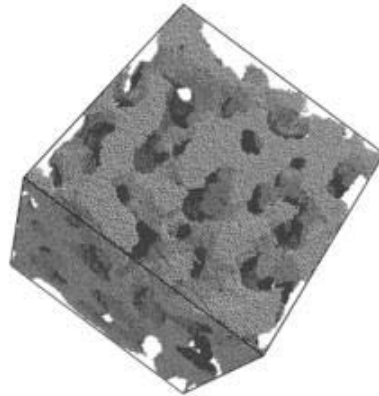
Aşağıdaki özellikleri, bilhassa optik uygulamalar yönünden önemlidir.

1. Oldukça geniş spektral geçirim aralığı, diğer bütün camlardan daha geniştir.
2. Çok yüksek optik geçirim, diğer bir deyişle çok düşük optik soğurum,
3. Hassas üretim yöntemleri ile kırılma indisinde çok az değişme ve bozulmaz ve istikrarlı üretim sağlanabilir. Kırılma indisi ve optik dağılımın dalga boyu ile değişimi,
4. Yüksek enerjili iyonize edici ışıyımına karşı yüksek direnç: sentetik kuvars camı yüksek radyasyon dozlarında bile renk değiştirmez.
5. Yüksek şiddetli lazer ışıyımına karşı yüksek direnç. Bu, aynı zamanda UV tayf eriminde de geçerlidir.
6. Yaklaşık 1200°C 'lik yüksek uygulama sıcaklığı, normal camdan, yaklaşık dört kat daha yüksektir. Çok düşük termal genleşme katsayısı ve dolayısıyla hızlı ısıtmaya ve soğutmaya imkân veren çok yüksek termal şok direnci.

7. Yüksek şekilsel denge ve yorulma dayanımı yanında mükemmel elastik özellikler.
8. Kimyasal maddelere karşı çoğunlukla mükemmel kimyasal direnç.

2.5.2.1.2. %96 Silika Camı (Vycor)

Bu camlar, silika camı üretiminin birçok zorluğunu yok eden, fakat aynı zamanda büyük oranda silika camına benzer niteliklere haiz bir cam oluşturan özel bir yöntemle üretilirler. Bu yöntem, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde, normal cam eritme yöntemleri ile eritilip, bir faz ayrıştırma işleminden sonra, alkalice zengin fazın asitle çözülerek uzaklaştırılması ve geriye kalan silika iskeletin yüksek sıcaklıktan hızla soğutularak sertleştirilmesi ile gerçekleştirilebilir. Camsı yapımadaki bu işlemde kullanılan asitler cam içinde küçük boşluklar içerir. Elde edilen bu gözenekli camlar, genel olarak Vycor Camı olarak bilinir. Şekil 2.15'te bu cam modellenmiştir.



Şekil 2.15: Vycor Cam (Gözenekli Yapı)

Eser miktardaki bileşenlerin dikkatli bir şekilde kontrolü ile çok düşük dielektrik kayıplara haiz, sterilizasyona uygun, fotokimyasal reaksiyonlarda ve güneş lambalarında kullanılabilecek nitelikte, iyi UV geçirimine sahip camların elde edilmesi mümkündür.[27].

2.5.2.1.3. Borosilikat Camları.

Borosilikat camları ya da pyreks, nispeten düşük ısıl genleşmeye sahiptirler ve sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca kimyasal dayanıklılıkları ve elektrik

dirençleri de yüksektir. Yaygın olarak fırın kapları ve laboratuvar malzemesi yapımında kullanılır.

Pyrex camı, normal ve kurşun oksit camlarının ısı şok direncinin, yaklaşık üç katı direncine sahiptir. Kimyasal dayanımları çok daha yüksektir ve mükemmel elektrik özelliklerine sahiptir.

Borosilikat cam %70-80 silika ve daha küçük miktarlarda alkaliler (sodyum ve potasyum oksitler) ile %7-13 borik asit ve alüminyum oksitten yapılır. Bu tür camlar nispeten düşük alkali bileşim oranlarına sahiptir ve oldukça yüksek düzeyde kimyasal kararlılık gösterirler; termal şoka dayanıklıdır. Borosilikat camları laboratuvar cihazları, ısıtma kapları, ampuller ve diğer eczacılıkta kullanılan ilaç şişesi yapımında, spot lambalarda, glass fiber olarak kimya endüstrisinde kullanılır. Ayrıca, düşük genleşmeli metallere bağlantı camı olarak da önemli bir yere sahiptirler.

2.5.2.1.4. Kurşun Oksit Camları

Çoğunlukla kurşun kristal olarak bilinen kurşun camlar dekoratif cam malzemeleri yapımında kullanılır. Kurşun, sodyum oksit, potasyum oksit ve kalsiyum oksit yerine PbO (sarı) ve Pb₃O₄ (kırmızı) kurşun oksitler kullanılarak yapılır. Yeterli miktarda PbO ilavesi camın kimyasal direncini artırır. Fakat yüksek kurşun içeriği camın sertliğini azaltır, erime sıcaklığını düşürürken kırılma indisini artırır ve göz alıcı bir parlaklığa ulaştırır.

En az % 24 PbO içeren herhangi bir cam kurşun kristali olarak tanımlanır. %24'ten daha fazla PbO içeren cam basit kristal cam olarak bilinir. Kurşun, camın kimyasal yapısı içinde hapsedilir, bu yüzden insan sağlığı açısından risk teşkil etmez. Daha yüksek kurşun oksit içeren (mesela %65) cam, kurşunun iyi bilinen gama ışınlarını ve diğer zararlı radyasyonları soğurma yeteneğinden dolayı laboratuvarlarda koruyucu kalkan olarak kullanılır.

2.5.2.1.5. Alümina silikat camları

Cam yapıcı oksitler olan SiO_2 ve daha az miktarda B_2O_3 veya P_2O_5 yanında ilave olarak %20 veya üzerinde Al_2O_3 içeren camlar, alümina silikat camları olarak adlandırılırlar. Eritilmeleri ve şekillendirilmeleri zor olmakla birlikte, daha pahalı kuvars camı ve %96 silika camı hariç diğer bütün camlara göre deformasyon sıcaklıkları çok daha yüksektir. İlk defa suprema camı adı altında, laboratuvarlarda kullanılmak üzere Almanya'da üretilmiştir. Termal genleşmeleri oldukça düşük olduğu için iyi termal şok direncine sahiptir. Ocak üstü pişirme kabı, yanma tüpleri, yüksek sıcaklık termometreleri, yüksek basınç buhar kazanları için gösterge camları ve yüksek basınçlı cıva boşalım lambaları için tüplerin yapımında kullanılır.

2.5.2.1.6. Alkali Baryum Silikat Cam

Bu tip camlar televizyon tüpü gibi yüksek gerilim altında çalışan katod ışın tüplerinin yapımında kullanılır. Televizyonlar X-ışını yayımlarlar. Baryum içeren alkali baryum silikat camı bu radyasyonları soğurduğu için tüplerin ekranları bu camdan yapılır. Bunun dışında yine X-ışın soğurucu özelliği olan kurşun oksit camı da televizyon tüplerinin boğaz ve boru kısımlarının yapımında kullanılır.

2.5.2.1.7. Optik Camlar

Mercek, prizma, optik fiber gibi optik cihazların, aksamın ve aletlerin yapımında kullanılan optik camlar için kırılma indisi ve dağılım çok önemlidir ve iyi kontrol edilmek zorundadır. Arzu edilen diğer önemli özellikler ise yüksek fiziksel ve kimyasal homojenlik, renksizlik ve yüksek optik geçirgenliktir. Kristal camda olduğu gibi SiO_2 yanında K_2O ve PbO optik camlar için de önemli bileşenlerdir.

2.5.2.1.8. Cam Elyafı

Yaygın olarak üretilen diğer bir cam grubu da cam yünü veya cam elyaflarıdır. Elektrik, ısı yalıtımı, toz ve parçacık filtresi ve elyaf destekli plastiklerin üretiminde kullanılır. E-camı olarak bilinen ve alkali içermeyen (en fazla %1 oranında $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) ve bileşimi $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ olan camdan yapılır. Standart soda-kireç-silika camlarından da cam yünü üretilir. Ayrıca çeşitli kayalar (örneğin bazalt) ve cürufur da cam yünü üretiminde kullanılmaktadır.

2.5.2.1.9. Kristal Camı

Camların en büyük özelliği kristal yapıda olmamalarıdır. Bununla birlikte camdan kristal büyütme ile kristal sertliğini alan camlar yapmak mümkün olmaktadır. Bu şekilde yapılan camlar çok saf kuvars kristalini çağrıştırdıkları için kristal camı olarak adlandırılırlar. Yapılarında kurşun ve/veya potasyum oksit bulunan $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ veya $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ dizileridir. Bileşimlerinde az miktarda Na_2O , BaO , ZnO , B_2O_3 ve MgO bulunabilir. Kristal camları çok saf ve renksiz olup, parlaklık ve optik geçirimleri yüksektir. PbO içeren camlar iyi optik geçirgen olmaları yanında yüksek elektrik direncine sahip olduklarından elektrik ampulü, elektronik valflar ve çeşitli elektrik-elektronik aksamalarının yapımında ve cam-metal bağlantılarında kullanılırlar.

2.5.2.1.10. Su Camı

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ sistemine sahip olan ve %59 oranına kadar Na_2O içeren cam oluşturmak mümkündür. Oluşan cam suda çözündüğü için su camı olarak adlandırılır. Ticari ürünlerde moleküler $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ oranı 2 ile 3.3 arasında değişebilir. Bu, sırasıyla ile %66 ve %76 SiO_2 oranına tekabül eder. Çözelti halinde, endüstride yaygın bir şekilde bağlayıcı olarak kullanılır. Ayrıca madencilik ve seramik sanayinde sulu süspansiyonlarda, dispersan olarak da kullanılmaktadır.

2.5.2.1.11. Şişe Ve Pencere Camı

Günlük hayatta camla en çok pencere camı ve şişe camı olarak karşılaşırız. Her ikisi de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ sistemine sahip camlardır. Bunlardan başka, camın özelliğini geliştirmek üzere bileşimine MgO , Al_2O_3 gibi çeşitli oksitler ilave edilir. Bileşimine CaO yerine ağırlık bazında 1:1 oranında MgO ilave edilmesi, camın kristallenme hızını ve sıvılaştırma sıcaklığını düşürür. Az miktarda Al_2O_3 ilavesi de camın sağlamlığını artırır. Alümina ilavesi aynı zamanda camın suya karşı dayanımını da artırır. Şişe ve düz cam bileşimleri büyük oranda standartlaşmış olup %70 ile 73,5 oranında SiO_2 , %0,6 ile 2,0 oranında Al_2O_3 , %6 ile 11 oranında CaO , %1,5 ile 4,5 oranında MgO ve %13 ile 15 oranında Na_2O içerir. Bileşimdeki az miktardaki değişimler eritme, şekillendirme ve kimyasal dayanımla ilgili farklı gereksinimlerden kaynaklanır. Kullanılacak hammaddelerin saflık dereceleri çok önemlidir. Düşük kalite hammadde kullanıldığı zaman renksizleştirme gerekir. Son yıllarda düşük ağırlıklı, ince cidarlı ve aynı zamanda dayanıklı şişe yönündeki talep, camın homojenliği daha fazla dikkat edilmesini zorunlu kılmaktadır. Renkli şişelerin bileşimi de benzer olup, sadece verici oksitler yönünden farklıdır.

2.5.2.2. Oksit İçermeyen Camlar

2.5.2.2.1 Halojen Camlar

BeF_2 , ZnCl_2 , ZrF_4 , HfF_4 gibi çeşitli halojen bileşikleri de cam oluştururlar. Halojenler elektron ilgileri en yüksek olan elementlerdir. Bu nedenle halojen camların en büyük dezavantajları, kristallenmeye yatkınlıkları ve suya veya neme karşı hassasiyetleridir. Buna rağmen özellikle optik özellikleri yönünden ilginçtirler. Yüksek IR geçirimlerinden dolayı, bilhassa 1-5 μm . bölgesinde, çok düşük kayıplı fiber optik kablo yapımı için, özellikle florür camları üzerinde durulmaktadır. Bu konuda, 2 ile 5 μm çaplı fiber optik kablo için en güçlü aday florazirkonat camıdır.

2.5.2.2.2 Kalkojen Camları

Bileşiminde kalkojen elementlerden (S, Se, Te) en az biri bulunan ve bunların yanında Ge, Si, As, Sb ve bazı diğer elementlerden biri ya da bir kaç bulunan camlardır. Gerek yapıları gerekse yapıyı oluşturan atomlar arası bağların nitelikleri yönünden diğer cam sistemlerinden farklıdır. Kovalent bağlı malzemeler olup, cam yapıcı atomların atom numaraları arttıkça; camın dielektrikliği azalır ve cam bağların tipi ve görünüş yönünden metalik özellik kazanır. Bunların birçoğu yarı iletken özelliğe sahip olup, tayfin görünür bölgesinde saydam değildirler. Kalkojen camlar, bilhassa optik ve elektrik özellikleri yönünden önemlidirler. Kırmızı altı bölgedeki geçirimleri yüksek olup bu özelliklerinden dolayı teknolojik öneme sahiptirler. Kalkojen camların optik özellikleri, bileşimdeki maddelere karşı çok hassas olup, kullanılan elementlerin saflığı ve eritme işlemi sırasında sistemin temizliği, bilhassa oksijenin uzaklaştırılması çok önemlidir. Genellikle yalıtılmış silika tüpler içinde üretilirler.

2.5.2.2.3 Nitrat, Sülfat ve Hidrojen Bağlı Camlar

Bazı iyonik tuzların karışımları, örneğin KNO_3 - CaNO_3 , sudaki çözeltileri de cam halinde elde edilebilir. Ayrıca KHSO_4 - NaHSO_4 karışımı ve K_2SO_4 , ZnSO_4 gibi sülfat tuzlarını içeren sistemlerde de cam oluştururlar. Camı oluşturan atomlar arası bağlar, camın kristallenmesi ve dengeliliği açısından çok önemlidir. Oksit camlarında bağlar kısmen kovalent kısmen de iyonik olabilir. Nitrat ve sülfat camlarında ise tamamen iyoniktir. Bir grup cam da vardır ki, yapısal olarak hidrojen bağlıdır. Bunlar tamamen hidrojen bağlı bir madde olan suyu da içerdikleri için su esaslı camlar olarak adlandırılırlar. Su, su buharının çok düşük sıcaklıklarda, yaklaşık -147°C , yoğunlaştırılması ile camsı yapıda elde edilebilir.

2.5.2.2.4. Metalik Camlar

Son yıllarda cam konusundaki en önemli buluşlardan biri, birçok camsı yapıda metal alaşımının elde edilebileceğinin anlaşılmasıdır. Eriyiklerin, kristallenmeyi önlemek için oksit camı eriyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerekir. Bu nedenle,

malzemenin kalınlığı boyunca ısıyı çok hızlı uzaklaştırılabilmesini sağlayabilmek için metalik camlar çok ince tabaka veya şerit şeklinde üretilebilir. Çeşitli yöntemlerle metalik cam oluşturmak mümkünse de, en yaygın olarak kullanılan yöntem, sıvı fazdan soğuk bloklu eriyik savurma yöntemidir. Bu yöntemle kristallenme tehlikesi olmadan değişik kompozisyonlarda metal-metal (özellikle geçiş metalleri Fe, Ni, Co, vs.) ve metal-metalloid (B, P, C, Si) metalik camlar elde edilebilir. La-Ni-Cu, Mg-Y-Cu-Ni, Zr-Ni-Cu-Al ve Zr-Ti, Cu-Be sistemleri ile makul hızda soğutarak camsı metallerin elde edilebildiği bilinmektedir. Keşfedilmeleri yeni olmasına rağmen, üstün özelliklerinden dolayı geniş ilgi ve uygulama alanı bulmuşlardır. Özellikleri çok geniş aralıklarda değişir. Bazıları, çok yumuşak ve elastik olma özellikleri yanında çok yüksek dayanıklılığa sahiptirler. Diğer bazı bileşimler ise, kimyasal korozyona karşı çok dayanıklıdır. Metalik camlar, özellikle manyetik özellikleri yönünden büyük ilgi görmüştür. Çok düşük bir manyetik alan uygulamak sureti ile kolayca manyetik hale getirilebilirler. Bu özelliklerden dolayı, elektrik ve elektronik alanda, transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazı kafası, termomanyetik kayıt ortamı ve kuvvet sistemlerinde, manyetik anahtar olarak önemli uygulamalarda yer bulmuşlardır. Isıl işleme karşı çok duyarlıdırlar ve birçok özellik, ısıl işlem sırasında zamana bağlı olarak değişir. Kristal halinde olduğu gibi, çok iyi ısı ve elektrik ileticisidirler.

Cam oluşturan sistemlerin çeşitliliği ve elde edilen camların özelliklerindeki farklılıklar, camın özellikleri ile ilgili genel ifadelerin kullanılmasını güçleştirmektedir. Bu bağlamda cam “cam çok iyi bir yalıtıcıdır” kanısı artık geçersizdir.

2.5.2.3.Cam Seramik

Cam seramikler lityum oksit, alümine ve silikat esaslı camların kontrollü bir şekilde kristallendirilmesi ile elde edilen, büyük teknolojik öneme sahip malzemelerdir. Camın kristallenmesi için kristallenmeye çekirdek oluşturacak katkılara gerek vardır. Bunlar, genellikle camın erime aşamasında cam içinde kolayca çözünen ama daha düşük sıcaklıklarda camdan ayrışma eğilimi gösteren maddelerdir. Bunun için genellikle TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 gibi oksitler veya bunların karışımı ile FeS, CuS, PbS, CdS gibi sülfürler ve CaF_2 gibi florürler kullanılır. Normal cam üretim yöntemleri ile

şekillendirilen cam, iki aşamalı bir kristallenme yöntemine tabi tutulur. Önce camın tavlama noktasının 51-150 °C üzerindeki sıcaklıklarda çekirdek oluşumu sağlanır. Sonra daha yüksek bir sıcaklıkta camın kristallenmesi sağlanır. Kristallenen kısımlar kusur içermez, çoğunlukla saydam değildirler ve camdan oldukça farklı fiziksel özelliklere sahiptirler. Büyük oranda normal seramiklere benzerler.

Lityum alümine silikat camlarından oluşturulan cam seramiklerin bazıları termal şoka son derece dirençlidir. Bu özelliklerinden dolayı pişirme kaplarının, gaz ya da kömür ateşi için tencerelerin, astronomik teleskopların ayna alt tabakalarının ve füzelerin konilerinin yapımında kullanılır. [29]

3.MATARYEL VE METOT

3.1. EPR Spektrometresi

EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ rezonans şartını yerine getirecek biçimde tasarlanmış olmalıdır. Değişkenler mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alandır. EPR geçişleri 3-40 GHz mikrodalga frekans aralığında oluşmaktadır ve bu nedenle de manyetik alanın da bu aralıkta olması gerekmektedir. EPR spektrometresinde teknik nedenlerden ötürü mikrodalga frekansını sürekli olarak değiştirmek çok zor olduğundan, mikrodalga frekansı sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilerek geçişler gözlenir. Bu nedenle EPR spektrometresinde, istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klystron ve hassas olarak ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı bulunmalıdır. EPR spektrometreleri belirli mikrodalga frekanslarında, yani belirli band aralıklarında yapılır. Bu band aralıkları şu şekildedir:

S Bandı: 3 GHz

X Bandı: 10 GHz

K Bandı: 24 GHz

Q Bandı: 35 GHz

Şekil 3.1’de EPR spektrometresinin blok diyagramı görülmektedir. EPR spektrometresi, mıknatıs sistemi, kaynak sistemi, klavuz ve kavite sistemi, modülasyon ve algılama sistemi ve çıkış birimlerinden oluşmaktadır.

3.1.1. Mıknatıs Sistemi: Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı manyetik alan üretebilen ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşmuş bir sistemdir. Bir yüksek akım kaynağı ile bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlanarak istenilen değerde manyetik alan üretilir.

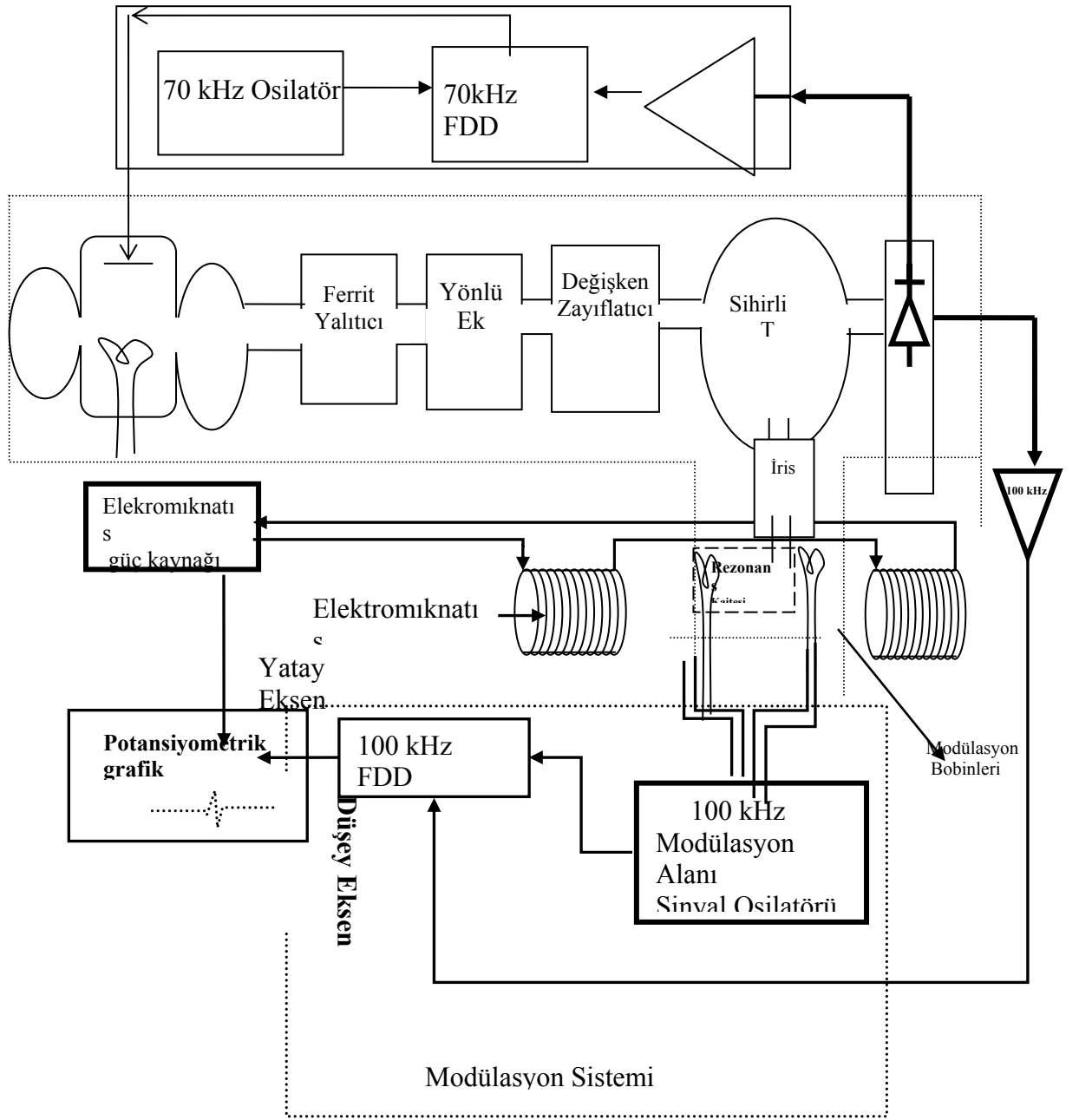
3.1.2. Kaynak ve Kılavuz Sistemi: Mikrodalga frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten bir sistemdir. Mikrodalga kaynağı olarak çoğunlukla klystron kullanılmaktadır. Klystron, düşük güçte ve dar bandta kararlı

mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların hızlarını mikrodalga bölgesinde bir frekansta modülasyona uğraması prensibiyle çalışır. Hızları periyodik olarak artıp azalan elektronlar bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Küçük bir frekans aralığında, frekansın değiştirilmesi için kavite etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesi gerekir.

Mikrodalga frekansının çok yüksek olmasından dolayı yüzey etkisi nedeniyle normal iletkenlerde kayıp çok fazladır. Bu nedenle mikrodalga iletim elemanı olarak dalga kılavuzu kullanılır. Dalga kılavuzları iyi iletken metal veya alaşımlardan, gereken geometrik şekillerde yapılmış tüplerdir.

Mikrodalga sistemden geri klystrona yansiyorsa, klystron frekansında düzensizlikler görülür. Yansımayı engellemek için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalga geçiren tek yönlü mikrodalga iletim elemanı olarak ferrit yalıtıcı kullanılır. EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga soğurucu madde istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalga'nın gücü zayıflatılabilir.

Klystron gelen mikrodalga'nın rezonans kavitesine yönelmesi ve kavitede örnekle etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalga'nın kristal algılayıcıya doğru yönelmesi sihirli T olarak adlandırılan elemanla sağlanır.



Şekil 3.1 X band EPR spektrometresinin blok diyagramı

3.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (OFK)

Rezonans kavitesinin çalışması gelen mikrodalga frekansına oldukça duyarlıdır. Klystron kararlı, sabit ve belirli frekansta mikrodalga üretilmesi gerekmektedir. Bu da otomatik frekans kontrol sistemi ile sağlanmaktadır. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalga'nın bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Bu sinyal, kristal algılayıcı çıkış akımından bir bant geçiren süzgeç yardımı ile ayrılır ve faz duyarlı algılayıcı (FDA) girişlerinden birine uygulanır. Sistem, esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile algılayıcı çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir çıkış voltajı verir ve bu voltaj klystronun hızlandırma plakasına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymalar önlenir. OFK sistemi kapalı bir devredir ve klystron tarafından sabit frekanslı mikrodalga üretilmesini sağlar.

3.1.4. Kılavuz ve Kavite Sistemi:

Kavite, örneğin konulduğu dikdörtgen prizma biçiminde bir kutudur. Kavitenin boyutu, şekil ve modları değişik amaçlar için farklı şekilde olabilmektedir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine olanak sağlayacak şekilde olmalıdır. Gerektiğinde örneğin soğutulup ısıtılması ve ışınlama yapılabilmesi için kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumu iris ile sağlanmaktadır. Bu uyum iletken bir vidanın kılavuz ile kavite arasında bulunan boşluğa daldırılması ile yapılır.

3.1.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alan modülasyon alanıdır ve kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerin 100 kHz'lik kaynaktan uygulanan sinüsel sinyalle sağlanır. Bu sistemin amacı elektronik işlemler için gerekli olan alternatif sinyali elde etmek ve kavitedeki örneklerle etkileştikten sonra yansıyan

mikrodalga'nın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlamaktır. Algılama sistemi üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren, katkılandırılmış yarı iletken'den yapılan bir kristaldir. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalga'nın bir kısmı soğurulduktan sonra geri kalan kısmı mikrodalga düzenleyicisi olarak kristal algılayıcıya düşer. Algılayıcıya gelen mikrodalga şiddeti Sıhırlı T'den kaviteye gelen mikrodalga şiddetinden küçüktür. Algılayıcı üzerine düşen mikrodalga şiddeti zamanla değişmiyorsa kristal algılayıcıda oluşan akım doğru akım (DA), mikrodalga şiddeti zamanla değişiyorsa alternatif akım (AA) olacaktır.

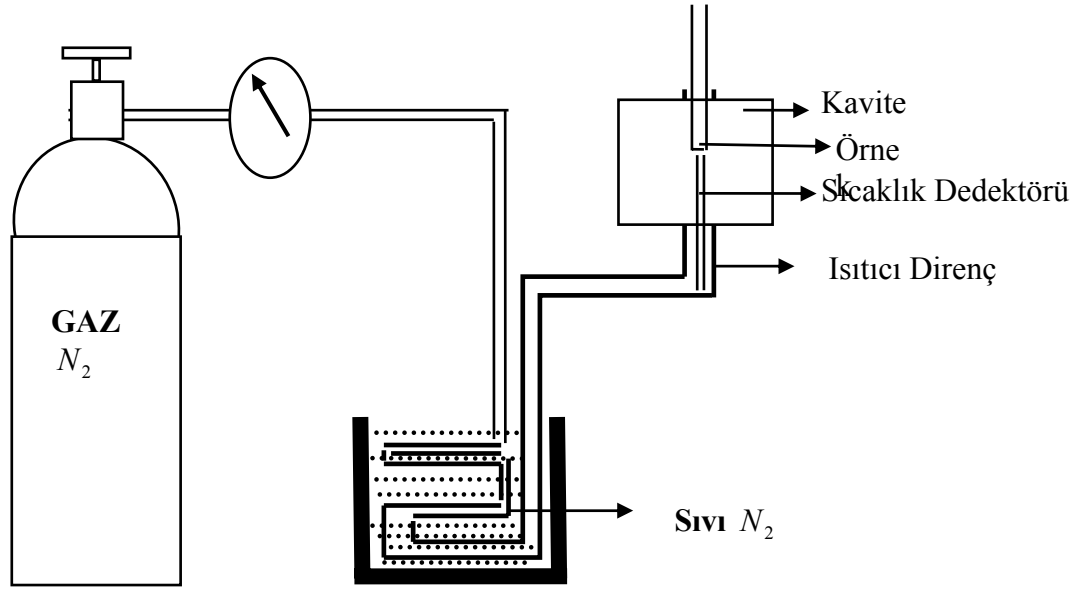
3.1.6. Çıkış Birimleri

Çıkış birimi spektrumun gözleendiği veya çizildiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Çıkış sinyalini veren FDA'nın girişlerinden biri modülasyon alanı sinyal üretetine, diğeri ise kristal algılayıcıdan bir band geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan modülasyon frekansındaki sinyale bağılıdır. Rezonans kavitesinde örnek, rezonans alan değeri etrafında Gaussien veya Lorentzien dağılıma uyan mikrodalga soğurur. Bu nedenle kristal algılayıcı çıkış sinyalinin genliği de rezonans alanı etrafında Gaussien veya Lorentzien dağılıma uygun olarak değişir, ancak FDA'nın diğeri giriş sinyalinin genliği sürekli sabittir. Bununla birlikte soğurma eğrisinin yükselen kenarında iki sinyal arasındaki faz farkı 0° iken, alçalan kenarda faz farkı 180° olur. Sonuç olarak FDA çıkış DA voltajı, soğurma eğrisinin aynısı olacaktır.

3.1.7 Değişken Sıcaklık Sistemi

Spektrometrenin diğeri bölümlerini etkilemeden sadece kavitede bulunan örneğin sıcaklığının değiştirilmesi için düzenlenen sistemdir. Şekil 3.2'de değişken sıcaklık sisteminin şeması verilmiştir. Sistemin çalışması için saf azot gazı ve sıvı azot gerekmektedir. Saf azot gazı ısı yalıtımlı bir kap içinde bulunan sıvı azota daldırılmış uzun bir iletken borudan geçirilerek sıvı azot sıcaklığına (77 K) kadar soğutulur. Soğutulan azot gazı eş eksenli ve vakum yalıtımlı bir borudan geçer. Sıcaklık genleşme katsayısı çok küçük, diamanyetik, görünür bölge ve üstü için saydam olma özelliklerine sahip bir maddeden yapılmış olan bu borunun girişine bir elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcaklık aralığında duyarlı bir sıcaklık algılayıcı yerleştirilmiştir. Algılayıcı olarak sıcaklık

katsayısı 50 ile 600 K arasında sabit olan ve sıcaklıkla doğrusal bir değişim sergileyen platin tel kullanılır. Soğutulan azot gazı, direnç tarafından istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak örnek üzerine gönderilir. Sıcaklık algılayıcı, gazın sıcaklığını elektriksel büyüklüklere çevirir ve gazın istenilen sıcaklıkta kalması amacıyla bağlı olduğu elektronik kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini veya akımı kesmesini sağlar. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda deney yapabilmek için azot gazı ile soğutma gerekmektedir.



Şekil 3.2: Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması

3.2.Cam Numunelerin Hazırlanması

Cam numunenin hazırlama işlemi belirli biçimde yapılır. Camın içeriğini oluşturan maddeler istenilen mol oranlarında karıştırılır. İçine incelenmek istenen paramanyetik iyon (ki bu çalışmada Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonlarını kullanılmıştır) katkılanır. Hazırlanan bu cam bileşenleri bir havanda öğütülür ve karıştırılır. İyice karıştırıldıktan sonra numune porselen krozelerde elektrikli yüksek sıcaklık fırınına konulur. Bileşimde cam yapımı için gerekli olmayan CO_2 , NO_2 , H_2O gibi maddelerin cam hamurundan uzaklaşması için 300-500 °C civarında 3-4 saat tavlanır. Sonra kalan cam hamuru 1200 °C sıcaklığa kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta en az 4 veya 5 saat bekletilerek reaksiyonun tamamlanması ve

camsının oluşumu sağlanır. Sonra da hızlı soğumaya bırakılır. Bu işlemlerin sonucunda amorf, homojen dağılımlı, bazen saydam ve bazen de saydam olmayan camsılar elde edilir.

3.3. Spektrumların Alınması Ölçümler ve Hesaplamalar

EPR spektrometresiyle spektrumu alınacak olan örneklerin öncelikle toz ya da kristal yapıda olması deneyin yapılışında izlenecek olan yolu belirlemektedir. Toz örnekler 4-5 mm çapındaki kuartz tüplere konularak, tek kristaller ise 360° dönebilen, 1° bölmeli bir goniometrenin diamagnetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile yapıştırıldıktan sonra rezonans kavitesine yerleştirilerek EPR spektrumları alınır.

Camsılarda paramanyetik merkezler bütün yönelimlerde olabildiğinden spektrum bu yönelimlerindeki sinyallerin üst üste gelmiş halini gösteren toz spektrumu benzeri olacaktır. Camsı madde spektrumları (toz spektrumları gibi) çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri ile incelenir [6].

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. VO²⁺ İyonu Katkılı Camsı Sistemlerin EPR Spektrumları

Camsı yapılara paramanyetik madde katılmadığı zaman EPR çizgileri gözlenemedi. Ancak camlar yapılırken belli bir miktar paramanyetik madde katıldığında camsı yapı oluşan bütün numunelerde EPR çizgileri gözlemlendi.

Bu çalışmada camsı içinde VO²⁺ paramanyetik merkezi oluşturmak için V₂O₅ molekülünden az miktarda başlangıç camsı karışımına eklendi. Bu biçimde hazırlanan camsı yapılarda, diğer tüm vanadyumlu komplekslerde olduğu gibi eksensel simetrik bir yapı görülmektedir. Spektrum eşleşmemiş elektron ile ⁵¹V çekirdeğinin oluşturduğu aşırı ince yapı etkileşmelerinin özelliğini taşımaktadır. ⁵¹V çekirdeğinin spini I=7/2 dir ve doğal bolluğu %99.76 oranındadır.

VO²⁺ iyonu katkıli spektrumlar eksensel simetri göstermektedirler. Bu nedenle spin Hamiltonien

$$H = \beta_e g_{//} H_z S_z + \beta_e g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{//} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (4.1.1)$$

olarak yazılabilir. Burada β_e elektronun Bohr manyetonu, $g_{//}$ ve $g_{\perp}$, $\bar{g}$ tensörünün sırasıyla paralel ve dik bileşenleri, $A_{//}$ ve $A_{\perp}$ aşırı ince yapı tensörünün paralel ve dik bileşenleri, H_x, H_y ve H_z manyetik alanın bileşenleridir. S_x, S_y, S_z ve I_x, I_y, I_z sırasıyla elektron ve çekirdek spin bileşenleridir. Çekirdek kuadropol ve çekirdek Zeeman etkileşme terimlerinin katkıları çok küçük olduğu için ihmal edildi [11]. Bu Spin hamiltonien denkleminin çözümü [12] aşağıdaki denklemlerde paralel ve dik bileşenler için ayrı-ayrı verilmektedir.

$$B_{//}(M_I) = B_{//}(0) - M_I A_{//} - \left\{ \frac{63}{4} - M_I^2 \right\} \frac{A_{\perp}^2}{2B_{//}(0)}, \quad (4.1.2)$$

$$B_{\perp}(M_I) = B_{\perp}(0) - M_I A_{\perp} - \left\{ \frac{63}{4} - M_I^2 \right\} \frac{A_{//}^2 + A_{\perp}^2}{4B_{\perp}(0)}, \quad (4.1.3)$$

Burada M_I vanadyum çekirdeğinin manyetik kuantum sayısıdır ve $\pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ değerlerini alır. Ayrıca paralel ve dik bileşenler için g değerlerine karşılık gelen spektrumun merkez değerleri

$B_{//}(0) = \frac{h\nu}{g_{//}\beta_e}$ ve $B_{\perp}(0) = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta_e}$ şeklinde ifade edilir. Burada h Planck sabiti, ν mikrodalga frekansıdır.

$A_{//}$ ve $A_{\perp}$ değerleri ise Denklem 2.4.1. ve 2.4.2 den

$$A_{//} = \frac{1}{7} \left[B_{//} \left(-\frac{7}{2} \right) - B_{//} \left(\frac{7}{2} \right) \right], \quad (4.1.4).$$

$$A_{\perp} = \frac{1}{7} \left[B_{\perp} \left(-\frac{7}{2} \right) - B_{\perp} \left(\frac{7}{2} \right) \right], \quad (4.1.5)$$

Olarak bulunur. Spektrumlarda frekans düzeltmeleri dpsh örneği ($g=2.0036$) kullanılarak yapıldı. Elde edilen ölçümlerden Denklem (4.1.2) ve (4.1.3) ile spin Hamiltonien parametreleri bulundu [13].

4.1.1. VO²⁺ KATKILI SODYUM KURŞUN BORAT (10Na₂O·25PbO·65B₂O₃) CAMSISININ İNCELENMESİ

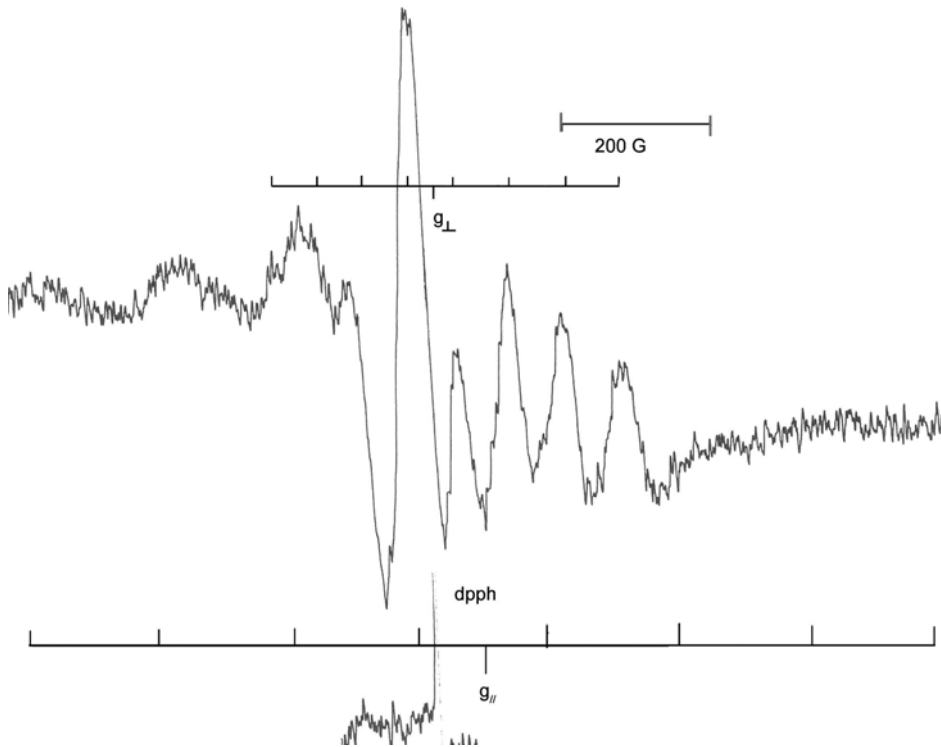
Sodyum kurşun borat camısını yapmak için molar oranlarda %10 Na₂CO₃, %25 PbO ve %63 H₃BO₃ karışımına eser miktarda V₂O₅ katkılıandırıldı. Karışım havanda iyice dövülerek olabildiğince homojen karışım olması sağlandı. Porselen kroze konularak elektrikli fırına yerleştirildi. 500 °C de bir saat tavlansarak uçucuların ortamdan uzaklaşması sağlandı. Ardından sıcaklık 1100 °C ye çıkarılarak reaksiyonun oluşumu sağlandı. Fırın bu sıcaklıkta dört saat bekletildi ve sonra da yavaş yavaş soğumaya bırakıldı. Tablo 4.1 de baryum borat camların bileşimlerindeki maddelerin mol yüzdeleri verildi.

Tablo 4.1. NaPbB ve bazı camsı bileşimleri

Cam	Sistem	Bileşik	Referans
A	NaPbB	$(10\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$	Bu çalışma
B	PbB	$(35\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$	[7]
C	LiPb	$(10\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$	[7]
D	KPbB	$(10\text{K}_2\text{O} \cdot 25\text{PbO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3)$	[7]

Bu işlemin sonucunda yeşilimsi renkte ve saydam bir cam oluştu.

VO^{2+} katkılanmış camsı numunelerin EPR spektrumları genellikle açık biçimde iki ayrı sekiz aşırı ince yapı çizgisi verir. Düşük şiddette ve büyük yarılma veren sekizli grup paralel bileşen, daha şiddetli ve küçük aşırı ince yapı yarılması veren sekizli de dik bileşenlerdir. Bu spektrum tetragonal bozunmaya uğramış oktahedral yapının tipik spektrumudur, yani VO^{2+} iyonu bu simetride bir kompleks oluşturmaktadır[3, 4].

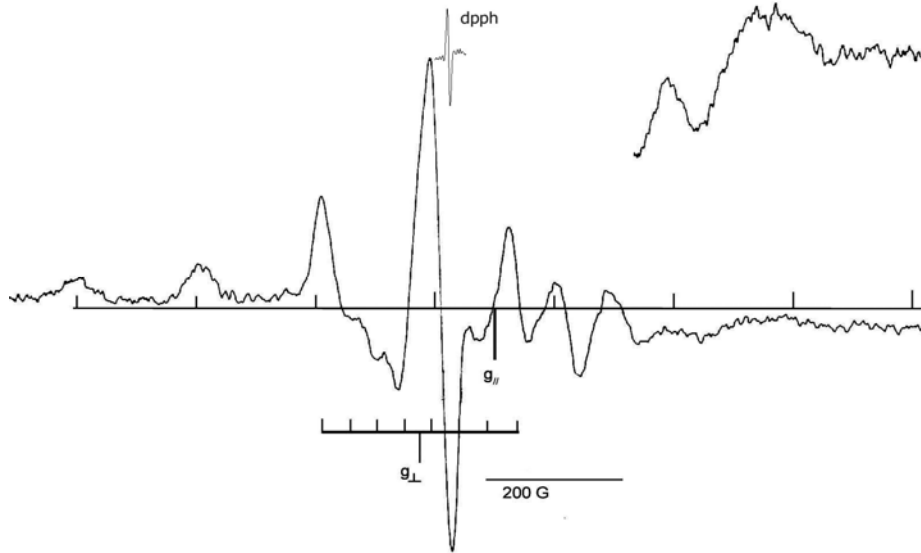


Şekil 4.1. NaPbB camısının EPR Spektrumu.

VO^{2+} katkılandırılmış NaPbB camının spekturum yapısı Şekil 4.1 de görülmektedir. Spektrum serbest elektronla $I=7/2$ spinli vanadyum çekirdeğinin aşırı ince yapı etkileşmesini göstermektedir. Spektrumun paralel ve dik bileşenleri daha önce yapılan çalışmalarla örtüşmektedir [5 –10].

4.1.2. VO^{2+} KATKILI ÇİNKO BORO SİLİKA ($30\text{ZnO} \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$) CAMSISININ EPR SPEKTRUMU

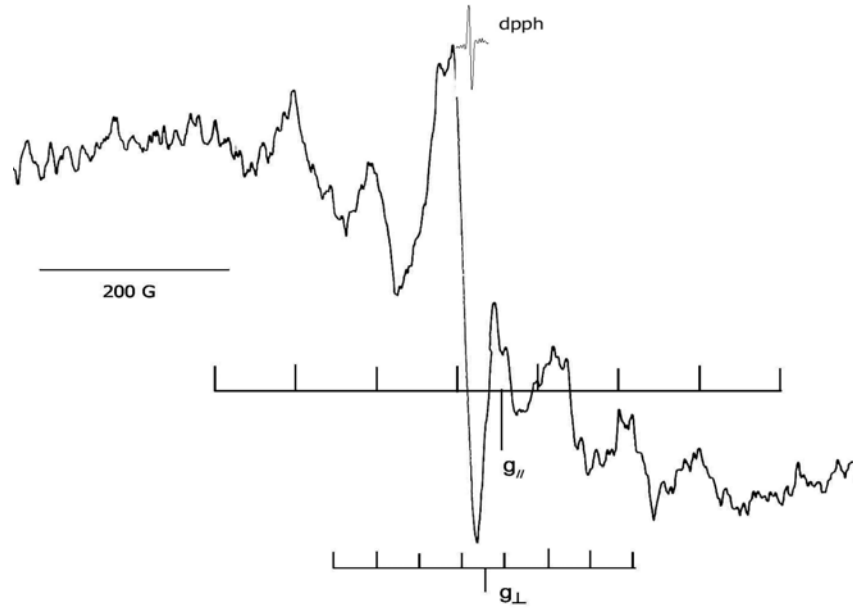
Çinko boro-silika (ZnBSi) camısını yapmak için başlangıç materyali olarak molar oranlarda %30 ZnO, %60 SiO_2 , ve %10 H_3BO_3 karışımına az miktarda V_2O_5 ilavesi yapılarak havanda iyice ezildi. Karışım porselen krozeye konularak elektrikli fırına yerleştirildi. Önce 400 °C sıcaklıkta uçucuların ortamdandan uzaklaşması için birkaç saat beklendikten sonra fırının sıcaklığı 1100 °C ye ayarlanarak ısıtılmaya başlatıldı. Fırın bu derecede 4 saat bekletildi. Sonra da fırın kapatılarak numune yavaş soğumaya bırakıldı. Bu işlemin sonucunda kahverengimsi parlak bir camı yapı oluştu. Bu cam numune EPR spektrometre cihazıyla incelendi ve Şekil 4.2.'deki gibi bir spektrum elde edilmiştir. Spektrumdan elde edilen EPR parametreleri Tablo 4.2 de verildi.



Şekil 4.2. Çinko Boro Silika (ZnBSi) camısının EPR spektrumu

4.1.3. VO^{2+} KATKILI YAPAY OPAL ($40\text{KF} \times 25\text{Na}_2\text{O} \times 5\text{LiSO}_4 \times 30\text{SiO}_2$) CAMSISININ EPR İLE İNCELEMESİ

Opal, doğal yollardan elde edilen yarı kıymetli (2 avro/gr) bir taştır ve çeşitli oranlarda sülfat ve yanında başka safsızlıklar içeren bir camsıdır. Bu camsıyı yapay yollardan elde etmek için KF, Na_2CO_3 , LiSO_4 ve SiO_2 bileşenlerinden değişik oranlarda karışımlar hazırlandı ve içine paramanyetik safsızlık olarak V_2O_5 katkılıdırıldı. En homojen ve çatlaksız camsı 40 mol KF, 22 mol Na_2CO_3 , 5 mol LiSO_4 ve 30 mol SiO_2 karışımından elde edildi. Ancak diğer oranlar da benzer sonuçlar vermektedir. Karışım havanda iyice ezilip öğütüldükten sonra 400 °C sıcaklıkta birkaç saat tavlanarak uçucuların ortamdandan uzaklaşmaları sağlandı. Ardından 1100 °C sıcaklığa çıkartılarak dört saat pişirildi. Akabinde fırın kapatılarak numune yavaş yavaş soğumaya bırakıldı. Oluşan camsı yapı amorf, beyaz, homojen ve mattır ve görünümü süt opal ile aynıdır. Bu camsıya ait spektrum şekil 4.3'te verildi.

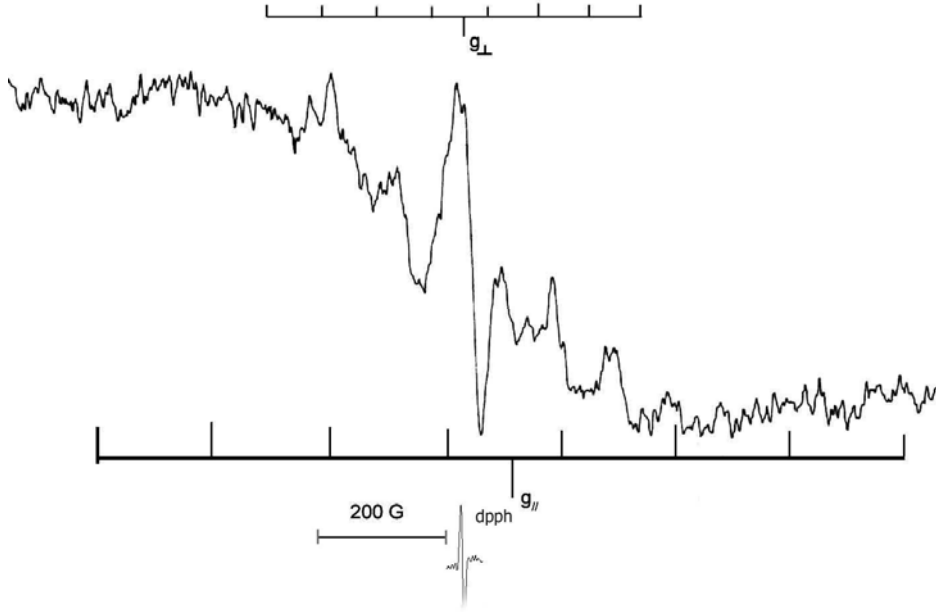


Şekil 4.3 . VO^{2+} katkılı yapay opal camsısının EPR spektrumu.

VO^{2+} katkılı yapay opal camsısının EPR spektrumundan ölçülen değerler Tablo 4.2 de verildi.

4.1.4. VO^{2+} KATKILI SODYUM ÇİNKO SİLİKAT (NaZnSi) ($35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2$) CAMSISININ EPR İLE İNCELENMESİ.

Sodyum çinko silikat (NaZnSi) camsisını yapmak için 35 mol Na_2SO_4 , 55 mol SiO_2 ve 10 mol ZnO karışımının içine az miktarda V_2O_5 ilavesi yapılarak havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütülerek karıştırıldı. Hazırlanan karışım porselen kroze konularak fırında önce uçucuların ortamdan uzaklaşması için 400°C sıcaklıkta birkaç saat tavlandıktan sonra sıcaklık 1100°C ye çıkarılarak 5 saat pişirildi. Sonra da fırın kapatılarak oda sıcaklığına soğuması beklendi. Sonuçta oluşan camı, mat ve beyaz renk almaktadır. Bu cama ait spektrum şekil 4.4' verildi.

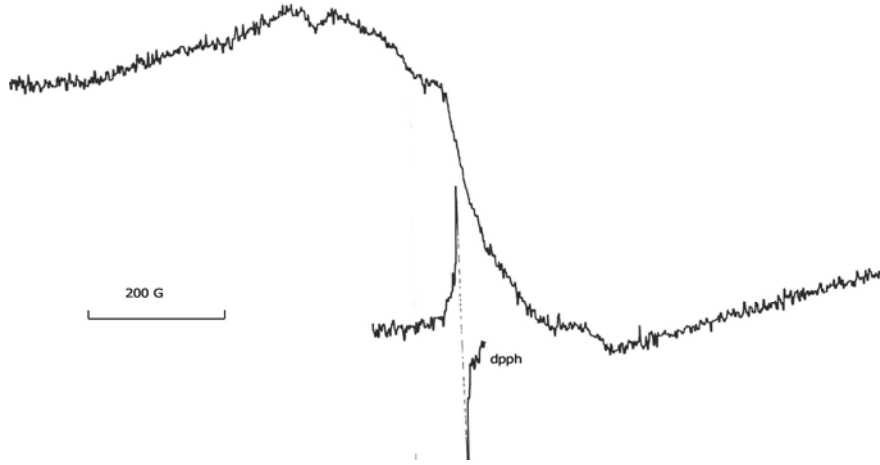


Şekil 4.4. VO^{2+} katkılı NaZnSi camsisının EPR spektrumu

Şekil 4.4'te verilen spektrumdan elde edilen EPR parametreleri Tablo 4.2'te verilmektedir.

Hazırlanan bazı karışımlarda VO^{2+} iyonu yapıya ya hiç girememekte, ya da çok az girmekte ve büyük oranda yapı içinde veya yüzeyde serbest halde durmaktadır. Bu durumda elde edilen spektrumlara bir örnek Şekil 4.5 de görüldüğü gibi serbest iyonun

oluşturduğu zarf üzerinde, yapıda oluşan çok az miktardaki kompleksin çizgileri gözlenebilmektedir.



Şekil 4.5 : VO^{2+} iyonu yapıya giremediğinde oluşan EPR spektrumu örneği. Serbest iyonun oluşturduğu zarf üzerinde düşük yoğunlukta oluşan kompleksin izleri de görünmektedir.

Tablo 4.2. VO^{2+} katkılı çeşitli camslarda spektrumundan ölçülen EPR parametreleri.

Camsı	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (G)	$A_{\perp}$ (G)
NaPbB	1.94	1.98	145	60
ZnBSi	1.95	2.0	164	37
Yapay opal	1.98	1.99	85	45
NaZnSi	1.95	1.99	150	65

Spektrumdan elde edilen değerlerle oluşan kompleks yapının moleküler yörünge parametrelerinin hesaplamaları Denklem 2.4.2 ve 4.1.4 ve 4.1.5 ve Kesim 2.4 de verilen diğer bilgilerin yardımı ile yapılarak Tablo 4.3 de toplanmıştır.

Tablo 4.3. VO²⁺ katkılı çeşitli camslarda ölçülen EPR parametrelerinden hesaplanan moleküler yörünge parametreleri.

Camsı	κ	$P(\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$1-\alpha^2$	$1-\gamma^2$	β^2
NaPbB	0.88	90	0.23	0.14	0.96
ZnBSi	0.58	92	0.38	0.20	0.99
Yapay Opal	0.58	90	0.43	0.90	0.46
NaZnSi	0.90	90	0.36	0.50	0.97

Tablo 4.3 de verilen bilgilere göre NaPbB camsisında $1-\alpha^2$ ve $1-\gamma^2$ değerleri küçüktür. Yani bu camsıda elektron düzlem içi σ bağında ve düzlem dışı π bağında fazla bulunmamaktadır. Bunun sonucunda kompleks daha genişlemiş ve şekil büyük oranda bozulmuş haldedir, çünkü bağ gevşektir. Öte yanda ZnBSi ve NaZnSi camsılarında elektron bu iki yörüngede orta değerlerde bulunmaktadır ve sonuçta bu bağlar biraz daha sıkıdır. Yani bu kompleksler biraz daha oktahedrale yakındır. Fakat yapay opal olarak belirlenen camsıda elektron yoğunluğu düzlem içi σ bağında orta değerlerde bulunurken düzlem dışı π bağında bir hayli yoğun bulunmaktadır. Bunun sonunda bu camsıda simetri eksenini daha kısadır, yani oktahedral yapı kare düzleme doğru bastırılmıştır. Tetragonal bir sıkışma ile bozulmuş olan oktahedral bir merkez için $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ ve $A_{\parallel} > A_{\perp}$ olduğu bilinmektedir.

4.2. Cu²⁺ KATKILI CAMSI SİSTEMLERİN EPR İLE İNCELENMESİ

Camsı numunelere Cu²⁺ iyonu katkılılandırıldığında gözlenen EPR spektrumları bu iyon için daha önce bildirilmiş başka camsı sistemlerin spektrumlarıyla büyük oranda benzerlik göstermektedir. Spektrum, eşleşmemiş elektron ile ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu çekirdeğinin aşırı ince yapı etkileşmesini ihtiva eder. ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu izotoplarının çekirdek spinleri I=3/2 ve doğal bollukları da sırasıyla %69.2 ve %30.8'dir (Wertz ve Bolton 1972). Ayrıca bu iki izotopun manyetik momentleri ve aşırı ince yapı yarılımları birbirlerine çok yakındır. Dolayısıyla çoğu spektrumda iki izotop ayırt edilemezler. Cu²⁺ iyonu için $M_I = -3/2$ ile $+3/2$ arası kuantum değerlerinden dolayı dört paralel ve dört dik aşırı ince yapı çizgisi gözlenmelidir. Spektrumlarda alçak alan seviyesindeki dört aşırı ince yapı yarılmasından

iki tanesi belirgin olarak görülmektedir. Diğer iki yarılma çizgileri ise bu ikisini eşit aralıklarla izlemektedir. Ancak dik bileşenlerin şiddetlerinin yüksek olması ve dar bir alana sıkışmaları nedeniyle özellikle paralel bileşenlerin son çizgisi - dik bileşenlerle üst üste geldiğinden - fark edilememektedir.

Camsı yapılardaki Cu^{2+} iyonlarının oluşturduğu yapılar yaklaşık eksensel simetri göstermektedirler ve dolayısıyla EPR spektrumları da eksensel simetrik özellik gösterecektir. Bu nedenle spektrum;

$$H = \beta_e g_{\parallel} H_z S_z + \beta_e g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (4.2.1)$$

eksensel spin hamitonienini ile temsil edilebilir.

Burada z simetri eksenini olarak seçilmiştir. Diğer semboller genel anlamlarıyla kullanılmıştır. Çekirdek Kuadropol moment ve Çekirdek Zeeman etkileşme terimi katkıları çok küçük olduğundan ihmal edilir. Her iki yerleşimde paralel ve dik olmak üzere dört çizgi vermektedir. Spin Hamiltonien denkleminin çözümü g ve aşırı ince yapı yarılmalarının esas eksen değerlerine bağlı bir ifade verir. Bu çözümler paralel ve dik bileşenler için sırasıyla;

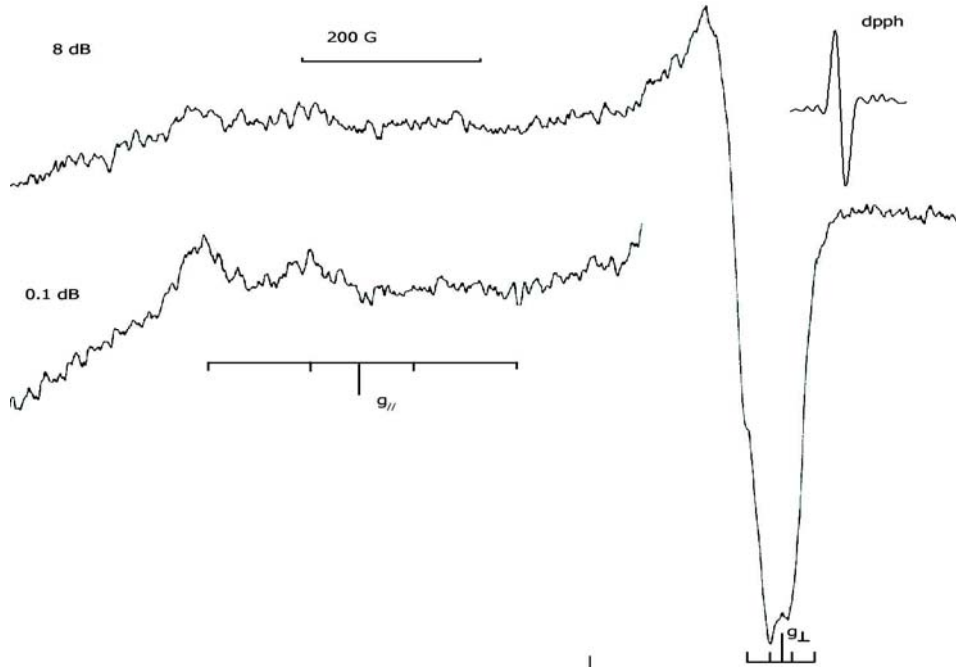
$$h\nu = g_{\parallel} \beta_e H + M_I A_{\parallel} + \left(\frac{15}{4} - M_I^2 \right) \frac{A_{\perp}^2}{2g_{\parallel} \beta_e H} \quad (4.2.2)$$

$$h\nu = g_{\perp} \beta_e H + M_I A_{\perp} + \left(\frac{15}{4} - M_I^2 \right) \frac{A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2}{4g_{\perp} \beta_e H} \quad (4.2.3)$$

şeklindedir. Burada M_I bakır çekirdeği için manyetik kuantum sayısı olup değerleri 3/2, 1/2, -1/2, -3/2 dir. h Planck Sabiti, ν mikrodalga frekansıdır. Bu denklemler kullanılarak spin hamiltonien parametreleri hesaplanabilir. Cu^{2+} iyonlarının çevrelerindeki yapı değişimleri g ve aşırı ince yapı yarılma değerlerine yansır [26].

4.2.1 Cu^{2+} KATKILI $(15\text{Zn} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2)$ (ZnCaSi) CAMSISI

Cu^{2+} katkılı $(15\text{Zn} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2)$ (ZnCaSi) camsısının hazırlanmasında çok sayıda denemeler yapılmıştır ve denemelerde değişik oranlarda karıştırılan maddelerden en uygunu 70 mol SiO_2 , 15 mol ZnO ve 15 mol CaO oranları olarak alınmış ve karışımın içine az miktarda CuSO_4 ilave edilerek havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Daha sonra karışım porselen kroze içinde elektrikli fırında $400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta birkaç saat bekletilmiş ve uçucu maddelerin uzaklaşmaları sağlanmıştır. Daha sonra da fırın $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa çıkarılarak 4 saat pişirilmiş ve sonra da soğumaya bırakılmıştır. Sonuçta oluşan cam mat ve kahverengindedir.



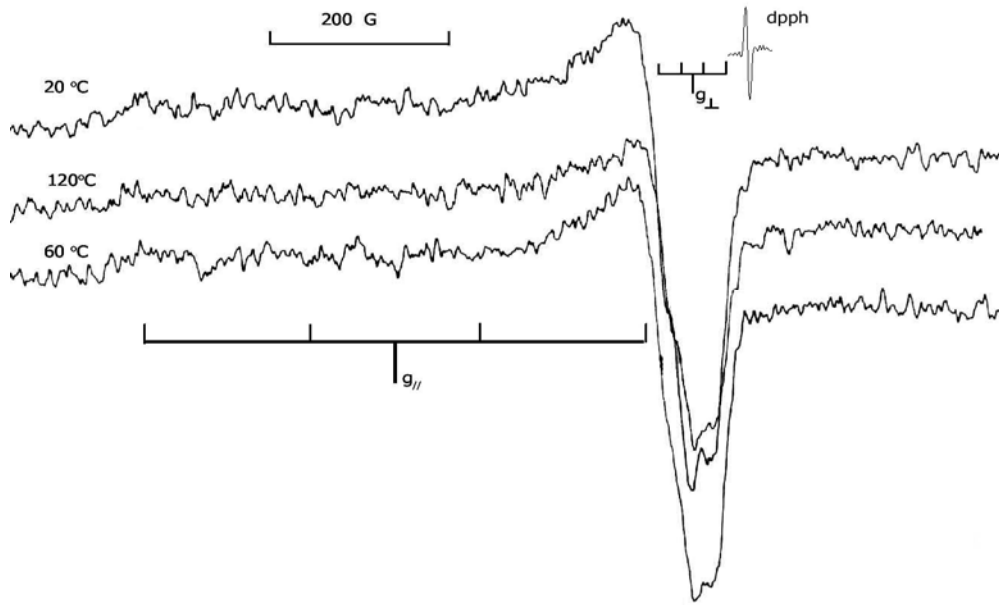
Şekil 4.6. Çinko kalsiyum silika (ZnCaSi) camsısının EPR Spektrumu.

ZnCaSi camsısının oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu Şekil 4.6 da görülür. Paralel ve dik bileşenler spektrumunda çözümlenebilmektedir. Bu bileşenlere ait g ve a değerleri Tablo 4.4’ de verilmiştir.

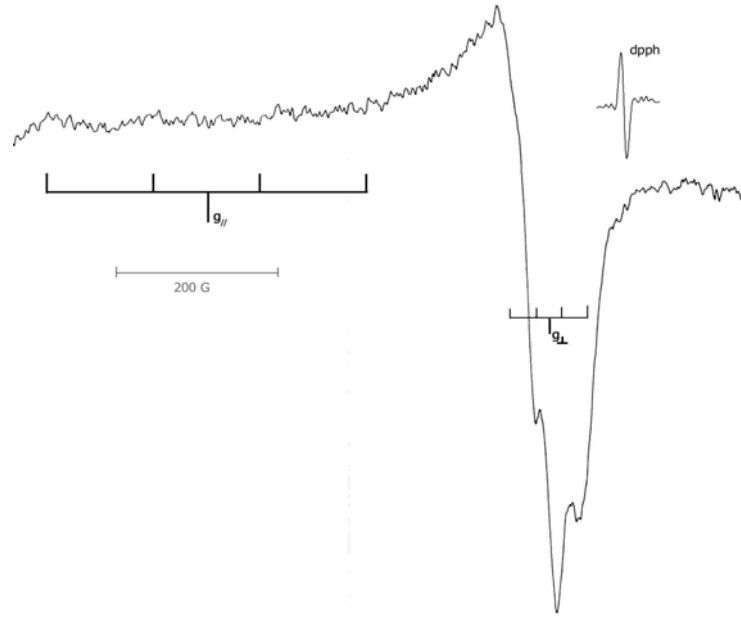
Bu değerler daha önce yapılan örneklerden elde edilen EPR parametreleriyle uyum içindedir.

ZnCaSi camısının farklı sıcaklıklarındaki spektrumlarında bir fark oluşmamaktadır (Şekil 4.7).

Bu camı ZnO yerine K₂O kullanılarak yeniden yapılmıştır fakat spektrumda hiçbir değişiklik gözlenememiştir. Cu²⁺ iyonu ağırlıklı olarak muhtemelen Ca veya Si atomları ile yer değiştirmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. Çinko Kalsiyum Silika camının farklı sıcaklıklardaki spektrumları.



Şekil 4.8. Potasyum kalsiyum silika (KCaSi) camsısının EPR spektrumu.
Camsı, ZnCaSi camsısında ZnO yerine K₂O konularak yapılmıştır.

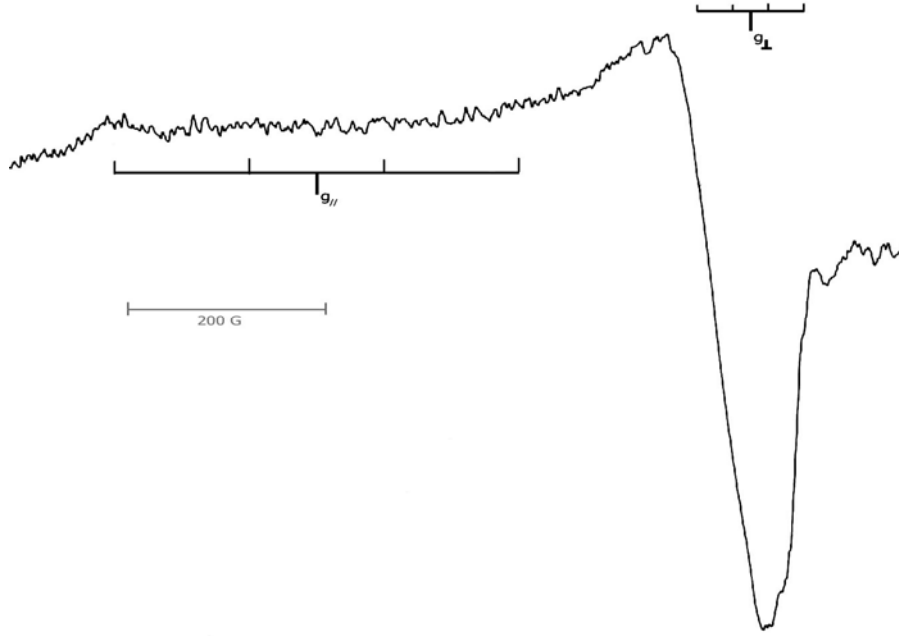
Tablo 4.4. Cu²⁺ iyonu katkılandırılmış çeşitli camsıların EPR parametreleri

CAM	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (G)	$A_{\perp}$ (G)
ZnCaSi	2.43	2.05	115	25
KCaSi	2.38	2.05	132	32
NaPbB	2.38	2.045	136	36
ZnSiB	2.38	2.05	135	36
KBaB	2.35	2.03	150	25
NaSi	2.36	2.045	160	27.5

4.2.2. Cu²⁺ İYONU KATKILANDIRILMIŞ SODYUM KURŞUN BORAT, NaPbB, (50Na₂O·15PbO·35B₂O₃) Camsısı

Sodyum kurşun borat (NaPbB) olarak da adlandırılan bu camsının bileşenleri olan 50 mol Na₂CO₃, 14 mol PbO ve 35 mol H₃BO₃ karışımının içine az miktarda CuSO₄ katılarak havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütüldü. Bu karışım porselen kroze içinde önce elektrikli fırında 500 °C sıcaklıkta 2 saat tavlansak uçucu olan bileşenlerin ortamdan uzaklaşması sağlanmış, ardından fırının sıcaklığı 1100 °C'ye çıkarılarak

pişirildi. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan cam hafif sarı renkte, parlak ve şeffaf bir hal aldı.



Şekil 4.9: Sodyum Kurşun Borat Camının EPR Spektrumu

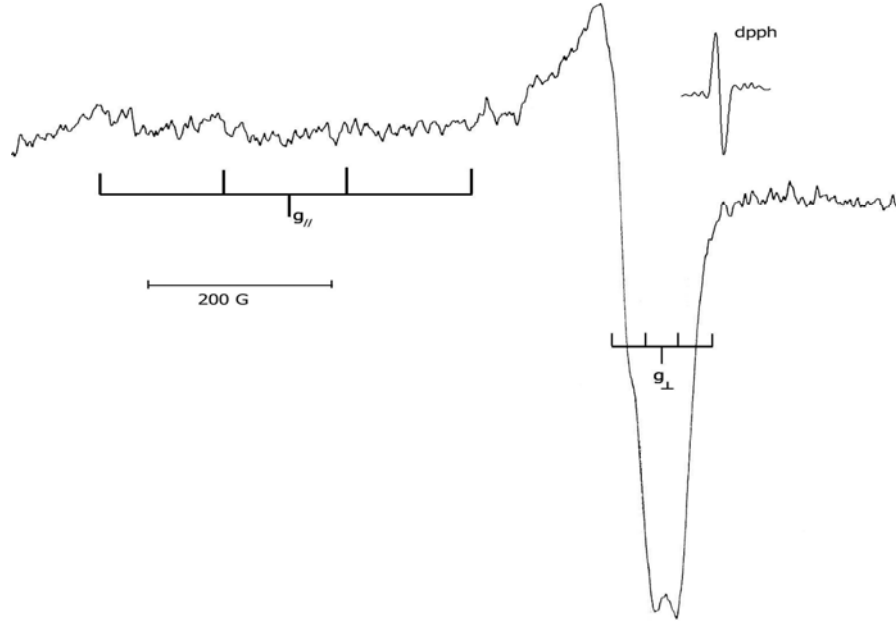
Bu camıya ait EPR parametreleri dpqh referansına göre düzeltmeler yapılarak tablo 4.4’de sunulmuştur.

4.2.3. Cu^{2+} KATKILANDIRILMIŞ ÇİNKO SİLİKA BORAT, ZNSİB, ($25\text{ZnO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$), CAMSISI

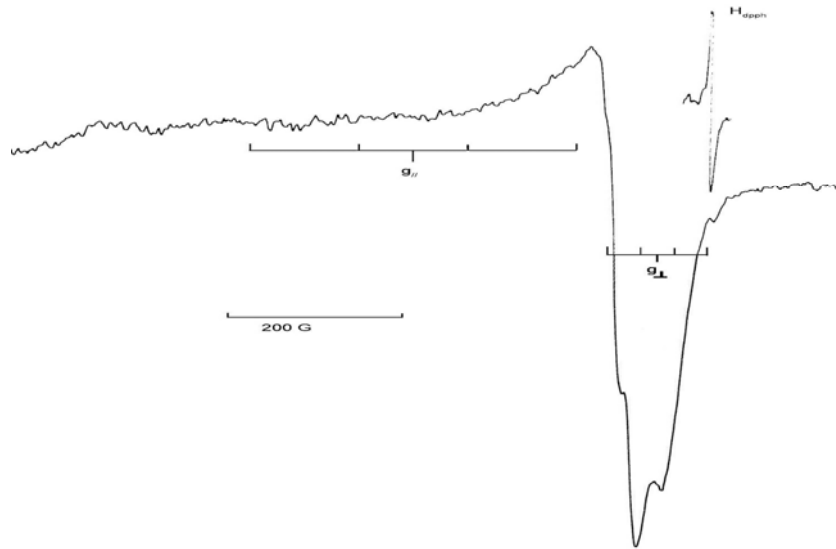
Çinko silika borat (ZnSiB) olarak adlandıracağımız bu camının bileşenleri 25 mol ZnO, 65 mol SiO_2 ve 10 mol H_3BO_3 olarak alınmıştır. Karışımına çok az miktarda CuSO_4 katkılanarak karışım havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Elde edilen bu cam hamuru elektrikli fırında önce 500 °C sıcaklıkta 2 saat tavlannmıştır. Sonra sıcaklık 1100 °C ’ye çıkartılarak 4 saat pişirildikten sonra soğumaya bırakılmıştır. Bu işlemin sonucunda mavi-yeşil tonlu, şeffaf bir camı yapı oluşmaktadır. Oluşan bu camıya ait EPR spektrumu şekil 4.10 da verildi. Bu camıya ait g ve A değerleri dpqh ($g = 2.0036$) referansına göre düzeltildi ve tablo 4.4’de verildi.

Bor camlarından bir başkası ise KBaB camı olarak bilinen potasyum baryum borat camıdır. Bu camın da elde edilmesi daha önce anlatılan yöntemle aynıdır.

Bileşenleri, 20 mol K_2CO_3 , 25 mol $BaCO_3$, 55 mol H_3BO_3 olarak belirlenmiştir. Bu karışımına az miktarda $CuSO_4$ karıştırılıp havanda iyice öğütüldükten sonra yukarıda diğer camsılara uygulanan tavlama ve pişirme işlemleri uygulandı. Sonuçta renksiz ve şeffaf bir cam oluşur. Camın renksiz olmasının nedeni potasyumdur. Bu cama ait spektrum Şekil 4.11’de ve EPR parametreleri Tablo 4.4’de görülür.



Şekil 4.10. Çinko Silika Borat (ZnSiB) camsısının EPR spektrumu

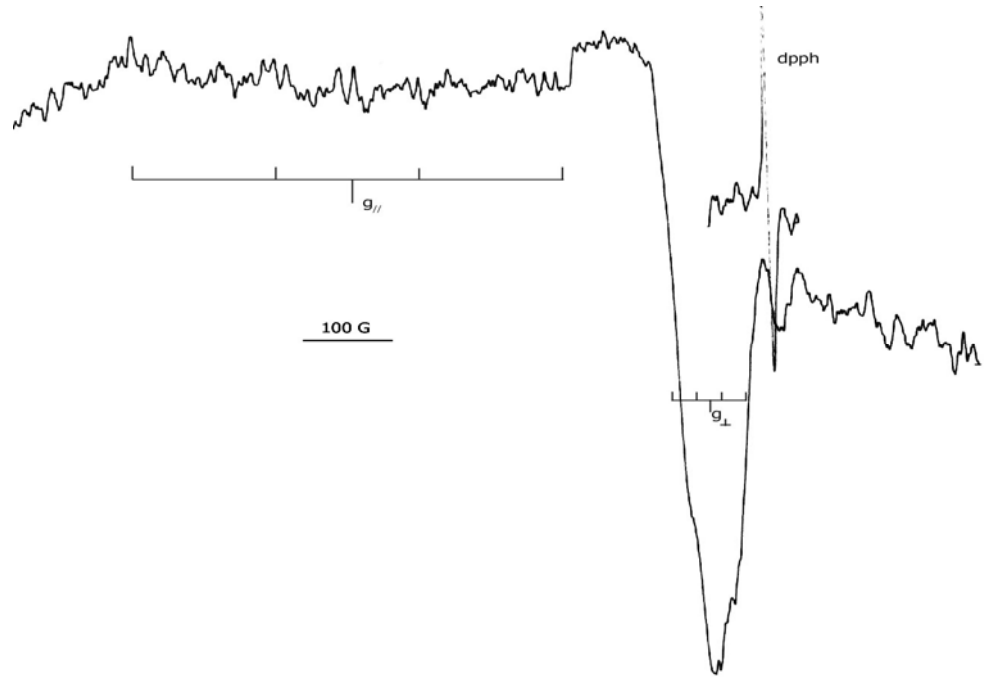


Şekil 4.11. Potasyum Baryum Borat (KBaB) camsısının EPR spektrumu

4.2.4. Cu^{2+} KATKILANDIRILMIŞ SODYUM SİLİKA, NaSi , ($65\text{SiO}_2 \cdot 35\text{Na}_2\text{O}$) CAMSISI

Bu camı elde etmek için 65 mol SiO_2 ve 35 mol Na_2CO_3 ve az miktarda CuSO_4 karıştırılarak havanda ince toz haline gelinceye kadar öğütüldükten sonra porselen krozeyle konularak 400°C sıcaklıktaki fırında 4 saat tavlandı. Daha sonra fırının sıcaklığı 1100°C ye çıkarılarak camsının 4 saat süreyle pişmesi sağlandı ve ardından da soğumaya bırakıldı. Bu işlemin sonucunda mavi renkli şeffaf bir camsı oluşur..

Bu camsıya ait EPR spektrumu şekil 4.12’de görülmektedir. EPR parametreleri de Tablo 4.4 de verildi.



Şekil 4.12. Sodyum silika camının EPR spektrumu

Cu^{2+} katkılı camslarda bu iyonun oluşturduğu merkezin yapısını hesaplamak için Denklem 2.3.6 ile Denklem 2.3.10 arasında verilen eşitliklerden yararlanılır ve her bir kompleks için merkez iyonun moleküler yörünge parametreleri hesaplanır. Bütün spektrumlarda Cu^{2+} iyonunun eksensel simetrik olduğu yaklaşımı yapılarak Denklem

2.3.6 ile 2.3.10 arası ifadelerde $g_x \approx g_y$ ve $A_x \approx A_y$ alındı. Bu yolla hesaplanan moleküler yörünge parametreleri Tablo 4.5 de görülür.

Tablo 4.5 Cu^{2+} katkılı camsılarda gözlenen bakır kompleksinin moleküler yörünge parametreleri

Camsı	α'^2	α^2	β^2	κ
ZnCaSi	0.90	0.99	0.006	0.32
KCaSi	0.91	0.99	0.009	0.32
NaPbB	0.93	0.98	0.011	0.31
ZnSiB	0.93	0.98	0.012	0.32
KBaB	0.94	0.99	0.005	0.31
NaSi	0.98	0.99	0.006	0.31

Moleküler yörünge parametrelerinin hesaplamaları ve doğrudan EPR parametreleri yapılan bütün camsılarda yapının birbirine benzer olduğunu gösterdi. α'^2 değeri yaklaşık 0.90 civarındadır ve Denklem 2.3.5 dalga fonksiyonu dikkate alındığında, $\psi = \alpha'(\alpha d_{x^2-y^2} + \beta d_{3z^2-r^2})$, eşlenmemiş elektronun ağırlıklı olarak Cu^{2+} iyonunun $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{3z^2-r^2}$ yörüngelerinde olduğunu ortaya koymaktadır. Yani elektron zamanının yaklaşık %90 kısmını bakır üzerinde harcamakta, kalan %10 kısmını ligandlar üzerinde geçirmektedir. Ayrıca Cu^{2+} iyonunun d yörüngelerindeki zamanının hemen-hemen hepsini $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde harcamaktadır. Bunun anlamı, bakırın merkezde olduğu oktahedral kompleksin z doğrultusunda sıkı bağ nedeniyle bastırılmış olduğu, kompleksin ekvatorial düzleminde daha az bulunması nedeniyle bağın daha zayıf ve dolayısıyla yapının kare düzleme doğru daha çok bozulmuş olduğudur. Benzer sonuçlar VO^{2+} katkılı camsılar için de elde edilmiştir.

Hem VO^{2+} katkılı, hem de Cu^{2+} katkılı camsılarda paramanyetik iyonlar camı örgüsünde başta Ca ve Zn atomları olmak üzere diğer metallerin yerine geçmektedirler ve ligandlar ağırlıklı olarak oksijen atomlarından oluşmaktadır. Bilinen cam ve camsılarda camın yapısına göre Si, Ge, P gibi atomlar yapı içinde düzensiz de olsa dört yanlarına birer oksijen ya da benzer başka bir atom veya grup olarak örgüyü oluşturmaktadır. Aynı yapı bu çalışmada yapılan camsılar için de geçerlidir. Ancak camı içine paramanyetik

iyon olarak ilave edilen safsızlıklar özellikleri gereği camsıda oluşan düzlemlerin altındaki ve üstündeki yapılarda başka atom veya gruplara bağlanmaktadırlar.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonları katkılandırılarak laboratuvar ortamında çeşitli camlar yapıldı ve EPR tekniği kullanılarak camsıların içine katkılandırılan paramanyetik safsızlıkların yaptığı komplekslerin yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Elde edilen g ve a_{iso} değerleri daha önce yapılan bu tür camlardan elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir. Her bir numune oda sıcaklığında incelendi. Bazı örnekler farklı sıcaklıklarda incelendi fakat spektrumlarında dikkate değer bir değişim gözlenemedi. Bu durum, yapılan camsıların incelendikleri sıcaklık aralığı olan 90 K ile 400 K aralığında herhangi bir değişime uğramadıklarını göstermektedir.

Camsı yapımında camsının türü (silika camı, fosfor camı, kükürtlü veya kurşunlu cam gibi), camsıyı oluşturan bileşenler, bileşenlerin oranları ve içine katılan diğer safsızlıkların miktarı camsının görünümünü ve diğer fiziksel özelliklerini değiştirmektedir.

Camsı yapımı zaman alıcı bir işlemdir. Buna rağmen farklı özellikte camlar elde edebilmek için çok fazla deneme yapmak gereklidir.

Camsı yapımında bileşenlerin miktarları yanında camsı yapıda olmaması gereken uçucu atom ve grupların tamamen ortamdan uzaklaşması için tavlama sıcaklığı ve süresi son derece önemlidir. Eğer hazırlanan karışım tavlama yapılmadan hızla eritilirse uçucular ortamdan tam uzaklaşmamış olacağından yapıyı bozabilirler.

Tavlama sıcaklığı ve süresi yanında pişirme veya bileşenlerin tam eritilerek reaksiyonun oluşması için gerekli sıcaklığa ulaşılması son derece önemlidir. Bunun için yeterli sıcaklığın elde edilebileceği yüksek sıcaklık fırını olmalıdır.

Bu çalışmada yapılan bir kaç tür camsı sadece EPR spektroskopisi ile incelenmiş ve camsı içinde oluşan paramanyetik merkezler yardımıyla yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunun yanında yapılan camsıların tepkimeye girdiği kimyasallar, optik, elektrik ve mekanik özellikler gibi özelliklerinin belirlenmesi, onların uygulama alanına sokulmaları için önemlidir.

KAYNAKÇA

- [1] Weil, Wertz ve Bolton 1972, EPR Elementary Theory and Practical Application John Wiley SONS INC.
- [2] Abragam, A. and Bleaney, B., 1970. Electron Paramanyetik Resonance of Transition Ions, 456, Clerendon Pres-Oxford.
- [3] G. Hochstrasser, Phys. Chem. Glasses 7 (1966) 178.
- [4] H. Toyuki, S. Akagi, Phys. Chem. Glasses 15 (1974) 1.
- [5] I. Chand, V.P. Seth, D. Prakash, S.K. Gupta, Phys. Chem. Glasses 40 (1999) 153.
- [6] H.G. Hecht, T.S. Johnston, J. Chem. Phys. 46 (1967) 23.
- [7] R. Rama Kumar , A.K. Bhatnagar , J. Lakshmana Rao Elsevier Material Letters 57 (2002) 178-182.
- [8] Md. Shareefuddin et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 255 (1999) 228±232
- [9] L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 165.
- [10] V.P. Seth, S. Gupta, A. Jindal, S.K. Gupta, J. Non-Cryst. Solids 162 (1993) 263.
- [11] A. Abragam, B. Bleaney, EPR of Transition Metal Ions, Clarendon, Oxford, 1970, p. 175.
- [12] B. Bleaney, K.D. Bowers, M.H.L. Pryce, Proc. Royal Soc. London A228 (1955) 147.
- [13] D. Kivelson, S. Lee, J. Chem. Phys. 41 (1961) 1896.
- [14] Rao, T.B. and Narayana, M., 1981. A Quantitative estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} Low-Symmetry Crystal Fields.
- [15] Bleaney, K.D. Bowers, K.D and Pryce, M.H.L, 1955. Roy.Soc., London,A228,166.

- [16] Sroubek, Z. and Zdansky, K., 1966. Journal Chemical Physics, 44, 3078.
- [17] Falk, K.E., Inaviva, E., Roos, B., Vanngard, T., 1970. Inorg.Chem. 9, 556.
- [18] Abragam, A., Preyche, M.H.L., 1951. Proc. Roy. Soc. A, London, 205, 556.
- [19] Rao, A.S., Lakshmana Rao, J., Lakshman, S.V.J.,1992. J. Phys. Chem. Solids, 53, 1221.
- [20] Prochaska, J.J., Schwindger, W.F., Schwarz, M., Bruk, M.H., Bernarducci, E., Lalancette, R.A., Potenga, J.A., Schegar, H.J., 1981. J. Am. Chem. Soc., 103, 3446.
- [21] Attanasio, D.,1977. J. Magn. Reson. 26, 81.
- [22] Atherton, N.M., 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications, Jhon-Wiley and Sons-New York.
- [23] Venkataraman, B., 1996. Five Decades of India, Indian Journal of pure and Applied Physics, 34, 273-305.
- [24] Kasthuriengan, S. and Soundararajan, S., 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $K_2Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$, Journal of Magnetic Resonance, 19, 357-364.
- [25] Kolonkowski, A., 1983. Phys. Chem. Glasses, 9, 116.
- [26] R,P, Sreekanth Chakradhar. A, Muralli. J, Lakshmana Rao. Journal of Alloys and Compounds 265(1998)29-37
- [27] Industrial Minerals, January- October, 1993
- [28] I. R. Norris Sheve , Joseph A. Brink, Çeviren: A. İhsan Çataltaş, Kimyasal Proses Endüstrileri
- [29] Emile R. Plumet, Derleyen: Gülçin Albayrak, Cam Teknolojisinin Temel İlkeleri / Cam Bilimine Giriş / Camın Yapısal, Fiziksel ve Kimyasal Nitelikleri, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Araştırma Müdürlüğü Teknik Yayınları.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erbaa’da doğdum. İlköğrenimimi Samsun, orta öğrenimimi Tokat’ta tamamladıktan sonra 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümüne girdim. 2001 yılında bu bölümü bitirip Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı yüksek lisans Programına kayıt oldum. 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir ilköğretim okuluna öğretmen olarak atandım. Halen bu görevimi sürdürmekteyim.