

**Li₂KNH₄(SO₄)₂ ve LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄
KARIŞIK TUZLARININ
EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ
EMEL KALFAOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ VE $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ KARIŞIK TUZLARININ
EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

EMEL KALFAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. İBRAHİM KARTAL

SAMSUN-2006

**Li₂KNH₄(SO₄)₂ ve LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄ KARIŞIK TUZLARININ
EPR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada; Li₂KNH₄(SO₄)₂ ve LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄ tek kristalleri; γ -ışınları ile ışınlanarak, değişik sıcaklıklarda EPR spektroskopisi ile incelendi. γ -ışınları ile ışınlanan Li₂KNH₄(SO₄)₂ ve LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄ tek kristallerinin, oda sıcaklığında; manyetik alan ab düzlemine paralel iken kaydedilen EPR spektrumlarında bir değişim gözlenemedi, fakat manyetik alan b*c ve ac düzlemlerine paralel iken kaydedilen EPR spektrumlarında spektrum çizgilerinin yönelime göre değiştiği gözlemlendi. Bunun nedeninin; radikallerin c ekseninde etrafında çok hızlı dönmesi sonucu olduğu düşünüldü.

EPR spektrumları simüle edilerek, radikallerin EPR parametreleri belirlendi. Belirlenen EPR parametrelerinden; kristallerin yapılarında, NH₃⁺, SO₃⁻ ve SO₄⁻ radikallerinin olduğu kanısına varıldı. Bu radikaller için bulunan sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldı ve uyumlu olduğu görüldü. NH₃⁺, SO₃⁻ ve SO₄⁻ radikallerinin oda sıcaklığında, iki kristal yapıda da eksensel simetriye sahip olduğu görüldü. Bu durum toz spektrumlarında da gözlemlendi.

Kristallerin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında, LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄ kristalinde tek, Li₂KNH₄(SO₄)₂ kristalinde iki tip NH₃⁺ radikali gözlemlendi. Bu merkezlerin g ve a_H değerleri aynı fakat a_N değerleri farklıdır.

Kristaller 113-373 K aralığında ısıtılırken ve soğutulurken incelendi. Sıcaklık değişimi, kristallerin yapılarında değişikliklere neden oldu. Li₂KNH₄(SO₄)₂ tek kristalinde sıcaklık düşürülürken 243 K'de yapısal faz geçişi gözlemlendi. Aynı geçiş kristal ısıtılırken 293 K'de gözlemlendi. LiK_{0.97}(NH₄)_{0.03}SO₄ tek kristalinde, sıcaklık düşürülürken 188 K'de, sıcaklık yükseltilirken de 251 K'de yapısal faz geçişi gözlemlendi.

Bu kristallerin toz örneklerinin de sıcaklığa bağımlılığı araştırıldı. Toz kristallerin, 113 K'de kaydedilen spektrumlarında NH₃⁺ radikalinin m_N=±1 yarımla çizgileri genişleyerek gözden kayboldu, sadece m_N=0 yarımla çizgileri gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: EPR, ESR, NH₃⁺ Radikali, Sülfat Radikalleri, Yapısal Faz Geçişi

THE INVESTIGATION OF MIXED SALTS

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ AND $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ WITH EPR TECHNIQUE

ABSTRACT

In this study; the single crystals of $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ and $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ were investigated with EPR spectroscopy after by irradiating with gamma rays at different temperatures. Any variation could not be observed in the EPR spectra of single crystals $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ and $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ irradiated by gamma rays, at room temperature, that recorded while magnetic field is parallel with ab plane, but it has been observed that EPR spectra have changed with orientation while magnetic field is parallel with b^*c and ac planes. It has been thought that the reason is the rotate of the radicals in about c axis very fast.

The EPR spectra were simulated and the EPR parameters of the radicals were determined. It is concluded from the determined EPR parameters, that the radicals in the structures of crystals were NH_3^+ , SO_3^- and SO_4^- . All the results were compared with the literature data, discussed and found to be in good agreement. It has been observed that NH_3^+ , SO_3^- and SO_4^- radicals, at room temperature, have axial symmetry in both crystals. This results was also consistent with powder spectra.

Two types of NH_3^+ radicals were observed in the single crystals of $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ and only one type NH_3^+ radical in the single crystals of $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ at room temperature, in the EPR spectra. The g and a_H values of these centres are the same but a_N values are different.

The crystals were investigated 113-373 K interval. Variation of the temperature has caused some changes in the structures of crystals. While lowering the temperature in single crystals of $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$, it a structural phase transition was observed at 243 K. Same transition was observed at 293 K while crystals were heating. Structural phase transitions were observed in $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ single crystals, its were cooling at 188 K and warming at 251 K.

Also the temperature dependence the powder samples of these crystals were investigated. As a result of this, it has been observed that $m_N=\pm 1$ lines become broad and disappeared and only $m_N=0$ lines remained, recorded at 113 K in powder crystals.

Key words: EPR, ESR, NH_3^+ Radicals, Sulphates Radicals, Structural Phase Transition

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam esnasında, bana bilimsel çalışma yöntemini öğreten, hiç bir yardımını esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim KARTAL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a, Sayın Yrd. Doç.Dr. Bünyamin KARABULUT'a ve hayatımın her noktasında yanımda olup, beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Emel KALFAOĞLU

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS KOŞULU	3
2.1. Manyetik Moment	3
2.2. Elektron Manyetik Momenti	4
2.3. Spin Manyetik Alan Etkileşmesi ve Rezonans Koşulu	6
3. SPİN HAMILTONİYENİ	9
3.1. Elektron Zeeman ve Spin Yörünge Etkileşmeleri	9
3.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	16
1. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	16
2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	19
3.3. Aşırı İnce Yapı Yarılması ve Perturbasyon Teorisi	22
3.4. Birden Fazla Çekirdekle Etkileşme	25
1. Birden Fazla Özdeş Çekirdekle Etkileşme	25
2. Özdeş Olmayan Çekirdeklerin Durumu	27
3.5. Işınlamanın Madde Üzerine Etkileri	30
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	32
4.1. EPR Spektrometresi	32
1. Mıknatıs Sistemi	32
2. Kaynak Sistemi	34
3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (AFK)	34
4. Kılavuz ve Kavite Sistemi	35
5. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi	35
6. Çıkış Birimleri	36
4.2. Değişken Sıcaklık Sistemi	37
4.3. Deneysel Eksen Takımı Seçimi	38
4.4. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	41
5. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
5. 1. $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$	42

1. Kristalin Hazırlanması	42
2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	43
3. Sonuçlar ve Tartışma	54
5.2. $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$	57
1. Kristalin Hazırlanması	57
2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	57
3. Sonuçlar ve Tartışma	63
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	65
7. KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti
J	Atomun toplam açısal momentumu
β	Bohr manyetonu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
i	Elektrik akım şiddeti
m_e	Elektronun kütlesi
S	Elektronun spin açısal momentumu
μ_s	Elektronun spin manyetik momenti
μ_j	Elektronun toplam manyetik momenti
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momenti
L	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
q	Elektronun yükü
\mathcal{H}	Hamiltoniyen
μ	Manyetik moment
β_N	Nükleer (çekirdek) manyetonu
m_p	Protonun kütlesi
g_e	Serbest elektronun g faktörü
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
a.i.y	Aşırı ince yapı yarıлması
E	Enerji
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki	4
Şekil 2.2. Elektron spin vektörünün $m_s = \frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi	7
Şekil 2.3. Serbest elektronun <i>Zeeman</i> yarılmaması	8
Şekil 3.1. Deneysel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri	11
Şekil 3.2. $S = 1/2$ ve $I=0$ için eksensel simetriye sahip toz kristal EPR spektrumu	15
Şekil 3.3. $S = 1/2$ ve $I=0$ için rombik simetriye sahip toz kristal EPR spektrumu	15
Şekil 3.4. $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler	23
Şekil 3.5. Hidrojen atomunun spin enerji seviyeleri ve izinli EPR geçişleri	25
Şekil 3.6. Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan özdeş çekirdekler için $n=3$ çekirdeğe kadar çizgi diyagramı ve şiddet dağılımları	26
Şekil 3.7. Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan üç özdeş çekirdek için EPR spektrumu	27
Şekil 3.8. Çekirdek spinleri, $I = 1/2$ ikisi özdeş biri farklı üç çekirdeğe ait EPR çizgi diyagramı ve şiddet dağılımları	29
Şekil 3.9. $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip ikisi özdeş, biri farklı üç çekirdeğe ait EPR spektrumu	29
Şekil 3.10. $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip üç özdeş çekirdek ve $I=1$ çekirdek spinine sahip tek çekirdekle etkileşmeyle oluşan EPR spektrumu	30
Şekil 4.1. Bir EPR spektrometresinin şeması	33
Şekil 4.2. Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması	37
Şekil 4.3. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi	40
Şekil 5.1. a) $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı b) $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin birim hücre yapısı	42
Şekil 5.2. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan <i>ab</i> düzleminde iken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	44

- Şekil 5.3. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan c eksenine paralel iken oda sıcaklığında kaydedilen a)EPR spektrumu b)çubuk diyagramı 45
- Şekil 5.4. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan ac düzleminde ve c eksenini ile 40^0 açısı yaptığı konumda oda sıcaklığında kaydedilen a) EPR Spektrumu b) çubuk diyagramı 46
- Şekil 5.5. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin açısına göre değişimleri 47
- Şekil 5.6. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin a) toz kristal EPR spektrumu b) spektrumun simülasyonu 49
- Şekil 5.7. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan c eksenine paralel iken a) sıcaklık düşürülürken b) sıcaklık yükseltilirken kaydedilen EPR spektrumları 50
- Şekil 5.8. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ toz kristalinin 113 K'de kaydedilen EPR spektrumu 51
- Şekil 5.9. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde iken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 58
- Şekil 5.10. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan c eksenini doğrultusunda yöneltildiğinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 58
- Şekil 5.11. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin açısına göre değişimleri 59
- Şekil 5.12. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin a) toz kristal EPR spektrumu b) spektrumun simülasyonu 61
- Şekil 5.13. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan c eksenini doğrultusunda yöneltildiğinde; sıcaklık düşürülürken kaydedilen EPR spektrumları 62

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Ölçümlerde esas alınan x, y, z eksen sisteminde ölçülen g faktörünün her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri. Tensor elemanlarının her üç eksenindeki indisleri dairesel sırayı izlemektedir	13
Tablo 3.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	21
Tablo 3.3. Çeşitli çekirdek spinleri ve sayıları için birinci merteye çizgi şiddet dağılımları	28
Tablo 4.1. Çeşitli kristal sistemlerinde; rastgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları	39
Tablo 4.2. Aynı spektrumun farklı eksenlerde, açılara göre durumu	41
Tablo 5.1. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikallerinin hidrojen aşırı ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri	47
Tablo 5.2. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikallerinin azot ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri	47
Tablo 5.3. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen sülfür radikallerine ait g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri	48
Tablo 5.4. γ -ışınları ile ışınlanan çeşitli maddelerdeki SO_4^- radikaline ait g değerleri	52
Tablo 5.5. γ -ışınları ile ışınlanan çeşitli maddelerdeki SO_3^- radikaline ait g değerleri	53
Tablo 5.6. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikalinin hidrojen aşırı ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri	60

- Tablo 5.7. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikalinin azot ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri 60
- Tablo 5.8. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen sülfür radikallerine ait g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri 60

1. GİRİŞ

Elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi tekniği ünlü Stern-Gerlach deneyinin sonucu ile başlar. Stern ve Gerlach 1922'de yaptıkları deneyde gümüş atomları buharından elde ettikleri paralel demeti, manyetik alandan geçirip toplayıcı plaka üzerine düşürdüler. Gelen demetteki atomların manyetik momentinin doğrultusu tamamen rastgeledir. Bunun sonucu, toplayıcı plakadaki birikmenin, gelen demetin çarptığı nokta etrafında simetrik ve sapmamış olması bekleniyordu. Stern ve Gerlach'ın gümüşle yaptıkları deneylerinde elde ettikleri sürpriz sonuç ise plaka üzerinde, ilk geliş doğrultusu üzerindeki bir nokta etrafında iki ayrı çizginin simetrik olarak ortaya çıktığıydı. Stern-Gerlach deneyinin sonuçları, gümüş atomunun yörüngesel açısal momentumunun sıfır, fakat spin açısal momentumunun $S = 1/2$ ile verildiği varsayılarak açıklandı. Böylelikle teorikte Fermi Dirac'ın ispatladığı spin açısal momentum kavramı deneysel ortamda da ispatlanmış oldu (B. H. Bransden and C. J. Joachain).

Elektron paramanyetik rezonansın en başarılı ilk incelemesini 1945'te Zavoisky; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ numunesi ile radyo frekans absorpsiyon çizgisini gözleyerek yaptı. O; rezonansı 4,76 mT manyetik alanda 133 MHz frekans için elektron Zeeman faktörünü $g=2$ buldu. Sonraki deneyler yüksek (mikrodalga) frekansta, 100-300 mT manyetik alanda, yüksek frekans ve alanın kullanımının avantajını gösterdi. İlk yıllarda EPR yalnızca temel fizikteki bazı sorunları çözmeye kullanılmıştır.

1960'larda büyük moleküller içeren biyolojik sistemleri örnek olarak inceleme alanını genişleten elektron paramanyetik rezonans, daha sonraları, canlı organlardan alınan örnekleri inceleme yoluna gitmiştir. Özellikle normal ve kanserli dokulardan alınan örneklerde g spektroskopik yarıma çarpanı ve spin yoğunluğu ölçümleri üzerine bir çok çalışma yapılmış ve nitel sonuçlar alınmıştır.

EPR spektroskopisi tekniğinde; temel nokta incelenecek atom ya da molekülün paramanyetik özellik göstermesi gerektiğidir. Paramanyetik maddeler atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulduran maddelerdir. Serbest bir ortamda rastgele yönelen eşlenmemiş elektronların, spinleri kuvvetli manyetik alan içinde alana paralel veya anti paralel olarak yönelirler. Bunlardan alana paralel olarak

yönelenler yüksek enerjili, antiparalel yönelenler düşük enerji seviyesindedirler. Sisteme bu iki durumun enerjilerinin farkı kadar bir enerji verilirse spin durumları arasında geçişler olur (Buna rezonans durumu denir).

EPR, sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir. Sisteme dışarıdan uygulanan durgun manyetik alan yanında, molekül içinde bulunan yerel manyetik alanlar da spin geçişlerini etkiler. Yerel manyetik alanların en başta gelen kaynakları, manyetik momentleri sıfırdan farklı olan çekirdekler, elektronun yörüngesi ve yakında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. Bu haliyle EPR; bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman; çizgi genişliği, çizgi şiddeti, çizgi yarılmaları, çizgi kayması, çizgi şekli ve durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer.

Spinlerin hem kendi aralarında, hem de kendi çevresi ile etkileşmeleri gözönünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür.

EPR spektroskopisinde incelenen paramanyetik maddeler; serbest radikaller, geçiş metal iyonları ve kompleksleri, biradikaller, iletim elektronları içeren sistemler ve örgü kusurlarıdır. Bunların yanı sıra diyamanyetik özelliğe sahip olan kimyasal bileşiklerden paramanyetik hale getirilen radikaller de incelenebilir. Radikaller fiziksel ve kimyasal yöntemlerle elde edilebilirler. Radikal elde etme yöntemlerinden bazıları şunlardır. Gama ve x ışınları ile ışınlama (radyoliz), morötesi ışınla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara karşı tutma, gaz fazında elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç, yavaş oluşan kimyasal reaksiyonların basamakları, hızlı oluşan reaksiyonlarda kullanılan spin tuzaklama yöntemi, moleküllerin davranış ve kinetiğini incelemeye, özellikle büyük biyolojik moleküllerin incelenmesinde kullanılan spin prob ve spin etiketleme gibi yöntemlerdir.

Bu çalışmada; $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ve $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalleri γ -ışınları ile ışınlanarak, kristaller üzerinde ne tür bozukluklar meydana geldiği ve oluşan bozuklukların buldukları ortamlardaki davranışları hakkında bilgi elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapıda oluşan NH_3^+ , SO_3^- ve SO_4^- merkezli radikaller incelenmiştir. Ayrıca iyonun çevresi ve kristal yapı hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS KOŞULU

2.1. Manyetik Moment

Klasik elektrodinamik kurama göre, alanı A olan bir dairesel sarımdan geçen I akımı, sarım düzlemine dik doğrultuda ve akım şiddeti ile alanın büyüklüğüne bağlı bir manyetik moment oluşturur. Yani;

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

dir. O halde sabit bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık, bu hareketinden ötürü bir manyetik momente sahiptir. Böyle bir parçacığın, yükü q , kütlesi m , dönme eksenine uzaklığı r ve çizgisel hızı v ise;

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

$$A = \pi r^2 \quad (2.1.2)$$

dir. Bu değerler 2.1.1 bağıntısında kullanılırsa; manyetik momentin büyüklüğü

$$\mu = \frac{1}{2} qvr \quad (2.1.3)$$

şeklinde elde edilir. Bu bağıntı

$$\mu = \frac{q}{2m} mvr \quad (2.1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$J = mvr \quad (2.1.5)$$

ifadesi parçacığın dönme eksenini göre açısal momentumunun büyüklüğüdür. O halde,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{J} \quad (2.1.6)$$

yazılabilir.

Sabit bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacığın açısal momentumuna bir manyetik moment karşılık gelir. Başka bir deyişle, yüklü bir parçacığın açısal momentumu onun manyetik momenti ile orantılıdır. Bu orantı katsayısına jromanyetik oran denir ve

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (2.1.7)$$

ile gösterilir. Bu tanıma uygun olarak manyetik moment ile açısal momentum birbirine

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.1.8)$$

ifadesi ile bağlanır.

Elektron paramanyetik rezonansın nedenini oluşturan elektron ve proton için manyetik moment kavramını oluşturalım.

2.2. Elektron Manyetik Momenti

Bir elektron, yörünge ve spin hareketi olmak üzere iki dönü hareketine sahiptir. O halde yörünge hareketinden doğan yörünge açısal momentumu ile spin hareketinden doğan spin açısal momentumuna birer manyetik moment karşılık gelir.

Elektronun yükü $-e$, kütlesi m_e ve yörüngesel açısal momentumu \vec{L} ile gösterilirse; 2.1.6, 2.1.7, 2.1.8 bağıntıları

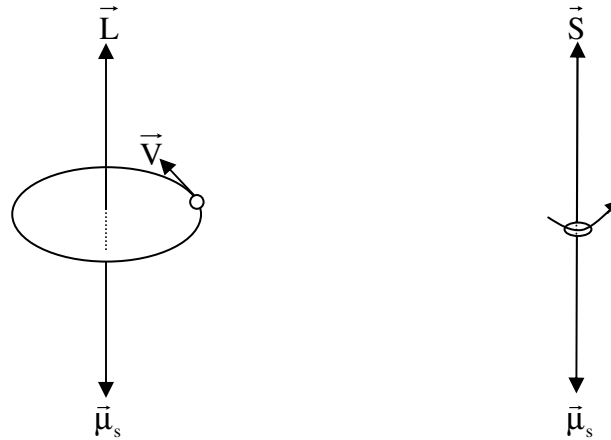
$$\vec{\mu}_\ell = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.2.1)$$

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e} \quad (2.2.2)$$

$$\vec{\mu}_\ell = -\gamma_e \vec{L} \quad (2.2.3)$$

değerlerini alır.

Buna göre bir elektronda, yörünge açısal momentumuna daima zıt yönde bir manyetik moment karşı gelir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki

Öte yandan bir elektronun \vec{S} spin açısai momentumuna karşı gelen manyetik moment, klasik olarak hiçbir açıklama şekli olmayan

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad (2.2.4)$$

bağıntısı ile verilir.

Burada da spin açısai momentum vektörü ile manyetik moment vektörünün birbirine zıt olduğu görölmektedir.

Bir makroskopik sistemde birçok elektron olacağı için bunları; spin ve yörünge hareketleri toplam açısai momentum vektörü ile belirlenir. Bu etkin açısai momentum vektörü \vec{S} ile gösterilirse, onunla uyuşan manyetik moment,

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (2.2.5)$$

bağıntısı ile verilir.

Burada g orantı katsayısıdır ve *Spektroskopik Yarılma Çarpanı* ya da *Lande' g Faktörü* olarak isimlendirilir.

Saf yörüngesel hareketler için g=1 ve saf spin açısai momentumlar için g=2 dir.

Eğer g=1 alınırsa 2.2.5 bağıntısı (salt yörünge için), 2.2.1 bağıntısına indirgenmiş olur.

Eğer g=2 alınırsa 2.2.5 bağıntısı (salt spin için), 2.2.4 bağıntısına indirgenmiş olur.

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.2.7)$$

olmak üzere; eğer hareket salt yörüngede ise; S=0, J=L

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

$$g=1$$

eğer hareket salt spinden geliyorsa; L=0, J=S için

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

$$g=2$$

elde edilir. Fakat g faktörü her iki değerden de farklıdır. Serbest bir elektronun yörüngesel açısal momentumu ($L=0$) olduğundan $g_e=2$ olması beklenirken; göreceli hareket etkisi yüzünden $g_e=2.0023$ olur. Göreceli Dirac denklemlerinin çözümü sonucu bu değer kuramsal olarak $g=2.002319288$ olarak bulunmuştur (Tapramaz,1991).

Elektron ve çekirdek spinleri için 2.2.5 bağıntısı

$$\beta = \frac{e}{2m} \hbar \quad (2.2.8)$$

Bohr magnetonu olarak tanımlanarak;

$$\bar{\mu}_e = -g \frac{q\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta \vec{S} \quad (2.2.9)$$

$$\bar{\mu}_N = -g_N \frac{q\hbar}{2m_p} \vec{I} = -g_N \beta_N \vec{I} \quad (2.2.10)$$

biçiminde yazılır. \vec{S} ve \vec{I} sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri ve q elektronun yüküdür. β ve β_N ile tanımlanan sabit katsayılar sırası ile elektron ve çekirdeğin Bohr magnetonlarıdır ve değerleri

$$\beta = 9.27408 \cdot 10^{-21} \text{ erg/gauss ve}$$

$$\beta_N = 5.05095 \cdot 10^{-24} \text{ erg/gauss'tur.}$$

2.3. Spin Manyetik Alan Etkileşmesi ve Rezonans Koşulu

Manyetik dipol momenti $\bar{\mu}$ olan bir parçacık \vec{H} şiddetindeki bir manyetik alan içine konulduğu zaman dipol momentinin alanla etkileşme enerjisi;

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

olur. Burada dipol moment elektron spininden kaynaklandığı için Denklem 2.2.9 ($\bar{\mu}_e = -g\beta \vec{S}$) kullanılarak enerji;

$$E = g\beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.3.2)$$

şeklinde yazılır.

Manyetik alan doğrultusu, kartezyen koordinat sisteminde z eksenine doğrultusunda alınır, elektron spini bu doğrultuda kuantumlanacaktır. Burada spin kuantum sayısı $S = 1/2$ deneysel kanıtı kullanılarak spin açısal momentumunun büyüklüğü;

$$\sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2.3.3)$$

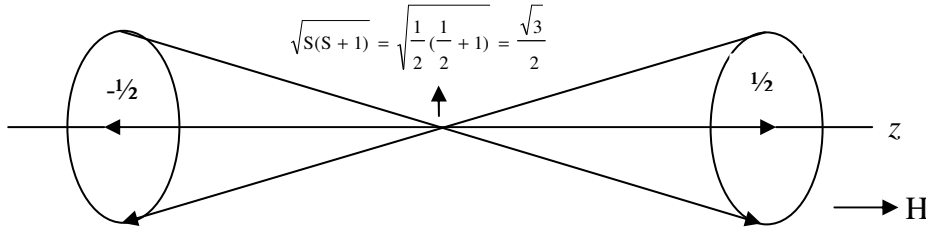
ve spin açısal momentumunun z bileşeni

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.3.4)$$

biçiminde tanımlanabilir. m_s spin kuantum sayısı olup $-S$ 'den $+S$ 'ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Elektron $S=1/2$ spin değerine sahip olup \hbar birimlerinde

$\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ spin açısal momentum büyüklüğüne sahiptir. z ekseninde

ise $m_s = \pm \frac{1}{2}$ şeklinde iki değere sahiptir yani m_s büyüklük olarak hiç bir zaman \vec{S} değerine ulaşamaz (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektron spin vektörünün $m_s = \frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi

Elektron spin vektörü bir manyetik alan içinde alan doğrultusunda yönelmeye çalışır. Spin vektörü; alan doğrultusu etrafında bir koni yüzeyini süpürecek biçimde z eksenineyle çakışmadan Larmor Frekansı (ν) ile presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü \hbar cinsinden $\pm \frac{1}{2}$ olur. Elektron spininin kuantumlanma

durumuna göre, bu değerler;

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad (2.3.5)$$

ifadesine göre;

$$E_{+1/2} = g\beta H_z (+\frac{1}{2}) = (+\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (2.3.6)$$

$$E_{-1/2} = g\beta H_z (-\frac{1}{2}) = (-\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (2.3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı da;

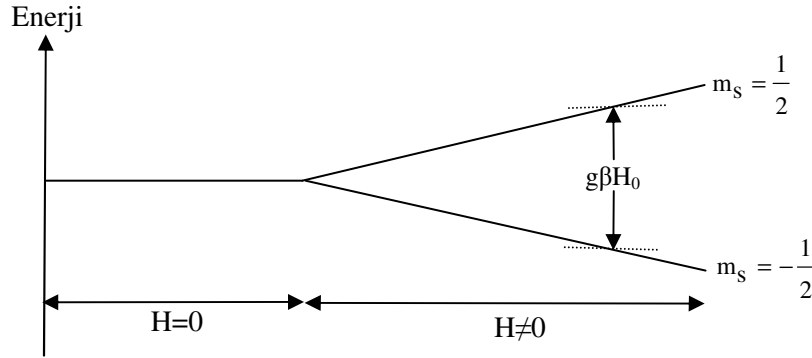
$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H_z - \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (2.3.8)$$

olur. Bu iki düzey arasında geçiş olabilmesi için $m_s = -\frac{1}{2}$ kuantum sayısına sahip elektrona h Planck sabiti, ν frekans olmak üzere $\Delta E = h\nu$ enerjili bir elektromanyetik dalga gönderilmelidir. Böylece denklem 2.3.8

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.3.9)$$

biçimini alır.

Bu ifade ise elektron paramanyetik rezonansı için gerekli şarttır. Bu şart sağlanmadıkça EPR'de geçişler gözlenemez. Serbest elektron için $g=2.0023$ olup $\nu=9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi $H_z = 3390$ G'ta gözlenir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi manyetik alanın çizgisel artışı ile *Zeeman* seviyeleri arasındaki ayrılma enerjisi $g\beta H$ 'dır.



Şekil 2.3. Serbest elektronun *Zeeman* yarılmaması

3. SPİN HAMILTONİYENİ

EPR spektroskopisinde; bir spektrumu belirleyen etkileşmelerin en önemlileri elektron Zeeman, aşırı ince yapı, eğer varsa, radikal çiftleri arasındaki dipolar, çekirdek Zeeman ve spin-yörünge etkileşmeleridir. Bunların yanında kuadropol, sıcaklığa bağlı spin dönme, manyetik alan yörünge etkileşmeleri ile kristal alanı etkileri de çoğunlukla çizgi genişliğine etki eder. Bu etkileşme terimlerinden sadece mümkün etkileşme terimleri Hamiltoniyene ilave edilir.

Buna göre Hamiltoniyen;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_\zeta + \bar{S} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} + \lambda \bar{S} \cdot \bar{L} + \mathcal{H}_{cr} + \bar{I}^T \cdot \bar{D} \cdot \bar{I} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır.

3.1. Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi

Elektron Zeeman ya da manyetik alan-elektron spini etkileşmesi Denk. 2.3.2’de verildiği üzere;

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.1.1)$$

dir. İkinci bölümde g faktörünün serbest elektron için $g_e=2.0023$ olduğu söylenmişti.

Serbest bir atomu göz önüne alalım. Bir atomun serbest olması demek, atomun içinde bulunduğu molekül sel ya da kristal yapı tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmemesi demektir. Böyle bir atomda spin açıs al momentumu ile yörüngesel açıs al momentumu toplam açıs al momentum oluşturmak üzere değişik biçimde bağlaşırlar. En çok görülen bağlaşım biçimi *Russel-Saunders Çiftlenim* biçimidir (Apaydın, 1991).

Bir paramanyetik merkezdeki eşlenmemiş elektronun bir yörüngesi olduğundan g faktörü hem spin, hem de yörünge katkıları yüzünden farklı değerler alır ve bu değerler o paramanyetik merkezin manyetik bir özelliğidir. Spin yörünge etkileşmesinin g faktörüne katkısı; spin-yörünge ya da *Russel-Saunders Çiftlenimi* ele alınarak, Denk. 2.2.6 eşitliği ile verilen

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta_q \quad (3.1.2)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\hbar=1$ atomik birimlerinde;

$S(S+1)=S^2$	Spin vektörünün büyüklüğü
$L(L+1)=L^2$	Yörüngesel açısal momentum vektörünün büyüklüğü
$J(J+1)=J^2$	Toplam açısal momentum vektörünün büyüklüğü
δ_q	Göreceli hareketten gelen düzeltme terimidir.

Spin yörünge etkileşmesi, paramanyetik merkezin, ya da radikalın g faktörünün, manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olmasına neden olur. Çünkü yörüngelerin belirli geometrik yapıları vardır. Ayrıca manyetik alan, yörüngelerin biçimini değiştirebilir. Bu yüzden Denklem 3.1.1 ile verilen elektron Zeeman etkileşmesi, spin yörünge ve manyetik alan-yörünge etkileşmelerini de içerecek biçimde yeniden ele alınmalıdır.

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + g \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad (3.1.3)$$

Burada g_e serbest elektronun g faktörü ve λ spin-yörünge etkileşme sabitidir. Üçüncü terim, yani manyetik alan-yörünge etkileşmesi gerçekte geçiş metalleri dışında dikkate alınacak katkı getirmez. Denklem 3.1.3 ile verilen Hamiltoniyen işlemcisinin enerji öz değerleri, uygun moleküler yörüngeler ile perturbasyon yaklaşımı kullanılarak, yönelime bağlı bir g tensöründe tüm etkileşmeleri içine alan

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \vec{H} \cdot \vec{\bar{g}} \cdot \vec{S} \quad (3.1.4)$$

Hamiltoniyen yardımı ile bulunur. Kartezyen koordinat sisteminde

$$\begin{aligned} \vec{H} &= H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k} \\ \vec{S} &= S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

ve $\vec{\bar{g}}$ ikinci dereceden gerçek bir tensör olmak üzere

$$\vec{\bar{g}} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1.6)$$

biçiminde yazılırsa Hamiltoniyen daha açık

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.1.7)$$

biçiminde yazılır.

Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan \bar{g} tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür.

Buradan \bar{g} tensörünü Denk. 3.1.1'i ($\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{S}\cdot\vec{H}$) kullanarak yazabiliriz.

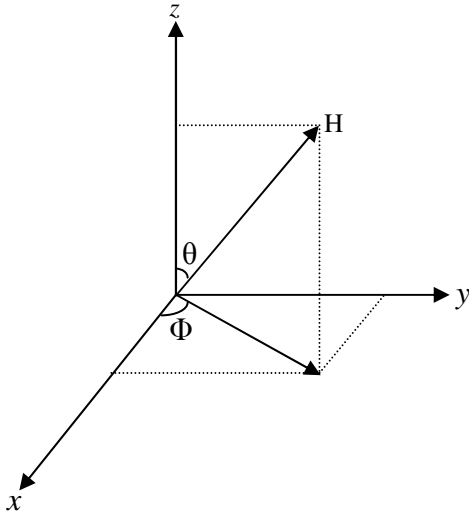
$$\vec{H}_e = \frac{1}{g_e} \bar{g} \vec{H}$$

$$\vec{H}_e^T = \frac{1}{g_e} \vec{H}^T \bar{g}^T \quad (3.1.8)$$

Etkin alanın büyüklüğü

$$\vec{H}_e = \frac{1}{g_e} \left[\vec{H}^T (\bar{g} \bar{g}^T) \vec{H} \right]^{1/2} \quad (3.1.9)$$

şeklinde yazılır. Küresel koordinatlarda yön kosinüslerini yazalım (Şekil 3.1.).



$$C_x = \sin \theta \cos \Phi$$

$$C_y = \sin \theta \sin \Phi$$

$$C_z = \cos \theta$$

Şekil 3.1. Deneysel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri

\vec{n} ; H yönünde birim vektör olmak üzere;

$$\vec{H} = H \vec{n}$$

$$\vec{n} = (\cos \theta_x \vec{i} + \cos \theta_y \vec{j} + \cos \theta_z \vec{k}) = (C_x \vec{i} + C_y \vec{j} + C_z \vec{k})$$

ifadesi Denk. 3.1.9'da yerine yazılırsa

$$\vec{H}_e = \frac{1}{g_e} \left[\vec{n}^T (\bar{g} \bar{g}^T) \vec{n} \right]^{1/2} \vec{H} \quad (3.1.10)$$

ya dönüşür. Dolayısıyla ölçülen yönelime bağlı g^2 değeri

$$\mathbf{g}^2 = \bar{\mathbf{n}}^T (\bar{\mathbf{g}} \bar{\mathbf{g}}^T) \bar{\mathbf{n}} \quad (3.1.11)$$

olur. Burada

$$\bar{\mathbf{n}} = \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} \quad \text{ve} \quad \bar{\mathbf{n}}^T = [C_x \quad C_y \quad C_z] \quad (3.1.12)$$

olmak üzere;

$$\mathbf{g}^2(\theta) = [C_x \quad C_y \quad C_z] \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{n}}^T \cdot \bar{\mathbf{g}}^2 \cdot \bar{\mathbf{n}} \quad (3.1.13)$$

dir. $\bar{\mathbf{g}}^2$ tensörü simetrik olduğundan;

$$\begin{aligned} (gg)_{xy} &= (gg)_{yx} \\ (gg)_{xz} &= (gg)_{zx} \\ (gg)_{yz} &= (gg)_{zy} \end{aligned}$$

değerleri birbirine eşittir. Simetrik matrislerin özdeğerleri reeldir.

Matris çarpımını yazarsak;

$$\begin{aligned} \mathbf{g}^2(\theta, \Phi) &= (gg)_{xx} \cos^2 \Phi \sin^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \Phi \sin^2 \theta + (gg)_{zz} \cos^2 \theta \\ &+ 2(gg)_{xy} \cos \Phi \sin \Phi \sin \theta + 2(gg)_{xz} \cos \Phi \sin \theta \cos \theta \\ &+ 2(gg)_{yz} \sin \Phi \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

buluruz. Bu haliyle ifade karmaşıktır ve daha iyi anlaşılır olması için manyetik alan sırasıyla xy , xz , yz düzlemlerine paralel yapılır ve bu düzlemlere dik eksenler etrafında döndürülür.

Örneğin manyetik alanı xz düzlemini paralel alalım. y eksenini etrafında döndürelim. Bu durumda $\Phi=0$, θ ise 0° ile 180° aralığında olur. Bu durumda $\mathbf{g}^2(\theta, 0)$ fonksiyonunu yazarsak;

$$\mathbf{g}^2(\theta, 0) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta \quad (3.1.15)$$

ifadesi bulunur.

Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H 'nin içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak $\mathbf{g}^2(\theta)$ fonksiyonların Tablo 3.1'de gösterildiği gibi elde edilir.

Tablo 3.1. Ölçümlerde esas alınan x, y, z eksen sisteminde ölçülen g faktörünün her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri. Tensör elemanlarının her üç eksen-deki indisleri dairesel sırayı izlemektedir

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

Tablo 3.1'deki $(gg)_{ij}$ ifadeleri bir bilgisayar programı yardımıyla en küçük kareler prensibi kullanılarak bulunabilir. $(gg)_{ii}$ ler iki kez elde edilir. Bu değerler deneysel hatalar çerçevesinde birbirine eşittir ve ortalamaları alınır. Sonuç olarak 3.1.13 denklemindeki \bar{g}^2 tensörü elde edilir. Tensör köşegenleştirilerek, özdeğer ve öz fonksiyonları bulunur. Yani g faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunur. Yön kosinüsleri deneysel eksen takımını esas eksen takımına bağlayan ifadelerdir.

Tensörümüz köşegen hale getirildiğinde;

$$\bar{g}_b^2 = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (3.1.16)$$

bulunur.

Sonuçta bulunan g faktörünün esas eksen değerlerine g_x, g_y ve g_z denilirse, bunların ortalama değeri;

$$\bar{g} = \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z) \quad (3.1.17)$$

paramanyetik merkezin veya radikalın izotropik g faktörüdür. Bu değer o radikalın eğer gözlenebiliyorsa sıvı ortamlarda ölçülen g faktörü olacaktır. Çünkü sıvı ortamlarda radikalın her eksenindeki hızlı dönme hareketleri nedeniyle g faktöründe anizotropik gözlenmez, yalnızca izotropik değer, diğer ifadesiyle ortalama değer gözlenir.

Fakat toz örneklerde radikalın dönmesi kısmen yada tamamen engellendiği için (rastgele yönelmiş olduklarından) g faktörü ortalalmaz ve spektrum g faktörünün üç yönelimdeki bileşenlerinin de spektruma yansmasıyla oluşur. Eğer anizotropik büyükse,

yani esas eksen değerleri arasındaki fark çizgi genişliğinden büyük ise toz örnek spektrumlarında g_x , g_y ve g_z spektrumdan ölçülebilir.

g faktörünün esas eksen değerlerinin üçü birbirinden farklı olabilir, yani g faktörü anizotropik olabilir ya da üç değer birbirine eşit olabilir yani g faktörü izotropik olur. Bunların yanında bazı radikallerin özel yapılarından ötürü g faktörünün esas eksen değerlerinden ikisi birbirine eşit birisi farklı olabilir.

Bulduğumuz g_x , g_y ve g_z değerlerine göre bir paramanyetik merkezin simetrisini belirleyebiliriz. Kübik, eksensel ve rombik simetri olmak üzere üç yerel simetri söz konusudur. Yüksek simetriden, düşük simetriye doğru sıralanışı ve özellikleri şu şekilde olur.

i. Kübik Simetri

Kübik simetride, manyetik alanın tüm yönelimleri için spektrum değişmez ve izotropiktir. Bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülür. g ve Hamiltoniyen;

$$g_x = g_y = g_z \quad (3.1.18)$$

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B}\cdot\vec{S} = g\beta(B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z) \quad (3.1.19)$$

şeklinde yazılır.

ii. Eksensel Simetri

$g_x = g_y \neq g_z$ dir. Bu yüzden EPR spektrum çizgilerinin şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiriyle karşılaştırılabilecek şekilde iki farklı çizgi grubu olarak gözlenmektedir. Bu çizgi gruplarının şiddet dağılımı küçük olanlar, dışardan uygulanan manyetik alan kristal eksenine paralel olduğu durumdur ve buradan $g_{//}$ değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışardan uygulanan manyetik alan kristal eksenine dik olarak uygulandığında meydana gelir. Eksensel simetride esas eksene dik olan düzlemde ölçülen g değerleri sabit kalır. Bu etkileşmeden dolayı çizgi şiddetlerinin dağılımı birinci grup çizgilerin şiddet dağılımlarının iki katını verir ve buradan g_{\perp} değerleri hesaplanır. Bunu kısaca açıklayalım.

$$g_x = g_y \neq g_z$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y \quad (3.1.20)$$

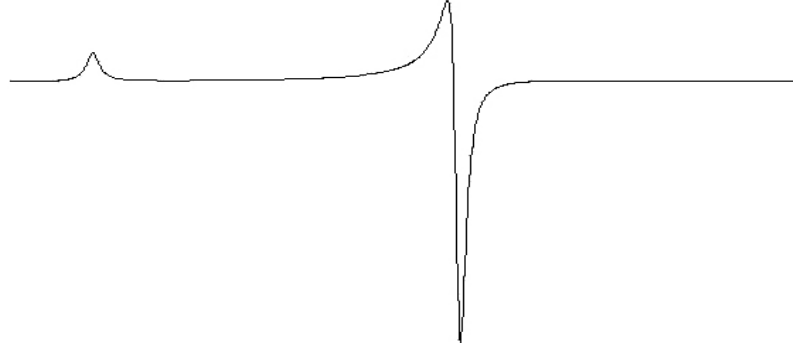
$$g_{//} = g_z$$

$$g^2(\theta) = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (3.1.21)$$

$$\bar{g} = \frac{2g_{\perp} + g_{\parallel}}{3} \quad (3.1.22)$$

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} B_z S_z] \quad (3.1.23)$$

Paralel eksenini z eksenini olarak seçersek x ve y eksenini dik olarak alınır. Bu yüzden z ekseninde bulunma olasılığı bir birim iken x ve y eksenlerinde bulunma olasılığı iki birim olur. Bu sebeplerden dolayı eksensel simetride iki farklı g değeri gözlenir. Bunlardan şiddeti yüksek olan bize g_{\perp} değerini verir (Şekil 3.2).



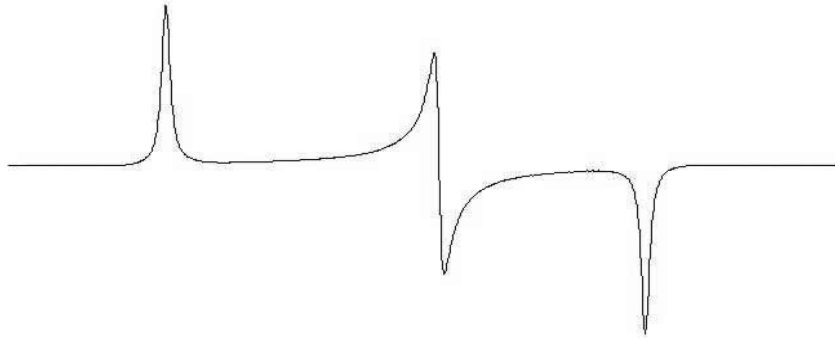
Şekil 3.2. $S = 1/2$ ve $I = 0$ için eksensel simetriye sahip toz kristal EPR spektrumu

iii. Rombik Simetri

Esas eksen değerlerinin üçü de birbirinden farklı olan bu simetrik yapı anizotropik durum olarak bilinir ve en iyi ortorombik kristallerde gözlenebilir. Üç farklı g değerimiz olur (Şekil 3.3). g ve \mathcal{H} 'yi şu şekilde yazabiliriz.

$$g_x \neq g_y \neq g_z \quad (3.1.24)$$

$$\mathcal{H} = \beta (B_x S_x g_x + B_y S_y g_y + B_z S_z g_z) \quad (3.1.25)$$



Şekil 3.3. $S = 1/2$ ve $I = 0$ için rombik simetriye sahip toz kristal EPR spektrumu

3.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkez yada radikalde eşlenmemiş bir elektron, dışardan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, gözlenen EPR spektrumunda tek çizgi gözlenir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu söyler. Bu etkileşmenin varlığını açıklayabilmek için eşlenmemiş bir elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme terimi yakınındaki çekirdekten kaynaklanır.

Eşlenmemiş elektronun yanında $I \neq 0$ olan bir çekirdek varsa, çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı manyetik alan meydana getirecektir. Bundan dolayı molekül içindeki elektron sadece dışardan uygulanan manyetik alanın etkisinde değil, aynı zamanda, çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Böylece elektrona etki eden toplam manyetik alan;

$$\vec{H}_e = \vec{H} + \vec{H}_\zeta \quad (3.2.1)$$

olur. Burada H dışardan uygulanan, H_ζ çekirdeğinin oluşturduğu manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi* denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi anizotropik de olabilir. Çekirdeğin m_I manyetik kuantum sayısı toplam $(2I+1)$ tane değer alacağı için çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanda $(2I+1)$ tane değer olacaktır. Bunun sonucu olarak da elde edilen EPR rezonans çizgileri $(2I+1)$ tane çizgiye yarılacaktır.

3.2.1. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi, iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesidir. Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektrona komşu olan çekirdek veya çekirdek gruplarının manyetik dipol momentleri varsa, yani çekirdek spinleri sıfırdan farklıysa, bu dipol momentler dışardan uygulanan manyetik alanın yanında yerel bir manyetik alan oluşturur ve elektron bu alanla da etkileşir. Dipol momentinden kaynaklanan bu alan,

$$\vec{H}_1 = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} = \frac{3g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{g_N \beta_N \vec{I}}{r^3} \quad (3.2.1.1)$$

ifadesiyle verilir. Elektron dipol momentinin bu alanla etkileşme enerjisini gösteren Hamiltoniyen;

$$\mathcal{H}_{SI} = -\vec{H}_1 \cdot \vec{\mu}_e = gg_N \beta \beta_N \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad (3.2.1.2)$$

biçimindedir. \vec{r} , elektron-çekirdek arası uzaklık vektörüdür. Bu ifade, dipolar etkileşme Hamiltoniyeni'dir. \vec{S} , \vec{I} ve \vec{r} vektörleri x , y , z bileşenleri cinsinden yazılarak vektör çarpım işlemleri yapılırsa elde edilecek uzun ifade tensör biçiminde yazılabilir.

$$\mathcal{H}_{SI} = gg_N \beta \beta_N \vec{I} \cdot \vec{A}_d \cdot \vec{S} \quad (3.2.1.3)$$

Burada \vec{A}_d tensörü, dipolar etkileşme tensörüdür. 3.2.1.2 denklemine göre

$$\vec{\mu}_e = g \frac{e}{2m} \vec{S}_z \quad (3.2.1.4)$$

$$\vec{\mu}_\nu = g_N \frac{e}{2m} \vec{I}_z$$

alınarak N dipol için enerji;

$$E_D = -\frac{\langle 1-3\cos^2 \theta \rangle}{r^3} \mu_{ez} \mu_{\nu z} \quad (3.2.1.5)$$

$$H_{yerel} = \frac{\langle 1-3\cos^2 \theta \rangle}{r^3} \mu_{\nu z}$$

olur.

$$E_D = H_{yerel} \mu_{ez} \quad (3.2.1.6)$$

biçiminde yazılabilir. μ_{ez} ve $\mu_{\nu z}$ sırasıyla çekirdek ve elektron manyetik momentlerinin z bileşenleri; r dipoller arasındaki uzaklık; θ ise iki dipölü birleştiren doğru ile manyetik alan doğrultusu arasındaki açıdır.

Eğer elektron s atomik yörüngede olduğu gibi eşit yönelimlere sahip ise ortalama yerel alanın değeri; bir küre üzerindeki $\cos^2 \theta$ nin ortalama değerinin alınıp eklenmesiyle;

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\Phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\Phi} = \frac{1}{3} \quad (3.2.1.7)$$

elde edilir. Buradan $\langle 1-3\cos^2\theta \rangle = 0$ olduğundan dipolar etkileşmenin 0 olduğu görülür. s orbitallerinde, sıvı ve gaz spektrumlarında hızlı dönmeden dolayı ortalanmış dipolar etkileşmenin gözlenmemesi gerekir. Çünkü yönelime bağlı olmadığı için dipolar etkileşmenin ortalaması sıfırdır. Fakat bunun aksine; hem sıvılarda, hem gazlarda, hem de katı ve tek kristallerde aşırı ince yapı etkileşmesi gözlenir. Bu durum çekirdek ve elektron spinleri arasındaki dipolar etkileşme yanında sabit bir etkileşmenin de olduğunu gösterir. Eşlenmemiş bir elektron ile bir proton arasındaki yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye, ***İzotropik Aşırı Yapı Etkileşmesi*** veya ***Fermi Etkileşmesi*** denir.

Fermi; bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin;

$$E_{\text{iso}} = -\frac{8\pi}{3} \bar{\mu}_N \cdot \bar{\mu}_e |\Psi_{(0)}|^2 \quad (3.2.1.8)$$

ile verildiğini göstermiştir. Burada $|\Psi_{(0)}|^2$ elektronun $r = 0$ 'da (çekirdekte) olasılık yoğunluğunu verir. Elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerinin etkileşme enerjisini, spin vektörleri sırasıyla $\mu = g\beta S$ ve $\mu_N = g_N\beta_N I$ cinsinden yazılırsa;

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.2.1.9)$$

biçiminde olur. Sabitler a ile gösterilirse;

$$\mathcal{H}_{SI} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.2.1.10)$$

olur. a sabiti izotropik aşırı ince yapı etkileşmesidir ve elektronun çekirdek içinde bulunma ihtimali $|\Psi_{(0)}|^2$ ile orantılıdır.

Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun, çekirdeğin içinde bulunabilme ihtimalinin sıfırdan farklı olması gerekir. s atomik yörüngeleri küresel simetrik olduğundan bu şartı sağlar. Ancak p, d, f... atomik yörüngeleri çekirdekte düğümlere sahip olduğundan çekirdekte bulunma ihtimalleri sıfırdır. Bu yüzden elektronun p, d, f... atomik yörüngeleri bu şartı sağlamazlar. Bu yörüngelerde izotropik a verir.

Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlar Fermi Etkileşmesi sonucu açığa çıkan izotropik ve eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan yönelime bağlı anizotrop aşırı ince yapı yarılmalarıdır.

3.2.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi, Fermi etkileşmesi ile dipolar etkileşmenin toplamıdır. Dipolar etkileşmeden kaynaklanan alanı 3.2.1.1 denklemi ile aşağıdaki şekilde ifade etmiştik.

$$\vec{H}_1 = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} = \frac{3g_N\beta_N(\vec{I} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{g_N\beta_N\vec{I}}{r^3}$$

Bu alanla etkileşme enerjisini gösteren Hamiltoniyen Denklemi 3.2.1.2'de

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

\vec{S} , \vec{I} ve \vec{r} vektörlerini x , y , z bileşenleri cinsinden yazarak tensör ifadesini elde edebiliriz.

$$\vec{I} \cdot \vec{r} = xI_x + yI_y + zI_z \quad (3.2.2.1)$$

$$\vec{S} \cdot \vec{r} = xS_x + yS_y + zS_z \quad (3.2.2.2)$$

$$\vec{I} \cdot \vec{S} = I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z \quad (3.2.2.3)$$

Bu ifadeleri Denklem 3.2.1.2'de yerine yazalım.

$$\mathcal{H}_d(r) = gg_N\beta\beta_N \left\{ \left[\frac{3x^2 - r^2}{r^5} \hat{S}_x \hat{I}_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} \hat{S}_y \hat{I}_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \hat{S}_z \hat{I}_z \right] + \left[\frac{3xy}{r^5} (\hat{S}_x \hat{I}_y + \hat{S}_y \hat{I}_x) + \frac{3xz}{r^5} (\hat{S}_x \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_x) + \frac{3yz}{r^5} (\hat{S}_y \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_y) \right] \right\} \quad (3.2.2.4)$$

ifadesini elde ederiz. Bunun matris çarpımını şu şekilde yazabiliriz.

$$\mathcal{H}_d(r) = gg_N\beta\beta_N \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left\langle \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3y^2 - r^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (3.2.2.5)$$

Böylece elemanları;

$$\overline{\overline{T}}_{ii}^d = gg_N\beta\beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (i = x, y, z) \quad (3.2.2.6)$$

$$\overline{\overline{T}}_{ij}^d = gg_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.2.2.7)$$

olan (3x3) biçiminde gerçek, simetrik, ikinci dereceden bir tensör oluşur, yani;

$$\overline{\overline{T}}^d = \frac{1}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (3.2.2.8)$$

dir. Bu $\overline{\overline{T}}^d$ tensörüne aşırı ince yapı tensörü adı verilir. Buna göre dipol-dipol etkileşmesinden kaynaklanan aşırı ince yapı yarılmasını belirleyen enerji Hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = gg_N \beta \beta_N \vec{I} \cdot \overline{\overline{T}}^d \cdot \vec{S} \quad (3.2.2.9)$$

biçiminde yazılır.

Burada Denklem 3.2.2.8 deki matris yazılımında görüldüğü gibi $\overline{\overline{T}}^d$ nin izi sıfırdır. Bu tensörün öz değerleri toplamı sıfırdır. Bu yüzden dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Sıvı ve gaz fazında ve s atomik yörüngelerinde hızlı ve rastgele dönme hareketinden dolayı dipolar kısım ortalananacağı için gözlenmez ve sadece izotropik kısım gözlenir. Dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesinin toplamını, toplam aşırı ince yapı etkileşmesi olarak yazabiliriz. Buna göre Denklem 3.2.1.10 ($\mathcal{H}_{SI} = a \vec{S} \cdot \vec{I}$) ile Denklem 3.2.2.9 birleştirilirse bir manyetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini belirleyen Hamiltoniyen;

$$\mathcal{H}_{SI} = a \vec{S} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \overline{\overline{T}}^d \cdot \vec{I} \quad (3.2.2.10)$$

ve $\overline{\overline{U}}$ birim tensör olmak üzere;

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \cdot (a \overline{\overline{U}} + \overline{\overline{T}}^d) \cdot \vec{I} \quad (3.2.2.11)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada;

$$\overline{\overline{A}} = a \overline{\overline{U}} + \overline{\overline{T}}^d \quad (3.2.2.12)$$

toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörünü $\overline{\overline{A}}$ şeklinde ifade edersek 3.2.2.11 ifadesi

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (3.2.2.13)$$

olarak ifade edilir. Bu ifadenin açık yazılımı;

$$\mathcal{H}_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (3.2.2.14)$$

şeklinde olur. $\overline{\overline{A}}$ tensörü gerçek ve simetriktir. Elektron Zeeman, Çekirdek Zeeman ve a.i.y. etkileşme terimleriyle birlikte toplam Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = \beta \overline{\overline{H}} \cdot \overline{\overline{g}} \cdot \vec{S} - \beta_N \overline{\overline{H}} \cdot \overline{\overline{g}}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (3.2.2.15)$$

şeklinde yazılır. Aşırı ince yapı tensörü Denklem 3.1.11 ifadesine benzetilerek ve Denklem 3.2.1 kullanılarak,

$$A^2(\theta, \Phi) = \begin{bmatrix} C_x & C_y & C_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} \quad (3.2.2.16)$$

biçiminde yazılır. Bunun matris çarpımı ise;

$$\begin{aligned} A^2(\theta, \Phi) &= (AA)_{xx} \cos^2 \Phi \sin^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \Phi \sin^2 \theta + (AA)_{zz} \cos^2 \theta \\ &+ 2(AA)_{xy} \cos \Phi \sin \Phi \sin \theta + 2(AA)_{xz} \cos \Phi \sin \theta \cos \theta \\ &+ 2(AA)_{yz} \sin \Phi \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (3.2.2.17)$$

olur. Manyetik alan sırasıyla xy , xz , ve yz düzlemlerine paralel yapılır ve bu düzlemlere dik eksenler etrafında döndürülürse Tablo 3.1'e benzer şekilde $A^2(\theta)$ fonksiyonlarını Tablo 3.2'deki gibi elde edebiliriz.

Tablo 3.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme Eksen	Manyetik Alan ile Paralel Düzlem	$A^2(\theta)$ Fonksiyonu
Z	xy	$A_z^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
Y	zx	$A_y^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
X	yz	$A_x^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Tablo 3.2'deki $(AA)_{ij}$ ifadeleri bir bilgisayar programı yardımıyla en küçük kareler prensibi kullanılarak bulunabilir. $(AA)_{ii}$ ler iki kez elde edilir. Bu değerler deneysel hatalar çerçevesinde birbirine eşittir ve ortalamaları alınır. Sonuç olarak 3.2.2.16 denklemindeki $\overline{\overline{A}}^2$ tensörü elde edilir. Tensör köşegenleştirilerek, özdeğer ve öz fonksiyonları bulunur.

Yani a faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunur. Yön kosinüsleri deneysel eksen takımını esas eksen takımına bağlayan ifadelerdir.

Tensörümüz köşegen hale getirildiğinde;

$$\overline{\overline{A}}_D^2 = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad (3.2.2.18)$$

bulunur. $\overline{\overline{A}}^2$ nin esas eksen değerlerine A_x , A_y ve A_z denilirse, bunların ortalama değeri;

$$a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (3.2.2.19)$$

olur. a 'nın esas eksen bileşenlerinin değerleri birbirine eşitse;

$$A_x = A_y = A_z \quad a \text{ izotropiktir ve yönelimden bağımsızdır.}$$

$$A_x = A_y \neq A_z \quad \text{ise eksensel simetri durumudur.}$$

$$A_x = A_y = A_{\perp} \quad \text{ve } A_z = A_{\parallel} \text{ ise } a \text{ değeri,}$$

$$a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (3.2.2.20)$$

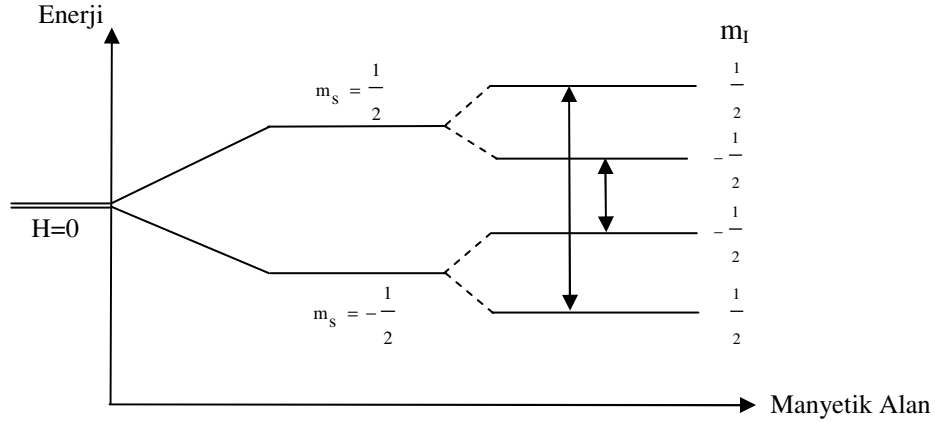
dir. A_{\perp} in çizgi şiddeti A_x ve A_y yönelimlerinin çizgi şiddetini içerdiğinden A_{\parallel} in iki katı olmalıdır.

$$A_x \neq A_y \neq A_z \quad \text{ise anizotropik durumdur.}$$

3.3. Aşırı İnce Yapı Yarılmaları ve Perturbasyon Teorisi

Aşırı ince yapı etkileşmesine basit bir örnek olarak hidrojen atomu verilebilir (Bir proton ve eşlenmemiş elektron). Protonda $m_1 = \pm \frac{1}{2}$ olduğu için yerel manyetik alan iki ayrı değer alır. Aşırı ince yapı etkileşmesi elektron Zeeman enerji düzeylerinin her ikisini yeniden ikiye ayırır (Şekil 3.4).

Düzeyler arasındaki izinli geçişler $\Delta M_s = \pm 1$ ve $\Delta M_l = 0$ seçim kuralına uyarlar. Bu seçim kuralları geçişlerin sadece elektron spinleri arasında olduğunu gösterir. Spektrumdaki çizgiler arası uzaklıkta bize a değerini verir.



Şekil 3.4. $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_L = 0$ koşulunu sağlayan izinli geçişler

Aşırı ince yapı etkileşmesinin olduğu bir sistemde Hamiltoniyen;

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} - g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I} + a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (3.3.1)$$

manyetik alanı z doğrultusunda alıp; 1. mertebeden perturbasyon katkısını,

$$\mathcal{H}^0 = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} - g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I}$$

$$\mathcal{H}^1 = a\vec{I}\cdot\vec{S}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 \quad (3.3.2)$$

şeklinde tanımlama ile alarak,

$$\mathcal{H}^1 = a\vec{S}\cdot\vec{I} = a[S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z] = a S_z I_z + \frac{a}{2}(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (3.3.3)$$

Hamiltoniyenimizi;

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z - g_N\beta_N H I_z + a S_z I_z + \frac{a}{2}(I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (3.3.4)$$

biçiminde oluşturabiliriz.

Hidrojen atomu için ($S=1/2$, $I=1/2$) enerji özdeğerlerini yüksek manyetik alan varsayımı ile hesaplamak istersek denklemimizdeki 4. terim atılabilir. $|m_s, m_l\rangle$ bazında oluşturulan Hamiltoniyen matrisi Denklem (3.3.5)

$$\begin{array}{c}
m_S, m_I \\
\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
\left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
\left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle
\end{array}
\begin{bmatrix}
\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle & \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & 0 & 0 \\
0 & 0 & -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a
\end{bmatrix} \quad (3.3.5)$$

elde edilir.

Enerji özdeğer ve özfonksiyonları;

$$\begin{array}{ll}
E_1 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_1 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
E_2 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_2 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
E_3 = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_3 = \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
E_4 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_4 = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle
\end{array} \quad (3.3.6)$$

biçiminde bulunur. İzinli geçişler $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ seçim kurallarına göre $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$ ve $\Psi_2 \rightarrow \Psi_4$ durumları arasındadır ve bu geçişlere karşı gelen enerji farkları;

$$\begin{array}{l}
\Delta E_{1 \rightarrow 3} = g\beta H + \frac{1}{2}a \\
\Delta E_{2 \rightarrow 4} = g\beta H - \frac{1}{2}a
\end{array} \quad (3.3.7)$$

olur. $\Delta E = h\nu$ rezonans ifadesini kullanıp, manyetik taramalı EPR spektrometresi için 3.3.7 denklemini $g\beta'$ ya bölersek;

$$\begin{array}{l}
H_1 = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{a}{2g\beta} = H_0 - \frac{a'}{2} \\
H_2 = \frac{h\nu_0}{g\beta} + \frac{a}{2g\beta} = H_0 + \frac{a'}{2}
\end{array} \quad (3.3.8)$$

gibi iki çizgili bir spektrum gözlenir. Burada $H_0 = \frac{h\nu_0}{g\beta}$; $a = 0$ olduğu zamanki rezonans

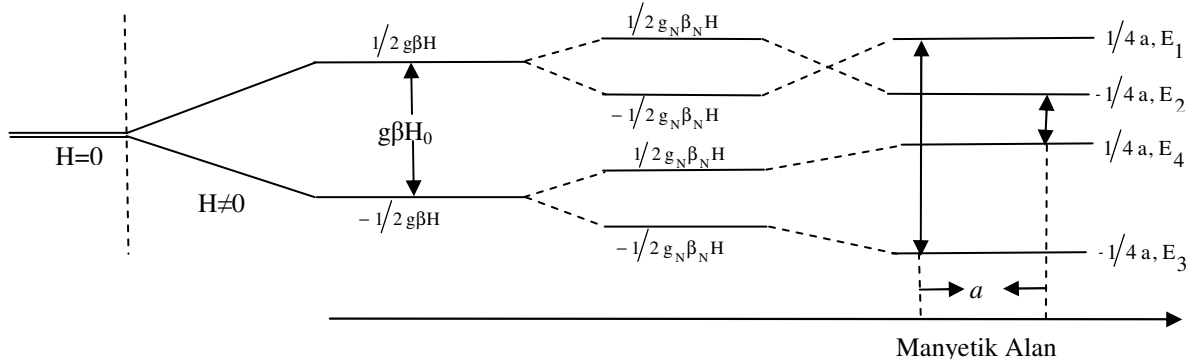
alan değeri ve

$$a' = \frac{a}{g\beta} \quad (3.3.9)$$

gözlenen iki çizgi arasındaki uzaklığın alan cinsinden değeridir (Şekil 3.5). Denklem 3.3.8 ifadesi elektron spini dikkate alınarak,

$$H(M_S) = H_0 + a' M_S \quad (3.3.10)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 3.5. Hidrojen atomunun spin enerji seviyeleri ve izinli EPR geçişleri

3.4. Birden Fazla Çekirdekle Etkileşme

3.4.1. Birden Fazla Özdeş Çekirdekle Etkileşme

İncelenen manyetik sistemde eşdeğer proton sayısının artması yukarıdaki işlemleri ilke olarak değiştirmez, işlem artan her proton için bir adım daha artar. Eğer bir radikalde n_1 tane özdeş çekirdek varsa, yani çekirdeklerin spinleri ve aşırı ince yapı yarılımları aynı ise, spektrum her bir çekirdekten gelen yarılımların üst üste gelmesiyle oluşur. Önce I_1 spinli bir çekirdek spektrumu $(2I_1+1)$ tane eşit şiddetli çizgiye yarar. Sonra ikinci çekirdek, her bir çizgiyi aynı aşırı ince yapı yarılımları ile tekrar $(2I_1+1)$ çizgiye yarar. Bu işlem özdeş n_1 çekirdek için tekrarlandığında toplam çizgi sayısı;

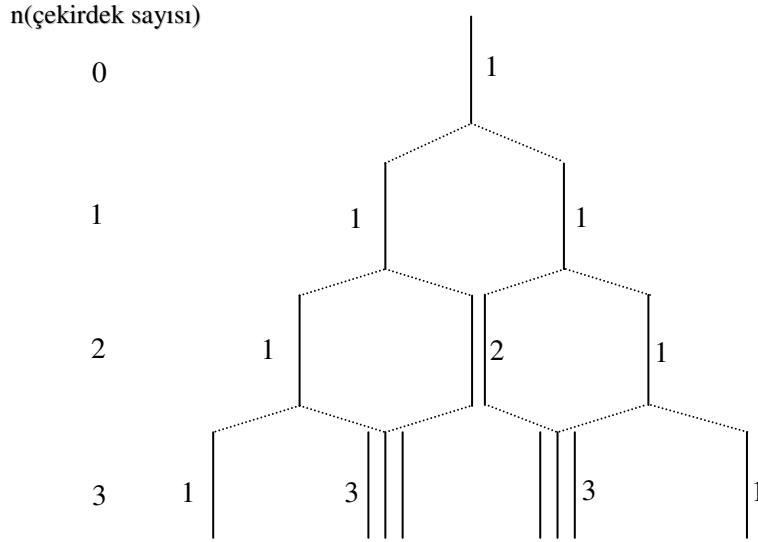
$$N_1 = 2n_1I_1 + 1 \quad (3.4.1.1)$$

tane olur. Eğer radikal birden fazla çekirdek gruplarından oluşuyorsa, bunlarda yeni yarımlara yol açar ve toplam çizgi sayısı;

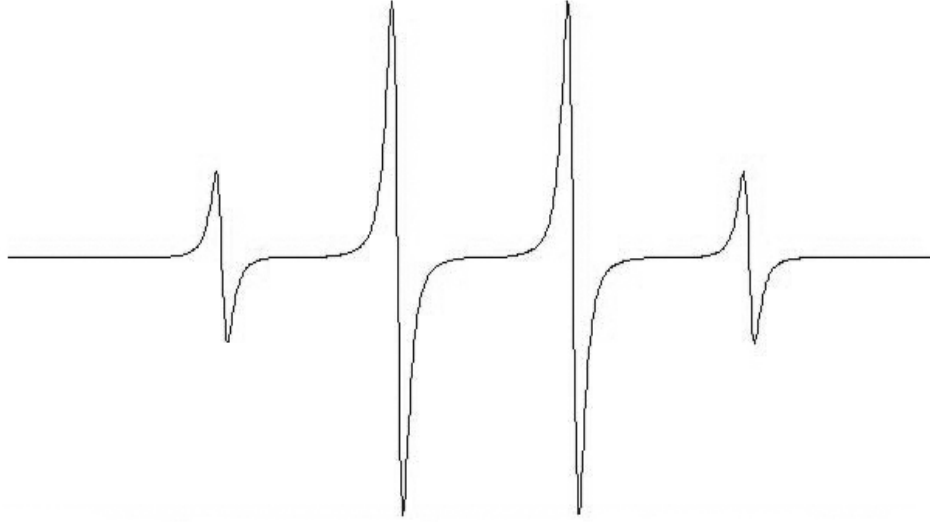
$$N = \prod_{i=1}^k (2n_iI_i + 1) \quad (3.4.1.2)$$

tane olur. Bu sayının doğru olabilmesi için, çizgiler tesadüfen üst üste gelmemiş olmalıdır. i indisi özdeş çekirdek gruplarını gösterir.

Spektrum çizgi şiddetleri bir özdeş grubun çekirdek sayısına ve spinine bağlıdır. Çeşitli çekirdek spinleri ve sayıları için çizgi şiddet dağılımları Tablo 3.3'de verildi. Çizgi şiddetleri her bir çizginin n_1 tane özdeş çekirdek için tekrar yarılarak üst üste gelen şiddetlerin toplamıdır. Bu yöntem değişik çekirdek spini ve sayısına sahip farklı özdeş çekirdek grupları için kolaylıkla uygulanabilir ve oldukça pratiktir. Özdeş protonlara sahip $\dot{C}H_3$ radikali için çizgi şiddetleri bu yöntemle Şekil 3.6'da ve örnek spektrum Şekil 3.7'de gösterildi.



Şekil 3.6. Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan özdeş çekirdekler için $n=3$ çekirdeğe kadar çizgi diyagramı ve şiddet dağılımları



Şekil 3.7. Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan üç özdeş çekirdek için EPR spektrumu

Çizgi şiddetleri için matematiksel bir ifade,

$$\left[1 + x + x^2 + \dots + x^{2I}\right]^n \quad (3.4.1.3)$$

şeklindedir.

n = özdeş çekirdek sayısı

I = çekirdek spini

$I = 1/2$ ise $(1+x)^n$ olur. Yani $I = 1/2$ için çizgilerin şiddet dağılımı $(1+x)^n$ şeklindeki binom açılımının katsayılarıdır.

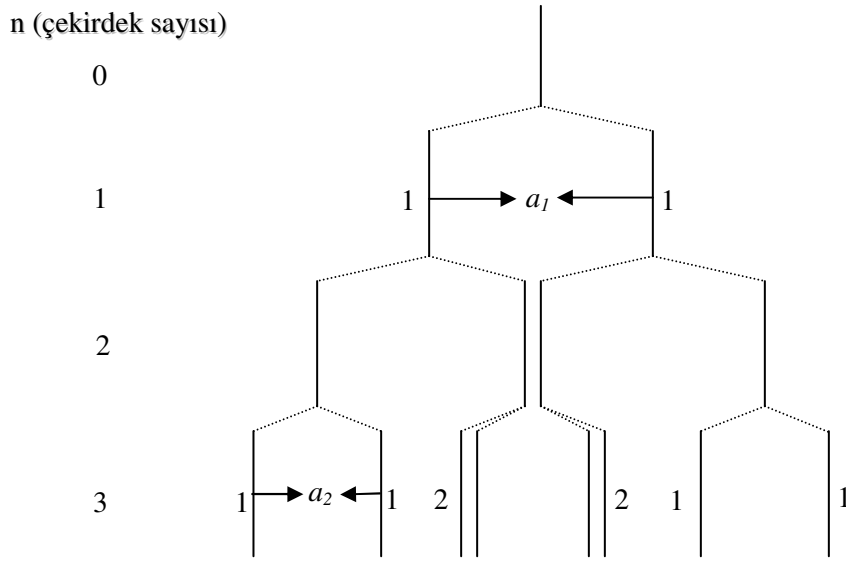
3.4.2. Özdeş Olmayan Çekirdeklerin Durumu

Özdeş olmayan iki çekirdek ile etkileşmekte olan bir eşlenmemiş elektron durumunda elde edilen EPR spektrumu, çekirdeklerden birinin aşırı ince yapı yarıлма sabitinin büyüklüğüne göre değişir.

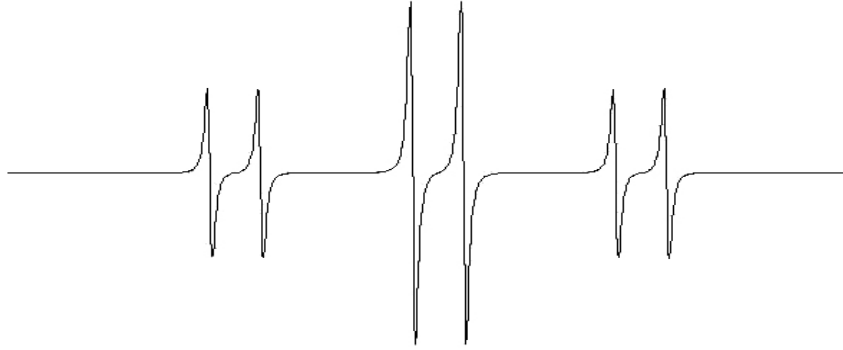
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ radikalinde iki proton özdeş, biri farklı olsun. Tek protonun a değerini (a_2) diğer iki protonun a değerinden (a_1) küçük olması durumu için çizgi şiddetlerini çubuk diyagramı ile Şekil 3.8'deki gibi gösterebiliriz.

Tablo 3.3. Çeşitli çekirdek spinleri ve sayıları için birinci mertebeye çizgi şiddet dağılımları

Spin(I)	Çekirdek Sayısı(n)	Çizgi Şiddetleri
0	1, 2, 3,...	1
$\frac{1}{2}$	1	1
"	2	1 1
"	3	1 2 1
"	4	1 3 3 1
"	5	1 4 6 4 1
"	6	1 6 15 20 15 6 1
"	7	1 7 21 35 35 21 7 1
"	8	1 8 28 56 70 56 28 8 1
"	9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1
1	1	1 1 1
"	2	1 2 3 2 1
"	3	1 3 6 7 6 3 1
"	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1
$\frac{3}{2}$	1	1 1 1 1
"	2	1 2 3 4 3 2 1
"	3	1 3 6 10 12 10 6 3 1
"	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1
2	1	1 1 1 1 1
"	2	1 2 3 4 5 4 3 2 1
"	3	1 3 6 10 15 18 19 18 15 10 6 3 1
"	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1
$\frac{5}{2}$	1	1 1 1 1 1 1
"	2	1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1
3	1	1 1 1 1 1 1 1
"	2	1 2 3 4 5 6 7 6 5 4 3 2 1
$\frac{7}{2}$	1	1 1 1 1 1 1 1 1
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1



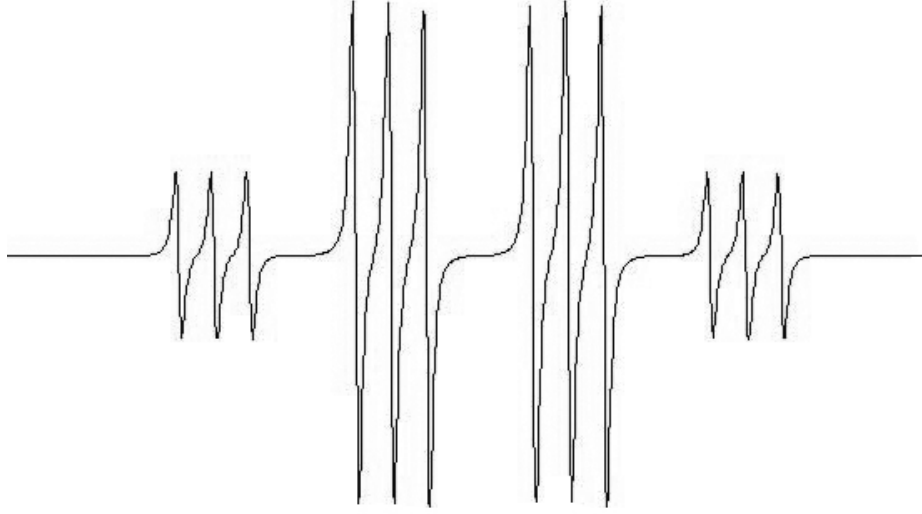
Şekil 3.8. Çekirdek spinleri $I = 1/2$, ikisi özdeş biri farklı üç çekirdeğe ait EPR çizgi diyagramı ve şiddet dağılımları



Şekil 3.9. $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip ikisi özdeş, biri farklı üç çekirdeğe ait EPR spektrumu

Çizgi şiddetleri $1:1:2:2:1:1$ şeklinde değişmektedir (Şekil 3.9). Özdeş üç çekirdek için çizgi şiddetleri $1:3:3:1$ şeklindedir (Şekil 3.7). a değerleri farklı olduğunda spektrumun şekli değişmektedir.

Ortamda birinci grupta özdeş olmayan ikinci bir çekirdek grubunun daha bulunması çizgi sayısını $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değiştirir. Şekil 3.10'da gösterilen $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip üç özdeş çekirdek ve $I = 1$ çekirdek spinine sahip tek çekirdekle etkileşmeyle oluşan EPR spektrumuna ait çizgi şiddet dağılımı $1:1:1:3:3:3:3:3:1:1:1$ şeklinde olur.



Şekil 3.10. $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip üç özdeş çekirdek ve $I=1$ çekirdek spinine sahip tek çekirdekle etkileşimle oluşan EPR spektrumu

3.5. Işınlamanın Madde Üzerine Etkileri

Işınlama sonucunda, katı maddelerde kimyasal bağlar kırılır. Bağların kırılması sonucu bazı atom veya atom grupları kristal örgü içinde bir bölgede tuzaklanabilir. Işınlama, molekülleri uyarabileceği gibi iyonlaştırabilir de. Tuzaklanan parçacıklar her zaman paramanyetik olmayabilir ve sürüklendikleri bölgelerde ısı, foton, basınç vb. gibi etkilerden dolayı kısa sürede eski yerlerine geri dönerler veya yeni bağlar oluşturarak diyamanyetik duruma geçebilirler (Kartal, 1996).

Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlamada, parçacıklar maddenin yüzeyine yakın bölgelerde durdurulduklarından, bozukluklar maddenin yüzeyine yakın yerlerde oluşur. Ayrıca bu ışınlamada ortama proton ve nötron gibi parçacıklar girdiğinden, bunlar madde ile etkileşerek yeni yapı ve bozukluklar oluşturup, maddenin doğal yapısını değiştirebilirler.

Fotonlarla ışınlamada ise, bozukluk sadece yüzeyde değil, maddenin hemen hemen her bölgesinde oluşur. Çünkü yüksek enerjili fotonlar, elektron-pozitron çifti üretimi, fotoelektrik etkisi ve Compton etkisi nedeniyle madde içinde yönleri değişir, enerji kaybederler ve sayıları azalır. Ayrıca madde içine yeni parçacık sokulmadığından, maddenin doğal yapısı da genellikle değişmez. Bu ışınlamada radikal oluşumunu ve

gözlenmesini etkileyen bazı faktörler vardır. γ ve x ışınlarının enerjileri moleküllerdeki tüm bağ enerjilerinden büyük olduğu halde, bazen γ ışınları ile gözlenen bir radikal x ışınları ile gözlenemeyebilir veya bu durumun tam tersi de olabilir. Bazı maddelerde de γ ve x ile ışınlamanın aynı radikali verme durumu olacağı gibi γ ile farklı, x ile daha farklı bir radikalde verebilir. Bunun için özel bir kural yoktur, fakat bu durumu açıklayabilmek için ışınlar arasındaki tek farkın enerjileri olduğu görülmelidir.

Bazı maddeler yüksek dozda ışınlama ile spektrum verirken, bazıları da çok az dozlarda spektrum vermektedir. Işınlamanın dozu önemli olduğu kadar, bu dozun ne kadar zamanda alındığı da önemlidir. Ayrıca maddenin katı, sıvı veya gaz olması da oluşan radikali ve kararlılığını etkiler. Örneğin, katı halde gözlenen bir radikal madde sıvı veya gaz halinde iken ışınlandığında gözlenmeyebilir. Çünkü katı halde radikal kristal içinde tuzaklanabilir. Sıvı veya gazda ise hareket serbestliğinden dolayı tekrar geri birleşebilir.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. EPR Spektrometresi

Deneysel işlemlerimizi yapabilmek amacıyla kullanacağımız EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ rezonans şartını sağlayacak biçimde tasarlanmış ve yapılmış olmalıdır. Rezonans koşulunda değişkenler manyetik alan ve mikrodalga frekansdır. Bu nedenle ya sabit bir mikrodalga kaynağı ve sürekli manyetik alan kaynağı ya da sabit bir manyetik alan kaynağı ile buna karşılık bir sürekli mikrodalga kaynağı gereklidir. Manyetik alanı oldukça yüksek hassasiyetle değiştirmek kolayken, mikrodalga frekansını sürekli değiştirebilmek teknik nedenlerden dolayı oldukça büyük zorluklar getirir. Bu yüzden EPR spektrometrelerinde mikrodalga frekansı sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilerek geçişler gözlenir. EPR spektrometreleri belirli mikrodalga frekanslarında ya da mikrodalga bantlarında yapılırlar. Bu bantlardan bazıları şunlardır;

S bandı: 3 GHz

X bandı: 10 GHz

K bandı: 24 GHz

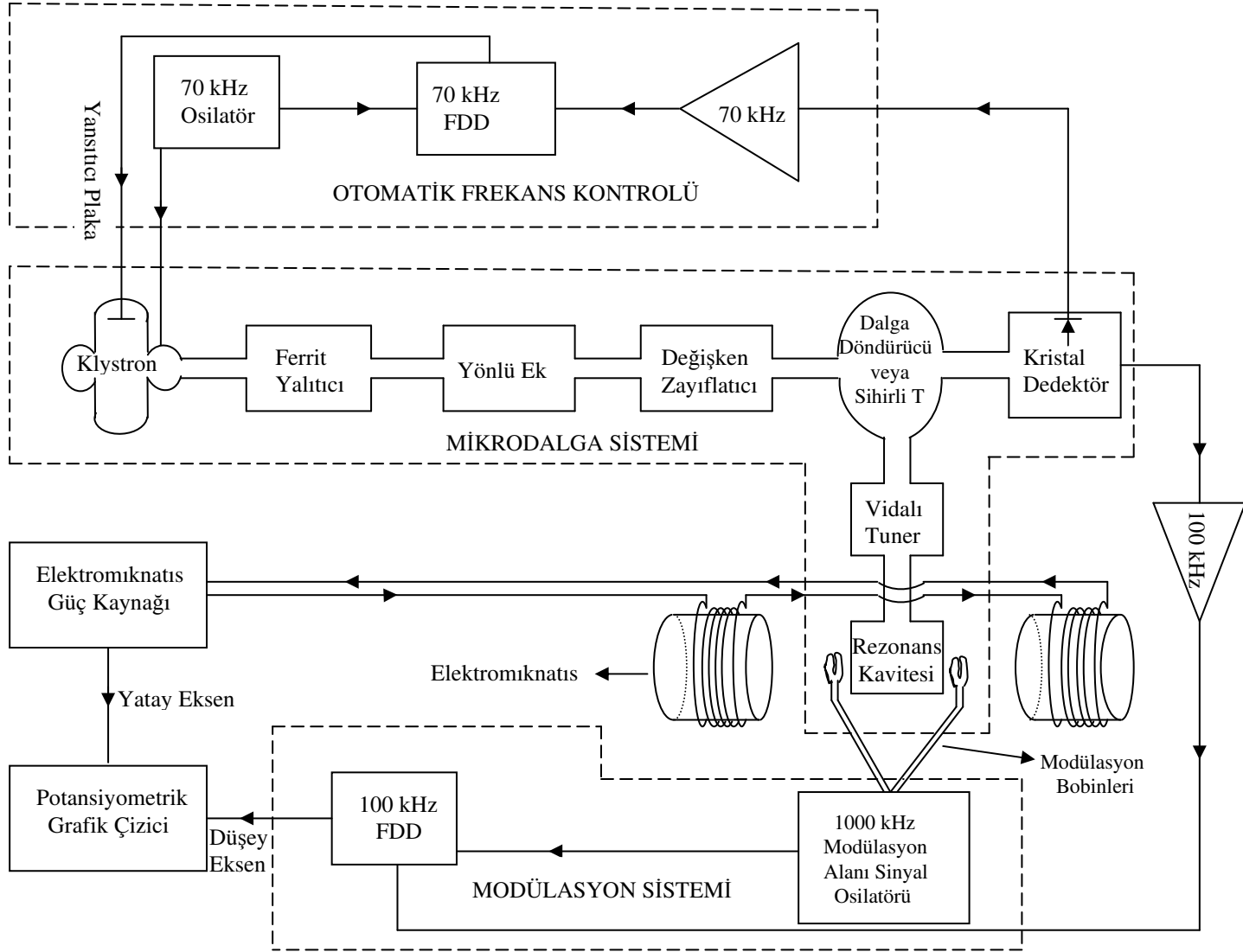
Q bandı: 35 GHz

Şekil 4.1'de bir EPR spektrometresinin şeması gösterilmiştir. Şekilde gösterilen spektrometre; mikrodalga ışınımının frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten kaynak sistemi, numuneyi tutan ve numuneye gelen, geri dönen mikrodalga demetini kontrol eden kılavuz ve kavite sistemi, sinyali algılayan ve kaydeden modülasyon ve dedaktasyon sistemi, hassas ve homojen bir şekilde değişen mıknatıs sistemi ve çıkış birimlerinden meydana gelmektedir. Bu bölümlerin elemanlarının çalışma ve görevleri şunlardır.

4.1.1. Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında olabildiğince düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten, ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobindir. Bir yüksek akım kaynağı bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlar.

Şekil 4.1. Bir EPR spektrometresinin şeması



4.1.2. Kaynak Sistemi

Klaystron; EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak kullanılır. Klaystron, düşük güçte ve dar bantta kararlı mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Çalışma ilkesi, bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyonuna dayanır. Hızları artıp azalan elektronlar bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans klaystronun kavitesi ile belirlenir. Bu kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesiyle küçük bir frekans aralığında frekans değiştirilebilir. Bu işlem rezonans kavitesinin içine konulan örneğe göre az da olsa değişebilen rezonans frekansı ile uyum için gereklidir.

Dalga Kılavuzu; mikrodalga iletim elamanıdır. Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, normal iletkenlerde deri etkisinden dolayı kayıp çok olur. Bu nedenle mikrodalga iletiminde dalga kılavuzları kullanılır. Dalga kılavuzları amaca göre değişik geometrik kesitlerde, iyi iletken metal veya alaşımlardan yapılırlar.

Sihirli T (Dalga Döndürücü); klaystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan elemandır.

Ferrit Yalıtıcı; klaystronu dalga kılavuzuna bağlayan tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır. Klaystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geriye yansımaya uğruyorsa, klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Ferrit Yalıtıcının yardımı ile klaystron, Sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan klaystron frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirger.

4.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (AFK)

Otomatik frekans kontrol sistemi, rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalğanın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klaystronun sabit, kararlı ve belirli frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygular ve mikrodalğanın bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Kristal dedektör çıkış akımından bir bant geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan bu sinyal, Faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır.

Sistem, girişe uygulanan esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir de çıkış voltajı verir. Bu voltaj, klaystronun hızlandırma plakalarına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymaları önler. OFK sisteminin görevi, klaystronun frekansını, örneği kavite rezonans frekansına kilitlemek ve rezonans frekansının değişimini engellemektedir.

4.1.4. Kılavuz ve Kavite Sistemi

Rezonans Kavitesi; örneğin konulduğu, mikrodalga ile etkileştiği dikdörtgen prizması şeklindeki hücredir. Değişik amaçlar için kavitenin boyutları, şekli ve modları farklı seçilebilir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunlarla birlikte ışınlama yapılabilmesidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Vidalı Tüner (İris); dalga kılavuzu sistemi ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan bir elemandır. İris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan bir vidadır. Kılavuz olarak da adlandırılan bu vida, kılavuz-kavite arasındaki boşluğa gerektiği kadar daldırılarak empedans uyumu sağlanır ve böylece mikrodalğanın enerjisi ayarlanır.

4.1.5. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Manyetik Alan Modülasyonu; durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alandır ve kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle uygulanır. Küçük genlikli (1 mG - 50 mG arası) ve düşük frekanslı (25 kHz - 100 kHz) bu alan, durgun manyetik alan içinde spinlerin doyuma gitmesini önlemek için gereklidir. Alan modülasyonu, kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalğanın modülasyon frekansında modüleli olmasına yol açar.

Kristal Dedektör; üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılanmış yarı-iletken kristalden yapılmış bir elemandır. Üzerine düşen mikrodalga alan

modülasyonu ve AFK sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akımdır.

Faz Duyarlı Dedektör (FDD); iki girişli ve tek çıkışlı bir elektronik devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkına orantılı bir DC çıkış voltajı verir. EPR spektrometrelerinde birisi AFK sisteminde, diğeri de alan modülasyon sisteminde olmak üzere iki tane vardır. Alan modülasyon sistemine bağlı olan FDD çıkışı spektrometrenin çıkış birimlerine bağlıdır.

4.1.6. Çıkış Birimleri

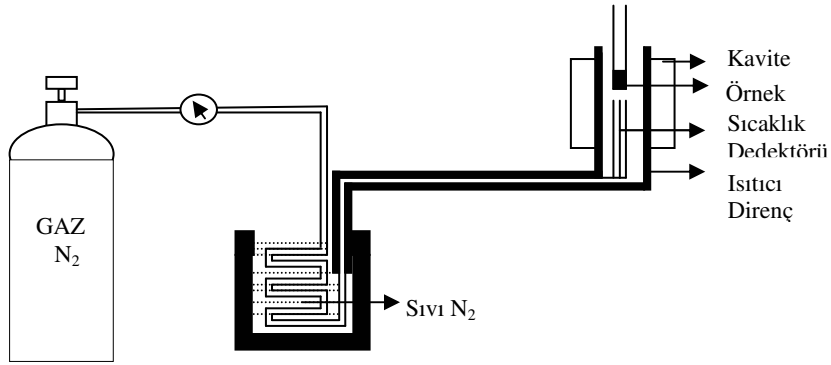
Spektrumun çizildiği veya gözleendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Kristal detektörden çıkan 100 kHz'lik modüle edilmiş sinyal, ön yükselticiye girer ve sinyal yükseltilir. Ayrıca 100 kHz'lik FDD nin bir ucuna buradan giriş verilir. Diğeri ucuna da 100 kHz'lik osilatörün çıkışı verilir. FDD için seçilen uygun bir RC devresinde, kristal detektörden yükseltilerek gelen sinyal ile, 100 kHz'lik osilatörün sinyali karşılaştırılıp doğrultulup ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir.

Rezonans kavitesinde örnek, rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uyan mikrodalga soğurur. Bu yüzden kristal detektör çıkış sinyalinin genliği, rezonans alanının etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uygun değişir, fakat FDD nin diğeri giriş sinyalinin genliği sürekli sabittir. Bunlarla birlikte soğurma eğrisinin yükselen kenarında iki sinyal arasındaki faz farkı 0^0 iken alçalan kenarda faz farkı 180^0 olur. Sonuçta FDD çıkış dc voltajı, soğurma eğrisinin aynısı olacaktır.

Bu çalışmada spektrumlar Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi EPR laboratuvarında bulunan Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde alınmıştır.

4.2. Değişken Sıcaklık Sistemi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını hassas ölçülerde değiştirebilmesi için geliştirilen sürekli ve düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışan kullanışlı bir değişken sıcaklık sisteminin şeması Şekil 4.2’de verilmiştir. Sistem, yüksek saflıkta azot gazının ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan uzunca bir iyi iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına kadar (≈ 77 K) kadar soğutulur. Azot gazının içindeki safsızlıklar alçak sıcaklıklarda donarak boruyu tıkayabilir. Soğutulan bu azot gazı, kavite içine yerleştirilen sıcaklık genişleme katsayısı küçük, tamamıyla diyamanyetik, görünür bölge ve üstü ışınlar için saydam olma özelliklerine sahip bir maddeden (kuvartz gibi) yapılmış, eş eksenli ve araları vakum yalıtımlı bir boru içinden geçirilir. Borunun girişine bir elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcaklık aralığında duyarlı bir sıcaklık dedektörü yerleştirilmiştir. Dedektör olarak, sıcaklık katsayısı 50-600 K aralığında sabit ve sıcaklıkla değişimi doğrusal olarak değişen dirence sahip platin tel tercih edilir. Azot gazı, direnç tarafından istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak örnek üzerine gönderilir. Sıcaklık dedektörü, gazın sıcaklığını elektriksel büyüklüklere çeviren ve gazın istenilen sıcaklıkta kalması için bağlı olduğu elektronik kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini veya kesmesini sağlar. Sistemin duyarlılığı, optimum şartlarda 1°C den daha azdır.



Şekil 4.2. Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması

Oda sıcaklığında daha yüksek sıcaklıklar için azot gazının soğutulmasına gerek yoktur. Hatta yüksek sıcaklıklar için azot gazı yerine basıncı ayarlanabilen bir kompresörden gelen hava dahi kullanılabilir. Daha alçak sıcaklıklar elde etmek için, sıvı helyumla (4 K) çalışan değişken sıcaklık sistemi kullanılır (Tapramaz, 1991).

4.3. Deneysel Eksen Takımı Seçimi

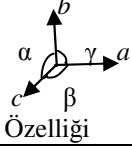
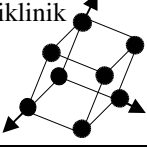
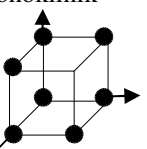
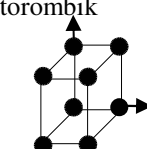
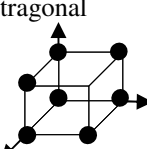
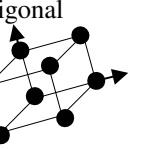
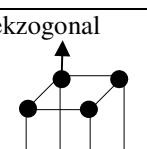
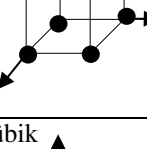
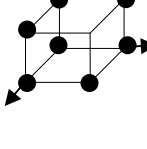
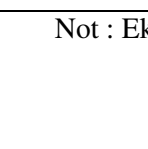

Paramanyetik iyon içeren ya da ışınlama yolu ile paramanyetik merkez oluşturulan tek kristal örnekleriyle çalışmaların temel amacı, g ve T tensörleri ile varsa kuadropol etkileşmelerinin incelenmesidir. Deneysel olarak EPR çalışmalarının yapılması demek, kuramsal olarak oluşturulan bağıntıların deneysel verilere uygulanarak g ve T tensörlerini incelemek demektir. g ve T tensörlerinin deneysel olarak incelenmesi için; *Deneysel Eksen Takımı* ya da *Laboratuvar Eksen Takımı* adı verilen sabit ve dik bir eksen takımının seçilmesi gerekir. Deneysel eksen takımının seçimi, genellikle incelenen tek kristalin uyduğu kristal sistemine göre yapılır. Eğer incelenen kristalin, kristal sistemi önceden bilinmiyorsa, deneysel eksen takımının seçimi, kristalin düzgün yüzeyleri göz önünde tutularak yapılabilir.

Bir kristalin iç yapısına bakılmaksızın yüzeyleri arasındaki açılar ölçülmesiyle elde edilebilen ve EPR spektroskopisinde yeterli sayılabilen kristal sistemleri ve bu sistemlerdeki site sayıları Tablo 4.1’de verilmiştir. Buna göre EPR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde kullanılacak kristal simetrisi yedidir.

Eğer incelenen kristalin, kristal sistemi önceden biliniyorsa deneysel eksen takımı, bu kristal sistemine göre seçilir. Örneğin incelenen kristal ortorombik, tetragonal ya da kübik ise deneysel eksen takımı doğrudan (a, b, c) kristal eksen takımı olarak seçilebilir. Çünkü bu kristal sistemlerinde (a, b, c) kristal eksenleri birbirine diktir. Monoklinik kristal sisteminde ise a ve b deneysel eksen takımının iki eksenini oluştururlar. Üçüncü olarak da (ab) düzlemine dik doğrultu seçilir. Eğer bu doğrultuyu c^* ile gösterirsek monoklinik sistemde deneysel eksen takımı (abc^*) olur.

Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbirisi deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b' ye dik doğrultu a^* eksenini olarak belirlenir. (ba^*) düzlemine dik doğrultu c^* eksenini olarak işaretlenir. Böylece triklinik bir sistemde deneysel eksen takımı olarak (ba^*c^*) seçilmiş olur.

Tablo 4.1. Çeşitli kristal sistemlerinde; rastgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları

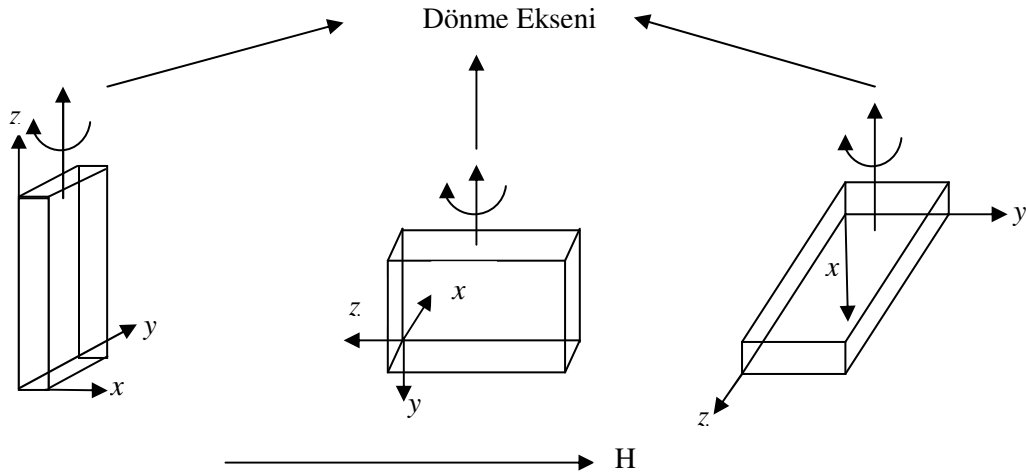
Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	 Özelliği	Site Sayıları		
			Rastgele Yönelimde	Eksen Boylarında [100][001][110][111]	Düzlemlerde (100)(001)(111)
 Trigonal	1	$a \neq b \neq c$	1	1 1 1 1	1 1 1
	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$			
 Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$	2	1 1 2 2	2 2 2
	m	$\alpha = \gamma = 90^\circ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

Not : Eksenleri ve düzlemleri gösteren indisler sırasıyla [abc] ve (abc) içindir.

Bu şekilde uygun bir deneysel eksen takımı seçildikten sonra g ve T tensörlerinin incelenmesi için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır.

- i) Deneysel eksen takımında g ve T tensörlerinin elemanları bulunur.
- ii) Bu tensörler köşegen yapılarak g ve T tensörlerinin eksen değerleri elde edilir.
- iii) Bu eksen değerlerine karşılık gelen deneysel eksen takımından kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Spektroskopik yarıma çarpanı ve varsa aşırı ince yapı yarımlarındaki anizotropiklikten ötürü gözlenen rezonans alan değeri, kristalin manyetik alan içindeki yönelmesine bağlı olarak değişecektir. Şekil 4.3 de (x, y, z) olarak adlandırdığımız deneysel eksen takımındaki EPR ölçümleri, dış manyetik alan sırasıyla (yz) , (xz) ve (xy) düzlemleri içinde kalacak şekilde yapılır. Bir başka ifadeyle; incelenen kristal, manyetik alan içinde sırasıyla x , y ve z eksenleri çevresinde döndürülür ve manyetik alanın farklı yönelmelerindeki EPR spektrumları gözlenir. Bu işlemler sonucunda g^2 tensörünün birinci ekseninde g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 , ikinci ekseninde g_{zz}^2 ve g_{xx}^2 , üçüncü ekseninde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları Tablo 4.2'deki gibi elde edilecektir.



Şekil 4.3. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi

Tablo 4.2. Aynı spektrumun farklı eksenlerde, açılara göre durumu

Açı	I. Eksen	II. Eksen	III. Eksen
0^0	g_x	g_z	g_y
90^0	g_y	g_x	g_z

Burada aynı terimin iki farklı eksende tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınır. Çizgilerin eksenlere göre ayrımı; köşegen dışı elemanlarının işaretlerinin belirli bir sırayı takip etmesinden yararlanılarak da yapılabilir.

4.4. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Tek kristaller 360^0 dönebilen, 1^0 bölmeli bir goniometrenin diyamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Bazı örneklerin havadan su çekmeleri veya su kaybetmelerini önlemek için ince parafin veya plastikle kaplandıktan sonra goniometreye takılır. Tek kristallerin spektrumu, birbirine dik olan üç eksen etrafında, (Şekil 4.3) 5^0 veya 10^0 aralıklarla $0^0 - 180^0$ arasında alındı.

Bütün spektrumlar çeşitli mikrodalga güçlerinde (2-200 mW arası) uygun modülasyon alan genişliği, uygun tarama aralığı ve hızları seçilerek optimum şartlarda alındı. Her bir numunenin spektrumu alındıktan sonra mikrodalga frekansı için DPPH ($g=2.0036$) referans alınarak EPR spektrometresinin çalışma frekansı belirlendi. Kristal spektrumlarındaki yönelimine bağlı g değerleri ve a.i.y. yarılmaları Tablo 3.1'de verilen yönelimine bağlı ifadelerle en küçük kareler yöntemiyle uydurularak g ve a.i.y. tensör elemanları elde edildi. Tensörler köşegenleştirilerek g değerinin a.i.y. yarılmalarının esas eksen değerleriyle yön kosinüsleri bulundu. Eğri uydurma ve köşegenleştirme bilgisayar yardımı ile yapıldı.

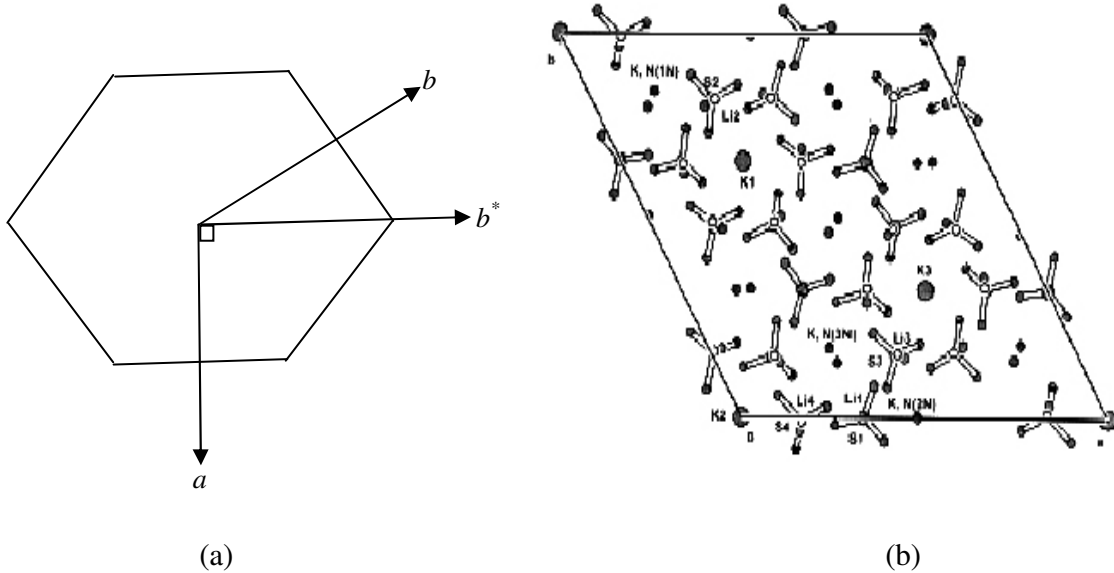
5. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5. 1. $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$

5. 1. 1. Kristalin Hazırlanması

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristali; sitokiyometrik oranda, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ karıştırılarak hazırlandı. Karışım saf su ile bir beher içerisinde konularak çözüldü ve oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra oluşan tek kristallerin düzgün olanları seçildi. Ankara Atom Enerjisi Araştırma Merkezinde bulunan 1.54 kGray/saatlik ^{60}Co kaynağı ile 103 saat γ ışınlamasına tabi tutuldu ve daha sonra EPR çalışması yapıldı. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristali oda sıcaklığında hekzagonal kristal simetrisine sahip olup, uzay grubu $P6_3$ tür. Kristalin örgü parametreleri $a = 18.178 \text{ \AA}$, $c = 8.595 \text{ \AA}$ dur (Mata, Solans ve Molera, 2002).

Kristalin fiziksel görünüşü, seçilen eksen takımı ve kristalin birim örgü hücresi Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. a) $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı
b) $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin birim hücre yapısı

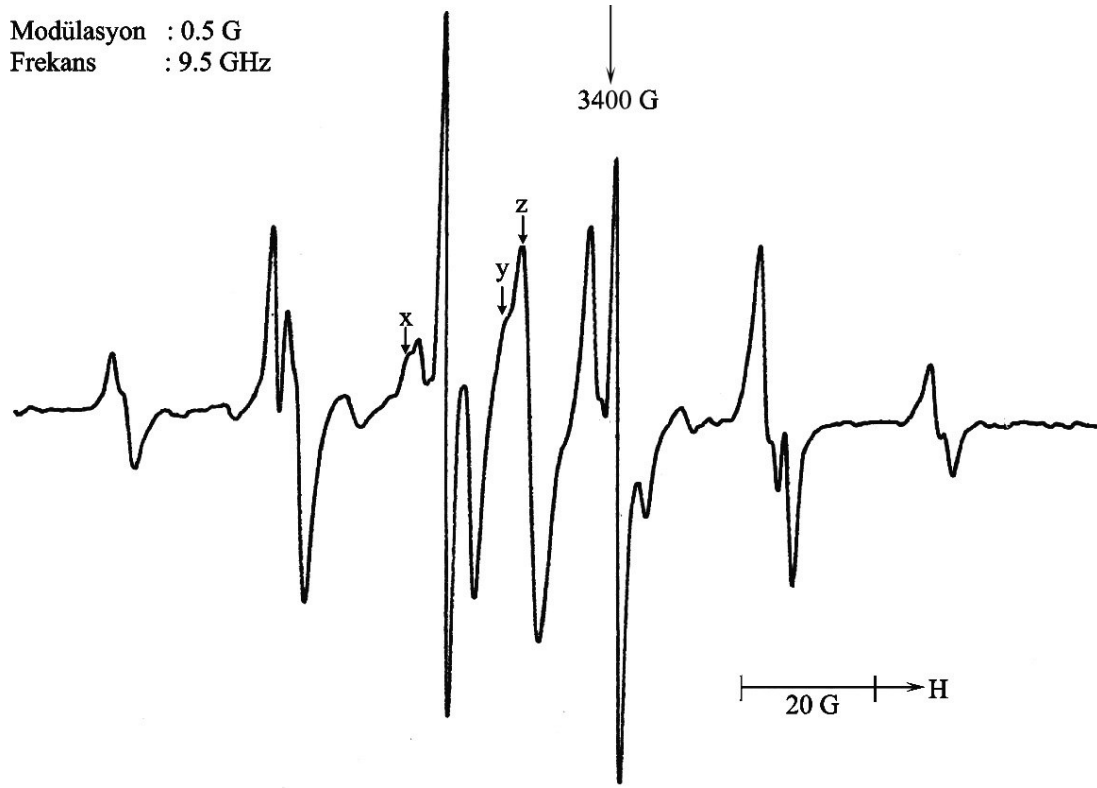
5. 1. 2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin deneysel eksen takımı Şekil 5.1’de görüldüğü gibi seçilerek, goniometreye sırasıyla ab^* , b^*c ve ac düzlemleri alana paralel olacak biçimde takıldı. Birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° arasında 5° lik adımlarla döndürülerek oda sıcaklığındaki EPR spektrumları kaydedildi.

Manyetik alanın ab düzlemine paralel olduğu birinci eksene ait spektrumlarda bir değişim gözlenemedi. Şekil 5.2’de manyetik alan ab düzleminde iken kaydedilen EPR spektrumunda sülfür radikallerine ait çizgiler x, y, z ile etiketlendi. x, SO_4^- radikalini, y ve z, SO_3^- radikallerini göstermektedir. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin, manyetik alan sırasıyla b^*c ve ac düzlemine paralel iken kaydedilen spektrumlara bakıldığında; spektrum çizgilerinin, yönelime göre değiştiği gözlemlendi. Şekil 5.3’de manyetik alan c eksenine paralel olduğu zaman kaydedilen EPR spektrumu görülmektedir. Ayrıca spektrumun çubuk diyagramı da Şekil 5.3.b’de görülmektedir. Çubuk diyagramı oluşturulurken NH_3^+ radikaline ait merkezlerin ayırt edilebilmesi için ikinci merkeze ait çizgilerin gösterimi kesikli çizgilerle yapıldı. Bu yüzden spektrumdaki 1:1:2:4:4:6:6:6:6:4:4:2:1:1 şiddet dağılımına sahip 14 çizgiye karşılık çubuk diyagramında 24 çizgi mevcuttur. Spektrumdaki her çizginin şiddeti; çubuk diyagramında, spektrum çizgisinin altında kalan çubuk şiddetlerinin toplamından bulunabilir.

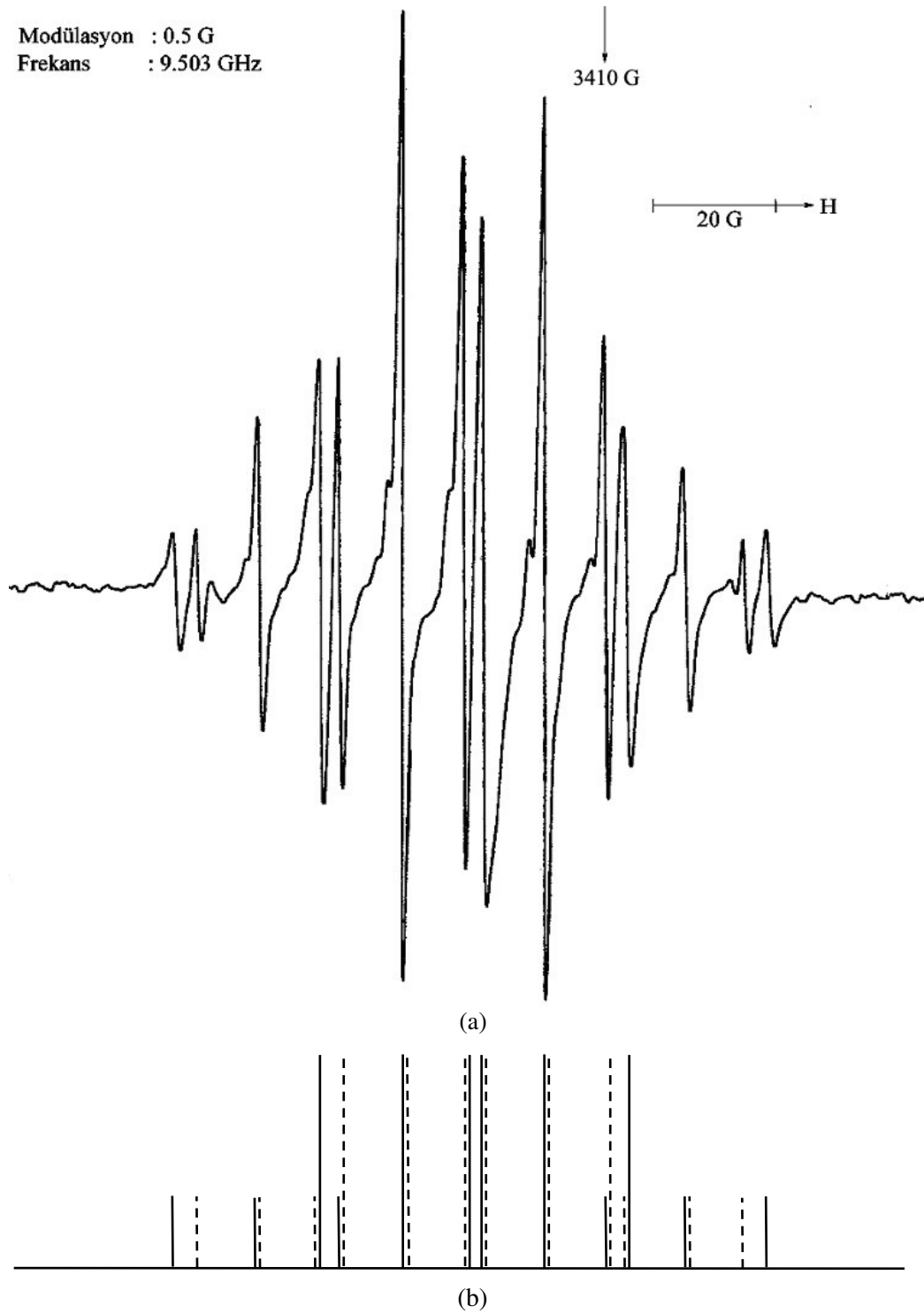
Şekil 5.4’de manyetik alan b^*c düzleminde ve c eksenine ile 40° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumunda iki merkezin çizgilerinin üst üste düştüğü görülmektedir. Ayrıca spektrumun çubuk diyagramının oluşumu da Şekil 5.4.b’de gösterildi. Bu diyagramda 1:1:3:1:3:3:3:3:1:3:1:1 şiddet dağılımına sahip 12 çizgi mevcuttur. Sülfür radikali, çubuk diyagramında kalın çizgi ile gösterildi.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin üç düzlemde açığa göre değişimleri ve çizgilerin simülasyonu Şekil 5.5’de görülmektedir. Simülasyon için bir bilgisayar programı kullanıldı (Çemberci, 2004). Sayılabilen çizgi sayısı 23’tür.

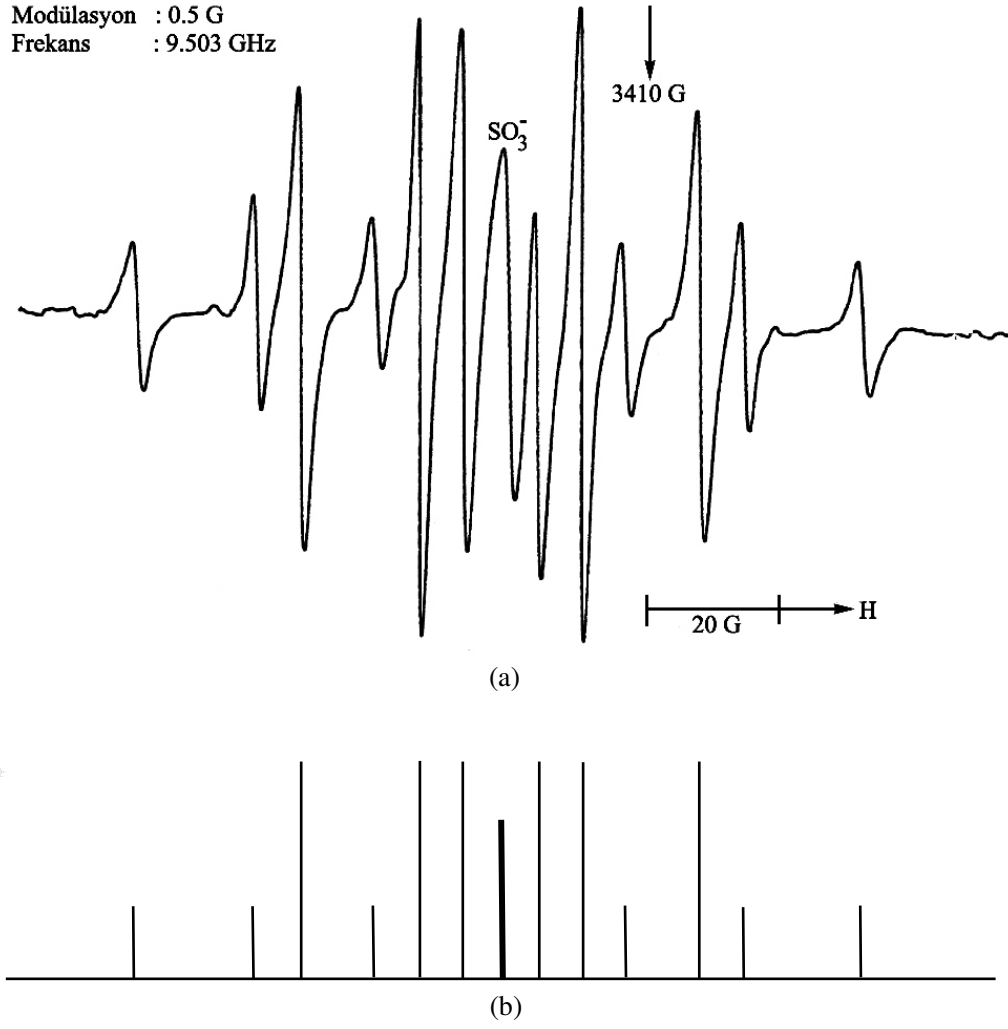


Şekil 5.2. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde iken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

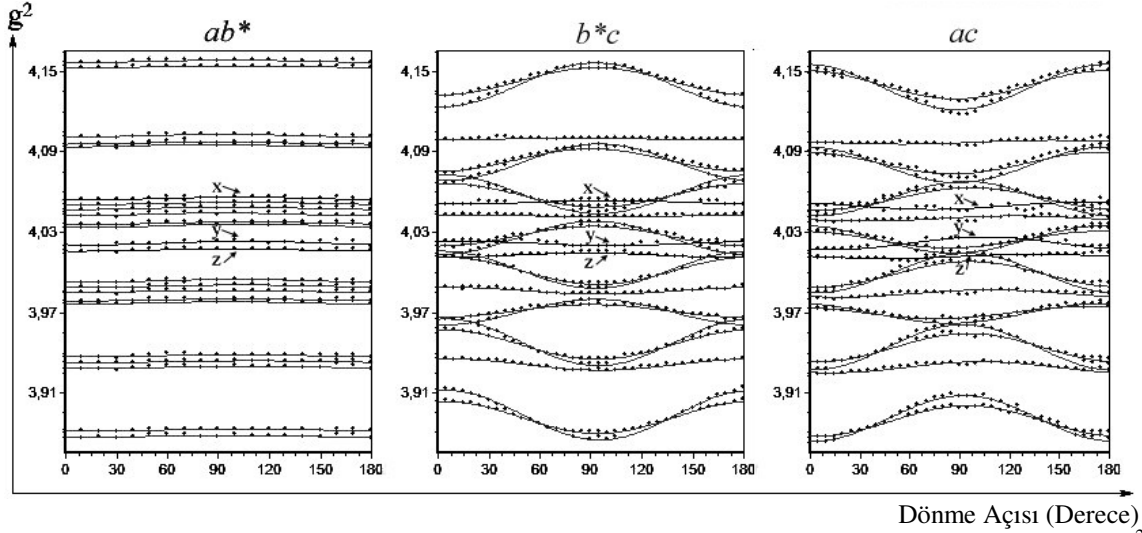
Üç eksen boyunca elde edilen EPR spektrumlarından bilgisayar programı (Çemberci, 2004) kullanılarak A^2 tensörleri elde edildi. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden, a 'nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3'de verilmiştir. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin, EPR spektrometresinde kaydedilen spektrumlarından; ($g_{\perp} = g_x = g_y$, $g_{\parallel} = g_z$ olan) eksensel simetrik özelliği gösteren bir radikal olduğu gözlemlendi. Spektrumların çözümü sonucunda NH_3^+ radikalinin (I. Eksen 9.5 GHz, II. Eksen 9.503 GHz ve III. Eksen 9.497 GHz frekansları için) g değerleri, $g_{\perp} = 2.003$, $g_{\parallel} = 2.0033$ olarak bulundu ve izotropik değeri de $g_{\text{iso}} = 2.0031$ olarak hesaplandı.



Şekil 5.3. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan c eksenine paralel iken oda sıcaklığında kaydedilen
a)EPR spektrumu
b)çubuk diyagramı



Şekil 5.4. γ -ışınları ile ışımlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan ac düzleminde ve c eksenine ile 40° açığı yaptığı konumda oda sıcaklığında kaydedilen
a) EPR Spektrumu
b) çubuk diyagramı



Şekil 5.5. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin açığa göre değişimleri

Tablo 5.1. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikallerinin hidrojen aşırı ince yapı yarılmalarına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri

A^2 tensörü	Esas Eksen Değerleri (G)		Yön Kosinüsleri		
			a	b^*	c
624.74 1.07 -5.52	$a_x=25$	0.9792	-0.1873	-0.0772	
1.07 631.75 -2.82	$a_y=25.1$	0.1835	0.9815	-0.0537	
-5.52 -2.82 561.73	$a_z=23.7$	0.0858	0.0384	0.9955	
	$a_{iso}=24.6$				

Tablo 5.2. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikallerinin azot ince yapı yarılmalarına ait A^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve a, b^*, c eksenlerine göre yön kosinüsleri

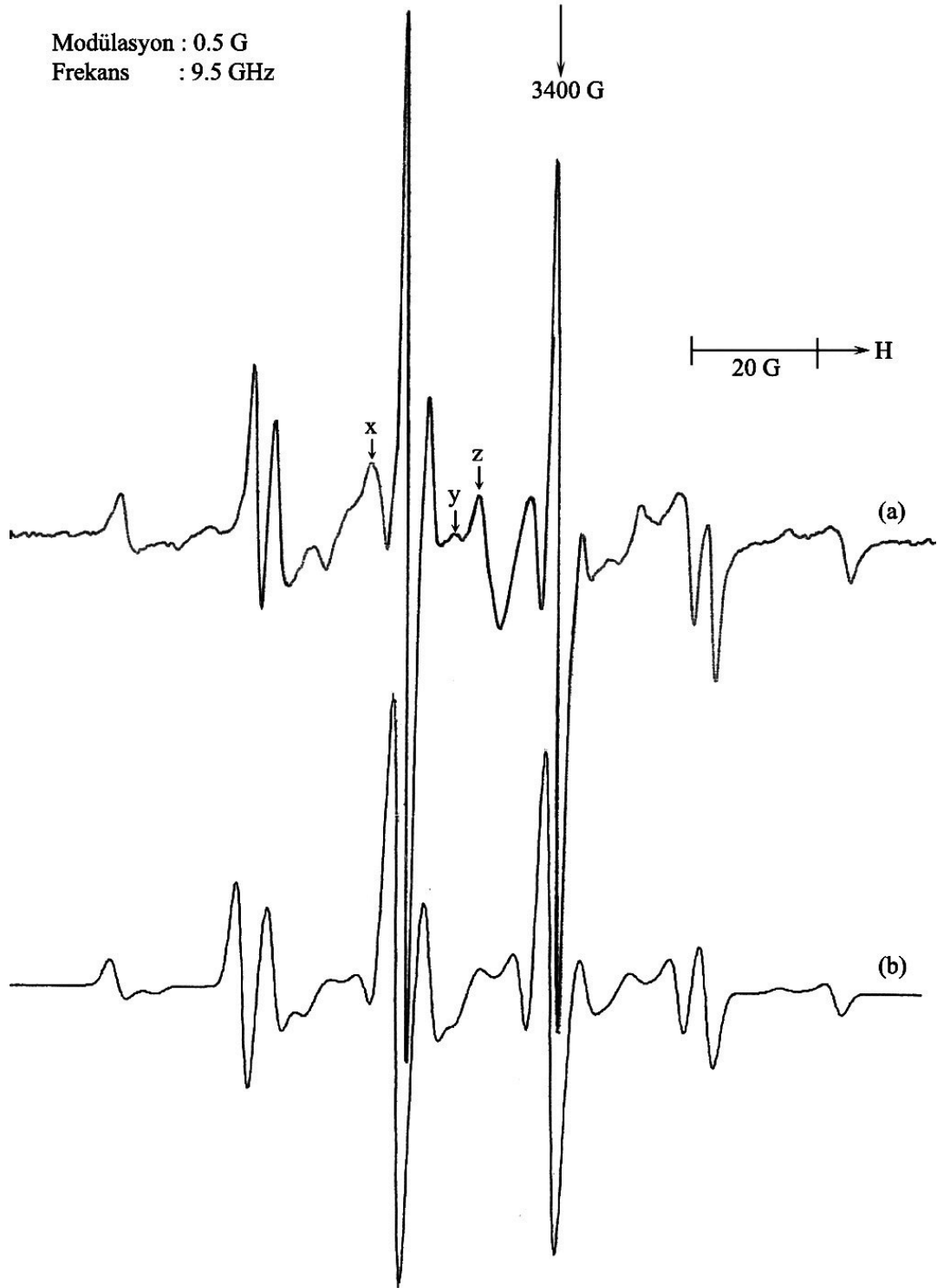
	A^2 tensörü	Esas Eksen Değerleri (G)		Yön Kosinüsleri		
				a	b^*	c
I. M E R K E Z	538.34 -0.37 -27.05	$a_x=23.2$	0.9880	0.1419	-0.0608	
	-0.37 543.23 1.57	$a_y=23.3$	-0.1414	0.9899	0.0122	
	-27.05 1.57 104.07	$a_z=10.1$	0.0619	-0.0035	0.9981	
		$a_{iso}=18.8$				
II. M E R K E Z	467.9 1.95 -15.45	$a_x=21.6$	0.9433	0.3288	-0.0434	
	1.95 464.64 7.31	$a_y=21.5$	-0.327	0.944	0.0434	
	-15.45 7.31 189.15	$a_z=13.7$	0.0553	-0.0267	0.9981	
		$a_{iso}=18.9$				

Tablo 5.3. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen sülfür radikallerine ait g^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve a , b^* , c eksenlerine göre yön kosinüsleri

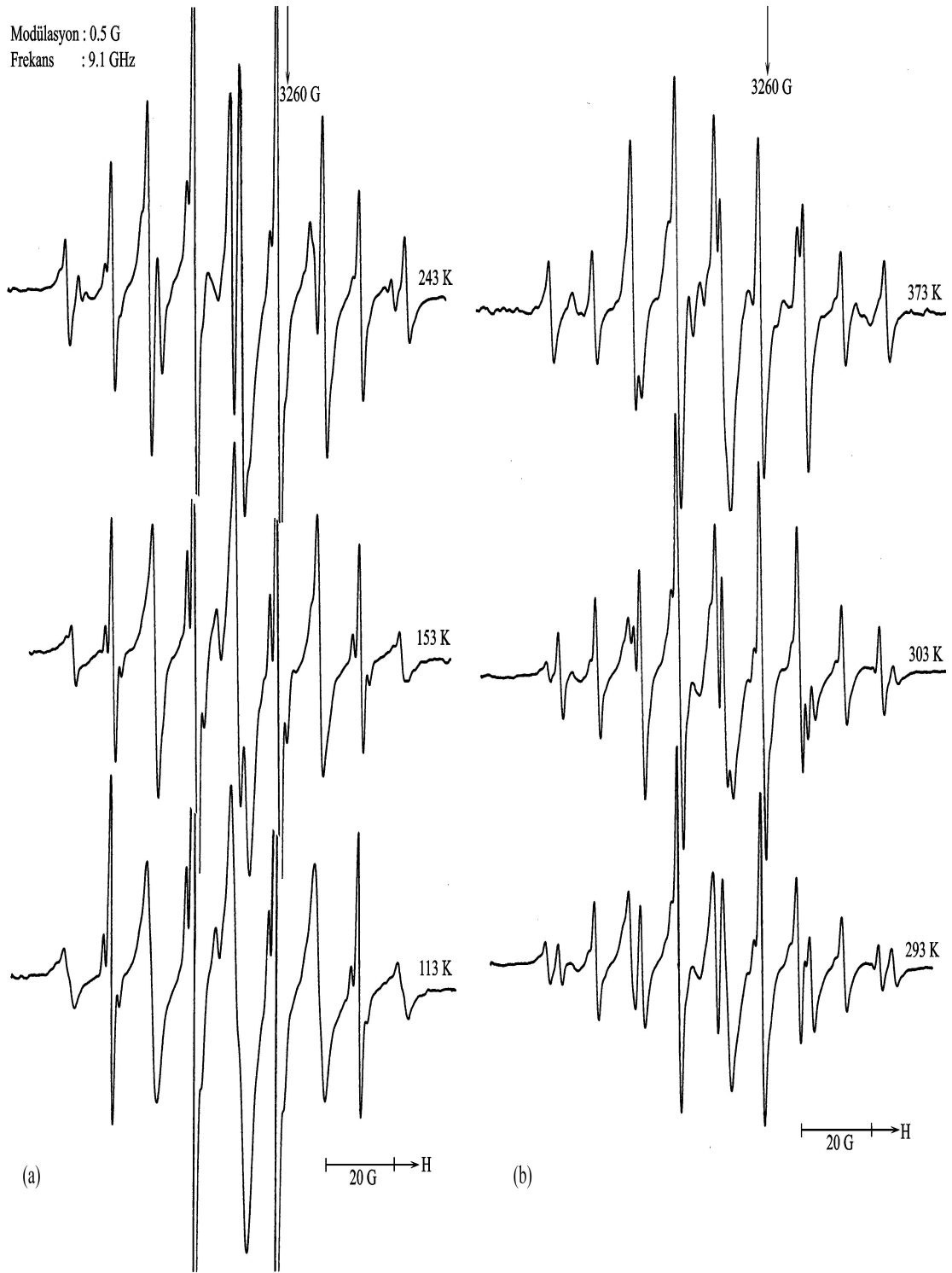
	g^2 tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
	a	b^*	c				
x SO_4^-	4.0545	-0.0007	-0.0005	$g_x=2.0136$	0.8236	0.4967	-0.2734
	-0.0007	4.055	-0.0014	$g_y=2.0139$	-0.5483	0.8206	-0.1608
	-0.0005	-0.0014	4.0503	$g_z=2.0124$ $g_{\text{iso}}=2.0133$	0.1445	0.2824	0.9483
y SO_3^-	4.0208	-0.0002	0.0007	$g_x=2.0052$	0.9796	0.1356	-0.148
	-0.0002	4.0206	-0.0017	$g_y=2.0050$	-0.8606	0.9204	0.3847
	0.0007	-0.0017	4.0241	$g_z=2.0062$ $g_{\text{iso}}=2.0055$	0.1884	-0.3697	0.911
z SO_3^-	4.0148	-0.0002	0.0001	$g_x=2.0037$	0.509	-0.797	0.3253
	-0.0002	4.0144	-0.0016	$g_y=2.0036$	0.8606	0.4776	-0.1765
	0.0001	-0.0016	4.011	$g_z=2.0025$ $g_{\text{iso}}=2.0033$	-0.0147	0.3698	0.929

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 'nin toz kristalinin EPR spektrumu Şekil 5.6.a'da görülmektedir. Şekil 5.6.b'de spektrumun simülasyonu görülmektedir. Spektrumun simülasyonu için bir bilgisayar programı kullanıldı (Tapramaz, 2001). Simülasyon, spektruma tamamen uymaktadır. Simülasyon; radikallerin g değerleri $g_{\perp} = 2.003$, $g_{\parallel} = 2.0038$, hidrojenler için $a_{\perp} = 25\text{G}$, $a_{\parallel} = 24\text{G}$, birinci merkeze ait azot için $a_{\perp} = 22\text{G}$, $a_{\parallel} = 10.1\text{G}$, ikinci merkeze ait azot için $a_{\perp} = 20.5\text{G}$, $a_{\parallel} = 13.7\text{G}$, çizgi genişliği 1.2G değerleri kullanılarak yapıldı.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin; 373K ile 113K aralığında, ısıtılırken ve soğutulurken, 10^0 lik adımlarla EPR spektrumları kaydedildi. Manyetik alan c eksenine yöneldiğinde kristalin, düşük sıcaklıklara gidilirken 243K , 153K ve 113K 'e ait EPR spektrumları ile sıcaklık yükseltirirken 293K , 303K ve 373K 'de kaydedilen EPR spektrumları Şekil 5.7'de görülmektedir. Ayrıca toz kristalinde de 373K ile 113K aralığında EPR spektrumları kaydedildi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ toz kristalinin 113K 'de kaydedilen EPR spektrumu Şekil 5.8'de görülmektedir.



Şekil 5.6. γ -ışınları ile ışılanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin
a) toz kristal EPR spektrumu
b) spektrumun simülasyonu



Şekil 5.7. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan c eksenine paralel iken a) sıcaklık düşürülürken b) sıcaklık yükseltirken kaydedilen EPR spektrumları



Şekil 5.8. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ toz kristalinin 113 K'de kaydedilen EPR spektrumu

Tablo 5.4. γ -ışınları ile ışınlanan çeşitli maddelerdeki SO_4^- radikaline ait g değerleri

Radikal	Madde	Simetri	(g_{\perp})		(g_{\parallel})	g_{iso}	Referans
			g_x	g_y	g_z		
SO_4^-	LiKSO_4	Eksensel	2.011	2.011	2.017	2.015	Yu ve Chou, 1986
SO_4^-	K_2SO_4	Eksensel	2.0486	2.0082	2.0037	2.0202	Morton ve ark., 1966
SO_4^-	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Eksensel	2.0142	2.0047	2.0034	2.0074	Symons ve Barnes, 1970
SO_4^-	LiKSO_4	Eksensel	2.02	2.003	2.0033	2.0187	Sastry ve ark., 1987
SO_4^-	$\text{SrSO}_4:\text{Tb}^{3+}$	Eksensel	2.006	2.006	2.0365	2.0161	Natarajan ve ark., 2002
SO_4^-	BaSO_4	Eksensel	2.0191	2.0127	2.0103	2.014	Sharaf ve Hassan, 2004
SO_4^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Eksensel	2.008	2.008	2.0388	2.0182	Natarajan ve ark., 2002
SO_4^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Ce}$	Eksensel	2.0078	2.0078	2.0413	2.019	Natarajan ve ark., 2002
SO_4^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}$	Eksensel	2.0086	2.0086	2.0423	2.0198	Murali ve ark., 2003
SO_4^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:^{147}\text{Pm}$	Eksensel	2.007	2.007	2.041	2.0183	Murali ve ark., 2003
SO_4^-	$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$	Eksensel	2.0136	2.0139	2.0124	2.0133	Bu çalışma
SO_4^-	$\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$	Eksensel	2.0126	2.0131	2.0110	2.0122	Bu çalışma

Tablo 5.5. γ -ışınları ile ışınlanan çeşitli maddelerdeki SO_3^- radikaline ait g değerleri

Radikal	Madde	Simetri	(g_{\perp})		(g_{\parallel})	g_{iso}	Referans
			g_x	g_y	g_z		
SO_3^-	KHSO_4	Eksensel	2.006	2.006	2.0045	2.0055	Köksal ve Yüksel, 1975
SO_3^-	KHSO_4	Eksensel	2.0034	2.0034	2.0019	2.0029	Tapramaz, 1991
SO_3^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Eksensel				2.003	Natarajan ve ark., 2002
SO_3^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Ce}$	Eksensel				2.0033	Natarajan ve ark., 2002
SO_3^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}$	Eksensel				2.0034	Murali ve ark., 2003
SO_3^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:^{147}\text{Pm}$	Eksensel				2.003	Murali ve ark., 2003
SO_3^-	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2:\text{Ln}$	Eksensel				2.003	Ohta ve ark., 1997
SO_3^-	$\text{SrSO}_4:\text{Tb}^{3+}$	Eksensel				2.003	Natarajan ve ark., 2002
SO_3^-	BaSO_4	Eksensel	2.0039	2.0025	2.0001	2.0022	Sharaf ve Hassan, 2004
SO_3^-	$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$	Eksensel	2.0052	2.005	2.0062	2.0055	Bu çalışma
SO_3^-	$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$	Eksensel	2.0037	2.0036	2.0025	2.0033	Bu çalışma
SO_3^-	$\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$	Eksensel	2.0047	2.0053	2.0087	2.0062	Bu çalışma
SO_3^-	$\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$	Eksensel	2.002	2.0025	2.0028	2.0024	Bu çalışma

5.1.3. Sonuçlar ve Tartışma

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları incelendiğinde, iki grup halinde on iki tane ince yapı çizgisi gözlemlendi. $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde γ -ışınları ile oluşan radikal iki farklı NH_3^+ merkezine atfedildi. Hidrojenin çekirdek spini $I = 1/2$, ^{14}N 'un çekirdek spini ise $I=1$ dir. Üç özdeş hidrojenin oluşturduğu 1:3:3:1 şiddet dağılımına sahip her bir çizgi ^{14}N çekirdeğinden dolayı yeniden 1:1:1 şiddetiyle yarılr. Rakvin ve Dalal (1986), γ -ışınları ile ışınlanan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristalinde iki NH_3^+ radikal merkezi gözlediler. NH_4^+ 'ün x ışınları ile LiKSO_4 'de oluşturduğu NH_3^+ paramanyetik merkezi potasyumun yerini işgal eder. Çünkü K^+ ve NH_4^+ 'ün kimyasal özellikleri benzerdir (Murty ve ark., 1986).

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde iken kaydedilen EPR spektrumlarına bakıldığında spektrum çizgileri yönelime göre değişmemektedir fakat manyetik alan b^*c ve ac düzlemlerine paralel iken yönelime göre değişmektedir. Bunun nedeni radikalın c eksenini etrafında çok hızlı dönmesidir.

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde, γ -ışınlarıyla oluşan iki NH_3^+ radikal merkezlerinin hidrojenler için izotropik g değeri $g_{\text{iso}} = 2.0031$, izotropik a_H değeri ise $a_{H_{\text{iso}}} = 24.6$ G olarak hesaplandı ve radikalın eksensel simetride olduğu görüldü. ^{14}N 'un birinci ve ikinci merkezlerine ait a değerleride ($a_{11} = 23.3\text{G}$, $a_{11} = 10.1\text{G}$, $a_{12} = 21.7\text{G}$, $a_{12} = 13.7\text{G}$) eksensel simetridedir. Bu merkezlerin g ve a_H değerleri aynı, fakat a_N değerleri farklıdır (Tablo 5.2). Bu değerler literatürle uyum içindedir (Yu ve ark., 1985, Murty ve ark., 1986, Rao ve Sunandana, 1994).

Sülfür-oksi, S_mO_n^+ radikallerinde, ^{32}S ve ^{16}O izotoplarının doğal bollukları sırasıyla % 95.02 ve % 99.96 dır. Her iki izotopunda çekirdek spinleri sıfır olduğundan sülfür-oksi radikalleri tek çizgi verirler ve radikaller hakkındaki bilgiler sadece g değerlerinden çıkarılır. Diğer kararlı sülfür izotoplarından ^{34}S in doğal bolluğu % 4.21 ve bununda çekirdek spini sıfır olduğundan ^{32}S ve ^{34}S arasında manyetik olarak bir fark yoktur. ^{33}S kararlı izotopunun ise doğal bolluğu % 0.75 dır ve çekirdek spini $3/2$ dir.

Eğer örnekte yeterli radikal konsantrasyonu varsa ve spektrometrenin sinyal / gürültü (S/N) oranı iyi ise ^{33}S a.i.y. yarıma çizgileri gözlenir (Tapramaz, 1991).

Şekil 5.2'de x, y, z ile etiketlenen çizgiler her üç ekseninde ayrı ayrı çözümlenerek; bunlara ait g değerleri Tablo 5.3'de verildi. x ile etiketli çizginin eksensel simetriye sahip g değerleri γ -ışınları ile ışınlanan çeşitli maddelerde gözlenen (Tablo 5.4) SO_4^- radikalinin g değerleri ile uyumludur. Dolayısıyla x ile etiketli çizgi SO_4^- radikale atfedildi. Bu çizgilerden z ile işaretli olan en şiddetli olanıdır ve bütün yönelimlerde izotropik olarak gözlemlendi. Tablo 5.3'e bakıldığında y ve z ile etiketli sülfür radikallerinde g nin esas eksen değerlerinin eksensel simetrik olduğu ve literatürde çalışılmış LiKSO_4 ve diğer maddelerin SO_3^- radikale ait g değerleri (Tablo 5.5) ile uyum içerisinde olduğu görülür. Dolayısıyla y ve z ile etiketlenen çizgiler SO_3^- radikale atfedildi.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin spektrumları sıcaklıkla değişmektedir. Sıcaklık; oda sıcaklığından 243 K'e düşürüldüğünde NH_3^+ radikalinde değişim gözlemlendi. Bu sıcaklıkta iki merkeze ait çizgiler tamamen üst üste gelerek tek merkez oluşturdu. 243 K'de ^{14}N için $a_{\perp} = 22\text{G}$, $a_{\parallel} = 14\text{G}$ olarak ölçüldü ve bu değerler oda sıcaklığındaki değerlerle (I. merkeze ait a değerleri $a_{\perp 1} = 23.3\text{G}$, $a_{\parallel 1} = 10.1\text{G}$, II. merkeze ait a değerleri $a_{\perp 2} = 21.7\text{G}$, $a_{\parallel 2} = 13.7\text{G}$) karşılaştırıldı. Bu sıcaklıkta yapısal faz geçişi gözlemlendiği düşünüldü. Yu ve ark. (1985), γ -ışınları ile ışınlanan NH_4^+ katkılanmış LiKSO_4 kristalinde düşük sıcaklıkta faz geçişini 215 K'de gözlediler. Kristaller ısıtılırken de benzer geçiş 293 K'de gözlemlendi.

Sıcaklık daha da düşürüldüğü zaman 153 K civarında çizgiler birbirinden ayrılarak iki merkez oluşturdu. İki merkeze ait çizgiler sıcaklık 113-153 K aralığında yükseltilirken de gözlenmeye devam edildi. Sıcaklık 153 K'de iken çizgiler yeniden üst üste gelerek 293 K'e kadar spektrumlarında tek merkez gözlemlendi. İki farklı merkez 293-303 K aralığındaki spektrumlarında tekrar gözlemlendi. Çizgiler 303 K'de bir kez daha üst üste düşerek tek merkez oluşturdu. Bu sıcaklığa ait ^{14}N 'un ince yapı değerleri

spektrumlarından $a_{\perp} = 23\text{G}$, $a_{\parallel} = 11\text{G}$ olarak ölçüldü. Kristal yapıda; yüksek sıcaklık değişikliklerine neden olmakla beraber faz geçişi gözlenemedi.

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalindeki NH_3^+ radikalinin sıcaklığa bağımlılığı 373 K'e kadar incelendi. 303-373 K aralığında bir NH_3^+ merkezi gözlemlendi. 373 K'e kadar ısıtılan kristaldeki iki NH_3^+ merkezi artık oda sıcaklığında bile tek olarak kalmaktadır. ^{14}N 'un ince yapı değerleri, 373 K'de, $a_{\perp} = 23\text{G}$, $a_{\parallel} = 13\text{G}$ olarak ölçüldü ve $a_{iso} = 19.7\text{G}$ olarak hesaplandı. Kristalin sıcaklığı, 373 K'den oda sıcaklığına düşürüldüğünde; ^{14}N 'un ince yapı değerleri, $a_{\perp} = 23\text{G}$, $a_{\parallel} = 10.5\text{G}$ olarak ölçüldü.

Kristal ısıtılırken ve soğutulurken 153 K sıcaklığının altında iki NH_3^+ radikal merkezi gözlemlendi. $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde, manyetik alan ab düzlemine paralel iken 113 K'de radikallerin yönelime bağlılığı incelendi. 113 K'de ^{14}N 'un ince yapı değerleri, $a_{\perp 1} = 26\text{G}$, $a_{\perp 2} = 19\text{G}$ ve $a_{\parallel 1} = 12\text{G}$, $a_{\parallel 2} = 14\text{G}$ olarak ölçüldü. Kaydedilen spektrumda değişim gözlenemedi. 113 K'de dahi radikalın c eksenine etrafında çok hızlı döndüğüne karar verildi.

Toz kristalin de, 373 K ile 113 K aralığında kaydedilen EPR spektrumlarında, NH_3^+ radikalinde sıcaklığa bağlı değişimler gözlemlendi. γ -ışınları ile ısıtılan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ toz kristalinde, 113 K'de kaydedilen spektrumlarında NH_3^+ radikalinin, $m_N = \pm 1$ yarımları genişleyerek gözden kayboldu, yalnızca $m_N = 0$ yarımları gözlemlendi.

5.2. $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$

5.2.1. Kristalin Hazırlanması

$\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristali; sitokiyometrik oranda $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ karıştırılarak hazırlandı. Karışım saf su ile bir beher içerisine konularak çözüldü ve oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra oluşan tek kristallerin düzgün olanları seçilerek Ankara Atom Enerjisi Araştırma Merkezindeki 1.54 kGray/saat'lik ^{60}Co kaynağında 103 saat süreyle γ ışınlamasına tabi tutuldu ve daha sonra EPR çalışması yapıldı. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristali oda sıcaklığında hegzogonal kristal simetrisine sahip olup uzay grubu $P6_3$ tür. Kristalin örgü parametreleri $a = 5.1412 \text{ \AA}$, $c = 8.644 \text{ \AA}$ dur (Mata, Solans ve Molera, 2002).

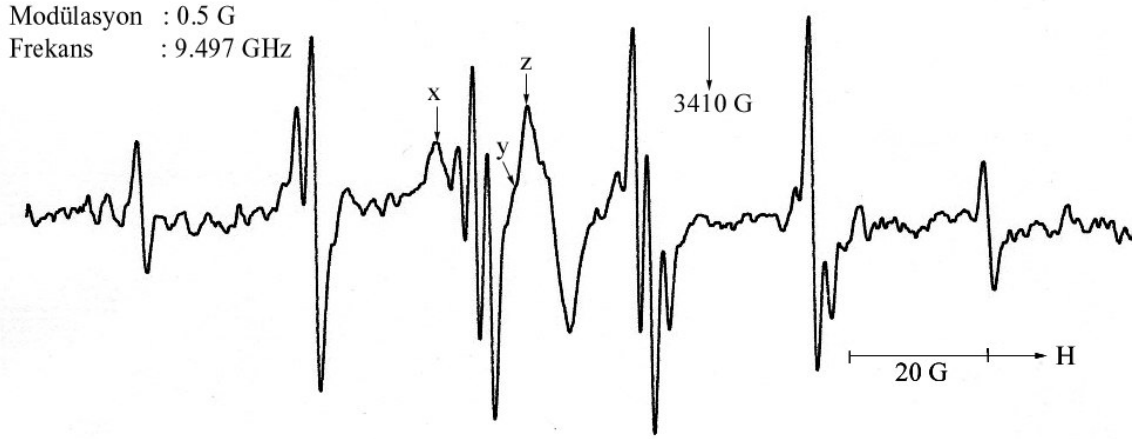
Kristalin görünüşü ve seçilen eksen takımı Şekil 5.1.a'da görülmektedir.

5.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

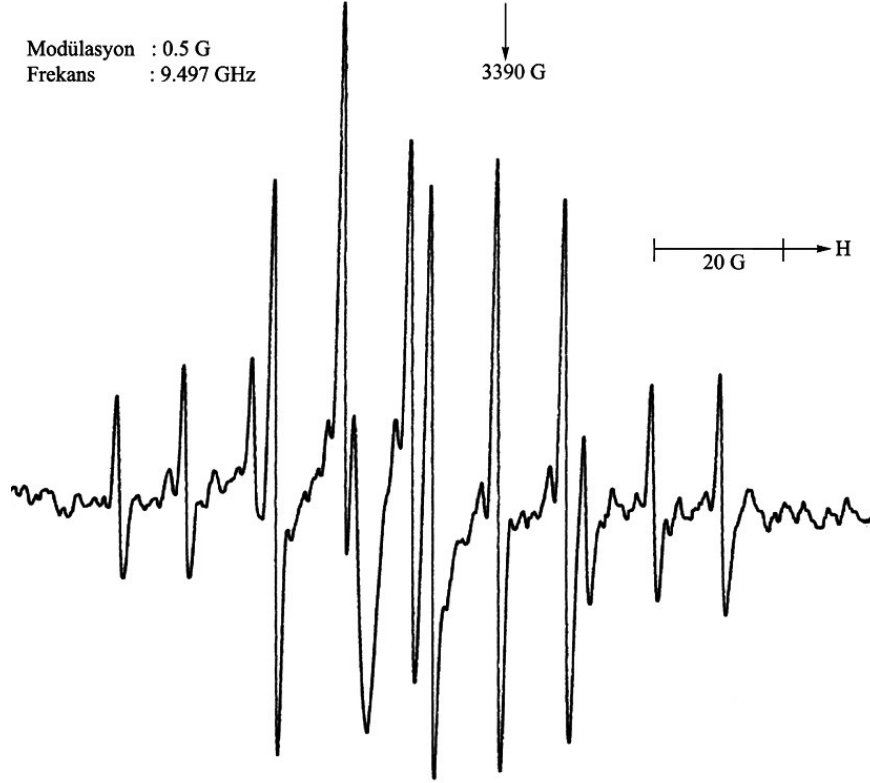
γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristali goniometreye sırasıyla ab^* , b^*c , ac düzlemlerinden takılıp birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° arasında 5° lik adımlarla döndürülerek, oda sıcaklığındaki EPR spektrumları kaydedildi. Manyetik alanın ab düzlemine paralel olduğu birinci eksene ait spektrumlarda bir değişim gözlenemedi. Şekil 5.9'da manyetik alan ab düzleminde iken kaydedilen EPR spektrumunda sülfür radikallerine ait çizgiler x, y, z ile etiketlendi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin, manyetik alan c eksenine doğrultusunda yöneltildiğinde kaydedilen EPR spektrumu Şekil 5.10'da görülmektedir.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin üç düzlemde açığa göre değişimleri ve çizgilerin simülasyonu Şekil 5.11'de görülmektedir. Simülasyon için bilgisayar programı kullanıldı (Çemberci, 2004). Sayılabilen çizgi sayısı 15'tir.

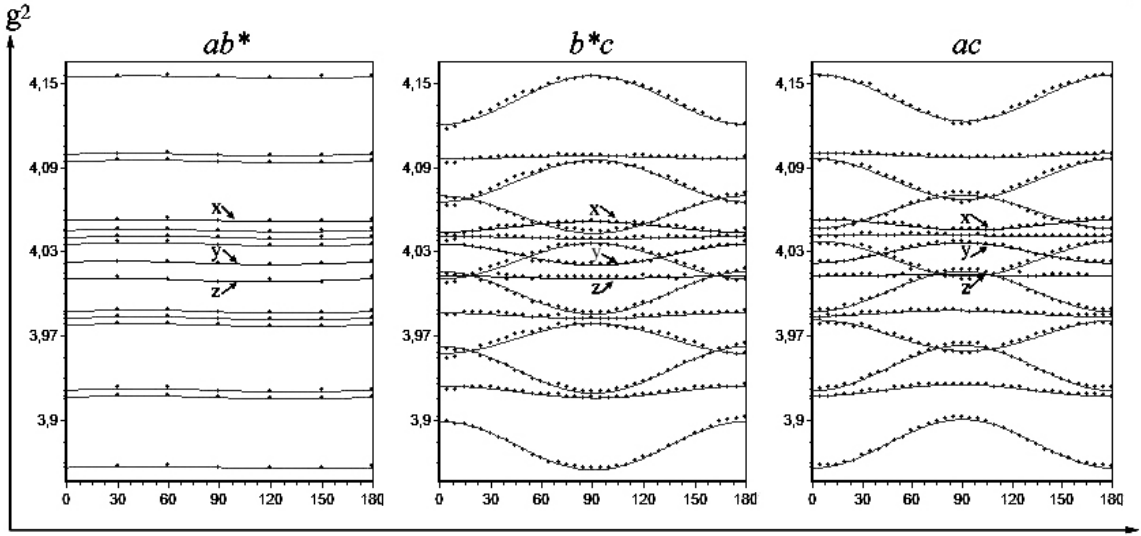
Üç eksen boyunca elde edilen EPR spektrumlarından bilgisayar programı (Çemberci, 2004) kullanılarak A^2 tensörü elde edildi. Bu tensörün köşegenleştirilmesinden a 'nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 5.6, 5.7 ve 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.9. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde iken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 5.10. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan c eksenine doğrultusunda yönlendiğinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 5.11. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde gözlenen çizgilerin g^2 değerlerinin açığa göre değişimleri

EPR spektrometresinde kaydedilen γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ 'ün spektrumları incelendiğinde; $g_{\perp} = g_x = g_y$, $g_{\parallel} = g_z$ olan eksensel simetrik özelliği gösteren bir durumla karşılaşırız. Spektrumların çözümü sonucunda NH_3^+ radikalinin g değerleri (9.497 GHz frekans için) $g_{\perp} = 2.003$, $g_{\parallel} = 2.0045$ olarak bulundu ve izotropik değeri de $g_{\text{iso}} = 2.0035$ olarak hesaplandı.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ 'nin toz kristalinin EPR spektrumu Şekil 5.12.a'da görülmektedir. Şekil 5.12.b'de spektrumun simülasyonu görülmektedir. Spektrumun simülasyonu için bir bilgisayar programı kullanıldı (Tapramaz, 2001). Simülasyon, spektruma tamamen uymaktadır. Simülasyon; radikalın g değerleri $g_{\perp} = 2.003$, $g_{\parallel} = 2.0045$, hidrojenler için $a_{\perp} = 25\text{G}$, $a_{\parallel} = 24\text{G}$ ve azot için $a_{\perp} = 23.2\text{G}$, $a_{\parallel} = 10.1\text{G}$, çizgi genişliği 0.8G değerleri kullanılarak yapıldı.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin; 373 K ile 113 K aralığında, ısıtılırken ve soğutulurken 10^0 lik adımlarla EPR spektrumları kaydedildi. Manyetik alan c eksenine doğrultusunda yöneltildiğinde; kristalin; düşük sıcaklıklarda 193 K, 188 K, 183 K, 163 K ve 113 K'de kaydedilen EPR spektrumları Şekil 5.13'de görülmektedir.

Tablo 5.6. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikalinin hidrojen aşırı ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a , b^* , c eksenlerine göre yön kosinüsleri

A^2 tensörü			Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri		
				a	b^*	c
624.07	0.00	2.44	$a_x=25$	0.9993	0.0047	0.037
0.00	638.98	-1.88	$a_y=25.3$	-0.0038	0.9997	-0.0235
2.44	-1.88	558.42	$a_z=23.6$	-0.0371	0.0233	0.999
			$a_{iso}=24.6$			

Tablo 5.7. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen NH_3^+ radikalinin azot ince yapı yarılmasına ait A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a , b^* , c eksenlerine göre yön kosinüsleri

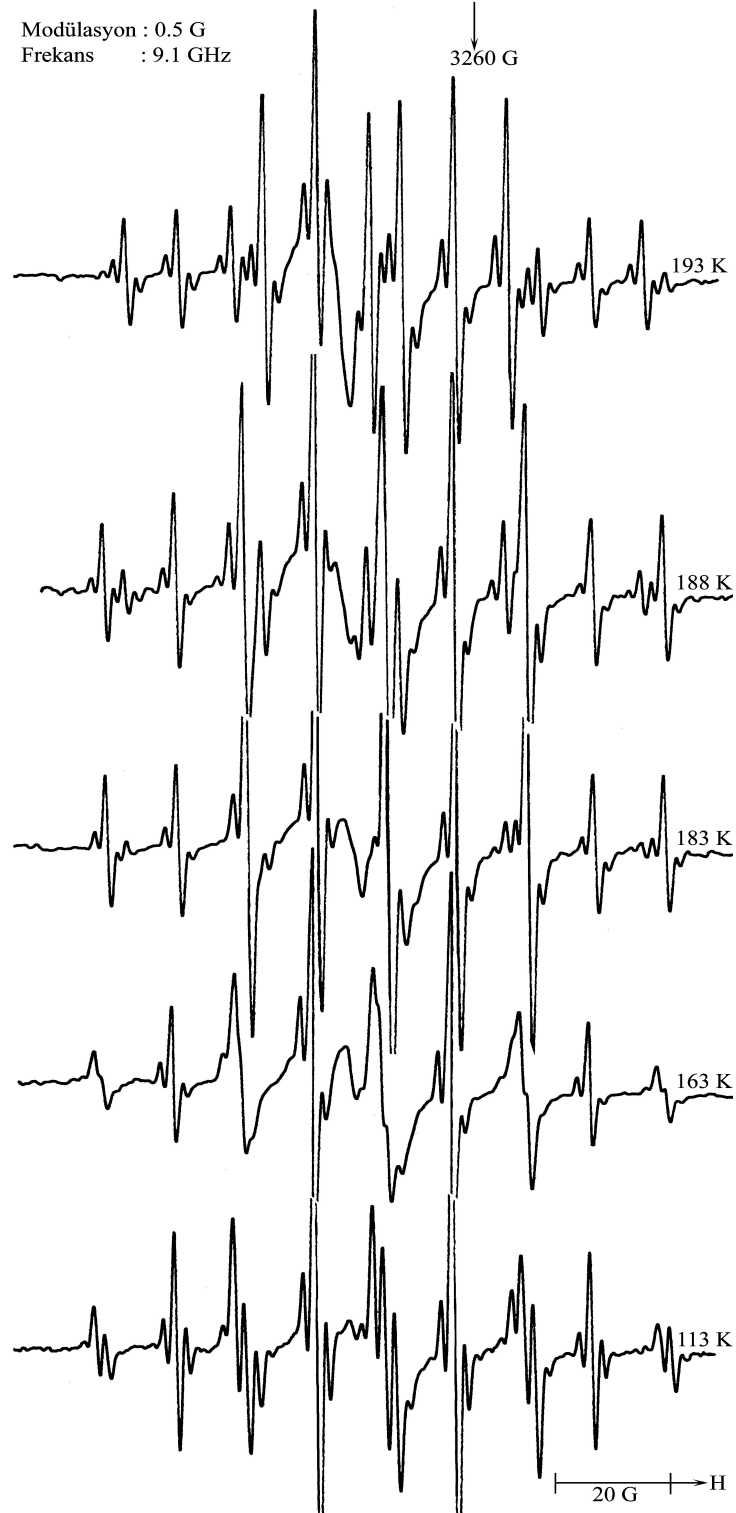
A^2 tensörü			Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri		
				a	b^*	c
538.09	-1.33	-3.19	$a_x=23.2$	0.9858	-0.1672	-0.0105
-1.33	529.95	8.74	$a_y=23$	0.1674	0.9857	0.0189
-3.19	8.74	102.24	$a_z=10.1$	0.0072	-0.0204	0.9997
			$a_{iso}=18.7$			

Tablo 5.8. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumlarında gözlenen sülfür radikallerine ait g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve a , b^* , c eksenlerine göre yön kosinüsleri

	g^2 tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
					a	b^*	c
x SO_4^-	4.0513	0.0008	0.0002	$g_x=2.0126$	0.8461	-0.5322	-0.0262
	0.0008	4.052	0.0006	$g_y=2.0131$	0.5325	0.843	0.0744
	0.0002	0.0006	4.044	$g_z=2.0110$	-0.0175	-0.0769	0.9968
				$g_{iso}=2.0122$			
y SO_3^-	4.0199	0.001	0.0005	$g_x=2.0047$	0.744	-0.668	-0.0107
	0.001	4.0201	0.0003	$g_y=2.0053$	0.6672	0.7437	-0.0394
	0.0005	0.0003	4.0347	$g_z=2.0087$	0.0343	0.0221	0.9991
				$g_{iso}=2.0062$			
z SO_3^-	4.0088	0.001	-0.00001	$g_x=2.002$	0.733	-0.6789	0.0401
	0.001	4.0089	0.00018	$g_y=2.0024$	0.6793	0.7297	-0.0926
	-0.00001	0.00018	4.0112	$g_z=2.0028$	0.0336	0.0952	0.9948
				$g_{iso}=2.0023$			



Şekil 5.12. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin
a) toz kristal EPR spektrumu
b) spektrumun simülasyonu



Şekil 5.13. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0.97}(\text{NH}_4)_{0.03}\text{SO}_4$ tek kristalinin manyetik alan c eksenini doğrultusunda yöneltildiğinde; sıcaklık düşürülürken kaydedilen EPR spektrumları

5.2.3. Sonuçlar ve Tartışma

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin, manyetik alan c eksenine doğruğultusunda yönettildiğinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu Şekil 5.10'da görölmektedir. Spektrum 1:1:1:3:3:3:3:3:1:1:1 şiddet dağılımına uyan 12 ana çizgiden oluşur.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen çizgilerinin değeri için oluşturulan Tablo 5.6, 5.7 ve 5.8'e bakıldığında g ve a 'nın esas eksen değeri eksensel simetride olduğu görölmektedir. Ayrıca Tablo 5.2 ile Tablo 5.7 karşılaştırıldığında NH_3^+ radikalinin $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ kristalinde gözlenen a değeri, $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ kristalinde gözlenen birinci merkeze ait a değeri ile uyum içindedir.

Şekil 5.2'deki x ile etiketli çizgi ile Şekil 5.9'daki x ile etiketli çizgilerin g değeri uyum içindedir ve aynı sülfür radikaline aittirler. Başka bir ifadeyle Şekil 5.2'de x ile gösterilen SO_4^- , Şekil 5.9'daki x ile etiketli çizgidir (Tablo 5.3 ve 5.8). Benzer durum y ve z ile gösterilen SO_3^- radikali için de gözlenmektedir.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinin EPR spektrumları sıcaklıkla değişmektedir. Oda sıcaklığından, düşük sıcaklıklara gidildikçe ^{14}N 'un ince yapı değeri değişim gözlemlendi. ^{14}N 'un ince yapı sabitinin paralel bileşeni 193 K'de minimum değeri olarak, $a_{\parallel} = 9\text{G}$ ve $a_{\perp} = 22\text{G}$ olarak ölçüldü. Sıcaklık 188 K'e düşürüldüğünde ^{14}N 'un ince yapı yarımları $a_{\perp} = 22\text{G}$ (Oda sıcaklığı değeri $\rightarrow 23\text{G}$), $a_{\parallel} = 12\text{G}$ (Oda sıcaklığı değeri $\rightarrow 10.5\text{G}$) ölçüldü ve $a_{\text{iso}} = 18.6\text{G}$ (Oda sıcaklığı değeri $\rightarrow 18.8\text{G}$) olarak hesaplandı. Bu sıcaklıkta ^{14}N 'un ince yapı yarımlarının paralel bileşeni maksimum, dik bileşeni ise minimum değeri aldı ve iki fazın karışımı gözlemlendi. Bu değişim 188 K'de, P6_3 uzay grubundan P31_c uzay grubuna yapısal faz geçişi olarak yorumlandı. Yu ve arkadaşları (1985), γ -ışınları ile ışınlanan NH_4^+ katkılanırılmış LiKSO_4 kristalinde 190 K'de, NH_3^+ radikalinin, manyetik simetrisinin, eksensel simetriden ortorombik simetriye ani değişiklik gösterdiğini belirtmektedir. Bu faz geçişini Solans ve ark. (1999), γ -ışınları ile ışınlanan LiKSO_4 kristalinde 186 K'de

gözlediler. Murty ve ark. (1996), ise; sitokiyometrik oranda $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ karıştırarak hazırladıkları ve daha sonra x ışınlarına tabi tuttıkları kristalde, düşük sıcaklıktaki bu faz geçişini, 189 K'de gözlediler. İkinci faz, 183 K'de etkin olarak gözlemlendi

163-113 K aralığında, spektrumlarda iki NH_3^+ radikal merkezi gözlemlendi. $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde, manyetik alan ab düzlemine paralel iken 113 K'de radikallerin yönelime bağlılığı incelendi. 113 K'de ^{14}N 'un ince yapı değerleri, $a_{\perp 1} = 26\text{G}$, $a_{\perp 2} = 21\text{G}$ ve $a_{\parallel 1} = 12\text{G}$, $a_{\parallel 2} = 14\text{G}$ olarak ölçüldü. Kaydedilen spektrumda değişim gözlenemedi. Bunun sebebi 5.1.3. bölümde belirtildiği gibi 113 K de, radikalın c eksenine etrafında çok hızlı dönmesidir.

Sıcaklık 113 K'den 183 K'e yükseltildiğinde kaydedilen EPR spektrumlarında, radikal, iki merkez olarak gözlemlendi. İki merkeze ait çizgiler 183 K'de üst üste geldi. Bu sıcaklıkta ^{14}N 'un ince yapı bileşenleri $a_{\perp} = 22\text{G}$, $a_{\parallel} = 12\text{G}$ olarak ölçüldü ve $a_{\text{iso}} = 18.6\text{G}$ hesaplandı. Sıcaklık 188 K'e düşürüldüğünde hesaplanan a değerleri ile bu değerler aynıdır. Bu kristal yapıda da, 153 K sıcaklığının altında, iki NH_3^+ radikal merkezi gözlemlendi.

$\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristali ısıtılırken ise 248 K sıcaklığında değişim gözlemlendi. Bu değişim 248 K de, $\text{P6}_3\text{mc}$ uzay grubundan P6_3 uzay grubuna yapısal faz geçişi olarak yorumlandı. Solans ve ark.(1999), γ -ışınları ile ışınlanan LiKSO_4 kristalinde yüksek sıcaklıktaki faz geçişini, 251 K'de gözlediler.

Sıcaklık 373 K'e yükseltildiğinde ^{14}N 'un ince yapı yarımları $a_{\perp} = 21\text{G}$, $a_{\parallel} = 13\text{G}$ ölçüldü ve $a_{\text{iso}} = 18.3\text{G}$ olarak hesaplandı. NH_3^+ radikalinin oda sıcaklığındaki EPR parametreleri, sıcaklık 373 K'den oda sıcaklığına düşürüldüğü zaman da tekrar gözlenmiştir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ve $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristallerinde oluşan NH_3^+ , SO_4^- ve SO_3^- radikalleri incelendi.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde oda sıcaklığında, NH_3^+ radikaline ait iki merkez gözlemlendi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde ise oda sıcaklığında, NH_3^+ radikali tek merkez olarak gözlemlendi. NH_3^+ radikalinin $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde gözlenen a değerleri, $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde gözlenen birinci merkeze ait a değeri ile uyum içindedir. Bu merkezlerin g ve a_H değerleri aynıdır.

NH_3^+ radikalinin oda sıcaklığında, iki kristal yapıda da eksensel simetriye sahip olduğu görüldü. Bu durum toz spektrumlarında da gözlemlendi.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde grup dışı olarak gözlenen üç çizginin esas eksen değerlerinin hesabı ayrı ayrı yapıldı ve literatürde çalışılmış sülfür radikallerine ait g değerleri ile karşılaştırıldı. x ile etiketli çizginin izotropik g değeri 2.0133 olarak hesaplandı ve SO_4^- radikaline atfedildi. y ve z ile etiketli çizgilerin izotropik g değerleri sırasıyla 2.0055 ve 2.0033 olarak hesaplandı ve SO_3^- radikaline atfedildi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde gözlenen SO_4^- ve SO_3^- radikallerine ait g değerlerinin karşılığı γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde de gözlemlendi (Tablo 5.8).

Sıcaklık değişimi kristal yapılarda değişikliklere neden oldu. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinde; oda sıcaklığından düşük sıcaklıklara gidilirken 243 K'de yapısal faz geçişi gözlemlendi. $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristali ısıtılırken de benzer geçiş 293 K'de gözlemlendi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristalinde ise sıcaklık değişimi; oda sıcaklığından düşük sıcaklıklara doğru olduğunda 188 K'de, düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara doğru iken de 248 K'de yapısal faz geçişi gözlemlendi.

γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ve $\text{LiK}_{0,97}(\text{NH}_4)_{0,03}\text{SO}_4$ tek kristallerinde manyetik alan ab düzleminde iken kaydedilen EPR spektrumlarında sıcaklık 113 K'e

düşürüldüğünde dahi spektrum çizgileri yönelime göre değişmemektedir. Bunun sebebi daha önce de belirtildiği gibi radikalın *c* ekseninde etrafında çok hızlı dönmesidir.

Toz kristallerin, EPR spektrumlarında da, sıcaklığa bağlı değişimler gözlemlendi. γ -ışınları ile ışınlanan $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tek kristalinin 113 K'de kaydedilen toz kristal EPR spektrumunda NH_3^+ radikalının $m_N=\pm 1$ yarımla çizgileri genişleyerek gözden kayboldu ve sadece $m_N=0$ yarımla çizgileri gözlemlendi.

Benzer çalışmalar için aşağıdaki öneriler, ileriye dönük olarak değerlendirilebilir.

Bu çalışmada incelenen kristaller, farklı oranlarında hazırlanıp, incelenebilir.

Kristalin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi, daha geniş sıcaklık aralığında yapılabilir. Ayrıca kristal, farklı sıcaklıklarda bir süre bekletilip, sonra oda sıcaklığındaki değişimler incelenebilir.

Örnek, sıvı helyum sıcaklığına kadar soğutulup, faz değişimi olup olmadığını anlamak için, radikallerin incelenmesi yapılabilir.

$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ kristali 373 K'e kadar ısıtılarak oluşan tek NH_3^+ merkezinin davranışı sıcaklık değişimine göre araştırılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Apaydın, F., 1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No:3, Ankara, 599 s.
- Aygün, E., Zengin, M., 1998.** Atom ve Molekül Fiziği, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Bilim Yayınları, Ankara, 273 s.
- Çemberci, M., 2004.** Kompleks EPR Spektrumlarının Çözümlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 57 s.
- Karabulut, B., 1998.** Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde Cu^{2+} ve VO^{2+} Komplekslerinin EPR İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 168 s.
- Kartal, İ., 1996.** Cu^{2+} ve VO^{+2} Katkılandırılmış $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton Tuzu, VO^{+2} Katkılandırılmış $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Tuzu; γ ile Işınlanan L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür, $(\text{CH}_3)_3\text{NHBF}_4$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CaCl}_4$ Tuzlarının EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 98 s.
- Köksal, F., Gümüş, H., 1999.** Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, Ankara, 685 s.
- Mata, J., Solans, X. and Molera, J., 2003.** Structural and Vibrational Studies of $\text{Li}[\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}]\text{SO}_4$ and $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ Mixed Crystals, Journal of Solid State Chemistry, 173, 69-77
- Murali, S., Natarajan, V., Seshagiri, T., K., Kadam, R., M., Venkataramani, R. and Sastry, M., D., 2003.** Thermally Stimulated Luminescence and Electron Paramagnetic Resonance Studies of ^{147}Pm Doped $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, Radiation Measurements, 37, 259-265
- Murthy, K., Ramesh, U. and Bhat, S., V., 1986.** EPR Investigations of Phase Transitions in Lithium Potassium Sulfate: LiKSO_4 , Journal Physics Chemistry Solids, 47, 927-931
- Natarajan, V., Seshagiri, T., K., Kadam, R., M. and Sastry, M., D., 2002.** $\text{SO}_4^- - \text{SO}_3^-$ Radical Pair Formation in Ce Doped and Ce, U co-Doped $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$: EPR Evidence and Its Role in TSL, Radiation Measurements, 35, 361-368

- Ohta, M., Hayakawa, T. and Fukawa, H., 1997.** Application of Lanthanide Ion Doped Alkaline Metal Sulfates to ESR Imaging, *Journal Alloys and Compounds*, 250, 431-454
- Petrov, T.,G.,Treivus, E., B. and Kasatkin A., P., 1969.** Growing Crystals from Solution, Consultants Bureau, New York, 106 p.
- People, C. P. Jr. and Horacio, A. F., 1972.** The Theory of Magnetic Resonance, John Wiley and Sons, Canada, 452 p.
- Rakvin, B. and Dalal, N., S., 1987.** EPR Evidence for a Weak First Order Behavior of the Ferroelectric Transition in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, *Solid State Communications*, 94, 563-567
- Ranby, B. and Rabek, J.F., 1977.** ESR Spectroscopy in Polymer Research, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 409 p.
- Rao, Y., S. and Sunandana, C., S., 1995.** NH_3^+ EPR in Single Crystal Potassium Ammonium Sulphate, KNH_4SO_4 , *Solid State Communications*, 61, 721-725
- Sharaf, M., A. and Hassan, G., M., 2004.** Radiation Induced Radical in Barium Sulphate for ESR Dosimetry: a Preliminary Study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 225, 521-527
- Solans, X., Calvet, M., T., Martinez-Sarrion, M., L., Mestres, L., Bakkali, A., Bocanegra, E., Mata, J. and Herraiz, M., 1999.** Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition, *Journal of Solid State Chemistry*, 148 , 316-324
- Solans, X., Calvet, M., T., Martinez-Sarrion, M., L., Mestres, L., Bakkali, A., Bocanegra, E., Mata, J. and Herraiz, M., 2001.** Rapid Communication, Comment on “Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition”, *Journal of Solid State Chemistry*, 156, 251-252
- Symons, M., 1978.** Chemical and Biochemical Aspects Electron-Spin Resonance Spectroscopy, Published by Van Nostrand Reinhold Company Ltd., Molly Millars Lane, Wokingham, 190 p.

- Tapramaz, R., 1991.** Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 151 s.
- Tapramaz, R., 2001.** EPRT Sim v10, A Simple and Easy EPR Spectrum Simulation Program, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Tapramaz, R., 2002.** Sayısal Çözümleme, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 410 s.
- Weil, J. A., Bolton, J. R. and Wertz, J. E., 1993.** Electron Paramagnetic Resonance, Canada, 567 p.
- Yu, J., T., Kou, J. M., Huang, S., J. and Co, L., S., 1986.** An EPR Study of the Disorder and Structural Phase Transitions of Lithium Potassium Sulfate, Journal Physics Chemistry Solids, 47, 121-127
- Yu, J., T. and Chou, S., Y., 1986.** Domain Structure and Phase Transitions of LiKSO₄: EPR of SO₄⁻ Centers, Journal Physics Chemistry Solids, 47, 1171-1178

ÖZGEÇMİŞ

10.01.1976 yılında Sinop'un Gerze ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Gerze'de tamamladım. 1992 yılında başladığım Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümünden 1996 yılında mezun oldum. Aynı yıl fizik öğretmeni olarak göreve başladım. Eylül 2002'de O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. Halen fizik öğretmeni olarak çalışmaktayım.

Aralık-2005

Emel KALFAOĞLU