

**DEĞİŞİK FİZİKSEL ŞARTLAR ALTINDA
YAPILAN GEÇİŞ METAL İYON
KATKILANDIRMALARININ EPR
İNCELEMESİ**

RECEP BIYIK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEĞİŞİK FİZİKSEL ŞARTLAR ALTINDA YAPILAN
GEÇİŞ METAL İYON KATKILANDIRMALARININ EPR
İNCELEMESİ**

RECEP BIYIK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. RECEP TAPRAMAZ
SAMSUN-2006**

DEĞİŞİK FİZİKSEL ŞARTLAR ALTINDA YAPILAN GEÇİŞ METAL İYON KATKILANDIRMALARININ EPR İNCELEMESİ

ÖZET

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), potasyum tetra oksalat *di*-hidrat ($KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$), *l*-alanin ($CH_3H_7NO_2$) tek kristalleri ve Cu^{2+} iyonu katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), çinko sakkarin *di*-metil etilen *di*-amin [$Zn(Sac)_2(dmen)$], çinko sakkarin N, N'propil amin etilen *di*-amin [$Zn(sac)_2(paen)$] tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise günlük hayatta oldukça sık tüketilen ve ülkemizde üretilip işlenen siyah çay değişik ön-işlemlerden geçirilerek EPR tekniği ile incelenmiştir.

Yüksek elektrik alan altında hazırlanan VO^{2+} katkılı KH_2PO_4 tek kristalinin oda sıcaklığında EPR ve optik absorpsiyon spektrumlarının analizi yapılmıştır. VO^{2+} merkezlerine ait 4 farklı yerin iki farklı grup altında toplanabileceği görülmüştür. Toz spektrumdan elde edilen veriler tek kristal değerleri ile uyum içindedir. VO^{2+} iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. EPR ve optik absorpsiyon verileri bir arada kullanılarak vanadyum iyonu için spin-Hamiltonien parametreleri ve molekül yörünge katsayıları hesaplanmıştır.

Yüksek elektrik alan altında hazırlanan VO^{2+} katkılı potasyum tetra oksalat *di*-hidrat (KTO) tek kristalinin EPR çalışması optik absorpsiyon spektrum verileri kullanılarak yapılmıştır. EPR spektrumlarında farklı şiddetli iki grup sekizli çizgi kaydedilmiştir. Gerçekte spektrumda şiddetli çizgiler ligand konumundaki oksalat içine katılanmış VO^{2+} iyonundan, zayıf şiddetli çizgiler ise hemen hemen aynı yapı ve yerleşime sahip ara boşluklara yerleşmiş iyonlardan kaynaklanmaktadır. Tek kristal, toz spektrum ve simülasyon değerleri ile uyum içindedir. Vanadyum iyonları K^+ iyonu ile yer değiştirmiştir.

Sıcaklık yavaşça azaltılarak elde edilen VO^{2+} katkılı *l*-alanin tek kristalinin EPR spektrumlarının analizi sonucunda üç farklı paramanyetik merkezin varlığı ortaya konmuştur. Ayrıntılı spektrumda çizgilerin 1:2:1 şiddetinde üçe yarıldığı gözlenmiştir. VO^{2+} iyonuna yakın duran NH_2 grubuna bağlı iki hidrojen bu yönelimde özdeş

davranmaktadır. g ve A değerlerine bakıldığında ise paramanyetik merkezin rombik yerel simetri özelliği gösterdiği söylenebilir.

Yüksek elektrik alan altında hazırlanan Cu^{2+} katkılı KH_2PO_4 tek kristalinin EPR spektrumlarının analizi sonucu Cu^{2+} ya ait 4 farklı merkezin olduğu ve bu merkezlerin EPR parametreleri birbirlerine yakın iki farklı yapıli paramanyetik merkez olarak ele alınabileceği anlaşılmıştır. Cu^{2+} ya ait taban durumu dalga fonksiyonlarının katsayıları g ve A esas eksen değerlerinin rombik simetrisi için hesaplanmıştır.

Cu^{2+} yeni sentezlenen $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ ve $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ bileşiklerine katkılılandırılarak tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ ligand konumundaki atomlarla oktahedral, $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ ise tetrahedral bir çevrede kompleks oluşturmuştur. İki farklı simetri kompleksi için taban durumu dalga fonksiyonları farklı olarak ele alınmıştır. EPR ve moleküler yörünge parametre değerlerine göre kompleks yapının bozulum derecesi ortaya konmuştur.

Çay (*Camellia Sinensis*) dünyada sudan sonra, siyah (fermente olmuş) ve yeşil (fermente olmamış) çay olmak üzere en çok tüketilen içecektir ve aynı zamanda rahatlatıcı, antioksidan ve besleyici etkisi olduğu bilinmektedir. Ülkemizde Karadeniz sahilleri boyunca yetiştirilen çayın yeşil çay yapraklarında ve siyah çayla demlenmiş çayın sulu çözeltisinde Fe^{3+} , Mn^{2+} kompleks merkezleri kaydedilirken çayın demi kurutulduktan sonra çay yapraklarında bu merkezlere ek olarak semikinin radikali gözlenmiştir. Paramanyetik merkezlerin kaynakları tartışılmıştır. Sıcaklığın, doğal ve sentetik tatlandırıcıların, geçiş metal iyon katkılılandırmanın paramanyetik merkezler üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Sentetik tatlandırıcıların paramanyetik merkezler üzerinde herhangi bir etkisi olmazken beyaz şekerin semikinin radikalini ve Mn^{2+} merkezini söndürdüğü görülmüştür. Geçiş metal iyonları çayın yapısının önemli bir kısmını oluşturan fenol grupları ile kompleks oluşturmuştur. Bu kompleksin yapısı açıklanmaya çalışılmış ve sıcaklığın bu kompleks yapıları üzerine etkisi irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: EPR, Cu^{2+} , VO^{2+} , Çay, Semikinin

**EPR STUDY OF TRANSITION METAL IONS
DOPED IN SOME SUBSTANCES UNDER
VARIOUS CONDITIONS**

ABSTRACT

This work consists of two parts. The first part is devoted to the EPR spectral studies of VO^{2+} -doped potassium *di*-hydrogen phosphate (KH_2PO_4 , KDP), potassium tetraoxalate *di*-hydrate ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KTO), *l*-alanine ($\text{CH}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) single crystals and powders, and Cu^{2+} -doped potassium *di*-hydrogen phosphate (KH_2PO_4), zinc saccharine *di*-methyl ethyl *di*-amine [$\text{Zn}(\text{Sac})_2(\text{dmen})$], zinc saccharine N, N' propylamine ethyl *di*-amine [$\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})$] single crystals and powders. In the second part, EPR spectral studies of black tea, the beverage which is of very high consumption ratio in over the world, is performed following a number of treatments.

VO^{2+} -doped KDP single crystals are grown under high static electric field. The single crystal spectra for rotations in the perpendicular planes show four complex sites. The four sites can be classified into two different groups. The powder spectrum also shows the existence of two different paramagnetic spectra. VO^{2+} ions substitute K^+ ions and the charge deficiency is compensated by the nearby oxygens of PO_4^- groups. The electronic structure of the central vanadium atom is determined using the EPR values together with the optical absorption spectrum.

VO^{2+} -doped KTO single crystals are also grown under high static electric field. Two vanadium spectra with different intensities are observed. The intense lines come out of the complex which is formed around VO^{2+} ion inserted into the oxalate group acting as the ligand. The weak lines arise from an interstitial site with similar structure. Electronic structure of the central vanadium ion is determined using EPR parameter together with optical absorption spectral values.

VO^{2+} -doped *l*-alanine single crystals are grown by lowering the temperature of the saturated solution slowly. The EPR spectra of these different VO^{2+} complex sites are resolved and electronic configurations are determined. The superhyperfine splittings of each vanadium line from two hydrogens of $-\text{NH}_2$ group is observed in this work.

EPR spectra of Cu^{2+} -doped KDP single crystals are too complicated to be resolved. Five different Cu^{2+} complex sites are resolved which are grouped into two structures. Four sites have the same structure. Ground state wave functions of all the sites are determined.

Newly synthesized two saccharine complexes $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ and $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ respectively, are also investigated by EPR spectroscopy by doping Cu^{2+} ions to replace the Zn^{2+} ions. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ species formed distorted octahedral complex structure while $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ species resulted in distorted tetrahedral complex. The EPR parameters and ground state wave functions of central Cu^{2+} ions are determined.

Tea (*Camellia Sinensis*) is the most widely consumed drink in the world as non-fermented green and fermented black forms, and is known have therapeutic, antioxidant and nutritional effects. EPR spectral studies made on the tea cultivated along the shore of Black Sea, show only Mn^{2+} and Fe^{3+} centers in green tea leaves and water solution of black tea extract, but dry black tea flakes and dry extract exhibit additional semiquinone radical. The origins of the paramagnetic species are discussed. The effects of heating, interaction with natural and synthetic sweeteners and doping the transition metal ions are investigated. While the synthetic sweeteners have no effect on paramagnetic species, white sugar (disaccharide) quenches Mn^{2+} center and semiquinone radical. Transition metal ions form a complex with phenol groups. The structure of the complexes are discussed and the effect of the temperature is explained.

Key words: EPR, Cu^{2+} , VO^{2+} , Tea, Semiquinone

TEŞEKKÜR

Bu doktora tezinin hazırlanmasında maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ’a şükranlarımı arz ederim.

Doktora ders ve tez aşamasında değerli bilgilerinden yararlandığım hocalarım Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Beytullah AFŞİN ve Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT’a teşekkür ederim.

Eğitimim için her türlü şartları zorlayarak bu günlere gelmeme vesile olan babam Mehmet BIYIK ve annem Kıymet BIYIK’a özellikle minnettarım.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca ilgisini desteğini ve anlayışını hiç esirgemeyen sevgili eşim Melike BIYIK’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1	GİRİŞ	1
2	GENEL BİLGİLER	4
2.1	Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği	4
2.1.1	Açısal Momentum ve Spin Manyetik Moment	4
2.1.2	Dış Manyetik Alanda Serbest Elektron	6
2.1.3	g-faktörü	7
2.1.4	Uygulanan Manyetik Alanla Spinlerin Etkileşimi	9
2.1.4.1	Serbest Elektronun Bir Dış Manyetik Alandaki Yarılmaları	10
2.1.4.2	Serbest Elektron için Geçiş Olasılıkları ve EPR Seçim Kuralı	11
2.1.4.3	Tekli Paramanyetik Merkez	13
2.1.4.4	Tekli Paramanyetik Merkezlerin Enerji Seviyeleri	14
2.2	Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	16
2.3	Aşırı İnce Yapı Tensörünün Belirlenmesi	19
2.4	Kristallerde ($\overline{gg}$) Tensörünün Belirlenmesi	21
2.5	Geçiş Metal İyonu Komplekslerinin EPR ile İncelenmesi	23
2.6	Geçiş Metal Komplekslerinin Yapısı ve Kristal Alan Teorisi	25
2.6.1	Oktahedral Kristal Alan	26
2.6.2	Tetrahedral Kristal Alan	28
2.6.3	Kare Düzlem Kompleksler	30
2.6.4	Spektrokimyasal Seriler	30
2.6.5	Oktahedral Komplekste Yüksek Spin ve Düşük Spin	31
2.6.6	Kristal Alan Komplekslerinin Simetriterinin Bozulması	33
2.6.7	Spin-Yörünge Etkileşiminin Katmerliliğe Etkisi	38
3	DENEYSEL YÖNTEM	41
3.1	EPR Spektroskopisi	41
3.1.1	Kaynak Sistemi	43
3.1.2	Kavite- Kılavuz Sistemi	43
3.1.3	Mıknatıs Sistemi	44
3.1.4	Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi	44
3.1.5	Kazanç, Alan Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Gücü	45

3.1.6	Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti	45
3.2	EPR'de Çizgi Şekli ve Genişliği	46
3.3	EPR Spektrumlarının Alınması ve Spektrum Analizi	47
3.3.1	Tek Kristal Çalışmaları	47
3.3.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	51
3.3.3	Tek Kristal Ölçümlerinin Hesaplamaları	51
3.3.4	Toz Spektrum Çalışmaları	52
4	BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1	VO^{2+} ve Cu^{2+} Katkılandırılmış Çalışmalar	54
4.1.1	VO^{2+} Katkılı Potasyum <i>di</i> -Hidrojen Fosfat (KH_2PO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	54
4.1.1.1	VO^{2+} Katkılı KDP Tek Kristalin Hazırlanması	56
4.1.1.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	56
4.1.1.3	Sonuç ve Tartışma	64
4.1.2	Cu^{2+} Katkılı Potasyum di-Hidrojen Fosfat (KH_2PO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	65
4.1.2.1	Cu^{2+} Katkılı KDP Tek Kristalin Hazırlanması	66
4.1.2.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	66
4.1.2.3	Sonuç ve Tartışma	71
4.1.3	Cu^{2+} Katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ Kompleksinin EPR Çalışması	76
4.1.3.1	Cu^{2+} Katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ Tek Kristalin Hazırlanması	76
4.1.3.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	77
4.1.3.3	Sonuç ve Tartışma	82
4.1.4	Cu^{2+} Katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ Kompleksinin EPR Çalışması	83
4.1.4.1	Cu^{2+} Katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ Tek Kristalin Hazırlanması	83
4.1.4.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	84
4.1.4.3	Sonuç ve Tartışma	89
4.1.5	VO^{2+} Katkılı Potasyum Tetra Oksalat <i>di</i> -Hydrate $[\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ Tek Kristalinin EPR İncelemesi	91
4.1.5.1	VO^{2+} Katkılı KTO Tek Kristalin Hazırlanması	91
4.1.5.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	91
4.1.5.3	Sonuç ve Tartışma	96

VIII

4.1.6	VO ²⁺ İyonu Katkılı <i>l</i> -Alanin (CH ₃ H ₇ NO ₂) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	96
4.1.6.1	VO ²⁺ katkılı <i>L</i> -Alanin Tek Kristalin Hazırlanması	96
4.1.6.2	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	97
4.1.6.3	Sonuç ve Tartışma	102
4.2	Çayın EPR Spektroskopisi ile İncelenmesi	103
4.2.1	Siyah Çayın EPR Spektrumu	106
4.2.1.1	Nem ve Sıcaklığın Siyah Çaya Etkisi	108
4.2.1.2	Tatlandırıcılar ve Çay	111
4.2.1.3	Sonuç ve Tartışma	113
4.2.2	Geçiş Metal İyonu Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	114
4.2.2.1	Mn ²⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	114
4.2.2.2	Fe ³⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	116
4.2.2.3	VO ²⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	117
4.2.2.4	Cu ²⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	119
4.2.2.5	Cr ³⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi	120
4.2.3	100 °C’de Geçiş Metal İyon Katkılı Çay Örneklerinin Durumu	121
4.2.4	Sonuç ve Tartışma	123
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	124
	KAYNAKLAR	129
	ÖZGEÇMİŞ	138

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti
$\mathbf{J}$	Atomun toplam açısal momentumu
β	Bohr manyetonu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
i	Elektrik akım şiddeti
m_e	Elektronun kütlesi
$\mathbf{S}$	Elektronun spin açısal momentumu
μ_s	Elektronun spin manyetik momenti
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momenti
$\mathbf{L}$	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
q	Elektron yükü
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
μ	Manyetik moment
β_N	Çekirdek manyetonu
g_e	Serbest elektronun g faktörü
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1-1	Yüklü parçacığın r yarıçaplı bir düzlemde dönmesi ile oluşan manyetik dipolün gösterimi	4
Şekil 2.1-2	EPR'de enerji düzeylerinin dış manyetik alanda yarılması. β Bohr magnetonu, açısal ve manyetik moment arasındaki oranı tanımlar	7
Şekil 2.1-3	Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde (a) spin yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve (b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri	8
Şekil 2.1-4	$\overline{(gg)}$ tensörünün esas eksen değerleri ile manyetik alan (H) arasındaki ilişki	14
Şekil 2.2-1	$S = \frac{1}{2}$ ve $I = \frac{1}{2}$ spinli bir sistemdeki geçişler	19
Şekil 2.3-1	Spektrumların alındığı x, y, z eksen sisteminde manyetik alan da xy, xz ve yz değerleri içindedir. Kristallerin kendi öz eksen sistemi x', y', z' olarak alınır bu eksenlerden her birisinin x, y, z eksenine göre yönelimi küresel koordinat sisteminde l_x, l_y, l_z ile gösterilir	20
Şekil 2.5-1	Periyodik tablo	24
Şekil 2.6-1	ML_6 'nın yapısı	26
Şekil 2.6-2	Oktadedral alanda d yörüngelerinin ligantlarla etkileşimi. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngeleri ligantlarla tam örtüştüğünden yüksek enerjili, d_{yz}, d_{zx} ve d_{xy} doğrudan ligantlarla etkileşmedikleri için daha düşük enerjilidir	27
Şekil 2.6-3	(a) Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi, (b) Küresel ve oktahedral alanda d yörüngelerinin enerji düzeylerinin gösterimi	27
Şekil 2.6-4	ML_4 kompleksinin yapısı	28
Şekil 2.6-5	(a) Tetrahedral kompleksin yapısı, (b) tetrahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri	29
Şekil 2.6-6	(a) Kare düzlem ve dik koordinat sistemi, (b) kare düzlem alanda d yörüngelerinin enerjisi	30

Şekil 2.6-7	Oktahedral komplekste d^1 , d^2 ve d^3 geçiş metal iyon yerleşimleri	32
Şekil 2.6-8	Oktahedral komplekste düşük-spin ve yüksek spin (d^4 , d^5 , d^6 ve d^7) ve d^8 , d^9 , d^{10} yerleşimi	32
Şekil 2.6-9	d^6 yerleşiminin düşük-spin kuvvetli alan ve yüksek-spin zayıf alan yerleşimi	33
Şekil 2.6-10	Oktahedral alan tetragonal bozulmada d yörüngelerinin yarılmaması	34
Şekil 2.6-11	Tetragonal alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılmaması	34
Şekil 2.6-12	Oktahedral yerleşimde merkezdeki pozitif metal iyonunda z eksen boyuna ϵ kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bozulma	35
Şekil 2.6-13	Bir tetragonal alanda alt yarılmalara sahip oktahedral kristal alanda p -durumu iyonunun enerji yer değiştirmesi	36
Şekil 3.1-1	EPR Spektrometresi blok diyagramı	42
Şekil 3.2-1	Lorentzian çizgi şekli, birinci türevi, ikinci türevi ile çizgi parametreleri	47
Şekil 3.3-1	EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı	50
Şekil 3.3-2	Aşırı ince yapı yarılmaması olmayan (a) eksensel, (b) rombik simetrlili EPR toz spektrumları	52
Şekil 4.1-1	Büyük boyutlarda bir KDP kristali	55
Şekil 4.1-2	VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristali ca düzleminde manyetik alanın a eksenine ile 5° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	57
Şekil 4.1-3	VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristali bc düzleminde manyetik alanın c eksenine ile 170° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	57
Şekil 4.1-4	VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristalinin g^2 değerlerinin üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi	58
Şekil 4.1-5	(a) VO^{2+} katkılandırılmış KDP kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen toz spektrumu ve (b) benzetilmiş (simüle) edilmiş spektrum (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilip spektrumlar alınmıştır)	62

Şekil 4.1-6	VO ²⁺ katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu	63
Şekil 4.1-7	Cu ²⁺ katkılı KDP tek kristali manyetik alan <i>b</i> eksenine paralel iken (H// <i>b</i>) oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	68
Şekil 4.1-8	Cu ²⁺ katkılı KDP tek kristali <i>bc</i> düzleminde manyetik alanın <i>c</i> eksenine ile 80° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	68
Şekil 4.1-9	Cu ²⁺ katkılı KDP tek kristali <i>bc</i> düzleminde manyetik alanın <i>c</i> eksenine ile 140° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	69
Şekil 4.1-10	Cu ²⁺ katkılanırılmış KDP tek kristalinde gözlenen çizgilerin konumlarının üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi	69
Şekil 4.1-11	Cu ²⁺ katkılı KDP tek kristalinde gözlenen Cu ²⁺ kompleksinin g ² değerlerinin <i>bc</i> düzleminde yönelime bağıli değişimleri	70
Şekil 4.1-12	Cu ²⁺ katkılanırılmış KDP tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilmiştir)	70
Şekil 4.1-13	[Zn(sac) ₂ (paen)] kompleksinin yapısı	77
Şekil 4.1-14	Cu ²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac) ₂ (paen)] tek kristalinin manyetik alan <i>bc</i> düzleminde iken <i>c</i> eksenine ile 140° açı yaptığıında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	78
Şekil 4.1-15-	Cu ²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac) ₂ (paen)] tek kristalinin manyetik alan <i>bc</i> düzleminde iken <i>c</i> eksenine ile 175° açı yaptığıında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	79
Şekil 4.1-16	Cu ²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac) ₂ (paen)] tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen a) toz spektrumu, b) simüle edilmiş spektrumu	79
Şekil 4.1-17	Cu ²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac) ₂ (paen)] tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değişimleri	80
Şekil 4.1-18	Cu ²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac) ₂ (paen)] tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen g ² (θ) değerlerinin üç farklı düzlemde yönelime bağıli değişimleri	80

Şekil 4.1-19	Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen $A^2(\theta)$ değerlerinin üç farklı düzlemde yönelime bağlı değişimleri	81
Şekil 4.1-20	$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin yapısı	84
Şekil 4.1-21	Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristali manyetik alan c^*a düzleminde a eksenine ile 45° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu	85
Şekil 4.1-22	Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristali manyetik alan c^*b düzleminde b eksenine ile 5° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu	85
Şekil 4.1-23	Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değişimleri	85
Şekil 4.1-24	Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin a) toz spektrumu, b) simüle edilmiş spektrumu	86
Şekil 4.1-25	D_{2d} simetrisinde $3d^9$ iyonunun enerji seviyeleri ve enerji geçişleri	87
Şekil 4.1-26	VO^{2+} katkılı KTO tek kristali a^*b düzleminde manyetik alanın a^* eksenine ile 130° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	92
Şekil 4.1-27	VO^{2+} katkılı KTO tek kristali bc^* düzleminde manyetik alanın b eksenine ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	93
Şekil 4.1-28	VO^{2+} katkılandırılmış KTO tek kristalinde her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değişimleri	93
Şekil 4.1-29	VO^{2+} katkılandırılmış KTO tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen (a) toz ve (b) simülasyon spektrumları (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilip spektrumlar alınmıştır)	94
Şekil 4.1-30	VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu	95
Şekil 4.1-31	VO^{2+} katkılı l -Alanin xz düzleminde ve x eksenine paralel iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	97

Şekil 4.1-32	a) Alaninin kimyasal yapısı ve b) VO^{2+} iyonunun yapı içine yerleşimi	98
Şekil 4.1-33	(a) VO^{2+} katkılı <i>l</i> -Alanin <i>xz</i> düzleminde ve <i>x</i> eksenine ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu, (b) her bir çizginin ayrıntılı taramada açılmış biçimi	99
Şekil 4.1-34	VO^{2+} katkılanırılmış <i>l</i> -Alanin tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değışimleri	100
Şekil 4.1-35	VO^{2+} katkılı <i>l</i> -Alanin tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu	100
Şekil 4.2-1	Katekin (Catechin) bileşikleri	106
Şekil 4.2-2	Siyah çayın oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	107
Şekil 4.2-3	(a) Siyah çayın EPR spektrumu, (b) paramanyetik merkezlerin simülasyon spektrumları, (c) Mn^{2+} ve (d) Fe^{3+} katkılı EPR spektrumları	108
Şekil 4.2-4	Yaş çay numunesinin -40°C 'de alınan EPR spektrumu	109
Şekil 4.2-5	Nemli ortamda (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10 ve (f) 12 gün bekletilen siyah çay numunelerinin EPR spektrumları	110
Şekil 4.2-6	Kuru siyah çay numunesinin (a) 100°C (b) 130°C 'de (in-situ) alınmış EPR spektrumları	111
Şekil 4.2-7	Bazı tatlandırıcıların yapıları	112
Şekil 4.2-8	(a) Glukoz, (b) fruktoz ve (c) maltoz tatlandırıcı katılmış çay örneklerinin EPR spektrumları	113
Şekil 4.2-9	0.1 M MnSO_4 katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu. Mn^{2+} spektrum ayrıntıları yok olmakta ve geniş bir zarf ortaya çıkmaktadır	115
Şekil 4.2-10	0.1 M oranında Fe_2O_3 katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu. $g=4.32$ değeriindeki çizgi belirgin biçimde büyümektedir. Mn^{2+} çizgisi de şiddetlenmekte ve genişlemektedir	116
Şekil 4.2-11	Fe^{II} ve Fe^{III} iyonları ile katekinin oluşturduğu kompleks	117

Şekil 4.2-12	0.05 M oranında VOSO_4 katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu	118
Şekil 4.2-13	0.05 M oranında CuSO_4 katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu	119
Şekil 4.2-14	Cu^{2+} iyonunun katekin bileşiği ile oluşturduğu kompleks	120
Şekil 4.2-15	0.005 M oranında CrCl_3 katkılı siyah çay örneğinin EPR spektrumu	121
Şekil 4.2-16	Cu^{2+} katkılı siyah çay numunesinin 100 °C’de 3 saat ısıtılması sonucu elde edilen EPR spektrumu	121
Şekil 4.2-17	VO^{2+} katkılı siyah çay numunesinin 100 °C’de 3 saat ısıtılması sonucu elde edilen EPR spektrumu	122
Şekil 4.2-18	Fe^{3+} katkılı siyah çayın 100 °C’de 3 saat ısıtılması ile elde edilen EPR spektrumu	122

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1-1	Bazı nokta simetrisi ile anizotrop g arasındaki ilişki	9
Tablo 2.3-1	Seçilen deneysel ölçümler olan $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	21
Tablo 2.4-1	Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri	22
Tablo 3.1-1	Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri	41
Tablo 3.3-1	Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve rasgele bir yönelimde beklenen yer (site) sayıları	49
Tablo 3.3-2	Tek bir çizginin üç eksen boyunca takibini sağlayan dizilimi	51
Tablo 4.1-1	VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin 4 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{(g\ g)}$ ve $\overline{(A\ A)}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Değerler eksensel simetrikler ve deney hatası içinde bu değerler ve ortalama değerler de verilmiştir. Manyetik alan ölçümü hassaslığı $\Delta H = \pm 0.5$ mT'dir	59
Tablo 4.1-2	VO^{2+} katkılı KDP kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri	63
Tablo 4.1-3	VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinde paramanyetik merkezlerin esas eksen değerleri ve moleküler yörünge katsayıları	63
Tablo 4.1-4	Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin 5 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{(g\ g)}$ ve $\overline{(A\ A)}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Manyetik alan ölçümü hassaslığı $\Delta H = \pm 0.5$ mT'dir.	72
Tablo 4.1-5	Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri	74
Tablo 4.1-6	Cu^{2+} iyonu katkılı $[Zn(sac)_2(paen)]$ tek kristalin esas eksen değerleri, $\overline{(g\ g)}$ ve $\overline{(A\ A)}$ tensörleri ve yön kosinüsleri	81
Tablo 4.1-7	Cu^{2+} 'nın farklı çevrelerdeki taban durumu dalga fonksiyonları	82
Tablo 4.1-8	Tetrahedral ve bozulmuş tetrahedral geometrilerde yörüngelerin simetrisi	88

Tablo 4.1-9	Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$. tek kristalin esas eksen değerleri, $\overline{(\text{g g})}$ ve $\overline{(\text{AA})}$ tensörleri ve yön kosinüsleri	89
Tablo 4.1-10	Farklı çevrelerde $\text{D}_{4\text{h}}$ simetrisine bozulmuş Cu^{2+} katkılı tetrahedral komplekslerin EPR parametreleri ve $d-d$ geçiş enerjileri	90
Tablo 4.1-11	VO^{2+} katkılı KTO kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri	94
Tablo 4.1-12	VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinde paramanyetik merkezlerin esas eksen değerleri ve moleküler yörünge katsayıları	95
Tablo 4.1-13	VO^{+2} katkılanırılmış <i>l</i> -Alanin tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen merkezlerinin $\overline{(\text{g g})}$ ve $\overline{(\text{AA})}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri	101
Tablo 4.1-14	VO^{2+} katkılı <i>l</i> -Alanin kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri	102
Tablo 4.2-1	Tatladırıcıların siyah çayda var olan paramanyetik merkezlere olan etkileri (✓: yaşıyor; X: kayboluyor)	113

1. GİRİŞ

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi tekniğinin temeli Stern-Gerlach deneyine dayanır. İki ünlü fizikçi 1920'li yıllarda yaptıkları deneyde manyetik alanda bulunan gümüş atomu elektronunun manyetik momentinin beklenmedik bir şekilde farklı yöneldiğini gözlemlediler. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmith, elektronun manyetik momenti ile spin açısal momentum kavramlarını birleştirerek yapılan deneyin teorik alt yapısını kurdular. Bundan sonraki yapılan çalışmada Breit ve Rabi manyetik alanda hidrojen atomunun enerji düzeylerini ortaya koydu ve ilk EPR spektrumu da 1945 yılında Rus bilim adamı Zavoisky tarafından CuCl_2 örneğine ait bir soğurma spektrumu olarak gözlemlendi (Weil, 1994; Atherton, 1973; Abragam, 1970).

Spektroskopisi metotları moleküllerin, atomların veya çekirdeklerin enerji düzeylerini, yapılarını ve davranışlarını açıklamaya yöneliktir. Elektromanyetik ışıma ile incelenen maddenin etkileşmesi sonucu farklı enerji seviyeleri oluşur. Herhangi bir molekülde veya atomda titreşim, dönme, elektronik geçiş, spin veya yörünge hareketleri elektromanyetik dalgaların farklı frekanslarında meydana gelir. Elektromanyetik ışımanın frekansında incelenen örnek ile etkileşme sonrası oluşan değişim spektroskopilerde ışığın soğurulması şeklinde kaydedilir. Moleküllerin veya atomların enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelen bu çizgiler iki düzey arasındaki enerji farkının bir ölçüsüdür. Bir dizi ölçümler sonucu moleküllerin enerji seviye çizimleri bu şekilde oluşturulabilir.

EPR spektroskopisi ile incelenecek molekülün paramanyetik özellik göstermesi yani eşlenmemiş elektrona sahip olması gereklidir. Paramanyetik özellikteki moleküller kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda elektron spinleri alanla etkileşerek alana paralel veya aksi yönde yönelirler ve bu iki farklı yönelme iki farklı enerji seviyesinin doğmasına neden olur. Bu seviyeler arasındaki enerji farkı elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşer. Mikrodalga frekansında bir elektromanyetik ışıma gönderildiğinde düşük enerji seviyesindeki elektronlar bu ışığı soğurarak üst enerji seviyesine tırmanır ve bu durum EPR spektrometresinde absorpsiyon çizgisi olarak kaydedilir (Weil, 1993; Atherton, 1973; Carrington, 1974). Bu bir spin geçişidir. EPR sadece spin geçişi ile ilgilenir. Elektronik geçiş veya titreşim geçişi yaptıramaz. Spin geçişlerini dış manyetik alan dışında yerel manyetik alanlar da etkiler. Yerel manyetik

alanların kaynağı paramanyetik elektronun etkileştiği çekirdek spini sıfırdan farklı atomlar ve diğer paramanyetik merkezlerdir. EPR bu haliyle paramanyetik merkezin çevresi hakkında ayrıntılı bilgi veren bir tekniktir.

Kuantum mekaniğinin önemli bir uygulama alanı olan EPR tekniği ile;

- Katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller,
- Geçiş metal iyonları barındıran yapılar,
- Katılardaki değişik nokta kusurları ve
- Birden fazla eşlenmemiş elektrona sahip sistemler

incelenebilir. Paramanyetik özellik göstermeyen yapılarda yüksek enerjili γ ve x-ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor ötesi ışınlarla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara maruz bırakma, gaz fazında elektrik boşalması, paramanyetik özellikteki türlerle düşük konsantrasyonlu katkılama, spin etiketleme işlemleri sonucu oluşan paramanyetik merkezlerin yapıları ve davranışları incelenebilir.

Geçiş metal iyon katkılama ile paramanyetik merkez oluşturma yöntemi EPR çalışmalarında önemli bir yer tutar (Bıyık, 2003, Padiyan, 2003, Gopal 2001; Karabulut, 2005; Narasimhulu, 1997; Yerli, 2002; Köksal, 1999). Katkılama işlemi gerçekleştirilen yapıda paramanyetik merkezler oluşur. Paramanyetik merkezlerin EPR tekniği ile çözülmesi sonucu deneysel olarak elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri ile paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı hakkında kapsamlı bilgilere sahip olunabilir. Katkılama yoluyla yapılan bu çalışmalarda ayrıntılı bilgilere tek kristal incelemeleri ile erişilebilmektedir.

Cu^{2+} iyonu katkılanarak yapılan EPR çalışması ile spin-Hamiltonien parametrelerinin yanı sıra eşlenmemiş elektronun temel durum dalga fonksiyonu belirlenebilir ve oluşan yapının bozulumu hakkında bilgi sahibi olunabilir (Hoffman, 1982; Smith, 1976; Rao, 1981; Satyanarayana, 1986; Köksal, 1996).

VO^{2+} 'nın katkılanıldığı diamanyetik tek kristallerde paramanyetik merkeze yerleşen vanadil iyonunun $d-d$ geçiş enerjileri optik absorpsiyon spektroskopisi verileri kullanılarak elde edilebilir ve bu şekilde paramanyetik iyonun taban durumu dalga fonksiyonu ayrıntılı bir şekilde ortaya konulabilir (Ballhausen, 1962; Misra 1991; Radhakrishna, 1983).

EPR tekniği ile son yıllarda yapılan çalışmalarda farklı disiplinlere doğru kayma eğilimi söz konusudur. EPR tekniği serbest radikallerin ve paramanyetik merkezlerin

doğrudan tespit edilmesinde etkili bir yöntem olması nedeniyle diğer spektroskopik tekniklerinin önüne geçmiştir. Bu özelliğiyle EPR canlıların hayat kaynaklarından biri olan yiyecek ve içecek maddelerinde değişik etkiler sonucu oluşan radikallerin ve paramanyetik merkezlerin tespitinde kullanılmaktadır. Günümüz şartlarında besinler üretim anından tüketime hazır hale gelene kadar bir takım doğal olan ve olmayan uygulamalara maruz kalmaktadır. Üretim anında kullanılan hormonlar, gübreler, tohumlar ve besinlerin uzun süre tazeliğini koruyabilmesi için radyasyona maruz bırakılması sonucu oluşan radikallerin ve bunların yiyeceklerde oluşturduğu zararların tespiti için EPR tekniği ile araştırmalar yapılmaktadır (Yordanov, 2005).

Çay dünyada sudan sonra en çok tüketilen bir içecektir. Çayın içerdiği çok sayıdaki farklı yapıların insan sağlığı üzerine etkileri başta tıp bilimi olmak üzere bir çok araştırmaya konu olmaktadır (Wheeler, 2004; Allard 2004; Ferrara, 2001; Jo, 2003; Luczac, 2005; Chi-Hao, 2004).

Bu çalışma iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), potasyum tetra oksalat *di*-hidrat ($KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$), *l*-alanin ($C_3H_7NO_2$) tek kristalleri ve Cu^{2+} katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), çinko sakkarin *di*-metil etilen *di*-amin [$Zn(sac)_2(dmen)$], çinko sakkarin N,N'propil amin etilen *di*-amin [$Zn(sac)_2(paen)$] tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise ülkemiz Karadeniz Sahilleri boyunca üretilen ve işlenen siyah çayın değişik şartlar altında EPR incelemesi yapılmıştır. Siyah çayın EPR incelemesi de iki kısımda ele alınmıştır. İlk olarak çayın günlük tüketim alışkanlıklarına benzer işlemler sonunda oluşan değişiklikler EPR tekniği ile incelenmiştir. İkinci kısımda ise geçiş metal iyonları (Cu^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+}) siyah çaya katkılandırılarak oluşturulan kompleksler ve böylelikle çayın yapısındaki değişimler ele alınmıştır. Buradaki amaç, çayın metabolizmada ve sindirim esnasında metallerle olan etkileşimine ışık tutmaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

2.1.1 Açısal Momentum ve Spin Manyetik Moment

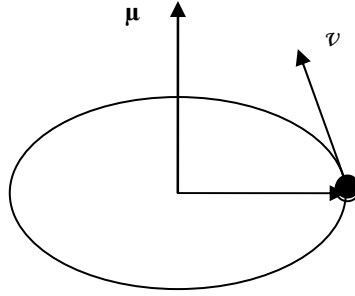
Klasik fizikte açısal momentum, sürekli değerler alabilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik ölçülebilen vektörel bir büyüklük iken kuantum fiziğinde belirli değerleri alabilen bir büyüklüktür. Bir parçacık xy düzleminde dönme hareketi yapıyorsa klasik olarak açısal momentumu,

$$\mathbf{L}_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{P})_z = mvr \quad 2.1.1$$

olacaktır. Burada r parçacık yörüngesinin yarıçapını, m kütle, v ise hızı göstermektedir. xy düzleminde q yüklü bir parçacığın dairesel yörüngede oluşturacağı akım,

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

olur. Oluşan bu akımın etkisiyle dönme düzlemine dik yönde manyetik dipol moment oluşur (Şekil 2.1-1).



Şekil 2.1-1 q yüklü parçacığın r yarıçaplı bir düzlemde dönmesi ile oluşan manyetik dipolün gösterimi

Manyetik moment, q yükünün dolandığı yörüngenin alanı A ile gösterilirse,

$$\mu_z = IA \quad 2.1.3$$

ile verilir. $A = \pi r^2$ değeri Denk. 2.1.2 ve 2.1.3'de yerleştirilerek,

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

elde edilir. Dönen parçacığın elektron olduğu varsayılır ve Denk. 2.1.4'ün payı ve paydası elektronun kütlesi ile çarpılarak

$$\mu_z = \frac{em_e v r}{2m_e} = \frac{e}{2m_e} m v r = \frac{e}{2m_e} L_z \quad 2.1.5$$

elde edilir. Bu ifadede $\frac{eh}{2m_e}$ bir sabittir ve Bohr magnetonu olarak tanımlanır ve değeri

9.27408×10^{-21} erg/Gauss 'dur. Bu durumda Denk. 2.1.5,

$$\mu_z = \beta_e \frac{L_z}{\hbar} \quad 2.1.6$$

biçimini alır. Açısal momentumun z bileşeninin değeri $L_z = M_\ell \hbar$ 'dır. M_ℓ yörüngesel manyetik kuantum sayısı olarak ifade edilir. L_z değeri Denk. 2.1.6'da yerleştirilirse,

$$\mu_z = \beta_e M_\ell \quad 2.1.7$$

yörüngesel manyetik moment elde edilmiş olur.

Elektronlar bir atomun çekirdeği etrafında dönerken yörüngesel açısal momentumun yanı sıra spin açısal momentumuna sahiptir. Elektronun kendine özgü açısal momentumu S sembolüyle gösterilir. Yörüngesel dipol moment tanımından hareketle spin manyetik moment,

$$\mu_z = -g\beta_e S_z \quad 2.1.8$$

olarak yazılabilir. Buradaki g katsayısı Lande' g faktörü veya EPR spektroskopisindeki kullanımıyla spektroskopik yarıлма faktörüdür. g faktörü Kesim 2.1.3'de ele alınacaktır. Serbest elektronun g değeri 2'dir. Ancak relativistik katkılar nedeniyle bu değer 2.0023 olarak bulunur. Bu değer relativistik Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilen değerle aynıdır (Harriman, 1978). Spin açısal momentumun z bileşeninin, S_z , kuantum değerleri $\hbar M_s$ olduğundan Denk. 2.1.8,

$$\mu_s = -g\beta_e M_s \quad 2.1.9$$

halini alır. Burada M_s $-S$ 'den $+S$ 'ye kadar değerler alır. Bu ifadelerden hareketle elektronun spin manyetik moment,

$$\mu_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \mathbf{S} = -g\beta_e \mathbf{S} \quad 2.1.10$$

olacaktır.

2.1.2 Dış Manyetik Alanda Serbest Elektron

Dış manyetik alanda eşlenmemiş elektronlar iki gruba ayrılır. Bir grup spin alan yönüyle aynı yönde yönelirken diğeri aksi yönde yönelir. Birincisinin elektron enerjisi azalırken diğerininki artar. Sonuçta iki farklı düzey oluşur (Şekil 2.1-2). Bir dış alanda dipolün enerjisi $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ 'dır.

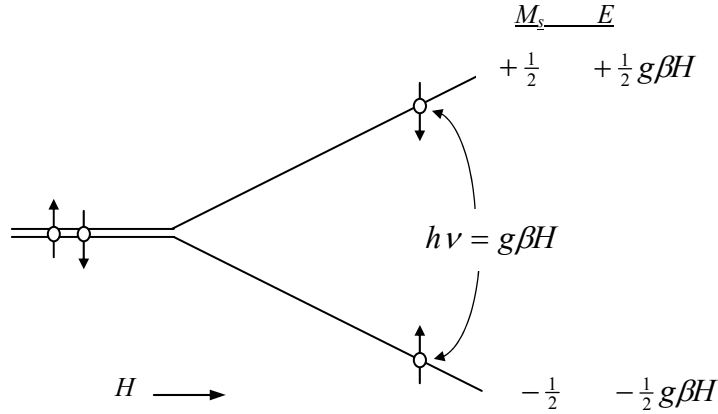
İncelenecek numune kuvvetli ve homojen bir manyetik alana konularak EPR spektrumu alınır. Serbest elektronun spin açısal momentumu $M_S = \pm \frac{1}{2}$ değerlerine sahiptir ve bu da spinin alanla aynı ve zıt yönelmesine neden olur. Bu durumda $E_1 = \frac{1}{2} g_e \beta_e H$ ve $E_2 = -\frac{1}{2} g_e \beta_e H$ olmak üzere iki farklı enerji seviyesi oluşur. Bunlar elektron-Zeeman enerji seviyeleridir. EPR geçişleri bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit bir elektromanyetik ışımanın soğurulması ile meydana gelir. İki seviye arasındaki enerji farkı elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşer.

$$\begin{aligned} \Delta E &= |E_1 - E_2| = g_e \beta_e H \\ h\nu &= g_e \beta_e H \end{aligned} \quad 2.1.11$$

Bu ifade EPR'de rezonans şartı olarak bilinir. Uygun sabitler yerine konduğunda,

$$g_e = 0.7145 \frac{\nu}{H} \quad 2.1.12$$

olur. Mikrodalga frekansı ν GHz, manyetik alan H Tesla mertebesindedir (Parish, 1990).



Şekil 2.1-2 EPR’de enerji seviyelerinin dış manyetik alanda yarılmaları. β Bohr magnetonu, açısal ve manyetik moment arasındaki oranın tanımları

2.1.3 g-faktörü

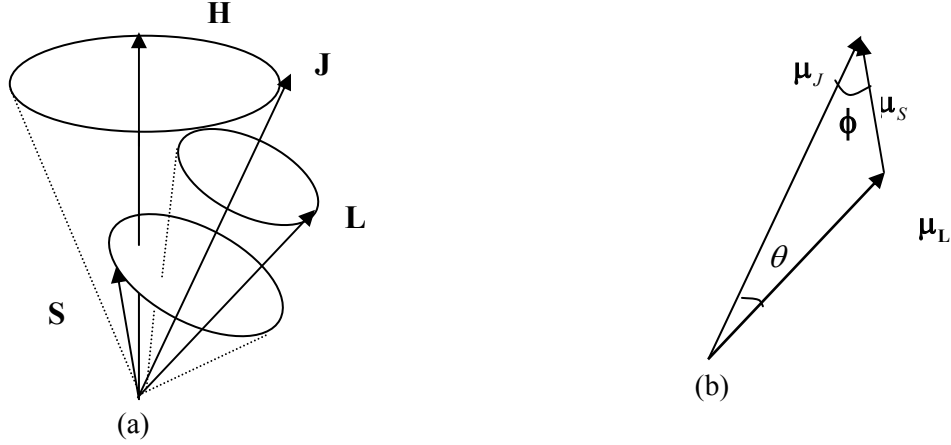
Serbest elektron için g değeri $g_e=2.0023$ iken kimyasal sistemlerde çiftlenmemiş elektron tek bir atom üzerinde yer aldığından veya moleküllerdeki yörüngeleri işgal ettiğinden g değeri bu yörüngelerden etkilenecek ve orbitalin özelliğini yansıtacaktır. Yani elektronun yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik momentinden dolayı gelen katkı g değerine yansıtacaktır. Bu durumda g değeri serbest elektron değerinden farklı olur. Bu değerden düşük değerlere nadiren rastlanır. Üst sınır 9.0 değerine kadar çıkar. Yörüngesel katkısı çok yüksek olan geçiş metal iyonları içeren sistemler de oluşabilir.

Kural olarak her atomik yörünge kuantum sayısı M_ℓ ile tanımlanan yörünge açısal momentumu ile ilişkilidir. d yörüngeleri için d_{z^2} ’deki elektron z ekseninde sıfır açısal momentuma ($M_\ell = 0$), d_{xz} ve d_{yz} yörüngelerinde ise bir birimlik açısal momentuma ($M_\ell = \pm 1$), d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinde ise iki birimlik açısal momentuma ($M_\ell = \pm 2$) sahiptir. Atomun toplam yörüngesel açısal momentumu, kuantum sayısı L ile gösterilir. L değeri bütün elektronlar için M_ℓ değerlerinin toplanmasıyla bulunur. Buna göre d^4 yerleşimi için $L=(+2)+(+1)+(0)+(-1)=2$ olur. Benzer olarak sistemin toplam spini $S=n/2$ ’ye eşittir. Burada n çiftlenmemiş elektronların sayısıdır. Yalıtılmış bir atom için toplam açısal momentum (spin ve

yörünge toplamı) J kuantum sayısıyla tanımlanır (Şekil 2.1-3). J değeri $L+S$ ve $|L-S|$ aralığındaki bütün değerleri alır ve buna göre g değeri ya da Lande' g faktörü,

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad 2.1.13$$

ile verilir. g değeri salt yörünge için ($S=0$) 1, salt spin için ($L=0$) 2 değerini alır. Fakat uygulamalarda hem spin hem yörünge katkısı nedeniyle farklı değerler alacaktır (Atherton, 1973; Parish, 1990; Wertz 1972). Denk. 2.1.13 eşlenmemiş elektronunun yörünge momenti üzerine çevre atomlardan herhangi bir etki yoksa veya çok azsa (serbest elektron, gaz atomları ve lantanit bileşikleri gibi) oldukça iyi sonuçlar verir.



Şekil 2.1-3 Serbest bir elektronun H manyetik alanı içinde (a) spin yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve (b) bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri

Gerçek kimyasal sistemlerde eşlenmemiş elektron en az bir atom ile etkileşim içindedir. Bunun bir sonucu olarak veya yapıya uygulanan manyetik alanın değişimine göre g değeri serbest elektron değerinden uzak olabilir. g değerinin yönelimle değişmesi anizotrop (yöne bağlı) olması anlamına gelir. g değerinin anizotropluğu üç tür için sınıflandırılabilir; izotropik, eksensel ve rombik g değerleri. $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ eşitlikleri durumunda paramanyetik merkez izotropiktir (yönden bağımsız). d geçiş metal bileşikleri sadece kusursuz kübik, oktahedral veya tetrahedral yapılarda izotropik değerlere sahip olabilirler ve bu az rastlanan bir durumdur. d geçiş metal kompleksleri için izotropik spektrum, deney sıvı ortamda yapıldığında elde edilir. Burada esas olan anizotropik molekülde deneysel ölçüm zamanından çok daha kısa sürelerde hızlı dönmelerin olmasıdır. Böylece herhangi bir andaki anizotropluğun ortalaması alınmış olur. Bu gerçekleştirildiğinde

$$g = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad 2.1.14$$

değeri elde edilir.

İzotropik sistemin EPR spektrumuna en muhtemel etkisi serbest elektronla karşılaştırıldığında g değerindeki değişmedir. $g > 2.0023$ ve $g < 2.0023$ değerleri için rezonans konumları sırasıyla daha düşük ve daha yüksek alanlarda gerçekleşir.

İki esas g değeri eşit olduğunda molekül eksensel g değerine sahiptir. Kullanıla geldiği şekliyle $g_{||}$ ($=g_{zz}$) ‘ g paralel’ seçilirken diğer esas g değeri $g_{\perp}$ ($=g_{xx}=g_{yy}$) ‘ g dik’ olarak gösterilir. Belirli moleküler geometriye sahip izotropik sistemlerin eksensel simetrik g değerleri vermeleri beklenir (Tablo 2.1-1).

$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ değerlerine sahip paramanyetik merkezler rombik simetri özelliği gösterir. Rombik g değerleri veren nokta grubu simetrileri Tablo 2.1-1’de görülmektedir (Mabbs, 1992).

Tablo 2.1-1 Bazı nokta simetrileri ile anizotrop g arasındaki ilişki

Anizotropluk (g)	Bilinen bazı nokta simetrileri
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	O_h (oktahedral), T_d (tetrahedral)
$g_{xx} \neq g_{yy} = g_{zz}$ ($g_{ }, g_{\perp}$)	C_{4v} (kare piramit), C_{3v} (üçgen piramit), D_{2d} (genişlemiş veya uzamış tetrahedron) D_{4h} (kare düzlem)
$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$	C_{2h} (açısal bozulmuş düzlem, MA_2B_2), C_{2v} (XMA_2B_2 kare piramit), D_{2h} (MA_2B_2 kare düzlem) C_2, C_s, C_i, C_1

2.1.4 Uygulanan Manyetik Alanla Spinlerin Etkileşimi

Bu etkileşme için başlangıç yaklaşımı olarak tek bir serbest elektronun durumu göz önüne alınır. Serbest elektron çevresindeki atom çekirdekleri ve diğer elektronlardan etkilenmeyen elektron olarak tanımlanır. Elektronun sahip olduğu yük ve spin elektron üzerinde bir manyetik moment doğurur. Oluşan manyetik moment ifadesi Denk. 2.1.8’deki gibidir. Denklemdaki eksi işareti elektronun eksi yükünden dolayıdır. Elektron manyetik momenti ile uygulanan manyetik alanın etkileşmesi sonucu Denk. 2.1.15 ifadesi elde edilir.

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot \mathbf{H} = g_e \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad 2.1.15$$

Bu ifade Hamiltoniendir ve elektron manyetik momenti ile uygulanan manyetik alanın etkileşimini temsil eder.

Denk. 2.1.15'in serbest elektrona uygulanması ($S=1/2$) elektron için iki farklı enerji seviyelerinin doğmasına neden olur (Şekil 2.1-2). Bu durum enerji işlemcileri ve Dirac notasyonu kullanılarak açıklanabilir.

2.1.4.1 Serbest Elektronun Bir Dış Manyetik Alandaki Yarılması

Serbest elektronun dalga fonksiyonunu spin kuantum sayısı $S (=1/2)$ ve bileşeni $M_s (= \pm \frac{1}{2})$ olmak üzere $|S, M_s\rangle$ tabanında $\psi_1 = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ ve $\psi_2 = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ şeklinde gösterilebilir. Serbest elektronun herhangi bir belirli yönelimi yoktur. Sistem izotropiktir ve uygulanan manyetik alanın yönü z olarak alınabilir. Manyetik alan yokluğunda ψ_1 ve ψ_2 katmerlidir ve Denk 2.1.15'de verilen Hamiltonienin ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonlarına uygulaması enerjideki katmerleşmeyi (dejenereliği) ortadan kaldırır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e H_z S_z \quad 2.1.16$$

Serbest elektron için bu işlem kolay olsa da daha karmaşık yapılar için bu işlemin bazı ayrıntılarını ortaya koymak faydalı olacaktır. Öncelikle ilgili seküler determinantı oluşturmak gerekir. Bu determinantın elemanları,

$$\langle \psi_1 | g_e \beta_e H_z \hat{S}_z | \psi_1 \rangle = g_e \beta_e H_z \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{S}_z | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$$

g_e , β_e ve H_z sabit değerler oldukları için matris elemanının dışına taşınabilirler, $\hat{S}_z$ işlemcisinin uygulanması ile

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |S, M_s\rangle &= M_s |S, M_s\rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{S}_z | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle &= \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | -\frac{1}{2} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{2} \\ \langle \psi_1 | g_e \beta_e H_z \hat{S}_z | \psi_1 \rangle &= -\frac{1}{2} g_e \beta_e H_z \end{aligned}$$

elde edilir. Benzer şekilde

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | g_e \beta_e S_z H_z | \psi_2 \rangle &= g_e \beta_e H_z \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \hat{S}_z | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = g_e \beta_e H_z \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \\ &= \frac{1}{2} g_e \beta_e H_z \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle = 0 \end{aligned}$$

$\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle$ ifadesi diklikten dolayı sıfıra eşittir, iki dalga fonksiyonunun en az bir kuantum sayısı birbirinden farklıdır. Benzer olarak diğer durumlar kullanılarak matris elemanları elde edilmek suretiyle seküler determinant oluşturulur.

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}| \\ \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}| \end{array} & \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}g_e\beta_e H_z - E & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}g_e\beta_e H_z - E \end{vmatrix} = 0 \end{array}$$

Bu determinantın çözümü sonucu enerji özdeğerleri $E_1 = -\frac{1}{2}g_e\beta_e H_z$ ve $E_2 = +\frac{1}{2}g_e\beta_e H_z$ elde edilir. Manyetik alan iki katlı katmerliliği ortadan kaldırmıştır (Şekil 2.1-2).

2.1.4.2 Serbest Elektron için Geçiş Olasılıkları ve EPR Seçim Kuralı

EPR deneylerinde, mikrodalgaın manyetik alan bileşeni, sabit manyetik alana dik gelecek şekilde uygulanır. ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonlarının enerji değerlerinin arasındaki fark, mikrodalgaın manyetik alan bileşeni tarafından karşılanabilir ve böylece elektronları düşük enerjili durumdan yüksek enerjili duruma uyarmak mümkün olur. ψ_1 ve ψ_2 durumları arasındaki manyetik dipol geçişi, uygulanan bu manyetik alana dik doğrultuda olur. Dipol geçiş $\langle \psi_i | \mu_{x,y} | \psi_j \rangle$ ile belirlenir. Bu geçiş sonuçta EPR için seçim kurallarını doğurur.

Mikrodalgaın manyetik alan bileşeninin ($\mathbf{H}_1$) yönü sabit dış manyetik alana göre ($\mathbf{H}$) keyfi olarak x -yönünde seçilirse perturbasyon Hamiltonieni,

$$V(t) = 2g_e\beta_e \mathbf{H}_1 \mathbf{S}_x \cos \omega t \quad 2.1.17$$

olur. Burada ω titreşimli manyetik alanın açısal frekansıdır. Şayet Denk. 2.1.17'nin zamana bağlı kısmı ihmal edilirse ψ_1 'den ψ_2 durumuna geçiş ihtimali,

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \psi_2 | g_e\beta_e \mathbf{H}_1 \mathbf{S}_x | \psi_1 \rangle| \quad 2.1.18$$

olur ve problem Denk. 2.1.20'deki matris elemanlarını bulmaya indirgenir.

Yükselten ve alçaltan spin işlemcileri kullanılarak bu son ifade,

$$|\langle \psi_2 | g_e\beta_e \mathbf{H}_1 \mathbf{S}_x | \psi_1 \rangle| = g_e\beta_e \mathbf{H}_1 |\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_x | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle| = \frac{1}{2}g_e\beta_e \mathbf{H}_1 |\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_- | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle|$$

biçiminde yazılabilir. İfade düzenlenirse,

$$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_+ + \mathbf{S}_- | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_+ | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle + \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_- | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$$

matris elemanları,

$$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_+ | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \left[\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2} + 1) \right]^{1/2} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = 1$$

ve

$$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{S}_- | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \left[\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2} - 1) \right]^{1/2} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = 0$$

elde edilir. İkinci integral işlemi M_S değeri S 'den büyük olamayacağı için sıfır olur. Bu yüzden $\langle \psi_2 | g_e \beta_e H_I S_x | \psi_1 \rangle = \frac{1}{2} g_e \beta_e H_I$ elde edilir ve sonuç olarak geçiş ihtimali

$$P_{12} = \frac{\pi g_e^2 \beta_e^2 H_1^2}{2\hbar^2} \quad 2.1.19$$

olur. Bu denklemdeki esas sonuç ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonlarının H_I ile bağlantılı olmasıdır. Buna göre M_S değerlerinin farkı bir birim kadar olacaktır ve M_S için seçim kuralı $\Delta M_S = 1$ 'dir. S_x sadece dalga fonksiyonlarının M_S değerlerini bir birim artırmakta veya azaltmaktadır. Sonuç olarak izinli geçişler için $\Delta M_S = \pm 1$ 'e genelleştirilebilir (Mabbs, 1992).

Bu hesaplama yöntemi EPR spektrometrelerinde mikrodalga alanın neden esas manyetik alana dik olarak tasarlandığını gösterir. Eğer titreşimli manyetik alan esas alana paralel olsaydı S_x, S_z ile yer değiştirecekti ve bu durumda P_{12} sıfır olacaktı. Çünkü S_z işlemci bileşeni ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonları ile bağlantılı değildir. Bu durumdaki etki sadece, E_1 ve E_2 enerjilerinin Denk. 2.1.20'de görüldüğü gibi düzenlenmesi olacaktır.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \langle \psi_1 | V(t) | \psi_1 \rangle = E_1^0 - g_e \beta_e H_1 \cos \omega t \\ E_2 &= E_2^0 + \langle \psi_2 | V(t) | \psi_2 \rangle = E_2^0 + g_e \beta_e H_1 \cos \omega t \end{aligned} \quad 2.1.20$$

2.1.4.3 Tekli Paramanyetik Merkez

Eşlenmemiş bir elektron atomla veya atomlarla etkileştiği zaman serbest elektronun davranışı ile karşılaştırıldığında iki olay meydana gelir. İlk olarak elektronun spini ile uygulanan manyetik alan arasındaki etkileşimin yönelime bağlı olması, diğeri ise belirli bir yörüngede hareket eden elektronun spin açısal momentumunun yanı sıra yörünge açısal momentumunun da ortaya çıkmasıdır. Bu sonuç yörünge katkısından dolayı tek bir g değerinden ($=2.0023$) artı veya eksi yönde bir sapmanın olacağı anlamına gelir.

Genelde bu karmaşıklık atomik yapıya göre kartezyen ekseninde rasgele yönelmiş ortagonal set takımı ile ifade edilir. Elektron spini ile uygulanan manyetik alan arasındaki bu iki vektörel etkileşim x , y ve z bileşenleri üzerinden gösterilebilir. Bu iki rastgele yönelmiş vektör bir tensör teşkil eder ve EPR'de $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörü olarak bilinir. Rastgele seçilmiş eksen $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün esas eksenini olmayabilir. Bu durumda $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörü dokuz tane sıfırdan farklı bileşene sahip olur. Etkileşim Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \beta_e (H_x g_{xx} S_x + H_x g_{xy} S_y + H_x g_{xz} S_z + H_y g_{yx} S_x + H_y g_{yy} S_y + H_y g_{yz} S_z + H_z g_{zx} S_x + H_z g_{zy} S_y + H_z g_{zz} S_z) \quad 2.1.21$$

veya,

$$\mathcal{H} = \beta_e \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.1.22$$

ya da kısaltılmış gösterimi ile,

$$\mathcal{H} = \beta_e \mathbf{H} \cdot \overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})} \cdot \mathbf{S} \quad 2.1.23$$

şeklinde ifade edilir.

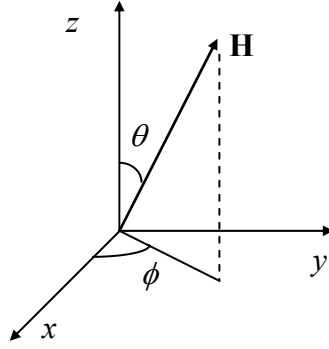
2.1.4.4 Tekli Paramanyetik Merkezlerin Enerji Seviyeleri

Paramanyetik merkezin düzenlenmesinde, $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensör eksenleri uygulanan manyetik alana göre referans eksen olarak düzenlenirse (Şekil 2.1-4), $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün köşegen dışı bileşenleri, g_{ij} , ($i, j=x, y, z$) sıfır olur. Böylece spin Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \beta_e (H_x g_{xx} S_x + H_y g_{yy} S_y + H_z g_{zz} S_z) \quad 2.1.24$$

olur. Uygulanan manyetik alan rastgele yönelimli seçilirse, Denk. 2.1.24'deki ifade kutupsal açılarla ifade edilebilir (Şekil 2.1-4).

$$\mathcal{H} = \beta_e (H g_{zz} S_z \cos \theta + H g_{xx} S_x \sin \theta \cos \phi + H g_{yy} S_y \sin \theta \sin \phi) \quad 2.1.25$$



Şekil 2.1-4 $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün esas eksen değerleri ile manyetik alan (H) arasındaki ilişki

Denk. 2.1.25'de verilen spin Hamiltonien kullanılarak seküler determinant,

$$\begin{array}{cc} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \left[\begin{array}{cc} -\frac{1}{2} \beta_e g_{zz} H \cos \theta - E & \frac{1}{2} \beta_e (g_{xx} H \sin \theta \cos \phi + i g_{yy} H \sin \theta \sin \phi) \\ \frac{1}{2} \beta_e (g_{xx} H \sin \theta \cos \phi + i g_{yy} H \sin \theta \sin \phi) & -\frac{1}{2} \beta_e g_{zz} H \cos \theta - E \end{array} \right] & = 0 \end{array}$$

elde edilir. Determinant açılırsa,

$$E^2 - \frac{1}{4} \beta_e^2 g_{zz}^2 H^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{4} \beta_e^2 (g_{xx}^2 H^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 H^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi) = 0 \quad 2.1.26$$

elde edilir. Denk. 2.1.26 çözülürse manyetik alanın iki yeni enerji seviyesi oluşturduğu görülecektir.

$$E_1 = -\frac{1}{2}\beta_e H \left(g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right)^{1/2} \quad 2.1.27$$

$$E_2 = +\frac{1}{2}\beta_e H \left(g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right)^{1/2} \quad 2.1.28$$

Rezonans ifadesi sonucu, $h\nu = E_2 - E_1 = g(\theta, \phi)\beta_e H$ yazılabilir. Burada $g(\theta, \phi)$, g değerinin (θ, ϕ) yerleşimindeki değeridir,

$$g^2(\theta, \phi) = g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad 2.1.29$$

elde edilir. Denk. 2.1.29 $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ olduğu genel bir durumu temsil eder. d -geçiş metal bileşiklerinin bir çoğu bu duruma uyar. Bununla birlikte paramanyetik merkezin çevresi kusursuz oktahedral, tetrahedral veya kübik ise bu durumda $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ olur ve sistem izotropiktir. İzotropik durum dönmenin çok hızlı olduğu, sıvı çözeltilerdeki anizotrop paramanyetik merkezler için geçerlidir. Bu durumda sadece ortalama g değeri tespit edilebilir $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$. Aynı zamanda $g(\theta, \phi)$ 'nin (θ, ϕ) açılara göre değişmez olduğu durumlarda da EPR spektrumları uygulanan manyetik alana göre bir değişim göstermez.

İkinci derece karışık olan paramanyetik merkezler iki g değerinin eşit olduğu eksensel simetrik yapılarıdır. Bu tür yapılarda $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ve $g_{zz} = g_{\parallel}$ olarak seçilir ve spin-Hamiltoneni,

$$\mathcal{H} = \beta_e \left[g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right] \quad 2.1.29$$

olur. Denk. 2.1.25 ve 2.1.29 ile uygun yer değiştirmeler yapıldığında g 'nin açısal değişimi,

$$g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad 2.1.30$$

olur. $g_{xx} = g_{yy}$ olduğundan herhangi bir θ açısındaki g değeri ϕ 'den bağımsızdır.

2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkez ya da radikalde eşlenmemiş tek bir elektron uygulanan manyetik alanla etkileştiğinde EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu spektrum yapının sadece g değeri hakkında bilgi verir. Spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu durumdan farklı etkileşmelerin varlığı anlaşılır. Böyle bir durumda en muhtemel etkileşme aşırı ince yapı etkileşmesidir.

Eşlenmemiş elektronun çevresinde spini sıfırdan farklı ($I \neq 0$) çekirdek veya çekirdek grupları varsa bu çekirdekler sahip oldukları manyetik momentten dolayı bir manyetik alan oluşturacaklardır. Böylelikle eşlenmemiş elektron uygulanan manyetik alanın yanı sıra çekirdeğin veya çekirdeklerin oluşturacağı manyetik alandan da etkilenecektir. Bu durumda elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_{et} = H + H_{\zeta} \quad 2.2.1$$

olur. Burada H , dışarıdan uygulanan, H_{ζ} ise çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye aşırı ince yapı etkileşmesi adı verilir. EPR spektrumunda etkileşme olmadığında gözlenen tek bir çizgi etkileşme sonrası $2nI+1$ tane çizgiye yarılacaktır. Burada n özdeş çekirdek sayıdır. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir.

Elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğundan dolayı manyetik momenti $\mu_e = -g\beta_e \mathbf{S}$ olan elektronun çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanla etkileşmesi sonucu oluşan Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = -g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) r^2 - 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}) \right\} \quad 2.2.2$$

şeklinde ifade edilir. Burada r elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık vektörüdür. Denk. 2.2.2'deki birinci terim elektron-çekirdek dipolar etkileşmesini gösterir. İkinci terim Fermi temas etkileşmesi diye isimlendirilir ve elektronun çekirdek içinde bulunma ihtimali ile orantılıdır (Carrington, 1969; Gordy, 1981).

Birinci terimdeki $\mathbf{S}$, $\mathbf{I}$ ve $\mathbf{r}$ vektörleri x , y , z bileşenleri cinsinden yazılarak vektör çarpım işlemleri yapılırsa oluşacak uzun ifade tensör biçiminde yazılabilir.

$$\mathcal{H}_D = \mathbf{I} \cdot \overline{\mathbf{A}_D} \cdot \mathbf{S} \quad 2.2.3$$

Burada $\overline{\mathbf{A}_D}$ tensörü, dipolar etkileşme tensörüdür. Açık yazılımı,

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{A}_{ij}} &= g_e \beta_e g_N \beta_N (x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) r^{-5} \quad (i, j = x, y, z) \\ &= \frac{g_e \beta_e g_N \beta_N}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad 2.2.4$$

biçimindedir.

$\overline{\mathbf{A}_D}$ tensörü simetriktir ve izi sıfırdır. İz (A_D)=0 olması, alana göre dipolar etkileşmenin molekülün yönelimine bağlı olduğunu ve ortalamasının sıfır olduğunu gösterir.

Fermi temas etkileşmesi olan ikinci terim,

$$\mathcal{H}_F = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad 2.2.5$$

şeklinde yazılabilir. Burada a izotropik çiftlenim sabiti,

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \psi^2(0) \quad 2.2.6$$

olarak verilir. $\psi(0)$, çekirdek üzerinde çiftlenmemiş elektron dağılımına karşılık gelen dalga fonksiyonudur. Netice olarak toplam Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathbf{I} \cdot (\overline{\mathbf{AA}}) \cdot \mathbf{S} \quad 2.2.7$$

olur. Burada aşırı ince yapı tensörü $(\overline{\mathbf{AA}})$,

$$A_{ij} = A_{ij}^d + \delta_{ij} a \quad i, j = x, y, z \quad 2.2.8$$

bileşenlerine sahiptir.

Eğer elektron dağılımı s yörünge elektronları gibi küresel simetriye sahipse, dipolar terimler sıfır olur. Bu yüzden elektronlar sadece p, d, f durumlarında olduğunda dipolar etkileşme ortaya çıkar. Bu sonuca göre, elektron dağılımı küresel simetrik olan hidrojen atomunun $1s$ elektronunun sıvı ve gazlarda aşırı ince yapı yarılmalarını oluşturmaması gerekirdi. Oysa deneysel olarak yarıma gözlenir. Bunun nedeni Fermi etkileşme terimidir. Buna göre çekirdeğin olduğu yerde belirli bir elektron yoğunluğunun olması gerekir. Eğer elektron s ve p durumlarının karışımı olan bir dalga fonksiyonu ile temsil edilirse, hem dipolar hem de Fermi etkileşmesi ortaya çıkar.

Aşırı ince yapı etkileşmesi Zeeman etkileşme enerjisinden çok küçük ise aşırı ince bu terimi Zeeman teriminin öz durumları üstüne bir pertürbasyon olarak kabul edip, enerji seviyelerini hesaplamak için pertürbasyon işlemi yapılabilir. Zeeman Hamiltonienin özfonksiyonları, spin işlemcileri S_z ve $I_z^{(k)}$ 'nin (k :çekirdek) özfonksiyonlarının bir çarpımı olarak yazılabilir. Bu çarpımın fonksiyonları Hamiltonienin de öz fonksiyonlarıdır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e H S_z + \sum_k a_k S_z I_z^{(k)} \quad 2.2.9$$

Bu Hamiltoniene karşılık gelen özdeğerler,

$$E = g_e \beta_e H m_s + \sum_k a_k M_s M_I^{(k)} \quad 2.2.10$$

olur. Burada $M_s = \frac{1}{2}$ ve $M_I^{(k)} = -I^k, -I^k + 1, \dots, I^k$ $M_k = -I_k, -I_k + 1, \dots, I_k$ dir.

Aşırı ince yapı etkileşmelerinin ve statik alanların etkisinden dolayı, Denk. 2.2.10 ile verilen enerjiye sahip bir dizi alt enerji seviyesi meydana gelir. Bu seviyelerin bazıları aynı değere sahiptir. Eğer aşırı ince yapı etkileşmesi iki ya da daha çok çekirdek için aynıysa, bu seviyeler katmerli olacaklardır. Bu durumdaki çekirdeklerin manyetik olarak eşdeğer olacağı söylenir. Bu özellik moleküler geometriden kolayca görülebilir.

Normal bir EPR deneyinde sisteme uygulanan radyo frekansı spin durumları arasındaki geçişleri yapar. Fakat bütün geçişler izinli değildir. İzinli EPR geçişleri bütün çekirdekler için $\Delta M_s = \pm 1$, $\Delta M_I^{(k)} = 0$ seçim kurallarını sağlamalıdır. Aşırı ince yapı seviyelerinin enerjisi,

$$E(m_s, M) = g_e \beta_e H m_s + \sum_{k=1}^N a M_s M_I^{(k)} \quad 2.2.11$$

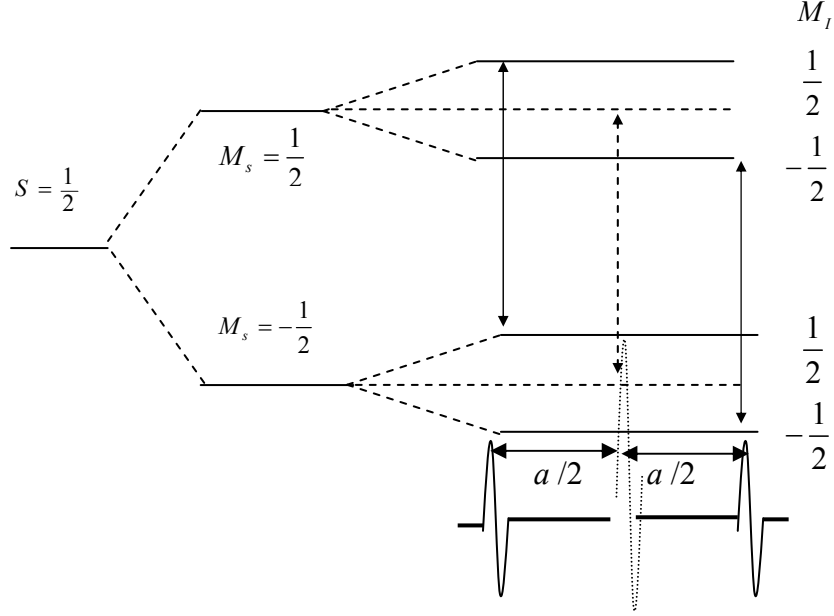
olur. İzinli geçişleri içeren seviyelerin enerji farkı,

$$\Delta E(m_s, M) = g_e \beta_e H + a M_I^{(k)} \quad 2.2.12$$

olur.

Spektrum, her bir çekirdeğin $M_I^{(k)}$ durumunun katmerliliği ile orantılı şiddette ve $2nI^{(k)} + 1$ tane eşit aralıklı bir dizi çizgiden meydana gelir. Eğer $I^{(k)} = \frac{1}{2}$ ise, $M_I^{(k)} = \pm \frac{1}{2}$ olarak iki değere sahip olur. Şiddetler binom açılımının katsayıları ile

orantılıdır. Rezonans şartı yerine geldiğinde çizgiler, $H_o = \frac{h\nu}{g_e\beta_e}$ merkez alanı civarında $a/g_e\beta_e$ değeri ile ayrılan alan değerlerinde oluşacaktır (Şekil 2.2-1). Bu sebeple çiftlenim sabitlerini enerji birimleri yerine frekans ya da manyetik alan birimlerinde (mT, Gauss, T) ifade etmek daha uygundur.



Şekil 2.2-1 $S = \frac{1}{2}$ ve $I = \frac{1}{2}$ spinli bir sistemdeki geçişler

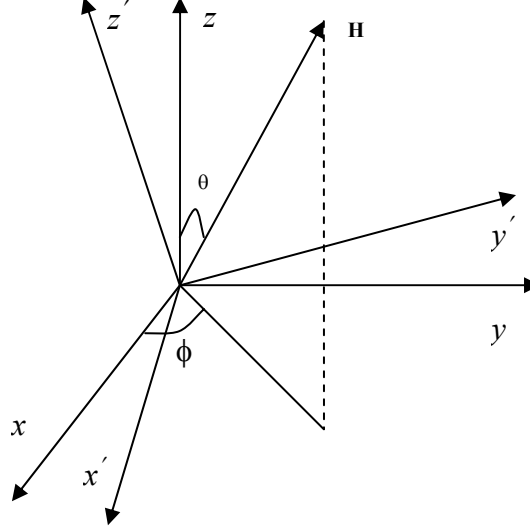
2.3 Aşırı İnce Yapı Tensörünün Belirlenmesi

Tek kristal spektrumlarında kristal birbirine dik xy , xz ve yz düzlemlerinde belirli aralıklarla çevrilerek manyetik alan içindeki yönelimlere göre bir dizi spektrum elde edilir. Bu ölçümlerden x , y , z eksen sisteminde ve $\overline{(\mathbf{AA})}$ tensörünün eleman değerlerini türetmek mümkündür. Yapılacak iş tensörü köşegenleştiren dönüşümü bulmaktır. Dönüşüm matrisi radikalın esas eksenlerine göre x , y , z sisteminin bağlı yönelimini tanımlar. Böylece radikalın yönelimini kristallografik eksenlerle ilişkilendirmek mümkündür (Şekil 2.3-1).

İlk adımda, seçilen x , y , z eksenlerine göre tensör elemanları türetilir. Basitlik olması için çekirdek Zeeman enerjisi ihmal edilir. Aşırı ince etkileşme Hamiltonieni

$$\mathcal{H}_{SI} = [S_x, S_y, S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad 2.3.1$$

dir. $\overline{(AA)}$ tensörü gerçek ve simetriktir. Anizotropik aşırı ince yapı yarılmasının yönelime bağlı izdüşümü, $\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$ olduğundan



Şekil 2.3-1 Spektrumların alındığı x, y, z eksen sisteminde manyetik alan da xy, xz ve yz değerleri içindedir. Kristallerin kendi öz eksen sistemi x', y', z' olarak alınırsa bu eksenlerden her birisinin x, y, z eksenine göre yönelimi küresel koordinat sisteminde l_x, l_y, l_z ile gösterilir

$$\mathbf{A}^2 = (\mathbf{A}^T \cdot \hat{\mathbf{n}})^T \cdot (\mathbf{A}^T \cdot \hat{\mathbf{n}}) = \hat{\mathbf{n}}^T \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T) \cdot \hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{n}}^T \cdot (\mathbf{AA}) \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad 2.3.2$$

biçiminde elde edilir. Denk. 2.3.2 matris biçiminde

$$A^2(\theta, \phi) = [l_x, l_y, l_z] \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad 2.3.3$$

olarak yeniden yazılır. Manyetik alan xy düzlemi içinde ve x -ekseni ile yaptığı açı ϕ olursa, $\theta = 90^\circ$ olduğu için Denk. 2.3.3 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$A^2(\phi) = (AA)_{xx} \cos^2 \phi + (AA)_{yy} \sin^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin \phi \cos \phi \quad 2.3.4$$

Diğer düzlemler için de bu işlemler yapıldığında her biri için üç değer aynı şekilde elde edilebilir (Tablo 2.3-1). Uygun benzerlik dönüşümü altında $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensörü köşegen hale getirilebilir. Benzerlik dönüşümü matrisine $\mathbf{R}$, köşegen $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensörüne de $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}^d$ denilirse, $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}^d = \mathbf{R}\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}\mathbf{R}^T$ olur ve açık yazılımı

$$\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}^d = \begin{bmatrix} A_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & A_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & A_z^2 \end{bmatrix} \quad 2.3.5$$

biçiminde elde edilir.

Tablo 2.3-1 Seçilen deneysel ölçümler olan $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme Eksenini	Manyetik alan ile Paralel düzlem	$A^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$A^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	xz	$A^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{zx} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$A^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

2.4 Kristallerde $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ Tensörünün Belirlenmesi

$\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün anizotropik olduğu moleküller göz önüne alındığında teori oldukça çok sayıda işlemler ve yaklaşıklıklar gerektirir, fakat buna karşılık elektronik yapı hakkında dikkate değer bilgiler elde edilir. Elektron hem spin hem de yörüngesel açısal momentuma sahip olduğundan, $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörü anizotropik, yani spektrum yöne bağlı olacaktır. Aşırı ince yapının dikkate alınmadığı durumda Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})} \cdot \mathbf{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.4.1$$

olur. Elektron spinini $\mathbf{H}$ alanı ile doğrudan etkileşmez, fakat enerjisi, $\mathbf{H} \cdot \overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ vektörünün yönüne ve büyüklüğüne bağlı olur. $\mathbf{H} \cdot \overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ 'nin yönünü $\mathbf{h}'$ birim vektörüyle ve büyüklüğünü de Hg' ile gösterirsek

$$\mathbf{h}' H g' = \mathbf{H} \cdot (\overline{\mathbf{g} \mathbf{g}}) \quad 2.4.2$$

olur. g' , spini $\mathbf{h}'$ yönü boyunca kuantumlanan molekülün etkin g değerini belirtmektedir. $\mathbf{h}'$ boyunca kuantumlanmış $|\alpha'\rangle$ ve $|\beta'\rangle$ iki spin durumu vardır. Bunların enerjileri $\pm \frac{1}{2} g' \beta H$ dır. Bu iki enerji seviyesi arasındaki fark $\Delta E = g' \beta H$ dır. Denk. 2.4.2'nin karesi alınarak $(\Delta E)^2$

$$(\Delta E)^2 = g'^2 \beta^2 H^2 = \beta^2 (\mathbf{H} \cdot (\overline{\mathbf{g} \mathbf{g}})) \cdot (\overline{\mathbf{g} \mathbf{g}}) \cdot \mathbf{H} = \beta^2 \mathbf{H} \cdot (\overline{\mathbf{g} \mathbf{g}}) \cdot \mathbf{H} \quad 2.4.3$$

biçiminde oluşturulabilir. Büyüklüğü H olan manyetik alan, kristal eksenlerine göre l_x , l_y , l_z yön kosinüslerine sahip ise H 'nın bileşenleri Hl_x , Hl_y , Hl_z olur. Buna göre,

$$(g')^2 = \begin{bmatrix} l_x & l_y & l_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad 2.4.4$$

olur.

Farklı yönelimlerde g' 'nin ölçülmesi $(\overline{\mathbf{g} \mathbf{g}})$ tensörünün elemanlarını verir ve bunlar esas eksen değerlerine dönüştürülebilir. Alanı xy düzleminde döndürüldüğünde, yön kosinüsleri $(\cos \theta, \sin \theta, 0)$ olur. Böylece, $g' = g$ alınarak

$$g^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta \quad 2.4.5$$

bulunur. Bu durumda üç tensör elemanı ölçülür. Aynı şekilde xz ve yz düzlemlerinde de ölçümler yapılarak diğer üçünün değerleri bulunur (Tablo 2.4-1).

Tablo 2.4-1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri

Dönme eksen	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$(gg)_{zz}^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + 2(gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

2.5 Geçiş Metal İyonu Komplekslerinin EPR ile İncelenmesi

Periyodik tablodaki elementler 4 ana gruba ayrılır. Ana grup elementler, geçiş metalleri, lantanitler ve akninitler. Ana grup elementleri Şekil 2.5-1’de periyodik tabloda gösterilen metaller, yarı metaller ve metal olmayan aktif metallerdir. Geçiş metalleri bu iki ana grup etrafında bir köprü veya geçiş görevi görür. Geçiş metalleri bir çok açıdan ana grup elementlerine benzerdir. Yumuşaktır, işlenebilir, ısıyı ve elektriği iletir ve pozitif iyon halinde bulunurlar. Bununla beraber alkali, toprak alkali ve diğer metallerle aralarında farklılıklar da bulunur. Geçiş metalleri ana grup elementlerine göre oldukça elektronegatifdir ve bu şekilde kovalent yapılı bileşikler oluşturabilirler.

EPR çalışmalarında geçiş metal iyonlarının kompleks yapılarına safsızlık olarak ilave edilmesi, kompleksin yapısı ve davranışı hakkında bilgi edinmede oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Geçiş metallerinden element ya da bileşik halinde d veya f yörüngeleri kısmen dolu elementler anlaşılır. Bu elementlerin özelliklerini araştırmacılar geniş olarak incelemişlerdir (Viswanath, 1991; Narayana, 1976; Rao, 1981, Rao, 1968; Kasthuriengan, 1975; Venkataraman, 1996; Narasimhulu, 1997).

Periyodik tablonun 106 elementinin 55’i geçiş metalidir. Bunlar $3d$, $4d$, $5d$, $4f$, $5f$, ... iyonlarıdır. Bu geçiş elementlerinin spinleri $S=0$ ile $S=9/2$ arasında değişmektedir. Bununla birlikte EPR’de geçiş metal iyonlarının incelenmesinin ana nedenleri şöyle sıralanabilir.

i- Yerel simetrilerinin ve geometrilerinin anlaşılır olması, elektronik geçişlerin çok kolay bir şekilde açıklanması,

ii- Hazırlanmasının kolay ve kararlılığının çok iyi olması, yani bir serbest radikalden daha kararlı yapıya sahip olmaları,

iii- Geçiş metal özelliklerinin açıklanması enerjilerinin sıralanması ile ilgilidir. Bu enerjiler elektronlar arası itme enerjisi, spin yörünge enerjisi, Zeeman enerjisi v.b. gibi sıralanabilir. Genel olarak Zeeman terimi geçiş metallerinde diğer terimlere göre daha küçüktür. Spin yörünge enerjisi de elektron itme enerjilerine göre daha küçük olma eğilimindedir, ama büyük de olabilir (Bu durum genellikle periyodik tablonun üst yarısına düşen geçiş metallerinde görülür),

iv- Aynı şekilde Zeeman terimi çok küçük olduğundan f elektronları arası itme enerjileri oldukça önemlidir,

v- Pozitif yükseltme basamağına sahip geçiş metalleri negatif iyonlarla, nötr atomlar ve çok atomlu birimlerle kompleks yaparlar,

vi- Katı halde geçiş metal kompleksleri ile çalışmak kolaydır. Bu çalışmalar yapılırken mutlaka seyreltme işlemi yapılmalıdır, aksi halde metaller arası dipolar etkileşme nedeniyle ayrıntılar gözlenemez.

vii- Geçiş metal iyonlarının EPR spektrumları düşük konsantrasyonlarda genellikle serbest radikallerindekinden daha zor gözlenir. Spektrumun çeşitli yönlerini ve davranışlarını gözlemek için düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekebilir. Genel manada bir geçiş metal iyonu spektrumunun anlaşılması için her bir iyon ve çevresi ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir. Böyle ayrıntılı bir analizin sonuçları kullanılarak elementlerin özdeşleşmesi, öz değerlik durumu ve konfigürasyonu, bir iyonun maruz kaldığı kristal alan simetrisi ve Spin Hamiltonienindeki parametrelerin sayısal değerleri elde edilir.

Ana grup elementler																		Ana grup elementler	
H																		H	He
Li	Be	Geçiş Metal İyonları																	
Na	Mg																	F	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	106	107	108	109				Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

Lantanitler	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinitler	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 2.5-1 Periyodik tablo

2.6 Geçiş Metal Komplekslerinin Yapısı ve Kristal Alan Teorisi

Kristal alan teorisi geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını belirlemede kullanılır. Teori geçiş metal komplekslerinin manyetik özelliklerini, renkliliklerini, spin yapılarını tanımlamada başarılı olsa da bağ yapılanmalarını tamamıyla tanımlayamaz. Kristal alan teorisi fizikçi olan bilim adamları Hans Bethe ve John Hasbrouck van Vleck tarafından geliştirilmiştir. Teori daha sonra moleküler yörünge teorisi ile birleştirilerek geçiş metal komplekslerindeki kimyasal bağlar daha iyi açıklanmıştır (Thomas, 1999; Cotton, 1990).

Kristal alan teorisinde metal merkezi pozitif yük, ligandlar ise noktasal yük gibi davranırlar, aynı zamanda metal ve ligant yörüngelerinin etkileşmediği düşünülür. Kristal alan teorisinin gözden geçirilmiş şekli olan ligant alan teorisinde ise yarı deneysel sabit olan Racah parametresi kovalent etkiyi hesaplamada kullanılır (Zumdahl, 2005).

Geçiş metalleri ve ligandlar arasındaki bağ pozitif yüklü metal ile ligandların elektronları arasında çekimden dolayı kurulur. Kristal alan teorisi ligandların $3d$ elektronlarından bazılarını nasıl çektiğini ve onları yüksek ve düşük enerji gruplarına nasıl ayırdığını başarılı bir şekilde açıklar. Kristal alan yarılmaları bir çok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerin bazıları şunlardır:

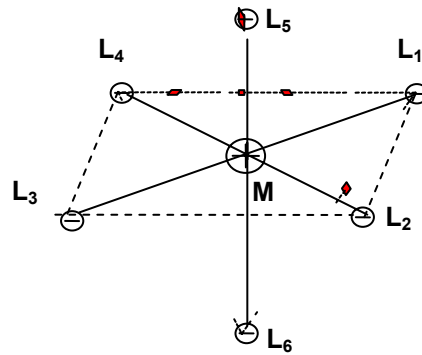
- Metal iyonunun yapısı; özel olarak d yörüngesindeki elektronların sayısı,
- Metallerin yükseltgenme basamakları; ileri yükseltgenme, enerji yarılmalarının yüksek olması anlamına gelir.
- Metal iyonu etrafındaki ligandların yerleşimi,
- Metal iyonu etrafındaki ligandların yapısı; kuvvetli ligand alanı $3d$ yörüngelerinin arasındaki yüksek enerji farkına neden olur.

En çok karşılaşılan kompleks oktahedral yapıdaki komplekslerdir. Burada metal iyonu etrafında 6 ligand bulunur. Ligand noktaları doğrudan d -yörüngeleri ile etkileşir ve yüksek enerji yarılmalarına neden olur. Tetrahedral kompleksler ikinci en sık karşılaşılan durumdur. Bu yerleşimde metal iyonu etrafında 4 ligand bulunur ve ligandlar doğrudan d -yörüngeleri ile etkileşmediğinden enerji yarılmaları oktahedral kompleksten daha düşük olacaktır. Kare düzlem kompleksler ise daha çok periyodik cetveldeki 5. ve 6. sütun ile 4. sütunda bulunan nikel metallerinde gözlenir.

Kristal alan teorisi düzgün yapıdaki ML_6 , ML_4 (M: Metal, L: Ligant) kompleksleri biçiminde ele alınacaktır.

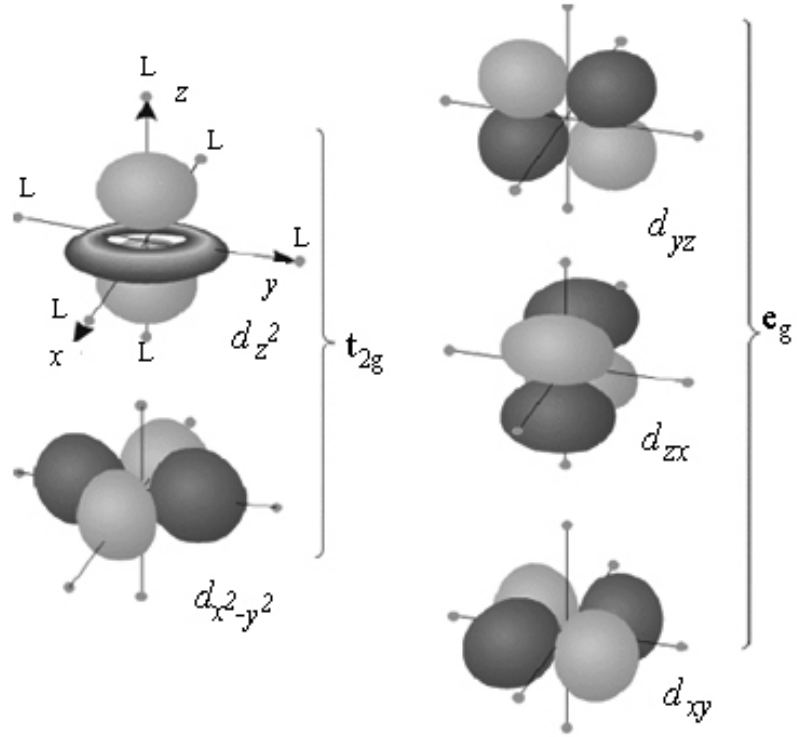
2.6.1 Oktahedral Kristal Alan

nd yörüngesinde değerlik elektronu bulunduran M^{k+} metali iyonu Şekil 2.6-1’de gösterildiği gibi oktahedronun köşelerinde bulunan altı tane L^- iyonu ile çevrelenmiştir. ML_6 , geçiş metal iyonlarının 6 ligantla koordine olduğu oktahedral kompleksler için ideal bir model teşkil etmektedir.

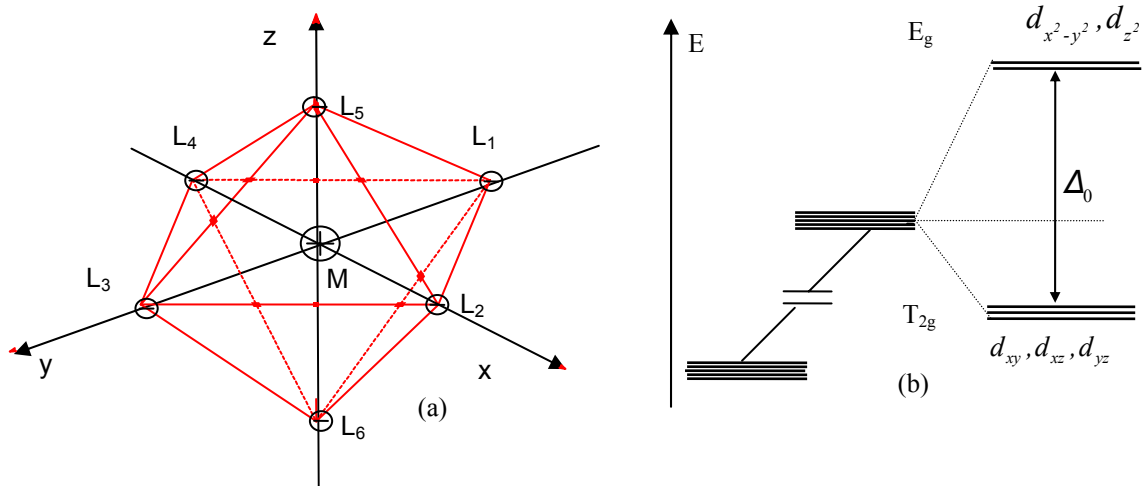


Şekil 2.6-1 ML_6 ’nın yapısı

M^{k+} iyonu ML_6 kompleksini oluşturduğunda M^{k+} iyonunun yörünge enerjilerinde bir değişme olur. Elektronlar arası itme etkisinden ve aynı zamanda ML_6 kompleksini çevreleyen altı L^- iyonu üzerindeki elektronlardan dolayı bu yörüngelerin enerjileri artar. $4p$ yörüngesi katmerlidir. Bu yörüngeler aynı enerjiye sahiptir, çünkü tüm $4p$ yörünge eksenini oktahedronun köşelerindeki iki L^- iyonlarına doğrudur. L^- iyonları ve ML_6 ’daki metal iyonunun $3d$ yörüngelerindeki elektronlar arasındaki itme bu yörüngelerin enerjilerini artırır ve M^{k+} iyonu üzerindeki beşli $3d$ yörüngeleri daha fazla katmerli kalamazlar. xyz koordinat sisteminde her bir M^{k+} iyonu etrafındaki altı L^- iyonu temsil edilebilir. M^{k+} iyonu üzerindeki $3d$ yörüngelerinin ikisi ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$) doğrudan altı L^- iyonuna yönelmişlerdir (Şekil 2.6-2). Diğer üç yörünge ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$) L^- iyonlarının arasına uzanmış durumdadır.



Şekil 2.6-2 Oktahedral alanda d yörüngelerinin ligantlarla etkileşimi. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngeleri ligantlarla tam örtüştüğünden yüksek enerjili, d_{yz} , d_{zx} ve d_{xy} doğrudan ligantlarla etkileşemedikleri için daha düşük enerjilidir



Şekil 2.6-3 (a) Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi, (b) Küresel ve oktahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyelerinin gösterimi

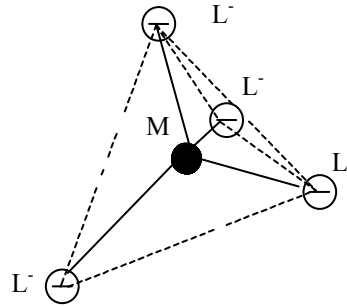
Beş katlı $3d$ yörüngelerin enerjileri, M^{k+} iyonunun çevresine altı L^- iyonu yaklaştığında artar. Bununla birlikte bu yörüngelerden ikisinin enerjisi ($3d_{x^2-y^2}$ ve $3d_{z^2}$) diğer üçünden ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ ve $3d_{yz}$) Şekil 2.6-3'de gösterildiği gibi daha büyük olacaktır. Kristal alan $3d$ yörüngelerinin katmerleşmesini ortadan kaldırmıştır. Bu yörüngelerin üçü diğer ikisinden daha düşük enerjilidir.

Oktahedral kompleksteki d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} yörüngeleri t_{2g} ve $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngeleri ise e_g simetri türlerine sahip olduğundan bu gösterimlerle isimlendirilir. t_{2g} ve e_g yörüngeleri arasındaki enerji farkı Δ_o ile gösterilir. Görünür UV bölgesine düşen Δ_o enerjisi UV-Vis (UV-Görünür bölge) spektrumlarından belirlenebilir.

t_{2g} ve e_g yörüngelerinin yarıma büyüklüğü bir kompleksten diğerine değişiklik gösterir. Bu büyüklük metal iyonuna, iyon yüküne ve metal iyonuna koordine olmuş ligandların yapısına bağlıdır.

2.6.2 Tetrahedral Kristal Alan

Tetrahedral yapıdaki ML_4 kompleksinde L^- iyonları merkezi M^{k+} iyonunun bulunduğu düzgün dörtyüzlünün aykırı köşelerine yerleşmiştir (Şekil 2.6-4 ve 2.6-5 (a)).

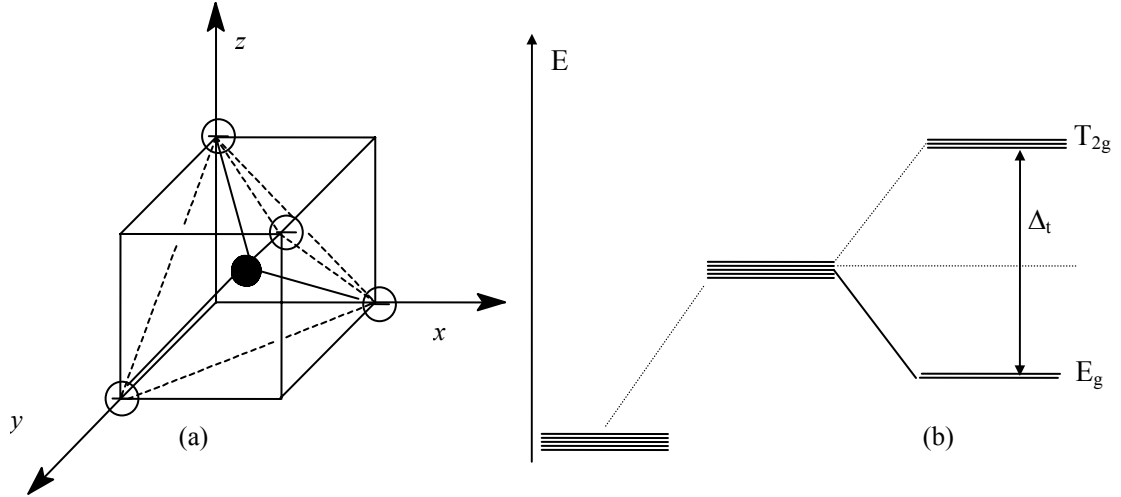


Şekil 2.6-4 ML_4 kompleksinin yapısı

Geçiş metal iyonu üzerindeki d atomik yörünge enerjilerinin enerjileri yarılr. Tetrahedral kristal alan d yörüngelerini oktahedral alana benzer olarak t_{2g} ve e_g yörüngelerine ayırır. Ama e_g kümesindeki iki yörünge bu sefer t_{2g} kümesindek yörüngelerden daha düşük enerjiye sahip olur.

Tetrahedral kristal alanda d yörüngelerinin yarılmasını anlayabilmek için tetrahedral geometriyi temsilen bir kübün aykırı köşelerine dört ligandın yerleştiği

durum göz önüne alınabilir (Şekil 2.6-5). Kübün merkezindeki metal iyonunun $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngeleri ligandların arasına doğru uzanır ve d_{xy} , d_{xz} , ve d_{yz} yörüngeleri ise doğrudan ligandlarla etkileşir. Sonuç olarak tetrahedral kristal alanda gözlenen yarıлма oktahedral alandaki yarıلمانın tersi sırasında olacaktır.

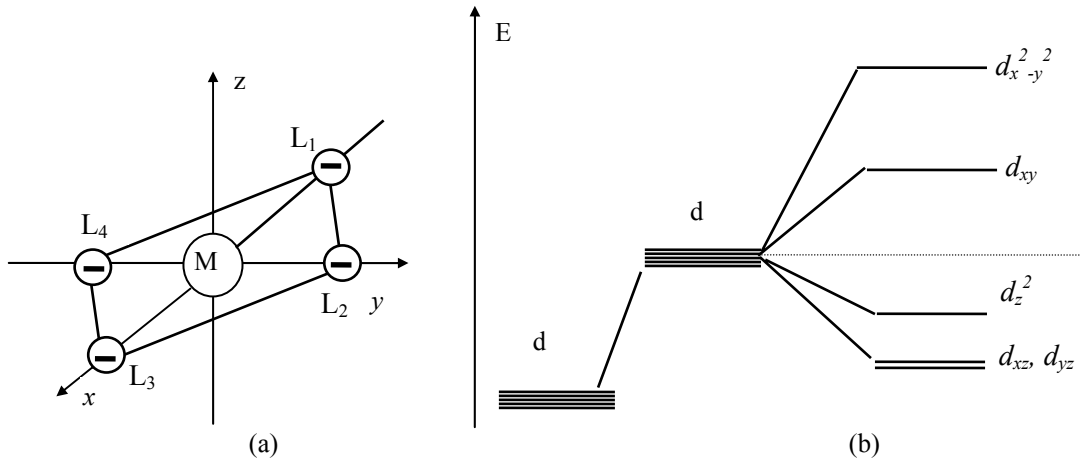


Şekil 2.6-5 (a) Tetrahedral kompleksin yapısı, (b) Tetrahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri

Merkezi atom dik koordinat sisteminin merkezinde bulunur. x , y , z eksenleri kübün yüzey merkezlerine yönelir. Merkezde bulunan d yörüngelerinden üçü (t_2 : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) kübün kenar orta noktalarına yönelirken, diğer ikisi (e_g : $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) eksenler üzerinde yer alır ve kübün yüzey merkezlerine yönelmiş yüzey dilimlerine sahiptir. Kübün aykırı dört köşesinde yer alan dört ligandın hiçbirisi d yörüngesi ile doğrudan etkileşmez. Tetrahedral alanda gözlenen bir kristal alan yarılanması oktahedral alandaki yarılmaların tam tersidir (Şekil 2.6-5 (b)). Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarıлма enerjisi (Δ_t), oktahedral kristal alan yarıлма enerjisinden oldukça küçüktür. Bunun iki sebebi vardır; Tetrahedral kompleks daha az ligant ihtiva ettiğinden ve d yörüngelerinin hiçbirisi ligandlarla doğrudan etkileşmediğinden dolayı yarıлма büyüklüğü daha küçüktür. t_{2g} ve e_g yörüngeleri arasındaki enerji farkı tetrahedral komplekslerde (Δ_t) ile gösterilir ve oktahedral yarıлма enerjisi ile aralarında $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$ bağıntısı vardır.

2.6.3 Kare Düzlem Kompleksler

Kristal alan teorisi kare düzlem kompleksleri için genişletilebilir. Bu yapılarda d yörüngelerinin yarılmaları Şekil 2.6-6'da olduğu gibidir. Merkez atom kare düzlemin merkezinde, dört ligant ise köşelerinde yer alır (Şekil 2.6-6 (a)). Merkezi atom zy düzlemine yerleştirilirse, ligandların karşılıklı olarak x ve y eksenleri üzerinden, koordinat sisteminin merkezinde bulunan merkez atomuna yaklaşımları sonucu, $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi en fazla etkilenir ve enerjisi yüksek olur. d_{xy} yörüngelerinin dilimleri x ve y ekseninin açkırtayları üzerindedir ve bu yörünge ikinci mertebeden etkilendiğinden dolayı enerjisi $d_{x^2-y^2}$ seviyesinden düşüktür. d yörüngelerinin enerji seviyeleri ligandlarla etkileşim derecelerine göre Şekil 2.6-6'da olduğu gibidir.

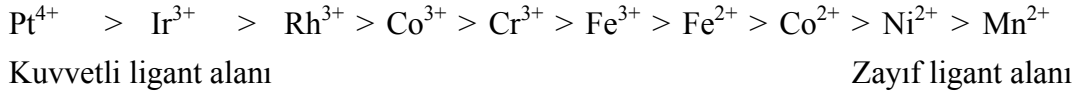


Şekil 2.6-6 (a) Kare düzlem ve dik koordinat sistemi, (b) kare düzlem alanda d yörüngelerinin enerjisi

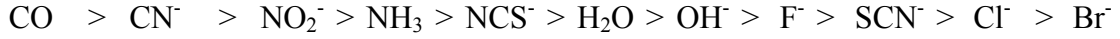
Küresel alan, ortalama enerji seviyelerinden çok daha düşük ikili eş enerji yörüngeleri oluştururlar. Kare düzlem komplekslerinde d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngeleri arasındaki enerji farkına kare düzlem kristal alan yarıma enerjisi adı verilir.

2.6.4 Spektrokimyasal Seriler

Kristal alanda d yörüngelerinin yarılmaları kompleksin geometrisinin yanı sıra metal iyonunun yapısına, bu iyon üzerindeki yüke ve metali çevreleyen ligandlara bağlıdır. Kompleksin geometrisi ve ligandlar sabit tutulursa yarıma enerjileri aşağıdaki sırayı izler.



Dizinin solundaki metal iyonları kuvvetli alan iyonları olarak adlandırılır. Kompleksin geometrisi ve metal sabit tutulursa d yörüngelerinin yarılma büyüklüğü tablodaki dizide azalan yönde olur.



Kuvvetli ligant
alanı

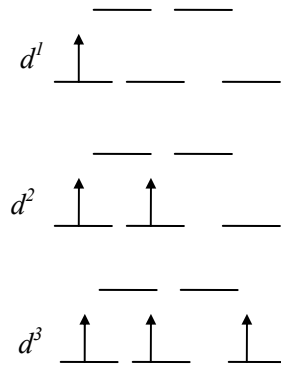
Zayıf ligant
alanı

t_{2g} ve e_g yörünge enerjileri arasındaki farkın büyük olmasına neden olan ligandlar kuvvetli alan ligandları olarak adlandırılır. Bunun zıt kısmı da zayıf alan ligandları olarak bilinir.

Geçiş metal komplekslerinin soğurma spektrumlarından alanın büyüklüğü elde edilebilir. Bu genelleştirme spektrokimyasal seri olarak adlandırılır. Δ_o değer aralığı belirli bir geometri esas alındığında oldukça geniş bir aralığa yayılır. Δ_o değeri $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ iyonu için 100 kJ/mol iken $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ için 520 kJ/mol'dür.

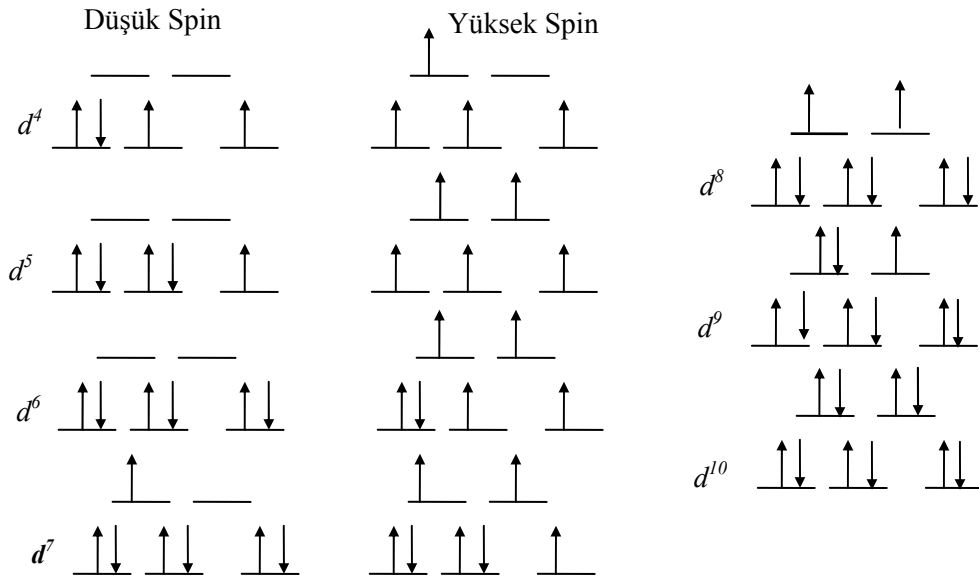
2.6.5 Oktahedral Komplekste Yüksek Spin ve Düşük Spin

Geçiş metal komplekslerindeki d yörüngelerinin göreceli enerjilerini tahmin edebilmek için bu yörüngelere elektron yerleşimini doğru yapmak gerekir. Katmerli yörüngeler Hund kurallarına uygun olarak doldurulur. İlk kurala göre katmerli yörüngelerin alt kabuklarına bir elektron yerleştirilmeden diğer elektron yerleştirilmez. Diğer kurala göre ise alt kabuklara yerleştirilen elektronlar aynı spin kuantum değerlerine sahip olmalıdır. Bu durumda oktahedral komplekste d^1 , d^2 ve d^3 geçiş metal iyon yerleşimleri Şekil 2.6-7'de olduğu gibidir.



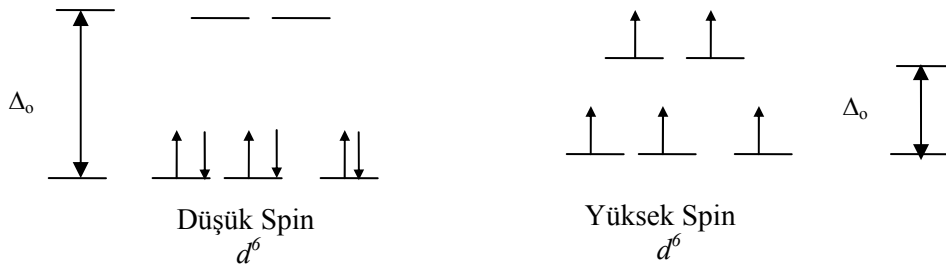
Şekil 2.6-7 Oktahedral komplekste d^1 , d^2 ve d^3 geçiş metal iyon yerleşimleri

Dördüncü elektronu yerleştirmenin iki farklı yolu vardır. Bu elektron düşük enerjideki t_{2g} kümesindeki bir elektronla bir çift oluşturabilir veya yüksek enerjili e_g kümesinde bir alt kabuğa yerleşebilir. Bu düzenlenmeden ilki 4 elektron da aynı kuantum sayısına sahip olduğu için yüksek-spin olarak adlandırılır. Diğer durumda ise sadece 2 elektron çiftlenmemiş olarak kaldığı için düşük-spin olarak adlandırılır. Aynı problem d^5 , d^6 ve d^7 durumları için de geçerlidir. d^8 , d^9 ve d^{10} için tek yerleşim mümkündür (Şekil 2.6-8).



Şekil 2.6-8 Oktahedral komplekste düşük-spin ve yüksek spin (d^4 , d^5 , d^6 ve d^7) ve d^8 , d^9 , d^{10} yerleşimi

Sonuç olarak oktahedral komplekslerde d yörüngelerinde bulunan 4, 5, 6 ve 7 elektronlu yerleşimler için yüksek-spin ve düşük-spin durumları olabilir. Bu iki durum arasında seçim yapmak kolaydır ve elektron çiftlerinin enerjileri ile yüksek enerji seviyesine uyarılmış (e_g) elektronun enerjilerini karşılaştırmak yeterli olacaktır. Çiftlenmemiş elektronların enerjileri, elektronu üst enerji seviyesine uyarmak için gerekli enerjiden daha düşük ise kompleks düşük-spin durumundadır aksi takdirde yüksek-spin durumundadır (Şekil 2.6-9). Oktahedral komplekslerde t_{2g} yörüngelerindeki elektron çiftlerini uyarmak için gerekli enerji aşağı yukarı sabittir. Bu değer kompleksin Δ_o değerine bağlıdır. Düşük-spin ve yüksek-spin durumlarını belirlemek için spektral seriden faydalanılabilir. Sonuç olarak düşük spinli komplekslerin spektral serideki metal ve ligandlar arasında yüksek alan değerlerine doğru kayıldıkça oluşacağı tahmin edilebilir. Yüksek spinli durumların ise bu serilerin düşük ligant alanlı metal ve ligantları arasında oluşacağı söylenebilir.



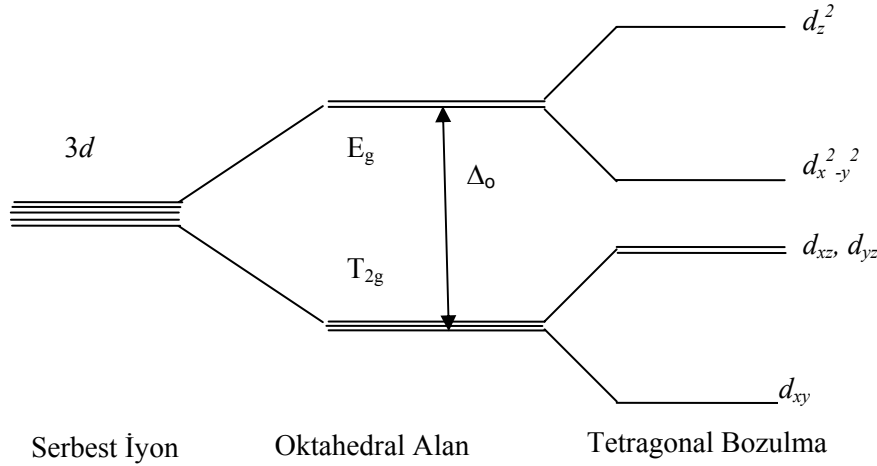
Şekil 2.6-9 d^6 yerleşiminin düşük-spin kuvvetli alan ve yüksek-spin zayıf alan yerleşimi

2.6.6 Kristal Alan Komplekslerin Simetrilerinin Bozulması

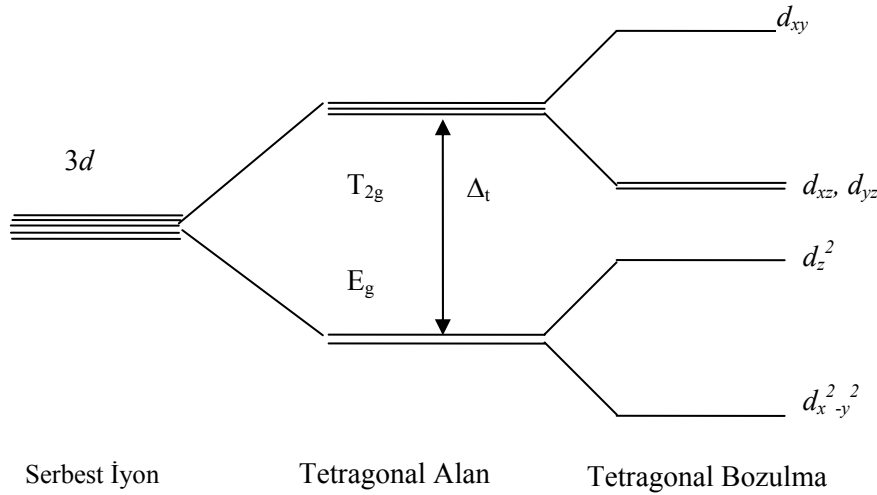
Geçiş metal iyonlarının atomik yörüngeleri kristal alanda ligandlar tarafından etkilenecek önemli derecede bozulmaya uğrar. Bozulma sonucu katmerli kalan yörüngelerinin bazılarının katmerliliği ortadan kalkar. Katmerlilik kompleksin ve atomik yörüngelerinin simetrileri tarafından belirlenir. Bu durumda katmerli kalan veya katmerliliği ortadan kalkmış yörüngeleri belirlemek önem kazanır. Yörüngelerin enerjileri yeni duruma göre yeniden ele alınmalıdır.

Bir çok kompleks katı halde iken oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem gibi düzgün simetriye sahiptirler. EPR çalışmalarında kompleks en yakın düzgün simetri grubunda kabul edilerek etkileşim sonucu oluşan yapıya uygun bir yapı bozukluğu öngörülür. Bu duruma örnek olarak tetrahedral komplekslerde oluşan en yaygın

bozulma tetrahedronun yassılaşmasına karşılık gelen tetragonal bozulmadır. Diğer bir örnek ise oktahedral alanda z eksenini boyunca uzama ve kısalmayla oluşan tetragonal bozulma (Şekil 2.6-10) veya oktahedronun birbirine zıt iki yüzünün birbirine yaklaşması veya uzaklaşması sonucu oluşan trigonal bozulmadır.

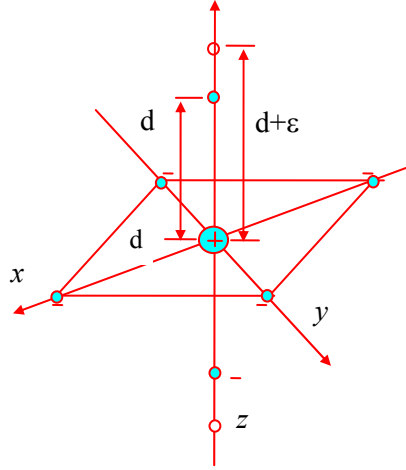


Şekil 2.6-10 Oktahedral alan tetragonal bozulmada d yörüngelerinin yarılması



Şekil 2.6-11 Tetragonal alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılması

Kristal alanında bir iyonun enerji seviyelerinin hesaplanması, etkin olarak kristal alan potansiyelinin göz önüne alınmasını gerektirir. Kristal alanlar, merkez iyon etrafındaki noktasal eksi yüklerin düzenli dizilişi ile üretilir (Şekil 2.6-11). Oktahedral dizilişe sahip 6 tane eksi iyonun merkezdeki artı yüklü bir metal iyonu ile etkileşme potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.



Şekil 2.6-12 Oktahedral yerleşimde merkezdeki pozitif metal iyonunda z eksenini boyunca ε kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bozulma

$$V_{okt}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] - \frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad 2.6.1$$

Tetragonal simetrideki artı yüklü metal iyonu için (Şekil 2.6-12) bozulmuş yapıdaki kristal alan potansiyeli,

$$V_{ugt}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3}z^4 - 10r^2z^2 + r^4 \right) \right] + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \quad 2.6.2$$

denklemleri ile verilir. Burada $A_t = -3q\varepsilon/4$, $B_c = 35q/4d^5$ 'dir ve $\varepsilon \ll d$ kabul edilir. Bu tetragonal potansiyele oktahedral potansiyel artı bir tetragonal bozulma terimi olarak bakılabilir. Bu kristal alan potansiyellerinin dikkate alınması ve kristal alan işlemcilerinin kullanılması ile bir oktahedral ve tetrahedral alanda Hamiltonienler elde edilebilir. Bunlar,

$$\mathcal{H}_{okt} = \frac{\beta_c}{20} \left\{ 35\ell_z^4 - 30\ell(\ell+1)\ell_z^2 + 25\ell_z^2 - 6\ell(\ell+1) + 3\ell^2(\ell+1)^2 \right\} + \frac{\beta_c}{8} \left\{ \ell_+^4 + \ell_-^4 \right\} \quad 2.6.3$$

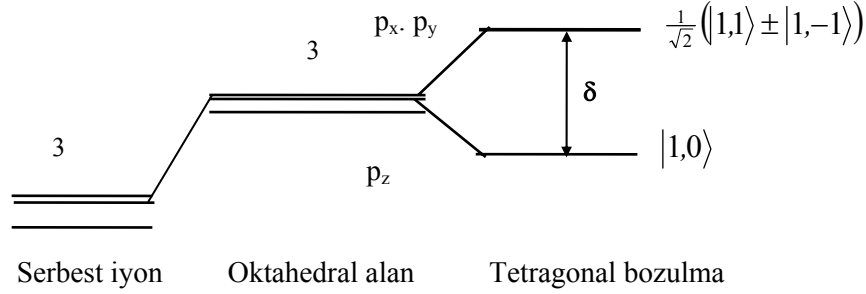
$$\mathcal{H}_{ugt} = \mathcal{H}_{okt} + \alpha_t \left\{ 3\ell_z^2 - \ell(\ell+1) \right\} \quad 2.6.4$$

biçimindedir (Wertz, 1972).

Oktahedral bir kristal alana yerleştirilen p ($\ell = 1$) durumuna sahip bir iyon için enerji düzeyleri, açısal-momentum matris elemanlarından kolayca hesaplanabilir. Bir oktahedral kristal alan Hamiltonienini Denk. 2.6.3 dikkate alınıp $\ell = 1$ için matris elemanı hesaplanırsa sonuç sıfır çıkar. Netice olarak bir oktahedral alan, p -durumundaki bir iyon için yörüngesel katmerliliği kaldırmaz. Aynı iyon üzerine Denk. 2.6.4 ile verilen tetragonal bozulma Hamiltonienini uygulandığında Hamiltonienin matris elemanları, $\psi = |\ell, m_\ell\rangle$ gösterimi,

$$\mathcal{H}_{tgl} = \begin{matrix} & \langle 1,1| & \langle 1,0| & \langle 1,-1| \\ \begin{matrix} \langle 1,1| \\ \langle 1,0| \\ \langle 1,-1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix} \quad 2.6.5$$

biçimindedir. Denk. 2.6.5 kullanılarak enerji özdeğerleri hesaplandığında $E_{1,2} = \alpha_t, E_3 = -2\alpha_t$ bulunur. Eğer $\alpha_t > 0$ olursa $\psi = |1, \pm 1\rangle$ durumlarının enerjisi α_t kadar yükselir, $|0\rangle$ durumunun enerjisi ise $2\alpha_t$ kadar alçalır (Şekil 2.6-12). Bu oluşum z eksenı boyunca oktahedrona ait bir bozulmaya karşılık gelir.



Şekil 2.6-13. Bir tetragonal alanda alt yarılmalara sahip oktahedral kristal alanda p -durumu iyonunun enerji yer değiştirmesi

Oktahedral bir kristalde $3d$ seviyeleri ikiye yarılır. Bunlar ikili dejenere e_g yörüngeleri ve bundan daha düşük enerjiye sahip t_{2g} yörüngeleri ile temsil edilir. Oktahedral bir alanda d -durumu iyonu için Hamiltonien matrisi p -durumunkine benzer bir biçimde hesaplanabilir. d yörüngeleri için $\ell = 2$ alınır ve açısal-momentum matrisini, Denk. 2.6.3 Hamiltonienini kullanıldığında, denklemin çözümü, $\psi = |\ell, m_\ell\rangle$ bazında

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccc}
|2,2\rangle & |2,1\rangle & |2,0\rangle & |2,-1\rangle & |2,-2\rangle
\end{array} \\
\mathcal{H}_{oct} = \begin{array}{c}
\langle 2,2| \\
\langle 2,1| \\
\langle 2,0| \\
\langle 2,-1| \\
\langle 2,-2|
\end{array}
\begin{bmatrix}
\frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\
0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\
\frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta
\end{bmatrix}
\end{array} \quad 2.6.6$$

olur. Burada $\Delta=6\beta_c$ olarak alınmıştır. Bu matrisin enerji özdeğerleri, $E_{(t_{2g})} = -\frac{2}{5}\Delta$ üçlü dejenere $E_{(e_g)} = +\frac{3}{5}\Delta$ ikili dejenere olarak bulunur ve oktahedral alanın yörüngelerin katmerliliğini kaldırmadığı görülür (Şekil 2.6-13). Benzer şekilde Denk. 2.6.4 tetragonal bozulma Hamiltonienini kullanıldığında yörünge katmerliliğinin kalkmasına katkıda bulunur. Bu Hamiltonienin çözümü,

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccc}
|2,2\rangle & |2,1\rangle & |2,0\rangle & |2,-1\rangle & |2,-2\rangle
\end{array} \\
\mathcal{H}_{t_{2g}} = \begin{array}{c}
\langle 2,2| \\
\langle 2,1| \\
\langle 2,0| \\
\langle 2,-1| \\
\langle 2,-2|
\end{array}
\begin{bmatrix}
\frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\
0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\
\frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t
\end{bmatrix}
\end{array} \quad 2.6.7$$

biçimindedir. Bu matrisin enerji özdeğerleri de

$$E_1 = \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \quad E_2 = \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, \quad E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \text{ ve } E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta \text{ de}$$

ikili katmerli olarak elde edilir. Burada $\delta = 9\alpha_t$ olarak alınmıştır.

2.6.7 Spin-Yörünge Etkileşiminin Katmerliliğe Katkısı

Geçiş metal iyonlarının oluşturmuş olduğu komplekslerde yörüngesel açısal momentumlar tam olarak bastırılamaz. Bu nedenle toplam manyetik momente yörüngeden de katkı gelmektedir. Bunun sebebi ise yörüngesel manyetik momentin çekirdeğin manyetik momentinden etkilenmesi ve spin yörünge etkileşmesinin kuvvetli bir şekilde yapıyı etkilemesidir. Geçiş metal iyonlarında meydana gelen kuvvetli spin-yörünge etkileşmesin spin-Hamiltonienine spin-yörünge etkileşme terimi olarak katkıda bulunur. Bu terim

$$\mathcal{H}_{SY} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda(L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad 2.6.8$$

biçiminde ifade edilebilir (Weil, 1993). Bu ifadedeki λ spin-yörünge etkileşme sabitidir ve toplam spin-Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{SO} = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad 2.6.9$$

biçimini alır.

Oktahedral simetrideki d^1 ve d^9 iyonlarının tetragonal olarak bozulmuş kristal alan yarılmaları sonucunda katmerlilik ortadan kalkar ve taban durumu d_{xy} olur. Fakat spin-yörünge etkileşmesi d_{xy} 'yi $d_{x^2-y^2}$, d_{zx} ve d_{yz} ile karıştırır ve yörünge olarak katmerli değildir. Taban durumu dalga fonksiyonu $|G, M_S\rangle$ temelinde alınarak Denk. 2.6.9'daki Hamiltonien uygulandığında enerji seviyeleri yarılr ve taban duruma katkısı Denk. 2.6.10' a göre köşegen matris olarak elde edilir.

$$E_G^{(1)} = \langle G, M_S | g_e \beta H_z S_z | G, M_S \rangle + \langle G, M_S | (\beta H_z \lambda S_z) L_z | G, M_S \rangle \quad 2.6.10$$

Denk. 2.6.10'un solundaki terim elektron-Zeeman enerji terimidir ve sağdaki terim ise,

$$\langle M_S | \beta H_z + \lambda S_z | M_S \rangle \langle G | L_z | G \rangle \quad 2.6.11$$

biçiminde yeniden yazılabilir. Denk. 2.6.10 ve 2.6.11 taban durumunu içermediği için yörüngesel açısal momentuma sahip değildir ve $\langle G | L_z | G \rangle = 0$ değerindedir. Bu durumda ikinci mertebe pertürbasyonu uyguladığında, Hamiltonien matrisine ikinci mertebe katkısı

$$\mathcal{H}_{M_S, M'_S} = -\sum_n \frac{|\langle G, M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) \cdot \mathbf{L} + g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} | n, M'_S \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad 2.6.12$$

biçiminde olur ve bu toplam tüm yörüngeleri içerir. Bu matris elemanın $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ terimi $\langle G | n \rangle$, dalga fonksiyonları birbirine dik olduğu için sıfır olacaktır. Diğer terimler yeniden düzenlenirse,

$$\mathcal{H}_{M_S, M'_S} = -\sum_n \frac{\{ \langle M_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) | M'_S \rangle \langle G | \mathbf{L} | n \rangle \} \{ \langle n | \mathbf{L} | G \rangle \langle M'_S | (\beta \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) | M_S \rangle \}}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad 2.6.13$$

biçimini alır. Denk. 2.6.13'deki

$$-\sum_n \frac{\langle G | \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \mathbf{L} | G \rangle}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \quad 2.6.14$$

ifadesi ayrı yazılabilir ve $\overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}}$ tensörünü oluşturan elemanlar da

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle G | \mathbf{L}_i | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_j | G \rangle}{E_n^{(0)} - E_G^{(0)}} \quad 2.6.15$$

biçiminde verilebilir. $\mathbf{L}_i$ ve $\mathbf{L}_j$ x , y ve z yönlerindeki uygun açısal momentum işlemcileridir. Denk. 2.6.14, 2.6.15 ifadesi kullanılarak yeniden düzenlenirse

$$\mathcal{H}_{M_S, M'_S} = \langle M_S | (\beta^2 \mathbf{H} \cdot \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \cdot \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \cdot \mathbf{S}) | M'_S \rangle \quad 2.6.16$$

elde edilir. Bu denklemin sağ tarafındaki son iki terim spin durumlarını içerir ve bu Denk. 2.6.9 daki $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ işlemcisi ile beraber kullanılırsa etkin spin-Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_S = \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \overline{\overline{\mathbf{u}}} + 2\lambda \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}}) \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \cdot \mathbf{S} \quad 2.6.17$$

$$\mathcal{H}_S = \beta \mathbf{H} \cdot (\overline{\overline{\mathbf{g}\mathbf{g}}}) \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{D}}} \cdot \mathbf{S} \quad 2.6.18$$

biçiminde elde edilir. Burada, $\overline{\overline{\mathbf{D}}} = \lambda^2 \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}}$ olarak

$$(\overline{\overline{\mathbf{g}\mathbf{g}}}) = g_e \overline{\overline{\mathbf{1}}} + 2\lambda \overline{\overline{\mathbf{\Lambda}}} \quad 2.6.19$$

biçimini alır. Burada $\overline{\overline{\mathbf{1}}}$ birim tensördür.

Bir sistem, sadece spin açısal momentumundan etkileniyorsa $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün özdeğerleri birbirine eşit ve $g=2.00232$ olmak üzere izotropik olması gerekir. Eğer bu değerden sapmalar var ise, g anizotropik olacağından kuvvetli bir spin yörünge etkileşmesinin olduğu söylenebilir. Bu sapma değerinin ölçüsü $\overline{\Lambda}$ tensörüdür ve yörüngesel açısal momentum katkısını içerir.

Tetrahedral alanda tetragonal olarak bozunmuş yapıda $3d^1$ ve $3d^9$ iyonu göz önüne alınsın ve $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörü oluştursun. Tetragonal kristal alanda $3d^1$ ve $3d^9$ iyonu e_g simetri durumunda bulunur (Şekil 2.6-11). Tetragonal bozulma fazla ise e_g ve t_{2g} seviyelerinin katmerliliği ortadan kalkacaktır. Eğer Denk. 2.4.4'deki α_t pozitif ise $|2,0\rangle$, yani d_{z^2} durumu alçak enerjide, aksi taktirde $(1/\sqrt{2})(\langle 2|+|-2\rangle)$, yani $d_{x^2-y^2}$ durumu alçak enerjide olacaktır. α_t 'nin pozitif olduğu durumda $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün değerine bakılacak olursa ilk önce $\overline{\Lambda}$ tensörünün elemanlarının bulunması gerektiği anlaşılır. Tetragonal bozulma z eksenine doğrultusunda olduğu için L_z aynı M_ℓ bileşenleri ile çiftleneceğinden Denk. 2.6.15'den hareketle $|2,0\rangle$ durumu için $\langle 2, m_\ell | L_z | 2, 0 \rangle = 0$ veya $\langle 2, 0 | L_z | L, m_\ell \rangle = 0$ özdeğerlerini alır. Bu sonuçtan dolayı $A_{zz} = 0$ olur ve değeri

$$g_{zz} = g_{||} = g_e + 2\lambda\Lambda_{zz} = g_e \quad 2.6.20$$

dir. $\overline{\Lambda}$ tensörünün köşegen dışı elemanlarına bakılacak olursa bunlar $H // x$ için

$$g_{xx} = g_e + 2\lambda\Lambda_{xx} = g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta} \sum \langle 2, 0 | L_x | L, m_\ell \rangle \langle L, m_\ell | L_x | 2, 0 \rangle \quad 2.6.21$$

biçimindedir ve L_x tarafından $|2,0\rangle$ durumu ile çiftlenim yapan durumlar $|2,1\rangle$ ve $|2,-1\rangle$ olduğundan

$$g_{xx} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta} = g_{\perp} \quad 2.6.22$$

biçiminde elde edilir (Weil, 1993; Wertz, 1972; Kartal, 1996; Yerli, 2002; Karabulut, 1998).

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 EPR Spektrometresi

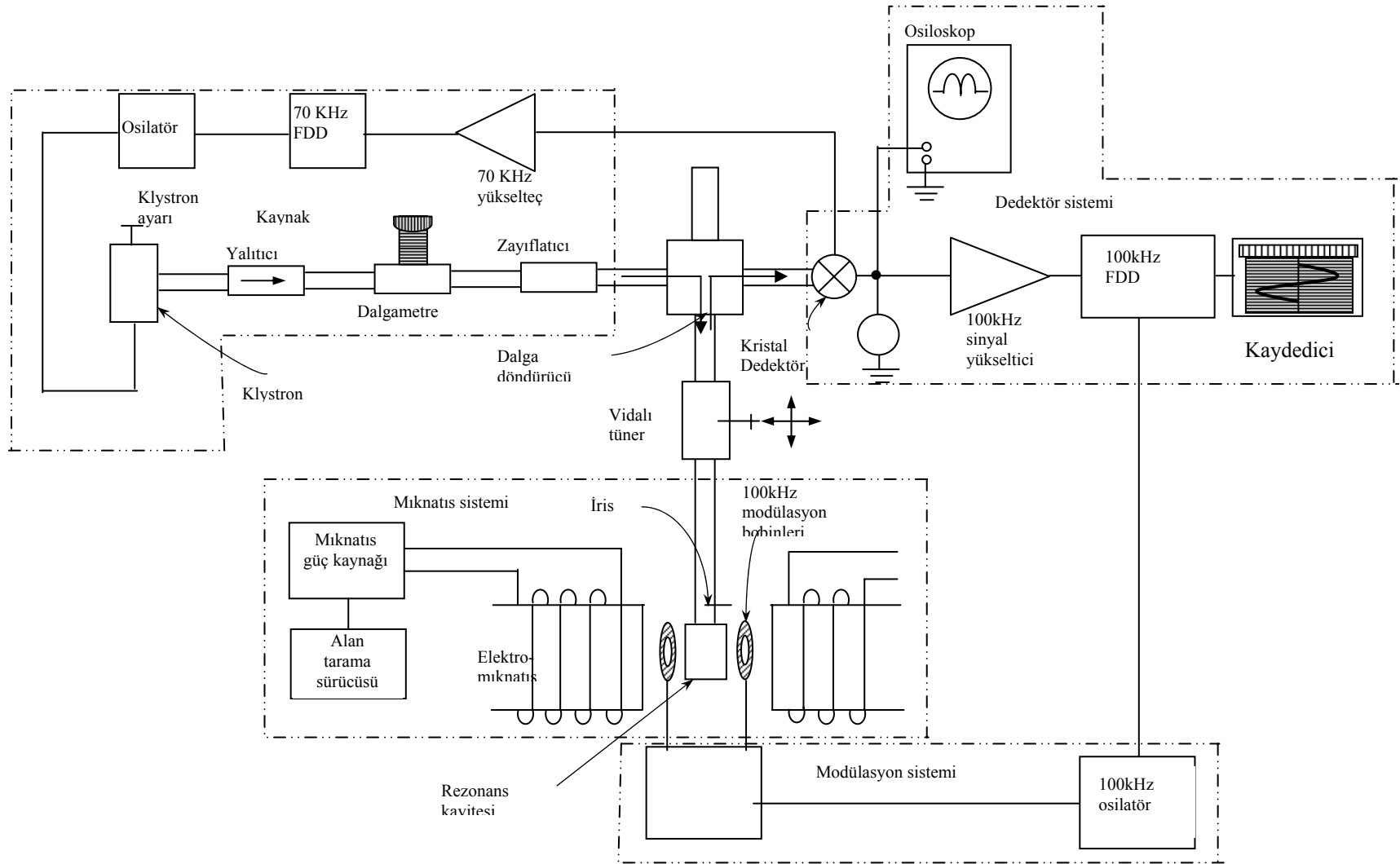
Bir EPR spektrometresi $g\beta H = h\nu$ rezonans şartını sağlayacak biçimde tanımlanmış olmalıdır. Rezonansı elde etmek için ya manyetik alan H , ya da mikrodalga frekansı ν değiştirilmelidir. Manyetik alanı oldukça hassas değiştirmek mümkünken mikrodalga frekansı değiştirmek teknik nedenlerden ötürü zordur. Bu yüzden tedavüldeki sürekli dalga EPR spektrometrelerinde sabit frekans ve değişken manyetik alan kullanılmaktadır.

Belirli bir mikrodalga frekansı için mikrodalga devre elemanlarının hepsi bu frekansa uygun boyutlarda olmalıdır. Bu durum, mikrodalga teknolojisinde belirli bantların belirlenmesini sağlamıştır. Bu bantlar Tablo 3.1-1’de verilmiştir. Bunlar arasında S, X ve Q bantlarında çalışan sürekli dalga EPR spektrometreleri en çok bilinen ve kullanılan cihazlarıdır. Q bandı üzerindeki frekanslarda değişken ve kararlı manyetik alan elde etmek mümkün olmadığından sürekli dalga spektrometreleri bu bantlarda üretilmemiştir. Fakat elektronik teknolojisindeki gelişmeler ve süper iletken mıknatısların yaygınlaşması ile üretilmeye başlanan puls spektrometreleri yüksek frekanslar da sağlayabilmektedir. W band spektrometreleri ticari olarak üretilirken yüksek alan spektrometreleri de laboratuarlarda yapılmakta ve kullanılmaktadır.

Tablo 3.1-1 Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri

Band	S	X	K	Q	E	W	Birim
Frekans	3	9.5	24	35	70	95	GHz
Dalgaboyu	9	3	1.2	0.8	0.4	0.3	cm

Yüksek frekansta çalışan puls EPR cihazları iyi bir çözünürlük sağlamak yanında, puls ve Fourier dönüşüm tekniğinin sunduğu tüm imkanlardan yararlanma fırsatını da vermiştir. Bu teknikle NMR’da kullanılan ve geliştirilen tüm 2 boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) spektroskopi tekniklerini EPR spektroskopisi ile de çalışmak mümkün olmuştur. Tıp alanında, MRI benzeri EPR görüntüleme spektrometreleriyle küçük boyutlu canlıların bazı özellikleri görüntülenebilmektedir (Salikhov, 2005).



Şekil 3.3-1EPR spektrometresi blok diyagramı

Sürekli dalga (CW) EPR spektrometreleri temel olarak; mikrodalga kaynak sistemi, kavite kılavuz sistemi ve modülasyon-deteksiyon sistemi ana kısımlarından ibarettir (Şekil 3.1-1).

3.1.1 Kaynak Sistemi

Klystron, düşük güçte ve dar bantta kararlı mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür ve bir potansiyel altında hızlandırılan uzay elektronlarının hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyonu esasına göre çalışır. Hızları artıp azalan elektronlar bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans klystronun kavitesinin boyutları ile belirlenir. Bu kavitenin etkin hacmi mekanik olarak değiştirilerek klystronun çalışma frekansı küçük bir frekans aralığında değiştirilebilir.

Otomatik frekans kontrolü (AFK), klystronun ürettiği mikrodalga frekansının sabit ve kararlı olmasını sağlar.

Yalıtıcı tek yönlü iletme sahip bir devre elemanıdır. Klystron ve dalga döndürücü arasındaki yansılardan dolayı klystron frekansındaki meydana gelebilecek değişimleri önleme amacıyla konulmuştur.

Dalgametre, mikrodalga frekansını veya dalgaboyunu ölçen bir alettir.

Zayıflatıcı, numune üzerine düşürülen mikrodalga şiddetini değiştirmeyi sağlayan yutucu bir elemandır. Bu zayıflatıcının dB (desibel) ya da mW (miliwatt) ölçeğinde düzenlenir. Desibel,

$$dB = 10 \log \frac{P_c}{P_g}$$

olarak ifade edilir. Burada P_g zayıflatıcıdaki giriş gücü ve P_c çıkış gücüdür. EPR spektrometrelerinde kullanılan klystron gücü birkaç yüz mW civarındadır.

3.1.2 Kavite-Kılavuz Sistemi

Mikrodalgayı numune üstüne taşıyan ve numune ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalganın da detektöre iletilmesini sağlayan dalga kılavuzu ile incelenecek örneğin yerleştirildiği bir kaviteden oluşur.

Dalga kılavuzu mikrodalga iletim elemanıdır. Dalga kılavuzu üstündeki vidalı tüneler veya iris dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlar.

Sihirli T veya dalga döndürücü, klystrondan gelen mikrodalgaların kaviteye ve kavitede nümune ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalgaların ise detektöre yönlendirilmesini sağlar.

Rezonans kavitesi, örneğin mikrodalga ile etkileşmek üzere yerleştirildiği dikdörtgen biçimli bir hücredir (farklı geometrik yapıda da olabilir).

3.1.3 Mıknatıs Sistemi

Elektromıknatıs, kutupları arasında olabildiğince düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden ibarettir. Bir yüksek akım kaynağı bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlar ve manyetik alan bu akımla oldukça hassas biçimde kontrol edilir.

3.1.4 Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi

Bu sistemde numune tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi tespit edilerek bazı elektronik işlemlerden sonra spektrum olarak gözlenir.

Kristal detektör, yarı-iletken kristalden yapılmış tek yönlü iletme sahip, mikrodalgaları doğru akıma dönüştüren bir elemandır.

Manyetik alan rezonans değerine yanaştığında, numune mikrodalga alanında enerji yutmaya başlayacak ve numuneden yansıyan mikrodalgalarda bir azalma olacaktır. Bu durum rezonans soğurma detektör akımında bir değişim olarak ortaya çıkacaktır. Akımdaki bu değişimin DA deteksiyonu gürültülerle elde edilir. Eğer bilgi sinyali sadece bir frekansta elde edilir ve diğer bütün frekanslar süzgeçlenebilirse, sinyale gürültülerin katkısı önemli ölçüde azalma gösterecektir.

Bu işlemi yapma imkanı veren Faz Duyarlı Detektör Devresi, modülasyon frekansına çok yakın frekanslarda gürültü katkısını sınırlandırmak için küçük genlikli manyetik alan modülasyonu sağlar. 100kHz'lik bir osilatörle sağlanan modülasyon, durgun alan eksenini boyunca kavitenin her iki yanına yerleştirilen küçük bobinlerle yapılır. Böylelikle modülasyon frekansındaki küçük genlikli AA manyetik alanı DA alanı üzerine bindirilir. Numune rezonansa iken veya rezonansa yanaştığında detekte edilen sinyal modülasyon frekansında olacaktır. Bu sinyal bir alçak frekans geçiren yükselticide yükseltilir ve üzerindeki gürültüler alt ve üst geçiren süzgeçlerle süzülür.

FDD, iki girişli bir çıkışlı elektronik bir devredir. Bu detektörün bir girişine dedektör sinyal yükselticisinin çıkışı, diğeri girişine de modülasyon bobinlerini süren sinyal uygulanır. FDD'nin filtreli çıkışı, iki sinyalin hem genliğı hem de faz farkı ile orantılıdır.

FDD'nin çıkışı doğrudur ve bir kayıt bölümüne veya osiloskopa veya bilgisayara gönderilerek EPR spektrumu çizilir (Swartz, 1972; Wertz, 1972; Yerli, 2002).

3.1.5 Kazanç, Alan Modülasyon Genliğı ve Mikrodalga Gücü

Kazanç, modülasyon genliğı ve mikrodalga gücü kontrollerinin birlikte gruplandırılmasının sebebi, üçünün de sinyal genliğini etkilemesidir. Bu kontrollerin üçü ya da herhangi biri sıfırlanırsa sinyal gözlenemez. Bunların her biri artırıldığında sinyal genliğı de artar. Kazanç istenilen değere ayarlanabilir. Fakat, modülasyon genliğinin ayarı daha titizlikle yapılmalıdır. Modülasyon genliğı arttığında EPR çizgileri önce yükseklikçe artar. Belli bir değere sonra genişler ve spektrum bozulabilir. Modülasyon genliğini EPR izgi genişliğinden küçük tutmak bu sorunu giderir.

Herhangi bir sistemde durulma olayı mikrodalga enerjisinin soğurulmasının akabinde spinlerin tekrar eski haline veya taban durumuna dönmesi demektir. Eğer mikrodalga gücü çok büyük olursa, durulma spin sistemini tekrar eski duruma döndüremeyecek ve doygunluğa ulaşacaktır. Doygunluğa ulaşmak için gerekli güç spin örgü durulma zamanı ile ilgilidir.

3.1.6 Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti

Bu iki deneysel büyüklükteki uygun olmayan ayarlamalar, çizgi şeklinde benzer bozulmalar meydana getirir.

Tarama zamanı, DA manyetik alanını belirli bir tarama aralığında yavaşça değıştirmek için gerekli zamandır.

Filtreleme zaman sabiti arttırıldıkça spektrum, soğurma eğrisine yanaşır.

Filtreleme zaman sabiti ayarlama da tercih edilen bir yol, zaman sabitini bir EPR çizgisini taramak için gerekli zamandan çok daha kısa tutmaktır.

Bu çalışmada spektrumlar, OMÜ Fen Edebiyat Fak. EPR laboratuvarında bulunan Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

3.2 EPR’de Çizgi Şekli ve Genişliği

EPR’de Lorentzian ve Gaussian çizgi şekilleri olmak üzere başlıca iki çeşit çizgi şekli vardır (Şek.3.2-1). Bu şekillerin analitik ifadeleri aşağıdaki gibidir. Lorentzian için,

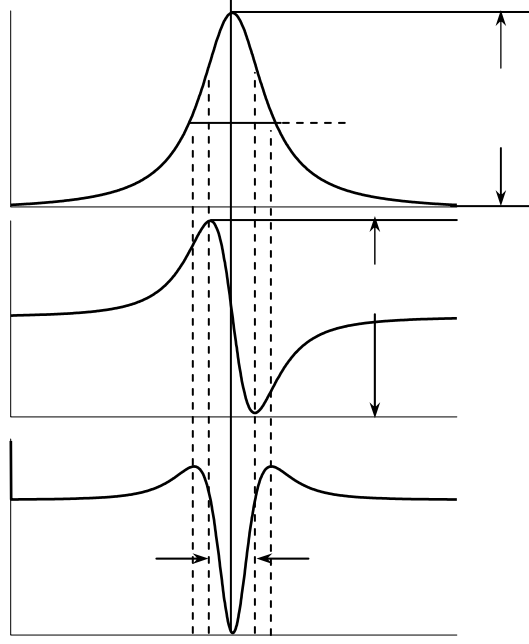
$$y(H) = \frac{Y_0}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\sigma} \right)^2}$$

ve Gaussian için ise

$$y(H) = Y_0 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{H - H_0}{\sigma} \right)^2}.$$

Bu çizgilerin parametreleri genlik Y_0 , çizgi merkezi H_0 ve çizgi genişliği $\Delta H = 2\sigma$ ’dır.

Çizgi genişliği başlıca iki yolla ifade edilir. Birincisi soğurma eğrisinin yarı yükseklikteki yarı genişliği $\Delta H_{1/2}$, diğeri ise birinci türev eğrisinin maksimum ve minimum tepeleri arasındaki tam genişlik ΔH_{p-p} ’dir. Bu genişlikler Şek. 3.2-1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2-1 Lorentzian çizgi şekli, birinci türevi, ikinci türevi ile çizgi parametreleri

Lorentzian şekilleri, genellikle paramanyetik merkez konsantrasyonu düşük olan sıvı çözeltilerdeki sistemlerin EPR spektrumlarında gözlenir. Eğer çizgi çok sayıda bileşenin üst üste binmesinden meydana geliyorsa çizgi Gaussian şekline yanaşır. Bu çizgi türü, homojen olmayan genişlemeye sahip toz türü katı hal spektrumlarında veya sıvılarda viskozite arttıkça meydana gelir.

3.3 EPR Spektrumlarının Alınması ve Spektrum Analizi

3.3.1 Tek Kristal Çalışmaları

Tek kristal EPR çalışmalarında tek kristal uygun büyüklükte büyütülmüş olmalıdır. Farklı tek kristal büyütme yöntemleri vardır. Bu çalışmada sıcaklık kontrollü buharlaştırma ve yavaş buharlaşma teknikleri kullanılmıştır. İncelencek örneğin hemen hemen doymuş çözeltisi hazırlanır ve sonra çözelti yavaş buharlaştırılır. Çözelti doygunluğa eriştikten sonra numune kristalleşmeye başlar. Çözelti içerisinde büyümeye başlayan kristaller belli bir boyuta ulaştıktan sonra seçilerek incelenmek üzere alınır.

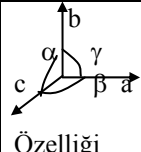
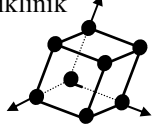
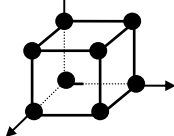
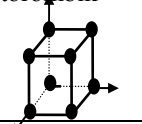
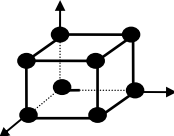
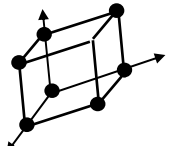
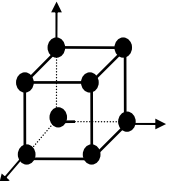
EPR spektrumu çekilecek elde edilen tek kristalin deneysel eksen takımı seçilir. Paramanyetik iyon içeren örneklerde EPR spektrumlarının alınırken $\overline{(g)}$ ve $\overline{(A)}$

tensörlerinin ve varsa diğer parametrelerin (D, E vs.) deneysel olarak belirlenmesi amaçlanır.

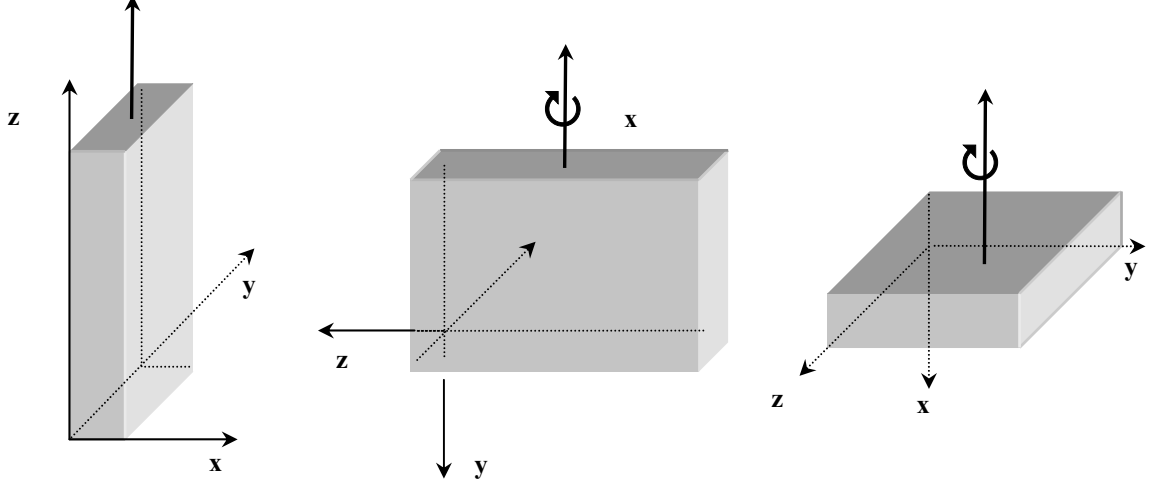
Deneysel inceleme yapılırken kristalin eksen takımının seçilmesi gerekir. Bu seçim incelenecek kristalin simetrisi dikkate alınarak yapılır. Eğer incelenecek kristalin simetrisi önceden bilinmiyor ise deneysel eksen takımının seçimi, spektrometreyle denemeli biçimde spektrumların davranışına göre yapılmalıdır. EPR spektrometresinde tek kristalle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde kullanılacak kristal simetri sayısı Tablo 3.1-1'de verildiği gibi 7 tanedir (Morton, 1983) (Tablo 3.3-1).

Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetritlerinden birine göre seçilir. İncelenecek kristal ortorombik, tetragonal ya da kübik ise, deneysel eksen takımı doğrudan a , b , c eksen takımındır. Çünkü bu kristal sistemlerinde eksen takımları birbirine diktir. Triklirik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilmez. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b 'ye dik doğrultu a^* eksenini olarak belirlenir. ba^* düzlemine dik doğrultu ise c^* olarak alınır. Böylece triklirik bir sistemde de deneysel eksen takımı ba^*c^* olur. Monoklinik kristal simetri yapısına sahip bir sistemde a ve b kristal eksenleri birbirine dik olduğu için bu eksenler deneysel eksen takımının iki eksenini oluşturur ve üçüncü eksen olarak da ab düzlemine dik doğrultu seçilir. Bu doğrultu c^* olarak tanımlanırsa deneysel eksen takımı abc^* olur (Bazı kaynaklarda bu eksen takımı a^*bc olarak verilmektedir).

Tablo 3.3-1 Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve rastgele bir yönelimde beklenen yer (site) sayıları

Kristal Sistemi	Kristal sınıfı	 Özelliği	Yer sayıları								
			Rastgele yönelimde	Eksen boylarında [100] [001] [110] [111]				Düzlemlerde (100) (001) (111)			
 Triklinik	1 1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1	
 Monoklinik	2 m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2	
 Ortorombik	222 mm2 2/m2/m2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4	
 Tetragonal	4 $\bar{4}$ 4/m 422	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4	
	4mm $\bar{4}2m$ 4/m2/m2/m	“	8	2	1	2	4	4	4	4	
	3 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-	
 Trigonal	32 3m $\bar{3}2/m$	$\neq 90^\circ$ “	6	3	1	-	-	6	6	-	
	6 $\bar{6}$ 6m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-	
	622 6mm $\bar{6}m2$ 6/m2/m2/m	“	12	3	1	-	-	6	6	-	
 Kübik	23 2/m $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	12	3	3	6	4	6	6	12	
	432 $\bar{4}3m$ 4/m $\bar{3}2/m$	“	24	3	3	6	4	12	12	12	

Uygun deneysel eksen takımı seçildikten sonra deneysel eksen takımından $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensör elemanları bulunur. Bu elemanlar köşegenleştirilerek tensörlerin esas eksen değerleri bulunur.



Şekil 3.3-1 EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerleri ölçülmelidir. Burada gözönüne alınması gereken nokta, g ve A değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olmasıdır. Deneysel eksen takımı Şekil 3.3-1'deki gibi seçildiğinde alanın yönlendirilmesiyle $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensörünün birinci düzlemde g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 , ikinci düzlemde g_{zz}^2 ve g_{xx}^2 , üçüncü düzlemde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları elde edilecektir. Burada bir terimin iki farklı ekseninde aynen tekrarlandığı görülmektedir. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgi aynı yere ait olacaktır.

Tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangilerine ait olduğunu bulmak için bu çalışmada öncelikle 0° , 90° ve 180° 'de kaydedilen spektrumlara bakılmıştır. Tekrarlanan bu spektrumlar K, L, M harfleriyle temsil edilirse, spektrumların 3 eksen boyunca değişimi Tablo 3.3-2'de verildiği gibi olacaktır. Örnek olarak kristalin ikinci ekseninde 90° 'de alınan spektrumu birinci ekseninde 0° 'de alınan spektrumu ile aynı olmalıdır. Aynı zamanda 3. ekseninde 0° 'de alınan spektrumu da 1. ekseninde 90° 'de alınan spektrumla aynı olmak durumundadır. Benzer tekrarlanma

kurallarına göre tek kristalin ölçüm alınırken doğru takılıp takılmadığına karar verilebilir. Aynı zamanda bu tekrarlama kuralları ile karmaşık spektrumda gözlenen çok sayıdaki çizgiler takip edilerek hangi çizginin hangi yere ait olduğuna karar verilebilir.

Tablo 3.3-2 Tek bir çizginin üç eksen boyunca takibini sağlayan dizilimi

Açı	Eksen I	Eksen II	Eksen III
0°	K	L	M
90°	M	K	L
180°	L	M	K

3.3.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

EPR spektrometresi ile spektrum alınırken toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüplere konulmuştur. Tek kristaller ise 360° döneabilen, 1° bölmeli bir gonyometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulmuş ve rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınmıştır. Bazı örneklerin havadan su çekmeleri veya su kaybetmelerini engellemek için ince parafin veya plastikle kaplandıktan sonra gonyometreye takılmıştır. Tek kristallerin spektrumu, birbirine dik olan üç eksen etrafında 5° veya 10° adımlarla alınmıştır.

Bu çalışmada kullanılan bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde (2-200 mW) güç taraması yapılmıştır. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek uygun değer şartlarda spektrumlar kaydedilmiştir. Her bir örneğin spektrumu için mikrodalga frekansı DPPH ($g = 2,0036$) referans alınarak düzeltilmiştir. Toz spektrumların simülasyon işlemleri için WINEPR programı kullanılmıştır (www.bruker.de).

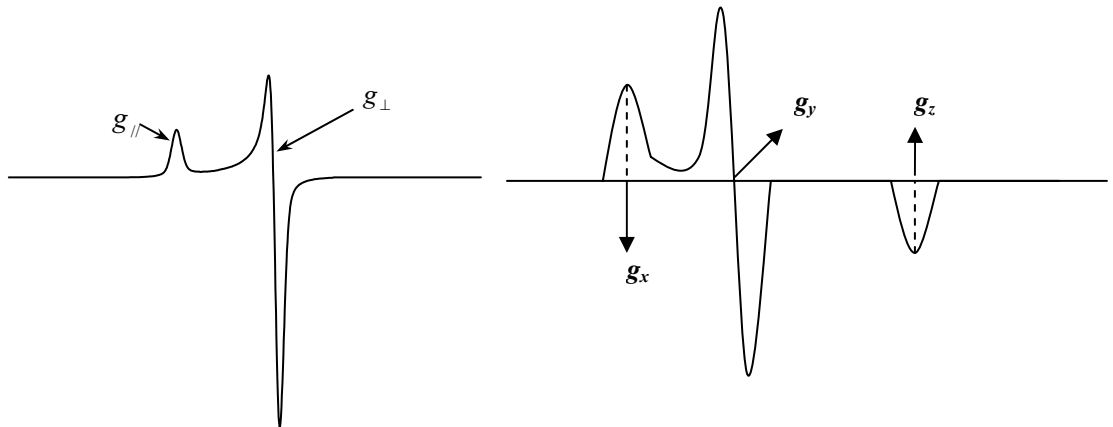
3.3.3 Tek Kristal Ölçümlerinin Hesaplamaları

Tek kristal spektrumunda yönelime bağlı olan g ve aşırı ince yapı yarılma değişimleri yönelime bağlı $g^2(\theta)$ ve $A^2(\theta)$ ifadelerine (Denk. 2.1.29 ve Denk.2.3.4) en küçük kareler yöntemi ile uydurularak $\overline{(g g)}$ ve $\overline{(A A)}$ tensör elemanları hesaplanmıştır. Bu safhadan sonra $\overline{(g g)}$ ve $\overline{(A A)}$ tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri bulunmuştur. Bir spektrumda anizotropik birçok çizgi varsa bu çizgilerin her birisinin $g^2(\theta)$ değerinin açığa göre grafikleri çizilir, değişim sinüsel

olduğundan her bir eksendeki çizgiler çözümlenebilir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunur. EPR’de incelenen tek kristalde birden fazla yer olması durumunda, her bir yeri ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin g^2 grafikleri bilgisayar programı yardımı ile çizilerek bu grafik üzerinden çözümleme yapılır (Çemberci, 2005; Tapramaz, 2005).

3.3.4 Toz Spektrum Çalışmaları

Toz örneklerin EPR spektrumları bütün yönelimlerdeki spektrumların toplanması şeklinde olur. EPR toz spektrumunu çözümleyerek g ve A ’nın esas eksen değerlerine ulaşılır. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, paramanyetik iyonun bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri kıyaslanarak toz spektrumların çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında farklı şekillerde olur. Bunlar kübik, eksensel ve rombik simetrilerdir. Kübik simetride toz spektrum ile tek kristal arasında fark yoktur. Eksensel simetride EPR spektrum çizgilerinin şiddetleri ve alana göre değişimleri iki farklı çizgi grubu olarak gözlenmektedir. Bu çizgi gruplarından şiddeti küçük olanlar, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumdur ve buradan $g_{//}$ ve $A_{//}$ değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durumdaki spektrumda meydana gelir (Şekil 3.3-2 (a)). Bu simetride g ve A izotropik karşılığı $g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp})$ ve $A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp})$ dir.



Şekil 3.3-2 Aşırı ince yapı yarılmaması olmayan (a)eksensel, (b) rombik simetrlili EPR toz spektrumları

Rombik simetrlili toz spektrumlarında üç ayrı çizgi grubu oluşur (Şekil 3.3-2 (b)). Burada g_x, g_y ve g_z olarak alınacaktır. Bunun izotropik değeri de,

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

olacaktır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonları bazı anorganik yapılara katkılandırılarak EPR incelemesi yapılmıştır. Geçiş metal iyonları kristal yapılara katkılandırıldığında bu yapılarda paramanyetik bir bozukluk meydana getirirler. EPR tekniği ile bu paramanyetik yapı incelenerek ilgili komplekslerin yerel simetrisi, çevresi, elektronik yapısı, spin-Hamiltonien parametreleri elde edilebilir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise bütün dünyada sudan sonra en çok tüketilen ve ülkemizde de Karadeniz Sahilleri boyunca üretilen ve işlenen siyah çayın değişik uygulamalar altında EPR incelemesi yapılmıştır. Siyah çayın EPR incelenmesi de iki kısımda ele alınmıştır. İlk olarak çayın tüketim alışkanlıklarına benzer şartlar altında oluşan değişiklikler EPR tekniği ile incelenmiştir. İkinci kısımda ise geçiş metal iyonları (Cu^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) siyah çaya katkılandırılarak oluşturulan kompleksler ve çayın yapısındaki değişimler ele alınmıştır.

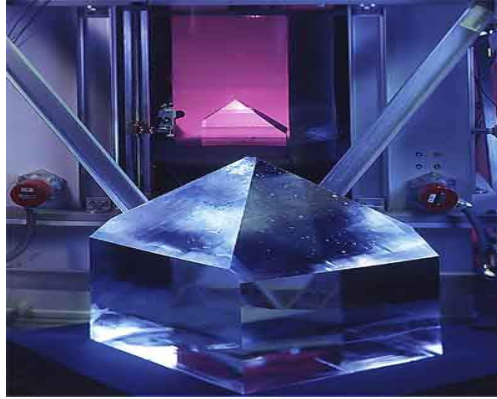
4.1 VO^{2+} ve Cu^{2+} Katkılandırılmış Çalışmalar

Bu kısımda VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), potasyum tetra oksalat [$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], *l*-alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) tek kristalleri ve Cu^{2+} katkılı potasyum *di*-hidrojen fosfat (KH_2PO_4), çinko sakkarin *di*-metil etilen *di*-amin [$\text{Zn}(\text{Sac})_2(\text{dmen})$], çinko sakkarin N,N'-propil amin etilen *di*-amin [$\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})$] tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır.

4.1.1 VO^{2+} Katkılı Potasyum *di*-Hidrojen Fosfat (KH_2PO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Paramanyetik VO^{2+} EPR katkılandırma çalışmalarında sıkça kullanılan geçiş metal iyonlarının başında gelir. Çalışmalarda VO^{2+} farklı diamanyetik merkezli yapılara katkılandırılarak bu iyonun yerleştiği merkezin çevresinin dinamik özellikleri ve yapısı hakkında bilgi edinilir (Padiyan 2003, Gopal 2001, Karabulut 2005, Tapramaz 2000, Bıyık 2003, Radhakrishna 1983, Jain 1980, Misra 1989, Narasimhulu 1997, Karabulut 1999).

Potasyum *di*-hidrojen fosfat KH_2PO_4 (KDP) kristalleri önemi teknolojik ve bilimsel uygulamalarda oldukça fazladır. KDP kristal ailesi akustik uygulamalar için kullanışlı, doğrusal olmayan (non-linear) elektromekanik özelliğe sahiptirler. Aynı zamanda elektro optik özellik gösterirler. Uygulanan voltaj ile orantılı bir şekilde kırılma indisi değişir. Bu özelliğinden dolayı optik cihazlarda ve lazer uygulamalarında kullanılır. Eş zamanlı ışığın frekanslarını farklı frekanslara ayırır ve farklı frekansları karıştırır (Pockels etkisi) (Kaminow 1974, Zernike 1973). Büyük boyutlarda (60 cm genişliğinde) ve kusursuz KDP tek kristalleri büyütülebilmektedir (Şekil 4.1-1) (<http://clevelandcrystals.com>). Aynı zamanda 122 K'de simetrisi tetragonalardan oktahedrale geçiş yaparak paraelektrik faz geçişi göstermektedir.



Şekil 4.1-1 Büyük boyutlarda bir KDP kristali

Teknolojide geniş bir uygulama alanı olduğu için farklı safsızlıkta yükseltgenme basamağı 2 veya 3 olan metal iyon katkılı KDP kristallerinin kristal büyüme mekanizmaları, yüzey morfolojileri, optiksel ve elektriksel özellikleri ve diğer fiziksel özelliklerindeki etkiler araştırılmıştır (Koga, 1968; Otani, 1969; Eremina, 2002; Garces, 2001; Podder, 2002; Seif, 2004). İki bağlı ve üç bağlı metal iyonları tamamen farklı yerleşimlere sahiptir, ama farklı bir çalışmada Fe^{3+} iyonlarının FeO^{2-} merkezine yerleştiği, yük eksikliğini yakınındaki potasyum veya hidrojen boşlukları üzerinden karşıladığı görülmüştür (Garces, 2001). Bazı renklendirilmiş KDP tek kristallerinin optiksel özelliklerinde, büyüme mekanizması ve yüzey morfolojilerindeki etkiler de araştırılmıştır (Garces, 2001; Hirota, 2002). KDP tek kristali içine Cu^{2+} katkılanarak EPR analizi yapılmıştır (Koga, 1968; Utani 1969). Cu^{2+} komplekslerinin çok sayıda yerleşime sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin oda sıcaklığında EPR ve optik absorpsiyon spektrumlarının analizi yapıldı. VO^{2+} iyonunun aşırı ince yapı ve $(\mathbf{g}\mathbf{g})$ tensör bileşenleri EPR spektrumlarından elde edildi ve bu veriler optik absorpsiyon spektrumundan ölçülen değerlerle birlikte kullanılarak moleküler yörünge parametreleri hesaplandı (Bıyık, 2005).

4.1.1.1 VO^{2+} Katkılı KDP Tek Kristalin Hazırlanması

Ticari olarak satın alınan KH_2PO_4 'ın saf suda doymuş çözeltisi hazırlandı ve çözeltiliye % (0.3-0.5) oranında VOSO_4 katılarak oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakıldı. Oda sıcaklığında buharlaşma sonunda VO^{2+} iyonları KDP içinde düzenli biçimde yerleşmemektedir. Buharlaştırma sırasında çözeltiliye 1000 kV/m şiddetinde statik elektrik alan uygulanmış ve 40 ile 50 °C arası sıcaklıklarda buharlaşma yapılmıştır. Böylelikle elde edilen tek kristallerin içinde VO^{2+} iyonları daha düzgün ve çözümlenebilir olmaktadır. Elektrik alanı çözeltili içindeki bazı iyonları yüklerine göre çözeltilinin alt ve üst kısımlarına sürükleyerek ortada yükten arınmış bir bölge oluşturmaktadır. Yaklaşık bir hafta süresince çözeltili içerisinde düzgün şekil ve boyutta gelişen tek kristaller alınarak kurutuldu.

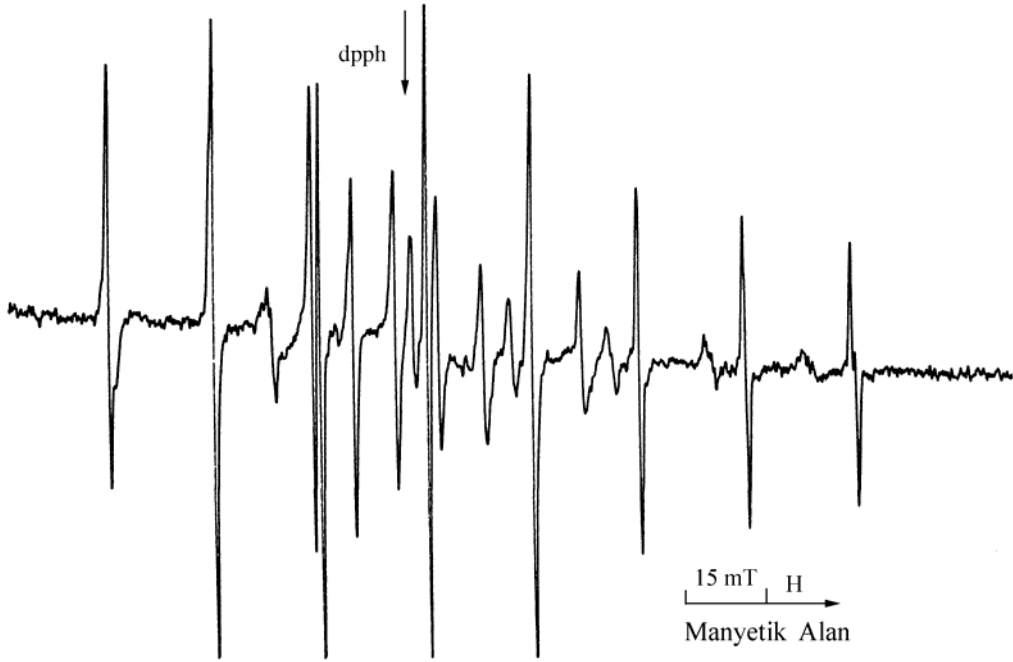
KDP tek kristali oda sıcaklığında tetragonal simetride kristalleşmektedir. Uzak grubu $\bar{4}2m$ 'dir ve birim hücre parametreleri $a = 7.4529 \text{ Å}$ ve $c = 6.9751 \text{ Å}$ 'dir. Birim hücrede 4 molekül bulunmaktadır (Otani, 1969).

4.1.1.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

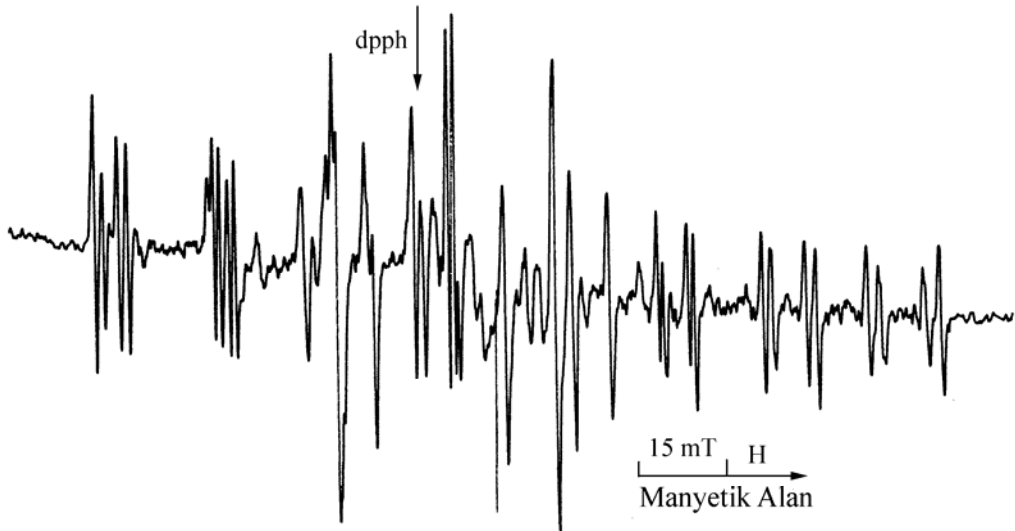
VO^{2+} iyonu katkılı KDP tek kristalinin EPR spektrumları 0° ile 180° arasında 5° aralıklarla birbirine dik üç düzlemde oda sıcaklığında alındı. Şekil 4.1-2, ca düzleminde manyetik alanın a eksenine ile 5° yaparken ve Şekil 4.1-3, bc düzleminde manyetik alanın c eksenine ile 170° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlardaki çizgiler paramanyetik VO^{2+} iyonunun tek d elektronu ile ^{51}V çekirdeğinin ($I=7/2$) manyetik momenti ile etkileşmesinden ileri gelmektedir.

Takip edilen çizgi noktalarının g^2 değerlerinin dönme açılara göre değişimi Şekil 4.1-4'de verilmektedir. Herhangi bir çizginin dönme açısına göre değişimi,

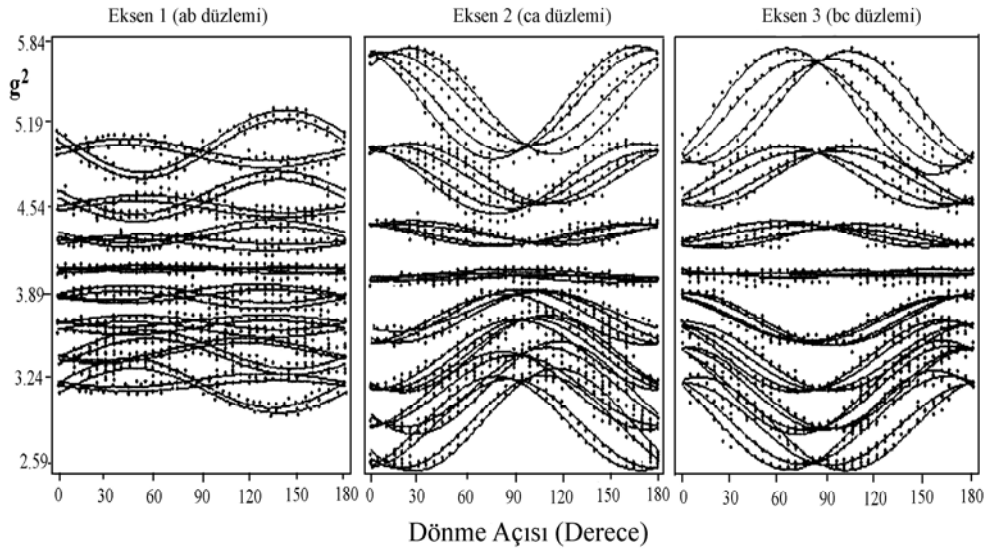
$$g_k^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + g_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2g_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad 4.1.1$$



Şekil 4.1–2 VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristalinin ca düzleminde manyetik alanın a eksenini ile 5° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.1–3 VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristalinin bc düzleminde manyetik alanın c eksenini ile 170° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.1–4 VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristalinin g^2 değerlerinin üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi

ifadesine uydurulabilir. Burada $i, j, k = x, y$ ve z eksenlerini, θ , her bir düzlemde dönme açısını göstermektedir. g_{ii}^2 , g_{jj}^2 ve g_{ij}^2 ise $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ tensör elemanlarıdır (Atherton, 1973; Wertz, 1994).

Geçiş metal komplekslerinin EPR spektrumları,

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})} \cdot \mathbf{S} + g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})} \cdot \mathbf{S} \quad 4.1.2$$

Hamiltoniene göre açıklanabilir. Hamiltonien electron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşmelerini içermektedir. Burada $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ spektroskopik yarıлма ve aşırı ince yapı tensörleridir. Çekirdek-Zeeman etkileşmesi küçük olduğundan bir çok uygulamada ihmal edilmektedir (Karabulut, 2005; Tapramaz, 2000; Bıyık, 2003; Bıyık, 2005).

Tanımlanan çizgi gruplarının $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensör elemanlarını bulmak için daha önce Bölümümüzde bu amaç için yazılmış bir bilgisayar programının gelişmiş biçimi kullanılmıştır (Çemberci, 2005; Tapramaz 2005). Elde edilen tensörler köşegenleştirilmiş ve esas eksen değerleri bulunmuştur. Sonuç değerler Tablo 4.1-1’de

verilmektedir. Deneysel hata içinde bulunan bu değerlere dikkatlice bakıldığında hem g hem de aşırı ince yarılmalarının eksensel simetrik oldukları görülecektir (Tablo 4.1-1).

Tablo 4.1-1 VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin 4 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Değerler eksensel simetrikler ve deney hatası içinde bu değerler ve ortalama değerler de verilmiştir. Manyetik alan ölçümü hassaslığı $\Delta H = \pm 0.5$ mT'dır.

Yer I		
$\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.825 & 0.148 & -0.048 \\ 0.148 & 3.852 & 0.049 \\ -0.048 & 0.049 & 3.971 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.672 \quad g_x = 1.916$ $g_y^2 = 3.985 \quad g_y = 1.996$ $g_z^2 = 3.996 \quad g_z = 1.999$ $g_{ } = 1.916 \quad g_{\perp} = 1.997$ $\overline{g} = 1.970$	$(0.716 \quad -0.659 \quad 0.229)$ $(0.330 \quad 0.608 \quad 0.721)$ $(0.615 \quad -0.440 \quad 0.653)$
$\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 196.1 & -148.8 & 47.67 \\ -148.8 & 190.3 & -49.97 \\ 47.67 & -49.97 & 85.67 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 60.87 \quad A_x = 7.8$ $A_y^2 = 52.6 \quad A_y = 7.25$ $A_z^2 = 364.2 \quad A_z = 19.80$ $A_{ } = 19.80 \quad A_{\perp} = 7.52$ $\overline{A} = 11.61$	$(0.335 \quad 0.639 \quad -0.691)$ $(0.897 \quad -0.439 \quad 0.029)$ $(0.285 \quad 0.630 \quad 0.721)$
Yer II		
$\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.832 & 0.155 & -0.049 \\ 0.155 & 3.889 & 0.045 \\ -0.049 & 0.045 & 3.798 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.672 \quad g_x = 1.916$ $g_y^2 = 3.985 \quad g_y = 1.996$ $g_z^2 = 3.996 \quad g_z = 1.999$ $g_{ } = 1.916 \quad g_{\perp} = 1.997$ $\overline{g} = 1.970$	$(0.677 \quad -0.568 \quad 0.467)$ $(0.635 \quad 0.771 \quad 0.016)$ $(-0.369 \quad 0.285 \quad 0.884)$

$\overline{\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 190.9 & -141.2 & 48.11 \\ -141.2 & 191.1 & -51.21 \\ 48.14 & -51.21 & 85.01 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 48.76 \ A_x = 6.9$ $A_y^2 = 66.71 \ A_y = 8.1$ $A_z^2 = 349.5 \ A_z = 18.7$ $A_{ } = 18.7 \ A_{\perp} = 7.50$ $\overline{A} = 11.23$	$(\ 0.682 \ 0.721 \ 0.111)$ $(\ 0.682 \ -0.684 \ 0.255)$ $(-0.261 \ 0.098 \ 0.960)$

Yer III

$\overline{\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.863 & 0.145 & -0.040 \\ 0.145 & 3.928 & 0.045 \\ -0.040 & 0.045 & 3.842 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.718 \ g_x = 1.929$ $g_y^2 = 3.870 \ g_y = 1.967$ $g_z^2 = 4.004 \ g_z = 2.001$ $g_{ } = 1.948 \ g_{\perp} = 1.984$ $\overline{g} = 1.965$	$(\ 0.696 \ -0.573 \ 0.431)$ $(\ 0.615 \ 0.786 \ 0.053)$ $(-0.369 \ 0.228 \ 0.900)$

$\overline{\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 184.1 & -130.2 & 40.01 \\ -130.2 & 183.05 & -37.00 \\ 40.01 & -37.00 & 85.03 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 53.29 \ A_x = 7.3$ $A_y^2 = 72.88 \ A_y = 8.6$ $A_z^2 = 325.8 \ A_z = 18.0$ $A_{ } = 18.0 \ A_{\perp} = 7.95$ $\overline{A} = 11.3$	$(\ 0.716 \ 0.690 \ -0.098)$ $(\ 0.692 \ -0.687 \ 0.220)$ $(-0.084 \ 0.226 \ 0.970)$

Yer IV

$\overline{\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.862 & 0.143 & -0.040 \\ 0.143 & 3.903 & 0.047 \\ -0.040 & 0.047 & 3.949 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.722 \ g_x = 1.929$ $g_y^2 = 3.964 \ g_y = 1.990$ $g_z^2 = 4.029 \ g_z = 2.072$ $g_{ } = 1.929 \ g_{\perp} = 2.031$ $\overline{g} = 1.997$	$(\ 0.723 \ -0.638 \ 0.261)$ $(\ 0.625 \ 0.766 \ 0.142)$ $(-0.291 \ 0.060 \ 0.954)$

$\overline{(\mathbf{AA})}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 198.1 & -138.2 & 48.03 \\ -138.2 & 195.00 & -49.11 \\ 48.03 & -49.11 & 92.03 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 58.42 \quad A_x = 7.6$	$(0.690 \ 0.720 \ 0.065)$
	$A_y^2 = 74.01 \quad A_y = 8.6$	$(0.686 \ -0.680 \ 0.254)$
	$A_z^2 = 352.5 \quad A_z = 18.7$	$(-0.227 \ 0.131 \ 0.964)$
	$A_{ } = 18.7 \quad A_{\perp} = 8.1$	
	$\overline{A} = 11.63$	

Şekil 4.1-7 VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Optik absorpsiyon spektrumunda üç bağ geçişi görülmektedir. Bu geçiş değerleri Tablo 4.1-2’de verilmektedir.

$\overline{(\mathbf{gg})}$ ve $\overline{(\mathbf{AA})}$ tensörlerinin paralel bileşenleri $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ’in bulunduğu oktahedral çevredeki bozulmadan dolayı aynı doğrultuda değildir. Bozulma genellikle $\text{V}=\text{O}$ yönünde gerçekleşir ve vanadyum atomunun $3d^1$ yerleşiminin taban durumu katmerliliği $d_{x^2-y^2}$ ve ikili katmerli d_{xz} , d_{yz} durumlarına ayrılır (Şekil 2.6-10), (Narayana, 1997; Yen,1969). Vanadyum iyonu için moleküler yörünge EPR ve optik absorpsiyon spektrumları verileri birlikte değerlendirilerek hesaplanmıştır (Tablo 4.1-3).

Moleküler yörünge katsayıları β_1^2, β_2^2 ve γ^2 , Fermi terimi κ ve dipolar aşırı ince çiftlenim sabiti P ,

$$g_{||} = g_e \left(1 - \frac{4\lambda\beta_1^2\beta_2^2}{\Delta_{||}} \right) \quad g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{\gamma^2\beta_2^2}{\Delta_{\perp}} \right) \quad 4.1.3$$

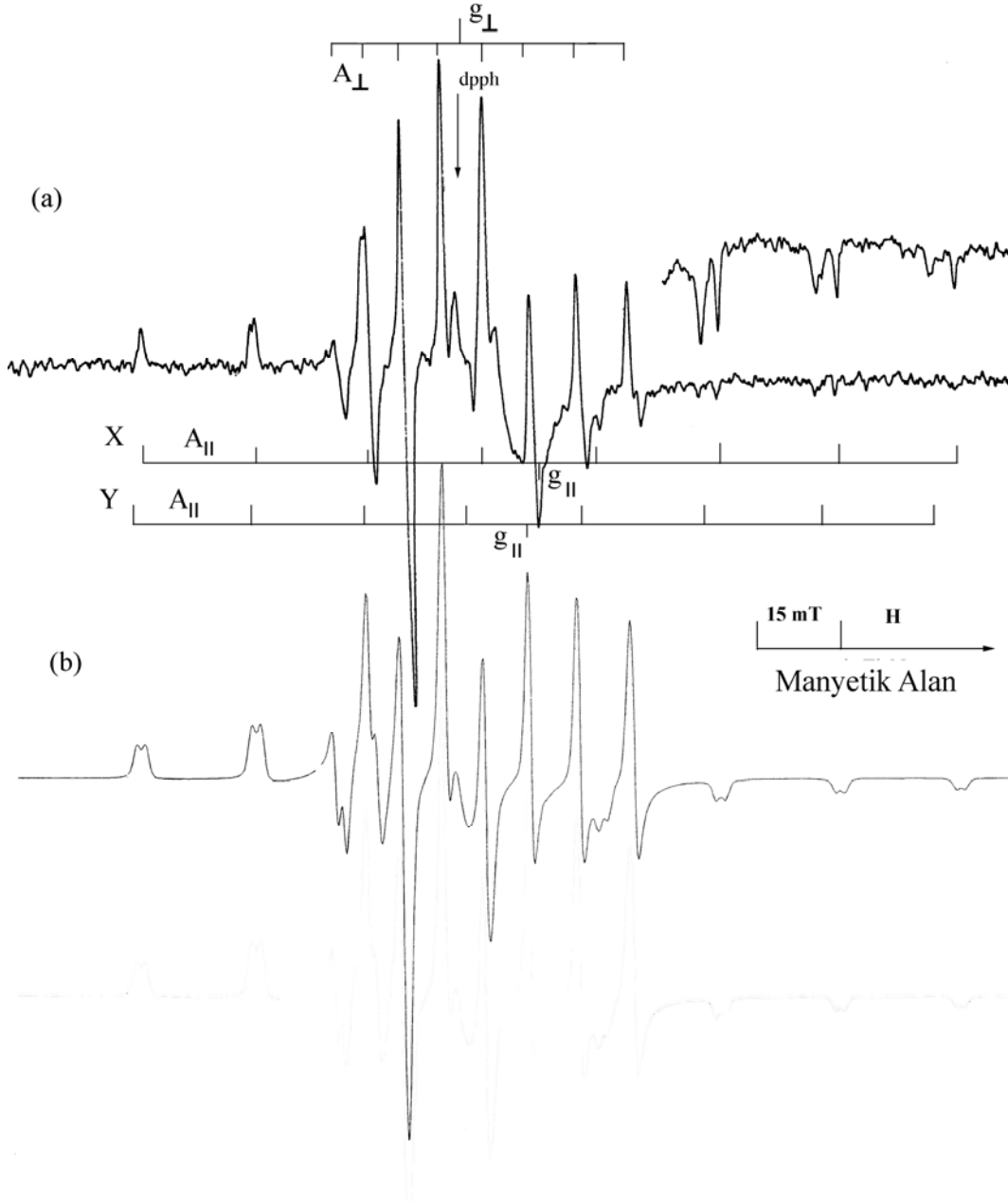
ve

$$\begin{aligned} A_{||} &= -P \left[\kappa + \frac{4}{7}\beta_2^2 + (g_e - g_{||}) + \frac{3}{7}(g_e - g_{\perp}) \right] \\ A_{\perp} &= -P \left[\kappa - \frac{2}{7}\beta_2^2 + \frac{11}{14}(g_e - g_{\perp}) \right] \end{aligned} \quad 4.1.4$$

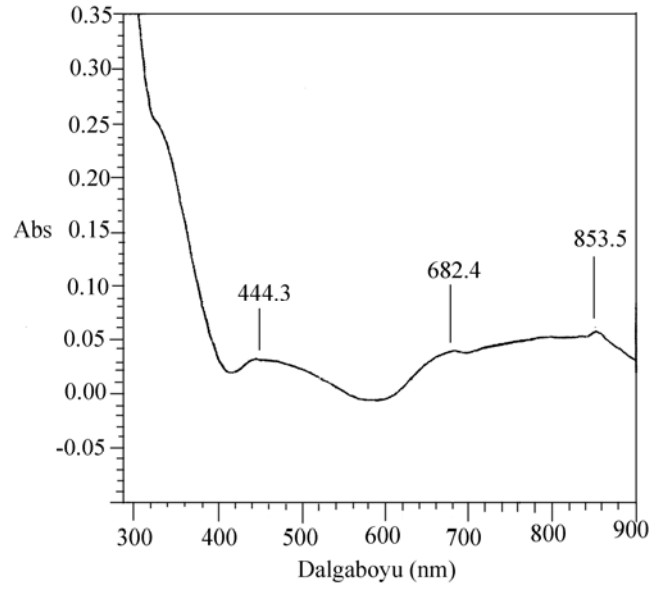
ifadelerinden hesaplanabilir (Ballhausen, 1961).

β_1^2 ve γ^2 değerleri ekvatorial ligandların σ ve π bağlarının iyoniklik derecesini gösterir. Eğer bağlar tamamen iyonik ise 1’e eşit olur. Vanadyum ve vanadil oksijenleri

arasındaki bağ tamamen iyonik ise bu sefer $\beta_2^2 = 1$ olur (Narayana, 1997; Murali, 1997). İfadelerde g_e ($=2.0023$) serbest elektron değeri, λ VO^{2+} iyonunun spin yörünge çiftlenim sabitidir ve vanadyum için bu değer 170 cm^{-1} 'dir (Narasimhulu, 1997). $\Delta_{\perp}$ ve $\Delta_{\parallel}$ ${}^2\text{B}_{2g}$ taban durumundan daha yüksek enerji durumu olan en yakın ${}^2\text{E}_g$ ve ${}^2\text{B}_{1g}$ durumları arasındaki enerji farkıdır (Şekil 2.6-10).



Şekil 4.1-5 (a) VO^{2+} katkılandırılmış KDP kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen toz spektrumu ve (b) simüle edilmiş spektrum (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilip spektrumlar alınmıştır)



Şekil 4.1-6 VO²⁺ katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu.

Tablo 4.1-2 VO²⁺ katkılı KDP kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri

Geçişler	Geçiş enerjileri (cm ⁻¹)
KDP	
$\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$	22573
$\Delta_{\parallel} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	14654
$\Delta = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	11716

Tablo 4.1-3 VO²⁺ katkılı KDP tek kristalinde paramanyetik merkezlerin esas eksen değerleri ve moleküler yörünge katsayıları

Kompleks	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	β_1^2	β_2^2	γ^2	κ	P
X ₁	1.916	1.988	19.39	7.51	0.975	0.904	0.395	0.809	137
X ₂	1.917	1.981	18.70	7.53	0.948	0.918	0.378	0.827	131
Y ₁	1.930	1.984	18.00	8.45	0.838	0.926	0.167	0.975	114
Y ₂	1.931	1.998	18.69	8.22	0.803	0.938	0.180	0.968	120
Toz									
X	1.925	1.997	19.06	7.24	0.940	0.919	0.307	0.784	137
Y	1.934	1.997	18.69	7.24	0.830	0.921	0.348	0.803	133

Moleküler yörünge parametreleri, Fermi terimi κ ve dipolar aşırı ince çiftlenim sabiti P ikinci mertebe etki ihmal edilerek hesaplanmıştır (Boucher, 1969). Değerler Tablo 4.1-3’de verilmektedir.

4.1.1.3 Sonuç ve Tartışma

VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin birbirlerine karşılıklı dik xy , zx ve yz düzlemlerinde (Bu düzlemler tetragonal eksenlerin ab , ca ve bc düzlemlerine karşılık gelmektedir) 5° aralıklarla spektrumları alındı. Şekil 4.1-2 ve 4.1-3'de farklı kristal yerleşimlerinde alınan spektrumlar görülmektedir. Şekil 4.1-3'de bütün merkezlerde görülen çizgilerin tek vanadyum spektrumunda toplanmış şekli verilmektedir. Şekil 4.1-4'de ise çok sayıda tanımlanamayan çizgi görülmektedir. Çizgiler hemen hemen her yönelimde üst üste çakıştığından doğru bir şekilde analizlerinin yapılabilmesi üç farklı düzlemdeki çizgilerin bir arada ele alınması ile mümkündür.

Üç düzlemde takibi yapılan 32 çizgi, VO^{2+} merkezlerine ait 4 farklı yer (site) altında toplanmıştır (Şekil 4.1-4 ve Tablo 4.1-1). Tablo 4.1-1 ve spektrumdan elde edilen verilerden bu 4 yerin iki farklı grup altında toplanabileceği görülmektedir. Bu iki grup X ve Y olarak adlandırılmıştır. Her iki grup içinde iki ayrı yer vardır ve bunlar X_1 , X_2 ve Y_1 , Y_2 olarak belirtilmiştir. Tablo 4.1-1'deki değerlerde bu iki grubun esas eksen değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Şekil 4.1-5'de VO^{2+} katkılı KDP'nin toz ve simülasyon spektrumlarında bu iki merkezin paralel ve dik bileşenleri açıkça görülmektedir. Toz spektrumdan elde edilen veriler tek kristal değerleri ile uyumludur. Paralel bileşenlerindeki fark toz spektrumda da görülmektedir; dik bileşenler ise çizgilerin üst üste gelmesinden dolayı ayırt edilememiştir (Şekil 4.1-5, Tablo 4.1-3).

VO^{2+} iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Oluşan eksi yük eksikliği ligand konumundaki PO_4^{3-} grubu oksijen atomları tarafından karşılanmıştır. Hidrojen yarıma çizgileri spektrumlarda gözlenememiştir. Buna göre vanadyum iyonlarının hidrojen atomları ile köprü kuran oksijen atomlarına yeteri kadar yakın olmadığı söylenebilir.

EPR ve optik absorpsiyon verileri bir arada kullanılarak vanadyum iyonu için spin-Hamiltonien parametreleri ve molekül yörünge katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 4.1-3). Oktahedral yapının bozulma derecesi Fermi temas terimi κ ve P parametrelerinden belirlenebilir. P parametresi iyonun dalga fonksiyonunun radyal dağılımı ile ilişkilidir ve $P = g_e g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$ olarak tanımlanır. κ parametresi merkezi vanadyum iyonunun elektron yörüngesinin bozulmasına göre değişiklik gösterir. Büyük κ değeri VO^{2+} 'nin eşlenmemiş d elektronunun aşırı ince yapı sabitine yaptığı

katkının büyük olduğu ve aynı zamanda spin polarizasyonuna katkı yaptığı anlamına gelir. Serbest elektron için P değeri $160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. KDP için hesaplanan P değerleri 120×10^{-4} ve $137 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Bu değerler serbest elektron değerinden önemli miktarda azalmayı göstermektedir. P parametresinden kompleksin oldukça kovalent bir yapıda olduğu söylenebilir. P değerinde vanadyum iyonu dört su molekülü ile kuşatılmış ve kısa V=O bağlı olduğu durumda önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Tüm yerlerin β_2^2 değerlerinden bağların hemen hemen iyonik olduğu, buradan ligandlarla kurulan π bağlarının oldukça zayıf olduğu söylenebilir. $1-\beta_1^2$ ve $1-\gamma^2$ değerleri kovalentliğin bir ölçüsüdür. Bu çalışmada γ^2 değeri β_1^2 değerinden daha düşük bulunmuştur. Bu düzlem içi σ bağlarının düzlem içi π bağlarından daha kovalent olduğu anlamına gelir.

KDP kristalinin 122 K'de faz geçişi yaptığı bilinmektedir. Ancak bu çalışmada faz geçişinin spektrumlara yansıması gözlenmemiştir. Bunun nedeni VO^{2+} 'nin, faz geçişinden sorumlu olan PO_4 grupları arasındaki hidrojen köprülerinden uzakta olması ve değişimden etkilenmemesidir.

4.1.2 Cu^{2+} Katkılı Potasyum *di*-Hidrojen Fosfat (KH_2PO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin EPR çalışması hemen hemen aynı tarihe rastlayan dönemlerde 1968 ve 1969 yıllarında yapılmıştır (Koga, 1968, Otani, 1969). Spektrumların analizleri deneysel verileri kullanmaktan ziyade teorik bir takım varsayımlarla yapılmaya çalışılmış, bu kristalin spektrumlarının oldukça karmaşık ve çözünebilirliği zor olduğu için çözümünün deneysel verileri kullanarak tekrarlanması ve yapı hakkında ek bilgilerin sunulması uygun görülmüştür. Gerek kristal büyüme mekanizması gerekse analiz için kullanılan farklı yöntemler bu çalışmanın benzer ve farklı yanlarını ortaya koymaktadır.

4.1.2.1 Cu²⁺ Katkılı KDP Tek Kristalin Hazırlanması

Ticari olarak satın alınan KH₂PO₄ saf suda çözülerek doymuş sulu çözeltisi hazırlandı ve çözeltiye % 0.3-0.5 oranında CuSO₄ katılarak oda sıcaklığında 1000 kV/m elektrik alan altında, 40 °C sıcaklıkta buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta içerisinde çözelti içerisinde gelişen düzgün şekil ve boyuttaki tek kristaller alınarak kurutuldu.

4.1.2.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Cu²⁺ katkılı KDP tek kristalinin EPR spektrumları 0° ile 180° aralığında 5°'lik aralıklarla birbirine dik üç düzlemde oda sıcaklığında alındı. Şekil 4.1-7, manyetik alan *c* eksenine paralel iken, Şekil 4.1-8 *bc* düzleminde manyetik alanın *c* eksenine 80° iken, Şekil 4.1-9 ise *bc* düzleminde manyetik alanın *c* eksenine 170°'de iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar paramanyetik Cu²⁺ iyonundan kaynaklanmaktadır (*I*=3/2).

Şekil 4.1-8'deki spektrumda 4 çizgi elde edilmiştir. Bu yönelimde tüm çizgiler üst üste gelmiştir. Şekil 4.1-8'deki spektrum çözümü yapılan beş farklı yerin bir arada gözlemlendiği bir yönelimi göstermektedir. Şekil 4.1-10'da ise çok sayıda takip edilemeyen çizgiler görülmektedir. Genel olarak spektrumlar incelendiğinde tek kristalin bütün yönelimlerde çok sayıda ayrıştırılamayan çizgilere sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.1-10'da Cu²⁺ katkılanmış KDP tek kristalinin *g*² değerlerinin düzlemlerde dönme açısına göre değişimi verilmektedir. Spektrum çizgilerinin çözümü bu şekil üzerinden yapılacaktır. Şekil 4.1-11'de ise *bc* düzleminde *g*² değerlerinin yönelime bağlı değişimleri verilmektedir.

Şekil 4.1-12'de Cu²⁺ katkılı KDP tek kristalinin toz spektrumu görülmektedir. Spektrumda iki farklı merkez görülmektedir. Paramanyetik merkezlerin esas eksen değerlerinin $g_x \neq g_y \neq g_z$ ve $A_x \neq A_y \neq A_z$ olduğu bulunmuştur. Cu²⁺'nin yerel simetrisinin ortorombik bir bozulmaya uğradığı anlaşılmaktadır.

*d*⁹ iyonu için spektrumlar rombik Hamiltoniene göre çözülebilir.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{CF} \quad 4.1.5$$

Denk. 4.1.5'deki terimler sırasıyla elektron-Zeeman, aşırı ince yapı, spin-yörünge ve kristal alan etkileşmelerini ifade etmektedir. Çekirdek-Zeeman ve kuadrupol etkileşmesi ihmal edilmiştir. Hamiltonien rombik bir çevreye sahip iyonlar için çözüldüğünde aşırı ince yapı sabitleri moleküler yörünge katsayılarına bağlı olarak elde edilir (Denk. 4.1.6).

$$\begin{aligned} A_x &= P \left[-\kappa + \frac{k[2(\alpha^2 + \beta^2) - 4\sqrt{3}\alpha\beta]}{7} + (g_x - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) + \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) \right] \\ A_y &= P \left[-\kappa + \frac{k[2(\alpha^2 + \beta^2) + 4\sqrt{3}\alpha\beta]}{7} + (g_y - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) - \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) \right] \\ A_z &= P \left[-\kappa + \frac{4k(\alpha^2 + \beta^2)}{7} + (g_z - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) + \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right] \end{aligned} \quad 4.1.6$$

k parametresi kovalentlik faktörü, κ polarizasyon sabiti, α ve β sırasıyla $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{3z^2-r^2}$ yörüngelerinin katsayılarıdır ve $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ şartını sağlarlar (Denk. 4.1.7). P , metal iyonu için dipolar aşırı ince yapı parametresidir ve $P = kP_0$ olarak verilir. Serbest iyon için $^{65}\text{Cu}^{2+}$ için $P_0 \approx 388 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve $^{63}\text{Cu}^{2+}$ için $P_0 \approx 416 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dir (Dong, 2004). Bu denklemler k , κ , α ve β için çözülürse metal iyonu taban durumu dalga fonksiyonu

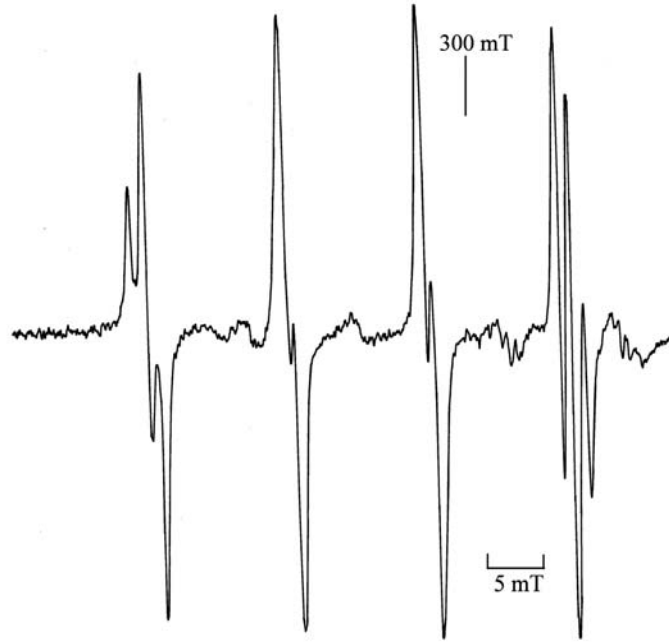
$$\psi = k \left(\alpha \left| d_{x^2-y^2} \right. > + \beta \left| d_{3z^2-r^2} \right. > \right) \quad 4.1.7$$

oluşturulabilir.

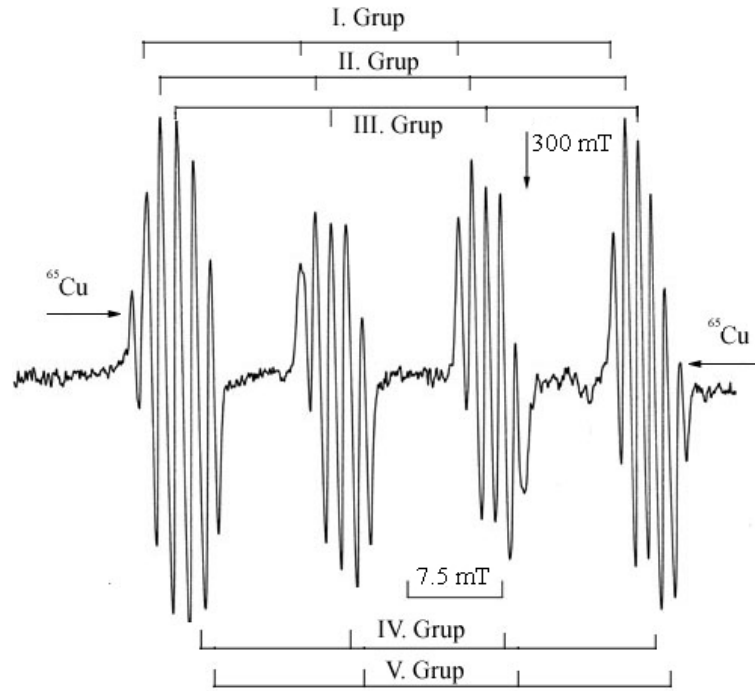
Uygulamalarda rombik çevre için Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \beta_e (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + I_x A_x S_x + I_y A_y S_y + I_z A_z S_z \quad 4.1.8$$

olarak alınır. Hamiltonienin sadece elektron Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşmesini kapsamasına rağmen spin yörünge ve kristal alan etkileşmeleri elektron Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşmelerine dolaylı olarak katılırlar.

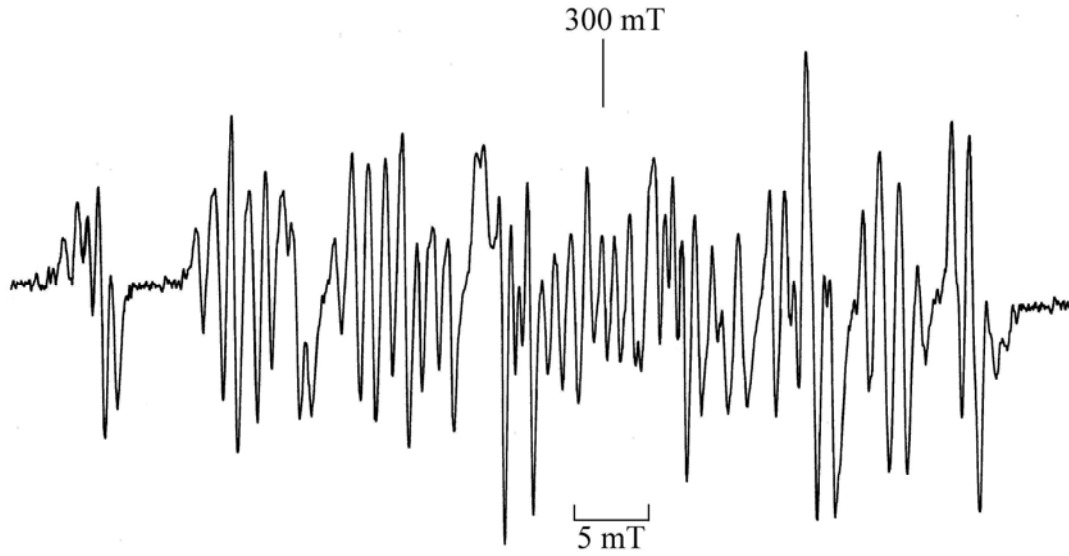


Şekil 4.1-7 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin manyetik alan b eksenine paralel iken ($H//b$) oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

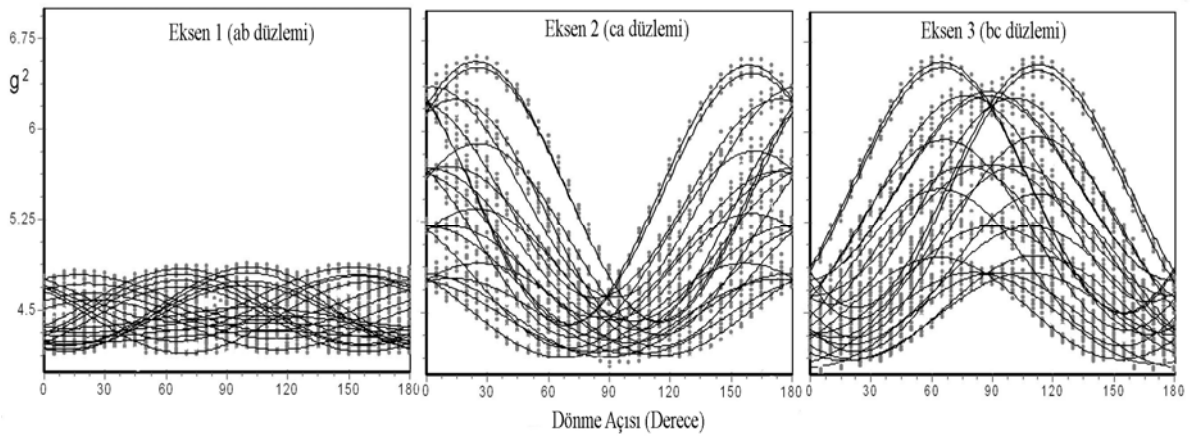


Şekil 4.1-8 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin bc düzleminde manyetik alanın c eksenine ile 80° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

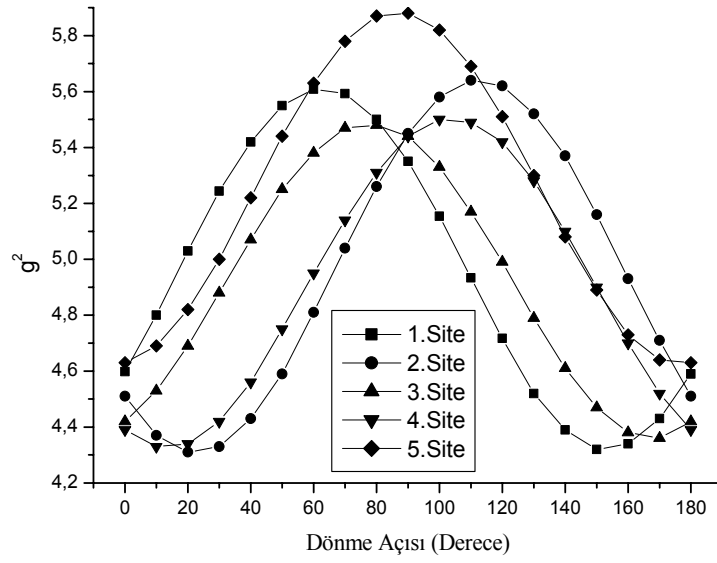
Spektrumların çözümü Denk. 4.1.8'e göre yapılmıştır. Alınan ölçümlerden $\overline{(gg)}$ ve $\overline{(AA)}$ tensörleri elde edilmiş ve bu tensörlerin köşegenleştirilmesi ile esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.1.4'de verilmektedir. Cu^{2+} komplekslerinin moleküler yörünge katsayıları Denk. 4.1.6 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.1-5'de gösterilmiştir.



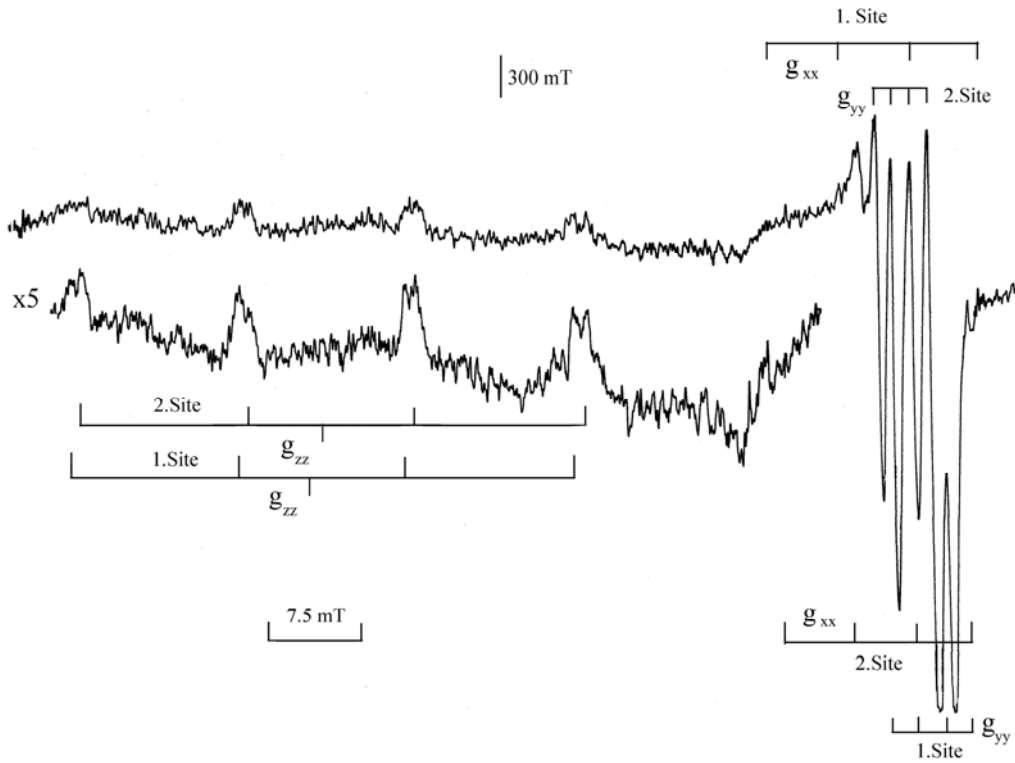
Şekil 4.1-9 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin bc düzleminde manyetik alanın c eksenine ile 140° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu



Şekil 4.1-10 Cu^{2+} katkılanmış KDP tek kristalinde gözlenen çizgi konumlarının üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi



Şekil 4.1-11 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinde gözlenen Cu^{2+} kompleksinin g^2 değerlerinin bc düzleminde yönelime bağlı değişimleri



Şekil 4.1-12 Cu^{2+} katkılanırılmış KDP tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilmiştir)

4.1.2.3 Sonuç ve Tartışma

Bakırın ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır ve bolluk oranları sırası ile % 69.2 ve 30.8 dir. Her iki izotopun çekirdek spinleri $I=3/2$ olup EPR’de 4 çizgi verir.

Manyetik alan c eksenine paralel iken kaydedilen Şekil 4.1-7’deki spektrumda Cu^{2+} ’ya ait 4 çizgi elde edilmiştir. Spektrumda, içteki iki çizgi ikiye, diğer çizgiler ise üçe yarılmıştır. İçteki çizgilerde görülen ikili yarıma EPR parametreleri birbirlerine yakın iki farklı yapıli paramanyetik merkezin olduğuna işaret etmektedir. Üçe yarılmış diğer çizgiler ise ^{63}Cu ve ^{65}Cu izotoplarından gelmektedir.

Spektrumlar genel olarak incelendiğinde çok sayıda takip edilmesi zor olan çizgi grupları olduğu görülebilir. Çizgi gruplarının belirlenmesi ve çözümünün doğru olarak yapılabilmesi her üç düzlemde çizgi değişimlerinin bir arada ele alınması ile mümkün olabilir. Bir çok yönelimde düşük alan çizgileri 1:2:1 şiddetinde, aşırı ince yapı değeri yaklaşık 1.1 mT olan üçlü yarılmaya uğramaktadır. Bu yarılmanın kaynağı Cu^{2+} iyonuna kısmen yakın konumda olan iki hidrojen atomudur.

İlk olarak dört paramanyetik yerin çözümü gerçekleştirilmiş ve Yer I, II, III, IV olarak adlandırılmıştır. Daha sonra Şekil 4.1-10 ve spektrumlar daha dikkatli incelenerek en az bir Cu^{2+} spektrumunun daha olduğu görülmüştür. Diğer merkezlerle karşılaştırılabilir şiddette olan bu merkezden daha önce yapılmış olan çalışmalarda bahsedilmemektedir (Koga 1968, Otani 1969). Bu merkez ise Yer V olarak isimlendirilmiştir. Tablo 4.1-4’de yerlerin $(\overline{g\ g})$ ve $(\overline{A\ A})$ tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri verilmektedir.

Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin önceden yapılmış çalışmalarında yapının tamamen eksensel olduğu kabul edilerek çözüm yapılmıştır. Aşırı ince yapı değerleri $A_{//} \cong 16 \text{ mT}$ ve $A_{\perp} \cong 2 \text{ mT}$ olarak bildirilmiştir (Kogo, 1968; Otani, 1969). Bu değerler mevcut çalışmada; paralel bileşen A_z ve dik bileşen A_x ve A_y ’ye karşılık gelmektedir ve bu çalışmadaki değerlerden farklılık arz etmektedir. Bunun esas sebebi önceki çalışmalarda yapının tamamen eksensel kabul edilmesidir. Bu çalışmada rombik yapı ele alınmıştır. Ortalama değerler deneysel hatalar içinde birbirine yakındır. $g_{//}$ ve $g_{\perp}$ için bulunan değerler (2.36–2.38) ve (2.04–2.10) aralığında değişmektedir. Bu değerler mevcut çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Table 4.1-4 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin 5 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{\overline{\mathbf{g}}}$ ve $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Manyetik alan ölçüm hassaslığı $\Delta H = \pm 0.5 \text{ mT}$ 'dir

Yer I		
$\overline{\overline{\mathbf{g}}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.596 & 0.522 & -0.006 \\ 0.522 & 5.361 & 0.289 \\ -0.006 & 0.289 & 4.369 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.190 \quad g_x = 2.047$ $g_y^2 = 4.431 \quad g_y = 2.105$ $g_z^2 = 5.702 \quad g_z = 2.388$ $\overline{g} = 2.180$	$(0.711 \ 0.193 \ 0.675)$ $(-0.425 \ -0.883 \ 0.194)$ $(0.559 \ 0.426 \ -0.711)$
$\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 47.35 & 53.44 & -0.875 \\ 53.44 & 152.5 & 38.13 \\ -0.875 & 38.13 & 19.62 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 1.96 \quad A_x = 1.4$ $A_y^2 = 34.81 \quad A_y = 5.9$ $A_z^2 = 182.25 \quad A_z = 13.5$ $\overline{A} = 6.93$	$(0.819 \ -0.358 \ 0.447)$ $(-0.198 \ 0.909 \ 0.365)$ $(-0.537 \ 0.211 \ 0.815)$
Yer II		
$\overline{\overline{\mathbf{g}}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.502 & -0.444 & -0.127 \\ -0.444 & 5.431 & 0.532 \\ -0.127 & 0.532 & 4.552 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.247 \quad g_x = 2.061$ $g_y^2 = 4.393 \quad g_y = 2.096$ $g_z^2 = 5.837 \quad g_z = 2.416$ $\overline{g} = 2.191$	$(-0.654 \ 0.388 \ 0.648)$ $(0.506 \ -0.862 \ 0.006)$ $(0.561 \ -0.323 \ -0.761)$
$\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 39.70 & -54.44 & 3.770 \\ -54.44 & 143.1 & 65.57 \\ 3.770 & 65.57 & 34.99 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 12.96 \quad A_x = 3.6$ $A_y^2 = 40.96 \quad A_y = 6.4$ $A_z^2 = 187.69 \quad A_z = 13.7$ $\overline{A} = 7.93$	$(-0.692 \ 0.364 \ 0.622)$ $(0.478 \ 0.878 \ 0.017)$ $(0.540 \ -0.309 \ 0.721)$

Yer III

$\overline{\overline{(\mathbf{g} \mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.345 & 0.216 & 0.104 \\ 0.216 & 5.465 & -0.473 \\ 0.104 & -0.473 & 4.402 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.0884 \quad g_x = 2.022$ $g_y^2 = 4.4521 \quad g_y = 2.110$ $g_z^2 = 5.6644 \quad g_z = 2.380$ $\overline{g} = 2.170$	$(-0.726 \quad 0.388 \quad 0.598)$ $(-0.344 \quad 0.932 \quad 0.110)$ $(0.595 \quad -0.125 \quad -0.793)$

$\overline{\overline{(\mathbf{A} \mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 39.70 & -54.44 & 3.770 \\ -54.44 & 143.1 & 65.57 \\ 3.770 & 65.57 & 34.99 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 9.00 \quad A_x = 3.0$ $A_y^2 = 43.56 \quad A_y = 6.6$ $A_z^2 = 182.25 \quad A_z = 13.5$ $\overline{A} = 7.70$	$(0.906 \quad 0.256 \quad -0.335)$ $(-0.132 \quad 0.927 \quad 0.349)$ $(0.401 \quad -0.272 \quad 0.874)$

Yer IV

$\overline{\overline{(\mathbf{g} \mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.387 & -0.204 & -0.104 \\ 0.204 & 5.480 & -0.151 \\ -0.104 & -0.151 & 4.421 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.247 \quad g_x = 2.061$ $g_y^2 = 4.507 \quad g_y = 2.123$ $g_z^2 = 5.551 \quad g_z = 2.352$ $\overline{g} = 2.178$	$(0.754 \quad 0.163 \quad -0.635)$ $(0.201 \quad -0.979 \quad -0.013)$ $(0.624 \quad -0.118 \quad 0.772)$

$\overline{\overline{(\mathbf{A} \mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 30.19 & -54.44 & 2.396 \\ -54.44 & 143.1 & -15.09 \\ 2.396 & -15.09 & 30.30 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 7.66 \quad A_x = 2.76$ $A_y^2 = 29.22 \quad A_y = 5.40$ $A_z^2 = 166.6 \quad A_z = 12.90$ $\overline{A} = 7.02$	$(0.909 \quad 0.383 \quad 0.159)$ $(-0.369 \quad 0.922 \quad -0.108)$ $(-0.188 \quad 0.039 \quad 0.981)$

Yer V

$\overline{\overline{(\mathbf{g} \mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.401 & 0.052 & 0.117 \\ 0.052 & 5.480 & 0.031 \\ 0.117 & 0.031 & 4.400 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.281 \quad g_x = 2.069$ $g_y^2 = 4.511 \quad g_y = 2.124$ $g_z^2 = 5.354 \quad g_z = 2.314$ $\overline{g} = 2.169$	$(-0.706 \ 0.040 \ 0.707)$ $(-0.013 \ 0.997 \ -0.070)$ $(0.708 \ 0.059 \ 0.703)$

$\overline{\overline{(\mathbf{A} \mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 47.86 & -0.473 & 1.961 \\ -0.473 & 176.5 & 19.32 \\ 1.961 & 19.32 & 35.28 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 32.49 \quad A_x = 5.7$ $A_y^2 = 47.61 \quad A_y = 6.9$ $A_z^2 = 176.89 \quad A_z = 13.3$ $\overline{A} = 8.63$	$(0.991 \ -0.015 \ 0.127)$ $(-0.001 \ 0.991 \ 0.133)$ $(-0.128 \ -0.132 \ 0.982)$

Toz spektrum sonuçları:

Yer I

$$A_x = 5.0 \text{ mT} \quad A_y = 3.4 \text{ mT} \quad A_z = 11.2 \text{ mT} \quad g_x = 2.133 \quad g_y = 2.053 \quad g_z = 2.395$$

Yer II

$$A_x = 5.2 \text{ mT} \quad A_y = 3.4 \text{ mT} \quad A_z = 11.1 \text{ mT} \quad g_x = 2.130 \quad g_y = 2.049 \quad g_z = 2.388$$

Tablo 4.1-5 Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri

Yer	k	α	β	κ
I	0.88	0.98	0.16	0.40
II	0.94	0.99	0.15	0.39
III	0.91	0.97	0.21	0.38
IV	0.88	0.98	0.19	0.39
V	0.85	0.97	0.23	0.37

Yapıda Cu^{2+} iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Doğan eksi yük eksikliği ligand konumundaki PO_4^{3-} grubu oksijen atomları tarafından dengelenmiştir. Hidrojen yarılması çizgileri düşük alanda gözlenmiştir. Yüksek alan çizgilerinde ise çok sayıda çizginin üst üste gelmesi nedeniyle hidrojen yarılmaları gözlenememiştir. Buna göre

Cu^{2+} iyonlarının hidrojen atomları ile köprü kuran oksijen atomlarına kısmen yakın konumda yer aldığı söylenebilir.

Tablo 4.1-4'deki ilk 4 yer tetragonal bir çevrede benzer Cu^{2+} yerleşimine sahiptir. Beşinci yer ise boşluklara (interstitial site) yerleşmiştir. Tablo 4.1-4'de verilen g ve A değerleri deneysel hata sınırları içinde birbirine yakındır. Her ne kadar g ve A değerleri eksensel simetriye yakın olsa da gerek açısal değişimleri gerekse dik bileşenlerdeki farklılıklar eksensel yapının bozulduğunu göstermektedir. Bu farklılık oktahedral düzlemden farklı uzaklıklardaki oksijen atomlarından kaynaklanmaktadır. Buna göre Cu^{2+} 'nin KDP tek kristalinde çevre simetrisi eksenselden ziyade rombiktir. Cu^{2+} katkılı KDP toz spektrumu bu görüşü desteklemektedir. Toz spektrumunda Şekil 4.1-7'deki spektrumu destekleyici mahiyette g ve A değerleri birbirine yakın iki farklı paramanyetik merkez görülmektedir (Tablo 4.1-4).

Taban durumu dalga fonksiyonlarının katsayıları g ve A esas eksen değerlerinin Denk. 4.1-6'da kullanılmasıyla rombik simetri için hesaplanabilir. Değerler Tablo 4.1-4'de verilmektedir. Taban durumu dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned}\psi_I &= \sqrt{0.88} \left[0.98 |x^2 - y^2\rangle + 0.16 |3z^2 - r^2\rangle \right] \\ \psi_{II} &= \sqrt{0.94} \left[0.99 |x^2 - y^2\rangle + 0.15 |3z^2 - r^2\rangle \right] \\ \psi_{III} &= \sqrt{0.91} \left[0.97 |x^2 - y^2\rangle + 0.22 |3z^2 - r^2\rangle \right] \\ \psi_{IV} &= \sqrt{0.88} \left[0.98 |x^2 - y^2\rangle + 0.19 |3z^2 - r^2\rangle \right] \\ \psi_V &= \sqrt{0.85} \left[0.97 |x^2 - y^2\rangle + 0.23 |3z^2 - r^2\rangle \right]\end{aligned}\tag{4.1.9}$$

olarak bulunmuştur. Cu^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronu büyük oranda (ortalama % 90) d yörüngelerinde bulunmaktadır. Bulunan değerler başka çalışmalarda elde edilenlere yakındır (Koga, 1968; Otani, 1969; Dalibar, 2003; Ravikumar, 2002; Dong, 2004). Geri kalan yaklaşık % 10'luk yoğunluk ligandlar üzerindedir. Ligand yörüngelerindeki yoğunluğun % 90'ı oktahedral çevrenin ekvatorial düzleminde ($d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde), yaklaşık % 10'u ise en uzak konumdaki oksijen atomu üzerindedir. Hidrojen aşırı ince yapı etkileşmesi yaklaşık 1.1 mT'dır. Bunun anlamı hidrojen atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun yaklaşık % 2 olduğudur ve bu değer merkezi iyonun en uzak noktalarda oluşan yoğunluktan fazladır. Diğer taraftan kristal yapı içinde $(\text{PO}_4)^{3-}$ grubu bütün oksijen atomları komşuluğunda bulunan diğer bir $(\text{PO}_4)^{3-}$ grubu ile

hidrojen bağı yaparken karşı ekvatorial düzlemde sadece iki oksijen atomu merkezi Cu^{2+} iyonuna yakın konumdadır. Diğer oksijen atomları metal iyonundan oldukça uzaktadır.

122 K yakınlarında meydana gelen faz geçişi EPR spektrumlarında gözlenmemiştir. Bunun nedeni yapısal değerine uygun PO_4 grubunun Cu^{2+} iyonundan fazla ya da ölçülebilecek ölçekte etkilenmemesidir.

4.1.3 Cu^{2+} Katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ Kompleksinin EPR Çalışması

Biyolojik uygulamalardaki önemi bakımından sakkarin, türevleri ve metal kompleksleri farklı araştırmaların konusu olmuştur. Sudaki çözünürlükleri farklı sakkarinin alkalın tuzları düşük ve kalorisiz sentetik tatlandırıcı ve metal zehirlenmelerine karşı panzehir olarak kullanılmaktadır (Nabors, 1991; Yerli 2003).

Paen, N-N'(3-propilamin)etilendiamin'in kısaltılmış biçimidir. Sakkarin metal komplekslerinin genel formülü $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak verilmektedir. Burada M iki değerlikli metal iyonlarıdır (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg) (Kartal, 2000). Bu çalışmada yeni sentezlenen Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinin EPR çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada az miktarda Cu^{2+} iyonunun Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirip kompleksin yapısı incelenecektir.

4.1.3.1 Cu^{2+} İyonu Katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ Tek Kristalin Hazırlanması

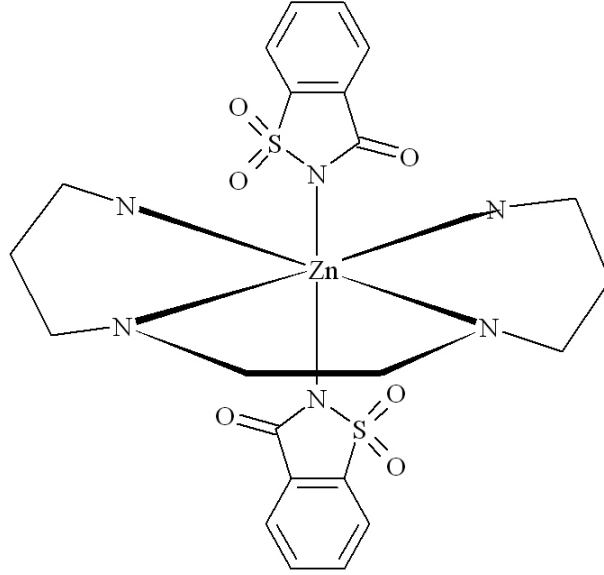
$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

Damıtılmış sudaki (50 mL) sodyum sakkarin çözeltisine (1.025 g, 5 mmol) 80 °C'de damıtılmış sudaki (50 mL) $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (2.5 mmol, 0.626g) damlatılarak ve karıştırılarak eklendi. Karışım 80 °C'de 4 saat karıştırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Çözeltinin buharlaşmasıyla oluşan düzgün şekilli kristaller seçildi ve 10 mL damıtılmış soğuk su ve asetonla yıkanarak vakumda kurutuldu.

[Zn(sac)₂(paen)] Kompleksinin Sentezi

Damıtılmış sudaki (30 mL) paen çözeltisine (0.350 g, 2 mmol) ısıtılmış ve damıtılmış su içindeki (50 mL) [Zn(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O (1.0 mmol, 0.537 g) çözeltisi karıştırılarak damla damla eklendi. Çözelti sıcaklık kontrol sistemi ile 80 °C’de tutularak 4 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Çözeltinin buharlaşmasıyla oluşan düzgün şekilli kristaller seçilerek 10 mL damıtılmış soğuk su ve asetonla yıkandı. Elde edilen tek kristallerin doymuş çözeltisi hazırlanarak çok az miktarda CuSO₄ eklendi. (7-10) gün içerisinde uygun büyüklükte Cu²⁺ katkılı [Zn(sac)₂(paen)] tek kristalleri elde edildi.

[Zn(sac)₂(paen)] kompleksinin x-ışını yapı analizi yapılmıştır (Şekil 4.1-13). Kristal ortorombik yapıdadır ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) ve birim hücre boyutları $a=10.10$, $b=14.30$, $c=19.25$ Å’dur. Birim hücrede 4 molekül bulunmaktadır.



Şekil 4.1-13 [Zn(sac)₂(paen)] kompleksinin yapısı

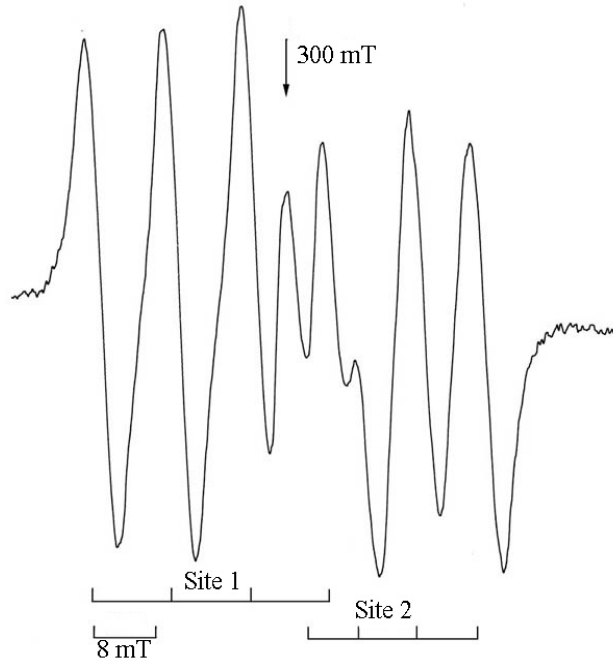
4.1.3.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Cu²⁺ katkılanırılmış [Zn(sac)₂(paen)] tek kristali sırasıyla ab , bc ve ca düzlemlerinde 5° adımlarla döndürülerek EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi. Ayrıca oda sıcaklığında toz spektrumu da alındı. Şekil 4.1-14 ve 4.1-15’de manyetik alan bc düzleminde ve c eksenine ile 140° ve 175° açı yaptığı zamanki EPR spektrumları, Şekil 4.1-16’da ise toz spektrumu görülmektedir. Toz spektrumdan $g_z=2.395$, $g_x=2.133$,

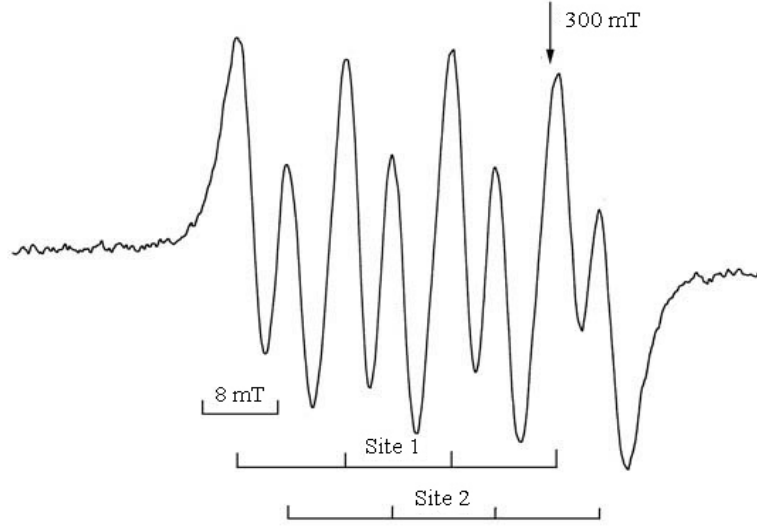
$g_y=2.053$ ve $A_z=112$, $A_y=34$, $A_x=50$ G olarak ölçüldü. Bu değerlerden $g_x \neq g_y \neq g_z$ ve $A_x \neq A_y \neq A_z$ olduğu görülmektedir.

Tek kristal incelemelerinde bazı yönelimlerde basit, bazı yönelimlerde karmaşık spektrum gözlenmiştir. Bu durum bize kristalde manyetik olarak eşdeğer olmayan paramanyetik merkezlerin olduğunu göstermektedir.

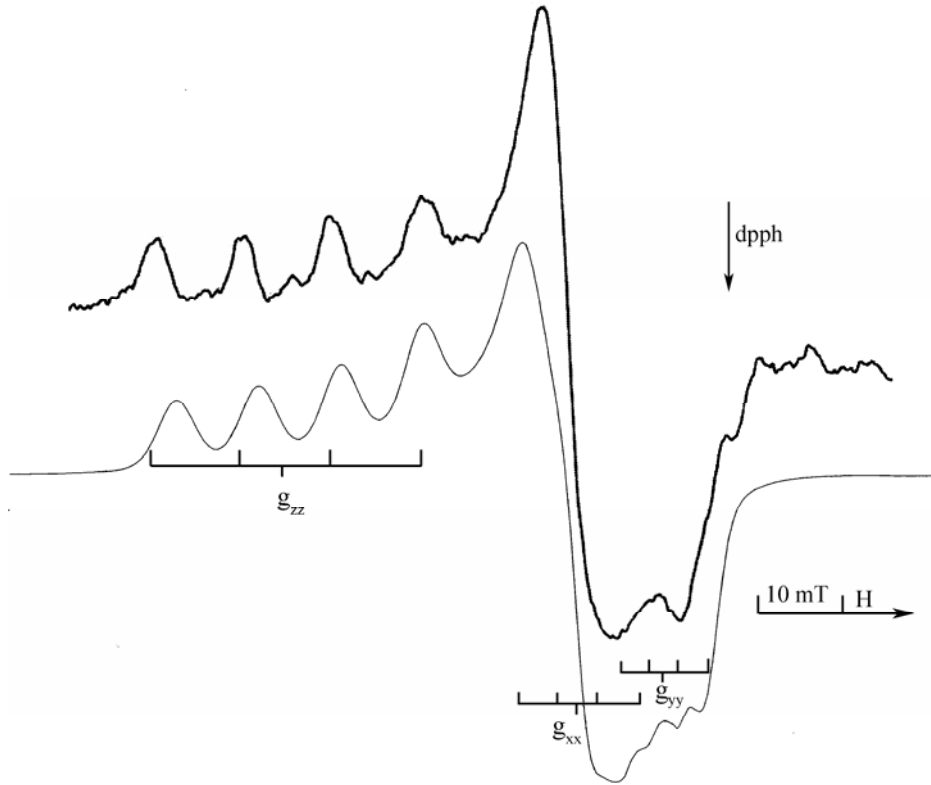
Her üç dik düzlemde manyetik alan içindeki yönelimlere göre çizgi konumlarının değişimi Şekil 4.1.17’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her üç düzlemde de iki Yer açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.1-18 ve 4.1-19’da $g^2(\theta)$ ve $A^2(\theta)$ ’nin üç farklı düzlemde yönelime bağlı değişimleri gösterilmiştir.



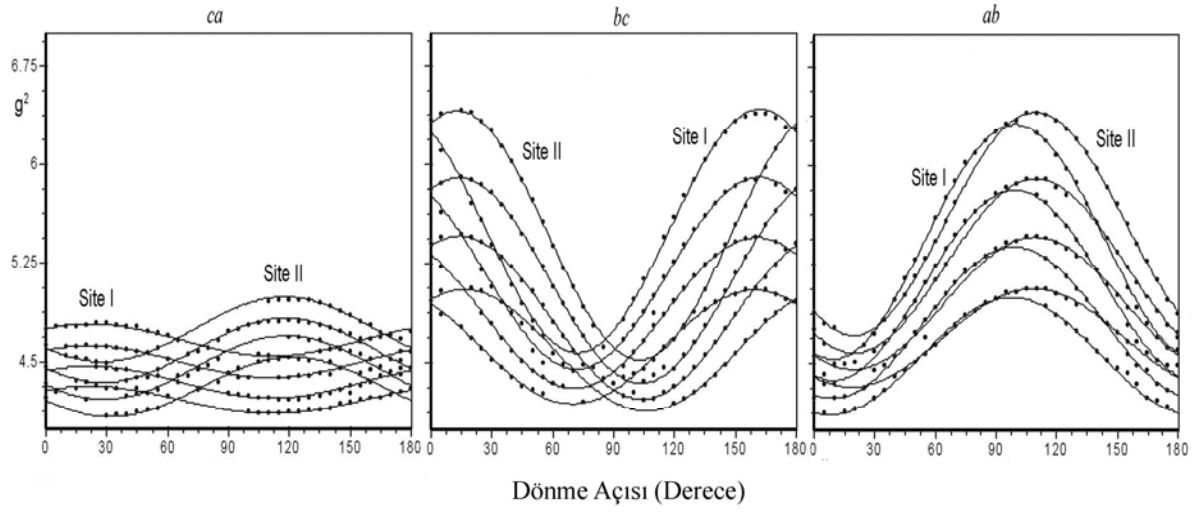
Şekil 4.1-14 Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde iken c eksenine ile 140° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



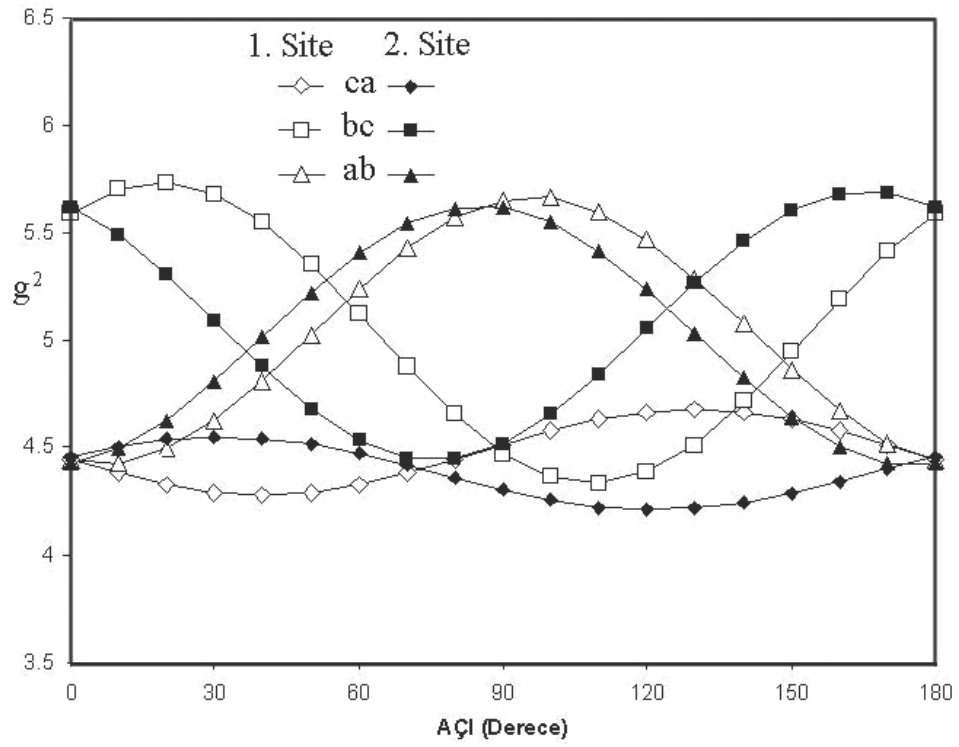
Şekil 4.1-15 Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde iken c eksenine ile 175° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



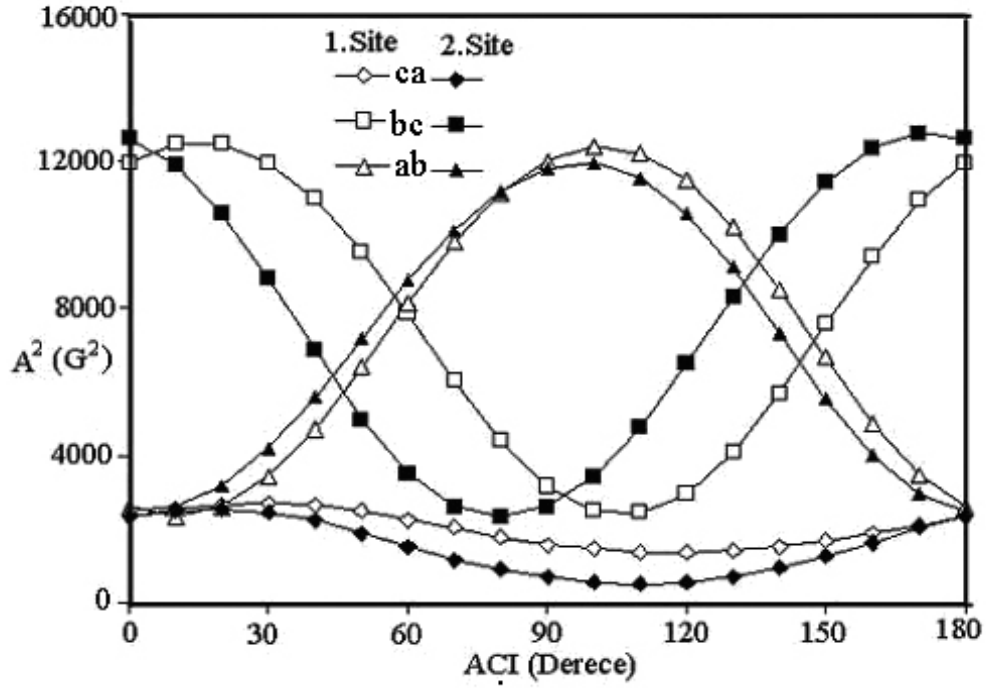
Şekil 4.1-16 Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen a) toz spektrumu, b) simüle edilmiş spektrumu



Şekil 4.1-17 Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değişimleri



Şekil 4.1-18 Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen $g^2(\theta)$ değerlerinin üç farklı düzlemde yönelime bağlı değişimleri



Şekil 4.1-19 Cu^{2+} katkılandırılmış $[Zn(sac)_2(paen)]$ tek kristalinde oda sıcaklığında gözlenen $A^2(\theta)$ değerlerinin üç farklı düzlemde yönelime bağlı değişimleri

Spektrumlar Denk. 4.1.8'e göre çözüldü. Alınan ölçümlerden $\overline{(gg)}$ ve $\overline{(AA)}$ tensörleri elde edildi. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesi ile g ve A 'nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 4.1.6'da verilmiştir. Cu^{2+} iyonu komplekslerinin moleküler yörünge katsayıları Denk. 4.1.6 kullanılarak hesaplanmış ve benzer çalışmalarla karşılaştırmak için Tablo 4.1-7'de verilmiştir.

Table 4.1-6 Cu^{2+} katkılı $[Zn(sac)_2(paen)]$ tek kristalinin esas eksen değerleri, $\overline{(gg)}$ ve $\overline{(AA)}$ tensörleri ve yön kosinüsleri

Yer I		
$\overline{(gg)}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.450 & 0.196 & 0.424 \\ 0.196 & 4.475 & 0.134 \\ 0.424 & 0.134 & 5.623 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.537$ $g_x = 2.130$	(0.937 0.287 0.198)
	$g_y^2 = 4.219$ $g_y = 2.054$	(-0.143 0.834 -0.532)
	$g_z^2 = 5.784$ $g_z = 2.405$	(0.318 -0.470 -0.823)
	$\overline{g} = 2.196$	

$\overline{\overline{AA}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 2.786 & 0.560 & 2.662 \\ 0.560 & 1.140 & 1.891 \\ 2.662 & 1.891 & 12.03 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 29.16 \quad A_x = 5.4$ $A_y^2 = 9.61 \quad A_y = 3.1$ $A_z^2 = 129.96 \quad A_z = 11.4$ $\overline{A} = 6.63$	$(0.958 - 0.080 \quad 0.274)$ $(0.241 \quad 0.743 - 0.623)$ $(-0.154 \quad 0.663 \quad 0.731)$
Yer II		
$\overline{\overline{gg}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4.487 & 0.153 & 0.298 \\ 0.153 & 4.363 & 0.096 \\ 0.298 & 0.096 & 5.621 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.558 \quad g_x = 2.135$ $g_y^2 = 4.210 \quad g_y = 2.052$ $g_z^2 = 5.697 \quad g_z = 2.387$ $\overline{g} = 2.191$	$(-0.971 \quad 0.150 \quad 0.184)$ $(-0.043 \quad 0.651 - 0.757)$ $(0.234 \quad 0.743 \quad 0.626)$
$\overline{\overline{AA}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 2.429 & 0.620 & 1.606 \\ 0.620 & 1.597 & 0.903 \\ 1.606 & 0.903 & 12.27 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 24.01 \quad A_x = 4.9$ $A_y^2 = 12.25 \quad A_y = 3.5$ $A_z^2 = 125.44 \quad A_z = 11.2$ $\overline{A} = 6.53$	$(-0.983 \quad 0.183 - 0.004)$ $(0.160 \quad 0.870 \quad 0.465)$ $(0.089 \quad 0.456 - 0.885)$

Tablo 4.1-7 Cu²⁺ iyonunun farklı çevrelerdeki taban durumu dalga fonksiyonları

Çevre	T(K)	Ye	κ	k	α	β	Kaynak
[Zn(sac) ₂ (paen)]	293	I	0.53	0.72	0.99	0.105	Bu çalışma
		II	0.37	0.83	0.98	0.188	
<i>dl</i> -Aspartic Acid	300	I	0.13	0.86	0.99	0.111	(Karabulut, 1999)
		II	0.13	0.81	0.99	0.125	
[Zn(sac) ₂ (H ₂ O) ₄].2H	300	I	0.31	0.90	0.98	0.163	(Kartal, 2000)
K ₂ Zn(ZrF ₆) ₂ .6H ₂ O		II	0.32	0.89	0.98	0.169	(Rao, 1981)
Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	4.2		0.38	0.84	0.99	0.118	
Cd(sac) ₂ (HydEt-en) ₂	30		0.21	0.99	0.31	0.940	(Yerli, 2002)
	300		0.21	0.963	0.99	0.087	

4.1.3.3 Sonuç ve Tartışma

Cu²⁺ katkılı [Zn(sac)₂(paen)] tek kristalinin EPR analizi sonucu iki yer belirlenmiştir. Tek kristal ve toz spektrumu verilerinden eşlenmemiş elektronun yerel simetrisinin eksensel değerlere yakın olmakla beraber rombik olduğu, oktahedral bir

çevrede rombik bozulmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Tek kristal verileri ile toz spektrum verileri uyumludur. $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{65}\text{Cu}^{2+}$ izotopları çizgilerinin geniş olması nedeniyle çözümlenememiştir.

Cu^{2+} iyonu Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirmiştir. Taban durumu dalga fonksiyonları Denk. 4.1.7 kullanılarak hesaplanmıştır. İki farklı yer için taban durumu dalga fonksiyonları

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{0.724} \left\{ 0.994 \left| d_{x^2-y^2} \right\rangle + 0.105 \left| d_{3z^2-r^2} \right\rangle \right\} \\ \psi_2 &= \sqrt{0.838} \left\{ 0.982 \left| d_{x^2-y^2} \right\rangle + 0.188 \left| d_{3z^2-r^2} \right\rangle \right\}\end{aligned}\tag{4.1.10}$$

olarak bulundu. Kovalentlik parametresi k değerinin her iki yer için sırasıyla 0.72 ve 0.83 olması eşlenmemiş elektronun zamanının çoğunu d yörüngelerinde geçirmiş olduğunu (Yer 1 ve Yer 2 için % 72 ve % 83 oranında) göstermektedir. $d_{x^2-y^2}$ yörünge katsayısının $d_{3z^2-r^2}$ yörüngesinininkinden oldukça fazla olması eşlenmemiş elektronun d yörüngelerinde geçirdiği zamanın çoğunu $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde geçirdiğini, $d_{3z^2-r^2}$ yörüngesinde her iki yer için sırasıyla zamanının yaklaşık % 1.1 ve % 3.5'lük kısmını geçirdiği anlaşılmaktadır. Cu^{2+} 'nın çevresindeki N atomlarından dolayı herhangi bir yarılmaya gözlenmemiştir. Buradan N atomlarının paramanyetik Cu^{2+} iyonlarından uzakta yer aldığı söylenebilir.

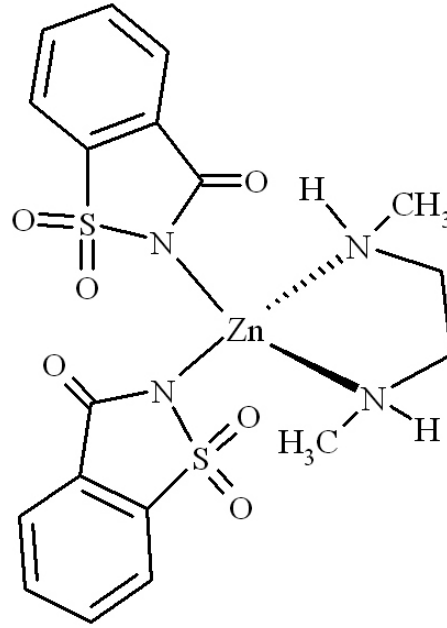
4.1.4 Cu^{2+} Katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ Kompleksinin EPR Çalışması

4.1.4.1 Cu^{2+} Katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ Tek Kristalin Hazırlanması

$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin hazırlanışı

$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (0,53 g, 1 mmol) 60 °C'de 25 ml suda çözüldü ve üzerine 1:2 mol oranında N,N'-dimetiletilendiamin (0,33 g, 2 mmol) 10 ml sulu çözeltisi damla damla ilave edilerek 60 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı. Oluşan çözeltiye % 0.2-0.3 oranında CuSO_4 ilave edildikten sonra süzülüp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. (9-10) günde oluşan uygun boyuttaki tek kristaller seçildi ve aseton ile yıkanarak kurutuldu.

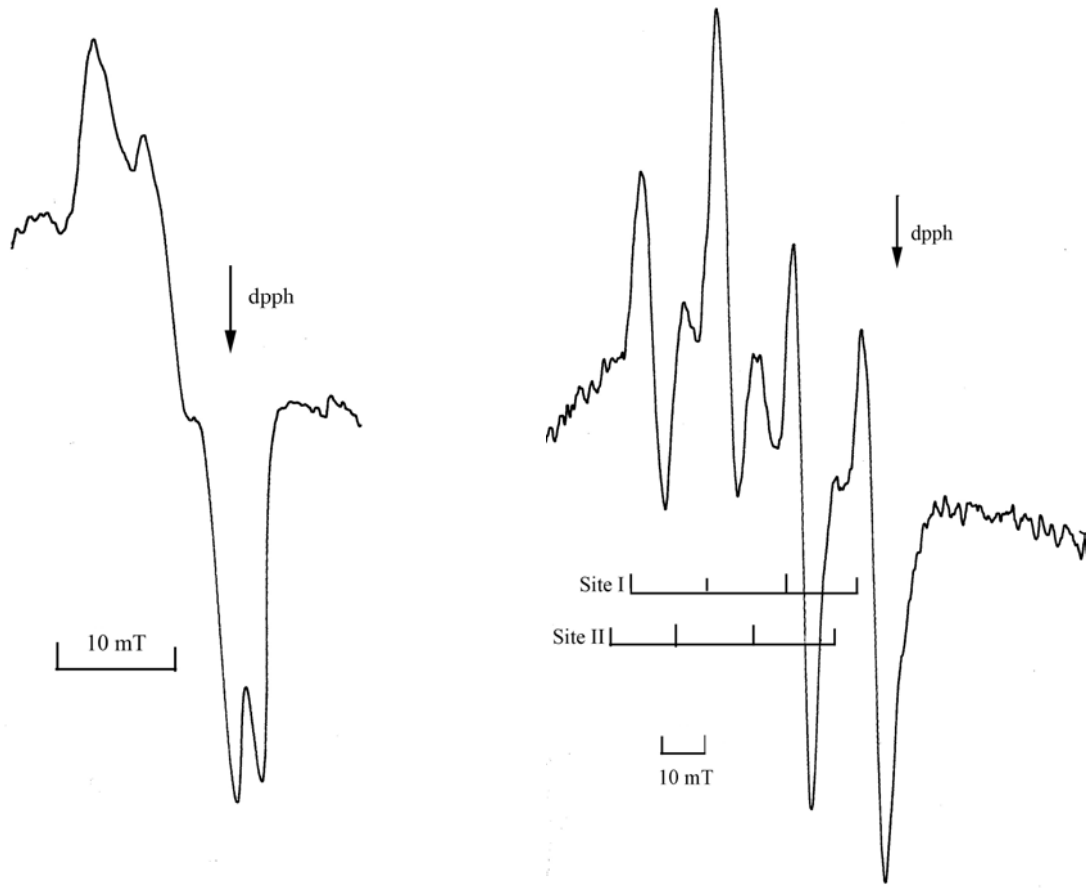
$\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})$ tek kristali monoklinik simetridedir ve birim hücresinde 4 tane molekül vardır. Uzay grubu $C_{2/c}$ ve birim hücre hacmi $V=2131.5 \text{ \AA}^3$ olarak ölçülmüştür. Birim hücre parametreleri $a=8.512 \text{ \AA}$, $b=12.34 \text{ \AA}$, $c=20.69 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=101^\circ$ ’dir. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin kimyasal yapısı Şekil 4.1-20’de gösterilmektedir. Oluşan kompleks tetrahedral bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.1-20 $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin yapısı

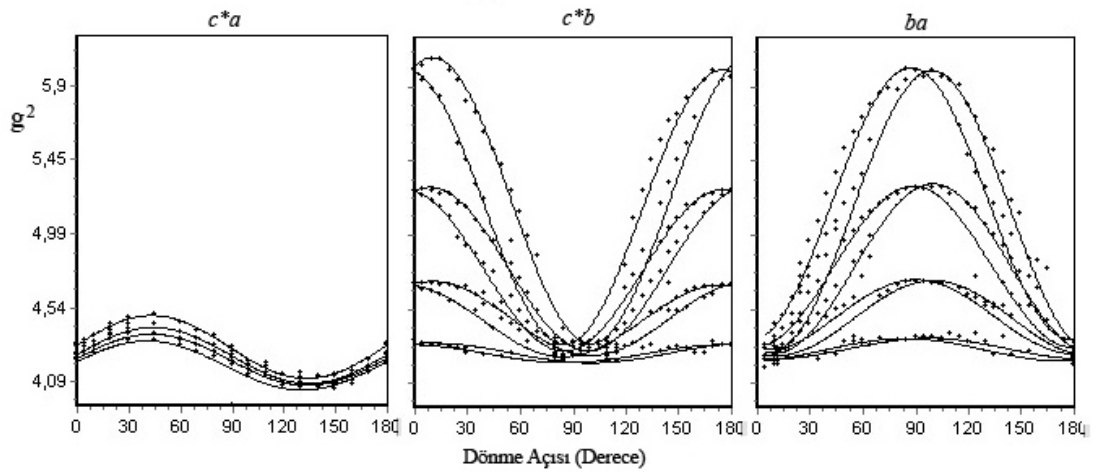
4.1.4.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Cu^{2+} katkılandırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin EPR spektrumları sırasıyla birbirine dik c^*a , c^*b ve ba düzlemlerinde 5° ’lik aralıklarla alındı. Şekil 4.1-21’de manyetik alan c^*a düzleminde a eksenine ile 45° ’lik açı yaparken, Şekil 4.1-22’de ise manyetik alan c^*b düzleminde b eksenine ile 5° ’lik açı yaparken alınan spektrumlar görülmektedir. Spektrumlar eşlenmemiş elektronun paramanyetik Cu^{2+} ($I=3/2$) iyonu ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1-22’de manyetik alan tek kristalin c^*a düzleminde bütün yönelimlerde 4 çizgi gösterirken diğer düzlemlerde spektrum 8 çizgiden oluşmaktadır. Farklı düzlemlerde ortaya çıkan iki farklı yönelim kristalin monoklinik simetri özelliği ile de uyumlanmaktadır (Köksal, 1999; Karabulut, 1999; Sougandi, 2004).



Şekil 4.1-21 Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin manyetik alan c^*a düzleminde a eksenine ile 45° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu

Şekil 4.1-22 Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin manyetik alan c^*b düzleminde b eksenine ile 5° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.1-23 Cu^{+2} katkılanırılmış $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değışimleri

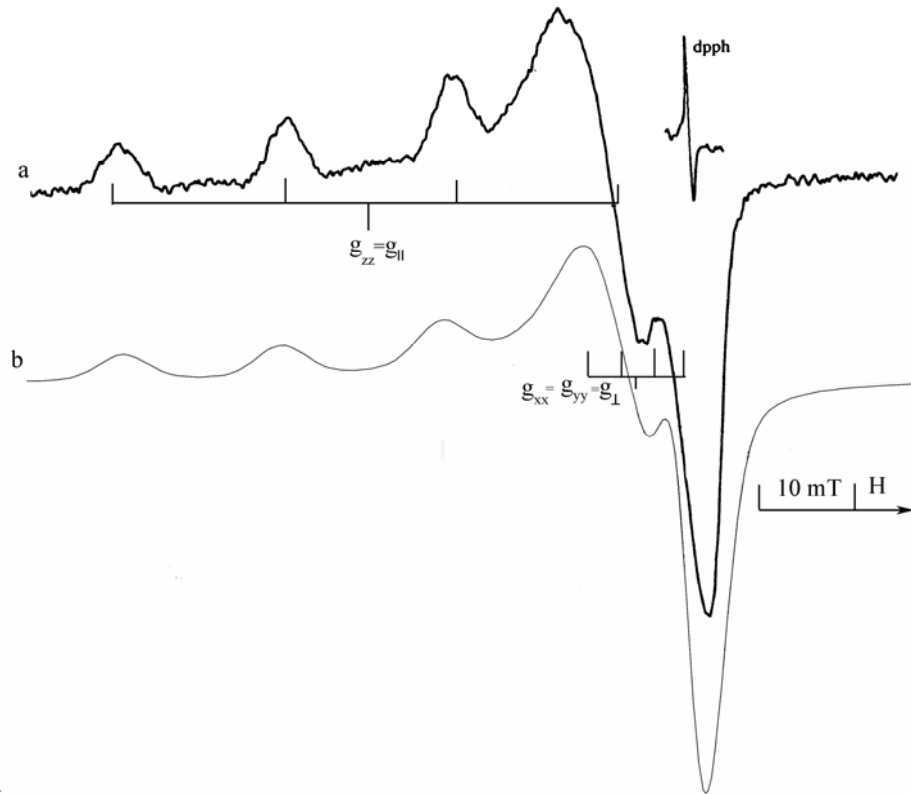
Her üç dik düzlemde manyetik alan içindeki yönelimlere göre çizgi konumlarının değişimi Şekil 4.1.23’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bir ekseninde tek bir çizgi grubunun, diğer iki ekseninde ise iki çizgi grubunun çözümü yapılmıştır.

Şekil 4.1-24’de Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin toz spektrumu görülmektedir. Bu spektrumdan $g_x = g_y = g_{\perp} = 2.08$, $g_z = g_{\parallel} = 2.255$ ve $A_x = A_y = A_{\perp} = 3.2$, $A_z = A_{\parallel} = 18$ mT olarak ölçüldü. Bu esas eksen değerleri Cu^{2+} ’nin yerel simetrisinin eksensel simetri olduğunu göstermektedir.

Uygulamalarda eksensel çevre için Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \beta_e [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z \quad 4.1.11$$

şeklindedir (Di Mauro, 2001). Alınan ölçümlerden $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensörleri elde edildi. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesi ile g ve A’nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı (Toblo 4.1-8).

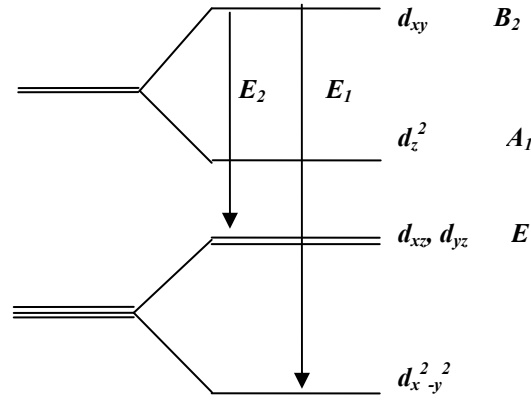


Şekil 4.1-24 Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin a) toz spektrumu, b) simüle edilmiş spektrumu

Şekil 4.1-20'den Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ kompleksinin D_{2d} simetrisine d_{xy} taban durumuna sahip olduğu ve kare düzlem D_{4h} simetrisine doğru bozuluma uğradığı söylenebilir. Tetragonal alanda spin yörünge etkileşiminin ligant alan değerlerine göre küçük olduğu durumlarda spin Hamiltonien bileşenleri,

$$\begin{aligned} g_{xx} = g_{yy} (= g_{\perp}) &= 2.0023 \left(1 - \frac{\lambda}{E_1} \right) \\ g_{zz} (= g_{\parallel}) &= 2.0023 \left(1 - \frac{4\lambda}{E_2} \right) \\ \bar{g} = \frac{(2g_{\perp} + g_{\parallel})}{3} &= 2.0023 \left(1 - \frac{2\lambda}{3E_1} - \frac{4\lambda}{3E_2} \right) \end{aligned} \quad 4.1.12$$

şeklinde yazılır (Smith, 1976). Burada E_1 , ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ ve E_2 , ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ ligant enerji seviyeleri arasındaki enerji geçişleridir (Şekil 4.1-25). λ spin yörünge etkileşme sabitidir ve değeri 830 cm^{-1} 'dir. Spin Hamiltonien parametrelerinden $E_1=10892$ ve $E_2=12883 \text{ cm}^{-1}$ enerji değerleri bulunur. Bu değerler tetrahedral yapıda kompleks oluşturan Cu^{2+} iyonu katkılı yapılardan elde edilen değerlerle aynıdır (Hoffmann,1982; Murav'ev, 2004; Aramburu, 2005).



Şekil 4.1-25 D_{2d} simetrisinde $3d^9$ iyonunun enerji seviyeleri ve enerji geçişleri

D_{2d} simetrisinde moleküler orbital katsayı değerleri

$$\begin{aligned}
 g_{\parallel} &= 2.0023 - 8\alpha^2 \lambda / \Delta_1 \\
 g_{\perp} &= 2.0023 - 2\alpha^2 \gamma^2 \lambda / \Delta_2 \\
 A_{\parallel} &= P \left[-\alpha^2 \kappa + (g_{\parallel} - 2) - \frac{4}{7} \alpha^2 + \frac{3}{7} (g_{\perp} - 2) \right] \\
 A_{\perp} &= P \left[-\alpha^2 \kappa + \frac{11}{14} (g_{\perp} - 2) + \frac{2}{7} \alpha^2 \right]
 \end{aligned} \tag{4.1.13}$$

denklemlerinden elde edilebilir (Hoffmann, 1982). İfadelerdeki P , dipolar aşırı ince yapı parametresi (0.0360 cm^{-1}), κ Fermi temas parametresi (serbest iyon için κ değeri 0.43), $\alpha^2 d_{xy}$, γ^2 ise d_{xz} ve d_{yz} , yörüngelerinde bulunma ihtimallerini vermektedir.

Tablo 4.1-8'de D_{2d} simetri grubunda bulunan aynı simetri orbitallerine sahip dalga fonksiyonları Denk. 4.1.14'deki gibi ifade edilebilir (Hoffman, 1982; Mabbs, 1992).

$$\begin{aligned}
 \psi(B_2) &= \alpha |d_{xy}\rangle + (1 - \alpha^2)^{1/2} |p_z\rangle \\
 \psi(B_1) &= |d_{x^2-y^2}\rangle \\
 \psi(E) &= \gamma |d_{xz}\rangle, |d_{yz}\rangle + |p_{x,y}\rangle \\
 \psi(A_1) &= \delta |d_{z^2}\rangle + (1 - \delta^2)^{1/2} |s\rangle
 \end{aligned} \tag{4.1.14}$$

Tablo 4.1-8 Tetrahedral ve bozulmuş tetrahedral geometrilerde yörüngelerin simetrileri

Simetri	$ d_{z^2}\rangle$	$ d_{x^2-y^2}\rangle$	$ d_{xy}\rangle$	$ d_{xz}\rangle$	$ d_{yz}\rangle$	$ p_z\rangle$	$ p_y\rangle$	$ p_x\rangle$	$ s\rangle$
T _d	E	E	T ₂	T ₂	T ₂	T ₂	T ₂	T ₂	A ₁
D _{2d}	A ₁	B ₁	B ₂	E	E	B ₂	E	E	A ₁
D _{4h}	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	E _g	E _g	A _{2u}	E _u	E _u	A _{1g}
C _{2v}	A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	A ₁	B ₂	B ₁	A ₁

Denk. 4.1.12 ve 4.1.13 ifadeleri kullanılarak Denk. 4.1.14'deki dalga fonksiyonları bileşenlerinin başlarındaki katsayılar belirlenebilir.

4.1.4.3 Sonuç ve Tartışma

Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin yönelime göre değişimi iki düzlemde (c^*b ve ba) iki farklı Cu^{2+} yerinin olduğunu göstermektedir. Bu iki yer c^*a düzleminde örtüşmektedir. Bu durum monoklinik simetri özelliği ile uyum içindedir. Tablo 4.1-9'da listelenen g ve A 'nın esas eksen değerlerinin eksensel değerlerden rombik değerlere doğru bozulduğu görülmektedir.

Cu^{2+} katkılı tetrahedral komplekslere oktahedral komplekslere göre daha az rastlanır ve tetrahedral simetriden bozulma derecesine göre eşlenmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu farklılık gösterir. Kompleksin hangi simetride olduğu kristalin yapı analizi ve EPR parametrelerinden tahmin edilmeye çalışılır. Sonuçta seçilen taban durumu farklı şekilde bozuluma uğramış bir sistemin toplamı şeklinde olacaktır. Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin hem EPR parametrelerinin hem de toz spektrum verilerinin eksensel simetriye yakın olduğu düşünüldüğünden taban durumu simetrisi D_{2d} (d_{xy}) olarak alınmıştır.

Table 4.1-9 Cu^{2+} iyonu katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristalinin esas eksen değerleri, $(\underline{\underline{g}}g)$ ve $(\underline{\underline{A}}A)$ tensörleri ve yön kosinüsleri

Yer I		
$(\underline{\underline{g}}g)$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 5.043 & 0.204 & -0.094 \\ 0.204 & 4.371 & 0.731 \\ -0.094 & 0.731 & 4.302 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.532 \quad g_x = 2.129$	(0.965 – 0.144 – 0.218)
	$g_y^2 = 4.112 \quad g_y = 2.028$	(0.254 0.706 – 0.660)
	$g_z^2 = 5.103 \quad g_z = 2.259$	(–0.058 0.692 0.718)
	$\bar{g} = 2.138$	
$(\underline{\underline{A}}A)$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 287.3 & 39.11 & -52.71 \\ 39.11 & 22.71 & 1.083 \\ -52.71 & 1.083 & 20.25 \end{bmatrix} \frac{1}{n}$	$A_x^2 = 22.56 \quad A_x = 4.75$	(0.974 – 0.006 0.226)
	$A_y^2 = 7.29 \quad A_y = 2.17$	(–0.181 0.573 0.798)
	$A_z^2 = 301.71 \quad A_z = 17.37$	(0.135 0.819 – 0.557)
	$\bar{A} = 8.10$	

Yer II

$\overline{\overline{(\mathbf{g} \mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 5.048 & -0.066 & 0.051 \\ -0.066 & 4.309 & 0.173 \\ 0.051 & 0.173 & 4.285 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4.469 \quad g_x = 2.114$ $g_y^2 = 4.112 \quad g_y = 2.028$ $g_z^2 = 5.053 \quad g_z = 2.248$ $\overline{g} = 2.130$	$(0.995 - 0.076 \quad 0.049)$ $(0.022 \quad 0.727 - 0.685)$ $(-0.088 - 0.681 \quad 0.726)$
$\overline{\overline{(\mathbf{A} \mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 289.9 & 17.63 & -55.3 \\ 17.63 & 24.71 & 1.053 \\ -55.3 & 1.053 & 21.45 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 25.0 \quad A_x = 5.00$ $A_y^2 = 9.12 \quad A_y = 3.02$ $A_z^2 = 301.71 \quad A_z = 17.37$ $\overline{A} = 8.46$	$(0.995 - 0.076 \quad 0.049)$ $(0.022 \quad 0.727 \quad 0.685)$ $(-0.088 - 0.681 \quad 0.726)$

Eksensel simetriden rombik simetriye bozulmalar yapının D_{2d} simetrisinden D_{4h} simetrisine bozulmasını temsil eder. Literatürde D_{4h} simetrisine bozulmuş D_{2d} taban durumlu komplekslerden elde edilen EPR parametreleri bu çalışmada hesaplanan değerlerle uyum içindedir (Tablo 4.1-10). Denk. 4.1.13'de EPR parametreleri kullanılarak $\alpha^2 \approx 0.61$ değeri bulunmuştur. Buradan $|p_z\rangle$ yörüngesinde bulunma ihtimali 0.39 olur. Buna göre d_{xy} yörüngesi ve P_z arasında bir melezleşme söz konusudur. $\gamma \approx 1$ varsayılmıştır.

Spektrumlarda $^{65}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{63}\text{Cu}^{2+}$ çizgileri dipolar etkileşme ve çizgi genişlemesi sebebiyle çözülememiştir. Sonuç olarak Cu^{2+} iyonu Zn^{2+} iyonu ile tetrahedral bir çevrede rombik bozulmaya uğrayarak yer değiştirmiştir.

Tablo 4.1-10 Farklı çevrelerde D_{4h} simetrisine bozulmuş Cu^{2+} iyonu katkılı tetrahedral komplekslerin EPR parametreleri ve $d-d$ geçiş enerjileri

Kompleks	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$ (10^{-4} cm^{-1})	$A_{\parallel}$ (10^{-4} cm^{-1})	$\Delta_1 (\text{cm}^{-1})$	$\Delta_2 (\text{cm}^{-1})$	Kaynak
$[\text{Zn}(\text{sac}_2)\text{dmen}]$	2.0785	2.259	32.34	162.3	10892	12883	Bu çalışma
CuCl_4	2.049	2.232	34.5	163.6	10500	12800	Hoffman, 1982
CuBr_4	2.043	2.143	45.8	189.5	10500	12800	Murav'ev, 2004

4.1.5 VO²⁺ Katkılı Potasyum Tetra Oksalat *di*-Hydrate [KH₃C₄O₈.2H₂O] Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Potasyum oksalat ve potasyum tetra oksalat di-hidrat (KTO) en yaygın kullanılan *pH* ölçüm çözeltileridir. KTO'nun önemli özelliği hidroksit iyon şiddetini önemli miktarda artırmasıdır. Aynı zamanda farklı temizleme ürünlerinde, yumuşatıcılarda, parlaticılarda ve fotoğraflılıkta kullanılır (Wang, 2001; Buck, 2002; Oakes, 1973; Nordstrom, 2000).

Bu çalışmada VO²⁺ katkılı KTO tek kristalinin EPR ve optik absorpsiyon spektrumu çalışması yapılmıştır. VO²⁺ iyonunun aşırı ince yapı ve $\overline{(g\ g)}$ tensörü bileşenleri EPR spektrumlarından elde edildi ve bu veriler optik absorpsiyon spektrumundan ölçülen değerlerle birlikte kullanılarak moleküler yörünge parametreleri hesaplandı.

4.1.5.1 VO²⁺ Katkılı KTO Tek Kristalin Hazırlanması

.Toz halinde satın alınan potasyum oksalat ve oksalik asit bileşikleri 1:1 oranında karıştırılıp yine aynı oranda sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edilerek saf su içerisinde çözündü. Daha sonra maddenin doymuş su çözeltisine yaklaşık % (0.3-0.5) oranında VOSO₄ safsızlığı konuldu ve çözeltinin tam olarak homojenliğinin sağlanması için 60 °C'de yaklaşık 2-3 saat tutuldu. Buharlaştırma sırasında çözeltiye 1000 kV/m şiddetinde statik elektrik alan uygulanmış ve 40 ile 50 °C aralığında buharlaştırılmıştır. Ortamın sıcaklığı kademeli olarak düşürülerek 30 °C'de sabitlendi. Çözelti sıcaklık kontrollü olarak yavaş yavaş buharlaştırıldı. (5-6) gün içerisinde çözelti içerisinde oluşan düzgün şekilli kristaller çözeltiden seçilerek alındı.

Potasyum tetra oksalat *di*-hidrat (KTO) kristali triklinik simetriye sahiptir ve kristal $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Kristal örgü parametreleri $a=6.354$, $b=10.605$, $c=7.021$ Å ve $\alpha=86.13^\circ$, $\beta=100.16^\circ$, $\gamma=78.10^\circ$ dir (Curie, 1967).

4.1.5.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

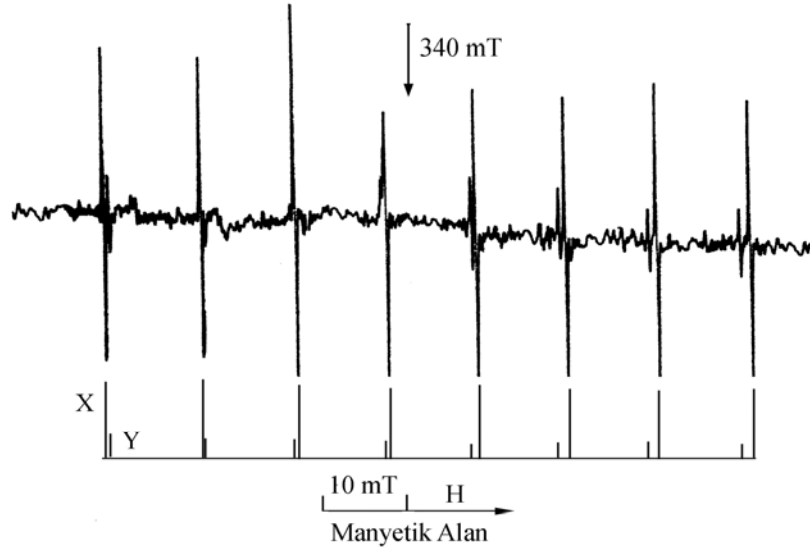
VO²⁺ katkılı KTO tek kristalinin EPR spektrumları 0° ile 180° aralığında 10°'lik aralıklarda birbirine dik üç düzlemde oda sıcaklığında alındı. Şekil 4.1-26'da, a^*b düzleminde manyetik alanın a^* eksenine ile 130°, Şekil 4.1-27, bc^* düzleminde manyetik

alanın b eksenine ile 30° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda şiddetli ve zayıf iki grup sekizli çizgi görülmüştür. Şiddetli çizgiler X ve zayıf çizgiler Y harfleri ile etiketlenmiştir.

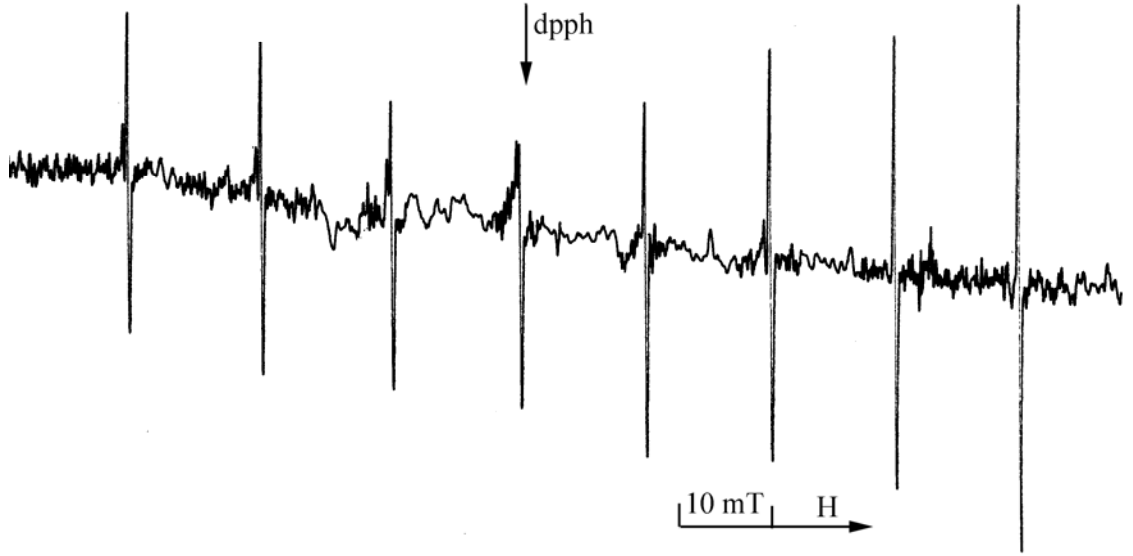
Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere bolluk oranları sırasıyla % 0.25 ve % 99.75 olan başlıca iki izotopu vardır. Çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ dir. Spektrumda gözlenen çizgiler bolluk oranı % 100'e yakın olan ^{51}V 'den gelmektedir. Çizgilerin farklı üç düzlemde dönme açısına göre değişimleri Şekil 4.1-28'de verilmektedir.

Şekil 4.1-29 VO^{2+} katkılandırılmış KDP tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen toz ve simüle edilmiş EPR spektrumlarını göstermektedir. Tek kristal EPR parametreleri kullanılarak yapılan simülasyon spektrumu toz spektrumu ile uyumludur.

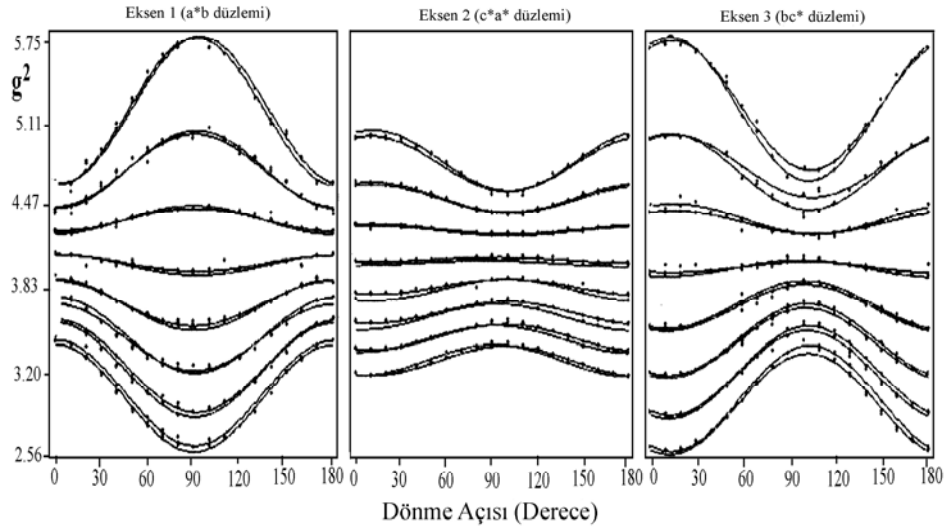
Şekil 4.1-30 VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Optik absorpsiyon spektrumunda üç bağ geçişi görülmektedir. Geçişlere karşılık gelen enerji değerleri Tablo 4.1-11'de verilmiştir.



Şekil 4.1-26 VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinin a^*b düzleminde manyetik alanın a^* eksenine ile 130° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



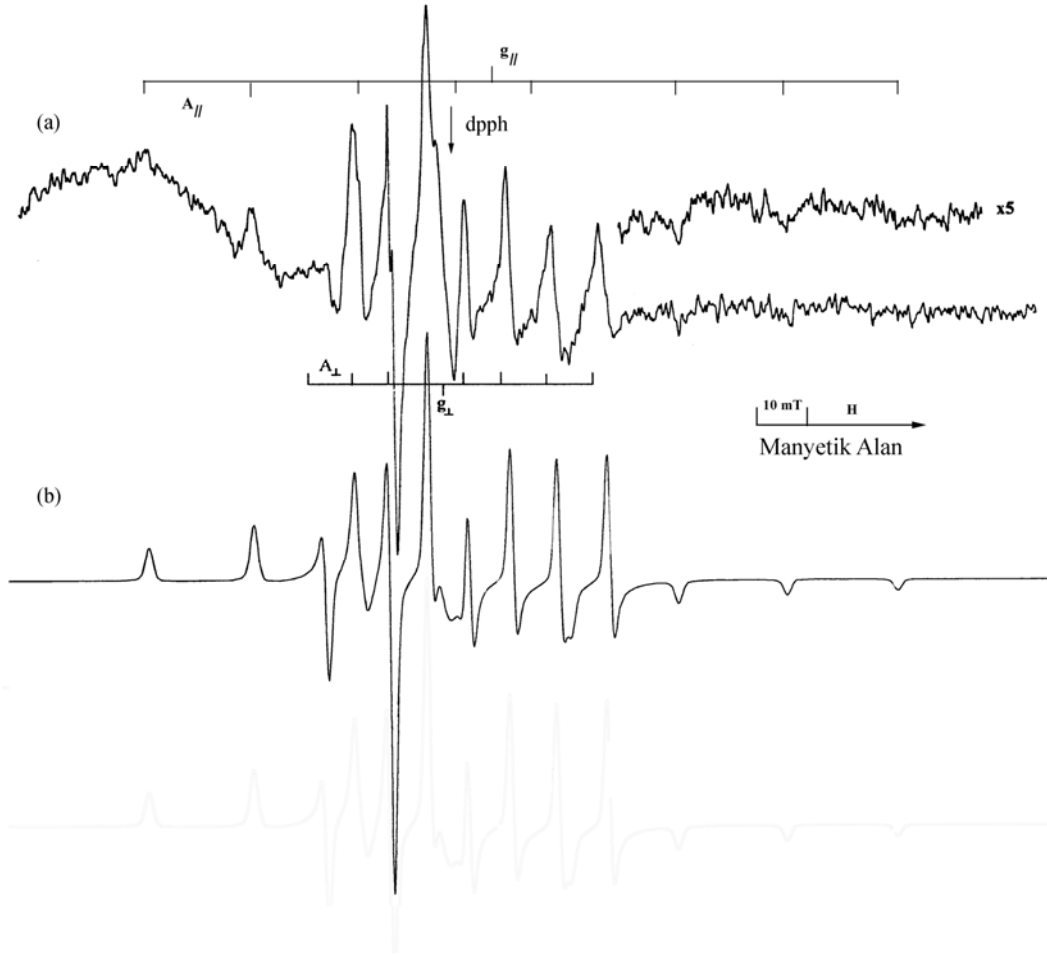
Şekil 4.1-27 VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinin bc^* düzleminde manyetik alanın b eksenine ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.1-28 VO^{2+} katkılanırılmış KTO tek kristalinde her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yönelime göre değışimleri

Tablo 4.1-11 VO²⁺ katkılı KTO kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri

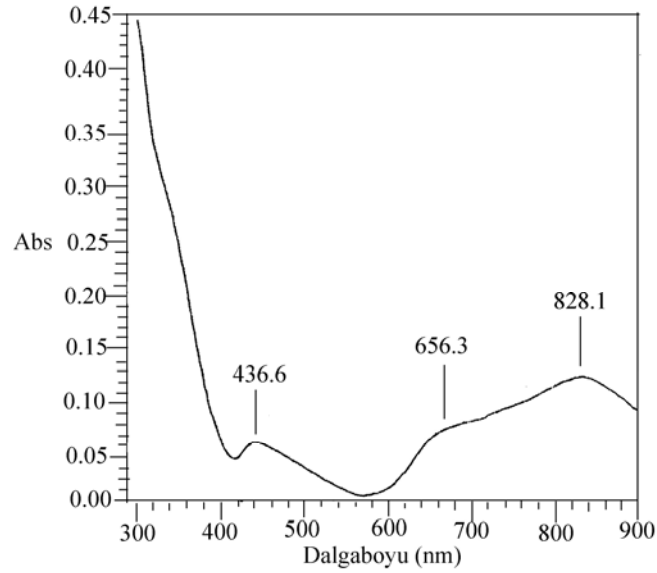
Geçişler	Geçiş Enerjileri (cm ⁻¹)
KTO	
$\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$	22904
$\Delta_{\parallel} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	15236
$\Delta = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	12078



Şekil 4.1-29 VO²⁺ katkılandırılmış KTO tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen (a) toz ve (b) simülasyon spektrumları (Tek kristaller ezilerek toz haline getirilip spektrumlar alınmıştır)

Tablo 4.1-12 VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinde paramanyetik merkezlerin esas eksen değerleri ve moleküler yörünge katsayıları

	Yer	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	β_1^2	β_2^2	γ^2	κ	P
KTO	X	1.931	1.997	18.41	7.24	0.831	0.923	0.395	0.816	129
	Y	1.938	1.994	18.58	6.85	0.735	0.943	0.302	0.761	136
	Toz	1.929	1.995	19.01	7.46	0.856	0.920	0.273	0.812	134



Şekil 4.1-30 VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu

Spektrumlar Denk. 4.1.2'ye göre çözümlenmiş ve $(\mathbf{g}\mathbf{g})$ ve $(\mathbf{A}\mathbf{A})$ tensörleri elde edilmiştir. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesi ile esas eksen değerleri hesaplanmış ve hesaplanan değerler Tablo 4.1-12'de verilmiştir. VO^{2+} iyonu komplekslerinin moleküler yörünge katsayıları Denk. 4.1.3 ve 4.1.4 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.1-12'de verilmiştir.

Vanadyum atomunun $3d^1$ yerleşiminin taban durumu katmerliliği $d_{x^2-y^2}$ ve ikili katmerli d_{xz} , d_{yz} durumlarına ayrılır (Şekil 2.6-11) (Narayana, 1997; Yen, 1969). Vanadyum iyonu için moleküler yörünge katsayıları EPR ve optik absorpsiyon spektrum verileri birlikte değerlendirilerek hesaplanmıştır (Tablo 4.1-12).

4.1.5.3 Sonuç ve Tartışma

VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinin EPR spektrumlarında farklı şiddetli iki grup sekizli çizgi kaydedilmiştir. İki farklı spektrum bileşeni ilk bakışta tek kristalin triklinik simetrisi ile örtüşmeyebilir. Gerçekte spektrumda X olarak etiklendirilmiş şiddetli çizgiler ligand konumundaki oksalat içine katılanmış VO^{2+} iyonundan, Y olarak etiketlenmiş zayıf şiddetli çizgiler ise hemen hemen aynı yapı ve yerleşime sahip ara boşluklara yerleşmiş iyonlardan kaynaklanmaktadır. Her iki yerin esas eksen değerleri bir çok VO^{2+} katkılı komplekslerde olduğu gibi eksensel simetrik değerlere sahiptir. Tablo 4.1-11’de verilen değerlerde tek kristal verileri ile toz spektrum verileri uyum içindedir.

Vanadyum iyonları K^+ ile yer değiştirmiştir. Yük eksikliği en yakın oksijen atomları tarafından karşılanmaktadır. Oktahedronun C_4 eksenini kristalografik b eksenini ile örtüşmektedir.

EPR ve optik absorpsiyon verileri bir arada kullanılarak vanadyum iyonu için spin-Hamiltonien parametreleri ve moleküler yörünge katsayıları KDP kristalinde olduğu gibi hesaplanmış (Denk 4.1.3 ve 4.1.4) ve benzer değerler elde edilmiştir. KDP için yapılan EPR ve optik absorpsiyon parametre değerlendirmeleri KTO için de geçerlidir.

4.1.6 VO^{2+} İyonu Katkılı *L*-Alanin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Alanin basit yapılı temel bir aminoasittir. Vücut içerisinde protein üretiminde (protein üretiminin % 10’unu karşılar) ve sinir sisteminde sinir sinyallerinin iletiminde önemli bir role sahiptir. Aynı zamanda karbonhidrat metabolizmasına yardım eder, kanser engelleyici maddeler arasındadır, enerji sağlar ve vücuttan zehirleyici maddelerin uzaklaştırılmasında görev alır. Fareler üzerinde yapılan araştırmalarda kolesterol düşürücü etkisi saptanmıştır. Alaninin kimyasal yapısı Şekil 4.1-32’de verilmiştir.

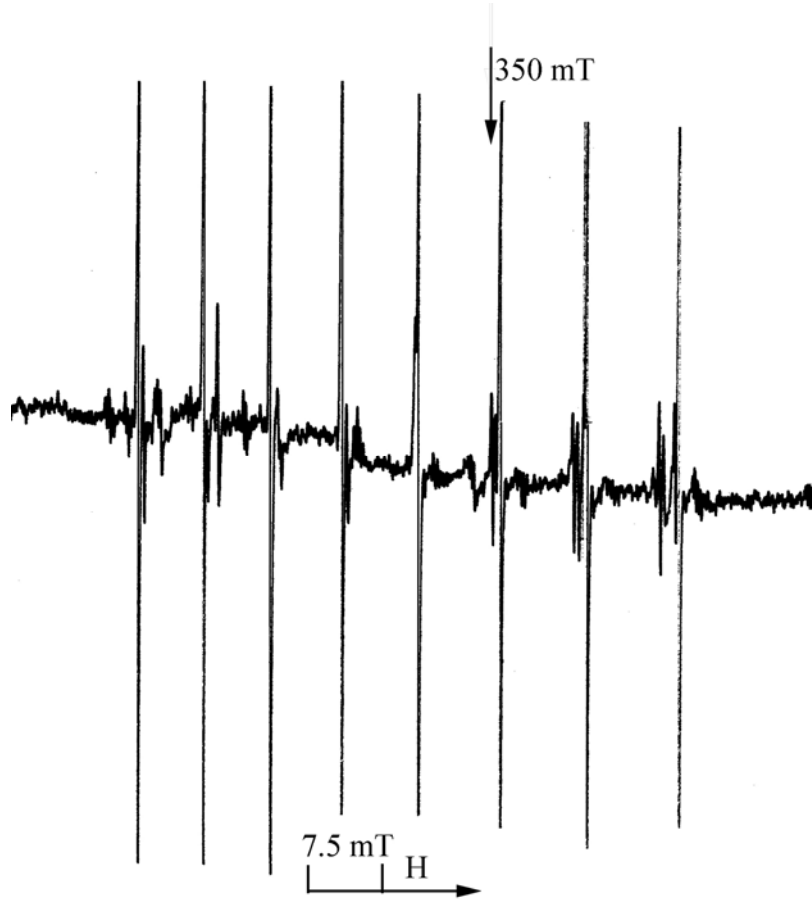
4.1.6.1 VO^{2+} katkılı *L*-Alanin Tek Kristalinin Hazırlanması

Toz halinde satın alınan Merck ürünü *L*-alaninin, iki kere damıtılmış saf su içerisinde çözünmesi sağlandı. Numune tamamıyla çözünmesi için 50-60 °C’de 15-20 dakika karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra maddenin doymuş su çözeltisine yaklaşık

% 0,5 M VOSO_4 safsızlığı konuldu ve çözelti tam olarak homojenliği sağlanması için 60°C 'de yaklaşık 2-3 saat tutularak sıcaklık kontrollü olarak yavaş yavaş buharlaştırıldı. Ortam sıcaklığı her gün kademeli biçimde 2°C düşürülerek yaklaşık 10 gün sonra 35°C 'ye erişildiğinde çözelti içerisinde uygun tek kristaller elde edilmiş ve oluşan düzgün şekilli tek kristaller seçilerek alınmıştır.

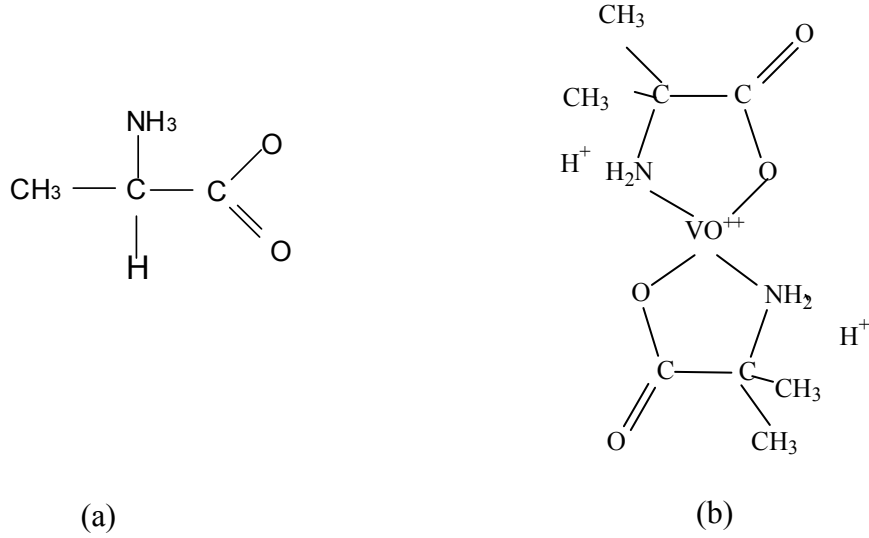
4.1.6.2 Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

VO^{2+} katkılanmış *l*-alanin tek kristali sırasıyla dik eksen etrafında 0° ile 180° aralığında, *xy*, *yz* ve *xz* düzlemlerinde, 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Kristalin *xz* düzleminde ve *x* eksenine paralel iken alınan spektrumu Şekil 4.1-31'de verilmiştir.



Şekil 4.1-31 VO^{2+} katkılı *l*-Alanin *xz* düzleminde ve *x* eksenine paralel iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

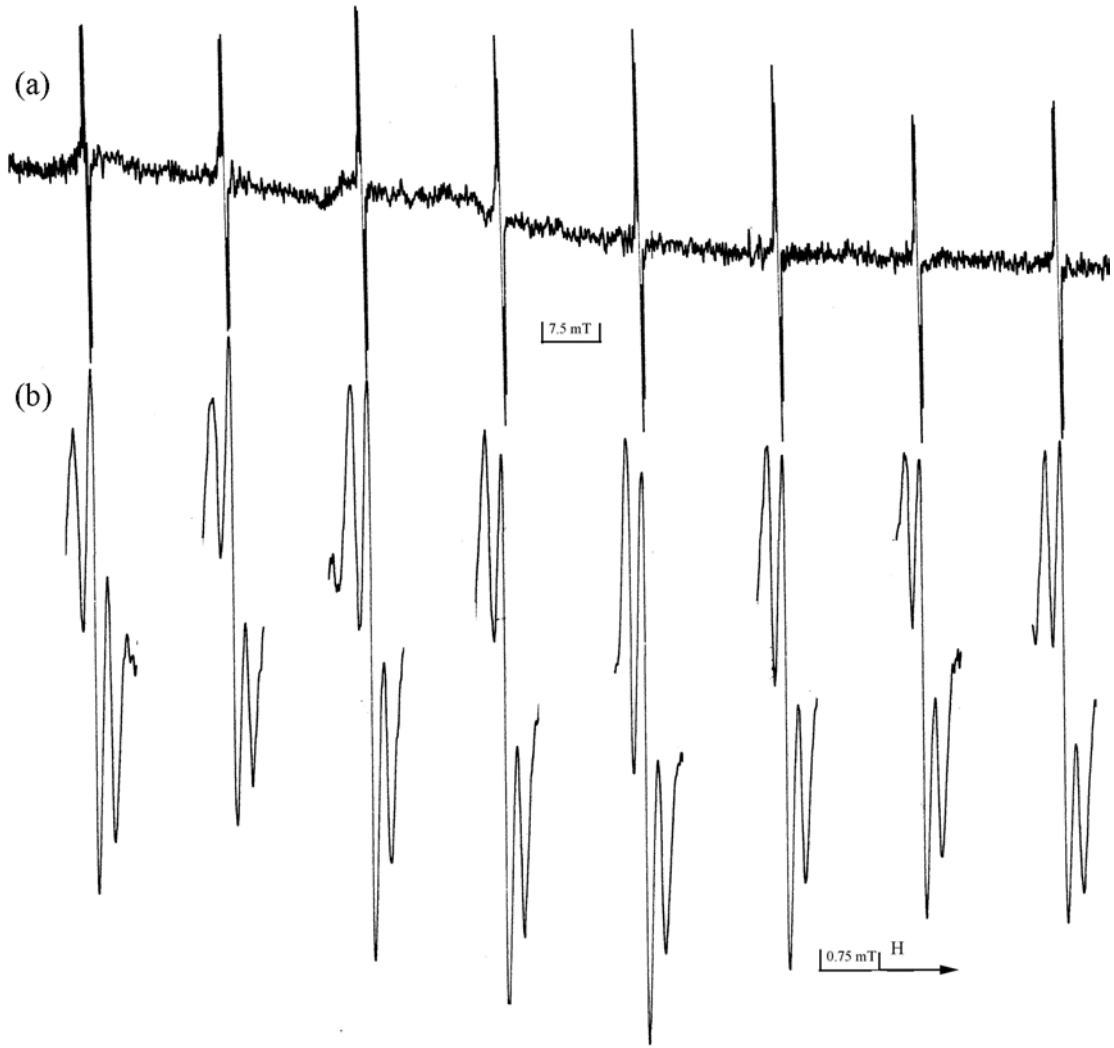
Üç düzlemde alınan spektrumlar incelendiğinde yapı içerisinde üç farklı sekizli çizgi grubu gözlemlendi. Alaninin kimyasal yapısı Şekil 4.1-32 (a)'da görülmektedir. Yapıya katkılan VO^{2+} iyonunun Şekil 4.1-32 (b)'de gösterildiği gibi yerleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.1-32 a) Alaninin kimyasal yapısı ve b) VO^{2+} iyonunun yapı içine yerleşimi

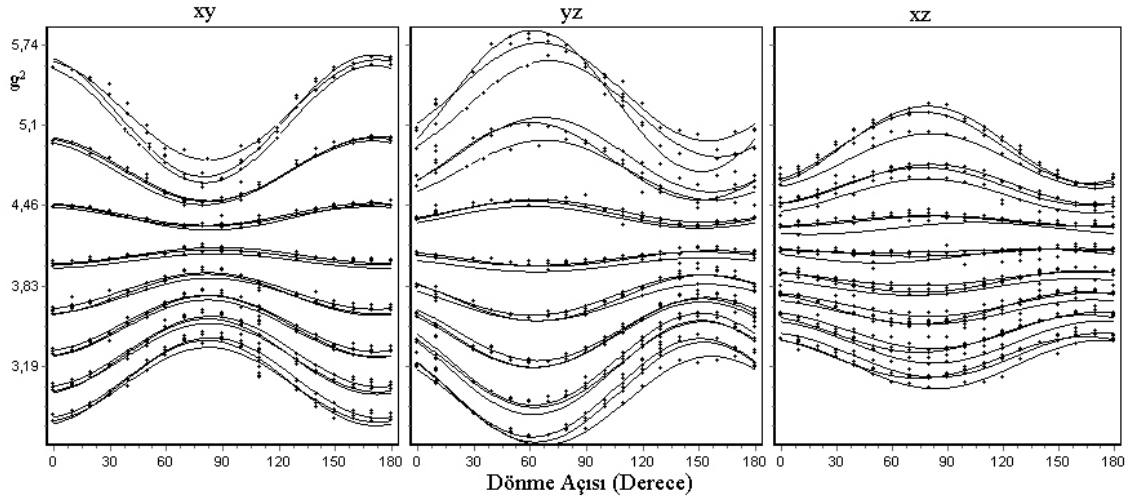
Şekil 4.1-33'de VO^{2+} katkılı *L*-Alanin tek kristalinin *xz* düzleminde *x* eksenine 40° açı yaptığında elde edilen spektrum görülmektedir. Tarama alanı küçültülerek ayrıntılı spektrum alındığında çizgiler 1:2:1 şiddetinde üçe ayrılmıştır. VO^{2+} iyonuna yakın konumda bulunan NH_2 grubuna bağlı iki hidrojen bu yönde özdeş davranmaktadır. Azot yarımları çok küçük olduğu için gözlenememiştir. Bazı yönelimlerde ise hidrojen yarımları çok küçük olmakta bazı yönelimlerde de iki hidrojen farklı davrandığı için çizgi 1:1 biçiminde ayrılmaktadır.

Çizgilerin farklı üç düzlemde dönme açısına göre değişimleri Şekil 4.1-34'de verilmiştir.

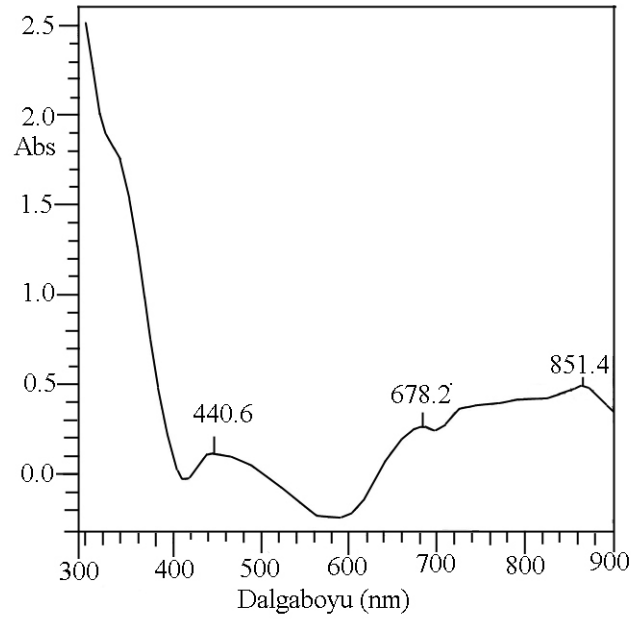


Şekil 4.1-33 (a) VO^{2+} katkılı *l*-Alanin xz düzleminde ve x eksenine 40° açı yaparken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu, (b) her bir çizginin ayrıntılı taramada açılmış biçimi

Şekil 4.1-35’de VO^{2+} katkılı *l*-Alanin tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumunu verilmiştir. Optik absorpsiyon spektrumunda üç bağ geçişi görülmektedir. Geçişlere karşılık gelen enerji değerleri Tablo 4.1-13’de verilmiştir.



Şekil 4.1-34 VO^{2+} katkılandırılmış *l*-Alanin tek kristalinde oda sıcaklığında her üç dik düzlemde çizgi konumlarının yöneline göre değişimleri



Şekil 4.1-35 VO^{2+} katkılı *l*-Alanin tek kristalinin optik absorpsiyon spektrumu

Tablo 4.1-13 VO²⁺ katkılanırılmış *l*-Alanin tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen merkezlerinin $\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ ve $\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ tensörlerinin esas eksen değeri ve yön kosinüsleri

Yer I		
$\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.704 & -0.038 & 0.138 \\ -0.038 & 3.979 & -0.003 \\ 0.138 & -0.003 & 3.972 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.629 \quad g_x = 1.905$ $g_y^2 = 3.928 \quad g_y = 1.982$ $g_z^2 = 4.020 \quad g_z = 2.005$ $g_{ } = 1.905 \quad g_{\perp} = 1.993$ $\overline{g} = 1.964$	$(0.734 \quad 0.676 \quad -0.055)$ $(-0.586 \quad 0.673 \quad 0.450)$ $(0.341 \quad -0.297 \quad 0.891)$
$\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 307.42 & -40.5 & 141.97 \\ -40.5 & 55.36 & 26.37 \\ 141.97 & 26.37 & 133.49 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 11.56 \quad A_x = 3.4$ $A_y^2 = 96.04 \quad A_y = 9.8$ $A_z^2 = 388.09 \quad A_z = 19.7$ $A_{ } = 19.7 \quad A_{\perp} = 6.6$ $\overline{A} = 10.96$	$(0.874 \quad -0.068 \quad 0.479)$ $(-0.298 \quad 0.704 \quad 0.644)$ $(-0.382 \quad 0.706 \quad 0.595)$
Yer II		
$\overline{(\mathbf{g}\mathbf{g})}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.745 & 0.297 & -0.153 \\ 0.297 & 3.994 & -0.012 \\ -0.153 & -0.012 & 3.929 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.655 \quad g_x = 1.912$ $g_y^2 = 3.976 \quad g_y = 1.994$ $g_z^2 = 4.032 \quad g_z = 2.008$ $g_{ } = 1.912 \quad g_{\perp} = 2.001$ $\overline{g} = 1.971$	$(-0.708 \quad 0.509 \quad -0.488)$ $(0.555 \quad 0.829 \quad -0.099)$ $(0.435 \quad -0.229 \quad -0.870)$
$\overline{(\mathbf{A}\mathbf{A})}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 350.89 & -34.07 & 123.41 \\ -34.07 & 53.34 & 14.84 \\ 123.41 & 14.84 & 126.55 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 25 \quad A_x = 5.0$ $A_y^2 = 82.81 \quad A_y = 9.1$ $A_z^2 = 349.69 \quad A_z = 18.7$ $A_{ } = 18.7 \quad A_{\perp} = 7.0$ $\overline{A} = 10.93$	$(0.875 \quad -0.076 \quad 0.476)$ $(-0.368 \quad -0.743 \quad 0.558)$ $(-0.311 \quad 0.664 \quad -0.743)$

Yer III

$\overline{\overline{(\mathbf{g} \mathbf{g})}}$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3.675 & 0.029 & -0.146 \\ 0.029 & 3.924 & -0.023 \\ -0.146 & -0.023 & 3.842 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 3.587 \quad g_x = 1.894$ $g_y^2 = 3.892 \quad g_y = 1.973$ $g_z^2 = 3.964 \quad g_z = 1.991$ $g_{ } = 1.894 \quad g_{\perp} = 1.982$ $\overline{g} = 1.952$	$(-0.708 \quad 0.509 - 0.488)$ $(\quad 0.555 \quad 0.829 - 0.099)$ $(\quad 0.435 - 0.229 - 0.870)$
$\overline{\overline{(\mathbf{A} \mathbf{A})}}$ Tensörü	Özdeğerler (mT)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 270.06 & -27.60 & 118.11 \\ -27.60 & 54.59 & 8.35 \\ 118.11 & 8.35 & 133.57 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 37.21 \quad A_x = 6.1$ $A_y^2 = 81.0 \quad A_y = 9.0$ $A_z^2 = 338.56 \quad A_z = 18.4$ $A_{ } = 18.4 \quad A_{\perp} = 7.55$ $\overline{A} = 11.16$	$(\quad 0.866 - 0.069 \quad 0.494)$ $(-0.359 \quad 0.598 \quad 0.715)$ $(\quad 0.494 \quad 0.715 \quad 0.493)$

Tablo 4.1-14 VO²⁺ katkılı *l*-Alanin kompleksinin optik absorpsiyon band geçişleri

Geçişler	Geçiş Enerjileri (cm ⁻¹)
<i>l</i> -Alanin	
$\Delta_{\perp} = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$	22696
$\Delta_{ } = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	14745
$\Delta = {}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	11751

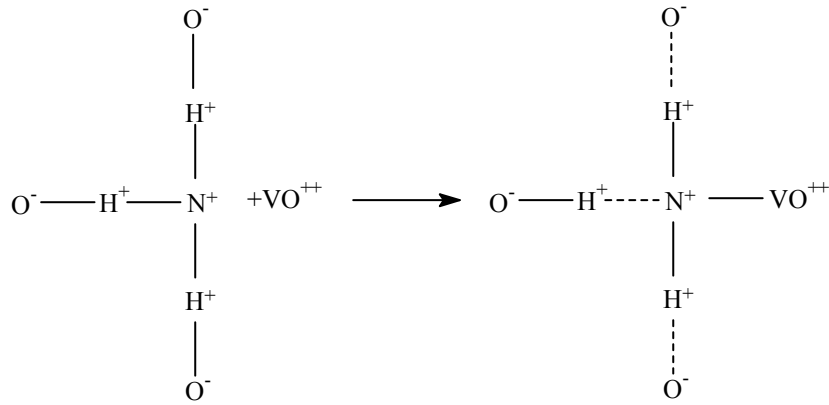
4.1.6.3 Sonuç ve Tartışma

VO²⁺ türleri *l*-Alanin tek kristal yapısı içerisine safsızlık olarak yerleşmiştir. VO²⁺ iyonu, kristal yapı içinde komşu iki *l*-Alanin molekülünün O atomu ve —NH₂ grubunun N atomu üzerinden ekvatorial düzlemde çift dişli bağlanmaktadır. Oktahedronun tepelerinin (apex) birisinde V⁴⁺ iyonuna bağlı oksijen (VO²⁺), diğerinde ise başka bir *l*-Alanin molekülünün oksijeni üzerinden koordine olmuştur. Yapı, bozulmuş oktahedrondur ve ölçülen değerler bu yapıya uygundur. Benzer yapı Cu²⁺ iyonu için de önerilmiştir (Fujimato, 1974). Hesaplanan verilerden vanadyum ile oksijen iyonunun kurduğu bağlardaki bozulmanın büyük mertebelerde olmadığı görülmüştür. EPR spektrumlarının analizi sonucunda üç farklı paramanyetik merkezin

varlığı ortaya konmuştur. Ayrıca paramanyetik merkezlerin iki hidrojen atomu ile etkileşerek 1:2:1 şiddetinde 3'lü yarıma verdikleri gözlenmiştir. Tablo 4.1.12 ve 4.1.13'deki g ve A değerlerine bakıldığında ise paramanyetik merkezin eksensel simetri özelliği gösterdiği söylenebilir.

Spektrumlarda genel olarak ikinci derece kayma etkisi çok gözlenmemiştir. Bu duruma paramanyetik merkezin $V—O$ bağında spinin çok iyi polarize olması sebep olabilir.

Simpson ve Marsh'a göre *l*-Alanin molekülünde NH_3 grubundaki üç proton komşu oksijen iyonları ile üç hidrojen bağı yaparlar (Fujimoto, 1974). Bu sonuca göre VO^{2+} iyonu ile NH_3 grubu yerine $—NH_2$ amin grubu vasıtası ile girdiği kabul edilmektedir. Bu duruma çift-değerlikli safsızlıktan kaynaklanan yük eksikliğinin neden olduğu düşünülebilir ve mümkün bağlanma mekanizması,



şeklinde olacaktır.

4.2 Çayın EPR Spektroskopisi ile İncelenmesi

Çay dünya üzerinde en fazla tüketilen içeceklerden birisidir. Yaklaşık 1500 çeşit çay çeşidi bulunmaktadır. Bunların hepsi Latince ismi ile "*Camellia Sinensis*" olarak bilinen tek bir bitkiden elde edilmektedir. En çok tüketilen çay türleri; % 73-78'lik oranla siyah (fermente edilmiş) çay, % 20-22'lik oranla yeşil (fermente edilmemiş) çay ve % 2-3'lik oranla Oolong (yarı fermente) çaydır. Oolong çayı daha çok Çin'in bazı bölgelerinde tüketilmektedir (Wheeler, 2004). Dünya üzerinde yaklaşık 40'un üzerinde ülkede üretilen çayların özellikleri çeşitli araştırmalara konu olmuştur (Yao, 2006; Sariri, 2005).

Camelia Sinensis bitkisinin yaprakları, çaya kendine has koku ve tadını veren birçok kimyasal madde, amino asitler, karbonhidratlar, mineral iyonları, kafein ve polifenolik bileşenler içerir. Yaş çayda buna ek olarak % 75–80 oranında su bulunur ki bu oran işleme sürecinin ilk soldurma aşamalarında % 60–70’e düşer. “Oolong” ve “siyah çay” işlemenin mayalanma (veya yükseltgenme) aşamasında, polifenolik flavanoller (bitkilerden elde edilen, besinlerin öz yapısında bulunan antioksidanlar veya katekinler) havadaki oksijenle oksitlenerek siyah çayın tad ve renginin oluşmasını sağlarlar. Tavlama (veya kurutma) işlemi, yükseltgenmeye neden olan enzimi etkisiz kılar ve içinde bulunan su oranını % 3’e düşürür. Siyah çayın içerisinde hidrokarbonlar, alkoller ve asitler olmak üzere 550’den fazla kimyasal maddenin bulunduğu tespit edilmiştir. Çoğu işleme sırasında oluşan bu kimyasal maddeler çayın özelliklerini etkileyerek çayın tadına ve kokusuna katkıda bulunurlar. Ancak tad, esas olarak çeşitli polifenolik bileşimlerin kafeinle değişime uğraması sonucu ortaya çıkar. Kafein, çayın en önemli bileşenlerinden biridir. Hafif bir uyarıcıdır ve midedeki sindirimi sağlayan suların faaliyetini artırır. Her tip çay -yeşil, Oolong, siyah- farklı miktarlarda kafein içerir. Yeşil çayda Oolong’dakinden daha az kafein vardır. Oolong’daki kafein ise siyah çaydakinden daha azdır. Genel olarak ortalama 100 cc kapasiteli bir fincan yeşil çay 8,36 µg, Oolong çayı 12,55 µg ve siyah çay 25-110 µg kafein içerirken, ortalama bir fincan kahve 60-120 µg kafein içerir (http://saglik.tr.net/beslenme_sagligi_cay.shtml).

Yaklaşık 5000 yıl öncesine dayanan geçmişi olan çay üzerinde her zaman çok sayıda araştırma yapılmış ve özellikle insan sağlığına yararları ve zararları ile devamlı gündemde kalmıştır. Son yıllarda polifenolik flavanoller içeren çeşitli bitkiler üzerinde yapılan çalışmalarda bu tür bitkilerin insan sağlığı için çok yararlı olduğu ispatlanmıştır (Kumamoto, 2001; Hayakawa, 2004; Coinceanainn, 2004; Luczaj 2005; Hao, 2004; Bong-Jeun, 2004). Araştırmacılar flavonoidlerin kan damarlarını genişleterek kanın vücuttaki dolaşımını kolaylaştırdığını ve böylece kalbi kuvvetlendirici olabildiğini, ayrıca LDL (Düşük-yoğunluklu yağ proteini) kolesterolünün daha kötü bir kolesterol haline dönüşmesini önleyebileceğini ifade etmektedirler.

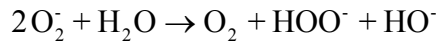
Taze çay yaprakları ortalama olarak % 36.7 polifenolik bileşikler, % 25.8 karbonhidratlar, % 15.5 protein, % 6,5 lignin (selüloz içerikli kompleks polimer), %5.5 kül (atık), % 4,7 aminoasit, % 2.3 yağ, % 1,5 organik asitler % 0,5 klorofil içerir

(Luczac, 2005). Polifenoller arasında ise en bol bulunan bileşik katekindir. Katekin bileşiklerinin en önemlileri ise epigallokatekin gallat (EPCG), epigallokatekin (EGC), epikatekin gallat (ECG) ve epikatekin (EC)'dir (Şekil 4.2-1). Bunun yanı sıra daha düşük miktarlarda gallokatekin, epigallokatekin digallat, 3-metil pikatekin, katekin gallat ve gallokatekin gallat katekin bileşenleri de bulunur. Çayın antioksidan özelliğinin önemli bir kısmı katekinlerden kaynaklanmaktadır. Örnek olarak epigallo epikatekin antioksidan özellik gösterdiği bilinen askorbik asit ve türevlerinden 20 kat daha fazla etkilidir (Morsy , 2002).

Antioksidan olarak bilinen yapılar tehlikeli serbest radikalleri, özellikle süper oksit radikalini (O_2^-) yakalamada oldukça başarılıdır. Serbest radikaller tek bir eşlenmemiş elektrona sahiptirler ve herhangi bir molekülde zayıf bağlı bir elektron üzerinde oldukça aktiftir. Bu etkileşimin bir sonucu olarak yapıda oksitlenme başlayacak ve yeni radikaller oluşacaktır ve sonuç olarak canlı için zararlı olacak maddelerin açığa çıkacağı parçalanma süreci başlayacaktır. Zararlı kolesterol olarak bilinen LDL kolesterolü atardamarların iç duvarlarında oksitlenme ürünlerinin birikmesi sonucu oluşur ve sonuç olarak koroner kalp hastalığı gelişmeye başlar. Serbest radikallerin neden olduğu diğer önemli hastalıklar arasında katarakt, deri hastalıkları, kanser, yaşlanma ve artirit sayılabilir.

Süper oksit radikal anyonları gibi serbest radikallerin önemli bir kısmı besinlerin yakılması esnasında oluşan oksijen indirgeme reaksiyonlarında ortaya çıkar ve zararlı etkilerinden sakınmak için bu esnada etkileri nötralize edilmelidir.

Bu radikal oldukça etkilidir ve su içerisinde hızlı bir şekilde iki oksijen ve hidroperoksit (HOO^-) iyonuna dönüşür.

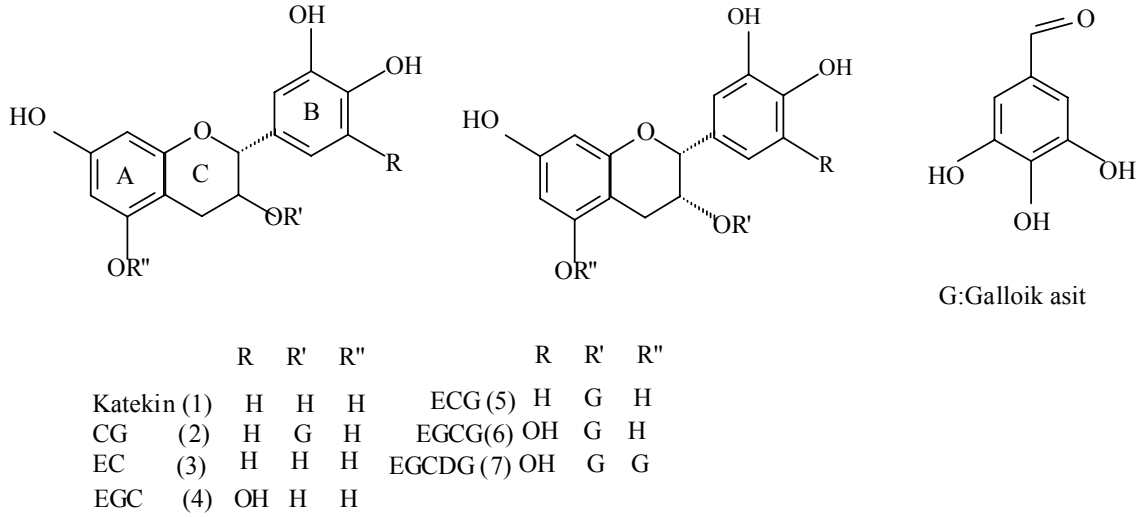


Bu radikalın diğer reaksiyonları hidroperoksit gibi diğer radikal türlerini de üretir. Bunların en etkilisi de hidroksil (OH^-) radikalidir (Bodini, 2001).

Doğal antioksidan kaynakları besinlerin yapısında bulunan ve oksitlenebilir bileşenler içeren flavonoidlerdir. Bu bileşenler meyvelerde ve sebzelerde bolca bulunmaktadır. Bu ürünler doğrudan veya çayda olduğu gibi işlenmiş olarak tüketilmektedir.

Çay üzerinde yapılacak çalışma iki bölüm halinde gerçekleştirildi. Numuneler ülkemizde Doğu Karadeniz Sahilleri boyunca üretilen ve tüketim için piyasaya sürülen

çaylardan seçilmiştir. İlk olarak günlük hayatta çok sık tüketilen çayın tüketim şartlarına göre ne tür değişikliklere maruz kaldığı, ikinci adımda ise paramanyetik geçiş metal iyon katkılı çay numuneleri EPR spektroskopisi ile incelendi ve oluşan komplekslerin yapısı aydınlatılmaya çalışıldı.



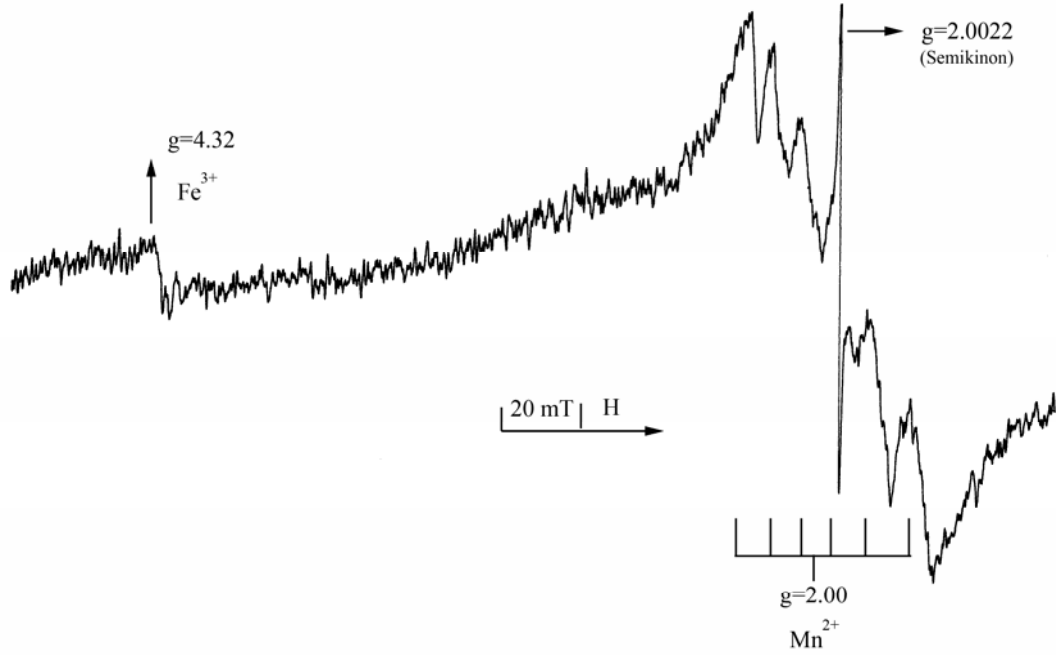
Şekil 4.2-1 Katekin (Catechin) bileşikler

4.2.1 Siyah Çayın EPR Spektrumu

Şekil 4.2-2 siyah çay numunesinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda $g=2.0022$ değerine sahip aromatik tabanlı kararlı bir serbest radikal olan semikinon çizgisi, $g \approx 2.00$ civarında geniş altı çizgiden oluşan 9.4 mT aşırı ince yapı yarılmalarıyla Mn^{2+} spektrumu ve düşük alanda $g \approx 4.32$ değerine sahip zayıf şiddetli Fe^{3+} çizgisi görülmektedir. Spektrum bu haliyle daha önce çay ve benzeri aromatik örneklerde elde edilenlere benzerdir (Rijken, 2001; Luczac, 2005; Morsy, 2002). Spektrumda gözlenen paramanyetik merkezlerin şiddetleri çayın kaynağına, fermentasyon sürecine, depolama şartlarına ve çay yapraklarının yaşına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Wheeler, 2004).

Çay örneklerine benzer paramanyetik yapılar Olivie-Lauquet ve ark., Allard ve ark. tarafından yapılan tropikal ekosistemde bulunan nehir yataklarından ve şehir katı atık çöplerinden alınan örneklerle yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir (Olivie-Lauquet, 1999; Olivie-Lauquet, 2000; Allard, 2004; Jerzykiewicz, 1999). Bu maddelerin siyah çay numuneleri ile benzer bileşenlere sahip olmaları oldukça ilginçtir.

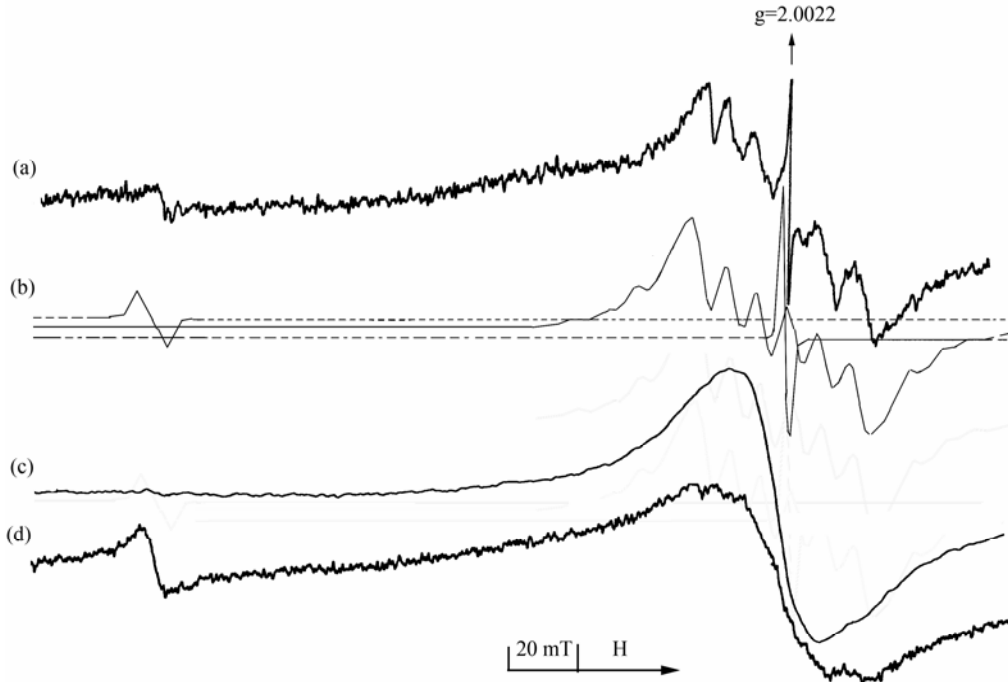
Buna göre Şekil 4.2-2'deki spektrumun çay numunesine ait belirleyici bir spektrum olduğu kanaatine varmak doğru değildir.



Şekil 4.2-2 Siyah çayın oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

Ferrara ve ark. farklı ülkelerden alınana çay numunelerinin mineral içeriklerini atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin etmiştir (Ferrara, 2001). Örneklerin bir çoğunda yüksek oranda Mn, Fe, Al, Zn, Mg, Ni, Ca, Na metalleri tespit edilmiştir. Cu metali ise kısmen daha az miktarda bulunmaktadır. Buna rağmen EPR spektrumunda sadece paramanyetik Mn^{2+} ve Fe^{3+} gözlenmiştir (Şekil 4.2-2). Cu, Mn ve Fe'e göre oldukça düşük şiddette ve Mn^{2+} çizgisi altında kalmış olmalıdır. Bu yüzden spektrumda gözlenmesi zordur.

Şekil 4.2-2'deki paramanyetik merkezleri tam olarak tanımlayabilmek için çok az miktarlarda MnSO_4 ve Fe_2O_3 (sırasıyla % 0.02 ve % 0.10) eklenmiştir. MnSO_4 çözeltinin rengini değiştirmezken Fe_2O_3 çözeltiye katılır katılmaz reaksiyona girmiş ve çözelti siyah renge dönmüştür. Kaydedilen spektrumlar Şekil 4.2-3'de gösterilmektedir. Spektrum bileşenlerinin simülasyonları ayrı ayrı yapılmış ve bunlar Şekil 4.2-3'de karşılaştırma için verilmiştir.

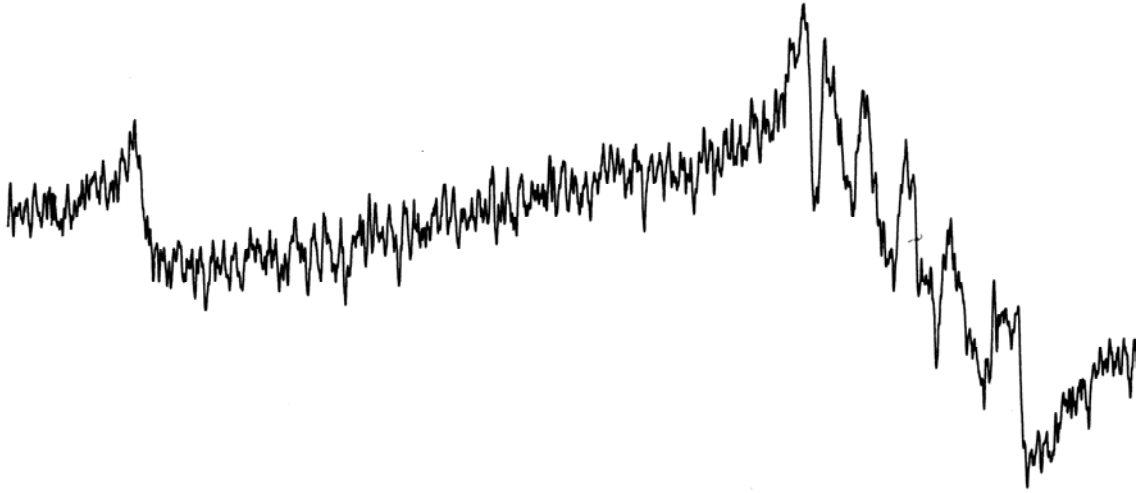


Şekil 4.2-3 (a) Siyah çayın EPR spektrumu, (b) paramanyetik merkezlerin simülasyon spektrumları (c) Mn^{2+} ve (d) Fe^{3+} katkılı EPR spektrumları

Mn^{2+} 'ya ait simülasyon değerleri $A_x=9.5$, $A_y=9.0$, $A_z=8.5$ mT, $g_x=2.02$, $g_y=1.94$, $g_z=1.90$ ve $D=-9.0$, $E=4.0$ mT olarak alınmıştır.

4.2.1.1 Nem ve Sıcaklığın Siyah Çaya Etkisi

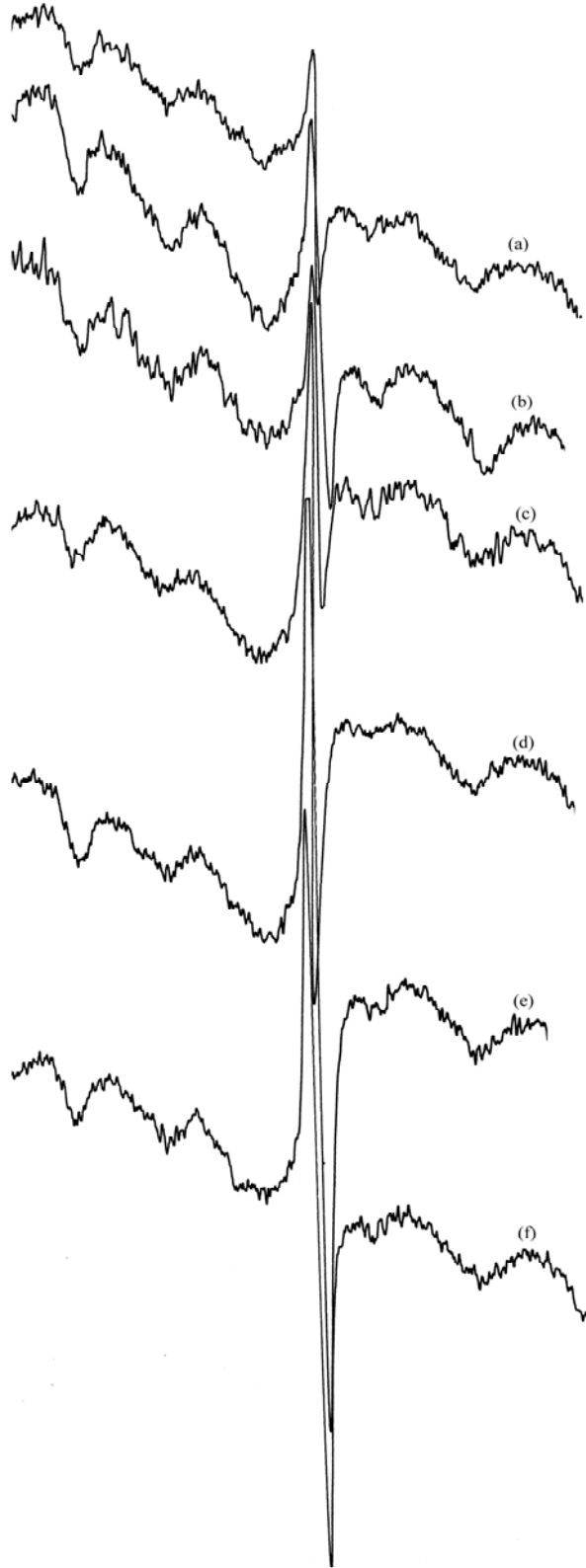
Çay genellikle sıcak tüketilen bir içecektir ve zaman zaman da uzun süre tüketilmeden sıcak ortamda kaldığı için paramanyetik merkezlerin bu süreçte nasıl bir değişime uğradığını tespit etmek isabetli olacaktır. Bunun için yaş çay numuneleri bir kap içerisinde farklı sıcaklıklarda ve farklı zaman aralıklarında bekletilmiştir. Yaş çay örnekleri oda sıcaklığında tutulduğunda (1-2) gün içerisinde üzerlerinde mantar oluştuğu ve örneklerin bozulduğu görülmüştür. Yaş numunelerin EPR spektrumları $-40^{\circ}C$ 'de aniden dondurularak alınmıştır. Spektrumda Mn^{2+} 'ya ait 6 çizgi ve Fe^{3+} ionu kaydedilirken semikinon radikalının kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.2-4).



Şekil 4.2-4 Yaş çay numunesinin -40 °C’de alınan EPR spektrumu

Semikinon radikalinin değişimini takip edebilmek için örnekler kurutularak spektrumları alınmıştır. Yaş çay örnekleri kurutulduğunda semikinon radikali daha şiddetli bir şekilde tekrar ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.2-5’de nemli ortamda 2 hafta bekletilen çay örnekleri kurutulduktan sonra semikinon radikalinin şiddetinde gözlenen değişim gösterilmiştir. Artış oranını tam olarak tespit etmek kurutma esnasındaki değişkenlikten dolayı mümkün olmasa da çok sayıda tekrarlanan deneyler sonucunda 12 saat oda sıcaklığına tutulan örneklerin şiddetlerinin yaklaşık 3 kat arttığı görülmüştür. Artış 60 °C ve üstü sıcaklıklarda hızlı gerçekleşirken 15 °C ve altındaki sıcaklıklarda alınan ölçümlerde oldukça yavaş olmuştur.

Kuru çay örnekleri 70 °C’nin altındaki sıcaklıklara ısıtıldıklarında EPR spektrumlarında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bundan çay yapraklarındaki yapıların 70 °C’ye kadar oldukça kararlı oldukları anlaşılmaktadır. Sıcaklık 70 °C üzerine çıkarıldığında başlangıçta semikinon radikali çizgisinin şiddeti, Şekil 4.2-1’de görülen B halkasındaki hidroksil grubunda bulunan H atomlarından birinin sıcaklıkla serbest kalması sonucu artmakta (Lucjac, 2005; Bors, 2000), yaklaşık bir iki saat sonra ise radikalın şiddeti azalmaya başlamaktadır. Bunun nedeni, polifenollerin buharlaşması ve bu arada B halkasındaki her iki hidrojenin de serbest kalması ve kinon iyonu oluşması olabilir. Çünkü bu şekilde elde edilen çayın tadı oldukça acı olmaktadır.

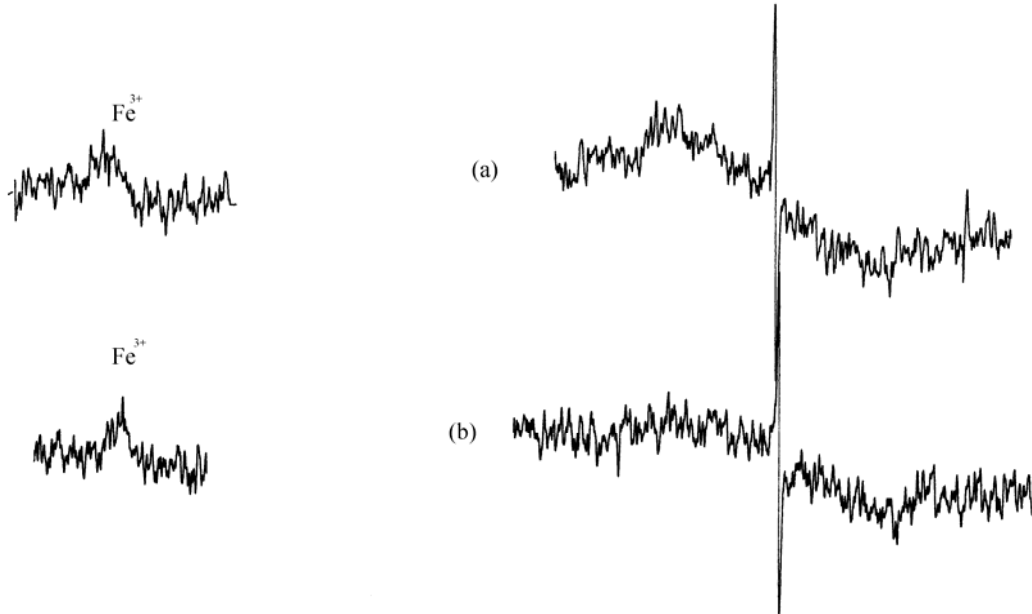


Şekil 4.2-5 Nemli ortamda (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10 ve (f) 12 gün bekletilen siyah çay numunelerinin EPR spektrumları

Gama ışınlaması ile yapılan çalışmada semikinon çizgi şiddetinin arttığı fakat oda sıcaklığında tekrar eski şiddete döndüğü belirtilmiştir (Morsy, 2002). Fakat kuru çay örnekleri 90 °C üzerindeki sıcaklıklarda saatlerce bekletildikten sonra yapılan ölçümlerde örnekler kuru kaldığı sürece semikinon radikalinin şiddetini koruduğu görülmüştür.

Çayın demi hem soğuk saf suda, hem de günlük tüketimde olduğu gibi 100 °C sıcaklıkta suda kaldıktan sonra su buharlaştırılmış ve kalan çay içeriğinin EPR spektrumlarının kuru çay ile aynı olduğu görülmüştür.

Kurutulmuş çay demi 100 °C üzerinde erimekte ve 130 °C üstünde şiddetle kaynamaya başlamaktadır. Semikinon radikali 130 °C'ye kadar yaşamakta, fakat Mn^{2+} çizgileri tamamen yok olmaktadır; Mn^{2+} Mn^{3+} iyonuna yükseltgenmekte ve paramanyetik özellik kaybolmaktadır (Şekil 4.2-6). Fakat Fe^{3+} çizgisi, uzun süre bu sıcaklıkta tutulduktan sonra bile bir değişim göstermemiştir.



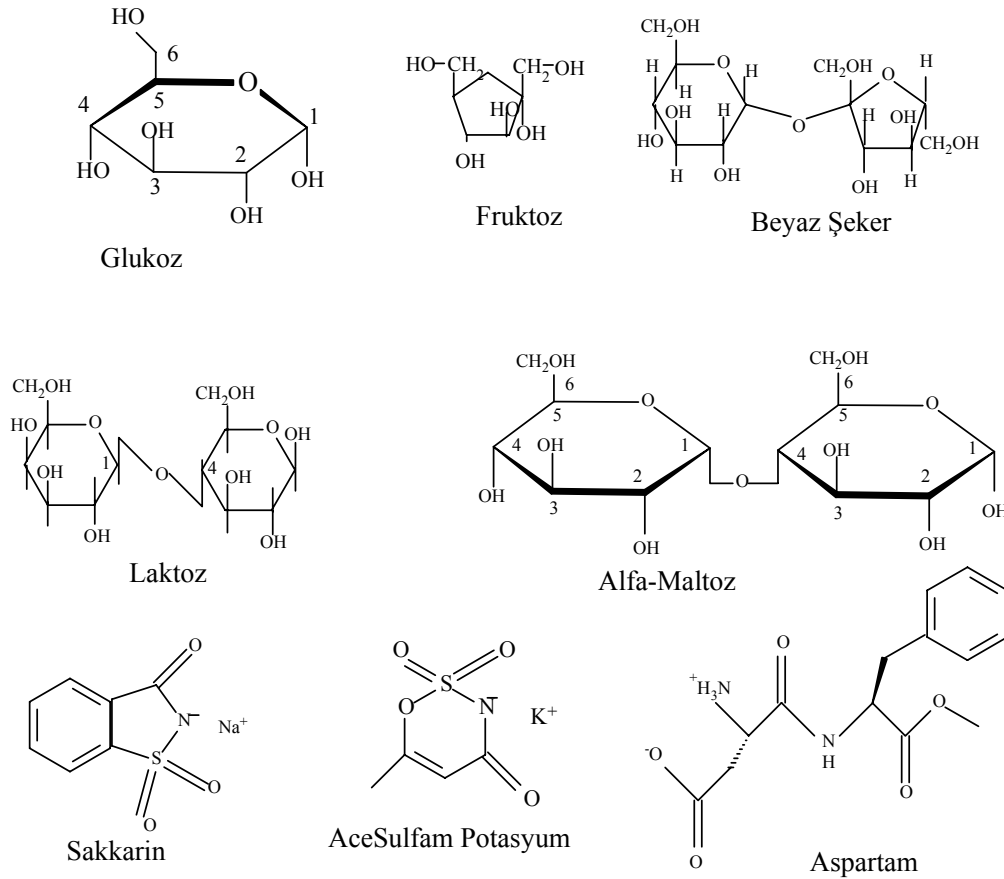
Şekil 4.2-6 Kuru siyah çay numunesinin (a) 100 °C (b) 130 °C'de (in-situ) alınmış EPR spektrumları

4.2.1.2 Tatlandırıcılar ve Çay

Çay genel olarak beyaz şeker ile tüketilen bir içecektir ve şeker yüksek kalorili bir karbonhidrattır. Kimyasal olarak sukroz veya dissakkarit olarak bilinen bu madde, glukoz ve fruktozun oksijenler üzerinden bağ yapması ile oluşur (Şekil 4.2-6). Yapısal olarak birbirine benzer gruplar içeren glukoz, maltoz, laktoz ve fruktoz yine yüksek

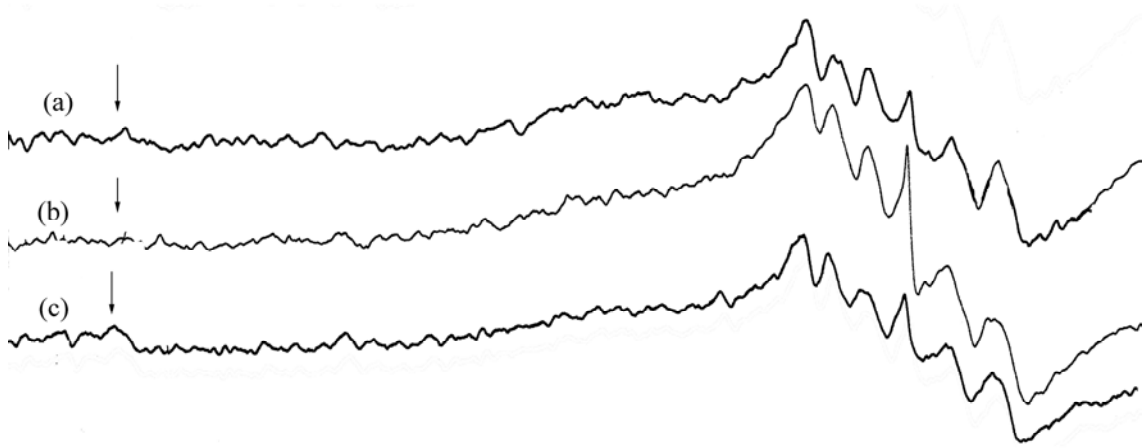
kalorili tatlandırıcılardır. Öte yandan aspartam, sodyum sakkarin ve acesülfam gibi bazı sentetik tatlandırıcılar özellikle düşük kalorili olması nedeni ile diyet yapan insanlar ve diyabet hastaları tercih eder. Tatlandırıcıların kimyasal yapıları Şekil 4.2-7’de gösterilmektedir.

Mevcut çalışmada siyah çay ve tatlandırıcı miktarı günlük tüketimde kullanıldığı oranda alınmıştır. Demlenmiş çayın üzerinde mantar oluşmasını engellemek için buharlaştırma işlemi 40 °C’de yapılmıştır.



Şekil 4.2-7 Bazı tatlandırıcıların yapıları

Tatlandırıcıların siyah çayda kaydedilen paramanyetik merkezler üzerindeki etkileri Tablo 4.2-1’de özetlenmiştir. Beyaz şeker katılmış çay örneğinde Mn^{2+} çizgilerinin ve semikinon radikalının kaybolduğu, Fe^{3+} çizgisinin ise yaşadığı kaydedilmiştir. Beyaz şeker bileşenleri olan glukoz ve fruktoz ile maltozla ayrı ayrı hazırlanan çay örneklerinde ise sadece Fe^{3+} çizgisinin kaybolduğu veya zayıfladığı ve diğer merkezlerin yaşadığı görülmüştür (Şekil 4.2-8). Doğal tatlandırıcı laktoz ve sentetik tatlandırıcılar sodyum sakkarin, acesülfam potasyum ve aspartamın paramanyetik merkezler üzerinde herhangi bir etkileri gözlenmemiştir.



Şekil 4.2-8 (a) Glukoz, (b) fruktoz ve (c) maltoz tatlandırıcı katılmış çay örneklerinin EPR spektrumları

Tablo 4.2-1 Tatlandırıcıların siyah çayda var olan paramanyetik merkezlere olan etkileri (✓: yaşıyor; X: kayboluyor)

	Mn^{2+}	Semikinon	Fe^{3+}
Beyaz şeker	X	X	✓
Glukoz	✓	✓	X
Fruktoz	✓	✓	X
Maltoz	✓	✓	X
Laktoz	✓	✓	✓
Acesulfam potasyum	✓	✓	✓
Sodyum sakkarin	✓	✓	✓
Aspartam	✓	✓	✓

4.2.1.3 Sonuç ve Tartışma

Siyah çayın ve deminden elde edilen örneklerin EPR spektrumlarında Fe^{3+} kompleksine ($g \approx 4.32$), Mn^{2+} kompleksine ($g \approx 2$) ve semikinon radikaline ait tek bir çizgi ($g=2.0022$) elde edilmiştir. Semikinon radikalinin yaş çay yapraklarında ve siyah çayın sulu çözeltilerinde görülmediği örneklerin $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de alınan spektrumlarından anlaşılmıştır. Demlenmiş çayın suyunun buharlaştırılması ile elde edilen kalıntıların $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erimeye başladığı ve semikinon radikalinin $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı kaldığı

görülmüştür. Mn^{2+} ye iyonuna ait 6 çizgi ise 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kaybolmuştur.

Çaya katılan beyaz şekerin semikinon radikalini ve Mn^{2+} iyonuna ait çizgileri, glukoz, fruktoz ve maltoz tatlandırıcılarının Fe^{3+} çizgisini söndürdüğü, sentetik tatlandırıcılar olan acesulfam potasyum, aspartam ve sodyum sakkarininin ise paramanyetik merkezleri etkilemediği görülmüştür.

4.2.2. Geçiş Metal İyon Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

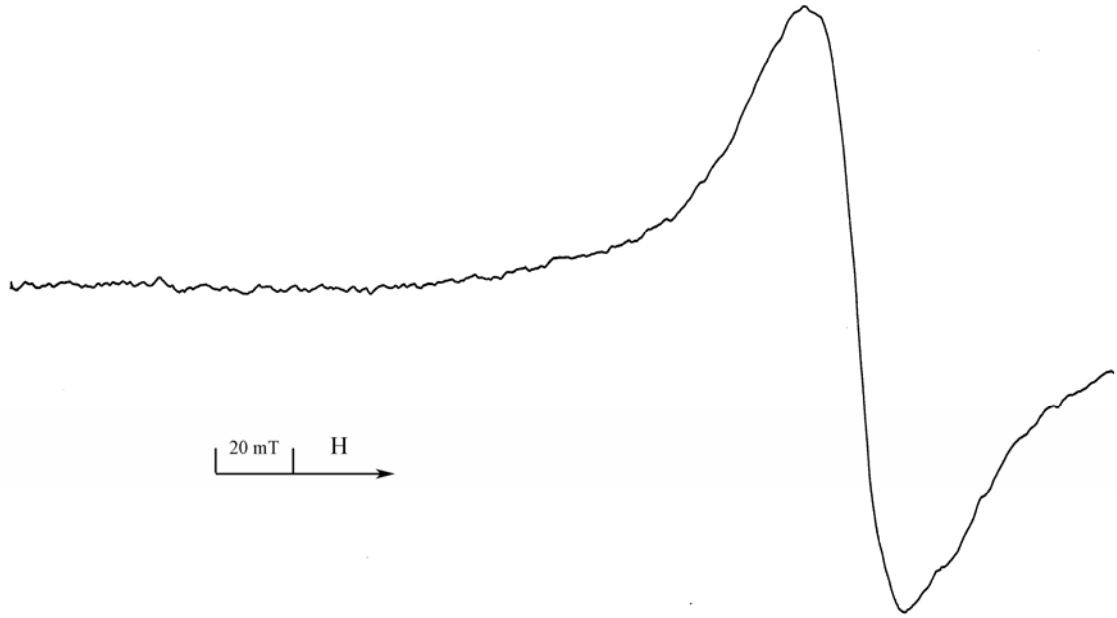
Çalışmanın bu kısmında geçiş metal iyonlarını (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Cr^{3+}) çeşitli oranlarda siyah çaya katkılanarak oluşturulan kompleksler ve çayın yapısındaki değişimler ele alınmıştır.

Polifenoller çayda bulunan en önemli organik bileşiklerdir ve metal iyonları ile kuvvetli ve kararlı kompleksler oluştururlar (De-Song, 2004). Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda insan sağlığı açısından zararlı olduğu bilinen bazı ağır metallerin çayda bulunan katekin bileşikleri sayesinde zararlı etkilerinin azaldığı gösterilmiştir. Chen ve ark. tarafından yapılan çalışmada katekinlerin kurşunun vücut içerisinde muhtemel zehirlenme etkisini azalttığı gösterilmiştir (Chen, 2002). De-Song ve ark (2004). alüminyum iyonunun değişik çay türleri ile olan kompleks yapılarını incelemişler ve katekinlerin alüminyumun emilimini oldukça azalttığını göstermişlerdir (De-Song, 2004).

4.2.2.1 Mn^{2+} Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

Siyah çayla demlenmiş çayın sulu çözeltisine oda sıcaklığında ve 70 °C civarında $MnSO_4$ katılarak 40 °C'de suyu uçurulmuştur. Su uçurulduktan sonra elde edilen kalıntının EPR spektrumunda $g \approx 2$ değerinde Mn^{2+} iyonuna ait zarf şeklindeki çizginin şiddetlendiği görülmüştür (Şekil 4.2-9). Bununla beraber diğer bileşenlerin, özellikle düşük alanda $g \approx 4.3$ değerinde gözlenen zayıf çizginin şiddetinde artma gözlenmemiştir. Oda sıcaklığında ve 70 °C sıcaklıkta çaya konan $MnSO_4$ konsantrasyonu 0.03 M veya daha az iken Mn^{2+} çizgileri genişlemeye başlamakta, konsantrasyon yükseltildikçe artan dipolar etkileşme nedeniyle geniş bir zarfa dönüşmektedir ve Mn^{2+} çizgileri tamamen kaybolmaktadır.

Mn^{2+} 'nin yüksek spin durumunda spini $S=5/2$ 'dir ve EPR spektrumunda $\Delta M_S = \pm 1$ seçim kuralına göre 5'li grup halinde 30 çizgi verir. Çizgiler arası dipolar etkileşme D ve E parametreleri ile belirlenir (Weil, 1993; Ikeya, 1993). Mn^{2+} çizgisine ait geniş çizgi saf çay örneğinin spektrumuna benzerdir. Ortalama g ve aşırı ince yapı değerleri az bozulmuş oktahedral simetri değerlerine uygundur. Yapılan benzer çalışmalarda aşırı ince yapı değerlerindeki anizotropluk 8.5 ± 1.5 mT değerleri civarında değişmektedir (Lucjac, 2005; Morsy, 2002; Polavka, 2003; Narasimhulu, 2005). Bu çalışmada ölçülen aşırı ince yapı yarılmaları 9.4 mT civarındadır. D parametresi aşırı ince yapı yarılmaları mertebesinde ve E parametresi ise daha küçük olmalıdır. Yapılan simülasyon çalışmalarında $D=-9$ mT ve $E=4$ mT değerleri spektrumla uygun sonuç vermiştir (Şekil 4.2-3 (c)).

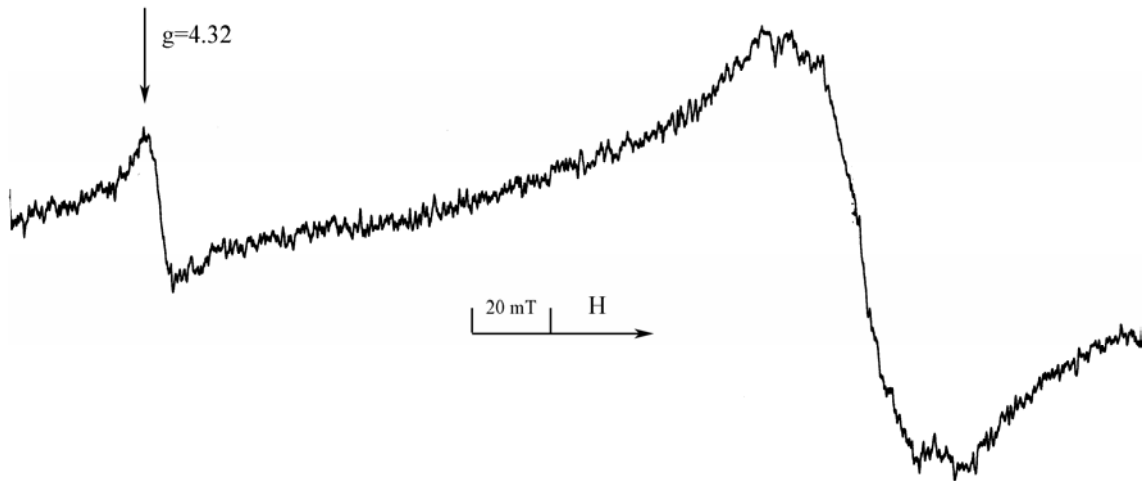


Şekil 4.2-9 0.1 M $MnSO_4$ katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu. Mn^{2+} spektrum ayrıntıları yok olmakta ve geniş bir zarf ortaya çıkmaktadır

4.2.2.2 Fe³⁺ Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

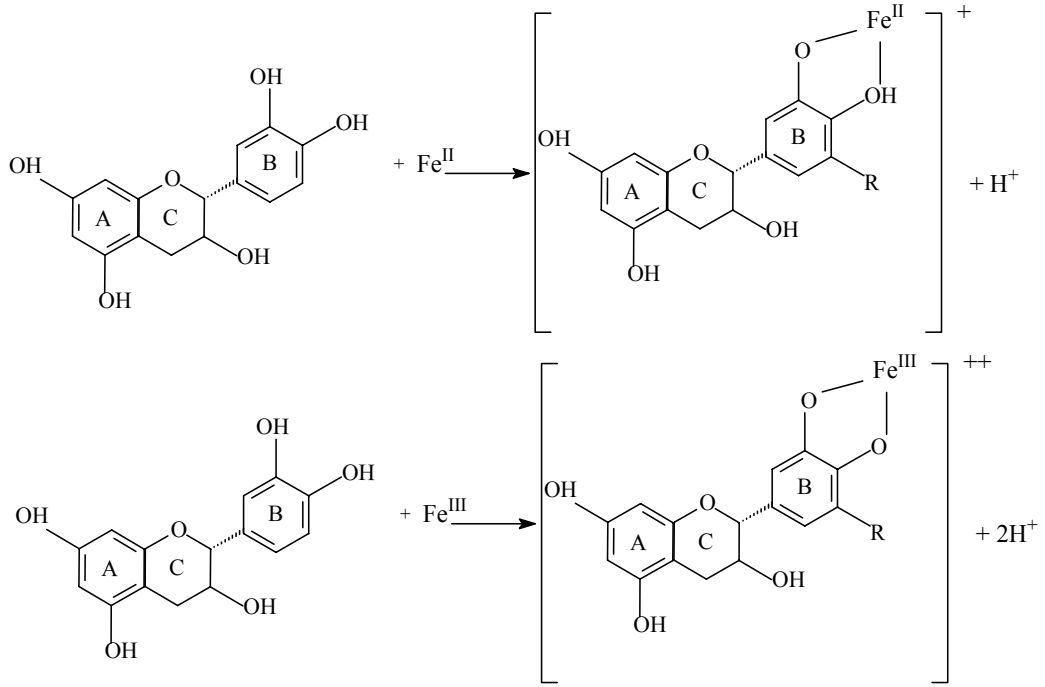
Demirin ⁵⁷Fe³⁺ izotopu paramanyetiktir (I=1/2) ve bolluk oranı % 2.12'dir. Bu yüzden EPR spektrumunda Fe³⁺ iyonu zayıf şiddettedir. Siyah çayın sulu çözeltisine 0.1 M ve üzerinde Fe₂O₃ eklendikten ve su uçurulduktan sonra kaydedilen EPR spektrumunda g ≈ 4.32 değerindeki zayıf çizginin şiddeti artmaktadır (Şekil 4.2-10). Buna göre bu çizginin Fe³⁺ kompleksine ait olduğu anlaşılmaktadır. Tropikal bölgelerde nehir sularındaki organik çökeltelerde de benzer yapıya rastlanmıştır (Olivie–Lauquet 2000; Olivie–Lauquet 1999; Allard, 2004). Paramanyetik Fe³⁺ iyonu yüksek spinli (S=5/2) ve alçak spinli (S=1/2) ve bazen de bu iki durumun karışımı şeklinde bulunabilir. Spektrumda kaydedilen Fe³⁺ çizgisinin g değeri rombik bozuluma uğramış yüksek spinli Fe³⁺ kompleksine uymaktadır. Komplekste ligant konumunda oksijen üzerinden metale bağlanan fenol grupları bulunmaktadır (Weil, 1994; Ikeya, 1993; Weber, 2006; Olivie–Lauquet 1999; Jerzykiewicz, 1999).

Fe³⁺ iyonunun katkılanması ile g ≈ 2 de gözlenen geniş zarfın şiddetinin de bir miktar artmaktadır. Bu tip Fe³⁺ spektrumları demir oksit ve demir hidroksit bileşiklerinde gözlenmiştir (Weil, 1994; Ikeya, 1993; Weber, 2006; Allard, 2004; Jerzykiewicz, 1999). Buna göre, doğal çay spektrumunda da bazı zayıf demir oksit çizgilerinin Mn²⁺ çizgileri ve oluşan zarfın altında olması muhtemeldir.



Şekil 4.2-10 0.1 M oranında Fe₂O₃ katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu. g=4.32 değerindeki çizgi belirgin biçimde büyümektedir. Mn²⁺ çizgisi de şiddetlenmekte ve genişlemektedir

Demir ile çay arasında çayın yapısının önemli bir bölümünü oluşturan katekinlerle Şekil 4.2-11’de gösterilen mekanizma üzerinden bir kompleks oluşturur. Fe^{2+} iyonu B halkasındaki OH grubunun oksijeni ile bağ kurar ve bir H atomu serbest kalır. OH grubundan bir oksijenin eksilmesi ile semikinon radikali oluşur. Fe^{3+} iyonu ile oluşan komplekste ise OH grubunun her ikisinin hidrojeni de açığa çıkar ve kinon radikali oluşur (Şekil 4.2-11).



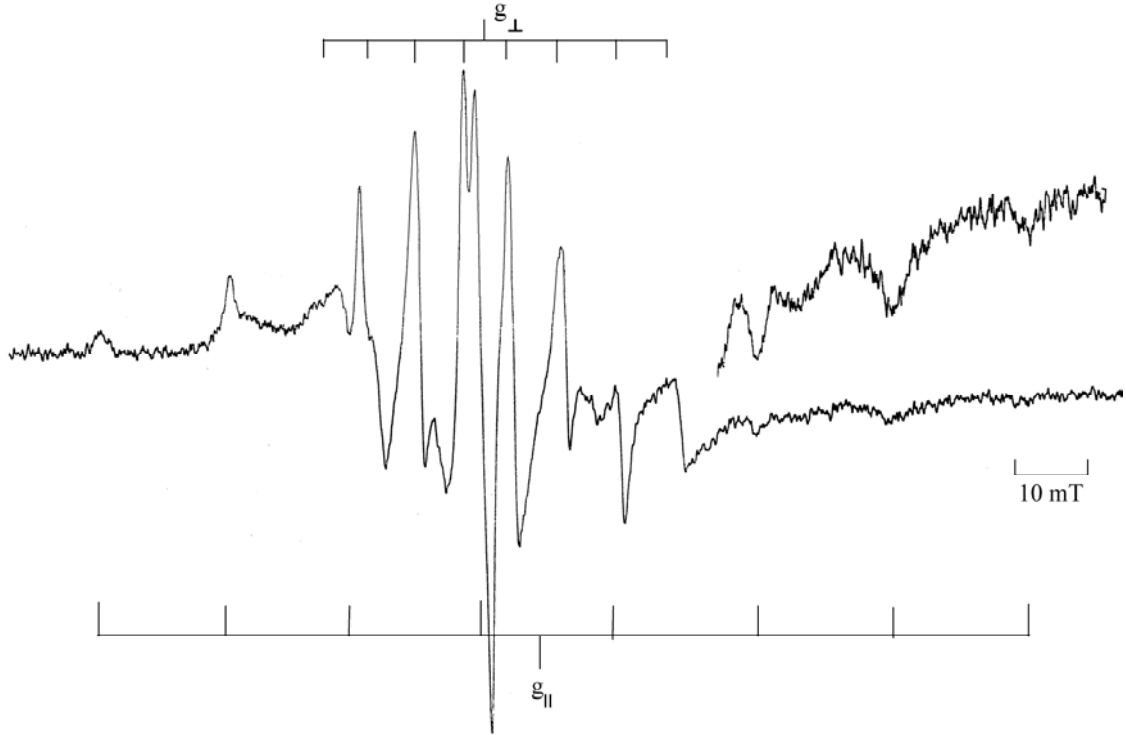
Şekil 4.2-11 Fe^{II} ve Fe^{III} iyonları ile katekinin oluşturduğu kompleks

Mn^{2+} ’ya ait zarfın düşük alan tarafındaki zayıf zarf her iki katkılama işlemi sonucunda değişmemiştir. Bu yüzden bu zarf Mn^{2+} veya Fe^{3+} merkezli paramanyetik yapılara ait olmaz ve bazı süpermagnetik oksitler ve bazı metallere ait eser miktardaki oksihidroksit gruplarından kaynaklanabilir.

4.2.2.3 VO^{2+} Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

VO^{2+} katkılı siyah çayın EPR spektrumu Şekil 4.2-12’de verilmiştir. 0.05 M oranında VO^{2+} çayın demine katıldığında hızlı biçimde çay ile hızlı biçimde reaksiyona girmekte ve çözelti siyahlaşmaktadır. Oluşan paramanyetik yapı eksensel simetri özelliği göstermektedir. Bulunan EPR parametreleri $g_{\perp} = 1.983$, $g_{\parallel} = 1.934$ ve $A_{\perp} = 8 \text{ mT}$, $A_{\parallel} = 18 \text{ mT}$ ’dır. VO^{2+} iyonu çayın yapısında bulunan fenol gruplarına

oksijenler üzerinden bağlanmıştır. Şekil 4.2-11'de Mn^{2+} yerine VO^{2+} yazılabilir. Semikinon radikal çizgisi VO^{2+} çizgileriyle üst üste geldiğinden çözümlenememiş, bu yüzden semikinon radikalının yaşayıp yaşamadığı hakkında bilgi edinilememiştir.



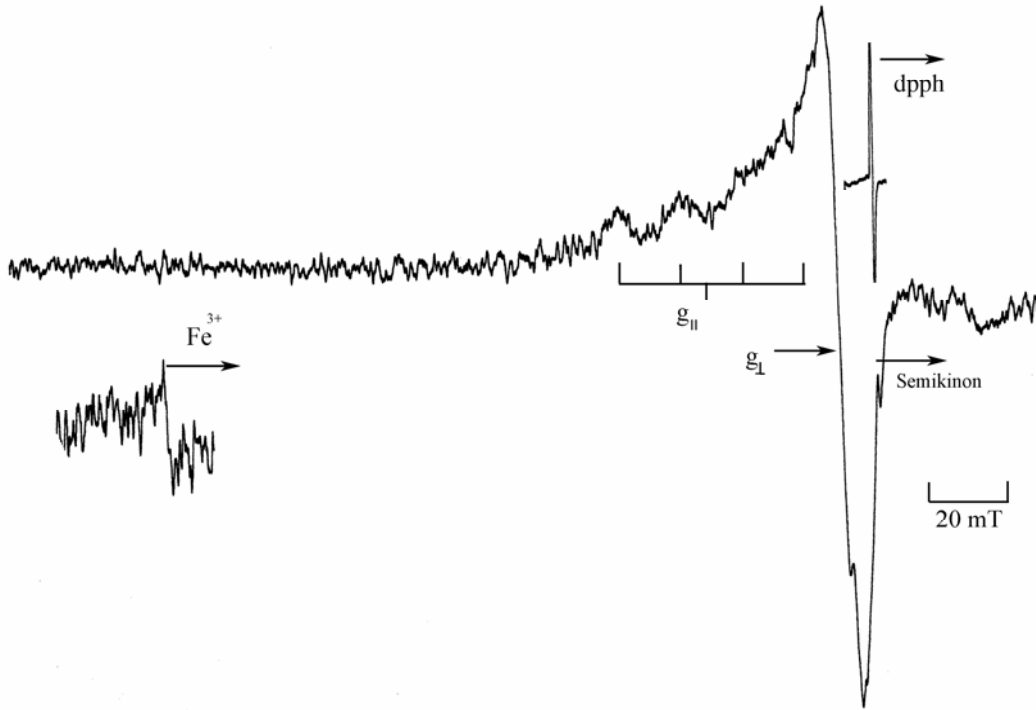
Şekil 4.2-12 0.05 M oranında $VOSO_4$ katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu

VO^{2+} 'nin katkılı siyah çayın fenol grubu ile oksijen atomu üzerinden kurduğu bağların moleküler yörünge katsayıları Denk. 4.1.3 ve 4.1.4 kullanılarak bulunabilir. $\beta_1^2=0.848$, $\beta_2^2=0.928$, $\gamma^2=0.171$, $\kappa=0.970$ ve $P=120$ olarak hesaplanmıştır. β_1^2 ve β_2^2 değerlerinden eşlenmemiş elektronun oksijen atomları ile kurduğu σ ve π bağlarının iyoniklik derecesinin yüksek olduğu söylenebilir. Özellikle β_2^2 değeri hemen hemen iyoniktir ve buradan ligandlarla (fenol grupları) kurulan π bağlarının oldukça zayıf olduğu sonucu çıkarılabilir. $1-\beta_1^2$ ve $1-\gamma^2$ değerleri kovalentliğin bir ölçüsüdür. Bu çalışmada γ^2 değeri β_1^2 değerinden düşük bulunmuştur. Bunun anlamı düzlem içi σ bağlarının düzlem içi π bağlarından daha kovalent olduğu anlamındadır. Serbest elektron için P değeri $160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Katekin grubu ile etkileşime giren vanadyum atomunun $3d^1$ elektronunun etkileşimi sonucu bulunan P değeri serbest elektron

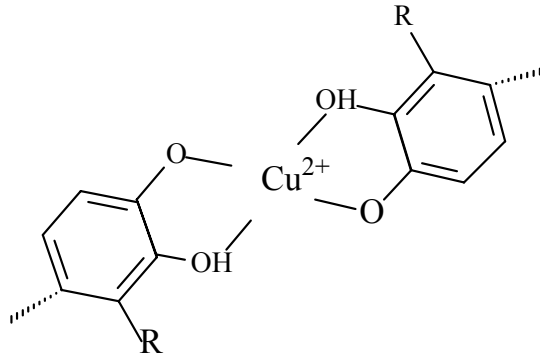
değerinden önemli miktarda azalmayı göstermektedir. P parametresinden kompleksin oldukça kovalent bir yapıda olduğu söylenebilir.

4.2.2.4 Cu^{2+} Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

0.01 M ile 0.1 M oranlarında CuSO_4 siyah çay demine katkılanmıştır. Şekil 4.2-13’de 0.05 M oranında CuSO_4 katkılanmış siyah çay deminin suyu uçurulduktan sonra alınan spektrum görülmektedir. Cu^{2+} ’ye iyonuna ait paralel ve dik bileşenler şekil üzerinde gösterilmiştir. EPR parametreleri $g_{\perp} = 2.045$, $g_{\parallel} = 2.263$ ve $A_{\perp} = 3 \text{ mT}$, $A_{\parallel} = 15 \text{ mT}$ olarak ölçülmüştür. Spektrumda semikinon radikaline ait çizgi de belirgindir. Yani Cu^{2+} bu radikali etkilememektedir. Cu^{2+} ’nin katekin ile yaptığı kompleksin yapısı Şekil 4.2-14’de verilmiştir.



Şekil 4.2-13 0.05 M oranında CuSO_4 katkılı siyah çay numunesinin EPR spektrumu

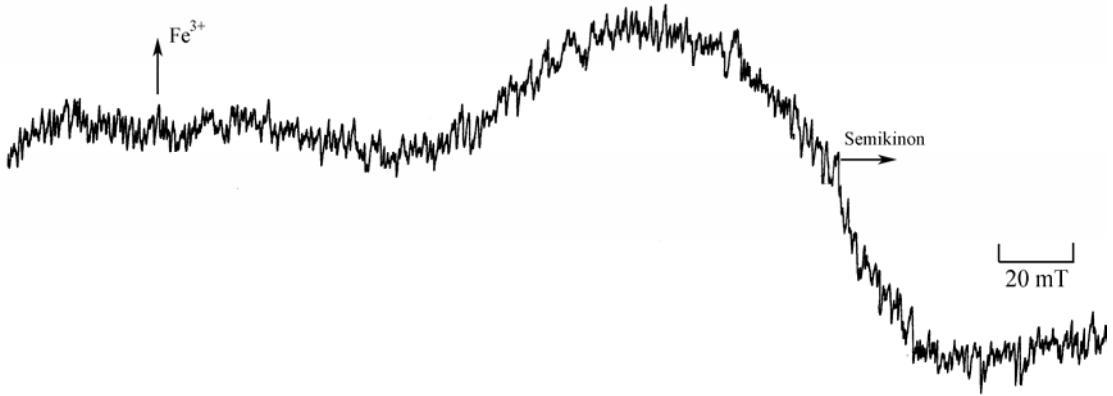


Şekil 4.2-14 Cu^{2+} iyonunun katekin bileşiği ile oluşturduğu kompleks

EPR parametrelerinin aldığı değerler ve çizgi şekilleri göz önüne alındığında Cu^{2+} iyonlarının fenol grupları ile düzleme yakın tetrahedral çevrede bağ yapmaları beklenmektedir (Di Mauro, 2001; Hoffmann, 1982). Cu^{2+} iyonu fenol halkasına çift dişli bağlanmaktadır. Benzer yapıya Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ çalışmasında da rastlanmıştır.

4.2.2.5 Cr^{3+} Katkılı Siyah Çayın EPR İncelemesi

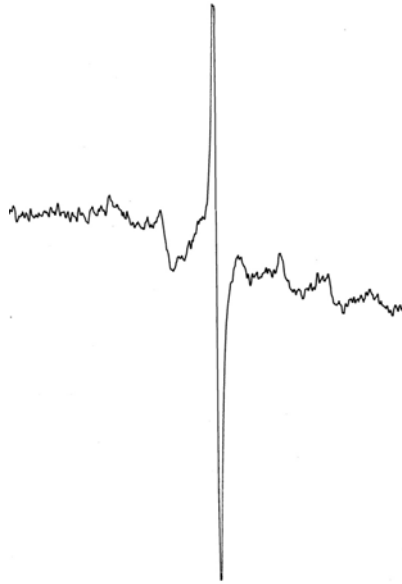
0.05 M oranında CrCl_3 katkılı siyah çay örneğinin EPR spektrumu Şekil 4.2-15'de verilmektedir. Cr^{n+} ($n=1, 2, 3, 4, 5$) iyonları herhangi bir yapıya katkılандırıldığında farklı simetrilere sahip olabilirler. Cr^{1+} ; $3d^5$, Cr^{2+} ; $3d^4$, Cr^{3+} ; $3d^3$, Cr^{4+} ; $3d^2$; ve Cr^{5+} ; $3d^1$ yerleşimine sahiptir ve yerleştiği merkezin yerel simetrisine göre düşük spin veya yüksek spin durumlarında bulunabilirler (Kreps, 1977; Arakawa, 2002; Cora-Diaz, 1996). Cr^{3+} iyonu en fazla karşılaşılan metal iyonlarından birisidir. Cr^{3+} katkılı çay örneğinde yaklaşık 100 mT genişliğinde ve g değeri $g \approx 2$ olan geniş bir zarf elde edilmiştir. Cr^{3+} iyonu diğer metal iyonlarında olduğu gibi semikinon radikalini etkilememektedir (Şekil 4.2-13). Cr^{3+} iyonunun da diğer metal iyonlarına benzer yapı oluşturması beklenir. Ancak spektrumun fazla bir bilgi vermemesi nedeniyle tam bir yapı önerisi yapılamamıştır.



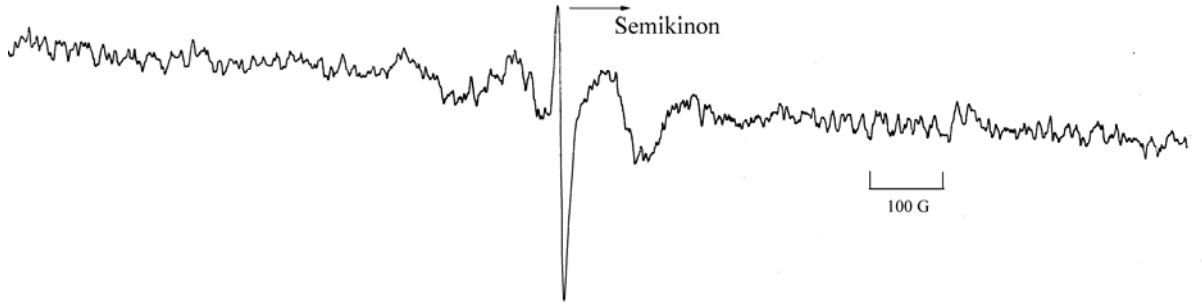
Şekil 4.2-15 0.005 M oranında CrCl_3 katkılı siyah çay örneğinin EPR spektrumu

4.2.3 100 °C’de Geçiş Metal İyon Katkılı Çay Örneklerinin Durumu

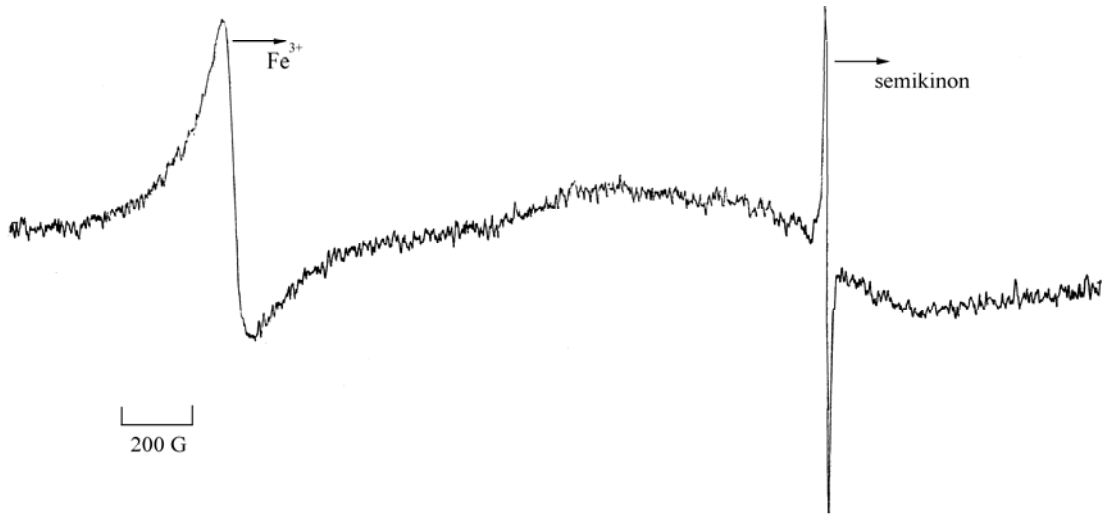
Geçiş metal iyonu (Mn^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+}) katkılı çay örnekleri suyun kaynama ve çayın demlenme sıcaklığı olan 100 °C’de çeşitli sürelerde tutulduktan sonra su buharlaştırılarak spektrumlar alınmıştır. Genel olarak semikinin radikali varlığını korumaktadır. Mn^{2+} Mn^{3+} haline yükseltgenmekte ve çizgi şiddetleri oldukça zayıflamaktadır. CuSO_4 ve VOSO_4 katkılı siyah çay örneklerinde de ısıtılma sonucu Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonlarına ait çizgiler kaybolmaktadır (Şekil 4.2-16, Şekil 4.2-17, Şekil 4.2-18).



Şekil 4.2-16 Cu^{2+} katkılı siyah çay numunesinin 100 °C’de üç saat ısıtılması sonucu elde edilen EPR spektrumu



Şekil 4.2-17 VO^{2+} katkılı siyah çay numunesinin 100 °C’de 3 saat ısıtılması sonucu elde edilen EPR spektrumu



Şekil 4.2-18 Fe^{3+} katkılı siyah çayın 100 °C’de 3 saat ısıtılması ile elde edilen EPR spektrumu

Bunların dışında hem oda sıcaklığında, hem de 100 °C’de tatlandırıcı (beyaz şeker, laktoz, fruktoz, maltoz, acesülfam, sodyum sakarin ve aspartam) katkılanmış çay içine aynı metal iyonları konulduğunda spektrumlarında başka bir değişiklik gözlenmemiştir.

Söz konusu tatlandırıcılar ile bu çalışmada kullanılan paramanyetik iyonların herhangi bir etkileşme yapmamaktadır. Tatlandırıcılar ile metal kompleksler çayın hazırlanma safhalarından çok farklı şartlarda kompleksler oluşturmaktadır.

4.2.4 Sonuç ve Tartışma

Çay iyi bir radikal yakalayıcı olması dışında aynı zamanda metal iyonları ile kolay kompleks yaparak şelat türü yapılar oluşturabilir. Siyah çay demine katılan geçiş metal iyonlarının çayı oluşturan fenol bileşikleri ile kısa zamanda reaksiyona girerek kompleks oluşturdıkları çayın aldığı ani renk değişiminden anlaşılabılır.

Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının katkılanması ile çayın içinde bulunan paramanyetik merkezler tam olarak tespit edilmiştir. Daha önce Mn^{2+} iyonunun farklı simetrilere ait çizgi grupları olduğu düşünülen çizgilerin düşük alanda olanlarının Fe^{3+} iyonuna, yüksek alanda olan çizgi grubun ise bazı süpermagnetik oksitler ve bazı metallere ait eser miktardaki oksihidroksit gruplarına ait olabileceği görülmüştür.

Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılı çay örneklerinin EPR spektrumları ve parametrelerinden paramanyetik merkezin yerel simetrisi belirlenmiştir. Buna göre VO^{2+} iyonu bozulmuş oktahedral alanda Cu^{2+} iyonu ise tetrahedral alanda kompleks oluşturmuştur ve her iki iyonun da g ve A değerleri eksensel simetriye sahiptir.

Geçiş metal iyonu (Mn^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+}) katkılı çay örneklerinin 100 °C’de çeşitli sürelerde tutulduktan sonra alınan spektrumlarında geçiş metal iyonlarının yükseltgenerek paramanyetik özelliklerini kaybettikleri, buna karşılık semikinon radikalinin halen varlığını sürdürdüğü görülmüştür.

Cr^{3+} katkılı çay örneği geniş bir zarf verdiği için ötürü oluşan yapının çözülmesi mümkün olmamıştır.

Çeşitli özellikteki tatlandırıcılarla yapılan geçiş metal iyon katkılanmış siyah çay örneklerinin EPR spektrumlarında herhangi bir farklılığa rastlanmamıştır. Buna göre geçiş metal iyonları tatlandırıcılarla değil doğrudan çayın fenolik bileşikleri ile kompleks oluşturmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın birinci kısmında geçiş metal iyonları arasında en kararlı kompleks oluşturan Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonların bazı inorganik yapılara katkılandırılarak EPR analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise sudan sonra dünyada en çok tüketilen içecek olan çay üzerinde EPR spektroskopisi ile bir takım çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

VO^{2+} katkılı KDP tek kristalinin oda sıcaklığında EPR ve optik absorpsiyon spektrumlarının analizi yapılmıştır. VO^{2+} iyonları yüksek elektrik alan altında yerleşmiştir. VO^{2+} 'nin aşırı ince yapı ve $(\overline{gg})$ tensör bileşenleri EPR spektrumlarından elde edilmiş ve bu veriler optik absorpsiyon spektrumundan ölçülen değerlerle birlikte kullanılarak moleküler yörünge parametreleri hesaplanmıştır. Üç düzlemde takibi yapılan 32 çizgi, VO^{2+} merkezlerine ait 4 farklı yer altında toplanmıştır. Elde edilen verilerden bu 4 yerin iki farklı grup altında toplanabileceği görülebilir. Her iki grup içinde iki ayrı yer vardır ve bu iki grubun esas eksen değerlerin birbirlerine çok yakındır. VO^{2+} katkılı KDP'in toz ve simülasyon spektrumlarında bu iki merkezin paralel ve dik bileşenleri açıkça görülmektedir. Toz spektrumdan elde edilen veriler tek kristal değerleri ile uyumludur. Paralel bileşenlerindeki fark toz spektrumda da görülmektedir. Dik bileşenler ise çizgilerin üst üste gelmesinden dolayı ayırt edilememiştir. VO^{2+} iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Oluşan eksi yük eksikliği ligant konumundaki PO_4^{3-} grubunun oksijen atomlarınca dengelenmektedir. Hidrojen yarıma çizgileri spektrumlarda gözlenmemiştir. Buna göre vanadyum iyonlarının hidrojen atomları ile köprü kuran oksijen atomlarına yeteri kadar yakın olmadığı söylenebilir. EPR ve optik absorpsiyon verileri bir arada kullanılarak vanadyum iyonu için spin-Hamiltonien parametreleri ve molekül yörünge katsayıları hesaplanmıştır. KDP için hesaplanan P değerleri 120×10^{-4} ve $137 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Bu değerler serbest elektron değerinden önemli miktarda azalmayı göstermektedir. P parametresinden kompleksin oldukça kovalent bir yapıda olduğu söylenebilir. Vanadyum iyonunun dört su molekülü ile çevrili ve kısa $\text{V}=\text{O}$ bağlı olduğu durumda P değerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Tüm yerlerin β_2^2 değerlerinden bağların hemen hemen iyonik olduğu, buradan da ligandlarla kurulan π bağlarının oldukça zayıf olduğu söylenebilir. Bu çalışmada belirlenen γ^2 değeri β_1^2

değerinden düşüktür. Düzlem içi σ bağlarının düzlem içi π bağlarından daha kovalent olduğu anlamına gelir.

Cu^{2+} katkılı KDP tek kristalinin EPR spektrumlarının analizi sonucu Cu^{2+} iyonuna ait 4 farklı merkezin olduğu ve bu merkezlerin EPR parametreleri birbirlerine yakın iki farklı yapıli paramanyetik merkez olarak ele alınabileceği anlaşılmıştır. Bu merkezlerin dışında spektrumlar daha dikkatli incelenerek en az bir Cu^{2+} spektrumunun daha olduğu ve bu merkezin boşluklara yerleşmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Bir çok yönelimde düşük alan çizgileri 1:2:1 şiddetinde, aşırı ince yapı değeri yaklaşık 1.1 mT olan üçlü yarılmaya uğramaktadır. Bu yarılmanın kaynağı Cu^{2+} iyonuna kısmen yakın olan iki hidrojen atomudur. Yüksek alan çizgilerinde ise çok sayıda çizginin üst üste gelmesi nedeniyle hidrojen yarılmaları gözlenememiştir. Buna göre Cu^{2+} iyonlarının hidrojen atomları ile köprü kuran oksijen atomlarına kısmen yakın olduğu söylenebilir. Cu^{2+} katkılı KDP tek kristal yapısının tamamen eksensel olduğu kabul edilerek çözüm yapılmıştır. Aşırı ince yapı değerleri $A_{\parallel} \cong 16 \text{ mT}$ ve $A_{\perp} \cong 2 \text{ mT}$ olarak bildirilmiştir. Bu değerler paralel bileşen A_z ve dik bileşen A_x ve A_y 'ye karşılık gelmektedir ve bu çalışmadaki değerlerle farklılık göstermektedir. Bunun esas sebebi önceki çalışmalarda yapının tamamen eksensel kabul edilmesidir. Bu çalışmada rombik yapı ele alınmıştır. Cu^{2+} katkılı KDP toz spektrumu bu görüşü desteklemektedir. Toz spektrumunda Şekil 4.1-7'deki spektrumu destekleyici mahiyette g ve A değerleri bileşenleri birbirine yakın iki farklı paramanyetik merkez görülmektedir. Ortalama değerler deneysel hatalar içinde birbirine yakındır. Yapıda Cu^{2+} iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Oluşan eksi yük eksikliği VO^{2+} katkılı KDP'de olduğu gibi ligand konumundaki PO_4^{3-} grubu oksijen atomları üzerinden tamamlanmaktadır. Cu^{2+} 'ye ait taban durumu dalga fonksiyonlarının katsayıları g ve A esas eksen değerlerinin rombik simetrisi için hesaplanmıştır. Cu^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronu büyük oranda (ortalama % 90) d yörüngelerinde bulunmaktadır. Geri kalan yaklaşık % 10'luk yoğunluk ligandlar üzerindedir. Ligand yörüngelerindeki yoğunluğun % 90'ı oktahedral çevrenin ekvatorial düzleminde ($d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde), yaklaşık % 10'u ise en uzak konumdaki oksijen atomu üzerindedir. Hidrojen aşırı ince yapı etkileşmesi yaklaşık 1.1 mT'dır. Hidrojen atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun yaklaşık % 2 olduğu anlamındadır ve bu değer merkezi iyonla en uzak noktalarda oluşan yoğunluktan

fazladır. Diğer taraftan kristal yapı içinde $(\text{PO}_4)^{3-}$ grubunun bütün oksijen atomları komşuluğunda bulunan diğer bir $(\text{PO}_4)^{3-}$ grubu ile hidrojen bağı yapmasına karşılık ekvatorial düzlemde sadece iki oksijen atomu merkezi Cu^{2+} iyonuna yakındır. Diğer oksijen atomları metal iyonundan oldukça uzaktadır.

Cu^{2+} yeni sentezlenen $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ ve $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ yapılarına katkılandırılarak tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristali ortorombik $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ ise monoklinik simetride kristalleşmektedir. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{paen})]$ tek kristalinin EPR analizi sonucu iki yer (site) belirlenmiştir. Tek kristal ve toz spektrumu verilerinden eşlenmemiş elektronun yerel simetrisinin eksensel değerlere yakın olmakla beraber rombik olduğu, oktahedral bir çevrede rombik bozulmaya uğradığı anlaşılmıştır. Tek kristal verileri ile toz spektrum verileri uyum içindedir. Cu^{2+} iyonu Zn^{2+} iyonu ile yer değiştirmiştir. Cu^{2+} iyonunun çevresindeki N atomlarından dolayı herhangi bir yarıma gözlenmemiştir. Buradan N atomlarının paramanyetik Cu^{2+} iyonlarından uzakta olduğu söylenebilir. Cu^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{dmen})]$ tek kristali ise daha az rastlanılan tetrahedral simetride kompleks oluşturmuştur. Taban durumu D_{2d} (d_{xy}) simetrisinden D_{4h} simetrisine bozulmuştur. EPR spektrumlarının ve çizgi konumlarının açısal değişiminin analizi sonucu monoklinik simetriye uygun olarak simetri düzleminde tek yer, diğer düzlemlerde iki farklı yerin olduğu görülmüştür. g ve aşırı ince yapı esas eksen değerleri ve toz spektrumu parametrelerinden paramanyetik merkezin eksensel değerlere sahip ve rombik bozulmaya uğradığı görülmüştür. Spektrumlarda $^{65}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{63}\text{Cu}^{2+}$ çizgileri dipolar etkileşme ve çizgi genişlemesi sebebiyle çözülememiştir. Cu^{2+} 'nın Zn^{2+} iyonu ile tetrahedral bir çevrede rombik bozulmaya uğrayarak yer değiştirdiği anlaşılmıştır.

VO^{2+} katkılı KTO tek kristalinin EPR çalışması optik absorpsiyon spektrum verileri kullanılarak yapılmıştır. EPR spektrumlarında farklı şiddetli iki grup sekizli çizgi kaydedilmiştir. İki farklı spektrum bileşeni ilk bakışta tek kristalin triklinik simetrisi ile örtüşmeyebilir. Gerçekte spektrumda şiddetli çizgiler ligand konumundaki oksalat içine katkılanmış VO^{2+} iyonundan, zayıf şiddetli çizgiler ise hemen hemen aynı yapı ve yerleşime sahip ara boşluklara yerleşmiş iyonlardan kaynaklanmaktadır. Her iki yerin esas eksen değerleri bir çok VO^{2+} katkılı komplekslerde olduğu gibi eksensel simetrik değerlere sahiptir. Tek kristal değerleri toz spektrum ve simülasyon değerleri

ile uyumludur. Vanadyum iyonları K^+ iyonu ile yer değiştirmiştir. Yüklük eksikliği en yakın oksijen atomları tarafından dengelenmektedir.

Alanin basit yapılu bir aminoasittir. Vücut içerisinde protein üretiminde (protein üretiminin % 10'unu karşılar) ve sinir sisteminde sinir sinyallerinin iletiminde önemli bir role sahiptir. Farklı sıcaklıklar altında elde edilen VO^{2+} katkılı *L*-Alanin tek kristalinin EPR spektrumlarının analizi sonucunda üç farklı paramanyetik merkezin varlığı ortaya konmuştur. Spektrumun tarama alanı küçültülerek ayrıntılı spektrumu alındığında çizgilerin 1:2:1 şiddetinde üçe yarıldığı gözlenmiştir. VO^{2+} iyonuna yakın duran NH_2 grubuna bağlı iki hidrojen bu yönelimde özdeş davranmaktadır. Azot yarılmaları çok küçük olduğu için gözlenememiştir. Bazı yönelimlerde hidrojen yarılması çok küçük olmakta bazı yönelimlerde de iki hidrojen farklı davrandığı için çizgi 1:1 şiddetinde yarılmaktadır. *g* ve aşırı ince yapı değerlerine bakıldığında ise paramanyetik merkezin rombik yerel simetri özelliği gösterdiği söylenebilir. Spektrumlarda genel olarak ikinci derece kayma etkisi gözlenmemiştir Bu duruma paramanyetik merkezin V-O bağında spinin çok iyi polarize olması sebep olabilir.

EPR incelemesi yapılan çay örneğinin spektrumunda Fe^{3+} , Mn^{2+} kompleksleri ve semikinon radikali kaydedilmiştir. Başka araştırmacılar tarafından EPR çalışması yapılmış çay numunesinde gözlenen ve Mn çizgilerinin farklı simetrilerde gösterdiği çizgilere atfedilen çizgi gruplarının Fe^{3+} çizgisine ait olduğu gösterilmiştir. Taze yaş çay yaprağında ve siyah çayın sulu çözeltisinde semikinon radikalini şiddetinin çok küçük olduğu ve bu radikalın 140 °C'ye kadar kararlılığını koruduğu görülmüştür. Mn^{2+} iyonuna ait 6 çizgi ise 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kaybolmuştur. Nemli ortamda bekletilen çay örneklerinde semikinon radikalini şiddeti 2 hafta süreyle takip edilmiştir. Radikalın şiddeti ilk 2 gün sonunda yaklaşık 3 kat artmış iki hafta sonunda da belli bir değere ulaştıktan sonra çürümeye başlamıştır. Farklı özellikte tatlandırıcı katılmış çay örneklerinin EPR incelemesi sonucu ise ilginç sonuçlar alınmıştır. Çaya katılan ve günlük hayatta en çok kullanılan beyaz şeker semikinon radikalini ve Mn^{2+} iyonuna ait çizgileri söndürmüştür. Glukoz, fruktoz ve maltoz tatlandırıcıları ise Fe^{3+} çizgisinin şiddetini azaltmıştır. Özellikle şeker hastalarının ve diyet yapanların tercih ettiği sentetik tatlandırıcıların (acesulfam potasyum, aspartam ve sodyum sakarinin) çaya katılması EPR spektrumunda gözlenen paramanyetik merkezler üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.

Siyah çayın EPR incelemesinin ikinci kısmında siyah çayın demine paramanyetik Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} , Cr^{3+} iyonları katkılanmıştır. Çayın yapısında bulunan fenol grupları metallerle bağ yapmaya elverişli yapılardır. Mn^{2+} ve Fe^{3+} iyonları katkılanarak çayın içinde bulunan paramanyetik merkezler tespit edilmiştir. Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılı çay örneklerinin EPR spektrumları ve parametrelerinden paramanyetik merkezin yerel simetrileri eksensel olarak belirlenmiştir. Buna göre VO^{2+} iyonu oktahedral alanda Cu^{2+} iyonu ise tetrahedral alanda kompleks oluşturmuştur. Geçiş metal iyonu (Mn^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+}) katkılı çay örneklerinin 100 °C'de çeşitli sürelerde tutulduktan sonra alınan spektrumlarında geçiş metal iyonlarının yükseltgenerek paramanyetik özelliklerini kaybettikleri, buna karşılık semikinon radikalinin varlığını sürdürdüğü görülmüştür. Tatlandırıcılarla yapılan geçiş metal iyonu katkılanmış siyah çay örneklerinin EPR spektrumlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Buna göre geçiş metal iyonları tatlandırıcılarla değil doğrudan çayın fenolik bileşikleriyle kompleks oluşturmaktadır.

Geçiş metal iyonlarının çayla yapmış oldukları komplekslerden daha ayrıntılı bilgi elde etmek için çayı oluşturan ve metallerle kompleks yaptığı düşünülen katekin gibi bileşiklere saf olarak geçiş metal iyonları katkılanmalıdır ve elde edilebiliyorsa tek kristal yapı analizi ve EPR çalışması yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Abragam, A., Bleaney B., 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford University Press, Oxford, U.K.

Allard, T., Menguy, N., Salomon, J., Calligaro, T., Weber, T., Calas, G., An, B.J., Kwak, J.H., Son, J.H., Park, J.M., Lee, J.Y., Jo, C., and Byun, M.W. (2004). Biological and Antimicrobial Activity of Irradiated Green Tea Polyphenols. Food Chemistry, 88, 549–555.

Aramburu, J.A., Moreno, M., 2004. Electronic Properties of D_{4h} d^9 Complexes Through a Crystal-Field Model: an Appraisal. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 1203-1205.

Arawaka, M., Ebisu, H., and Takeuchi, H., 2002. Anomaly in the Fine-Structure of EPR Spectra of Cr^{3+} Centres in Tl_2ZnF_4 Crystals. Journal of Physics: Condensed Material 14, 8613-8623.

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

Ballhausen, C.J., and Gray, B.G., 1962. The Electronic Structure of Vanadyl Ion, Presented at the Symposium on Ligand Field Theory. Inorganic Chemistry, 1, 111-121
Benedetti, M. F., 2004. Revealing Forms of Iron in River–Born Material from Major Tropical Rivers of the Amazon Basin (Brazil). Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(14), 3079–3094.

Bıyık, R., and Tapramaz, R., 2005. EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped KH_2PO_4 and $KH_3C_4O_8$ Single Crystals. Zeitschrift für Naturforschung, 61a, 171-179.

Bıyık, R., Tapramaz, R. and Karabulut, B., 2003. EPR Study of Cu^{2+} and VO^{2+} Ions in $[NH_4H_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$ Single Crystals. Zeitschrift für Naturforschung, 58a, 499-502.
Bodini, M.E., Del Vale, m.A., Tapia, R., Leighton, F., and Gonzalez, L., 2001. Study of the Iron Catechin Complexes in Dimethyl Sulphoxide Redox Chemistry and Interaction with Superoxide Radical Anion in this Medium. Bollet de la Sociadad Chillena Quimica, 46,3, 309-317.

- Bong-Jeun, A., Jae-Hoon, K., Jun-Ho, S., Jung-Mi, P., Jin-Young, L., Cheorun, J., and Myung-Woo, B., 2004.** Biological and Anti-Microbial Activity of Irradiated Green Tea Polyphenols. *Food Chemistry*, 88, 549-555.
- Bors, W., Michel, C., and Stettmaier, K., 2000.** Electron Paramagnetic Resonance Studies of Radical Species of Proanthocyanidins and Gallate Esters. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 374(2), 347–355.
- Boucher, L.J., Ynan, E.C., Yen, T.F., 1969.** Electron Spin Resonance of Metal Complexes, Plenum, New York 1969.
- Buck R.P., Rondinini, S., Covington, A.K., Baucke, F.G.K., Brett, C.M.A., et al., 2002.** Measurement of pH Definition, Standards, and Procedures. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 74, 2169-2200.
- Carrington, A., 1974.** Microwave Spectroscopy of Free Radicals, Academic Pres, London-New York.
- Carrington, A., and McLachlan, A.D., 1969.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics, London- New York.
- Chen, L., Yang, X., Jiao, H., and Zhao, B., 2002.** Tea Catechins Protect against Lead-Induced Cytotoxicity Lipid Peroxidation, and Membrane Fluidity in HepG2 Cells. *Toxicological Sciences*, 69, 149-156.
- Chi-Hao Wu, and Gow-Chin Yen, 2004.** Antigen Toxic Properties of Cassia Tea (*Cassia tora* L.): Mechanism of Action and the Influence of Roasting Process. *Life Sciences*, 76, 85-101.
- Coinceanainn, M.O., Bonnely, S., Baderschneider, B., and Hynes, M.J., 2004.** Reaction of Iron (III) with Theaflavin: Complexation and Oxidative Products. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 657-663.
- Curie, M., and Speakman, J.C., 1967.** The Crystal Structures of the Acid Salts of Some Dibasic Acids. Part I. A Neutron-Diffraction Study of Ammonium and Potassium Tetroxalate. *Journal of the Chemical Society (A)*, 1862-1869.
- Çemberci, M., 2005.** Kompleks EPR Spektrumlarının Çözümlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 57 Sayfa, Samsun.
- Dalibar, M., and Rakvin, B., 2003.** Displacive and Order–Disorder Behavior of KDP–Type Ferroelectrics on the Local Scale. *Solid State Community*, 129 (6), 375-377.

- De-Song, T., Sheng-Rong, S., and Xun, C., 2004.** Interaction of Catechins With Aluminum in vitro. *Journal of Zhejiang University Science*, 5(6), 668-675.
- Diaz-Caro, J., Garcia-Sole, J., Brava, D., Sanz-Garcia, J.A., Lopez, F.J., and Jaque, F., 1996.** MgO Codoping-Induced Change in the Site Distribution of Cr^{3+} Ions in LiNbO_3 . *Physical Review*, 54 (18), 13042-13046.
- Di Mauro, E., Domiciano, A.M., 2001.** EPR of the $\text{CuBr}_4(\text{NH}_3)_2^{2-}$ Paramagnetic Centre in Ammonium Bromide. *Physica B*, 304, 398-403.
- Dong, H.N., Wu, S.Y., and Li, P., 2004.** Theoretical Explanation of EPR parameters for Cu^{2+} Ion in TiO_2 Crystal. *Physica Status Solidi (b)*, 241(8), 1935–1938.
- Eremina, T.A., Eremin, N. N., Kuznetsov, V. A., Okhrimenko, T. M., Furmanova, N. G., Efremova, E. P., and Urusov, V. S., 2002.** Characterization of Defects Generated by Di- and Trivalent Cations in the Potassium–Dihydrogen Phosphate Structure and Their Influence on Growth Kinetics and Face Morphology. *Crystallography Reports*, 47, Suppl. 1, 76–85
- Ferrara, L., Montesano, D., and Senatore, A. (2001).** The Distribution of Minerals and Flavonoids in the Tea Plant (*Camellia Sinensis*). *Il Farmaco*, 56, 397–401.
- Fujimato, M., and Janecka J., 1971.** Paramagnetic Resonance of Cu(II) Complexes in Deuterated Amino Acid Crystals: Dimethylalanine, α -Glycine, and L-Alanine. *The Journal of Chemical Physics*, 55 (3), 1152-1156.
- Garces, N. Y., Stevens, K. T., Halliburton, L. E., Yan, M., Zaitseva, N. P., and DeYoreo, J. J., 2001.** Optical Absorption and Electron Paramagnetic Resonance of Fe Ions in KDP Crystals. *Journal of the Crystal Growth* 225, 435–439.
- Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V., and J. Lakshmana, Rao, 2001.** EPR and Optical Absorption Studies on VO^{2+} Doped in Cobalt Maleate Tetrahydrate Single Crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 307, 117-125.
- Gordy, J.E., 1981.** Theory and Applications of Electron Spin Resonance, John-Wiley and Sons Inc., London.
- Hao, C.W., and Chin, G.Y., 2004.** Antigen Toxic Properties of Cassia Tea (*Cassia tora* L.): Mechanism of Action and the Influence of Roasting Process. *Life Sciences*, 76, 85-101.

Harriman, J.E., 1978. The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic Press, New York.

Hayakawa, F., Ishizu, Y., Hoshino, N., Yamaji, A., Ando, T., and Kimura T., 2004. Prooxidative Activities of Tea Catechins in the Presence of Cu^{2+} . Bioscience Biotechnology of Biochemistry, 68(9), 1825-1830.

Hoffmann, S.K., Goslar, J., 1982. Crystal Field Theory and EPR Parameters in D_{2d} , and C_{2v} Distorted Tetrahedral Copper (II) Complexes. Journal of the Solid State Chemistry, 44, 343-353.

Hirota, S., Miki, H., Fukui, K., Maeda, and Hirota K.S., 2002. Coloring and Habit Modification of Gyrated KDP Crystals as Functions of Supersaturation and Dye Concentration. Journal of the Crystal Growth, 235, 541–546.

http ://clevelandcrystals.com (For Large KDP Crystals Growing and Applications, visit [http ://clevelandcrystals.com](http://clevelandcrystals.com)).

http://saglik.tr.net/beslenme_sagligi_cay.shtml

Ikeya, M., 1993. New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. London

Jain, V. K., 1980. Physica Statatus Solidi (B) 97, 337.

Jerzykiewicz, M., Drozd, J., and Jezierski, A. 1999. Organic Radicals and Paramagnetic Metal Complexes in Municipal Solid Waste Composts, an EPR and Chemical Study. Chemosphere, 39(2), 253–268.

Jo, C., Son, J. H., Lee, H. J., and Byun, M. W. 2003. Irradiation Application for Color Removal and Purification of Green Tea Leaves Extract. Radiation Physics of Chemistry, 66, 179–184.

Kaminow, P., 1974. Introduction to Electro Optic Devices, Academic Press, New York
Kasthurirengan, S., and Soundarajan, S., 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Journal of Magnetic Resonance, 19, 357-364.

Karabulut, B., İlkin, İ., and Tapramaz, R., 2005. EPR and Optical Absorption Studies of VO^{2+} Doped Trisodium Citrate di-Hydrate Single Crystals. Zeitschrift für Naturforschung, 60a, 95-100.

- Karabulut, B., Tapramaz, R., and Bulut, A., 1999.** EPR Studies of Cu^{2+} in *dl*-Aspartic Acid Single Crystals. *Zeitschrift für Naturforschung*, 54a, 256-260.
- Karabulut, B.; and Tapramaz, R., 1999.** EPR Spectra of VO^{2+} Doped Ammonium Oxalate Monohydrate Single Crystals. *Zeitschrift für Naturforschung*, 54a, 370–374.
- Karabulut, B., 1998.** Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 168 Sayfa, Samsun.
- 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 ve VO^{2+} Katkılandırılmış $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tuzu ile Işınlanmış L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür, $(\text{CH}_3)_3\text{NHBf}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CaCl}_4$ Tuzlarının EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 Sayfa, Samsun.
- Koga, H. and Hukuda, K., 1968.** Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{++} in KH_2PO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan* 25, 630-631.
- Köksal, F., and Kartal, İ., and Karabulut B., 1999.** Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{2+} in KHCO_3 Single Crystals, *Zeitschrift für Naturforschung*, 54a, 177-179.
- Köksal, F., Kartal, İ., and Uzun, F., 1996.** Electron Paramagnetic Resonance of Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Solid State Commun.*, 98, 1087-1090.
- Krebs, J.J., Stauss, G.H., 1977.** EPR of Cr^{2+} ($3d^4$) in Gallium Arsenide: Jahn-Teller Distortion and Photoinduced Charge Conversion. *Physical Review B*, 16 (3), 971-973.
- Kumomato, M., Sonda, T., Nagayama, K., and Tabata, M., 2001. Effects of pH and Metal Ions on Antioxidative Activities of Catechins. *Bioscience. Biotechnology of Biochemistry*, 65(1), 126-132.
- Lucjac, W., and Skrzydlewska, E. 2005.** Antioxidative Properties of Black Tea. *Preventive Medicine*, 40, 910–918.
- Mabbs, F.E., and Collison, D., 1992.** Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds, *Studies in Inorganic Chemistry* 16, Elsevier Science Publishers.
- Misra, S.K., Sun, J., and Li, X., 1991.** EPR and Optical Absorption Studies of a VO^{2+} Doped $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single Crystal. *Physica B*, 159, 321-329.
- Misra, S.K., and Wang, C., 1989.** EPR of VO^{2+} in $\text{Cd}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal: Superhyperfine Interaction With Ligand Protons. *Physica B*, 168, 170-176.

- Morsy, M. A., and Khaled, M. M. (2002).** Novel EPR Characterization of the Antioxidant Activity of Tea Leaves. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 1271–1277.
- Morton, J.R., and Preston, K.F., 1983.** EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two Circle Goniometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.
- Murali, A., Rao, J.L., and Subbaiah, A.V., 1997.** Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies on Vanadyl Doped in Alkali Tetraborate Glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 257, 96.
- Murav'ev, V.I., 2004.** Interpretation of the Parameters of the EPR Spectra of Transition Metal Complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31 (12), 883-894.
- Nabors, L. A., and Robert, C. G., 1991.** *Alternative Sweeteners*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York.
- Narasimhulu, K. V., and Rao, J. L., 1997.** A Single Crystal EPR Study of VO^{2+} Ions Doped in $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton Salt. *Spectrochim. Acta Part A* 53, 2605 (1997).
- Narayana, M., Sathyanarayan, S.G., and Sastry, G. S., 1997.** *Molecular Physics*, 31, 96.
- Narayana, M., Sathyanarayan, S.G. and Sastry, G.S., 1976.** Covalency Effects on the ESR Spectra of VO^{2+} in Hexaaqua Magnesium di-Hydrogen Ethylenediaminetetraacetic acid. *Molecular Physics* 31(1), 203-207
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.H., Ptacek, C.J., and Blowes, D.W., 2000.** Negative pH and Extremely Acidic Mine from Iron Mountain, Colifornia. *Environmental Science Technology*, 34, 254-258.
- Padiyan, D. P., Muthukrishnan, C., and Murugesan, R., 2003.** EPR of VO^{2+} in $\text{Calcium}(\text{picrate})_2(2,2'\text{-bipyridyl})_2$: Studies on Molecular Orbital Coefficients. *Journal of Molecular Structure*, 648, 1-8.
- Parish, R.V., 1990.** *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Harwood Ltd.
- Podder, J., 2002.** The Study of Impurities Effect on the Growth and Nucleation Kinetics of Potassium Dihydrogen Phosphate. *Journal of. Crystal Growth*, 237–239.
- Radhakrishna, S., and Salagaram, M., 1983.** Orientational (EPR) Study of Vanadyl Ion in Potassium Hydrogen Oxalate Lattice. *Solid State Community*, 47, 77-82.

- Rao, T. B., and Narayana 1981.** A Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} in Low-Symmetry Crystal Fields. *Physica Status Solidi (B)*, 106, 601-606.
- Rao, K.V.S., Sastry, M.D., and Venkateswarlu, P. 1968.** Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals. *Journal of Chemistry Physics.*, 49, 4984-4988.
- Ravikumar, R.V.S.S.N. et al, 2002.** Tetragonal Site Transition Metal Ion Doped Sodium Phosphate Glasses. *J. Alloys and Comp.* 337, 272–276.
- Rijken, P. J., Wiseman, S. A., Weisgerber, U. M., Van Mierio, C. A. J., Quinian, P. T., Van de Put, F., Balentina, D. A., and Robinson, I. P. 2001.** Antioxidant and Other Properties of Green and Black Tea. *Handbook of Antioxidants*, pp 371–399. New York: Basel.
- Oakes J. and Café, M. C., 1973.** Magnetic-Resonance Studies of the Interactions Between Bovine-Serum Albumin and Surfactants. 2. Effect of Surfactants on the Structure of Bovine-Serum Albumin. *European Journal of Biochemistry*, 36, 559-563.
- Olivié–Lauquet G., Allard, T., Bertaux, J., and Muller J. P., 2000.** Crystal Chemistry of Suspended Matter in Tropical Hydrosystem, Nyong Basin (Cameroon, Africa). *Chemical Geology*, 170, 113–131.
- Olivié–Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., and Muller, J. P. 1999.** Chemical Distribution of Trivalent Iron in Riverine Material from Tropical Ecosystem: A Quantitative EPR Study. *Water Resource*, 33(11), 2726–2734
- Otani, A., and Makhisima, S., 1969.** Electron Spin Resonance of Cu^{2+} Ion in Ferroelectric KDP Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 26 (1), 85–90.
- Satyanarayana, N., 1986.** EPR Studies of Cu^{2+} Ion in $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 47, 55-58.
- Salikhov, T., Walczak, T., Lesniewski, P., Khan, N., Iwasaki, A., Comi, R., Buckey, J., and Swartz, H.M 2005.** EPR Spectrometer for Clinical Applications, . *Magnetic Resonance Med.*, 2005. © 2005 Wiley-Liss, Inc.
- Sariri, R., Najafi, and Arasteh, A., 2005.** The Effect of Cellulose Extracted from Symbiotic Tea Fungies on the Quality of Iranian Tea. *Enzyme and Microbial Technology*, 39 (2), 311-317.

- Sougandi, I.; Venkatesen, R.; Rao, P.S., 2004.** Single Srystal EPR Study of Cu^{2+} in Cobalt Ammonium Phosphate Hexahydrate: a Case of Low Hyperfine Coupling Constant and Measurement of Spin Lattice Relaxation Times. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2653-2650.
- Seif, S., Bhat, K., Bata, A.K., Aggarwal, M. D.,and Lal, R. B. 2004.** Effect of Cr(III) Impurity on the Growth Kinetics of Potassium Dihydrogen Phosphate and Triglycine Sulfate Crystals Grown from Aqueous Solutions. *Material Letters*, 58, 991-994.
- Smith, D.W., 1976.** Cholorocuprates, *Coordination Chemistry Reviews* 21 93-158
- Swartz, H.M., and Bolton, J.R., 1972. *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, New York.
- Tapramaz, R., Bıyık, R., and Çemberci, M., 2005.** Karmaşık Tek Kristal EPR Spektrumlarının EPR İncelenmesi, Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları ,Fizik Çalıştayı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 8-9 Temmuz 2005.
- Tapramaz, R., Karabulut, B. and Köksal, F., 2000.** EPR Spectra of VO^{2+} and Cu^{2+} Ions in di-Ammonium D-Tartrate Single Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1367-1372.
- Venkarataman, B., 1966.** Five Decades of in India. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 34, 273-305.
- Viswanath, A.K., and Radhakrishna, S., 1991.** EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symetry Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52, 227-248.
- Wang, Y., and Reardon, E.J., 2001.** Activation and Regeneration of a Soil Sorbent for Defluoridation of Drinking Water. *Applied Geochemistry*, 16, 531-539.
- Weil, J.A., Bolton, J. R. and Wertz, J. E. 1993.** *Electron Paramagnetic Resonance*, Mc-Graw-Hill, Canada.
- Wheeler, D.S., and Wheeler, W.J. 2004.** The Medicinal Chemistry of Tea. *Drug Development Research*, 61, 45–65.
- Wertz, J.E., and Bolton, J.R., 1972.** *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Mc-Graw-Hill, New York.
- Yao, L., Liu, X., Jiang, Y., Caffin, N., D’Arcy, B, et all., 2006.** Compositional Analysis of Teas from Australian Supermarkets. *Food Chemistry*, 94, 115-112.

Yen T. F., Boucher, L.J., and Tynan, E.C., 1969. Electron Spin Resonance of Metal Complexes, Plenum, New York.

Yerli, Y., 2002. Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 130 Sayfa, Samsun.

Yerli, Y., Karadag, A., and Koksall, F. 2002. EPR of Cu^{2+} in Cadmium Saccharin $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{HydEt-en})_2]$ Complexes in Single-Crystal and Powder Forms. Applied Magnetic Resonance, 23 (1) 43-49.

Yordonov, N.D., Pachova, Z., 2005. Gamma-Irradiated Dry Fruits, An Example of Wide Variety of Long-Time Dependent EPR spectra, Spectrochimica Acta Part A, 63, 891-895.

Zernike, F., and Midwinter, J.E., 1973. Applied Nonlinear Optics, John Wiley and Sons, New York .

ÖZGEÇMİŞ

15-07-1976 tarihinde Samsun'un Havza ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Samsun'da tamamladım. 1993 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdim. 1997 yılında mezun oldum. Aynı yıl Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. 1998 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi oldum. 2000 yılında yüksek lisans eğitimimi tamamladım ve aynı yıl doktora eğitimime başladım. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.