

**BAZI PULS EPR DENEYLERİNİN
ÇARPIM İŞLEMCİ KURAMIYLA
İNCELENMESİ**

TÜLAY EREN KURAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI**

T.C.
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI PULS EPR DENEYLERİNİN ÇARPIM İŞLEMCİ
KURAMIYLA İNCELENMESİ

Tülay EREN KURAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Azmi GENÇTEN

SAMSUN 2006

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 03/07/2006 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL

Üye : Prof. Dr. Necati MENEK

Üye : Dç. Dr. Azmi GENÇTEN

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2006

Prof. Dr. NUR ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BAZI PULS EPR DENEYLERİNİN ÇARPIM İŞLEMCİ KURAMIYLA İNCELENMESİ

ÖZET

Çarpım işlemci tekniği, zayıf bağlaşımlı spin sistemlerinin NMR deneylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikle, deneysel sonuçlar analitik olarak elde edilebilmektedir. NMR ve EPR spektroskopilerinin benzerliğinden yola çıkılarak, çarpım işlemcilerin, mikrodalga puls, elektron zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienleri altındaki gelişimleri kolayca elde edilebilir. Bu çalışmanın ilk kısmında, SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) spin sistemleri için iki pulslu spin yankı EPR deneyi, çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir. FID'yi temsil eden $I_z(S_y\sigma_y)$ değerleri elde edilmiş ve şiddet dağılımları belirlenmiştir.

Puls EPR deneylerinin çoğu, mikrodalga ve radyo frekansı pulslarını aynı anda içermektedir ve bunların bazıları seçici pulslardır. Seçici mikrodalga pulsu ile izinli elektron geçişlerinden biri ve seçici radyo frekansı pulsu ile de izinli çekirdek geçişlerinden biri oluşturulmaktadır. SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin, seçici mikrodalga ve radyo frekansı puls Hamiltonienleri altındaki gelişimleri bilinmektedir. Çalışmanın ikinci kısmında, seçici radyo frekansı pulsu içeren Mims ENDOR deneyi, bilinen bu değerler kullanılarak SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla, analitik olarak incelenmiştir.

Davies tipi Time-Domain ENDOR deneyini, SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemlerinde çarpım işlemci kuramıyla inceleyebilmek için gerekli seçici mikrodalga pulslar ilk defa bu çalışmada bulunmuş ve çalışmanın üçüncü kısmında anlatılmıştır. Çalışmanın son bölümünde bulunan bu pulslar kullanılarak, SI , SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için Time-domain ENDOR deneyi çarpım işlemci kuramıyla incelenmiştir. Elde edilen analitik sonuçlar, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çarpım işlemci kuramı, ENDOR, Spin yankı, Seçici puls, Time-domain ENDOR.

**THE INVESTIGATION OF SOME PULS EPR EXPERIMENTS
BY USING PRODUCT OPERATOR THEORY**

ABSTRACT

Product operator technique is widely used in pulse NMR experiments of weakly coupled spin systems. By using this technique, experimental results can be analytically obtained. By considering the analogy of NMR and EPR spectroscopies, evolutions of product operators under the m.w pulse, electron zeeman and hyperfine interaction Hamiltonians can be easily obtained. In the first section of this study, two pulse spin-echo EPR experiment for SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) spin systems was analytically investigated by product operator theory. $Tr(S_y\sigma_5)$ values representing FID's were found and signal intensity distributions were defined.

Most of puls EPR experiments consist of m.w and r.f pulses at the same time and some of these pulses are selective. By using selective m.w pulse, one of the allowed electron transition and by using selective r.f pulse one of the allowed nuclear transitions are performed. For SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin system, evolutions of product operators under the selective m.w pulse and r.f pulse Hamiltonians are known. In the second section of the study, product operator theory of Mims ENDOR experiment having a selective r.f pulse for SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin system was analytically investigated by using these known values.

In order to investigate the product operator theory of Davies type Time-domain ENDOR experiment required selective m.w pulses for SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) and SI ($S=1/2$, $I=1$) spin systems were found first in this study and they are presented in the third section of the study. In the last section of the study, by using these obtained pulses, product operator theory of Time-domain ENDOR experiment was investigated for SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) and SI ($S=1/2$, $I=1$) spin systems. Obtained analytical results were compared with the experimental ones.

Key Words: Product operator theory, ENDOR, Spin echo, Selective pulse, Time-domain ENDOR.

TEŐEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca karşılaőtığım zorlukları aőabilmem için yardımlarını hiç esirgemeyen, bana her konuda yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Azmi GENÇTEN'e en derin saygılarımla teőekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim süresince yardımlarını esirgemeyen İrfan ŞAKA hocama ve Fen Fakóltesi Fizik Bölümündeki hocalarıma teőekkür ederim.

TÜLAY EREN KURAK

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş	1
1.2 Literatür Özeti	3
1.3 Tezin Amacı	5
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)'in Temel İlkeleri	7
2.1.1 Açısal Momentum, Spin, Manyetik Moment	7
2.1.2 Manyetik alanın Etkisi ve Rezonans Frekansı	10
2.2 EPR'de Spin Hamiltonien	11
2.2.1 Elektron Zeeman Hamiltonieni (H_{ez})	11
2.2.2 g Çarpanı	13
2.2.3 Çekirdek Zeeman Hamiltonieni ve Kimyasal Kayma (H_{nz})	14
2.2.4 Aşırı İnce Yapı Etkileşme Hamiltonieni (H_{aiy})	17
2.2.5 Mikrodalga Puls Hamiltonieni (H_{md}) ve Radyo Frekansı Puls Hamiltonieni (H_{rf})	20
2.3 Elektron Nuclear Double Rezonans (ENDOR)	21
2.3.1 ENDOR'un Temel İlkeleri	21
2.3.2 ENDOR'da Enerji Seviyeleri ve Bu Seviyeler Arasındaki Geçişler	23
2.4 Yoğunluk Matrisi Kuramı	27
2.4.1 EPR'de Algılama	27
2.5 Çarpım İşlemci Kuramı	28
2.5.1 Spin İşlemciler Üzerine Mikrodalga Puls ve Radyo Frekansı Puls Hamiltonienlerinin Etkisi	33
2.5.2 Spin İşlemciler Üzerine Elektron Zeeman ve Çekirdek Zeeman Hamiltonienlerinin Etkisi	35
2.5.3 Spin İşlemciler Üzerine Aşırı İnce Yapı Etkileşme Hamiltonieninin Etkisi	37

3. MATERYAL VE METOT	41
3.1 Puls EPR	41
3.2 Spin Yankı	44
3.2.1 İki Pulslu Spin Yankı	45
3.3 Seçici Puls	46
3.4 Puls ENDOR	48
3.4.1 Mims ENDOR	49
3.4.2 Davies ENDOR	50
3.4.3 Davies Tipi Time-Domain ENDOR	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1 SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) Spin Sistemlerinde, İki Pulslu Spin Yankı EPR Deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	53
4.1.1 SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$ $n=1,2,3$) Spin Sistemlerinde, İki Pulslu Spin Yankı EPR deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	53
4.1.1.1 SI Spin Sistemi	54
4.1.1.2 SI_2 Spin Sistemi	56
4.1.1.3 SI_3 Spin Sistemi	57
4.1.2 SI_n ($S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) Spin Sistemlerinde, İki Pulslu Spin Yankı EPR Deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	58
4.1.2.1 SI Spin Sistemi	58
4.1.2.2 SI_2 Spin Sistemi	60
4.1.2.3 SI_3 Spin Sistemi	61
4.2 Mims ENDOR Deneyinin SI ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	62

4.3 SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler	66
4.3.1 SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler	66
4.3.2 SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler	67
4.3.3 SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler	68
4.4 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ve SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	70
4.4.1 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ve SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	71
4.4.1.1 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi	71
4.4.1.2 SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi	74
4.4.2 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	76
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
5.1 İki Pulslu Spin Yankı EPR deneyinin, SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) Spin Sistemleri için Çarpım İşlemci Kuramı ile İncelenmesi	79
5.2 Mims ENDOR Deneyinin SI ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi;	81
5.3 SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Seçici Mikrodalga Pulsların Elde Edilmesi	81
5.4 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Puls Deneyinin SI , SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi	82
5.5 Öneriler	83

KAYNAKLAR	84
EKLER	88
EK-1	88
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER VE KISALTMALARIN LİSTESİ

e	Elektronun yükü
ν	Elektromanyetik ışınımın frekansı
μ	Manyetik moment
μ_l	Orbital manyetik moment vektörü
β	Elektron bohr manyetonu
S	Elektron spin açısal momentumu
S_z	Elektron spin açısal momentumun z bileşeni
I	Çekirdek spin açısal momentumu
I_z	Çekirdek spin açısal momentumun z bileşeni
μ_s	Spin manyetik moment vektörü
g_e	Elektronun g faktörü
γ	Elektronun jromanyetik oranı
\mathcal{H}	Hamiltonien
\mathcal{H}_{ez}	Elektron zeeman Hamiltonieni
\mathcal{H}_{nz}	Çekirdek zeeman Hamiltonieni
\mathcal{H}_{aiy}	Aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni
\mathcal{H}_{md}	Mikrodalga puls Hamiltonieni
\mathcal{H}_{rf}	Radyo frekansı puls Hamiltonieni
B_0	Dış manyetik alan
J	Toplam açısal moment
μ_j	Toplam açısal moment vektörü

g_j	Spektroskopik yarıлма çarpanı
μ_I	Çekirdek manyetik moment vektörü
g_n	Çekirdeğin g faktörü
β_n	Çekirdek manyetonu
σ	Perdeleme sabiti
a	Aşırı ince yapı sabiti
Ω_s	Elektronun larmor frekansı
Ω_I	Çekirdeğin larmor frekansı
ω_{md}	Mikrodalga pulsunun frekansı
ω_{rf}	Radyo frekansı pulsunun frekansı
O	Çarpım işlemci
$\sigma(t)$	Herhangi bir t anındaki Yoğunluk Matris işlemcisi
M_z	z yönündeki mıknatıslanma
NMR	Çekirdek Manyetik Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
ENDOR	Elektron Çekirdek Double Rezonans
T_1	Spin-örgü durulma zamanı
T_2	Spin-spin durulma zamanı
SİB	Serbest İndüksiyon Bozunması
FT	Fourier dönüşümü

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Manyetik alan içerisinde elektron manyetik momentinin yönelimleri	7
Şekil 2.2	r yarıçaplı çember etrafında v hızıyla dönen e yüklü bir parçacığın oluşturduğu $\vec{\mu}$ manyetik dipol moment vektörü. Manyetik dipol moment vektörü çember düzlemine diktir.	8
Şekil 2.3	Elektronun manyetik momentinin z bileşeninin mümkün değerleri	10
Şekil 2.4	Serbest elektron için enerjinin B_0 alanına göre değişimi.	12
Şekil 2.5	Spini 1 olan çekirdeğin B_0 manyetik alanı içindeki enerji seviyeleri.	15
Şekil 2.6	Uygulanan \vec{B}_0 dış manyetik alanın etkisi ile çekirdekte oluşan \vec{B}_1 manyetik alanının gösterimi.	16
Şekil 2.7	Etil alkolün homojen manyetik alan içinde gözlenen ^1H NMR spektrumu.	17
Şekil 2.8	Elektron manyetik momenti ile çekirdek manyetik momentinin etkileşmesi.	18
Şekil 2.9	Hidrojen atomunda aşırı ince yapı etkileşmesi sonucu oluşan enerji düzeyleri, bu düzeyler arasındaki elektron geçişleri ve bu geçişler sonrası gözlenecek spektrum çizgileri.	20
Şekil 2.10	Başlangıçta z yönünde olan manyetizasyonun uygulanan mikrodalga pulsunun etkisiyle y yönüne yönelmesi ve hızları farklı olan spinlerin birbirinden ayrılması.	21
Şekil 2.11	SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde ENDOR ve EPR geçişleri	23
Şekil 2.12	SI ₄ ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde ENDOR ve EPR geçişleri ve bu geçişler sonrası gözlenecek pikler.	25
Şekil 2.13	Zayıf aşırı ince yapı durumunda ENDOR spektrumunda ortaya çıkacak olan pikin gösterimi.	25
Şekil 2.14	Orta aşırı ince yapı durumunda ENDOR spektrumunda gözlenecek pikler.	26

Şekil 2.15	Güçlü aşırı ince yapı durumunda, ENDOR spektrumunda gözlenecek pikler.	26
Şekil 2.16	a) x yönünde uygulanan radyo frekansı pulsunun (βI_x) etkisiyle z ve y yönündeki manyetizasyonların dönme yönleri b) y yönünde uygulanan radyo frekansı pulsunun (βI_y) etkisiyle z ve x yönündeki manyetizasyonların dönme yönleri.	35
Şekil 3.1	\vec{B}_1 alanının uygulanma süresine göre, \vec{M}_0 mıknatıslanma vektörünün davranışı: a) $t_p=0$, b) $t_p=\pi/2\gamma B_1$ ve c) $t_p=\pi/\gamma B_1$.	42
Şekil 3.2	Puls EPR deneyini tarif eden dönme sistemi diyagramları. a) Bir B_1 mikrodalgafrekans alanı B_0 a dik olarak uygulanır. B_1 in sürekliliği, 90° pulsu ile net mıknatıslanmayı y' doğrultusuna döndürür, b-c) Spinler $x'-y'$ düzleminde spin-spin (T_2) ve z doğrultusundaki spin-örgü (T_1) presasyonu ile durulmaya başlar, d) denge mıknatıslanması B_0 üzerine geri döner.	42
Şekil 3.3	a) Bir $\pi/2$ pulсандan sonra elde edilen SİB sinyali, b) SİB'nin Fourier dönüşümü.	44
Şekil 3.4	Spin yankı'EPR deneyinin şematik gösterimi.	45
Şekil 3.5	a) İki pulslu spin yankı'nın puls dizisi ve b) z yönündeki manyetizasyona, iki pulslu spin yankı'nın puls dizisinin uygulanması sonucu manyetizasyonun alacağı durumlar.	46
Şekil 3.6	SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, izinli elektron ve çekirdek geçişlerinin gösterimi ve bu geçişleri sağlayacak olan seçici pulsların çarpım işlemciler ile temsili.	47
Şekil 3.7	Mims ENDOR puls dizisi.	50
Şekil 3.8	Davies ENDOR puls dizisi.	51
Şekil 3.9	Davies tipi time-domain ENDOR puls dizisi.	52
Şekil 4.1	İki pulslu spin yankı puls EPR deneyinin puls dizisi.	55

Şekil 4.2 SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde enerji seviyeleri, bu seviyeler arasındaki izinli EPR geçişleri ve bu durumda oluşacak seçici mikrodalga puls işlemcileri.

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemciler.	29
Tablo 2.2	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde, bazı çarpım işlemcilerin matris şekillerinin ve kartezyen biçimlerinin gösterimi.	31
Tablo 2.3	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde seçici mikrodalga ve radyo frekansı puls işlemcileri.	32
Tablo 2.4	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemcilerin; 90^0 mikrodalga puls, 90^0 radyo frekansı puls, elektron zeeman, çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienleri altındaki gelişimleri.	40
Tablo 4.1	SI_n ($S=1/2, I=1/2, n=1,2,3$) spin sisteminde gözlenebilir bazı çarpım işlemciler için \hat{I}_z (S_yO) değerleri.	56
Tablo 4.2	SI_n ($S=1/2, I=1, n=1,2,3$) spin sisteminde gözlenebilir bazı çarpım işlemcileri için \hat{I}_z (S_yO) değerleri.	60
Tablo 4.3	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemcilere $S^\alpha I_x = \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x)$ seçici radyo frekansı pulsunun uygulanması sonucu oluşan yeni ifadeler..	65
Tablo 4.4	SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemcilere $S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z)$ seçici mikrodalga pulsunun uygulanması sonucu oluşan yeni ifadeler.	73
Tablo 4.5	SI_2 ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde, seçici mikrodalga pulsundaki $2S_x I_{z1}$ ifadesinin bazı işlemcilere uygulanması sonucu elde edilen yeni ifadeler.	75
Tablo 4.6	SI_2 ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde, seçici mikrodalga pulsundaki $4S_x I_{z1} I_{z2}$ ifadesinin bazı işlemcilere uygulanması sonucu elde edilen yeni ifadeler.	76

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Bütün spektroskopi çeşitleri moleküllerin, atomların ve çekirdeğin enerji düzeylerini belirleyerek, bu düzeyler arasındaki geçişlerin gözlenmesi esasına dayalıdır. Moleküler yapı ile ilgili bilgilerin çoğu moleküler soğurma spektrumunun analizinden elde edilir. Bu spektrum, elektromanyetik ışın demetinin numunenin içinden geçirilerek meydana gelen zayıflamanın, ışınımın dalga boyu ya da frekansına karşı ölçülmesi ilkesine dayanarak elde edilir. Elde edilen spektrumdaki çizgiler veya bantlar molekülün enerji düzeyleri arasındaki geçişleri temsil eder.

Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesi esasına dayalı olan Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi, maddenin iç yapısı hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Bu etkileşme esnasında madde üzerine düşen çeşitli dalga boylarındaki bazı ışınlar madde tarafından soğurulur ve bu soğurma sonucunda oluşan spin durumları arasındaki geçişler EPR’de gözlenir. EPR’nin çalışma konuları, paramanyetik moleküller, serbest radikaller, yüksek enerjili radyasyona maruz kalmış yapılar, nokta kusurlar, renk merkezleri, biradikaller ve triplet durumlarıdır.

EPR’de temel ilke incelenecek yapının serbest elektron barındırıp barındırmadığıdır. Başka bir deyişle incelenecek örnek paramanyetik özelliğe sahip olmalıdır. Eşlenmemiş elektronlar serbest ortamda rastgele yönelmiş halde manyetik alana konulduklarında alana paralel yada antiparalel olarak yönelirler. Sisteme, bu oluşan enerji düzeyleri arasındaki fark kadar enerji verilirse, spin durumları arasında bir geçiş meydana gelebilir. EPR bu tip geçişleri inceleyen spektroskopi dalıdır.

Serbest elektron sadece dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisinde değil yakınında bulunan spini sıfırdan farklı çekirdeklerin ve diğer paramanyetik merkezlerin oluşturduğu yerel manyetik alanların da etkisindedir. Bu etkileşmeler nedeniyle EPR, paramanyetik iyonun iç yapısının yanı sıra, yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında da detaylı bilgi vermektedir. Paramanyetik maddedeki eşlenmemiş elektronun yeri ve çevresi hakkındaki bilgi, EPR spektrumundaki; çizgi genişliği, çizgi şiddeti, çizgi konumu ve çizgi yarılması gibi özelliklerden yararlanılarak elde edilir.

Durgun manyetik alan B_0 'a zamanla değişmeyen mikrodalga pulsu B_1 'in eklenmesi ve bu puls ile manyetizasyonun altüst edilip dengeye dönüşünün izlenmesi esasına dayalı olan Puls EPR tekniği ile daha büyük yapılar hakkında bilgi edinilebilmektedir. 80'li yıllardan sonra elde edilen ticari spektrometreler ile bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır. Puls EPR tekniğinde, her geçen gün amaca yönelik puls dizileri oluşturulmaktadır.

Serbest elektron çok sayıda çekirdekle etkileştiğinde analizi zor bir spektrumla karşılaşılabılır. Bu spektrumların çözünürlüğünü artırarak, elde edilecek bilginin daha net bir şekilde ölçülmesini sağlayan puls EPR tekniklerinden biri olan Elektron Nükleer Double Rezonans (ENDOR) tekniği, mikrodalga ve radyo frekansı uyarım pulslarını içermektedir. EPR tekniğinden farklı olarak ENDOR tekniğinde elektron geçişleri değil çekirdek geçişleri gözlenmektedir. Bu teknikte, özdeş olmak koşulu ile her çekirdek gurubundan iki pik gözlenmektedir. Bu durumda ortaya anlaşılması kolay, sade bir spektrum çıkmaktadır. EPR'ye göre çözücü gücü fazla olan ENDOR spektroskopisi, büyük ve karmaşık molekülleri inceleyen organik ve biyokimyacıların dikkatini çekmektedir (Hoffmann, 2003).

Elektron Paramanyetik Rezonans bir kuantum olayıdır. Kuantum mekaniksel yaklaşımların temeli yoğunluk matrisine dayanmaktadır. Büyük spin sistemlerine uygulanan karmaşık pulslu deneylerin tam bir analizi için yoğunluk işlemci kuramı dikkate alınmıştır. 'Çarpım İşlemci' kuramı olarak bilinen bu tekniğin temelini yoğunluk matrisi oluşturmaktadır. Çarpım işlemci kuramı, zayıf çiftlenimli sistemlerde puls EPR ve puls NMR deneylerinin analitik olarak incelenmesinde kullanılmaktadır.

EPR ve NMR'ın temelini oluşturan manyetik rezonans olayı başlangıçta fizik, kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlarken, şimdilerde tıpta klinik amaçlı kullanılmaktadır. Manyetik rezonans olayındaki durulma zamanları, normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir. Manyetik Rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır (Apaydın, 1991).

1.2 Literatür Özeti

Paramanyetik maddelerin uzaysal dağılımı, dinamiği, geometrik ve elektronik yapısı hakkında bilgi veren EPR tekniğinin ilk başarılı gözlemi, Rusya'daki Kazan State Üniversitesinde, E.K.Zavoisky tarafından 1944 yılında yapılmıştır. Zavoisky $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tozuna uyguladığı çalışmasında, 4.76 mT manyetik alan civarında ve 133 MHz frekansında bir emilim çizgisi saptamıştır. İki yıl sonra Zavoisky ilk EPR deneyini, yaklaşık olarak 3GHz (S band) mikrodalga frekansında devam ettirmiştir. 1958'de Blume 17.4 MHz frekansında, oda sıcaklığında ve 0.62 mT manyetik alan değerinde sodyum amonyak çözeltisinin spin yankısını gözlemiştir.

30, 40 yıl önce küçük moleküllerin yapılarının tayininde EPR tekniği kullanılmakta iken geliştirilen Puls EPR tekniği ile daha büyük moleküllerin yapıları hakkında bilgi edinilmeye başlanmıştır. Puls EPR tekniği ile ilgili ilk çalışmalar, 1960'lı yıllarda Bell laboratuvarlarında, Bill Mims önderliğinde yapılmıştır. 70'li yıllarda bir kaç araştırma merkezi ile sınırlı kalmıştır. 1980'li yıllarda hızlı bir gelişim geçiren Puls EPR tekniğinin bu yıllarda X bandı frekanslarında çalışan ticari spektrometreleri üretilmeye başlamıştır. 1990'lı yıllarda da yüksek alanlı W bandı frekanslarında çalışan ticari Puls EPR spektrometreleri üretilmiştir. Son yıllarda Puls EPR ile ilgili çalışmalar Schweiger'in grubunda yapılmıştır (Schweiger, 1991; Van Doorslaer ve Schweiger, 2000; Schweiger ve ark., 2001). Bu konuyla ilgili başvurulacak en önemli kaynak Schweiger ve Jeschke tarafından yazılmış bir kitaptır (Schweiger ve Jeschke, 2001). Puls EPR ile ilgili bu kadar önemli çalışmalarda bulunan Schweiger, 4 ocak 2006'da geçirdiği operasyondan sonraki bir komplikasyondan dolayı ölmüştür.

ENDOR (Elektron Nuclear Double Rezonans) en eski double rezonans tekniklerinden biridir. İlk ENDOR deneyi 1956 yılında Feher tarafından katılara uygulanmıştır (Feher, 1956). ENDOR spektroskopisinin avantajları, bazı radikallerin ve birden fazla eşlenmemiş elektron içeren multi sistemlerin ENDOR spektroskopileri Kurreck ve ark. (1988) tarafından incelenmiştir. Sıvı çözeltilerinde, çekirdek spin durulma zamanları daha kısa olduğu için daha güçlü radyo frekansı gerekmektedir. Bu sebepten dolayı sıvı ENDOR için gerekli aletler katılarınkinden daha kompleksdir. İlk sıvı ENDOR sinyalleri Cederguist tarafından metal amonyum çözeltisinde gözlenmiştir. Fakat bu

çalışma asla yayınlanmamıştır ve 1964 yılına kadar tartışılmıştır (Atherton, 1979). 1964 yılında Hyde ve Maki, ENDOR'u sıvılara uygulayarak, çözelti içindeki serbest radikallerin sinyallerini kaydetmiştir (Hyde ve Maki, 1964). Organik radikaller içindeki çeşitli çekirdeklerin sıvı ENDOR çalışmaları, Plato, Lubitz ve Möbius (1981) tarafından incelenmiştir. 1965 yılında Mims tarafından önerilen, mikrodalga ve radyo frekansı pulslarını içeren puls dizisi ile Puls ENDOR'un temeli atılmıştır (Mims, 1965). Daha sonra 1974 yılında Davies tarafından bir puls ENDOR dizisi oluşturulmuştur (Davies, 1974). Bu puls dizileri hazırlık, karıştırma ve algılama periyotlarından oluşmaktadır (Thomann ve Bernardo, 1993). Mims ve Davies ENDOR puls dizileri hala en iyi puls ENDOR dizileri olarak bilinmektedir. Puls ENDOR tekniği ile ilgili geniş bilgi Schweiger ve Jeschke'nin (2001) kitabının 12. bölümünde yer almaktadır. Bu kitapta da bahsedildiği gibi değişik puls dizilerinden oluşan ve farklı amaçlar için kullanılan çeşitli puls ENDOR dizileri vardır. Mims ve Davies ENDOR puls dizilerinden farklı olarak, Coherence-transfer ENDOR, Hyperfine decoupling ENDOR, Time-domain ENDOR, Triple ENDOR bunlardan bazılarıdır. Mims ENDOR spektroskopisinde piklerin şiddetleri ölçülürken, Time-domain ENDOR spektroskopisinde piklerin konumları gözlenmektedir (Jeschke ve Schweiger, 1995).

1980 yılının başında çok seyrek olan EPR ve ENDOR'un uygulamaları, son yirmi yıl içinde geliştirilen ticari spektrometreler yardımıyla artmış ve bu teknikler, kimya, fizik, materyal bilimi, biyoloji ve maden biliminde kullanılır hale gelmiştir. EPR'nin modern biyoteknolojiye ait uygulamaları, Plonka ve Elas (2002) tarafından incelenmiştir. Yine son yıllarda Puls ENDOR tekniğinin gelişimine katkı sağlamak amacı ile Lubitz ve ark. (2005) 360 GHz'de çalışan bir puls ENDOR spektrometresi geliştirmiştir.

Büyük spin sistemlerine uygulanan, karmaşık pulslu deneylerin tam bir analizi için yoğunluk işlemci kuramını dikkate alan **Çarpım İşlemci** kuramı ilk defa 1983 yılında, birbirinden bağımsız olarak Sørensen ve ark. (1983) ve Van de Ven ve Hilbers (1983) tarafından geliştirilmiştir. Bu teknikle deneyler hem nitel hem nicel olarak anlaşılabilir. Çarpım işlemci kuramı deneysel olarak bulunan spektrum analizlerinin sonuçlarını analitik olarak doğrulamakta olup, ilk uygulamaları NMR'da yapılmıştır. Çarpım işlemci tekniği üzerine ayrıntılı tartışma ve bazı iki boyutlu NMR deneylerinde

kullanılışları, Chandakumar ve Subramanian (1987), Kay ve McClung (1988), Howarth ve Lian (1986), Ziessow (1990), Demilly ve ark. (1993), Podkorytov (1996, 1997) tarafından incelenmiştir. Zayıf bağlaşımlı spin sistemlerinin davranışını tanımlamak için, spin işlemcileri ve onların direk çarpımları, kartezyen biçiminde kullanılmaktadır (Shriver, 1992; Rahman, 1989; Kingsley, 1995). IS_n ($I=1/2$, $S=1/2$) ($n=1,2,3$) spin sistemleri için, iki boyutlu J çözümlü NMR spektroskopisi, Gençten ve Köksal (1997a) tarafından çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir. Daha sonra Gençten ve Köksal (1997b) bu uygulamayı IS_n ($I=1/2$, $S=1$) spin sistemleri için yapmıştır. Üç boyutlu J çözümlü NMR spektroskopisine, Tezel ve Gençten (1999), IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1$, $K=1/2$) ve (2001) IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1$, $K=1$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramını uygulamıştır. Gençten ve ark. (2002), SEMUT NMR spektroskopisine CD_n durumu için uygulamayı yapmıştır. Yine Gençten ve ark. (2001) spini $3/2$ olan çekirdekler için gerekli çarpım işlemcileri üretip, IS_n ($I=1/2$, $S=3/2$, $n=1,2,3$) spin sisteminde, iki boyutlu J çözümlü NMR spektroskopisini çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelemiştir. Şaka ve ark. (2003), üç boyutlu J çözümlü NMR spektroskopisini IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1/2$, ve 1 , $K=3/2$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla incelemiştir.

1.3 Tezin amacı

Puls tekniği önce NMR'da uygulanmaya başlamış olup, çekirdek geçişleri radyo frekansı bölgesine düştüğü için uygulanan puls, radyo frekansı pulstur. Daha sonra bu teknik EPR'ye uygulanmaya başlamıştır. Elektron geçişlerinin gözlemlendiği EPR tekniğinde uygulanan puls mikrodalga pulstur. Spektrumların çözünürlüğünü artırmak suretiyle, ölçülmek istenen niceliği daha doğru ve net elde etmek için radyo frekansı pulsu ve mikrodalga pulsunun aynı anda uygulandığı birçok puls dizisi geliştirilmiştir. Bu puls dizilerinin numunelere uygulanması sonucu elde edilen spektrumlar paramanyetik maddelerin yapıları hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Puls EPR deneylerinden biri olan puls ENDOR deneyi, bizim detaylı olarak üzerinde duracağımız puls dizisi olacaktır.

Geliştirilen çarpım işlemci kuramı, bazı deneylerin analitik olarak incelenmesinde, yeni puls tekniklerinin geliştirilmesinde ve deneysel önerilerde bulunmak için

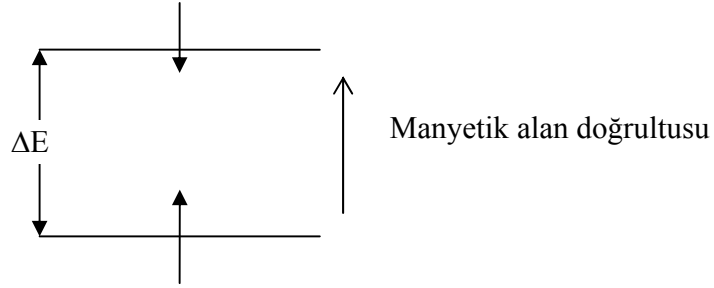
kullanılmaktadır. Kuram önce NMR'a uygulanmaya başlamıştır. Literatür özetinde çarpım işlemci teorisi ile ilgili son çalışmalardan bahsedilmiştir.

Bu çalışmada NMR ve EPR'nin benzerliğinden yola çıkılarak, kuram bazı puls EPR tekniklerine uygulanacaktır. Önce, SI_n ($n=1,2$, $S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için, iki pulslu spin yankı EPR spektroskopisi, çarpım işlemci kuramı ile analitik olarak incelenecektir. Elde edilen analitik sonuçlar, deneysel önerilerde bulunmak için kullanılacaktır. Daha sonra, seçici radyo frekansı pulsu içeren Mims ENDOR deneyi, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için bu kuramla incelenecektir. Seçici mikrodalga pulsu içeren Davies tipi Time-Domain ENDOR spektroskopisini SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemlerinde, çarpım işlemci kuramı ile inceleyebilmek için, bu spin sistemlerinde seçici mikrodalga pulsların tanımlanması gerekmektedir. SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için tanımlanan seçici mikrodalga pulslardan yola çıkılarak, SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için gerekli seçici mikrodalga pulslar ilk defa bu çalışmada tanımlanacaktır. Son olarak, Davies tipi Time-Domain ENDOR puls dizisi, daha önce tanımlanmış seçici mikrodalga pulslar kullanılarak SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için ve ilk defa bu tezde tanımlanan seçici mikrodalga pulslar kullanılarak SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$), SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenecektir. Elde edilen sonuçların beklenen deneysel sonuçları verip vermediği kontrol edilecektir.

2 - GENEL BİLGİLER

2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)'in Temel İlkeleri

Elektron manyetik momenti, manyetik alan içinde ya alana paralel yada antiparalel olarak yönelir. Bu durum Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Manyetik alan içerisinde elektron manyetik momentinin yönelimleri

Bu iki yönelim, elektron ve alan arasındaki etkileşme şiddetine bağlı olan bir ΔE enerjisi ile ayrılır. Bu enerji farkı (ΔE), elektronların düşük enerji seviyesinden, yüksek enerji seviyesine geçmesine sebep olan ν frekanslı elektromanyetik ışınımın uygulanmasıyla ölçülebilir.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1.1)$$

rezonans şartı NMR'in olduğu gibi EPR'nin de temelini oluşturmaktadır.

2.1.1 Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

Açısal momentum, klasik mekanik ve kuantum mekaniğinde ayrı ayrı incelenebilir. Klasik mekanikte, açısal momentum sürekli değerler alabilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik olan ve ölçülebilen bir büyüklük olarak kabul edilir. Kuantum mekaniğinde ise açısal momentum sadece belli değerler alabilen vektörel bir büyüklük olarak kabul edilir.

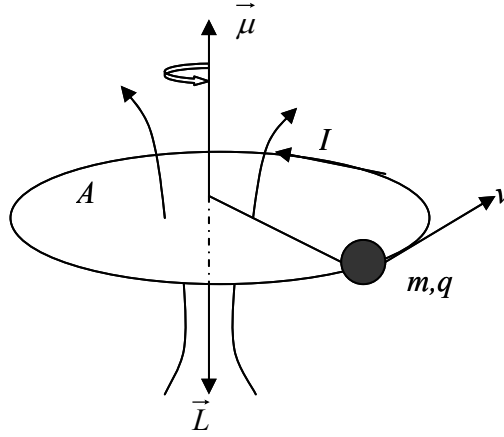
Bir elektron, xy düzleminde yarıçapı r olan dairesel bir yörüngede v hızı ve $\nu = 1/T$ frekansı ile dolanırsa bir i akımı oluşur. Bu akım,

$$i = ev \quad (2.1.2)$$

olur. Sistem, i akımı taşıyan ve alanı A olan bir akım ilmeği gibi düşünülürse, orbital manyetik moment vektörü,

$$\vec{\mu}_l = i\vec{A} \quad (2.1.3)$$

değerini alır. Bu durum Şekil 2.2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 r yarıçaplı çember etrafında v hızıyla dönen, e yüklü bir parçacığın oluşturduğu $\vec{\mu}$ manyetik dipol moment vektörü. Manyetik dipol moment vektörü çember düzlemine diktir.

$$\vec{A} = \pi r^2 \hat{n} \quad (2.1.4)$$

olmak üzere, gerekli ifadeler yerine yazıldığında manyetik moment vektörü,

$$\vec{\mu}_l = -ev\pi r^2 \hat{n} \quad (2.1.5)$$

olur. Burada \hat{n} , \vec{A} vektörü doğrultusundaki birim vektördür. Dolanma frekansı ν 'nin hız cinsinden ifadesi,

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} \quad (2.1.6)$$

dir. Bu ifade 2.1.5'de yerine yazılırsa, orbital manyetik moment vektörü,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{evr}{2} \hat{n} = -\frac{emvr}{2m} \hat{n} \quad (2.1.7)$$

şeklinde olur. Açısal momentum,

$$mvr\hat{n} = \vec{\ell} \quad (2.1.8)$$

ise, orbital manyetik moment vektörü,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{\ell} \quad (2.1.9)$$

olur. $\beta = \frac{e\hbar}{2m}$, Bohr manyetonu cinsinden orbital manyetik moment vektörü ve büyüklüğü sırasıyla,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\beta}{\hbar} \vec{\ell} \quad (2.1.10)$$

$$\mu_l = \beta \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad (2.1.11)$$

şeklinde olur. Orbital manyetik moment vektörü,

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{\beta}{\hbar} \vec{\ell} \quad (2.1.12)$$

olarakta yazılır. Burada g_l : orbital açısal momentum için g faktörüdür ve değeri 1'dir. $S=1/2$ spin kuantum sayısına sahip elektronun spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü,

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.1.13)$$

dır. Bundan dolayı oluşan spin manyetik moment vektörü, orbital manyetik momente benzer olarak,

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \quad (2.1.14)$$

şeklinde yazılır. Büyüklüğünde $\mu_s = \beta \sqrt{S(S+1)}$ olur.

$$\gamma = \frac{g_e \beta}{\hbar} \quad (2.1.15)$$

ifadesi jiromanyetik orandır. Bu, 2.1.14 denkleminde yerine konulursa,

$$\vec{\mu}_s = -\gamma \vec{S} \quad (2.1.16)$$

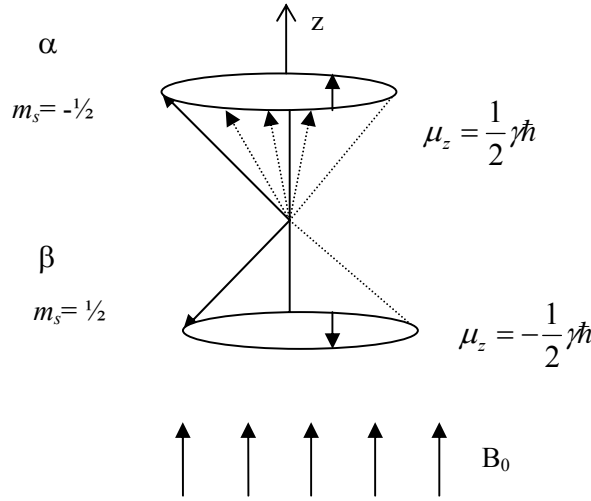
olur. 2.1.14 denklemindeki g_e ifadesi, elektron için g faktörü olarak isimlendirilir. Deneysel olarak belirlenen serbest elektronun g_e değeri, 2,0023'dir ve genellikle yaklaşıklık yapılarak 2 alınır.

2.1.2 Manyetik Alanın Etkisi ve Rezonans Frekansı

Dış manyetik alan içinde spin, ya alana paralel yada anti paralel olarak yönelir. Bu iki yönelim için spin açısal momentumun z bileşenleri ($m_s = \pm 1/2$ olduğu için) $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ olur. Bu durumda spin manyetik momentin mümkün z bileşenleri,

$$\mu_z = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar \quad (2.1.17)$$

değerini alır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Elektron spin manyetik momentinin z bileşeninin mümkün değerleri.

Manyetik alanın olmaması durumunda, S spinli elektronun $2S+1$ tane yönelimi aynı enerjidedir. B_0 dış manyetik alanı uygulandığında dejenerelik ortadan kalkar. Spin kuantum sayısı $1/2$ olan elektron, z yönündeki B_0 manyetik alanının etkisine girince m_s elektron manyetik momenti, Şekil 2.3’de gösterildiği gibi α ve β olmak üzere iki doğrultuda yönelir. Elektron spin hareketi yaptığı için bir açısal momentuma sahiptir ve bu momentumun yönünü (yani, dönme ekseninin doğrultusunu) muhafaza etmek ister. Öte yandan, uygulanan B_0 manyetik alanı, m_s vektörüne sayfa düzlemine dik bir kuvvet uygular. Bu iki etki sonucunda, m_s manyetik moment vektörü z eksenini etrafında dönerek koni yüzeyi süpürür. Bu dönme hareketine “Larmor presesyonu” denir. Bu hareketin frekansına da

‘Larmor frekansı’ adı verilir. Manyetik alanın etkisi ile oluşan enerji düzeyleri bölüm 2.2.1 de detaylı olarak anlatılmıştır.

2.2 EPR’de Spin Hamiltonien

Elektron spini S, çekirdek spini I olan bir sistemde en genel haliyle spin Hamiltonien ifadesi;

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{zfs} + \mathcal{H}_{aiy} + \mathcal{H}_{nz} + \mathcal{H}_{nq} + \mathcal{H}_{mn} \quad (2.2.1)$$

şeklindedir.

Burada, \mathcal{H}_{ez} : Elektron zeeman Hamiltonieni, \mathcal{H}_{zfs} : “sıfır” alan yarılma Hamiltonieni, \mathcal{H}_{aiy} : Aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni, \mathcal{H}_{nz} : Çekirdek zeeman Hamiltonieni, \mathcal{H}_{nq} : Çekirdek quadropole etkileşme Hamiltonieni, \mathcal{H}_{mn} : Çekirdek spin spin etkileşme Hamiltonieni’dir. Çarpım İşlemci Kuramı, sıvılarda geçerlidir. Sıvılarda \mathcal{H}_{ez} , \mathcal{H}_{aiy} ve \mathcal{H}_{nz} Hamiltonienleri geçerli olduğu için bunlar üzerinde ayrıntılı olarak duracağız.

2.2.1 Elektron Zeeman Hamiltonieni (\mathcal{H}_{ez})

Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir serbest elektron, B_0 büyüklüğünde, z yönüne yönelmiş bir dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde, elektronun manyetik momenti ile dış manyetik alan arasındaki etkileşme Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 \quad (2.2.2)$$

olarak yazılır. 2.1.14 denkleminin 2.2.2 denkleminde yerine yazılırsa,

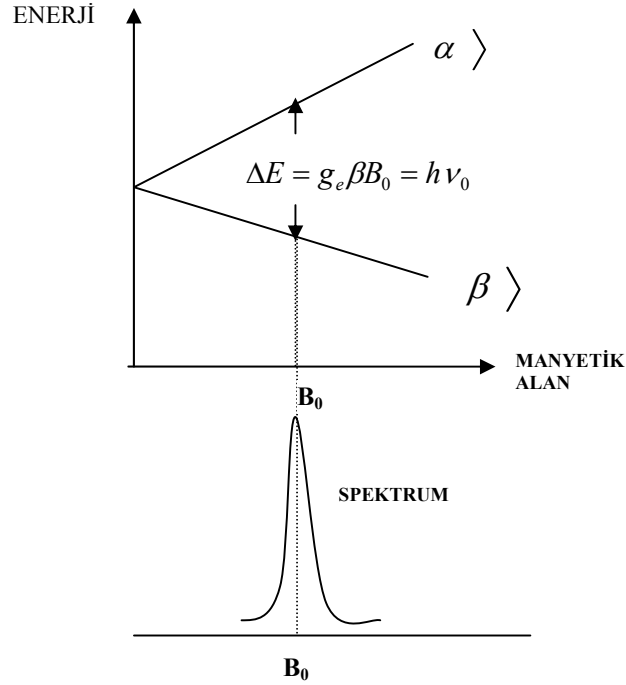
$$\mathcal{H}_{ez} = \frac{g_e \beta B_0 S_z}{\hbar} \quad (2.2.3)$$

bulunur. Burada S_z , S spin işlemcisinin z kuantumlanma doğrultusunda ki bileşenidir ve $\pm \frac{1}{2} \hbar$ değerlerini alır. 2.2.3 bağıntısındaki $g_e \beta B_0$ skaler bir sayıdır bu nedenle S_z ’nin öz

fonksiyonları $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ aynı zamanda \mathcal{H}_{ez} ’nin de öz fonksiyonlarıdır. Bu Hamiltoniene karşılık gelen enerji özdeğerleri;

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \beta B_0 \quad E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \beta B_0 \quad (2.2.4)$$

olacaktır. Şekil 2.4’de bu enerji seviyeleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Serbest elektron için enerjinin B_0 alanına göre değişimi.

Uygulanan mikrodalga enerjisi rezonans koşulunu sağlayacak şekilde seçilirse;

$$h \nu_0 = g_e \beta B_0 \quad (2.2.5)$$

olur ve manyetik alanın B_0 değerinde net bir enerji soğurması meydana gelir yani bir EPR spektrumu gözlenir. Bu spektrum için seçim kuralı;

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad (2.2.6)$$

dir. 2.2.5 bağıntısındaki B_0 'a **rezonans alanı** ve ν_0 'a da **rezonans frekansı** adı verilir. Rezonans koşulu, manyetik alan ile frekansı birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu koşulu sağlamak amacı ile, ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, manyetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir. Pratikte manyetik alanı değiştirmek daha kolaydır. Bu nedenle yapılan EPR spektrometrelerinin çoğu bu özelliği taşır. Örneğin $\nu_0 = 9 \times 10^9$ Hz alınırsa, rezonans alanı $B_0 = 0.33$ Tesla bulunur. 3.2 cm dalga boyuna rastlayan bu tip

spektrometreler X Band EPR spektrometresi olarak isimlendirilir. Öte yandan, eğer $\nu_0 = 35 \times 10^9$ Hz alınırsa $B_0=1,25$ Tesla olur. 8,5mm dalga boyuna düşen bu tip spektrometreler de Q Band EPR spektrometreleri adını alırlar.

2.2.2 g Çarpımı

2.2.5 bağıntısı ile verilen rezonans koşulu bir serbest elektronun manyetik momenti kullanılarak türetilmiştir. Bir manyetik sistemde, her çiftlenmemiş elektronun sahip olduğu manyetik momentin büyüklüğü aynı ise, alan taramalı spektrometrede gözlenecek rezonansların tümü,

$$B_r = \frac{\hbar \omega_r}{g_e \beta} \quad (2.2.7)$$

ifadesinde gösterilen rezonans alanında beklenir Ancak birçok paramanyetik iyonda, deneysel olarak gözlenen EPR spektrumları bu beklentinin yanlış olduğunu göstermiştir. Paramanyetik iyonların spektrumlarının rezonans alanlarının örnekten örneğe değişmesi, bu iyonların manyetik momentlerinin, serbest elektronun manyetik momentine eşit olmamasından kaynaklanır. Gerçekte paramanyetik iyonlarda, manyetik momente daima yörüngesel hareketlerden katkı gelmektedir. İçinde bulunduğu molekül yada kristal yapı tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmeyen serbest atomu dikkate alırsak, bu atomda spin açısal momentum ile yörüngesel açısal momentum, toplam açısal momentumu oluşturmak üzere bağlaşırlar. Toplam orbital açısal momentum,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2.2.8)$$

ve toplam spin açısal momentum,

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.2.9)$$

olmak üzere toplam açısal momentum,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.2.10)$$

olacaktır. \vec{J} toplam açısal momentum vektöründen dolayı oluşan toplam $\vec{\mu}_j$ manyetik moment,

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (2.2.11)$$

olur. Toplam manyetik moment vektörü $\vec{\mu}_l$ ve $\vec{\mu}_s$ 'ye benzer olarak,

$$\vec{\mu}_j = -\frac{g_j \beta}{\hbar} \vec{J} \quad (2.2.12)$$

şeklinde yazılır. Burada,

$$g_j = 1 + \frac{J(j+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(j+1)} \quad (2.2.13)$$

olacağı kolaylıkla gösterilebilir. Bu bağıntı spektroskopik yarıma çarpanıdır ve bundan böyle g olarak gösterilecektir. Örneğin oksijen atomunda, elektronlar taban durumu yerleşimine sahipken L=1, S=1 ve J=2'dir. Bu kuantum sayıları 2.2.13'de yerine yazıldığında $g_j = \frac{3}{2}$ bulunur. Serbest oksijen atomunda $g=1.5$ olduğu için 2.2.7 bağıntısına göre $\nu=9200\text{MHz}$ olan alan taramalı spektrometrede rezonans alan değeri $B_r=0.4381$ Tesla olmalıdır. Bu sonuç Rawson tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır (Apaydın, 1991).

2.2.3 Çekirdek Zeeman Hamiltonieni ve Kimyasal kayma (\mathcal{H}_{nz})

Çekirdek manyetik momentini,

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_N \beta_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma \vec{I} \quad (2.2.14)$$

olmak üzere, manyetik alana koyulan bir çekirdeğin manyetik momentini ile manyetik alanın etkileşme Hamiltonieni;

$$\mathcal{H}_{nz} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \quad (2.2.15)$$

dır. Burada g_N çekirdeğin g faktörü, β_N de çekirdek manyetonudur. \vec{B}_0 , z yönünde seçilirse,

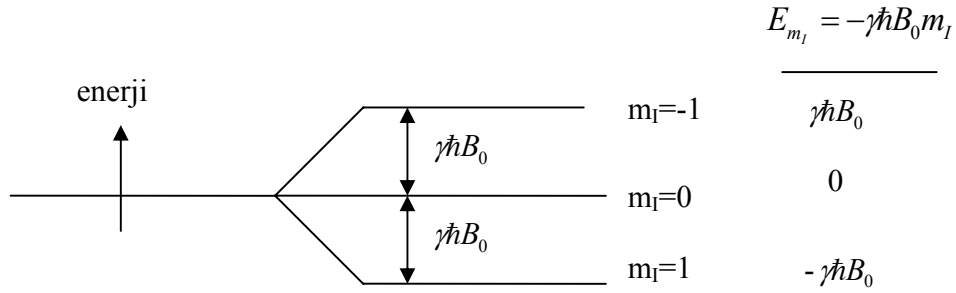
$$\mathcal{H}_{nz} = -\gamma B_0 I_z \quad (2.2.16)$$

olarak bulunur. Bu Hamiltoniene karşılık gelen enerji özdeğeri ise,

$$E = -m_I \hbar \gamma B_0 \quad (2.2.17)$$

dir. Manyetik çekirdek spin kuantum sayısı, $m_I = +I, (I-1), \dots, -I$ 'ya kadar $2I+1$ tane

değer alır. Örneğin $I=1$ için $m_I=-1,0,1$ değerlerine sahip olur. Bu durumda enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki fark Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Spini 1 olan çekirdeğin B_0 manyetik alanı içindeki enerji seviyeleri.

NMR’da seçim kuralı $\Delta m_I = \pm 1$ ’dir. Öyleyse rezonans şartı,

$$\Delta E = h\nu = \gamma\hbar B_0 \quad (2.2.18)$$

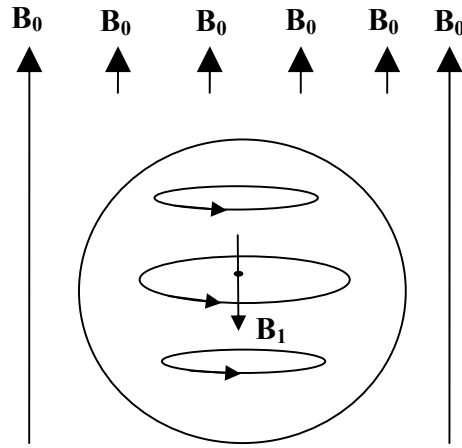
$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (2.2.19)$$

olarak bulunur. ν , elektromanyetik ışımının frekansıdır.

Moleküler bir sistem üzerine uygulanan \vec{B}_0 dış manyetik alanı, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir akım doğar. Bu akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile manyetik alan oluşturur. Bu olay tel kangaldan elektrik akımının geçmesi sonucu etrafında manyetik alan oluşmasına benzetilebilir. Böylece \vec{B}_0 dış manyetik alanına zıt küçük bir \vec{B}^i manyetik alanı oluşur. Bu durum Şekil (2.6)’da gösterilmiştir. Bu durumda incelenen çekirdek yalnızca \vec{B}_0 ’ın değil, \vec{B}_0 ’ın büyüklüğüne bağlı olan \vec{B}^i alanının da etkisinde kalır. O halde \vec{B}_0 ’dan farklı bir manyetik alan gören çekirdeğin rezonans frekansında bir kayma olacaktır. Bu kayma NMR spektrumlarında “**kimyasal kayma**” olarak isimlendirilir. Çekirdeğin gördüğü net manyetik alan,

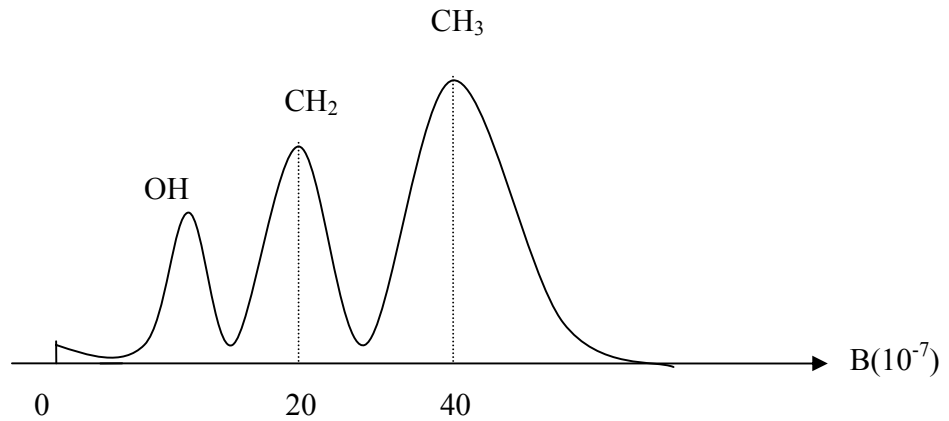
$$\vec{B} = \vec{B}_0 - \vec{B}^i = \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (2.2.20)$$

ile verilir. Burada σ “perdeleme sabiti” olarak isimlendirilir ve \vec{B}_0 ile \vec{B}' arasındaki orantı sabitidir. \vec{B}_0 ile \vec{B}' aynı yönde olursa perdeleme sabitinin işareti negatiftir.



Şekil 2.6 Uygulanan \vec{B}_0 dış manyetik alanın etkisi ile çekirdekte oluşan \vec{B}_1 manyetik alanının gösterimi.

Kimyasal kayma, farklı kimyasal çevrelere sahip çekirdekleri birbirinden ayırt etmeye yarar. Etil alkol için ^1H NMR spektrumu Şekil 2.7’de verilmiştir. Bu molekülde ^1H çekirdekleri üç ayrı çevreye sahip olduğu için üç spektrum çizgisi ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.7 Etil alkolün homojen manyetik alan içinde gözlenen ^1H NMR spektrumu.

2.2.4 Aşırı İnce Yapı Etkileşme Hamiltonieni (\mathcal{H}_{aiy})

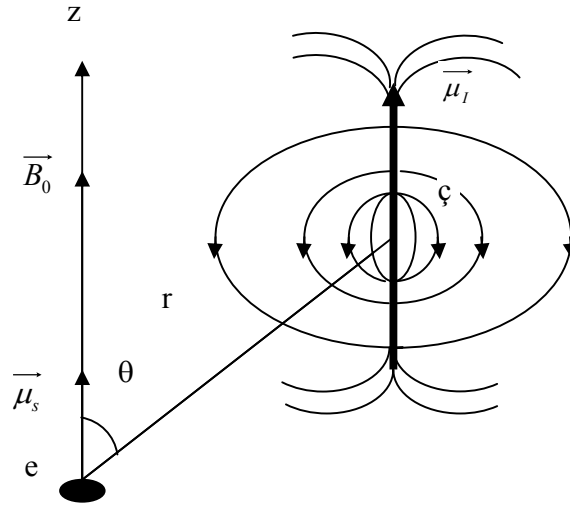
Eşlenmemiş elektronun eşlik ettiği çekirdeğin spin kuantum sayısı sıfırdan farklı ise, eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasında bir etkileşme doğar ve bu etkileşmeden dolayı enerji düzeylerinde yarılmalar oluşur. Bu yarılmalara “**Aşırı İnce Yapı Yarılımları**”, etkileşmeye de “**Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi**” denir. Bu etkileşme, elektronun manyetik momentinin çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde kalması biçiminde tanımlanabilir. Çekirdeğin sahip olduğu manyetik momentten dolayı oluşturduğu manyetik alana “Yerel Alan” denirse, eşlenmemiş elektronun etkisi altında kaldığı toplam manyetik alan;

$$\vec{B}_{\text{et}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_y \quad (2.2.21)$$

olur. Eşlenmemiş elektron ile spini sıfırdan farklı olan çekirdek arasındaki etkileşmeden doğan aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi anizotropik de olabilir. Kararlı bir manyetik alanda, elektron spin manyetik momentini ile çekirdek spin manyetik momentinin etkileşmesi sonucu $2I+1$ tane izinli yönelmeyi gösteren bir EPR spektrumu oluşur. Aşırı ince yapı etkileşmesi sonucu oluşan bu EPR spektrumunun iki temel kaynağı vardır. Bunlar, Fermi temas etkileşmesi sonucu oluşan izotropik, eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki *dipol-dipol* etkileşmelerinden oluşan yönelime bağlı anizotropik aşırı ince yapı etkileşmeleridir. Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesini, bir an için iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünersek, bu durumda çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel manyetik alanın, dış manyetik alan doğrultusundaki bileşeni,

$$B_{yz} \propto \mu_{Iz} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (2.2.22)$$

olacaktır. Burada μ_{Iz} , çekirdeğin manyetik momentinin z doğrultusundaki bileşeni, θ , z ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve r’de ikisi arasındaki uzaklıktır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Elektron manyetik momenti ile çekirdek manyetik momentinin etkileşmesi.

2.2.22 bağıntısına göre yerel manyetik alan büyük ölçüde yönetime bağlıdır. Elektron uzayda belli noktada yerleşik olmadığı için, elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, onun uzaydaki tüm yönelmeleri üzerinden alınan ortalama bir değer olacaktır. Eğer elektron, S atomik yörüngede olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0$ olacağı için yerel manyetik alan sıfır olacaktır. Hidrojen atomunda, eşlenmemiş elektron 1s yörüngesinde olduğundan, protonun oluşturduğu yerel manyetik alan “0” olacaktır. Bu durumda aşırı ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir. Oysa hidrojen atomunda 0.05 Tesla’lık bir aşırı ince yapı yarılmaları gözlenmektedir. O halde hidrojen atomunda gözlenen aşırı ince yapı yarılmalarının kaynağı *dipol-dipol* etkileşmesi olamaz. İşte eşlenmemiş elektron ile proton arasında yönelmeden bağımsız olarak ortaya çıkan bir diğer etkileşmede Fermi-Temas etkileşmesidir. Fermi-Temas etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun, çekirdeğin yanında bulunabilme olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. Elektronun s atomik yörüngeleri bu koşulu sağlarken p, d, f yörüngeleri sağlamaz. Çünkü bu yörüngelerin hepsi (p, d, f) çekirdekte düğümlere sahiptir. Kuramsal olarak Fermi-Temas etkileşmesi,

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} g_e g_n \beta \beta_n |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.2.23)$$

ile verilir (Schweiger, 1993). Burada $|\psi(0)|^2$, elektronun çekirdekte bulunma olasılık yoğunludur. Sabitler ‘a’ ile gösterilirse,

$$\mathcal{H}_F = a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (2.2.24)$$

olur. ‘a’ yerel manyetik alanın büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır ve “**Aşırı İnce Yapı Sabiti**” adını alır. a (tesla biriminde) iki çizgi arasındaki uzaklığı belirler. Aşırı ince yapı etkileşmesi, elektron zeeman enerji düzeylerinin her ikisini yeniden ikiye ayırır (Şekil 2.9).

$$S.I = S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z \quad (2.2.25)$$

açılımı kullanılırsa, 2.2.24 ifadesindeki aşırı ince yapı Hamiltonienini, zayıf etkileşmeden dolayı,

$$\mathcal{H}_{\text{aiy}} = aS_z I_z \quad (2.2.26)$$

olur. Toplam Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{\text{toplama}} = g_e \beta B_0 S_z + aS_z I_z \quad (2.2.27)$$

olmak üzere, hidrojen atomunda oluşan aşırı ince yapı enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki izinli elektron geçişleri Şekil 2.9 da gösterilmiştir.

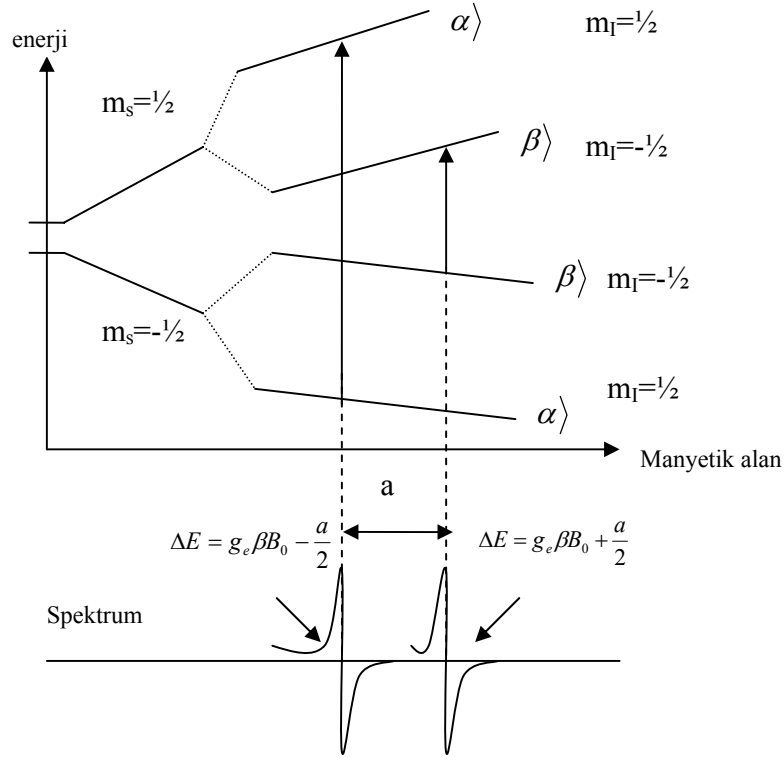
EPR’de izinli elektron geçişi için seçim kuralları;

$$\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_l = 0 \quad (2.2.28)$$

dır. Bu kurala göre hidrojen atomunda iki izinli EPR geçişi gözlenir. Bu geçişler sonrası gözlenecek enerji farkları,

$$\Delta E_1 = g_e \beta B_0 + \frac{a}{2} \quad \Delta E_2 = g_e \beta B_0 - \frac{a}{2} \quad (2.2.29)$$

olur ve bu noktalarda iki EPR spektrum çizgisi oluşur (Şekil 2.9). Oluşan iki EPR spektrum çizgisi arasındaki fark ‘a’ aşırı ince yapı sabitini verir. Spektrumda birden fazla çizgi varsa aşırı ince yapı etkileşmesinden şüphelenilebilir.



Şekil 2.9 Hidrojen atomunda aşırı ince yapı etkileşmesi sonucu oluşan enerji düzeyleri, bu düzeyler arasındaki elektron geçişleri ve bu geçişler sonrası gözlenecek spektrum çizgileri.

2.2.5 Mikrodalga Puls Hamiltonieni (\mathcal{H}_{md}) ve Radyo Frekansı Puls Hamiltonieni (\mathcal{H}_{rf})

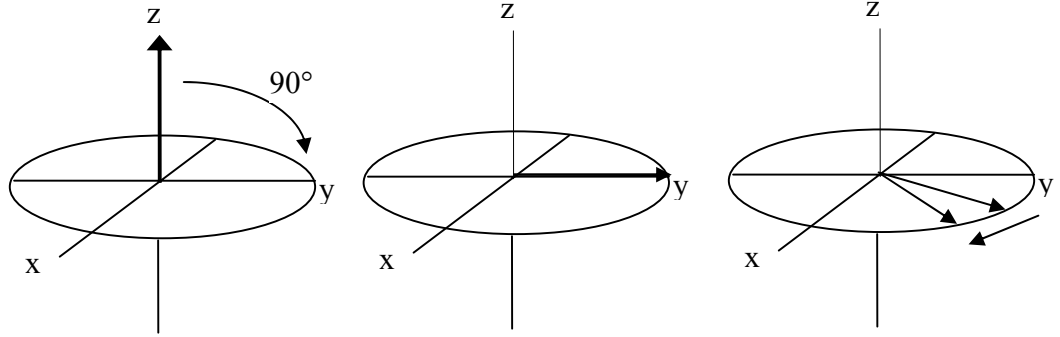
x eksenini boyunca mikrodalga pulsu uygulanırdığı düşünülürse, mikrodalga puls Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{md} = \omega_{md} S_x \quad (2.2.30)$$

ile ifade edilir. Burada ω_{md} , uygulanan mikrodalga pulsunun frekansıdır. B_0 durgun manyetik alanı ile yönlendirilmiş elektron manyetik momentleri, mikrodalga pulsu (B_1) ile altüst edilir ve bu momentlerin dengeye dönüşleri izlenir. Mikrodalga pulsunun manyetizasyona etkisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Elektron manyetik momentlerine etki eden mikrodalga pulsunun farklı olarak, radyo frekansı pulsu çekirdek manyetik momentine etki eder ve radyo frekansı puls Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{rf} = \omega_{rf} I_x \quad (2.2.31)$$

ile gösterilir. ω_{rf} , radyo frekansı pulsunun frekansıdır.



Şekil 2.10 Başlangıçta z yönünde olan manyetizasyonun uygulanan mikrodalga pulsunun etkisiyle y yönüne yönelmesi ve hızları farklı olan spinlerin birbirinden ayrılması(Schweiger., 1991).

2.3 Elektron Nuclear Double Rezonans (ENDOR)

2.3.1 ENDOR'un Temel İlkeleri

EPR ve NMR'nin fiziksel prensipleri birbirine benzerdir. NMR'da çekirdek zeeman enerji seviyeleri arasında geçişler gözlenirken , EPR'de elektron zeeman enerji seviyeleri arasında geçişler oluşturulur. NMR'daki spin spin çiftlenimine benzer olarak, EPR'de çiftlenmemiş elektronun manyetik çekirdekle etkileşimini gösteren aşırı ince yapı etkileşmesi vardır. NMR'da spin spin çiftlenimi genellikle molekülün küçük bir kısmındaki çekirdeklerle sınırlıdır. EPR'de ise çiftlenmemiş π radikalindeki elektronlar, bütün manyetik çekirdeklerle aşırı ince yapı etkileşmesi yaptığı için EPR spektrumlarında oldukça fazla yarılmalar ortaya çıkar. Bu sebepten dolayı büyük radikallerin incelenmesi EPR'de pek mümkün değildir. Burada yardıma EPR ile NMR'ın birleşmesinden oluşan ENDOR tekniği yetişir. Bu teknikte, incelenmekte olan örneğe yüksek güçte mikrodalga enerjisi yollanarak elektron rezonansı doyma durumuna getirilir. Deney boyunca rezonans koşulunu sağlayan dış manyetik alan ve mikrodalga frekansı değişmez tutulur. Bu durumda örnek üzerine radyo frekansı alanı uygulanır. Radyo frekansı alanı sürekli değiştirilerek, doyma durumuna ulaşmış elektron rezonansı üzerine uyguladığı etki gözlenir. Çekirdeğin spin geçişlerinin gözlemlendiği ENDOR tekniğini ilk defa 1956 yılında katılara uygulayan Feher'dir (Feher, 1956). Daha sonra Hyde ve Maki bu tekniği radikal çözeltilerine

uyguluyor ve sıvı ENDOR'un temelleri atılmış oluyor (Hyde ve Maki, 1964). ENDOR, EPR ile karşılaştırıldığında, spektrumların karışıklığını azaltarak, çözünürlüğünü artırır. EPR spektrumundaki piklerin sayısı, eklenen her çekirdek grubu için $(2I+1)$ ile çarpılarak bulunurken, ENDOR spektrumundaki pik sayısı ise her özdeş çekirdek grubu için 'iki'dir. Daha sade olan ENDOR spektrumunda, aşırı ince yapı sabitinin (a) ölçümü elbette daha kolay olacaktır (Atherton, 1979; Kurreck ve ark., 1988). EPR'ye göre çözücü gücü oldukça fazla olan ENDOR spektroskopisi, organik kimyacıların ve biyokimyacıların ilgisini çekmektedir (Hoffman 2003). Zayıf etkileşme durumunda, bir elektronla, bir çekirdeğin B_0 dış manyetik alan içindeki uygun spin Hamiltonien ifadesi;

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{aiy} + \mathcal{H}_{nz} \quad (2.3.1)$$

dir. Burada;

\mathcal{H}_{ez} : elektron ile dış manyetik alanın etkileşmesinden oluşan elektron zeeman Hamiltonieni,

\mathcal{H}_{nz} : çekirdek ile dış manyetik alanın etkileşmesinden oluşan çekirdek zeeman Hamiltonieni,

\mathcal{H}_{aiy} : elektron ile çekirdeğin etkileşmesinden oluşan aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni'dir. B_0 dış manyetik alanı z yönünde kabul edilip, gerekli ifadeler yerine yazılırsa, Hamiltonien ifadesi;

$$\mathcal{H}_0 = \frac{g_e \beta B_0 S_z}{\hbar} - \frac{g_N \beta_N B_0 I_z}{\hbar} + a S_z I_z \quad (2.3.2)$$

olur. Bu Hamiltoniene karşılık gelen enerji ifadesi;

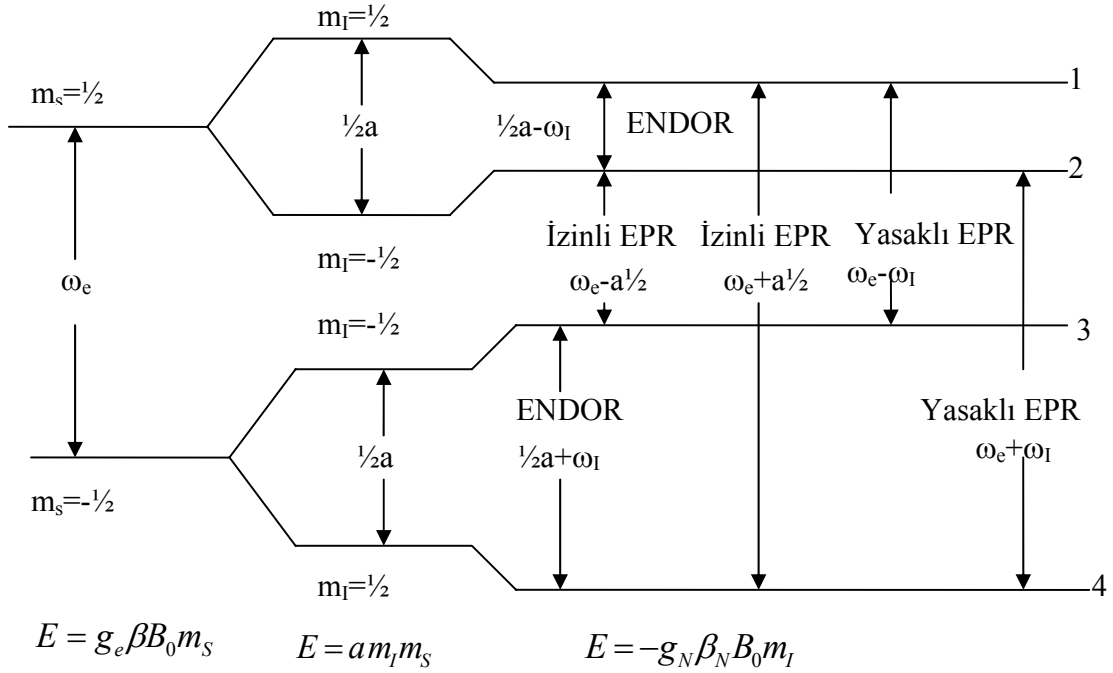
$$E = g_e \beta B_0 m_S - g_N \beta_N B_0 m_I + a m_I m_S \quad (2.3.3)$$

şeklini alır.

2.3.2 ENDOR'da Enerji Seviyeleri ve Bu Seviyeler Arasındaki Geçişler

$S=1/2$ olan bir elektronla, $I=1/2$ olan bir çekirdek etkileştiğinde uygun Hamiltonien ifadesi 2.3.2 denkleminde verilmiştir. Bu denklem de, birinci terim elektron zeeman, ikinci terim çekirdek zeeman, üçüncü terimde aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienlerini göstermektedir. Bu Hamiltonienlere karşılık gelen enerji ifadesi de denklem 2.3.3 de

verilmiştir. $S=1/2$ için $m_s = \pm 1/2$ ve $I=1/2$ için de $m_I = \pm 1/2$ değerlerini alır. SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde oluşacak enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki EPR ile ENDOR geçişleri Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Bu şekilde $g_N \beta_N B_0 m_I \ll a m_I m_s$ kabulü yapılmıştır.



Şekil 2.11 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde ENDOR ve EPR geçişleri (Kurreck ve ark., 1984).

Elektron geçişleri için seçim kuralı: $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$,

Çekirdek geçişleri için seçim kuralı: $\Delta m_s = 0$ ve $\Delta m_I = \pm 1$ dir.

Bu durumda çekirdek geçişleri:

$$1 \longrightarrow 2 \quad \Delta E_1 = h\nu_1 = \left| \frac{a}{2} - g_N \beta_N B_0 \right|$$

$$3 \longrightarrow 4 \quad \Delta E_2 = h\nu_2 = \left| \frac{a}{2} + g_N \beta_N B_0 \right| \quad (2.3.4)$$

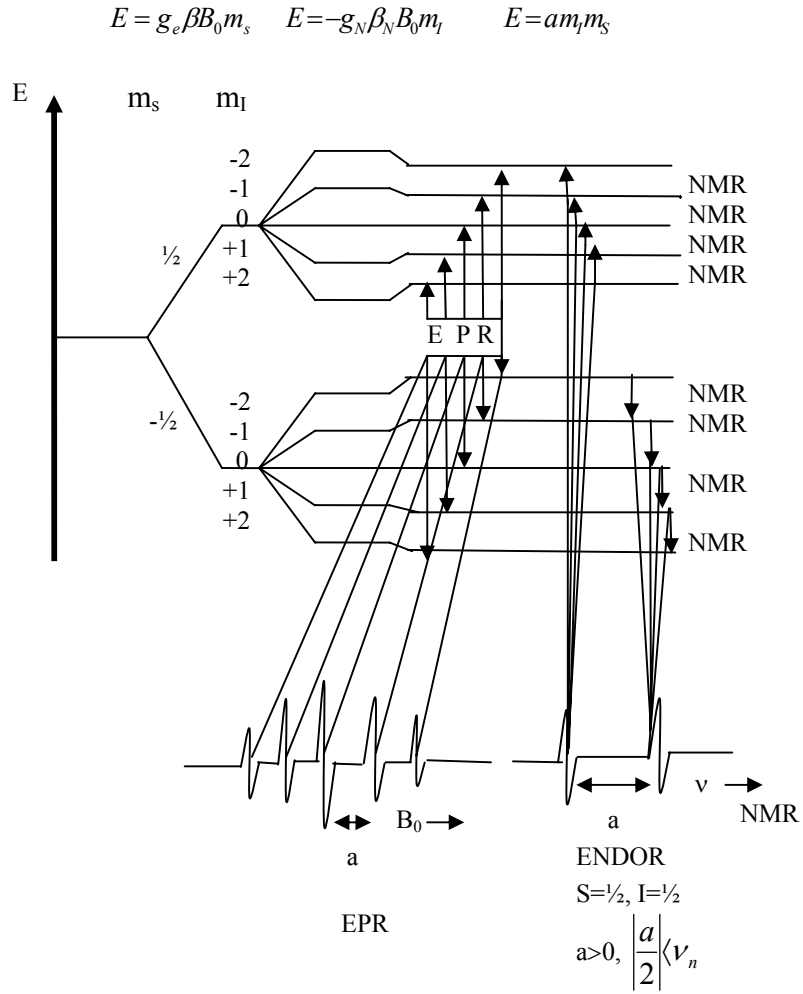
olur.

$$\frac{g_N \beta_N B_0 I}{h} = \omega_I \quad (2.3.5)$$

kabul edilirse,

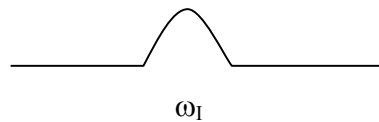
$$v_{endor1} = \left| \frac{a}{2h} - \omega_I \right| \quad v_{endor2} = \left| \frac{a}{2h} + \omega_I \right| \quad (2.3.6)$$

frekanslarında iki pik gözlenir (Möbius, 1997). ω_I : çekirdeğin larmor frekansıdır, ω_e 'de elektronun larmor frekansıdır. SI_4 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, bir elektron ile dört özdeş çekirdeğin ENDOR ve EPR spektrum çizgileri Şekil 2.12 de gösterilmiştir. Bu şekilde, elektron geçişleri sonucu oluşan EPR spektrumunda beş geçiş yani beş çizgi (1:4:6:4:1 şiddetlerinde), çekirdek geçişleri sonucu oluşan ENDOR spektrumunda ise dört özdeş çekirdeğin iki geçişi nedeniyle iki özdeş çizgi gözlenmektedir. ENDOR spektrumunda aşırı ince yapı sabiti a daha net gözükmetedir. Şekil 2.12'de Şekil 2.11'den farklı olarak $g_N \beta_N B_0 m_I \rangle a m_I m_S$ kabulü yapılmıştır.



Şekil 2.12 SI_4 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde ENDOR ve EPR geçişleri ve bu geçişler sonrası gözlenecek çizgiler (Möbius ve ark., 1989).

Zayıf aşırı ince yapı durumunda yani $a/2 \ll \omega_I$ olduğu zaman, ν_{endor1} ve ν_{endor2} frekanslı iki ENDOR geçişi üst üste biner ve Şekil 2.13'te gösterildiği gibi ω_I 'da tek çizgi gözlenir

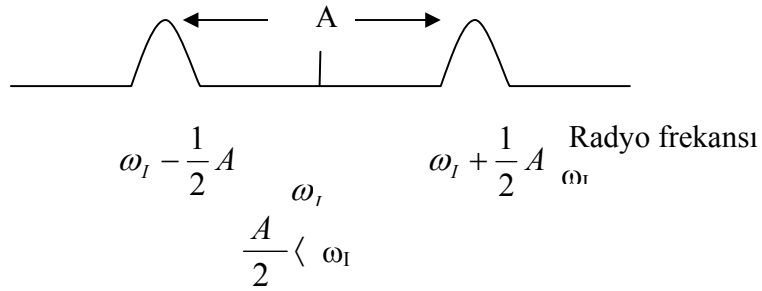


Şekil 2.13 Zayıf aşırı ince yapı durumunda ENDOR spektrumunda ortaya çıkacak olan pikin gösterimi (Angerhofer, 2002).

Orta aşırı ince yapı durumunda, yani $\frac{a}{2} < \omega_I$ şartı sağlandığında, iki ENDOR geçişinin frekansları,

$$v_{endor1} = \omega_I - \frac{a}{2h} \quad v_{endor2} = \omega_I + \frac{a}{2h} \quad (2.3.7)$$

haline dönüşür. Bu şart sağlandığında gözlenecek olan ENDOR spektrumu Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Orta aşırı ince yapı durumunda ENDOR spektrumunda gözlenecek pikler(Angerhofer, 2002).

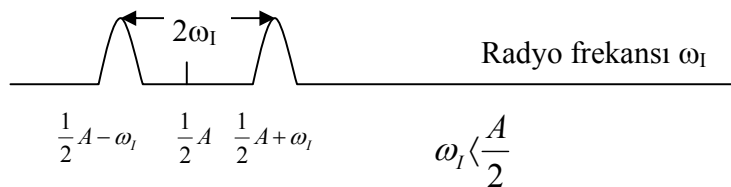
Eşit durumda, ENDOR ($\frac{a}{2} = \omega_I$) spektrumunda gözlenecek piklerin frekansları,

$$v_{endor1} = 0 \quad v_{endor2} = 2\omega_I \quad (2.3.8)$$

olur. Güçlü aşırı ince yapı durumunda ENDOR ($\frac{a}{2} > \omega_I$) geçişlerinin frekansları,

$$v_{endor1} = \frac{a}{2h} - \omega_I \quad v_{endor2} = \frac{a}{2h} + \omega_I \quad (2.3.9)$$

olarak gözlenir. Gözlenecek olan spektrum Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Güçlü aşırı ince yapı durumunda, ENDOR spektrumunda gözlenecek pikler(Angerhofer, 2002).

2.4 Yoğunluk Matrisi Kuramı

Sistemin ψ dalga fonksiyonu, bir tam takım oluşturan ortonormal ϕ_n fonksiyonlarının doğrusal bileşimi olarak yazılırsa,

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (2.4.1)$$

olur. Çoklu sistemlerde ortalama değer hesaplama zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Çoklu sistem üzerinden ortalama alınırsa,

$$\langle M_z \rangle = \sum c_n c_m^* \langle m | M_z | n \rangle \quad (2.4.2)$$

elde edilir. Katsayılar çarpımının ortalaması $\sigma_{mn} = c_n c_m^*$ elemanlarıyla kare matris şeklindedir. Buna **yoğunluk matrisi** denir. Bu bir δ operatörünün,

$$\langle n | \delta | m \rangle = c_n c_m^* \quad (2.4.3)$$

denklemleriyle tanımlanan bir matrisi olarak dikkate alınır. Zamana bağlı yoğunluk matrisi için hareket denklemi,

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -i[\mathcal{H}(t), \sigma(t)] \quad (2.4.4)$$

dir. Yoğunluk matrisinin hesaplanmasında çok önemli rol oynayan bu denklemin genel çözümünden,

$$\sigma_t = e^{-i\mathcal{H}t} \sigma(0) e^{i\mathcal{H}t} \quad (2.4.5)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem Lioiville von Neumann denklemi olarak isimlendirilir. Burada $\sigma(0)$, başlangıçtaki yoğunluk matrisini göstermektedir ve bu denklemde, \mathcal{H} zamandan bağımsızdır.

2.4.1 EPR'de Algılama

İlk önce bir matris işlemcinin beklenen değerinin yoğunluk matrisiyle nasıl ifade edildiğine bakalım. \hat{A} herhangi bir matris işlemcisi olsun. Tek spinli sistemde beklenen değer;

$$\langle \hat{A} \rangle = \Psi^+ \hat{A} \Psi = \begin{bmatrix} c_\alpha^* & c_\beta^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{\alpha\alpha} & A_{\alpha\beta} \\ A_{\beta\alpha} & A_{\beta\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= c_{\alpha}^* c_{\alpha} A_{\alpha\alpha} + c_{\alpha}^* c_{\beta} A_{\alpha\beta} + c_{\beta}^* c_{\alpha} A_{\beta\alpha} + c_{\beta}^* c_{\beta} A_{\beta\beta} \\
&= \sigma_{\alpha\alpha} A_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\alpha} A_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} A_{\beta\alpha} + \sigma_{\beta\beta} A_{\beta\beta}
\end{aligned}$$

dir. Genel ifade;

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_j \sum_k \sigma_{jk} A_{kj} = \sum_j (\sigma A)_{jj} = \dot{I}z(\sigma A) \quad (2.4.6)$$

haline dönüşür. O halde gözlenebilirin ortalama değerini bulmak için yoğunluk matrisi bulunur, bununla gözlenebilire karşılık gelen matris çarpılır ve çarpımın izi alınır. Örneğin z yönündeki mıknatıslanmayı;

$$M_z(t) \propto \langle S_z \rangle \equiv \dot{I}z(S_z \sigma(t)) \quad (2.4.7)$$

den bulabiliriz (Van De Ven ve Hilbers., 1983; Sørensen ve ark., 1983; Slichter, 1989). Deneysel olarak, z yönündeki manyetizasyonun algılanması demek, o eksen den bakıldığında görülen manyetizasyonun veya manyetik dipolün büyüklüğüdür. Teorik olarak da S_z işlemcisinin beklenen değerinin hesaplanmasıyla gözlenecek sinyalin tahmin edilmesidir.

2.5 Çarpım İşlemci Kuramı

Yukarıda da anlatıldığı gibi z yönündeki mıknatıslanmayı bulabilmemiz için, spin açısal momentumun z bileşeninin beklenen değerini bulmamız gerekir. Çünkü z yönündeki mıknatıslanma, spin açısal momentumun z bileşeni ile orantılıdır. Spin açısal momentumun z bileşeni 2.4.7 denkleminde verildiği gibi;

$$\langle S_z \rangle \equiv iz(S_z \sigma(t))$$

den bulunabilir. Burada $\sigma(t)$, herhangi bir t anındaki yoğunluk matrisi işlemcisidir. O halde S_z 'nin ortalama değerinin bulunabilmesi için Puls EPR deneyinin sonunda yoğunluk matrisi işlemcisinin elde edilmesi gerekir. Buda **Çarpım İşlemci Kuramı** ile mümkün olur. Yoğunluk matrisinin zamana bağlı ifadesi olan 2.4.5 denklemindeki \mathcal{H} , toplam Hamiltonien ifadesi, uygulanan puls EPR deneyine göre değişmektedir. Genel olarak mikrodalga pulsü, radyo frekans pulsü, elektron zeeman, çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienlerinden oluşmaktadır. Yoğunluk matrisi işlemcisi, B_s baz işlemcilerinin lineer birleşimi olarak aşağıdaki gibi ifade edilirse:

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^n (I_{kv})^{ask} \quad (2.5.1)$$

$$\sigma(t) = \sum_s b_s(t) \cdot B_s \quad (2.5.2)$$

olur. Burada;

n : toplam spin sayısı,

k : spinin indisi,

v : x, y ve z ekseninin gösterimi,

q : çarpım işlemcilerinin spinlerinin sayısı ($0 \leq q \leq n$),

ask : verilen çarpım işlemcide bulunan spinleri tanımlar. q tane spin için ask=1 ve geriye kalan n-q çekirdek için ask=0'dır.

dir. N spinli ($1/2$) sistem için $\{B_s\}$ baz takımı, 4^n tane B_s çarpım işlemcisinden oluşur.

Örneğin, SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sistemi için 16 tane çarpım işlemci mevcuttur. Bunlar;

q = 0 için $1/2 E_s$,

q = 1 için $S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z$,

q = 2 için $2S_x I_x, 2S_x I_y, 2S_x I_z, 2S_y I_x, 2S_y I_y, 2S_y I_z, 2S_z I_x, 2S_z I_y, 2S_z I_z$

dir. Oluşan 16 tane çarpım işlemci Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemciler.

\otimes	$1/2 E_s$	$1/2 E_I$	I_x	I_y	I_z
2 ×	$1/2 E_s$	$1/2 E$	I_x	I_y	I_z
	S_x	S_x	$2S_x I_x$	$2S_x I_y$	$2S_x I_z$
	S_y	S_y	$2S_y I_x$	$2S_y I_y$	$2S_y I_z$
	S_z	S_z	$2S_z I_x$	$2S_z I_y$	$2S_z I_z$

SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sisteminin çarpım işlemcileri; S için E_s, S_x, S_y, S_z ve I için E_I, I_x, I_y, I_z spin işlemcilerinin direkt çarpımlarından da elde edilebilir. Örneğin;

$$S_y = S_y \otimes E_I = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

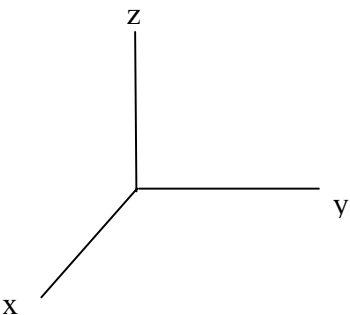
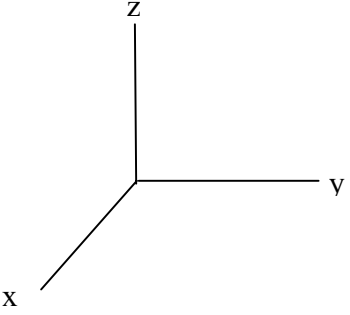
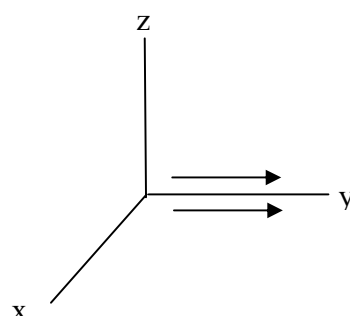
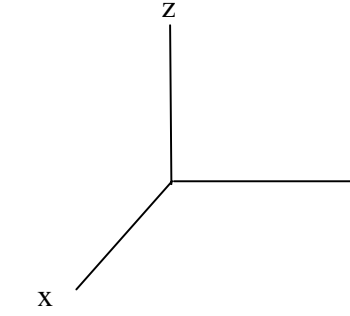
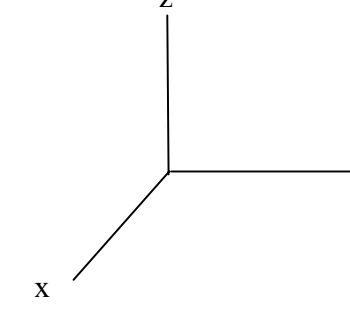
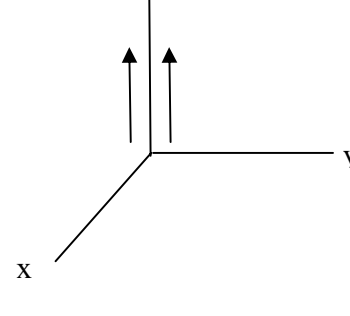
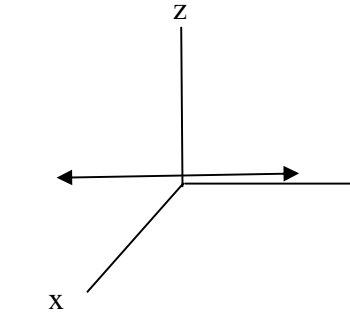
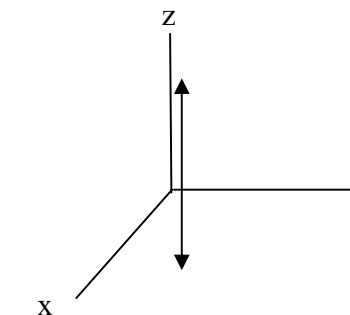
$$S_x = S_x \otimes E_I = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$2S_z I_x = 2S_z \otimes I_x = 2 \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$2S_y I_x = 2S_y \otimes I_x = 2 \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

olarak elde edilir. Tablo 2.2 de SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için bazı çarpım işlemcilerin matris şekilleri ve kartezyen biçimleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, bazı çarpım işlemcilerin matris şekillerinin ve kartezyen biçimlerinin gösterimi.

İşlemci	Matris şekli	S spinler	I spinleri
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$		
S_y	$\frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
I_z	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$		
$S_y I_z$	$\frac{i}{4} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		

SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, ENDOR deneyi sırasında karşılaşılabilecek olan seçici mikrodalga ve seçici radyo frekansı pulsları için, yukarıdaki 16 çarpım işlemciye ek olarak Tablo 2.3'deki seçici puls işlemcileri tanımlanır (Schweiger ve Jeschke, 2001). Bu işlemciler,

$$\begin{aligned} S_x I^\alpha &= \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z) \\ S_x I^\beta &= \frac{1}{2}(S_x - 2S_x I_z) \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

seçici mikrodalga pulsları,

$$\begin{aligned} S^\alpha I_x &= \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x) \\ S^\beta I_x &= \frac{1}{2}(I_x - 2S_z I_x) \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

seçici radyo frekansı pulsları şeklindedir. Seçici puls işlemcileri hakkındaki detaylı bilgi 3.bölümde verilecektir.

Tablo 2.3 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde seçici mikrodalga ve radyo frekansı puls işlemcileri.

$S^\alpha I_x$	$S^\alpha I_y$	$S^\alpha I_z$
$S^\beta I_x$	$S^\beta I_y$	$S^\beta I_z$
$I^\alpha S_x$	$I^\alpha S_y$	$I^\alpha S_z$
$I^\beta S_x$	$I^\beta S_y$	$I^\beta S_z$

Zayıf etkileşimli sıvı EPR deneylerinde toplam Hamiltonien;

$$\mathcal{H}_{top} = \mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{nz} + \mathcal{H}_{md} + \mathcal{H}_{aiy} \quad (2.5.5)$$

şeklindedir. Puls deneyi boyunca, çarpım işlemciler üzerine bu Hamiltonienlerin etkisi **Hausdorff** formülü kullanılarak bulunur. Bu formül ve uygulaması aşağıda gösterilmiştir.

2.5.1 Spin İşlemciler Üzerine Mikrodalga Puls ve Radyo Frekansı Puls Hamiltonienlerinin Etkisi

Uygulanan mikrodalga pulsu süresince Hamiltonien zamandan bağımsız olduğu takdirde A matris işlemcisi için;

$$e^{-i\mathcal{H}t} A e^{i\mathcal{H}t} = A - (it)[\mathcal{H}, A] + \frac{(it)^2}{2!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, A]] - \frac{(it)^3}{3!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, A]]] + \dots \quad (2.5.6)$$

şeklinde verilen **Hausdorff** formülü kullanılarak, Hamiltonienlerin çarpım işlemciler üzerine etkisi elde edilir (Chandrakumar ve Subramanian, 1987; Ernst ve ark., 1987). Mikrodalga puls Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{md} = \gamma \vec{B}_1 \vec{S}_x \quad (2.5.7)$$

dir. Uygulanan mikrodalga pulsunun frekansı,

$$\omega_{md} = \gamma B_1 \quad (2.5.8)$$

olmak üzere t süresi boyunca mikrodalga pulsu uygulanırsa;

$$\mathcal{H}_{md} t = \omega_{md} t S_x \quad (2.5.9)$$

olur.

$$\omega_{md} t = \theta \quad (2.5.10)$$

kabul edilirse,

$$\mathcal{H}_{md} t = \theta S_x \quad (2.5.11)$$

şeklini alır. Bir örnek olarak, S_z işlemcisinin x yönündeki mikrodalga puls Hamiltonieni altındaki gelişimini bulalım. Yoğunluk matrisinin zamana bağlı ifadesi;

$$\sigma(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \sigma(0) e^{i\mathcal{H}t}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu denklemden, $\sigma_0 = S_z$, $\mathcal{H}t = \mathcal{H}_{md} t = \theta S_x$ dir. Bu ifadeler yerine konup, Hausdorff formülü uygulandığında,

$$\begin{aligned} \sigma_1(t) &= e^{-i\mathcal{H}_{md} t} S_z e^{i\mathcal{H}_{md} t} = e^{-i\theta S_x} S_z e^{i\theta S_x} \\ &= S_z - i\theta [S_x, S_z] + \frac{(i\theta)^2}{2!} [S_x, [S_x, S_z]] - \frac{(i\theta)^3}{3!} [S_x, [S_x, [S_x, S_z]]] + \dots \\ &= S_z - S_y \theta - \frac{\theta^2}{2!} S_z + \frac{\theta^3}{3!} S_y + \dots \end{aligned}$$

$$= S_z \left(1 - \frac{\theta^2}{2!} \right) - S_y \left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} \right)$$

$$\sigma_1(t) = S_z \cos \theta - S_y \sin \theta$$

bulunur. Başka bir gösterimle yukarıdaki sonuç,

$$S_z \xrightarrow{\mathcal{H}_{md}t} S_z \cos \theta - S_y \sin \theta$$

(2.5.12)

olarak yazılabilir. Aynı işlemler S_x , ve S_y , işlemcileri için yapılırsa;

$$S_x \xrightarrow{\mathcal{H}_{md}t} S_x$$

$$S_y \xrightarrow{\mathcal{H}_{md}t} S_y \cos \theta + S_z \sin \theta \quad (2.5.13)$$

elde edilir (Ernst ve ark., 1987). Bu denklemler, mikrodalga puls Hamiltonieninin t süresince S_x , S_y ve S_z çarpım işlemcileri üzerine etki etmesi sonucu oluşan ifadeleri göstermektedir. Mikrodalga puls Hamiltonieni elektron spinine etki ettiği için I_x , I_y ve I_z çekirdek spin işlemcileri üzerinde bir değişiklik yapmaz. Mikrodalga puls Hamiltonienine benzer olarak radyo frekansı puls Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{rf}t = \theta I_x \quad (2.5.14)$$

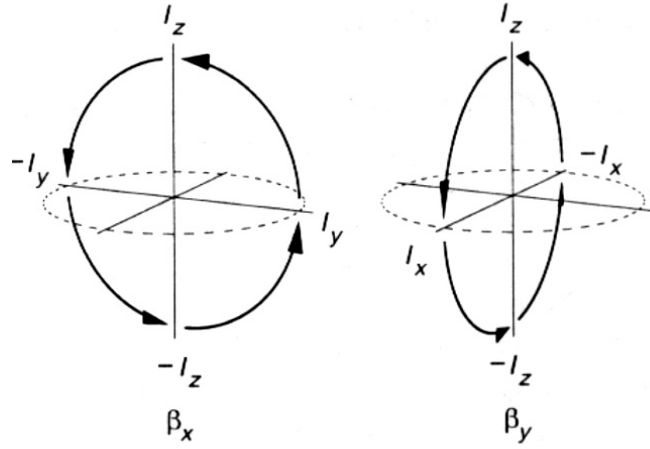
dir. I_x , I_y ve I_z işlemcileri üzerine radyo frekansı pulsunun t süresince etki etmesiyle oluşan yeni işlemciler,

$$I_x \xrightarrow{\mathcal{H}_{rf}t} I_x$$

$$I_y \xrightarrow{\mathcal{H}_{rf}t} I_y \cos \theta + I_z \sin \theta \quad (2.5.15)$$

$$I_z \xrightarrow{\mathcal{H}_{md}t} I_z \cos \theta - I_y \sin \theta$$

olur. Radyo frekansı puls Hamiltonieni de çekirdek spinine etki ettiği için S_x , S_y , S_z elektron spin işlemcileri üzerinde bir değişiklik yapmaz. Uygulanan radyo frekansı pulsunu sonucu manyetizasyonların dönme yönleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16 a) x yönünde uygulanan radyo frekansı pulsunun (βI_x) etkisiyle, z ve y yönündeki manyetizasyonların dönme yönleri b) y yönünde uygulanan radyo frekansı pulsunun (βI_y) etkisiyle, z ve x yönündeki manyetizasyonların dönme yönleri.

2.5.2 Spin işlemcileri Üzerine Elektron Zeeman ve Çekirdek Zeeman Hamiltonienlerinin Etkisi

Denklem (2.5.6)'daki Hausdorff formülü kullanılarak, elektron zeeman Hamiltonieninin t süresi boyunca, spin işlemciler üzerine etkisi elde edilebilir. Elektron zeeman Hamiltonieni (2.2.3) bağıntısında da verildiği gibi,

$$\mathcal{H}_{ez} = \frac{g_e \beta B_z S_z}{\hbar}$$

şeklindedir. 2.1.15 denklemindeki $\gamma = \frac{g_e \beta}{\hbar}$ dikkate alındığında,

$$\mathcal{H}_{ez} = \gamma B_z S_z \quad (2.5.16)$$

olur.

$$\gamma B_z = \Omega_s \quad (2.5.17)$$

kabul edilirse,

$$\mathcal{H}_{ez} = \Omega_s S_z \quad (2.5.18)$$

halini alır. Burada Ω_s , elektronun larmor frekansını göstermektedir. S_y açısal momentum işlemcisine t süresince elektron zeeman Hamiltonieni etki ederse;

$$\begin{aligned}
e^{-i\mathcal{H}_{ez}t} S_y e^{i\mathcal{H}_{ez}t} &= e^{-i\Omega_s t} S_y e^{i\Omega_s t} \\
&= S_y - (i\Omega_s t) [S_z, S_y] + \frac{(i\Omega_s t)^2}{2!} [S_z, [S_z, S_y]] - \frac{(i\Omega_s t)^3}{3!} [S_z, [S_z, [S_z, S_y]]] + \dots \\
&= S_y - (\Omega_s t) S_x \frac{(\Omega_s t)^2}{2!} S_y + \frac{(\Omega_s t)^3}{3!} S_x + \dots \\
&= S_y \left(1 - \frac{(\Omega_s t)^2}{2!} + \dots \right) - S_x \left(\Omega_s t - \frac{(\Omega_s t)^3}{3!} + \dots \right) \\
&= S_y \cos(\Omega_s t) - S_x \sin(\Omega_s t)
\end{aligned}$$

olur. Bu sonuç aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$S_y \xrightarrow{\mathcal{H}_{ez}t} S_y \cos(\Omega_s t) - S_x \sin(\Omega_s t) \quad (2.5.19)$$

Aynı işlemler S_x ve S_z içinde yapılırsa,

$$\begin{aligned}
S_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ez}t} S_x \cos(\Omega_s t) + S_y \sin(\Omega_s t) \\
S_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ez}t} S_z
\end{aligned} \quad (2.5.20)$$

ifadeleri elde edilir. Elektron zeeman Hamiltonieni I_x , I_y ve I_z işlemcilerinin üzerinde bir değişiklik yapmaz. Çekirdek zeeman Hamiltonieni de elektron zeeman Hamiltonienine benzer olarak,

$$\mathcal{H}_{nz} = \Omega_I S_z \quad (2.5.21)$$

şeklindedir. Ω_I , I çekirdeği için kimyasal kayma frekansıdır. Çekirdek zeeman Hamiltonieninin t süresince I_x , I_y ve I_z spin işlemcilerine uygulanmasıyla,

$$\begin{aligned}
I_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{nz}t} I_x \cos(\Omega_I t) + I_y \sin(\Omega_I t) \\
I_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{nz}t} I_y \cos(\Omega_I t) - I_x \sin(\Omega_I t) \\
I_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{nz}t} I_z
\end{aligned} \quad (2.5.22)$$

elde edilir. Çekirdek zeeman Hamiltonieni de S_x , S_y ve S_z elektron spin işlemcileri üzerinde bir değişiklik yapmaz.

2.5.3 Spin İşlemcileri Üzerine Aşırı İnce Yapı Etkileşme Hamiltonieninin Etkisi

Aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni, zayıf etkileşmeden dolayı SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için,

$$\mathcal{H}_{ay} = aS_z I_z \quad (2.5.23)$$

olarak verilmiştir. Aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin τ süresince, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemi üzerine etki etmesi sonucu oluşan yeni işlemciler, her iki spin sistemi içinde aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

A) Denklem (2.5.6)'daki Hausdorff formülü kullanılarak, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, S_x çarpım işlemcisi üzerine, τ süresince aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin etkisi aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{H}_{ay}\tau} S_x e^{i\mathcal{H}_{ay}\tau} &= e^{-iaS_z I_z \tau} S_x e^{iaS_z I_z \tau} \\ &= S_x - (ia\tau)[S_z I_z, S_x] + \frac{(ia\tau)^2}{2!} [S_z I_z, [S_z I_z, S_x]] - \frac{(ia\tau)^3}{3!} [S_z I_z, [S_z I_z, [S_z I_z, S_x]]] + \dots \\ &= S_x + (a\tau)I_z S_y - \frac{(a\tau)^2}{2!} S_x - \frac{(a\tau)^3}{3!} S_y \\ &= S_x \left(1 - \left(\frac{a\tau}{2} \right)^2 \frac{1}{2!} \right) + 2S_y I_z \left(\frac{a\tau}{2} - \left(\frac{a\tau}{2} \right)^3 \frac{1}{3!} \right) \\ &= S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_y I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

Burada,

$$I_i^n = \frac{1}{4} I_i^{n-2}; I = 1/2, n \geq 2 \quad (2.5.24)$$

eşitliği kullanılmıştır. Aynı işlemler S_y , I_x , I_y , $S_x I_z$, $S_y I_z$, $S_z I_x$, $S_z I_y$ çarpım işlemcileri için yapılırsa topluca;

$$\begin{aligned} S_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_y I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\ S_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) - 2S_x I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} I_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_z I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\
I_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} I_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) - 2S_z I_x \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\
S_x I_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_x I_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + \frac{S_y}{2} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\
S_y I_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_y I_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) - \frac{S_x}{2} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\
S_z I_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_z I_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + \frac{I_y}{2} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\
S_z I_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}\tau} S_z I_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) - \frac{I_x}{2} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.5.25}$$

ifadeleri elde edilir.

B) SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde, S_x çarpım işlemcisi üzerine τ süresince aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin etkisi;

$$\begin{aligned}
e^{-i\mathcal{H}_{ay}\tau} S_x e^{i\mathcal{H}_{ay}\tau} &= e^{-iaS_z I_z \tau} S_x e^{iaS_z I_z \tau} \\
&= S_x - (ia\tau I_z)[S_z, S_x] + \frac{(ia\tau)^2}{2!} I_z^2 [S_z, [S_z, S_x]] - \frac{(ia\tau)^3}{3!} I_z^3 [S_z, [S_z, [S_z, S_x]]] + \dots \\
&= S_x + a\tau I_z S_y - \frac{(a\tau)^2}{2!} I_z^2 S_x - \frac{(a\tau)^3}{3!} I_z^3 S_y + \frac{(a\tau)^4}{4!} I_z^4 S_x + \dots \\
&= S_x + a\tau I_z S_y - \frac{(a\tau)^2}{2!} I_z^2 S_x - \frac{(a\tau)^3}{3!} I_z^3 S_y + \frac{(a\tau)^4}{4!} S_x I_z^2 + S_x I_z^2 - S_x I_z^2 \\
&= S_x + S_y I_z \left(a\tau - \frac{(a\tau)^3}{3!} \right) + S_x I_z^2 \left(1 - \frac{(a\tau)^2}{2} + \frac{(a\tau)^4}{4!} + \dots \right) - S_x I_z^2 \\
&= S_x + S_y I_z \sin(a\tau) + S_x I_z^2 (\cos(a\tau) - 1) \\
&= S_y I_z \sin(a\tau) + S_x (1 + I_z^2 (\cos(a\tau) - 1))
\end{aligned}$$

şeklinde bulunur (Chandrakumar, 1996; Tezel, 1999). Burada,

$$I_i^n = I_i^{n-2}; I = 1, n \geq 3 \tag{2.5.26}$$

eşitliği kullanılmıştır. Aynı işlemler benzer olarak S_y , $S_x I_z$, $S_y I_z$, $S_x I_z^2$, $S_y I_z^2$ çarpım işlemcileri içinde yapılırsa topluca,

$$\begin{aligned}
S_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_y I_z \sin(a\tau) + S_x (1 + I_z^2 (\cos(a\tau) - 1)) \\
S_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} -S_x I_z \sin(a\tau) + S_y (1 + I_z^2 (\cos(a\tau) - 1)) \\
S_x I_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_x I_z \cos(a\tau) + S_y I_z^2 \sin(a\tau) \\
S_y I_z &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_y I_z \cos(a\tau) - S_x I_z^2 \sin(a\tau) \\
S_x I_z^2 &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_x I_z^2 \cos(a\tau) + S_y I_z \sin(a\tau) \\
S_y I_z^2 &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_y I_z^2 \cos(a\tau) - S_x I_z \sin(a\tau) \\
S_z I_x &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_z I_x \cos(a\tau) + \frac{1}{2} I_y \sin(a\tau) \\
S_z I_y &\xrightarrow{\mathcal{H}_{aiv\tau}} S_z I_y \cos(a\tau) - \frac{1}{2} I_x \sin(a\tau)
\end{aligned} \tag{2.5.27}$$

elde edilir. SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için, Tablo 2.1 gösterilen 16 tane spin işlemci üzerine, $\pi/2(S_x)$ mikrodalga puls Hamiltonieninin, $\pi/2(I_x)$ radyo frekansı puls Hamiltonieninin, elektron zeeman Hamiltonieninin, çekirdek zeeman Hamiltonieninin ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin etkisi Tablo 2.4'de genel olarak gösterilmiştir. Dördüncü bölümde bazı puls EPR dizilerini SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla incelerken bu tablodan yararlanılacaktır.

Tablo 2.4. SI (S=1/2, I=1/2) spin sisteminde çarpım işlemcilerin; 90° mikrodalga puls, 90° radyo frekansı puls, elektron zeeman, çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienleri altındaki gelişimleri.

	$90^\circ S_x$	$90^\circ S_y$	$90^\circ I_x$	$90^\circ I_y$	$\Omega_s(S_z) \mathcal{H}_{ez} = \Omega_s S_z$	$\Omega_i(I_z) \mathcal{H}_{iz} = \Omega_i I_z$	$\mathcal{H}_{aiy} = a S_z I_z$
S_x	S_x	$-S_z$	S_x	S_x	$S_x \cos \Omega_s t + S_y \sin \Omega_s t$	S_x	$S_x \cos(a\tau/2) + 2S_y I_z \sin(a\tau/2)$
S_y	S_z	S_y	S_y	S_y	$S_y \cos \Omega_s t - S_x \sin \Omega_s t$	S_y	$S_y \cos(a\tau/2) - 2S_x I_z \sin(a\tau/2)$
S_z	$-S_y$	S_x	S_z	S_z	S_z	S_z	S_z
I_x	I_x	I_x	I_x	$-I_z$	I_x	$I_x \cos \Omega_i t + I_y \sin \Omega_i t$	$I_x \cos(a\tau/2) + 2S_z I_y \sin(a\tau/2)$
I_y	I_y	I_y	I_z	I_y	I_y	$I_y \cos \Omega_i t - I_x \sin \Omega_i t$	$I_y \cos(a\tau/2) - 2S_z I_x \sin(a\tau/2)$
I_z	I_z	I_z	$-I_y$	I_x	I_z	I_z	I_z
$S_z I_z$	$-S_y I_z$	$S_x I_z$	$-S_z I_y$	$S_z I_x$	$S_z I_z$	$S_z I_z$	$S_z I_z$
$S_x I_z$	$S_x I_z$	$-S_z I_z$	$-S_x I_y$	$S_x I_x$	$S_x I_z \cos \Omega_s t + S_y I_z \sin \Omega_s t$	$S_x I_z$	$S_x I_z \cos(a\tau/2) + S_y/2 \sin(a\tau/2)$
$S_y I_z$	$S_z I_z$	$S_y I_z$	$-S_y I_y$	$S_y I_x$	$S_y I_z \cos \Omega_s t - S_x I_z \sin \Omega_s t$	$S_y I_z$	$S_y I_z \cos(a\tau/2) - S_x/2 \sin(a\tau/2)$
$S_z I_x$	$-S_y I_x$	$S_x I_x$	$S_z I_x$	$-S_z I_z$	$S_z I_x$	$S_z I_x \cos \Omega_i t + S_z I_y \sin \Omega_i t$	$S_z I_x \cos(a\tau/2) + I_y/2 \sin(a\tau/2)$
$S_z I_y$	$-S_y I_y$	$S_x I_y$	$S_z I_z$	$S_z I_y$	$S_z I_y$	$S_z I_y \cos \Omega_i t - S_z I_x \sin \Omega_i t$	$S_z I_y \cos(a\tau/2) - I_x/2 \sin(a\tau/2)$
$S_x I_x$	$S_x I_x$	$-S_z I_x$	$S_x I_x$	$-S_x I_z$	$S_x I_x \cos \Omega_s t + S_y I_x \sin \Omega_s t$	$S_x I_x \cos \Omega_i t + S_x I_y \sin \Omega_i t$	$S_x I_x$
$S_x I_y$	$S_x I_y$	$-S_z I_y$	$S_x I_z$	$S_x I_y$	$S_x I_y \cos \Omega_s t + S_y I_y \sin \Omega_s t$	$S_x I_y \cos \Omega_i t - S_x I_x \sin \Omega_i t$	$S_x I_y$
$S_y I_x$	$S_z I_z$	$S_y I_x$	$S_y I_x$	$-S_y I_z$	$S_y I_x \cos \Omega_s t - S_x I_x \sin \Omega_s t$	$S_y I_x \cos \Omega_i t + S_y I_y \sin \Omega_i t$	$S_y I_x$
$S_y I_y$	$S_z I_y$	$S_y I_y$	$S_y I_z$	$S_y I_y$	$S_y I_y \cos \Omega_s t - S_x I_y \sin \Omega_s t$	$S_y I_y \cos \Omega_i t - S_y I_x \sin \Omega_i t$	$S_y I_y$

3 - MATERYAL VE METOT

3.1 Puls EPR

NMR'da oldukça fazla sayıda uygulanmakta olan puls dizisi vardır. Örneğin '150 and More Basic NMR Experiments' (Braun, 1998) kitabında 150'den fazla puls dizisi tanıtılmaktadır. EPR'de, biraz geriden de olsa NMR'daki puls dizilerine benzer olarak birçok bir ve iki boyutlu puls tekniklerine sahiptir. Bu konudaki gelişmeler hala devam etmektedir. 30,40 yıl önce küçük moleküllerin yapılarının tayininde EPR ve NMR kullanılmakta iken geliştirilen puls EPR ve puls NMR yöntemleriyle çok daha büyük moleküllerin yapıları hakkında bilgi edinilmeye başlanmıştır.

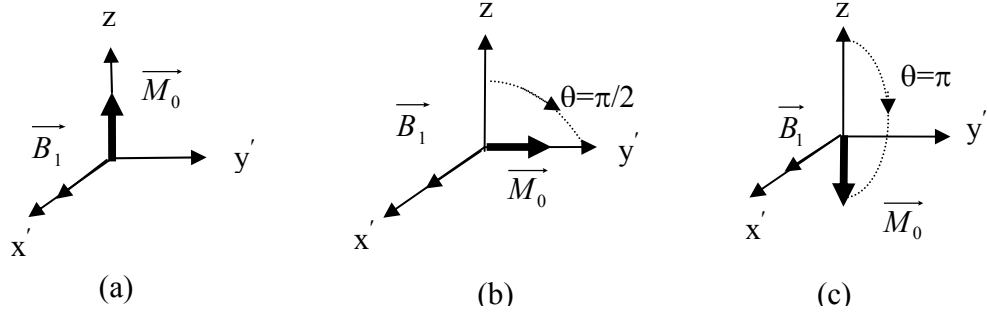
Puls EPR deneyleri 1960 yılında Bill Mims tarafından inşa edilmeye başlanmıştır (Schweiger ve Jeschke, 2001). Puls EPR tekniğinde, durgun manyetik alan B_0 ' a zamanla değişmeyen mikro dalga pulsü B_1 eklenmiş, bu uygulanan pulslerle manyetizasyon altüst edilmiş ve dengeye dönüşleri izlenmiştir. Uygulanan pulsün manyetizasyona etkisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Miknatıslanma vektörünün davranışı genel olarak uygulanan mikrodalga frekans alanının uygulanma süresine bağlıdır. Başlangıçta net bir miknatıslanma göstermeyen spin sistemi, B_0 sabit manyetik alanının etkisi ile bu alan doğrultusunda bir M_0 miknatıslanmasına sahip olur (Şek. 3.1a). Spin sistemi üzerine mikrodalga frekans alanı uygulandığı zaman B_0 doğrultusundaki net miknatıslanma, B_0 ya da z doğrultusundan ayrılmaya başlar. Döner koordinat sisteminde x' doğrultusu boyunca mikrodalga pulsü B_1 uygulanırsa, z eksenine yönelmiş olan miknatıslanmanın gördüğü net manyetik alan B_1 olur ve M_0 miknatıslanması x' eksenini etrafında $y'-z$ düzleminde saat yönünde dönme hareketi yapmaya başlar.

$$\omega = \gamma B_1 \text{ rad s}^{-1} \quad (3.1.1)$$

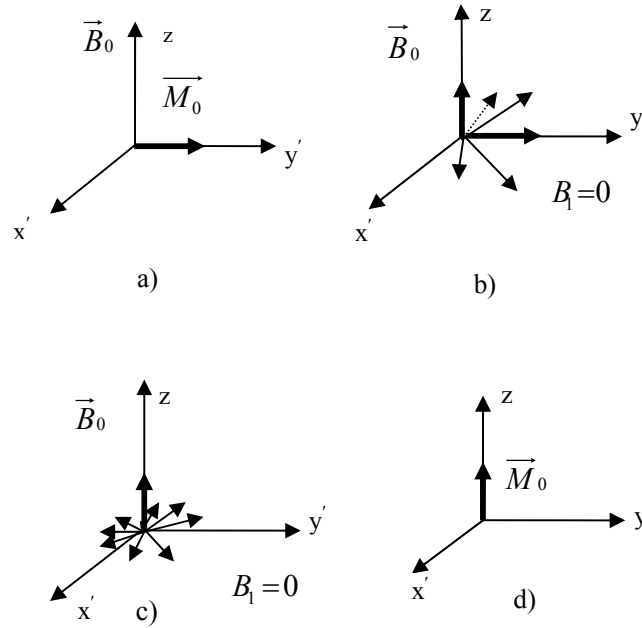
Pulsü t_p süresi kadar uygulanırsa, M_0

$$\theta = \gamma B_1 t_p \text{ rad} \quad (3.1.2)$$

ile verilen θ_{rad} açısı kadar dönecektir ve bu puls açısı olarak bilinir. Puls genişliği olarak isimlendirilen t_p ise B_1 manyetik alanının uygulanma süresidir. Dönme açısı, uyarılan elektronun jromanyetik oranı (γ) ve uygulanan manyetik alan (B_1) şiddetine bağlıdır.

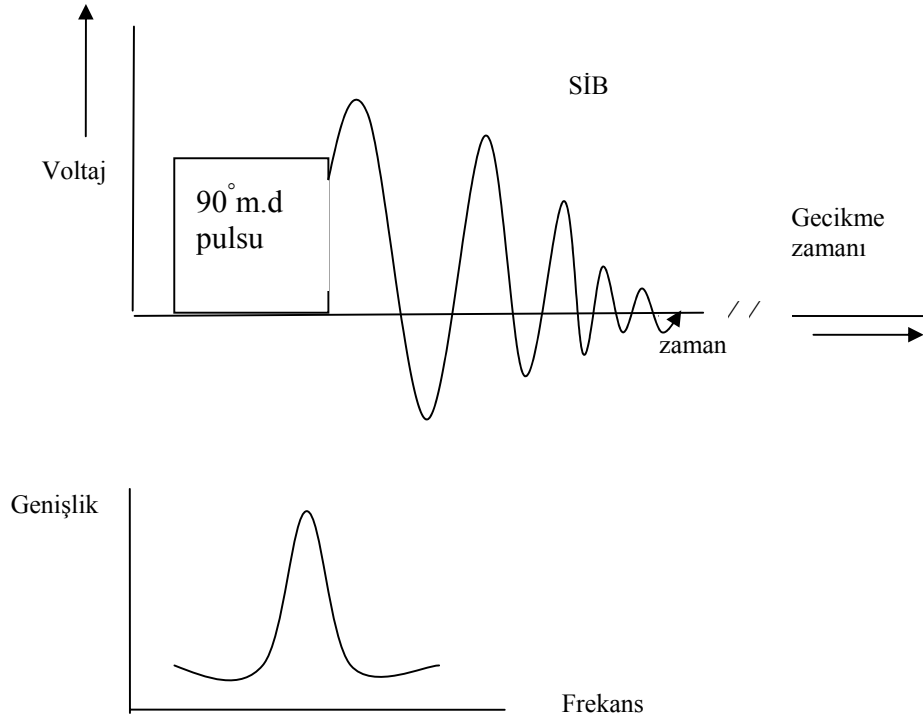


Şekil 3.1 \vec{B}_1 alanının uygulanma süresine göre, \vec{M}_0 mıknatıslanma vektörünün davranışı: a) $t_p=0$, b) $t_p=\pi / 2\gamma B_1$ ve c) $t_p=\pi / \gamma B_1$.



Şekil 3.2 Puls EPR deneyini tarif eden dönme sistemi diyagramları. a) Bir B_1 mikrodalga frekans alanı B_0 a dik olarak uygulanır. B_1 in sürekliliği, 90° pulsu ile net mıknatıslanmayı y' doğrultusuna döndürür, b-c) Spinler $x'-y'$ düzleminde spin-spin (T_2) ve z doğrultusundaki spin-örgü (T_1) presesyonu ile durulmaya başlar, d) denge mıknatıslanması B_0 üzerine geri döner.

Eğer $\theta = \pi/2 (90^\circ)$ pulsu uygulanırsa yani $t_p = \pi/2\gamma B_1$ seçilirse mıknatıslanma vektörü $+z$ yönünden $+y'$ doğrultusuna iner (Şek. 3.2b). $\theta = \pi (180^\circ)$ pulsu uygulanırsa, mıknatıslanma vektörü $-z$ yönüne döner (Şek.3.2c). Mıknatıslanma vektörünün döner koordinat sistemindeki hareketi periyodik bir harekettir. Diğer bir tabirle başlangıçta z doğrultusunda olan mıknatıslanma vektörü periyodik olarak yeniden bu doğrultuya geri döner. $\pi/2$ pulsu uygulandıktan sonra y' doğrultusuna inen mıknatıslanma, algılama kangalı tarafından sinyal şiddeti olarak ölçülür. Sinyal şiddeti $x'-y'$ düzleminde spin-spin durulma zamanı olarak isimlendirilen T_2 nin bir fonksiyonu olarak azalır. Bu, EPR sinyalinin en basit şekli olan Serbest İndüksiyon Bozunması (SİB) olarak isimlendirilir. Aynı zamanda z eksenini boyunca mıknatıslanma, spin-örgü durulma zamanı olarak isimlendirilen T_1 zamanına bağlı olarak denge durumuna geri dönecektir (Şek.3.2d). Bu durulma süreci, spinlerdeki artık enerjiyi, örgüye ısı enerjisi biçiminde transfer eder. Puls süresi boyunca durulmanın olmaması için, puls genişliğinin T_1 ve T_2 ye göre kısa olması gerekir. SİB nin şiddeti puls uygulandıktan hemen sonra maksimumdur ve zamana bağlı olarak azalır (Şek.3.3a). SİB nin Fourier dönüşümü alınarak, frekans boyutundaki EPR sinyali elde edilir (Şek.3.3.b). Rezonans çizgileri üst üste gelmediği, yani spektrum çok karışık olmadığı sürece EPR spektrumu kolaylıkla incelenebilir. Bu yöntemle; paramanyetik merkezle zayıf çiftlenim yapmış çekirdek saptanır, paramanyetik merkezle çekirdek arasındaki uzaklık bulunur ve çekirdeğin uygun yapısal yönelimi elde edilir.

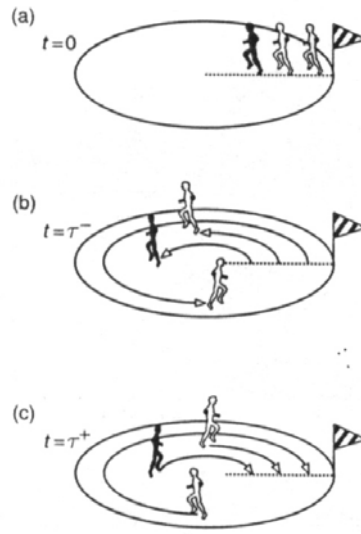


Şekil 3.3 a) Bir $\pi/2$ pulсандan sonra elde edilen SİB sinyali, b) SİB'nin Fourier dönüşümü.

Biz bir boyutlu puls EPR deneylerinden; Bir ve İki Pulslu Spin Yankı, Mims ENDOR ve Time-Domain ENDOR deneyleri üzerinde duracağız.

3.2 Spin Yankı

İlk 1950 yılında Erwin Hahn tarafından ileri sürülen Spin-yankı tekniği, durulma zamanlarının ölçülmesinde oldukça önemli yer tutar. Spin yankı hem manyetik alandaki düzensüzlükleri ortadan kaldırır hem de puls genişliklerinin sağlıklı olmamasından gelen yanılırları yok eder. Spin yankı; larmor frekansları farklı bir grup spinin doğrusal olmayan davranışları üzerine dayanmaktadır. Bu yöntem Şekil 3.4'deki koşucu örneğiyle açıklanabilir.

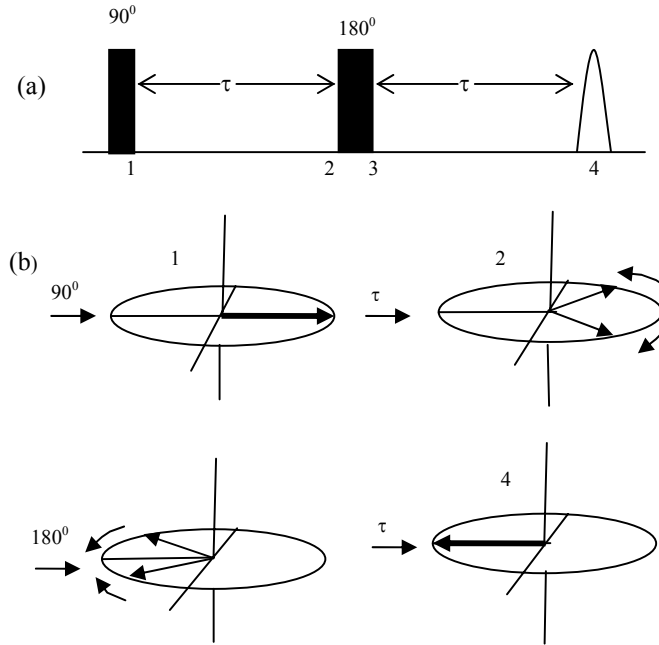


Şekil 3.4 Spin yankı EPR deneyinin şematik gösterimi.

$t = 0$ anında üç koşucu aynı yerden yarışa başlıyorlar. Hızları farklı olduğu için $t = \tau$ anında farklı konumlarda bulunuyorlar ve o anda geri dönmeleri isteniyor. Üç yarışçı $t = 2\tau$ süresi kadar sonra başlangıçtaki yerlerinde buluşuyorlar. Bu koşucuları, hızları farklı olan spinlere benzeterek olursak, $t = \tau$ süresi kadar sonra konumları farklı olan spinlerin, uygulanan pulslarla geri dönmeleri sağlanıyor. $t = 2\tau$ süresi kadar sonra ise ayrılan spinler yeniden birleşiyor ve tam bu anda spektrum alınıyor. Böylece manyetik alandaki homojensizliğin etkisi ortadan kaldırılmış olur (Van Doorslaer ve Schweiger, 2000).

3.2.1 İki Pulslu Spin Yankı

Şekil 3.5’de verilen iki pulslu spin yankı’nın puls dizisindeki 90° ’lik puls, mıknatıslanmayı y doğrultusuna çevirir. Bundan sonra örneğin çeşitli kısımlarına karşılık gelen mıknatıslanma vektörleri, farklı hızlarla dönmeleri nedeniyle birbirinden ayrılırlar. τ anında x doğrultusunda 180° ’lik puls uygulanır. Bu puls mıknatıslanma vektörlerini $-y$ doğrultusuna çevirir ve böylece hızlı dönen vektörlerle yavaş dönen vektörler yer değiştirmiş olur. İkinci τ süresinde şekildeki gibi birbirine kavuşur ve y doğrultusunda bir sinyal verirler.

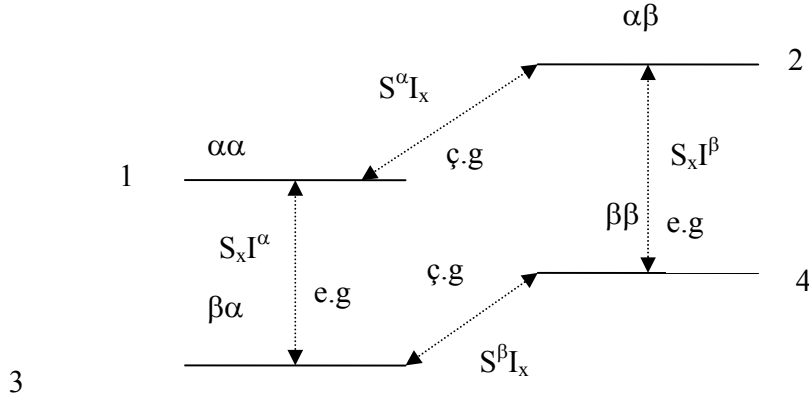


Şekil 3.5 (a) İki pulslu spin yankı puls dizisi ve **(b)** z yönündeki manyetizasyona, bu puls dizisinin uygulanması sonucu manyetizasyonun alacağı durumlar (Schweiger, 1991).

3.3 Seçici Puls

SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, çekirdek zeeman (2.2.16) ve elektron zeeman (2.2.3) Hamiltonienleri dikkate alındığında oluşacak enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasındaki geçişler Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi 1-3 ve 2-4 arasındaki geçişler izinli elektron geçişlerini, 1-2 ve 3-4 arasındaki geçişlerde izinli çekirdek geçişlerini göstermektedir.

Seçici mikrodalga pulsü ile izinli elektron geçişlerinden biri oluşturulur. Yani ya 1-3 geçişi yada 2-4 geçişi gözlenir. Seçici radyo frekansı pulsü ile de izinli çekirdek geçişlerinden, biri oluşturulur. Yani ya 1-2geçişi yada 3-4 geçişi gözlenir.



Şekil 3.6 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, izinli elektron ve çekirdek geçişlerinin gösterimi ve bu geçişleri gösteren seçici pulsların çarpım işlemciler ile temsili (Schweiger ve Jeschke, 2001).

Bu pulsların açılımını ve hangi geçişi sağladığını daha detaylı olarak inceleyelim.

$$S^\alpha = \frac{1}{2}[E_s + 2S_z] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.1)$$

$$S^\beta = \frac{1}{2}[E_s - 2S_z] = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

$$I^\alpha = \frac{1}{2}[E_I + 2I_z] = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3.3)$$

$$I^\beta = \frac{1}{2}[E_I - 2I_z] = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.3.4)$$

tanımlamaları yapılırsa,

$$I_x^{(1,2)} = S^\alpha I_x = \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x) \quad (3.3.5)$$

ifadesi, 1-2 seviyeleri arasında çekirdek geçişini sağlayan, x yönündeki seçici radyo frekansı pulsunu,

$$I_x^{(3,4)} = S^\beta I_x = \frac{1}{2}(I_x - 2S_z I_x) \quad (3.3.6)$$

ifadesi, 3-4 seviyeleri arasında çekirdek geçişini sağlayan, x yönündeki seçici radyo frekansı pulsunu,

$$S_x^{(1,3)} = S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z) \quad (3.3.7)$$

ifadesi, 1-3 seviyeleri arasında elektron geçişini sağlayan, x yönündeki seçici mikrodalga pulsunu,

$$S_x^{(2,4)} = S_x I^\beta = \frac{1}{2}(S_x - 2S_x I_z) \quad (3.3.8)$$

ifadesi de, 2-4 seviyeleri arasında elektron geçişini sağlayan, x yönündeki seçici mikrodalga pulsunu temsil etmektedir. Seçici puls ifadelerinden de görüldüğü gibi, izinli elektron geçişlerinden biri oluşurken, çekirdek ya α durumunda yada β durumundadır. Aynı durum çekirdek geçişleri içinde geçerlidir. İzinli çekirdek geçişlerinden biri oluşurken, elektron ya α durumunda yada β durumundadır.

3.4 Puls ENDOR

ENDOR, paramanyetik maddelerin elektronik yapısı ve moleküler yapısı hakkında detaylı bilgi edinebilmek için kurulmuş en iyi manyetik rezonans tekniklerinden biridir. Puls EPR'den sonra ilk puls ENDOR deneyleri gerçekleştirilmiştir fakat çok ilgi görmemiştir. Bu metodun değerinin anlaşılması 20 yıl sürmüştür. Önce Bill Mims tarafından oluşturulan ENDOR deneyleri, mikrodalga ve radyo frekansı uyarım pulslarıyla gerçekleştirilmektedir. ENDOR spektroskopisi, bir elektron spininin ve bir çekirdek spininin eş zamanlı ışınlanmasını gerektirir. Elektron zeeman geçişi, durgun mikrodalga alanıyla doyurulurken, güçlü bir radyo frekansı alanıyla taranır. NMR geçişleri, spin polarizasyonunu değiştirir ve nihayet EPR sinyal şiddetinin bir değişimi ortaya çıkar. İşte, radyo frekansına karşı EPR çizgi şiddetlerinin çizilmesiyle ENDOR spektrumu oluşur. Böylece bir puls ENDOR deneyinde, elektron spin yankının şiddeti radyo frekansının bir fonksiyonu gibi ölçülür. 1974 yılında Davies, ENDOR için alternatif bir puls dizisi bulmuştur. Mims ENDOR ve Davies ENDOR hala en iyi, en popüler puls dizileridir. Özellikle 90'lı yıllardan sonra birkaç puls ENDOR tekniği geliştirilmiştir ve puls EPR ile puls ENDOR'un teknik ve metodolojik avantajları hızlı bir şekilde denenmiştir.

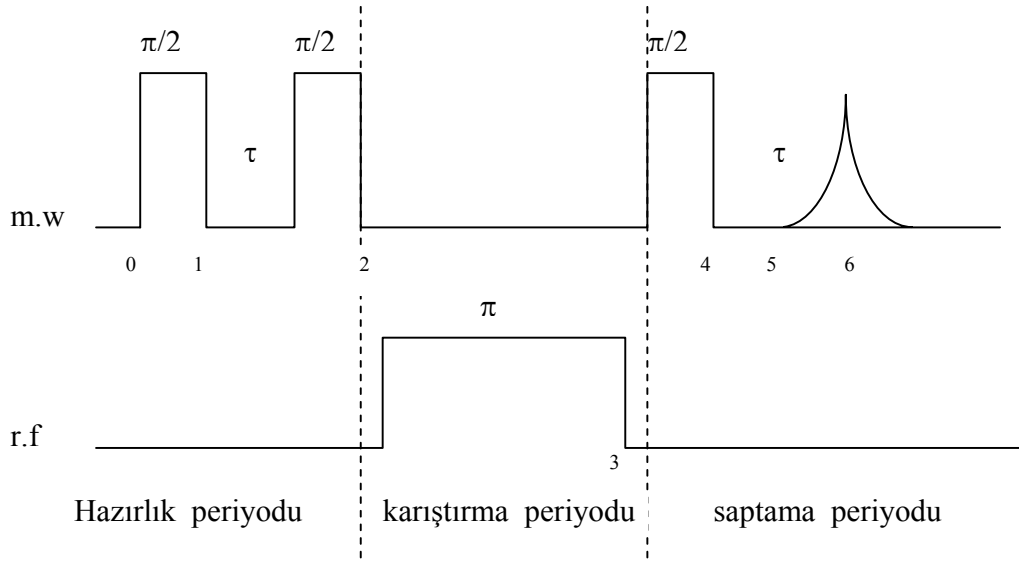
C.W ENDOR metodunda, mikrodalga ve radyo frekansı alanlarına sürekli başvurulur. Buna karşılık puls ENDOR'da bu alanların her ikisine sadece kısa bir zaman

aralığında başvurulur. Puls ENDOR'daki diziler, istenilmeyen pikleri dışarıda tutmak için yeterince kısa olabilir. Yine Puls versiyonu içindeki ENDOR'un verimi %100'e kadar ulaşırken, C.W ENDOR yaklaşıklığında, ENDOR sinyal şiddetleri uygun EPR çizgi şiddetlerinin yüzde birkaçı kadardır. Biz puls ENDOR tekniklerinden, Mims ENDOR, Davies ENDOR ve Time-Domain ENDOR tekniklerini inceleyeceğiz ve dördüncü bölümde, Mims ENDOR ve Time-Domain ENDOR puls dizilerine çarpım işlemci kuramını uygulayacağız.

3.4.1 Mims ENDOR

1965 yılında Mims, Şekil 3.7'deki puls dizisini puls ENDOR deneyleri için önermiştir (Mims, 1965). Bu puls dizisinde, seçici olmayan iki mikrodalga ($\pi 2S_x$) pulsu, bir tane seçici radyo frekansı ($\pi S_x I^\alpha$) pulsu ile spin yankı dizisi esas alınır. Hazırlık periyodundaki seçici olmayan ilk iki mikrodalga pulsu, genişletilmiş EPR çizgileri boyunca homojen olmayan bir biçimde, periyodik polarizasyonu oluşturur.

Karıştırma periyodu sırasında ise, değişken, seçici radyo frekansı $\pi S_x I^\alpha$ pulsu uygulanır. Eğer radyo frekansı pulsu bir NMR geçişiyle rezonanastaysa, bu geçiş nüfus dağılımını değiştirir ve sonuç olarak numunenin polarizasyonu da değişir. Saptama periyodunda bu değişim, seçici olmayan üçüncü $\pi/2$ mikrodalga pulsu ile oluşturulan spin yankı şiddeti yolu ile radyo frekansının bir fonksiyonu gibi ölçülür. Mims ENDOR deneyinde, ENDOR sinyal şiddeti, aşırı ince yapı sabiti a ve ilk iki mikrodalga pulsu arasındaki τ süresine bağlıdır. Mims ENDOR deneyi piklerin konumlarını değil şiddetlerini ölçmeyi amaçladığından, bu puls dizisi çarpım işlemci kuramı ile incelendiğinde piklerin şiddetleri ile ilgili bilgi edinilmektedir.

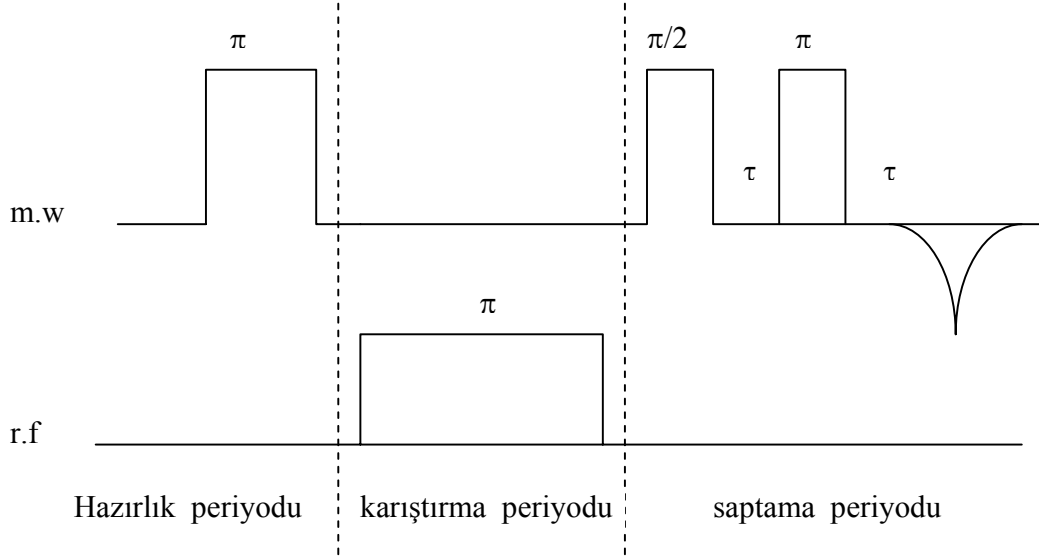


Şekil 3.7 Mims ENDOR puls dizisi.

3.4.2 Davies ENDOR

Davies tarafından ortaya çıkarılan puls ENDOR dizisi, bir tane seçici mikrodalga ($\pi S_x I^\alpha$) pulsü, bir tane seçici radyo frekansı ($\pi S^\alpha I_x$) pulsü ve spin yankı dizisinden oluşmaktadır (Davies, 1974). Spin yankı dizisi de π ve $\pi/2$ değerlerinde iki seçici mikrodalga pulsundan meydana gelmektedir ve bu puls dizisi Şekil 3.8’de verilmiştir.

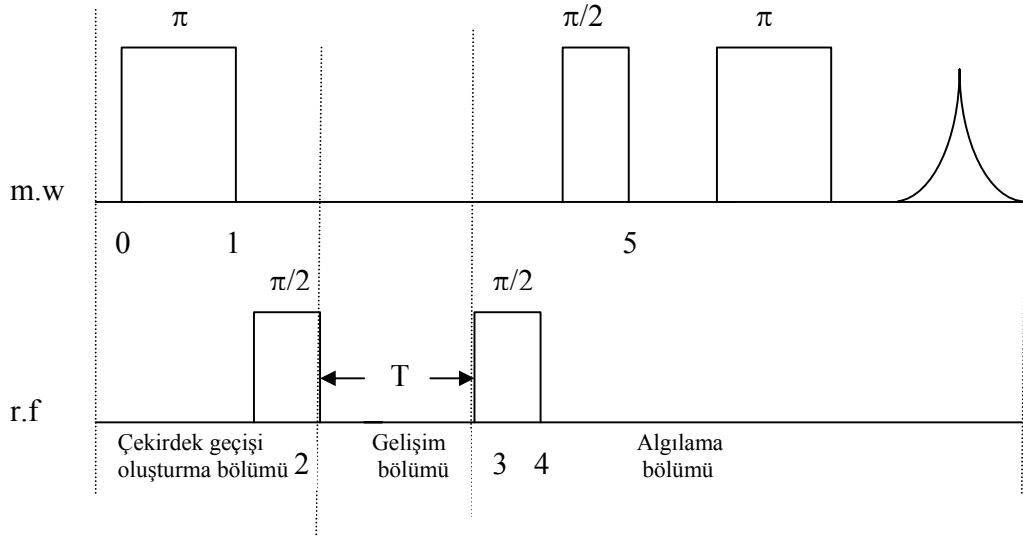
Hazırlık periyodundaki seçici mikrodalga π pulsü, bir izinli EPR geçişinin polarizasyonunu tersine çevirir. Karıştırma periyodunda da seçici radyo frekansı π pulsuna başvurulur. Eğer radyo frekansı π pulsü bir NMR geçişiyle rezonanstaysa, bu geçiş polarizasyonu değiştirir ve izinli EPR geçişleri gözden kaybolur. Saptama periyodunda, EPR geçişinin değişimi, iki seçici mikrodalga pulsü ile oluşturulan spin yankı yolu ile radyo frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür



Şekil 3.8 Davies ENDOR puls dizisi.

3.4.3 Davies Tipi Time-Domain ENDOR

ENDOR tekniğinin bazı problemlerinin üstesinden gelebilmek için Höfer tarafından önerilen Time Domain ENDOR deneyinin puls dizisi Şekil 3.9 da gösterilmiştir (Jeschke ve Schweiger, 1995). Mikrodalga pulslarının seçici olduğu bu puls dizisi üç bölümde incelenebilir. İlk bölüm çekirdek geçişi oluşturma bölümü, ikinci bölüm gelişim periyodu ve üçüncü bölümde çekirdek geçişini algılama bölümüdür. Çekirdek geçişi oluşturma bölümü iki kısımdan meydana gelir. İlk kısım çekirdek geçişlerinin oluşabilmesi için elektron spin geçişlerinin polarizasyonunun tersine çevrilmesine dayanır. Höfer seçici mikrodalga π pulsu ile bu polarizasyonu tersine çevirmeyi başarmıştır. Bu bölümün ikinci kısmında ise sabit (ω_{rf}) frekanslı radyo frekansı $\pi/2$ pulsu, çekirdek polarizasyonunu tersine çevirir. Gelişim periyodunda, çekirdek geçişi, değişken T zamanı boyunca serbestçe gelişir. Uygun çekirdek geçişini saptama evresi de iki kısımdan oluşur. İlk kısımda elektron spin polarizasyonu için radyo frekansı $\pi/2$ pulsu, polarizasyonu tersine çevirir. İkinci kısım ise seçici mikrodalga pulslarından meydana gelen iki pulslu spin yankı bölümüdür ve bu bölümde ilk mikrodalga seçici pulsu ile tersine çevrilmiş EPR geçişinin polarizasyonu ölçülür (Schweiger ve Jeschke, 2001).



Şekil 3.9 Davies tipi time-domain ENDOR puls dizisi.

4 - BULGULAR VE TARTIŞMA

İki pulslu spin yankı, Mims ENDOR ve Time-domain ENDOR puls dizileri sırayla Şekil 4.1, 3.7 ve 3.9'da verilmiştir. Mims ENDOR ve Time-domain ENDOR puls deneyleri, mikrodalga ve radyo frekansı pulslarını aynı anda içermektedir. Mims ENDOR puls deneyinde radyo frekansı pulsu, Time-domain ENDOR puls deneyinde de mikrodalga pulsu seçicidir. Uygulanan bu seçici pulslar ile mümkün elektron ve çekirdek geçişlerinden biri oluşturulur. Bu bölümde, ilk uygulamaları NMR'a yapılmış olan çarpım işlemci kuramı ile bazı puls EPR teknikleri incelenmiştir. Öncelikle iki pulslu spin yankı EPR deneyi, SI_n ($S=1/2, I=1/2; S=1/2, I=1, n=1,2,3$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir. Bu spin sistemlerinde, çarpım işlemcilerin, mikrodalga puls, radyo frekansı puls, elektron zeeman, çekirdek zeeman ve aşırı inceyapı Hamiltonienleri altındaki gelişimleri Tablo 2.4 ve 2.5.27 denklemlerinden yararlanılarak yazılmıştır. Daha sonra Mims ENDOR deneyi SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir. Mims ENDOR'un puls dizisindeki seçici radyo frekansı pulsunun, SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sistemi için çarpım işlemciler üzerine etkisi Tablo 4.3'de verilmiştir. Son olarak Time-domain ENDOR deneyinin SI_2, SI_3 ($S=1/2, I=1/2$) ve SI ($S=1/2, I=1$) spin sistemlerinde, çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenebilmesi için gerekli seçici mikrodalga pulslar ilk defa bu çalışmada oluşturulmuştur ve Time-domain ENDOR deneyi SI, SI_2 ($S=1/2, I=1/2$) ve SI ($S=1/2, I=1$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramı ile incelenmiştir. Bu spin sistemlerinde çarpım işlemcilerin, seçici mikrodalga pulsu altındaki gelişimleri Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6 da verilmiştir.

4.1 SI_n ($S=1/2, I=1/2; S=1/2, I=1, n=1,2,3$) Spin Sistemlerinde, İki Pulslu Spin Yankı EPR Deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Bu bölümde iki pulslu spin yankı EPR deneyi SI_n ($S=1/2, I=1/2; S=1/2, I=1, n=1,2,3$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir.

4.1.1 SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$ $n=1,2,3$) Spin Sistemlerinde, İki pulslu Spin Yankı EPR deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

İki pulslu spin yankı EPR spektroskopisinin analitik olarak incelenmesinde Şekil 4.1’de verilen puls dizisi kullanılmıştır. Spin yankı deneyinde, τ süresi boyunca aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni, t süresi boyunca da sırayla elektron zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni uygulanmıştır. SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$, $n=1,2,3$) spin sisteminde, pulsların, elektron zeeman Hamiltonieninin ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin çarpım işlemciler üzerine etkisi bulunurken Tablo 2.4 ten yararlanılmıştır. İki pulslu spin yankı EPR deneyinde elektron geçişleri gözleendiğinden uygulanan puls mikrodalga pulsudur. Puls dizisi hesaplamalarının her adımında yoğunluk matrisi, Şekil 4.1’de görüldüğü gibi numaralarla belirtilmiştir. Puls EPR tekniklerinin çarpım işlemci kuramı ile incelenmesi için gözlenebilir çarpım işlemcilerinin $\langle S_y O \rangle$ değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu değerler SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$ $n=1,2,3$) spin sistemi için Tablo 4.1 de verilmiştir.

4.1.1.1 SI Spin Sistemi

SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde başlangıçtaki yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z \quad (4.1.1)$$

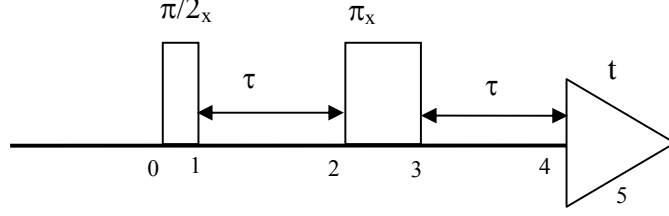
dir. Mikrodalga puls Hamiltonieni, τ süresi boyunca uygulanacak aşırı ince yapı Hamiltonieni ve t süresi boyunca uygulanacak toplam Hamiltonien sırayla,

$$\mathcal{H}_{md} t = \omega_s t S_x = \theta S_x \quad (4.1.2)$$

$$\mathcal{H}_{aiy} = a S_z I_z \quad (4.1.3)$$

$$\mathcal{H}_{ez} + \mathcal{H}_{aiy} = \Omega_s S_z + a S_z I_z \quad (4.1.4)$$

dir. Şekil 4.1’deki puls dizisi $\sigma_0 = S_z$ ’ye sırasıyla uygulanır.



Şekil 4.1 İki pulslu spin yankı puls EPR deneyinin puls dizisi.

Önce, σ_0 başlangıç yoğunluk matrisine $\pi/2(S_x)$ mikrodalga pulsü uygulanır ve Tablo 2.4 yardımıyla,

$$\sigma_0 = S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} -S_y = \sigma_1$$

olur. σ_1 , τ süresi kadar aşırı ince yapı Hamiltonieninin etkisi ile

$$\sigma_1 = \xrightarrow{H_{ay}\tau} -S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) = \sigma_2$$

bulunur. σ_2 deki S spinine $\pi(S_x)$ mikrodalga pulsü uygulanırsa,

$$\sigma_3 = S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right)$$

elde edilir. σ_3 , τ süre aşırı ince yapı Hamiltonieninin etkisi ile,

$$\sigma_4 = S_y$$

olur. σ_4 'e t süresince sırayla, elektron zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienleri uygulanır ve

$$\sigma_4 \xrightarrow{H_e t} \sigma_4^1$$

$$\sigma_4^1 = S_y \cos(\Omega_s t) - S_x \sin(\Omega_s t)$$

$$\sigma_4^1 \xrightarrow{H_{ay} t} \sigma_5$$

$$\sigma_5 = S_y \cos(\Omega_s t) \cos\left(\frac{at}{2}\right) \quad (4.1.5)$$

elde edilir. Algılama y ekseninde yapılıyorsa mıknatıslanma, S_y 'nin beklenen değeri ile orantılıdır.

$$M_y(t) \propto \langle S_y \rangle \equiv \hat{I}_z(S_y \sigma(t)) \quad (4.1.6)$$

dir. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi σ_5 , deneyin sonundaki yoğunluk matris işlemcisidir. 'O' ile gösterilen gözlenebilir çarpım işlemcilerinin $\hat{I}_z(S_y O)$ değerleri elde edilebilir. SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$, $n=1,2,3$) spin sistemi için bazı gözlenebilir çarpım işlemcilerinin $\hat{I}_z(S_y O)$ değerleri Tablo 4.1de verilmiştir. Bu tablodaki sonuçlardan yararlanarak,

$$\langle S_y \rangle = \hat{I}_z(S_y \sigma_5) = \hat{I}_z \left(S_y \left(S_y \cos(\Omega_s t) \cos\left(\frac{at}{2}\right) \right) \right) = \cos(\Omega_s t) \cos\left(\frac{at}{2}\right) \quad (4.1.7)$$

bulunur. Gerekli trigonometrik düzenlemeler yapıldığında,

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \cos\left(\Omega_s t + \frac{at}{2}\right) + \cos\left(\Omega_s t - \frac{at}{2}\right) \right\} \quad (4.1.8)$$

olur. Bu ifadeye göre şiddet dağılımı 1:1 olan iki rezonans tepesi ortaya çıkar. Bunlar;

$$(a/2, \Omega_s), (-a/2, \Omega_s) \quad (4.1.9)$$

dir. Bunlar deneysel olarak beklenen sonuçlardır.

Tablo 4.1 SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$, $n=1,2,3$) spin sisteminde gözlenebilir bazı çarpım işlemciler için $\hat{I}_z(S_y O)$ değerleri (Tezel, 1999)

Spin sistemi	Çarpım işlemci (O)	$\hat{I}_z(S_y O)$
SI	S_y	1
SI_2	S_y	2
SI_3	S_y	4

4.1.1.2 SI_2 Spin Sistemi

SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde τ ve t sürelerinde uygulanacak olan aşırı ince yapı Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{aiy} = aS_z I_{z1} + aS_z I_{z2} \quad (4.1.10)$$

dir. Denge yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z$$

olmak üzere yukarıdaki puls dizisi ve Hamiltonienler SI ($S=1/2$, $I=1/2$)'ya benzer olarak sırayla uygulandığında,

$$\sigma_1 = -S_y$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 = & -S_y \cos^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_{z2} \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_{z1} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\ & + 4S_y I_{z1} I_{z2} \sin^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & +S_y \cos^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_{z2} \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) + 2S_x I_{z1} \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \\ & - 4S_y I_{z1} I_{z2} \sin^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\sigma_4 = S_y$$

$$\sigma_5 = S_y \cos^2\left(\frac{at}{2}\right) \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.11)$$

bulunur. Algılama y eksenini üzerinden yapıyorsa mıknatıslanma,

$$\dot{I}_z(S_y, \sigma_5) = \langle S_y \rangle = 2 \cos^2\left(\frac{at}{2}\right) \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.12)$$

olur. $\dot{I}_z(S_y, \sigma_5)$ değeri bulunurken Tablo 4.1'den faydalanılmıştır. Gerekli trigonometrik düzenlemeler yapılırsa,

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at) \} + \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.13)$$

bulunur. Bu ifadeye göre, şiddetleri 1:2:1 olan üç rezonans tepesi ortaya çıkar. Bunlar;

$$(a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s) \quad (4.1.14)$$

dir.

4.1.1.3 SI₃ Spin Sistemi

SI₃ ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{aiy} = aS_z I_{z1} + aS_z I_{z2} + aS_z I_{z3} \quad (4.1.15)$$

dir. Başlangıç yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z$$

olmak üzere SI ve SI₂ spin sistemlerine benzer olarak işlemler yapıldığında,

$$\sigma_5 = S_y \cos^3\left(\frac{at}{2}\right) \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.16)$$

olur. Tablo 4.1 deki sonuçlardan yararlanarak gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + \frac{3at}{2}) + \cos(\Omega_s t - \frac{3at}{2}) \right\} + \frac{3}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + \frac{at}{2}) + \cos(\Omega_s t - \frac{at}{2}) \right\} \quad (4.1.17)$$

elde edilir. Bu ifadeye göre şiddetleri 1:3:3:1 olan dört tane rezonans tepesi ortaya çıkar.

Bunlar;

$$\left(\frac{3a}{2}, \Omega_s\right), \left(\frac{a}{2}, \Omega_s\right), \left(-\frac{a}{2}, \Omega_s\right), \left(-\frac{3a}{2}, \Omega_s\right) \quad (4.1.18)$$

dir.

4.1.2, SI_n (S=½, I=1, n=1,2,3) Spin Sistemlerinde, İki Pulslu Spin Yankı EPR Deneyinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

SI_n (S=½, I=1 n=1,2,3) spin sistemi için bazı gözlenebilir çarpım işlemcilere ait İz(S_yO) değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Kullanılan puls dizisi de Şekil 4.1 de gösterilmiştir. SI_n (S=½, I=1, n=1,2,3) spin sisteminde bazı çarpım işlemciler üzerine aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin etkisi 2.5.27 denkleminde yararlanılarak, mikrodalga puls ve elektron zeeman Hamiltonienlerinin çarpım işlemciler üzerine etkisi de, SI_n (S=½, I=½, n=1,2,3) spin sistemindeki gibi Tablo 2.4 den yararlanılarak yazılmıştır.

4.1.2.1 SI Spin Sistemi

SI (S=½, I=1) spin sisteminde başlangıçtaki yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z$$

dir. Şekil 4.1'deki puls dizisi $\sigma_0 = S_z$ 'ye sırasıyla uygulanır. Önce σ_0 yoğunluk matrisine

$\frac{\pi}{2}(S_x)$ pulsü uygulanır ve Tablo 2.4 yardımıyla,

$$\sigma_0 = S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} -S_y = \sigma_1$$

olur. σ_1 e, τ aralığında aşırı ince yapı Hamiltonieninin etkisi denklem 2.5.27 nin yardımıyla,

$$\sigma_2 = S_x I_z \sin(a\tau) - S_y - S_y I_z^2 (\cos(a\tau) - 1)$$

bulunur. σ_2 deki S spinine π (S_x) m.d pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_3 = S_x I_z \sin(a\tau) + S_y + S_y I_z^2 (\cos(a\tau) - 1)$$

elde edilir. Yine τ süresi kadar aşırı ince yapı Hamiltonieninin etkisi ile,

$$\sigma_4 = S_y$$

olur. Son olarak σ_4 'e t süresince sırayla elektron zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonieni etki eder ve

$$\sigma_4 \xrightarrow{\mathcal{H}_{ez}t} \sigma_4^1$$

$$\sigma_4^1 = S_y \cos(\Omega_s t) - S_x \sin(\Omega_s t)$$

$$\sigma_4^1 \xrightarrow{\mathcal{H}_{ay}t} \sigma_5$$

$$\sigma_5 = S_y \cos(\Omega_s t) + S_y I_z^2 (\cos(at) - 1) \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.19)$$

elde edilir. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi σ_5 deney sonundaki yoğunluk matris işlemcisidir. Algılama y eksenini üzerinden yapıyorsa mıknatıslanma S_y nin beklenen değeri ile orantılıdır.

$$M_y \propto \langle S_y \rangle = \dot{I}z(S_y \sigma_5)$$

dir. Tablo 4.2 deki sonuçlardan yararlanıp gerekli trigonometrik düzenlemeler yapıldığında,

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at) \} + \frac{1}{2} \cos(\Omega_s t) \quad (4.1.20)$$

bulunur. Bu ifadeye göre şiddetleri 1:1:1 olan üç rezonans tepesi ortaya çıkar. Bunlar;

$$(a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s) \quad (4.1.21)$$

dir. Bu sonuçlar beklenen deneysel sonuçlardır.

Tablo 4.2 SI_n ($S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) spin sisteminde gözlenebilir bazı çarpım işlemcileri için \dot{I}_z ($S_y O$) değerleri (Tezel, 1999).

	Operatör (O)	\dot{I}_z ($S_y O$)
SI	S_y	$3/2$
	$S_y I_z^2$	1
SI ₂	S_y	$9/2$
	$S_y (I_{z1}^2 + I_{z2}^2)$	6
	$S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2$	2
SI ₃	S_y	$27/2$
	$S_y (I_{z1}^2 + I_{z2}^2 + I_{z3}^2)$	27
	$S_y (I_{z1}^2 I_{z2}^2 + I_{z1}^2 I_{z3}^2 + I_{z2}^2 I_{z3}^2)$	18
	$S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2 I_{z3}^2$	4

4.1.2.2 SI₂ Spin Sistemi

SI₂ ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde aşırı ince yapı Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{aiy} = aS_z I_{z1} + aS_z I_{z2} \quad (4.1.22)$$

dir. Denge yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z$$

olmak üzere yukarıdaki puls dizisi ve Hamiltonienler SI ($S=1/2$, $I=1$)'ya benzer olarak sırayla uygulandığında,

$$\sigma_1 = -S_y$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 = & S_y I_{z1} I_{z2} \sin^2(a\tau) + S_x I_{z1} \sin(a\tau) + S_x I_{z1} I_{z2}^2 \sin(a\tau)(\cos(a\tau) - 1) \\ & - S_x I_{z2} \sin(a\tau) + S_y + S_y I_{z2}^2 (\cos(a\tau) - 1) - S_x I_{z1}^2 I_{z2} \sin(a\tau)(\cos(a\tau) - 1) \\ & + S_y I_{z1}^2 (\cos(a\tau) - 1) + S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2 (\cos(a\tau) - 1)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_3 &= -S_y I_{z1} I_{z2} \sin^2(a\tau) + S_x I_{z1} \sin(a\tau) + S_x I_{z1} I_{z2}^2 \sin(a\tau)(\cos(a\tau) - 1) \\
&- S_x I_{z2} \sin(a\tau) - S_y - S_y I_{z2}^2 (\cos(a\tau) - 1) - S_x I_{z1}^2 I_{z2} \sin(a\tau)(\cos(a\tau) - 1) \\
&- S_y I_{z1}^2 (\cos(a\tau) - 1) - S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2 (\cos(a\tau) - 1)^2 \\
\sigma_4 &= S_y \\
\sigma_5 &= S_y (I_{z1}^2 + I_{z2}^2)(\cos(at) - 1) \cos(\Omega_s t) + S_y \cos(\Omega_s t) \\
&+ S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2 (\cos(at - 1))^2 \cos(\Omega_s t)
\end{aligned} \tag{4.1.23}$$

bulunur. Algılama y eksenini üzerinden yapıyorsa mıknatıslanma,

$$\begin{aligned}
\dot{I}_z(S_y \sigma_5) = \langle S_y \rangle &= 6 \cos(at) \cos(\Omega_s t) - 6 \cos(\Omega_s t) + \frac{9}{2} \cos(\Omega_s t) \\
&+ 2 \cos^2(at) \cos(\Omega_s t) - 4 \cos(at) \cos(\Omega_s t) + 2 \cos(\Omega_s t)
\end{aligned} \tag{4.1.24}$$

olur. $\dot{I}_z(S_y \sigma_5)$ değerleri bulunurken Tablo 4.2'den faydalanılmıştır. Gerekli trigonometrik düzenlemeler yapılırsa,

$$\begin{aligned}
\langle S_y \rangle &= \frac{3}{2} \cos(\Omega_s t) + 2 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at)] \right\} \\
&+ \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + 2at) + \cos(\Omega_s t - 2at) \}
\end{aligned} \tag{4.1.25}$$

elde edilir. Bu ifadeye göre 1:2:3:2:1 şiddetlerinde beş rezonans tepesi gözlenir. Bunlar;

$$(2a, \Omega_s), (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s), (-2a, \Omega_s) \tag{4.1.26}$$

dir.

4.1.2.3 SI₃ Spin Sistemi

SI₃ (S=1/2, I=1) spin sisteminde aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{aiy} = aS_z I_{z1} + aS_z I_{z2} + aS_z I_{z3} \tag{4.1.27}$$

dir. Başlangıç yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = S_z$$

olmak üzere SI ve SI₂ spin sistemlerine benzer olarak işlemler yapıldığında,

$$\begin{aligned}
\sigma_5 &= S_y (I_{z1}^2 + I_{z2}^2 + I_{z3}^2)(\cos(at) - 1) \cos(\Omega_s t) + S_y \cos(\Omega_s t) \\
&+ S_y (I_{z1}^2 I_{z2}^2 + I_{z1}^2 I_{z3}^2 + I_{z2}^2 I_{z3}^2)(\cos(at - 1))^2 \cos(\Omega_s t) \\
&+ S_y I_{z1}^2 I_{z2}^2 I_{z3}^2 (\cos(at - 1))^3 \cos(\Omega_s t)
\end{aligned} \tag{4.1.28}$$

bulunur. Tablo 4.2 deki sonuçlardan yararlanarak gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$\begin{aligned} \langle S_y \rangle &= \frac{7}{2} \cos(\Omega_s t) + 6 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at)] \right\} \\ &+ 3 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + 2at) + \cos(\Omega_s t - 2at)] \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + 3at) + \cos(\Omega_s t - 3at) \} \end{aligned} \quad (4.1.29)$$

elde edilir. Bu ifadeye göre şiddetleri 1:3:6:7:6:3:1 olan yedi rezonans tepesi gözlenir. Bunlar;

$$(3a, \Omega_s), (2a, \Omega_s), (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s), (-2a, \Omega_s), (-3a, \Omega_s) \quad (4.1.30)$$

dir.

4.2 Mims ENDOR Deneyinin SI (S=1/2, I=1/2) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Mims ENDOR'un puls dizisindeki radyo frekansı pulsu seçici, mikrodalga pulsarı seçici değildir. τ süresi boyunca uygulanan Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_s S_z + a S_z I_z \quad (4.2.1)$$

dir. SI (S=1/2, I=1/2) spin sistemi için seçici radyo frekansı pulsu,

$$I_x^{(1,2)} = S^\alpha I_x = \frac{1}{2} (I_x + 2S_z I_x) \quad (4.2.2)$$

olmak üzere, bu seçici radyo frekansı pulsunun aynı spin sistemi için çarpım işlemciler üzerine etkisi elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.3 de verilmiştir. Seçici olmayan mikrodalga pulslarının, elektron zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonieninin işlemciler üzerine etkisi bulunurken Tablo 2.4 den yararlanılmıştır. Sıcaklık dengesindeki yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = -S_z \quad (4.2.3)$$

dir. SI (S=1/2, I=1/2) spin sisteminde, $\sigma_0 = -S_z$ 'ye Şekil 3.7 'deki Mims ENDOR puls dizisi sırayla uygulanır.

Önce σ_0 'a $\frac{\pi}{2}(S_x)$ mikro dalga pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_0 = -S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2} S_x} S_y = \sigma_1$$

olur. σ_1 'e τ süresince sırayla elektron zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienleri uygulanır ve

$$\sigma_1 \xrightarrow{(\Omega_s S_z)\tau + a(S_z I_z)\tau} \sigma_2$$

$$\sigma_2 = S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s t) - 2S_x I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s t) - S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s t)$$

$$- 2S_y I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s t)$$

bulunur. σ_2 'ye tekrar $\frac{\pi}{2}(S_x)$ mikrodalga pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_2 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} \sigma_3$$

$$\sigma_3 = S_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) - 2S_x I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) - S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

$$- 2S_z I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

elde edilir. σ_3 'e $\pi(S^\alpha I_x)$ seçici radyo frekansı pulsu sırayla uygulandığı zaman Tablo 4.3 yardımıyla,

$$\sigma_3 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}I_x} \sigma_3^1$$

$$\sigma_3^1 = S_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) + 2S_x I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) - S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

$$+ 2S_z I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

$$\sigma_3^1 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}(2S_z I_x)} \sigma_4$$

$$\sigma_4 = S_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) + 2S_x I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) - 2S_y I_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

$$+ I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)$$

olur. σ_4 'e tekrar $\frac{\pi}{2}(S_x)$ mikrodalga pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_4 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} \sigma_5$$

$$\begin{aligned}\sigma_5 &= -S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) + 2S_x I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \\ &\quad - 2S_z I_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau) + I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)\end{aligned}$$

bulunur. Son olarak σ_5 'e τ süresince sırayla elektron zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienleri uygulanır ve

$$\sigma_5 \xrightarrow{(\Omega_s S_z) \tau} \sigma_5^1$$

$$\begin{aligned}\sigma_5^1 &= -S_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) + S_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad + 2S_x I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) + 2S_y I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad - 2S_z I_x \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau) + I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)\end{aligned}$$

$$\sigma_5^1 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}(aS_z I_z) \tau} \sigma_6$$

$$\begin{aligned}\sigma_6 &= -S_y \cos^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) + 2S_x I_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad + S_x \cos^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) + 2S_y I_z \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad + 2S_x I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) + 2S_y I_y \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \cos(\Omega_s \tau) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad - 2S_z I_x \cos^2\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau) - I_y \cos\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau) \\ &\quad + I_z \sin\left(\frac{a\tau}{2}\right) \sin(\Omega_s \tau)\end{aligned} \tag{4.2.4}$$

elde edilir. Şekil 3.7 de görüldüğü gibi σ_6 deney sonundaki yoğunluk matris işlemcisidir. Algılama y eksenini üzerinden yapıyorsa mıknatıslanma S_y nin beklenen değeri ile orantılıdır.

$$M_y \propto \langle S_y \rangle = \dot{I}z(S_y \sigma_6) \tag{4.2.5}$$

dır. σ_6 'da y yönündeki FID'ye katkı getirmeyecek olan ifadeler ihmal edilip, geriye kalan ifadelerin $\dot{I}z(S_y \sigma_6)$ değerleri Tablo 4.1 den yararlanılarak yazıldığında,

$$\langle S_y \rangle = -\left(\frac{\cos(a\tau) + 1}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) \tag{4.2.6}$$

bulunur. Bu ifade bize gözlenecek olan iki ENDOR pikinin şiddetlerini verir. İfadedeki τ süresine bağlı olarak şiddet değişir.

Tablo 4.3 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemciler $S^\alpha I_x = \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x)$ seçici radyo frekansı pulsunun uygulanması sonucu ortaya çıkan yeni ifadeler.

	$S^\alpha I_x = \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x)$		$S^\alpha I_x = \frac{1}{2}(I_x + 2S_z I_x)$
S_x	$S_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2S_y I_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_z I_z$	$S_z I_z \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_z I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{I_y}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{I_z}{2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$
S_y	$S_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_x I_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_y I_z$	$S_y I_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_y I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
S_z	S_z	$S_z I_x$	$S_z I_x$
I_y	$I_y \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2S_z I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + I_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_z I_y \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_z I_y$	$S_z I_y \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{I_z}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_z I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{I_y}{2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$
I_z	$I_z \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_z I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_z I_z \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_x I_x$	$S_x I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{S_y}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
$S_x I_z$	$S_x I_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_x I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_x I_y$	$S_x I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_x I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
$S_y I_y$	$S_y I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_y I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_y I_x$	$S_y I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{S_x}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

4.3 SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler

Seçici mikrodalga pulsu ile mümkün elektron geçişlerinden biri, seçici radyo frekansı pulsu ile de mümkün çekirdek geçişlerinden biri oluşturulur. Daha önce, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için seçici mikrodalga ve radyo frekansı pulsarı bölüm 3.3 te anlatılmıştı. Bu bölümde ise, ilk defa SI_2 , SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için seçici mikrodalga puls işlemcileri tanımlanmıştır ve SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) ile SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için Time-domain ENDOR deneyine uygulanmıştır.

4.3.1 SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler

SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için seçici mikrodalga pulslardan biri,

$$S_x I^\alpha = S_x \otimes I^\alpha = \frac{S_x}{2} [E_i + 2I_z] \quad (4.3.1)$$

dir. Bu tanımdan yola çıkılarak SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için oluşabilecek seçici mikrodalga pulslar aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\begin{aligned} S_x I_1^\alpha I_2^\alpha &= S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\alpha = \frac{S_x}{4} [E_{i1} + 2I_{z1}] [E_{i2} + 2I_{z2}] \\ &= \frac{S_x}{4} [E_{i12} + 2E_{i1} I_{z2} + 2I_{z1} E_{i2} + 4I_{z1} I_{z2}] \\ &= \frac{1}{4} [S_x + 2S_x I_{z2} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z2}] \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

olur. SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için diğer seçici mikrodalga pulslar aşağıdaki gibi yazılır.

$$S_x I_1^\beta I_2^\beta = S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\beta = \frac{1}{4} [S_x - 2S_x I_{z2} - 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z2}] \quad (4.3.3)$$

$$S_x I_1^\alpha I_2^\beta = S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\beta = \frac{1}{4} [S_x - 2S_x I_{z2} + 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z2}] \quad (4.3.4)$$

$$S_x I_1^\beta I_2^\alpha = S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\alpha = \frac{1}{4} [S_x + 2S_x I_{z2} - 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z2}] \quad (4.3.5)$$

İlk defa bu çalışmada elde edilen, yukarıdaki seçici mikrodalga pulslarından $S_x I_1^\alpha I_2^\alpha$ pulsu Time-domain ENDOR deneyinde kullanılmıştır.

4.3.2 SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler

Bu spin sistemi için sekiz tane seçici mikrodalga pulsu tanımlanır. Bunlar;

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\alpha I_2^\alpha I_3^\alpha &= S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\alpha \otimes I_3^\alpha = \frac{S_x}{4} [E_{i1} + 2I_{z1}] [E_{i2} + 2I_{z2}] [E_{i3} + 2I_{z3}] \\
 &= \frac{1}{8} [S_x + 2S_x I_{z3} + 2S_x I_{z2} + 4S_x I_{z2} I_{z3} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z3} + 4S_x I_{z1} I_{z2} + 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\beta I_2^\beta I_3^\beta &= S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\beta \otimes I_3^\beta \\
 &= \frac{1}{8} [S_x - 2S_x I_{z3} - 2S_x I_{z2} + 4S_x I_{z2} I_{z3} - 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z3} + 4S_x I_{z1} I_{z2} - 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\alpha I_2^\beta I_3^\beta &= S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\beta \otimes I_3^\beta \\
 &= \frac{1}{8} [S_x - 2S_x I_{z3} + 2S_x I_{z2} - 4S_x I_{z2} I_{z3} + 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z3} + 4S_x I_{z1} I_{z2} - 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\alpha I_2^\beta I_3^\alpha &= S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\beta \otimes I_3^\alpha \\
 &= \frac{1}{8} [S_x + 2S_x I_{z3} - 2S_x I_{z2} - 4S_x I_{z2} I_{z3} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z3} - 4S_x I_{z1} I_{z2} - 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\alpha I_2^\beta I_3^\beta &= S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\beta \otimes I_3^\beta \\
 &= \frac{1}{8} [S_x - 2S_x I_{z3} - 2S_x I_{z2} + 4S_x I_{z2} I_{z3} + 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z3} - 4S_x I_{z1} I_{z2} + 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\beta I_2^\alpha I_3^\alpha &= S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\alpha \otimes I_3^\alpha \\
 &= \frac{1}{8} [S_x + 2S_x I_{z3} + 2S_x I_{z2} + 4S_x I_{z2} I_{z3} - 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z3} - 4S_x I_{z1} I_{z2} - 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_x I_1^\beta I_2^\alpha I_3^\beta &= S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\alpha \otimes I_3^\beta \\
 &= \frac{1}{8} [S_x - 2S_x I_{z3} + 2S_x I_{z2} - 4S_x I_{z2} I_{z3} - 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z3} - 4S_x I_{z1} I_{z2} + 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.12)
 \end{aligned}$$

$$S_x I_1^\beta I_2^\beta I_3^\alpha = S_x \otimes I_1^\beta \otimes I_2^\beta \otimes I_3^\alpha$$

$$= \frac{1}{8} [S_x + 2S_x I_{z3} - 2S_x I_{z2} - 4S_x I_{z2} I_{z3} - 2S_x I_{z1} - 4S_x I_{z1} I_{z3} + 4S_x I_{z1} I_{z2} + 8S_x I_{z1} I_{z2} I_{z3}] \quad (4.3.13)$$

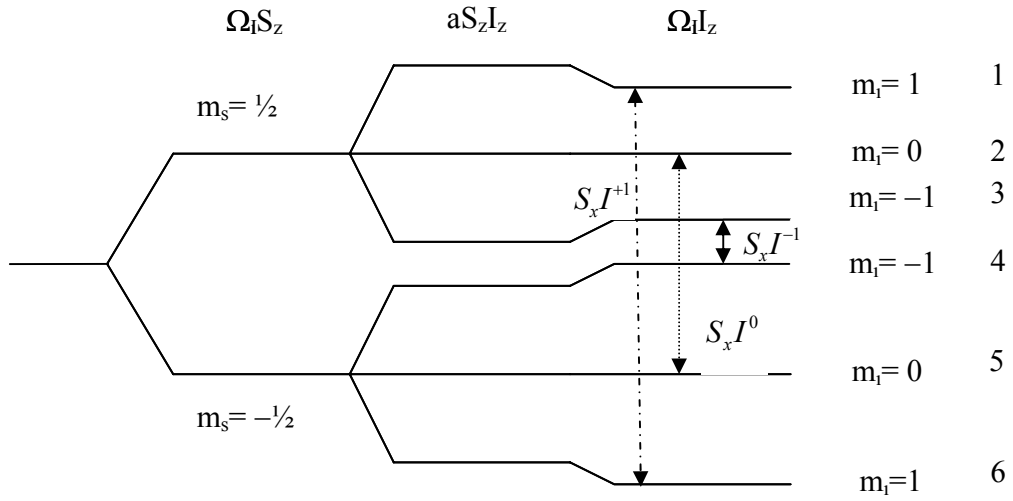
şeklindedir.

4.3.3 SI (S=1/2, I=1) Spin Sistemi İçin Seçici Mikrodalga Puls İşlemciler

SI (S=1/2, I=1) spin sisteminde seçici mikrodalga puls işlemcilerinin tanımlanabilmesi için, bu spin sistemindeki enerji seviyelerinin ve bu seviyeler arasındaki izinli elektron geçişlerin incelenmesi gerekir. SI (S=1/2, I=1) spin sisteminde geçerli Hamiltonien ifadesi,

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_s S_z - \Omega_I I_z + a S_z I_z \quad (4.3.14)$$

dir. Bu durumda oluşacak enerji seviyeleri ve aralarındaki izinli elektron geçişleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Burada $a S_z I_z \gg \Omega_I I_z$ kabulü yapılmıştır.



Şekil 4.2 SI (S=1/2, I=1) spin sisteminde enerji seviyeleri, bu seviyeler arasındaki izinli EPR geçişleri ve bu durumda oluşacak seçici mikrodalga puls işlemcileri.

Bu spin durumu için mikrodalga seçici pulsların, spin işlemciler ile gösterimi Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi ,

$$S_x I^{+1}, S_x I^{-1} \text{ ve } S_x I^0 \quad (4.3.15)$$

şeklinde tanımlanabilir. Seçici mikrodalga puls işlemcilerinin açılımının bulunabilmesi için I^{+1}, I^{-1}, I^0 'ın tanımlanması gerekir. 3.3.1; 3.3.2; 3.3.3 ve 3.3.4 'de verilen $S^\alpha, I^\alpha, S^\beta, I^\beta$ ($S=1/2, I=1/2$) ifadelerinin matris formlarından yola çıkılarak, I^{+1}, I^{-1}, I^0 'ın matris formları,

$$I^{+1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3.16)$$

$$I^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.3.17)$$

$$I^0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3.18)$$

şeklinde tanımlanır. Bu matrisleri verecek şekilde I^{+1}, I^{-1}, I^0 'ın açılımı aşağıdaki gibi oluşturulabilir.

$$I^{+1} = \frac{1}{2}(I_z^2 + I_z), \quad (4.3.19)$$

$$I^{-1} = \frac{1}{2}(I_z^2 - I_z), \quad (4.3.20)$$

$$I^0 = (E_z - I_z^2) \quad (4.3.21)$$

4.3.19, 4.3.20 ve 4.3.21 ifadeleri kullanılarak 4.3.15'deki seçici mikrodalga pulsler tanımlanırsa,

$$S_x I^{+1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 + S_x I_z) \quad (4.3.22)$$

$$S_x I^{-1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 - S_x I_z) \quad (4.3.23)$$

$$S_x I^0 = (S_x - S_x I_z^2) \quad (4.3.24)$$

olur. Bu seçici mikrodalga pulsler ile mümkün EPR geçişlerinden birisi oluşturulur. Bu pulslerin, hangi enerji seviyeleri arasındaki nüfus dağılımını değiştirip, hangi çekirdek

geçişlerine neden olduğu aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

$$S_x I^{+1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 + S_x I_z) \text{ seçici mikrodalga pulsu, 1-6 enerji seviyeleri arasındaki}$$

elektron geçişine izin verir. Bu geçişler sonrası, 1-2 ve 5-6 enerji seviyeleri arasında iki farklı frekanslı çekirdek geçişi yani ENDOR geçişi gözlenir.

$$S_x I^{-1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 - S_x I_z) \text{ seçici mikrodalga pulsu, 3-4 enerji seviyeleri arasındaki}$$

elektron geçişine izin verir.

$S_x I^0 = (S_x - S_x I_z^2)$ seçici mikrodalga pulsu da, 2-5 arasındaki elektron geçişine izin verir. Bu geçiş sonrası, 2-3 ve 4-5 enerji seviyeleri arasında iki ENDOR geçişi gözlenir. Davies tipi Time-domain ENDOR deneyi, SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenirken, tanımlanan bu üç mikrodalga pulsunun

$S_x I^{+1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 + S_x I_z)$ seçici pulsu kullanılacaktır. Bu seçici mikrodalga pulsunun Davies tipi Time-domain ENDOR deneyinde kullanılan bazı spin işlemciler üzerine etkisi,

$$\begin{aligned} S_z I_z &\xrightarrow{\theta(S_x I_z^2 + S_x I_z)} S_z I_z^2 \cos^2 \theta - S_y I_z^2 \sin \theta \cos \theta - S_y I_z \cos \theta \sin \theta - S_z I_z^2 \sin^2 \theta \\ S_z &\xrightarrow{\theta(S_x I_z^2 + S_x I_z)} S_z \cos^2 \theta - S_y I_z \sin \theta \cos \theta - S_y I_z^2 \cos \theta \sin \theta - S_z I_z \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (4.3.25)$$

olarak elde edilir.

4.4 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ve SI₂ ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Bu bölümde Şekil 3.9 da puls dizisi verilen Davies tipi Time-domain ENDOR deneyi SI, SI₂ ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenmiştir.

4.4.1 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ve SI₂ ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Davies tipi Time-domain ENDOR deneyi, mikrodalga pulsu ve radyo frekansı pulslarını içermektedir (Şekil 3.9). Mikrodalga pulsu seçici pulstur. İki tane seçici olmayan

$\frac{\pi}{2}I_x$ radyo frekansı pulsları T süresince birbirinden ayrılmıştır ve bu süre boyunca sırayla çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienleri etki etmektedir. SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde seçici mikrodalga pulsunun çarpım işlemciler üzerine etkisi Tablo 4.4 de verilmiştir. SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde ise seçici mikrodalga pulsunun çarpım işlemciler üzerine etkisi, parça parça Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da verilmiştir. Seçici olmayan radyo frekansı pulsunun, çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonienlerinin çarpım işlemciler üzerine etkisi de Tablo 2.4 de gösterilmiştir. Bu deney SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $n=1,2$) spin sisteminde çarpım işlemci kuramıyla incelenirken $\langle S_y \rangle = Iz(S_y \sigma_5)$ değerleri Tablo 4.1den faydalanılarak yazılmıştır.

4.4.1.1 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) Spin Sistemi

T süresi boyunca uygulanacak Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_I I_z + a S_z I_z \quad (4.4.1)$$

dir. Seçici mikrodalga pulsu,

$$S_x^{(1,3)} = S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z) \quad (4.4.2)$$

dir. Denge yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = -S_z \quad (4.4.3)$$

olmak üzere Şekil 3.9'daki puls dizisi sırayla başlangıç yoğunluk matrisine uygulanır. İlk olarak σ_0 'a seçici mikrodalga $\pi(S_x I^\alpha)$ pulsu uygulandığında Tablo 4.4 yardımıyla,

$$\sigma_0 = -S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}(S_x + 2S_x I_z)} 2S_z I_z = \sigma_1$$

elde edilir. σ_1 deki I spinine seçici olmayan $\pi/2(I_x)$ radyo frekansı pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_1 = \xrightarrow{\frac{\pi}{2}I_x} -2S_z I_y = \sigma_2$$

bulunur. σ_2 'ye, T süresince, çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienlerinin uygulanmasıyla

$$\sigma_2 \xrightarrow{(\Omega_I I_z)T} \sigma_2^1$$

$$\sigma_2^1 = -2S_z I_y \cos(\Omega_I T) + 2S_z I_x \sin(\Omega_I T)$$

$$\sigma_2^1 \xrightarrow{(aS_z I_z)T} \sigma_3$$

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & -2S_z I_y \cos\left(\frac{aT}{2}\right) \cos(\Omega_I T) + I_x \sin\left(\frac{aT}{2}\right) \cos(\Omega_I T) + 2S_z I_x \cos\left(\frac{aT}{2}\right) \sin(\Omega_I T) \\ & + I_y \sin\left(\frac{aT}{2}\right) \sin(\Omega_I T) \end{aligned}$$

olur. σ_3 deki, iki ve üçüncü terimler ileride FID'ye katkı getirmeyeceğinden ihmal edilir. Geriye kalan ifadelerdeki I çekirdek spinine $\pi/2$ (I_x) seçici olmayan radyo frekansı pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_4 = -2S_z I_z \cos\left(\frac{aT}{2}\right) \cos(\Omega_I T) + I_z \sin\left(\frac{aT}{2}\right) \sin(\Omega_I T)$$

elde edilir. σ_4 de ikinci terim FID'ye katkı getirmeyeceğinden ihmal edilir ve geri kalan ifade de aşağıdaki tanımlar kullanılırsa,

$$\Delta_\alpha = \frac{a}{2} + \Omega_I, \quad \Delta_\beta = \frac{a}{2} - \Omega_I \quad (4.4.4)$$

$$\sigma_4 = -2S_z I_z \left\{ \frac{1}{2} \left(\cos(\Delta_\alpha T) + \cos(\Delta_\beta T) \right) \right\}$$

bulunur. σ_4 e geri kalan puls dizisi içindeki ilk $\pi/2$ ($S_x I^\alpha$) seçici mikrodalga pulsunu uygulamak yeterli olacaktır. Çünkü geri kalan puls dizisi, bir spin yankı oluşturmaktadır. Bu puls uygulandığı zaman,

$$\sigma_5 = \left\{ -\frac{1}{2} \left(\cos(\Delta_\alpha T) + \cos(\Delta_\beta T) \right) \right\} \left(\frac{S_y}{2} + S_y I_z \right) \quad (4.4.5)$$

olur. Algılama y eksenini üzerinden yapılıyorsa mıknatıslanma S_y nin beklenen değeri ile orantılıdır:

$$M_y \propto \langle S_y \rangle = I_z (S_y \sigma_5) \quad (4.4.6)$$

dir. Buna göre $\langle S_y \rangle$, Tablo 4.1 yardımıyla, (4.4.7)

$$\langle S_y \rangle = \left\{ -\frac{1}{4} \left(\cos(\Delta_\alpha T) + \cos(\Delta_\beta T) \right) \right\} \quad (4.4.8)$$

bulunur. Bu ifade iki ENDOR geçişinin konumlarını vermektedir. Bunlar;

$$\left(\frac{a}{2} + \Omega_I\right), \left(\frac{a}{2} - \Omega_I\right). \quad (4.4.9)$$

dir. Bu sonuçlar beklenen ENDOR deneyi sonuçlarıdır.

Tablo 4.4 SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemciler $S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z)$ seçici mikrodalga pulsunun uygulanması sonucu oluşan yeni ifadeler.

	$S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z)$		$S_x I^\alpha = \frac{1}{2}(S_x + 2S_x I_z)$
S_y	$S_y \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2S_z I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_y I_z \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_z I_z$	$S_z I_z \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{S_y}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_y I_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{S_z}{2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$
S_z	$S_z \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_y I_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_z I_z \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_y I_z$	$S_y I_z \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{S_z}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_z I_z \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{S_y}{2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$
I_x	$I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + 2S_x I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_z I_x$	$S_z I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_y I_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
I_y	$I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2S_x I_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_z I_y$	$S_z I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - S_y I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
I_z	I_z	$S_x I_x$	$S_x I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{I_y}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
$S_x I_z$	$S_x I_z$	$S_x I_y$	$S_x I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{I_x}{2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$
$S_y I_y$	$S_y I_y \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_z I_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$S_y I_x$	$S_y I_x \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + S_z I_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

4.4.1.2 SI₂ (S=1/2, I=1/2) Spin Sistemi

SI spin sisteminden farklı olarak, T süresi boyunca uygulanacak Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_I I_{z1} + \Omega_I I_{z2} + aS_z I_{z1} + aS_z I_{z2} \quad (4.4.10)$$

ve seçici mikrodalga pulsu,

$$S_x I_1^\alpha I_2^\alpha = S_x \otimes I_1^\alpha \otimes I_2^\alpha = \frac{1}{4} [S_x + 2S_x I_{z2} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z2}] \quad (4.4.11)$$

dir. SI₂ (S=1/2, I=1/2) spin sistemi için 4.4.11 ifadesindeki seçici mikrodalga puls işlemcisinin bazı spin işlemciler üzerine etkisi, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 dan yararlanılarak bulunmuştur. Denge yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = -S_z$$

olmak üzere, σ_0 'a SI (S=1/2, I=1/2) spin sistemine benzer olarak sırayla, seçici mikrodalga pulsu $\pi(S_x I_1^\alpha I_2^\alpha)$ ve seçici olmayan $\frac{\pi}{2}(I_x)$ radyo frekansı pulsu uygulandığında,

$$\sigma_0 \xrightarrow{\frac{\pi}{4}(S_x + 2S_x I_{z2} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z2})} \sigma_1$$

$$\sigma_1 = -\frac{S_z}{2} + S_z I_{z1} + S_z I_{z2} + 2S_z I_{z1} I_{z2}$$

$$\sigma_1 \xrightarrow{\frac{\pi}{2}(I_x)} \sigma_2$$

$$\sigma_2 = -\frac{S_z}{2} - S_z I_{y1} - S_z I_{y2} - 2S_z I_{y1} I_{y2}$$

elde edilir. σ_2 de ilk ve son terim ileride FID'ye katkı getirmeyeceğinden ihmal edilir. Kalan ifadeye sırayla, T süresince çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieni, $\frac{\pi}{2}(I_x)$ radyo frekansı pulsu ve son olarak $\frac{\pi}{2}(S_x I_1^\alpha I_2^\alpha)$ seçici mikrodalga pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_2 \xrightarrow{\mathcal{H}_0 T + \frac{\pi}{2} I_x + \frac{\pi}{8} (S_x + 2S_x I_{z2} + 2S_x I_{z1} + 4S_x I_{z1} I_{z2})} \sigma_5$$

$$\sigma_5 = \frac{S_y}{4} \cos(\Omega_I T) \cos\left(\frac{aT}{2}\right) \quad (4.4.12)$$

bulunur. σ_5 elde edilirken FID'ye katkı getirmeyecek olan ifadeler ihmal edilmiştir. Tablo

4.1 den yararlanarak,

$$\langle S_y \rangle = \dot{I}z(S_y \sigma_5) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} \left[\cos\left(\frac{aT}{2} + \Omega_I T\right) + \cos\left(\frac{aT}{2} - \Omega_I T\right) \right] \right\} \quad (4.4.13)$$

elde edilir. Bu ifade gözlenecek olan iki ENDOR sinyalinin konumunu verir. Bunlar;

$$\left(\frac{a}{2} + \Omega_I\right), \left(\frac{a}{2} - \Omega_I\right) \quad (4.4.14)$$

dir. Bu sonuçlar, özdeş çekirdekler durumunda ortaya çıkan iki ENDOR çizgisinin konumlarını vermektedir.

Tablo 4.5 SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, seçici mikrodalga pulsundaki $2S_x I_{z1}$ ifadesinin bazı işlemcilere uygulanması sonucu elde edilen yeni ifadeler.

	$\theta(2S_x I_{z1})$		$\theta(2S_x I_{z1})$
S_z	$S_z \cos \theta - 2S_y I_{z1} \sin \theta$	$S_y I_{z1} I_{z2}$	$S_y I_{z1} I_{z2} \cos \theta + \frac{S_z I_{z2}}{2} \sin \theta$
S_y	$S_y \cos \theta + 2S_z I_{z1} \sin \theta$	$S_z I_{z1} I_{x2}$	$S_z I_{z1} I_{x2} \cos \theta - \frac{S_y I_{x2}}{2} \sin \theta$
I_{x1}	$I_{x1} \cos \theta + 2S_x I_{y1} \sin \theta$	$S_z I_{z1} I_{z2}$	$S_z I_{z1} I_{z2} \cos \theta - \frac{S_y I_{z2}}{2} \sin \theta$
$I_{x1} I_{x2}$	$I_{x1} I_{x2} \cos \theta + 2S_x I_{y1} I_{x2} \sin \theta$	$S_x I_{y1} I_{x2}$	$S_x I_{y1} I_{x2} \cos \theta - \frac{I_{x1} I_{x2}}{2} \sin \theta$
$S_z I_{z1}$	$S_z I_{z1} \cos \theta - \frac{S_y}{2} \sin \theta$	$S_x I_{x1} I_{y2}$	$S_x I_{x1} I_{y2} \cos \theta + \frac{I_{y1} I_{y2}}{2} \sin \theta$
$I_{y1} I_{y2}$	$I_{y1} I_{y2} \cos \theta - 2S_x I_{x1} I_{y2} \sin \theta$	$S_z I_{x1} I_{z2}$	$S_z I_{x1} I_{z2}$
$I_{x1} I_{z2}$	$I_{x1} I_{z2} \cos \theta + 2S_x I_{y1} I_{z2} \sin \theta$	$S_z I_{x1} I_{x2}$	$S_z I_{x1} I_{x2} \cos \theta - S_y I_{y1} I_{y2} \sin \theta$
$S_y I_{z1}$	$S_y I_{z1} \cos \theta + \frac{S_z}{2} \sin \theta$	$S_y I_{z1} I_{x2}$	$S_y I_{z1} I_{x2} \cos \theta + \frac{S_z I_{x2}}{2} \sin \theta$
$S_x I_{y1}$	$S_x I_{y1} \cos \theta - \frac{I_{x1}}{2} \sin \theta$	$S_x I_{y1} I_{z2}$	$S_x I_{y1} I_{z2} \cos \theta - \frac{I_{x1} I_{z2}}{2} \sin \theta$
$S_y I_{z2}$	$S_y I_{z2} \cos \theta + 2S_z I_{z1} I_{z2} \sin \theta$	$S_z I_{z2}$	$S_z I_{z2} \cos \theta - 2S_y I_{z1} I_{z2} \sin \theta$

Tablo 4.6 SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde, seçici mikrodalga pulsundaki $4S_x I_{z1} I_{z2}$ ifadesinin bazı işlemcilere uygulanması sonucu elde edilen yeni ifadeler.

	$\theta(4S_x I_{z1} I_{z2})$		$\theta(4S_x I_{z1} I_{z2})$
S_z	$S_z \cos \theta - 4S_y I_{z1} I_{z2} \sin \theta$	$S_y I_{z1} I_{z2}$	$S_y I_{z1} I_{z2} \cos \theta + \frac{S_z}{4} \sin \theta$
S_y	$S_y \cos \theta + 4S_z I_{z1} I_{z2} \sin \theta$	$S_z I_{z1} I_{x2}$	$S_z I_{z1} I_{x2}$
I_{x1}	$I_{x1} \cos \theta + 4S_x I_{y1} I_{z2} \sin \theta$	$S_z I_{z1} I_{z2}$	$S_z I_{z1} I_{z2} \cos \theta - \frac{S_y}{4} \sin \theta$
$I_{x1} I_{x2}$	$I_{x1} I_{x2}$	$S_x I_{y1} I_{x2}$	$S_x I_{y1} I_{x2}$
$I_{z1} I_{z2}$	$I_{z1} I_{z2}$	$S_x I_{x1} I_{y2}$	$S_x I_{x1} I_{y2}$
$I_{z1} I_{x2}$	$I_{z1} I_{x2} \cos \theta + S_x I_{y2} \sin \theta$	$S_y I_{x1} I_{x2}$	$S_y I_{x1} I_{x2} \cos \theta - S_z I_{y1} I_{y2} \sin \theta$
$I_{x1} I_{z2}$	$I_{x1} I_{z2} \cos \theta + S_x I_{y1} \sin \theta$	$S_z I_{x1} I_{x2}$	$S_z I_{x1} I_{x2} \cos \theta + S_y I_{y1} I_{y2} \sin \theta$
$S_y I_{x1}$	$S_y I_{x1}$	$S_y I_{x1} I_{z2}$	$S_y I_{x1} I_{z2}$
$S_y I_{z1}$	$S_y I_{z1} \cos \theta + S_z I_{z2} \sin \theta$	$S_y I_{z1} I_{x2}$	$S_y I_{z1} I_{x2}$
$S_z I_{x1}$	$S_z I_{x1}$	$S_z I_{z1}$	$S_z I_{z1} \cos \theta - S_y I_{z2} \sin \theta$
$S_x I_{y1}$	$S_x I_{y1} \cos \theta - I_{x1} I_{z2} \sin \theta$	$S_x I_{y1} I_{z2}$	$S_x I_{y1} I_{z2} \cos \theta - \frac{I_{x1}}{4} \sin \theta$

4.4.2 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Deneyinin SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Şekil 3.9 daki Davies tipi Time-domain ENDOR deneyi SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenirken kullanılacak olan seçici mikrodalga pulsu, ilk defa bu çalışmada tanımlanan üç mikrodalga pulsundan biri olan,

$$S_x I^{+1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 + S_x I_z) \quad (4.4.15)$$

dir. Bu seçici mikrodalga pulsunun bazı işlemciler üzerine etkisi Denklem 4.3.25 de verilmiştir. Denge yoğunluk matrisi,

$$\sigma_0 = -S_z$$

olmak üzere, Şekil 3.9'daki puls dizisi sırayla başlangıç yoğunluk matrisine uygulanır. İlk olarak σ_0 'a seçici mikrodalga $\pi(S_x I^{+1})$ pulsu uygulandığında Denklem 4.3.25 yardımıyla,

$$\sigma_0 = -S_z \xrightarrow{S_x I^1 = \frac{\pi}{2}(S_x I_z^2 + S_x I_z)} S_z I_z = \sigma_1$$

elde edilir. σ_1 deki I spinine seçici olmayan $\pi/2(I_x)$ radyo frekansı pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_1 \xrightarrow{\frac{\pi}{2} I_x} -S_z I_y = \sigma_2$$

olur. T süresince çekirdek zeeman ve aşırı ince yapı Hamiltonienlerinin uygulanmasıyla,

$$\sigma_2 \xrightarrow{(\Omega_I I_z)T + (aS_z I_z)T} \sigma_3$$

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & -S_z I_y \cos aT \cos \Omega_I T + \frac{1}{2} I_x \sin(aT) \cos(\Omega_I T) + S_z I_x \cos(aT) \sin(\Omega_I T) \\ & + \frac{1}{2} I_y \sin(aT) \sin(\Omega_I T) \end{aligned}$$

bulunur. Tekrar, σ_3 deki I spinine $\pi/2(I_x)$ radyo frekansı pulsu uygulanırsa,

$$\begin{aligned} \sigma_4 = & -S_z I_z \cos aT \cos \Omega_I T + \frac{1}{2} I_x \sin(aT) \cos(\Omega_I T) + S_z I_x \cos(aT) \sin(\Omega_I T) \\ & + \frac{1}{2} I_z \sin(aT) \sin(\Omega_I T) \end{aligned}$$

olur. σ_4 deki 2., 3. ve 4. terimler ileride FID'ye katkı getirmeyeceğinden ihmal edilir. Kalan ifadeye en son olarak seçici mikrodalga $\pi(S_x I^{+1})$ pulsu uygulanırsa,

$$\sigma_5 = \frac{S_y I_z^2}{2} \cos(aT) \cos(\Omega_I T) \quad (4.4.16)$$

elde edilir. σ_5 elde edilirken FID'ye katkı getirmeyecek olan terimler ihmal edilmiştir. y yönündeki mıknatıslanmayı gösteren $\langle S_y \rangle = \hat{I}_z(S_y \sigma_5)$ değeri Tablo 4.2 den yararlanılarak yazılır ve gerekli trigonometrik düzenlemeler yapılırsa,

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \{ \cos(a + \Omega_I) + \cos(a - \Omega_I) \} \quad (4.4.17)$$

bulunur. Bu ifade de gözlenecek olan iki ENDOR sinyalinin konumunu verir. Bunlar;

$$(a + \Omega_I), (a - \Omega_I) \quad (4.4.18)$$

dir. Böylece SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sistemine benzer olarak SI ($S=1/2, I=1$) spin sisteminde de iki ENDOR çizgisinin çıkacağı çarpım işlemci kuramıyla gösterilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada NMR ve EPR'nin benzerliğinden yola çıkılıp, ilk uygulamaları NMR'a yapılmış olan çarpım işlemci kuramı ile bazı puls EPR teknikleri analitik olarak incelenmiştir. Yapılan uygulamaların sonuçlarında, Mims ENDOR puls dizisinin, gözlenecek olan iki ENDOR pikinin şiddetini, iki pulslu spin yankı ve Time-domain ENDOR puls dizilerinin de gözlenecek olan piklerin konumlarını verdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar beklenen deneysel sonuçları doğrulamıştır. Davies tipi Time-domain ENDOR puls dizisini, SI_2 ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemlerinde çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak inceleyebilmek için gerekli seçici mikrodalga pulslar, ilk defa bu çalışmada bulunmuş ve uygulanmıştır.

Bu bölümde, bulunan sonuçlar ayrı ayrı özetlenecek ve bundan sonra bu konu ile ilgili yapılabilecek çalışmalar için önerilerde bulunulacaktır.

5.1 İki Pulslu Spin Yankı EPR deneyinin, SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) Spin Sistemleri için Çarpım İşlemci Kuramı ile İncelenmesi

Şekil 4.1'deki iki pulslu spin yankı EPR deneyi, SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$; $S=1/2$, $I=1$, $n=1,2,3$) spin sistemleri için çarpım işlemci kuramıyla incelenmiştir. NMR'da kullanılan spin-spin bağlaşım Hamiltonienine benzer olarak EPR'deki aşırı ince yapı etkileşme Hamiltonieninin, Tablo 2.1'deki çarpım işlemciler üzerine etkisi Tablo 2.4'de gösterilmiştir ve bu Tablo uygulama sırasında kullanılmıştır. EPR sinyallerini temsil eden analitik sinyaller sırayla (5.1.1), (5.1.2), (5.1.3), (5.1.7), (5.1.8), (5.1.9) ifadelerinde verilmiştir. Bu ifadelerin yorumlanması ile elde edilen çizgilerin konumları ve şiddetleri de (5.1.4), (5.1.5), (5.1.6), (5.1.10), (5.1.11), (5.1.12) ifadelerinde verilmiştir. SI_n ($S=1/2$, $I=1/2$; $n=1,2,3$) spin sisteminde, iki pulslu spin yankı EPR deneyi için çarpım işlemci kuramıyla elde edilen ve y yönündeki FID yi temsil eden $\langle S_y \rangle$ değerleri;

$$\langle S_y \rangle(SI) = \frac{1}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + \frac{at}{2}) + \cos(\Omega_s t - \frac{at}{2}) \right\} \quad (5.1.1)$$

$$\langle S_y \rangle(SI_2) = \frac{1}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at) \right\} + \cos(\Omega_s t) \quad (5.1.2)$$

$$\begin{aligned} \langle S_y \rangle (SI_3) &= \frac{1}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + \frac{3at}{2}) + \cos(\Omega_s t - \frac{3at}{2}) \right\} \\ &+ \frac{3}{2} \left\{ \cos(\Omega_s t + \frac{at}{2}) + \cos(\Omega_s t - \frac{at}{2}) \right\} \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

dir. (5.1.1), (5.1.2), (5.1.3) ifadelerine göre sinyallerin konumları ve şiddetleri sırasıyla;

$$(SI) (a/2, \Omega_s), (-a/2, \Omega_s); (1:1) \quad (5.1.4)$$

$$(SI_2) (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s); (1:2:1) \quad (5.1.5)$$

$$(SI_3) \left(\frac{3a}{2}, \Omega_s \right), \left(\frac{a}{2}, \Omega_s \right), \left(-\frac{a}{2}, \Omega_s \right), \left(-\frac{3a}{2}, \Omega_s \right); (1:3:3:1) \quad (5.1.6)$$

şeklinde bulunmuştur. SI_n ($S=1/2$, $I=1$; $n=1,2,3$) spin sisteminde, iki pulslu spin yankı EPR deneyi için çarpım işlemci kuramıyla elde edilen ve y yönündeki FID'yi temsil eden $\langle S_y \rangle$ değerleri;

$$\langle S_y \rangle (SI) = \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at) \} + \frac{1}{2} \cos(\Omega_s t) \quad (5.1.7)$$

$$\begin{aligned} \langle S_y \rangle (SI_2) &= \frac{3}{2} \cos(\Omega_s t) + 2 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at)] \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + 2at) + \cos(\Omega_s t - 2at) \} \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

$$\begin{aligned} \langle S_y \rangle (SI_3) &= \frac{7}{2} \cos(\Omega_s t) + 6 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + at) + \cos(\Omega_s t - at)] \right\} \\ &+ 3 \left\{ \frac{1}{2} [\cos(\Omega_s t + 2at) + \cos(\Omega_s t - 2at)] \right\} + \frac{1}{2} \{ \cos(\Omega_s t + 3at) + \cos(\Omega_s t - 3at) \} \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

şeklinde elde edilmiştir. (5.1.7), (5.1.8), (5.1.9) ifadelerine göre EPR sinyallerinin konumları ve şiddetleri sırasıyla;

$$(SI) (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s); (1:1:1) \quad (5.1.10)$$

$$(SI_2) (2a, \Omega_s), (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s), (-2a, \Omega_s); (1:2:3:2:1) \quad (5.1.11)$$

$$\begin{aligned} (SI_3) (3a, \Omega_s), (2a, \Omega_s), (a, \Omega_s), (\Omega_s), (-a, \Omega_s), (-2a, \Omega_s), (-3a, \Omega_s), \\ (1:3:6:7:6:3:1) \end{aligned} \quad (5.1.12)$$

olarak bulunmuştur. Yoğunluk matrisi kuramı kullanılarak elde edilen bu sonuçlarla, deneysel sonuçlar uyum içindedir.

5.2 Mims ENDOR Deneyinin SI (S=½, I=½) Spin Sistemi İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi;

Mims ENDOR deneyi SI (S=½, I=½) spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla incelendiğinde (5.2.1) ifadesi elde edilmiştir. Bulunan bu ifade beklenen iki ENDOR pikinin şiddetlerini vermektedir.

$$\langle S_y \rangle = -\left(\frac{\cos(a\tau) + 1}{2}\right) \cos^2(\Omega_s \tau) \quad (5.2.1)$$

Bu ifadedeki τ süresine bağlı olarak piklerin şiddeti değişmektedir. Mims ENDOR'un puls dizisindeki seçici radyo frekansı pulsunun Tablo 2.1'deki çarpım işlemciler üzerine etkisi, bölüm 2'deki Hausdorff formülü kullanılarak bulunmuş ve Tablo 4.3'de genel olarak verilmiştir.

5.3 SI₂ SI₃ (S=½, I=½) ve SI (S=½, I=1) Spin Sistemleri İçin Seçici Mikrodalga Pulsların Elde Edilmesi

Davies tipi Time-Domain ENDOR puls dizisini, SI₂ (S=½, I=½) spin sisteminde, çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak inceleyebilmek için gerekli seçici mikrodalga pulslar; Schweiger'in kitabında SI spin sistemi için tanımlanmış seçici mikrodalga puls ifadelerinden (3.3.7; 3.3.8) yola çıkılarak sırayla (4.3.2), (4.3.3), (4.3.4), (4.3.5) olarak bulunmuştur. Ayrıca SI₃ spin sistemi için seçici mikrodalga pulslar (4.3.6), (4.3.7), (4.3.8), (4.3.9), (4.3.10), (4.3.11), (4.3.12), (4.3.13) ifadelerindeki gibi tanımlanmıştır. Bu tanımlar ilk defa bu tezde yapılmıştır.

Yine Davies tipi Time-Domain ENDOR puls dizisini, SI (S=½, I=1) spin sisteminde çarpım işlemci kuramıyla, inceleyebilmek için gerekli seçici mikrodalga pulslar, SI (S=½, I=½) spin sistemi için tanımlanan ve 3.3.3; 3.3.4 ifadeleri ile verilen seçici mikrodalga pulsların matris formlarından yola çıkılarak elde edilmiştir. İlk defa bu tezde tanımlanan seçici mikrodalga pulslar bulunurken, Şekil 4.2'deki geçişler dikkate alınmıştır ve bunlar (5.3.1), (5.3.2), (5.3.3) ifadelerindeki gibi,

$$S_x I^{+1} = \frac{1}{2} (S_x I_z^2 + S_x I_z) \quad (5.3.1)$$

$$S_x I^{-1} = \frac{1}{2}(S_x I_z^2 - S_x I_z) \quad (5.3.2)$$

$$S_x I^0 = (S_x - S_x I_z^2) \quad (5.3.3)$$

bulunmuştur. Bu pulslardan 5.3.1 ifadesindeki seçici mikrodalga pulsu, Davies tipi Time-Domain ENDOR deneyi, SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenirken kullanılmıştır.

5.4 Davies Tipi Time-Domain ENDOR Puls Deneyinin SI, SI₂ ($S=1/2$, $I=1/2$) ve SI ($S=1/2$, $I=1$) Spin Sistemleri İçin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi

Davies tipi Time-Domain ENDOR puls dizisi, SI spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelendiğinde, elde edilen sonuç ve bu sonucun yorumlanmasıyla elde edilen ENDOR çizgilerinin konumları 5.4.1 ve 5.4.2 ifadelerindeki gibi bulunmuştur.

$$\langle S_y \rangle = \left\{ -\frac{1}{4} \left[\cos \left[\left(\frac{a}{2} + \Omega_i \right) T \right] + \cos \left[\left(\frac{a}{2} - \Omega_i \right) T \right] \right] \right\} \quad (5.4.1)$$

$$\left(\frac{a}{2} + \Omega_i \right), \left(\frac{a}{2} - \Omega_i \right) \quad (5.4.2)$$

Çıkan bu sonuçlar, ENDOR spektrumda, iki farklı frekanslı çekirdek geçişine denk gelen iki rezonans tepesinin konumunu vermektedir. 5.4.1 ifadesi bulunurken, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için tanımlanmış seçici mikrodalga pulsların, Tablo 2.1'deki çarpım işlemcilere etki etmesiyle elde edilen yeni ifadelerin yer aldığı Tablo 4.4'den yararlanılmıştır.

SI₂ spin sistemi için ilk defa bu tezde tanımlanan ve Denk. 4.3.2 de verilen seçici mikrodalga puls ifadesi kullanılarak, Davies tipi Time-Domain ENDOR deneyi, SI₂ ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sisteminde çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelendiğinde 5.4.3 ifadesi elde edilmiştir. Bu ifadenin yorumlanmasıyla ENDOR sinyallerinin konumlarını veren 5.4.4 ifadesi bulunmuştur. Bu uygulama ilk defa bu tezde yapılmıştır.

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{aT}{2} + \Omega_i T \right) + \cos \left(\frac{aT}{2} - \Omega_i T \right) \right] \right\} \quad (5.4.3)$$

$$\left(\frac{a}{2} + \Omega_i \right), \left(\frac{a}{2} - \Omega_i \right) \quad (5.4.4)$$

Bunlar beklenen deneysel sonuçlardır. SI_2 spin sistemi için ilk defa bu tezde tanımlanan ve 4.3.2 ifadesinde verilen seçici mikrodalga pulsunun, SI ($S=1/2$, $I=1/2$) spin sistemi için tanımlanmış seçici mikrodalga pulsunun (4.3.1) farklı olan $\theta(2S_x I_{z1})$ ve $\theta(4S_x I_{z1} I_{z2})$ ifadelerinin, bazı işlemcilere uygulanması sonucu elde edilen yeni ifadeler Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da verilmiştir. SI_2 spin sisteminde, deney çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenirken bu tablolardan yararlanılmıştır.

SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sistemi için ilk defa bu tezde tanımlanan ve Denk. 4.3.22 de verilen seçici mikrodalga pulsu kullanılarak, Davies tipi Time-Domain ENDOR deneyi SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde çarpım işlemci kuramıyla incelenmiş ve 5.4.5 ifadesi elde edilmiştir. Bu ifadenin yorumlanmasıyla sinyallerin konumlarını veren 5.4.6 ifadesi bulunmuştur.

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2} \{ \cos(a + \Omega_i) + \cos(a - \Omega_i) \} \quad (5.4.5)$$

$$(a + \Omega_i), (a - \Omega_i) \quad (5.4.6)$$

Bu uygulama yapılırken Denk. 4.3.25 ten yararlanılmıştır. Davies tipi Time-Domain ENDOR deneyi SI ($S=1/2$, $I=1$) spin sisteminde, yoğunluk matrisi kuramıyla ilk defa incelendiğinde elde edilen bu analitik sonuçlar beklenen deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

5.5 Öneriler

Davies ENDOR deneyi SI spin sistemi için çarpım işlemci kuramıyla incelenebilir. SI_2 ve SI_3 ($S=1/2$, $I=1/2$; $S=1/2$, $I=1$) spin sistemleri için seçici radyo frekansı pulsları ve SI_2 , SI_3 spin sistemleri için ($S=1/2$, $I=1$) seçici mikrodalga pulsları tanımlanabilir. Seçici mikrodalga pulslarının ve seçici radyo frekansı pulslarının çarpım işlemcilere uygulanması ile elde edilen sonuçları veren Mathematica ya da Maple da yazılmış bilgisayar programı geliştirilebilir. Diğer puls EPR teknikleri çarpım işlemci kuramıyla analitik olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Angerhofer, A., 2002.** http://www.esr.ethz.ch/education/pc4-5ws_2002/epr.html
- Apaydın, F., 1991.** Magnetik Rezonans, Temel ilkeleri, Deney Düzenekleri, Ölçüm Yöntemleri, Beytepe-Ankara, 600s.
- Atherton, N.M., 1979.** In Multiple Electron Resonance Spectroscopy (eds. Dorio, M.M and Freed, J.H.), Plenum Pres, New York, 143-168.
- Braun, S., Kalinowski, H.O. and Berger, S., 1998.** 150 and More Basic NMR Experiments, Wiley-VCH, Weinheim, 596p.
- Chandrakumar, N. and Subramanian, S. 1987.** Modern Techniques in High-resolution FT-NMR, Springer-Verlag, New York, 388p.
- Chandrakumar, N., 1996.** Spin-1 NMR-Springer-Verlag Berlin, 122p.
- Davies, E.R., 1974.** A New Pulse ENDOR Technique, Physics Letters., 47A, 1-2.
- Demilly, D.G., Diop, A., Briguet, A. and Fenet, B., 1993.** Product-Operator Algebra for Strongly Coupled Spin Systems, J. Magn. Reson. Series A, 101, 233-239.
- Ernst, R.R., Bodenhausen, G. and Wokaun, A., 1987.** Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Oxford University Pres, London, 610p.
- Feher, G., 1956.** Observation of Nuclear Magnetic Resonance Via the Electron Spin Resonance Line, Phys. Rev., 103, 834-836
- Gençten, A. and Köksal, F., 1997(a).** An Application of Product Operator Theory to 2D-J Resolved NMR Spectroscopy for IS_n ($I=1/2$, $S=1/2$) Spin System, Balkan Physics Letters, 5(1), 26-31
- Gençten, A. and Köksal, F., 1997(b).** A Product Operator Description of 2D-J Resolved NMR Spectroscopy For IS_n ($I=1/2$, $S=1$) Spin System, Spectroscopy Letters, 30(1), 71-78
- Gençten, A., Tezel, Ö. and Köroğlu, A., 2001.** A Theoretical Application of SEMUT NMR Spectroscopy to Deuterated Compounds, Appl. Magn. Reson., 20, 265-273.
- Gençten, A., Tezel, Ö., 2001.** A Theoretical Investigation of 3D-J Resolved NMR Spectroscopy for IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1/2$ and 1, $K=1$) Spin Systems, Spectroscopy Letters, 34(3), 317-324.

- Gençten, A., Tezel, Ö. and Bahçeli, S., 2002.** Product Operator Theory for Spin-3/2 Nuclei and Application to 2D J-Resolved NMR Spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 351, 109-114.
- Hoffman, B.M., 2003.** Electron-Nuclear Double Resonance Spectroscopy (and Electron Spin-Yankı Envelope Modulation Spektroskopy) in *Bioinorganic Chemistry*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 100, 7, 3575-3578.
- Howarth, M.A., Lian, L.Y., Hawkes, G.E. and Sales, K.D., 1986.** Formalisms for the Description of Multiple-Pulse NMR Experiments, *J. Magn. Reson.*, 68, 433-452.
- Hyde, J.S. and Maki, A.H., 1964.** ENDOR of a Free Radical in Solution, *The Journal of Chemical Physics*, 40, 10, 3117-3118.
- Jeschke G. and Schweiger, A., 1995.** Time-Domain Chirp Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy in One and Two Dimensions, *J. Chem. Phys.*, 103(19), 8329-8337.
- Kay, L.E. and McClung R.E.D., 1988.** A Product Operator Description of AB and ABX Spin systems, *J. Magn. Reson.*, 77, 258-273.
- Kingsley, P.B., 1994.** Coherence Pathways with Cartesian Product Operators. The C3PO Method, *J. Magn. Reson., Series A* 107, 14-23.
- Kingsley, P.B., 1995.** Product Operators, Coherence Pathways and Phase Cycling Part I: Product Operators, Spin-Spin Coupling and Coherence Pathways, *Concepts in Magnetic Resonance*, 7(1), 29-47.
- Kurreck, H., Kirste, B. and Lubitz, W., 1984.** ENDOR Spectroscopy-A Promising Technique for Investigating the Structure of Organic Radicals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 3, 173-194.
- Kurreck, H., Kirste, B. and Lubitz, W., 1988.** *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Publishers, Newyork, 374p.
- Lubitz, W., Möbius, K. and Dinse, K.P., 2005.** Guest Editors' Foreword: High-Field EPR, *Magn. Reson. Chem.*, 43, S2-S3.
- Mims, W.B, 1965.** Pulsed ENDOR Experiments, *Proc. Roy. Soc.*, 283, 453-457.
- Möbius, K., Lubitz, W. and Plato, M., 1989.** In *Advanced EPR* (eds. Hoff, A.J), Elsevier,

Amsterdam, 441-494.

- Möbius, K., 1998.** In Foundations of Modern EPR (eds. Eaton, G.R, Eaton, S.S and Salikhov, K.M.), World Scientific, Singapore, 557-577.
- Plato, M., Lubitz, W. and Möbius, K., 1981.** A Solution ENDOR Sensitivity Study of Various Nuclei in Organic Radicals, *J. Phys. Chem.*, 85, 1202-1219.
- Plonka, P.M, Elas, M., 2002.** Application of the Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to Modern Biotechnology, *Current Topics in Biophysics*, 26(1), 175-189
- Podkorytov, I.S, 1996.** Multipulse NMR I. The Simplest Case: Quantum Mechanical Treatment of a Single-Spin System, *Concepts in Magnetic Resonance* , 8(1), 17-32.
- Podkorytov, I.S., 1997.** Multipulse NMR Part II. Product Operator Description of the Weakly Coupled, Two-Spin- $\frac{1}{2}$ System, *Concepts in Magnetic Resonance*, 9(3), 117-137.
- Rahman, Atta-ur, 1989.** One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, Elsevier Science Publishers, New York, Tokyo, 435p.
- Schweiger, A., 1991.** Pulsed Electron Spin Resonance Spectroscopy: Basic Principles, Techniques and Examples of Applications., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 265-292.
- Schweiger, A. 1993.** Concepts for the Measurement of Hyperfine Structure in EPR Spectroscopy, *Appl. Magn. Reson.*, 5, 229-264.
- Schweiger, A. and Jeschke, G., 2001.** Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance, Oxford University Press, New York, 578p.
- Schweiger, A., Calle, C., Eichel, R.A., Finazzo, C., Forrer, J. vd. 2001.** Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, *Chimia*, 55, 763-766.
- Shriver, J., 1992.** Product Operators and Coherence Transfer in Multiple Pulse NMR Experiments, *Concepts in Magnetic Resonance*, 4, 1-33.
- Slichter, C.P., 1989.** Principles of Magnetic Resonance, Third Enlarged and Updated Edition, Springer Series in Solid-State Sciences.

- Sørensen, O.W., Eich, G.W., Levitt, M.H., Bodenhausen, G. and Ernst, R.R., 1983.** Product Operator Formalism for the Description of NMR Pulse Experiments, Progress in NMR Spectroscopy, 16, 163-192.
- Şaka, İ., Tezel, Ö. and Gençten, A., 2003.** A Theoretical Application of 3D J-Resolved NMR Spectroscopy for IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1/2$ and 1, $K=3/2$) Spin Systems, Z. Naturforsch, 58a, 139-143.
- Tezel, Ö. and Gençten, A., 1999.** A Product Operator Formalism of 3D J-Resolved NMR Spectroscopy for IS_nK_m ($I=1/2$, $S=1/2$, $K=1/2$) Spin System, Turk J Phy, 24, 759-764.
- Tezel, Ö., 1999.** Bazı Bir, İki, Üç Boyutlu ÇMR Deneylelerinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 137.
- Thomann, H. And Bernardo, M., 1993.** Pulsed Electron Nuclear Multiple Resonance Spectroscopic Methods for Metalloproteins and Metalloenzymes, Methods in Enzymology, 227, 118-142.
- Van De Ven, F.J.M. and Hilbers, C.W., 1983.** COMMUNICATIONS, A Simple Formalism for Description of Multiple-Pulse Experiments. Application to a Weakly Coupled Two-Spin ($I=1/2$) System, J. Magn. Reson., 54, 512-520.
- Van Doorslaer, S. and Schweiger, A., 2000.** One-and Two-Dimensional Pulse Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Concepts and Applications, Naturwissenschaften, 87, 245-255.
- Ziessow, D., 1990.** Understanding Multiple-Pulse Experiments- An Introduction to the Product Operator Description, Concepts in Magnetic Resonance, 2, 81-100.

EKLER

EK-1 Matrislerde Direk Çarpım ve Spin İşlemcileri İle İlgili Bazı Kuantum Mekaniksel Sonuçlar

Yoğunluk matrisi kullanılırken iki matris çarpımının yanısıra, iki matrisin direk çarpımına da ihtiyaç vardır. İki matrisin direk çarpımı,

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} e & f \\ g & h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ae & af & be & bf \\ ag & ah & bg & bh \\ ce & cf & de & df \\ cg & ch & dg & dh \end{bmatrix} \quad (\text{E1.1})$$

şeklinde olur.

Bir matrisin İz'i, bu matrisin köşegen elemanlarının toplamı şeklinde tanımlanır.

Tez içinde kullanılan, spin işlemcileri ile ilgili bazı özellikler aşağıda verilmiştir.

$$[S_x, S_y] = iS_z, [S_y, S_z] = iS_x, [S_z, S_x] = iS_y \quad (\text{E1.2})$$

$S = 1/2$ için a,b,c,d; x,y,z ve E birim işlemciyi göstermek üzere,

$$S_a S_b = \frac{i}{2} S_c, \quad S_b S_a = -\frac{i}{2} S_c, \quad S_a^2 = S_b^2 = S_c^2 = \frac{1}{4} E \quad (\text{E1.3})$$

dir. $i=x,y,z$ için;

$$S_i^n = \frac{1}{4} S_i^{n-2} \quad (S=1/2, n \geq 2)$$

$$S_i^n = S_i^{n-2} \quad (S=1, n \geq 3) \quad (\text{E1.4})$$

dir. A herhangi bir spin işlemci, B herhangi bir Hamiltonien olmak üzere, A işlemci üzerine θB Hamiltonieninin etkisi kısaca,

$$A \xrightarrow{\theta B} A \cos \theta - i[B, A] \sin \theta \quad (\text{E1.5})$$

den bulunur.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Amasya'nın Suluova ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Suluova'da tamamladım. 1997 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandım. 2001 yılında mezun olduktan sonra 28 şubat 2002 tarihinde Erzurum'un Horasan ilçesinin Arpaçayır köyüne sınıf öğretmeni olarak atandım. Aynı yıl Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans yapmaya hak kazandım. Öğrenim durumu nedeniyle Samsun'a tayinim çıktı ve halen Çarşamba'da sınıf öğretmenliği yapmaktayım.

Haziran-2006
Tülay EREN KURAK