



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI KİMYASAL YAPILARDA GAMA IŞINLARIYLA OLUŞTURULAN
PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTRON SPİN REZONANS
(ESR) YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Yener TEKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Konya, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Yener TEKİN tarafından hazırlanan “BAZI KİMYASAL YAPILARDA GAMA IŞINLARIYLA OLUŞTURULAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 18/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. İskender AKKURT

.....

Danışman

Doç. Dr Yusuf CEYLAN

.....

Üye

Prof. Dr. İskender AKKURT

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Emre KAVRUK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.

FBE Müdürü

Bu tez çalışması tarafından nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Yener TEKİN

Tarih:

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI KİMYASAL YAPILARDA GAMA IŞINLARIYLA
OLUŞTURULAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTRON
SPİN REZONANS (ESR) YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Yener TEKİN

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Yusuf CEYLAN

2022, Sayfa: 47

Jüri

**Doç. Dr. Yusuf CEYLAN
Prof. Dr. İskender AKKURT
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Emre KAVRUK**

Bu çalışmada gama ışınlarına tutulan Cerium Ammonium Nitrate polikristal örneğinin elektron paramanyetik rezonans sinyalleri gözlemlendi ve alınan spektrumlar analiz edildi. ESR parametreleri bulundu. Cerium Ammonium Nitrate polikristalleri 130-450 K sıcaklık aralığında incelendi ve Cerium Ammonium Nitrate polikristalinin ESR spektrumunun sıcaklığa bağlı olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Aşırı İnce Yarılma Sabiti, ESR, Hamiltonyen, Manyetik Moment, Radikal, Spektroskopisi

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC CENTERS CREATED IN SOME CHEMICAL STRUCTURES BY GAMMA RAYS USING ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) METHOD

Yener TEKİN

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yusuf CEYLAN

2022, Page: 47

Jury

Assoc. Prof. Dr. Yusuf CEYLAN

Prof. Dr. İskender AKKKURT

Assist. Prof. Dr. Ahmet Emre KAVRUK

In this work, the electron spin resonance signals of Cerium Ammonium Nitrate polycrystal samples irradiated by gamma source have been observed and obtained the spectra have been analyzed. a and g ESR parameters were found. The polycrystals have been investigated between 130 – 450 K, and the spectra of Cerium Ammonium Nitrate crystals were found to be dependent on temperature.

Key Words: ESR, Hamiltonian, Hyperfine Coupling Constant Magnetic Moment, Radicals, Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek deneysel gerekse teorik çalışmalarımda, engin bilgi ve tecrübeleri doğrultusunda yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım başta danışmanım Doç. Dr. Yusuf CEYLAN, aynı zamanda da tez çalışmalarım konusunda desteğini benden esirgemeyen birlikte çalıştığım değerli meslektaşlarıma en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım esnasında değerli yardımlarını benden esirgemeyen sevgili eşim Feride TEKİN'e de en içten şükranlarımı sunarım.

Yener TEKİN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	v
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRON SPİN REZONANS TEORİSİ	3
2.1 Manyetik Rezonans	3
2.2 Elektron Spin Rezonans.....	4
2.3 ESR Temel Kavramları.....	5
2.3.1 Elektronun Spin Ve Yörünge Manyetik Momenti.....	5
2.3.2 Atomun ve Çekirdeğin Manyetik Momenti.....	8
2.3.3 Manyetik Alandaki İçindeki Serbest Elektronların Enerjisi.....	10
2.4 Spin Hamiltonyeni	11
2.4.1 Zeeman Terimleri	13
2.4.1.1 g- Faktörü.....	13
2.4.1.1.2 Anizotropik g Faktörünün analiz edilmesi	16
2.4.1.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri	22
3. DENEYSEL TEKNİK	27
3.1	Spektrometreler
.....	27
3.1.1.1 Boşluk Sistemi	29
3.1.1.2. Dalga Kılavuzu	31
3.1.1.3. Kaynak.....	31
3.1.1.4. Manyetik Sistem	32
3.1.1.5. Detektör ve Modülasyon Sistemi.....	32
3.2 Ammonium Cerium Nitrate, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Poli-Kristalinin	
İncelenmesi	34
KAYNAKLAR	41

SİMGELER DİZİNİ

I	Elektrik akım şiddeti
μ	Manyetik moment
μ_B	Bohr manyetonu
β_n	Çekirdek manyetonu
E	Enerji
g	Landé spektroskopik yarıma faktörü
\vec{L}	Yörünge açısal momentum vektörü
\vec{S}	Spin açısal momentum vektörü
\vec{J}	Elektronun toplam açısal momentum vektörü
\mathcal{H}	Hamiltonyen
H	Sabit manyetik alan
H_r	Rezonansa sebep olan manyetik alan
γ	Jiromanyetik oran
τ	Manyetik alan içindeki dipole etkiyen tork
a_n	İzotropik aşırı ince yarıma sabiti
μ_L	Yörünge manyetik momenti
μ_S	Spin manyetik momenti
μ_J	Toplam manyetik momenti
μ_n	Çekirdeğin manyetik momenti
μ_F	Atomun toplam manyetik momenti
m_p	Protonun kütlesi
m_e	Elektronun kütlesi
e^-	Elektronun yükü
S^+	Spin yükseltme işlemcisi
S^-	Spin alçaltma işlemcisi
ν	Mikrodalga frekansı
A	Aşırı ince yapı terimi

KISALTMALAR DİZİNİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MD	Mikrodalga
ENDOR	Elektron Nükleer Çift Rezonans



1. GİRİŞ

Günümüzün spektroskopik yöntemleri çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu spektroskopik yöntemlerin ortak amaçlarından bir tanesi de atomik ve moleküler sistemlerin moleküler yapılarının aydınlatılmasıdır.

Spektroskopi, elektromanyetik dalgaların (EMD) elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin, elektrik dipol ve manyetik dipoller ile etkileşmesi olarak tanımlanmaktadır. Maddenin sahip olduğu manyetik dipoller ile elektromanyetik alanın manyetik alan bileşeninin etkileşmesi olayına manyetik rezonans veya manyetik rezonans spektroskopisi denilir.

Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi bilimi, kavram olarak daha çok nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğine benzemektedir. Hem ESR hem de NMR de manyetik moment ile elektromanyetik ışımının etkileşmesini ele alınır. Eğer elektronların spin manyetik momentleri ile manyetik alan etkileşiyorsa buna elektron spin rezonans (ESR) veya bir başka deyişle elektron paramanyetik rezonans (EPR), çekirdek spin manyetik momenti ile manyetik alan etkileşiyorsa o zaman da bu etkileşmeye nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi adı verilir. Bu spektroskopik yöntemlerinden ayrı olarak hem elektron hem de çekirdek spin manyetik momentlerinin birlikte manyetik alan ile etkileşmesi sonucu oluşan spektroskopik yöntem ise elektron nükleer çift rezonans (ENDOR) spektroskopisi denir.

Manyetik alan içine spin manyetik momente sahip bir madde konulduğunda, manyetik alan ile bu madde etkileşir ve madde içindeki elektronların sahip oldukları spinler, bu manyetik alana paralel veya anti paralel olarak yönelmeleri sonucunda maddenin enerji seviyelerinde yarılmalar meydana gelir. Bu durumdaki bir maddeye dışarıdan bir elektromanyetik bir dalga gönderilerek paralel yönelmiş spinleri anti paralel konuma çevirebiliriz. Yukarı doğru yönelerek üst enerji seviye bandına çıkan spinler tekrar kararlı

taban durumuna dönerken soğurdukları enerjii salarlar. ESR cihazı da bu salınan enerjii algılayarak bize spektrum olarak verir.

Manyetik momente sahip olan maddelerde manyetik rezonans olayı gözlenir. Bu maddeler üç fazda (katı, sıvı, gaz) olabilir. Fakat malzeme üzerinde ESR çalışması yapılabilmesi için numunenin toplam spininin sıfırdan farklı olması gerekir (Usta, 2005).

Bu tez çalışmasında (^{60}Co) γ kaynağına tutulan Cerium Ammonium Nitrate poli-kristal numunesi incelendi.



2. ELEKTRON SPİN REZONANS TEORİSİ

2.1 Manyetik Rezonans

Manyetik rezonans, paramanyetik bir sistemin kuantumlanmış enerji seviyeleri arasındaki manyetik dipol geçişlerine sebep olan spektroskopinin bir biçimidir diyebiliriz. Diğer bir ifadeyle moleküllerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Moleküler düzeyde iki enerji düzeyi arasındaki olası geçişlere karşılık gelen enerji farkı, enerji düzeyleri arasından salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Bu;

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ν salınan ışımının frekansı, h ise Planck sabitidir ve bu sabitin değeri ise

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

olarak verilir.

Manyetik momente sahip bir numunede, numunenin manyetik momenti ile elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni etkileşir. Bu etkileşme ise uygun bir spektrometre cihazı kullanılarak kaydedilebilir. Spektrometreler günümüzde çoğunlukla ticari amaçla üretilmekle birlikte araştırmalarda kullanılmak amaçlı üretilenlerde mevcuttur. Ülkemizde genelde X-band ve Q-band spektrometreleri kullanılmaktadır.

İki enerji düzeyi arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine spektral çizgi veya spektrum denir. Elektronların veya çekirdeklerin farklı uyarılmış enerji düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileride, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralığına düşer. Bu aralığın büyüklüğü incelenmekte olan sistem içindeki atom,

çekirdek veya iyonlar üzerinde önemli rol oynayan etkileşmelere bağlıdır. Manyetik rezonans yöntemi kullanılarak, manyetik özelliğe sahip olan bir örnek incelendiği zaman elde edilen spektrum üzerinden rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli ve durulma zamanları gibi birçok fiziksel nicelikler ölçülebilir (Apaydın, 1991)

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları çekirdek fiziği ve katıhal fiziği alanlarında oldu. Daha sonraları ise düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları oluştu. Manyetik rezonans bugün tıpta klinik amaçla kullanılan bir araç durumundadır. Bunun nedeni ise manyetik rezonansın, durulma süreçleri gibi diğer spektroskopik yöntemlerde bulunmayan bir kavrama sahip olmasıdır. Bu yöntem, normal ve hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliğine de sahiptir. 1960'lerden sonra durulma zamanlarının ölçülmesi ile normal ve kanserli dokuları ayırt etmede başarılı sonuçlar alınmıştır. Bunun sonucu olarak ta 1970'lerden günümüze manyetik rezonans, tomografi aracı olarak kullanılmaktadır (Usta, 2005).

2.2 Elektron Spin Rezonans

Elektron Spin Rezonans ilk olarak 1945 yılında Zavoisky tarafından bulundu. O yıllarda ESR sadece temel fizikteki bazı sorunları çözerken daha sonraları ise paramanyetik özellik gösteren kristallerin ve elektronik yapıların çözümlenmesinde kullanılmıştır. 1950'lerde paramanyetik maddelerin kimyasal yapılarının özelliklerinin aydınlatılması amacıyla kimya dalında da uygulama alanı bulmuştur.

1950'lerden sonra ise elektron spin rezonans, kimyasal bileşiklerde, ısı, ışık veya kimyasal yol ile oluşturulan ve aktif paramanyetik merkez rolü oynayan serbest radikallerin tanımlanması, spin yoğunluklarının bulunması ve moleküler yapıların aydınlatılmasında kullanılmaya başlanılmıştır. Bu tür

analizler sonucunda da moleksel hareketler, kimyasal bağ yapıları ve tepkime sreğleri hakkında bilgiler elde edilmiştir (Zavoisky, 1945).

1960'lı yıllara gelindiğinde ise ESR ile canlı organlardan alınan örneklerin incelenmesine başlanılmıştır. Özellikle de normal ve kanserli dokular incelenmeye başlanılmış ve bu araştırmalar gününüzde de devam etmektedir.

2.3 ESR Temel Kavramları

2.3.1 Elektronun Spin Ve Yörünge Manyetik Momenti

Yüzey alanı S olan dairesel bir sarımdan, I akımı geğirildiğinde, sarım düzlemine dik doğrultuda ve sarımdan geçen I akım şiddeti ile sarımın yüzey alanı S, bağlı olarak vektörel bir büyüklük olan manyetik momentini oluşur. Oluşan bu manyetik moment,

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \vec{S}.I \\ &= S.I.n\end{aligned}\tag{2.2}$$

biçiminde formüle edilebilir. Burada *n* yüzeye dik birim vektördür. Sabit bir eksen etrafında dönen proton, elektron gibi her bir yüklü paręacık bir açısal momentuma ve bir de bu açısal momentuma eşlik eden bir manyetik momente sahiptir. Manyetik moment ve açısal momentum arasındaki ilişkiyi formüle edebilmek için S yüzeyine sahip, r yarıçaplı bir sarımdan geçen q yüklü, m kütleli ve V izgisel hızına sahip bir paręacıęı göz önüne alalım. Paręacıęın t periyodu süresince oluşturduğu akım ve taradığı yüzey için

$$\begin{aligned}I &= \frac{q}{t}, \quad (t = \frac{x}{V} = \frac{2\pi r}{V}) \\ I &= \frac{q.V}{2\pi r} \\ S &= \pi r^2\end{aligned}\tag{2.3}$$

ifadelerini yazabiliriz. Yukarıdaki bu bağıntılar denklem (2.2)'de yerine konulursa, manyetik moment

$$\vec{\mu} = \frac{q.V.r}{2} \hat{n} \quad (2.4)$$

şeklinde bulunur. Ayrıca yukarıda yazılan manyetik moment ifadesi açısal momentum cinsinden

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{J} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki $\frac{q}{2m}$ oranına jromanyetik oran denir ve γ ile gösterilir. Bu durumda manyetik moment ile açısal momentum arasındaki ilişki

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.6)$$

olur.

Elektron, spin ve yörünge hareketi olmak üzere iki farklı dönme hareketi yapar. Dolayısıyla da elektron, spin ve yörünge açısal momentumuna ve aynı zamanda da bu açısal momentumlara karşılık gelen birer manyetik momente sahiptir. Buradan da elektronun kütlesi m_e , yükünü (-e) ve yörünge açısal momentumu \vec{L} ile gösterirsek (2.6) no'lu denklemi benzer şekilde,

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.7)$$

olur. Buradaki - işareti yörünge açısal momentum vektörü \vec{L} ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}_L$ 'nin zıt yönde olduğunu göstermektedir. Buradaki (-) işareti, elektronun yükünün negatif olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca

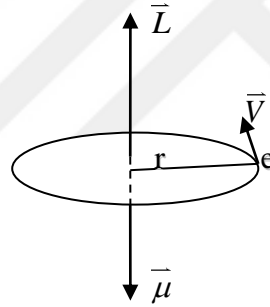
(2.7) eşitliğindeki $\frac{e}{2m_e}$ ifadesi, elektron için jiromanyetik oran olarak adlandırılır ve

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e} \quad (2.8)$$

olarak yazılır. Bu durumda yörünge manyetik moment ifadesi

$$\vec{\mu}_L = -\gamma_e \vec{L} \quad (2.9)$$

olur. Yörünge açısal momentumu ile manyetik momentin zıt yönlü olma durumu aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.1 Elektron yörünge açısal momentumu ve yörünge manyetik momentini.

Daha öncede belirttiğimiz gibi elektron, spin açısal momentuma ve bu spin açısal momentumuna eşlik eden spin manyetik momentine sahiptir. Bu ise,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_S &= -\frac{e}{m_e} \vec{S} \\ &= -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} \end{aligned} \quad (2.10)$$

bağıntısı ile verilir. Buradaki g_s terimi elektron için Lande yarıllama faktörü yada Lande g faktörü olarak adlandırılır (Gordy, 1973). Elektronun sahip olduğu spin açısal momentum vektörü ile yörünge açısal momentum vektörünün

toplamı, toplam açısal momentum vektörü olan \vec{J} 'yi verir. Bu durumda toplam manyetik moment,

$$\vec{\mu}_J = -g_J \frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad (2.11)$$

olur.

Elektron manyetik momentini, çoğu zaman manyetik momentin temel birimi olarak kabul edilen Bohr manyetonu cinsinden yazılır. Bohr manyetonu,

$$\mu_\beta = \beta = \frac{e}{2m_e} \hbar \quad (2.12)$$

eşitliği ile verilir ve değeri $\mu_\beta = \beta = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Joule}}{\text{Tesla}}$ 'dır. Manyetik moment, Bohr manyetonu cinsinden kısaca

$$\vec{\mu}_J = g_J \frac{\beta}{\hbar} \vec{J} \quad (2.13)$$

biçiminde ifade edilir. Burada $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 'dir. h Planck sabitini ifade etmektedir.

Toplam açısal momentum kuantum sayısı j ,

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \quad (2.14)$$

aralığında değerler alır.

2.3.2 Atomun ve Çekirdeğin Manyetik Momenti

Atomun çekirdeğinde bulunan atomik parçacıklara nükleon denir. Nükleonlar ise nötron ve protonlardan oluşur. Çekirdek içinde bulunan çok sayıdaki nötron ve protonun kütle merkezi etrafında bir dönme hareketi

yapması, çekirdeğin çok yoğun bir ortam olması nedeniyle zordur. Fakat nötronlar ve protonlar spin hareketlerini kolaylıkla yapabilirler. Bu durumda da çekirdekler, spin açısal momentumlarına ve bu açısal momentumlara eşlik eden spin manyetik momentlerine sahip olurlar. Fakat çekirdek içindeki nötron ve protonların sahip oldukları bu manyetik momentler birbirlerini etkisi altına alırlar. Nötron ve protonun manyetik momentleri kendi aralarında ikişer ikişer çiftlenirler. Bu çiftlenmenin sonunda çiftlenmemiş nötron, proton veya her ikisinin birden manyetik momentleri kalırsa, kalan manyetik moment o çekirdeğin manyetik momentini oluşturur (Zengin.ve Aygün, 1998).

Çekirdek spin açısal momentumunun büyüklüğü ise,

$$I = \sqrt{i(i+1)}\hbar \quad (2.15)$$

ile verilir. Burada i , çekirdek spin kuantum sayısıdır $i = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Benzetme yoluyla, çekirdek spin manyetik momentini elektron manyetik momentine benzeterek

$$\vec{\mu}_i = g_i \frac{\mu_n}{\hbar} \vec{I} \quad (2.16)$$

şekilde yazabiliriz. Burada $\mu_n = \beta_n$ çekirdek manyetonudur ve

$$\mu_n = \beta_n = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{\beta}{1836} = 0,5 \cdot 10^{-26} \frac{J}{T} \quad (2.17)$$

değerindedir.

Buradaki en önemli konu ise, nötronun yükü olmadığı halde bir manyetik momente sahip olmasıdır. Bunun nedeni ise nötron içindeki (+) ve (-) yük dağılımının aynı olmaması ile açıklanabilir (Zengin ve Aygün, 1998).

Atomun elektronlarından kaynaklanan $\vec{\mu}_j$ manyetik momentleri ile çekirdekten kaynaklanan $\vec{\mu}_i$ manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşmesinden dolayı atom için

$$\vec{\mu}_f = \vec{\mu}_j + \vec{\mu}_i \quad (2.18)$$

biçiminde toplam manyetik moment tanımlanır. Yine aynı şekilde benzetme yoluyla atomun toplam manyetik momenti ise

$$\vec{\mu}_f = \frac{g_f \beta}{\hbar} \vec{F} \quad (2.19)$$

olur. Burada g_f atom için Lande yarımlama faktörü, \vec{F} ise atomun toplam açısal momentumunu ifade eder (Zengin ve Aygün, 1998). “ f ” ise atomun toplam açısal momentum kuantum sayısıdır ve

$$|j - i| \leq f \leq |j + i| \quad (2.20)$$

aralığında değer alır.

2.3.3 Manyetik Alandaki İçindeki Serbest Elektronların Enerjisi

Serbest elektronun (çiftlenmemiş elektronun) hem spin hem de yörünge manyetik momenti vardır. Biz burada sadece spin manyetik momentini göz önüne alalım. Bu durumda spin manyetik momenti ile parçacığın içinde bulunduğu manyetik alanın etkileşmesi, elektronun enerjisini tanımlar. Klasik olarak bir $\vec{H}(\text{Gauss})$ manyetik alanının içinde bulunan bir $\vec{\mu}$ manyetik momentinin enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.21)$$

skaler çarpımı ile verilir. Kuantum mekaniksel enerji hamiltonyeni elde etmek için $\vec{\mu} = -g_e \beta \vec{S}$ manyetik momenti (2.21) denkleminde yerine konulduğunda

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.22)$$

eşitliği elde edilir. Eğer \vec{H} manyetik alanı z- doğrultusunda seçilirse, $H_x = H_y = 0$ olur. Bu durum ise (2.22) denklemi

$$\mathcal{H} = g_e \beta S_z H_z \quad (2.23)$$

olur. Denklem (2.23)'nin özdeğerleri ise S_z spin özdeğerlerinin denklemde yerine yazılmasıyla elde edilir ve bu durumda hamiltonyen ifademiz yerine enerji operatörünü yazarsak, denklem (2.23),

$$E = g_e \beta S_z H_z \quad (2.24)$$

olur.

En düşük enerji düzeyi, enerji ifadesinde negatif işarete sahip olandır. Bu ise manyetik momentin, manyetik alan doğrultusu ile aynı yönde paralel olarak yöneldiğini gösterir. Spin ise manyetik alan doğrultusuna antiparalel yönde yönelir.

2.4 Spin Hamiltonyeni

Spin durumlarının, karmaşık olan özdeş durumlarını tanımlama gereksinimi duyarız. Bunun içinde genel olarak bir hamiltonyen ifadesi tanımlarız ki bu hamiltonyen, spin hamiltonyeni olarak adlandırılmaktadır.

Spin hamiltonyen terimleri, ESR çalışmalarında genelde dört terimden oluşur. Spin hamiltonyeni ve terimlerini,

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -(-g_e\beta_e\vec{H}\vec{S}) - g_n\beta_n\vec{H}\vec{I} + a.\vec{S}\vec{I} + \xi(\vec{r})\vec{S}\vec{L} \\ &= g_e\beta_e\vec{H}\vec{S} - g_n\beta_n\vec{H}\vec{I} + a.\vec{S}\vec{I} + \xi(\vec{r})\vec{S}\vec{L}\end{aligned}\quad (2.25)$$

şeklinde vektörel çarpım veya

$$\mathcal{H} = \beta\vec{H}\cdot\vec{g}_e\vec{S} - \beta_n\vec{H}\cdot\vec{g}_n\vec{I} + \vec{S}\cdot\vec{a}\vec{I} + \xi(\vec{r})\vec{S}\vec{L} + \dots \quad (2.26)$$

tensör çarpımı olarak yazılabilir. Bu Hamiltonyen ifadesinde;

$g_e\beta_e\vec{H}\vec{S}$: Elektron Zeeman yarıma terimi,

$-g_n\beta_n\vec{H}\vec{I}$: Çekirdek Zeeman yarıma terimi,

$a.\vec{S}\vec{I}$: Aşırı ince yapı yarıma terimi,

$\xi(\vec{r})\vec{S}\vec{L}$: İnce yapı yarıma terimi,

olarak adlandırılır. Ayrıca burada g spektroskopik yarıma faktörünü, β Bohr manyetonu, \vec{H} parçacığın içinde bulunduğu manyetik alanı, \vec{S} spin momentumunu, \vec{I} çekirdek momentumunu, a aşırı ince yapı sabitini, $\xi(\vec{r})$ ise ince yapı sabitini temsil eder. Şimdi de kısa bir şekilde Zeeman terimlerini açıklayalım.

2.4.1 Zeeman Terimleri

Bir atom sabit bir manyetik alan içine konulduğunda, atomun yörünge manyetik momentinin manyetik alan ile etkileşmesi sonucu atomun enerji seviyelerinde yarılmalar oluşur. Bu enerji seviyelerindeki yarılmalara Zeeman yarılmaları denir. Eğer manyetik alan elektronun hem yörünge manyetik momenti ile hem de spin manyetik momenti ile etkileşirse enerji seviyelerinde ilave (ekstra) yarılmalar gözlenir. Bu olaya Anormal Zeeman olayı denir.

Zeeman terimleri ikiye ayrılır. Atomun içine konulduğu manyetik alan ile elektronun yörünge veya spin manyetik momentinin etkileşmesi olayına elektron Zeeman olayı veya elektron Zeeman yarılması denir. Eğer manyetik alan ile atomun çekirdek spin manyetik momenti etkileşirse bu olaya da çekirdek Zeeman olayı, çekirdek Zeeman yarılması denir. Bahsedilen bu terimler yukarıda denklem (2.26)'da görülmektedir.

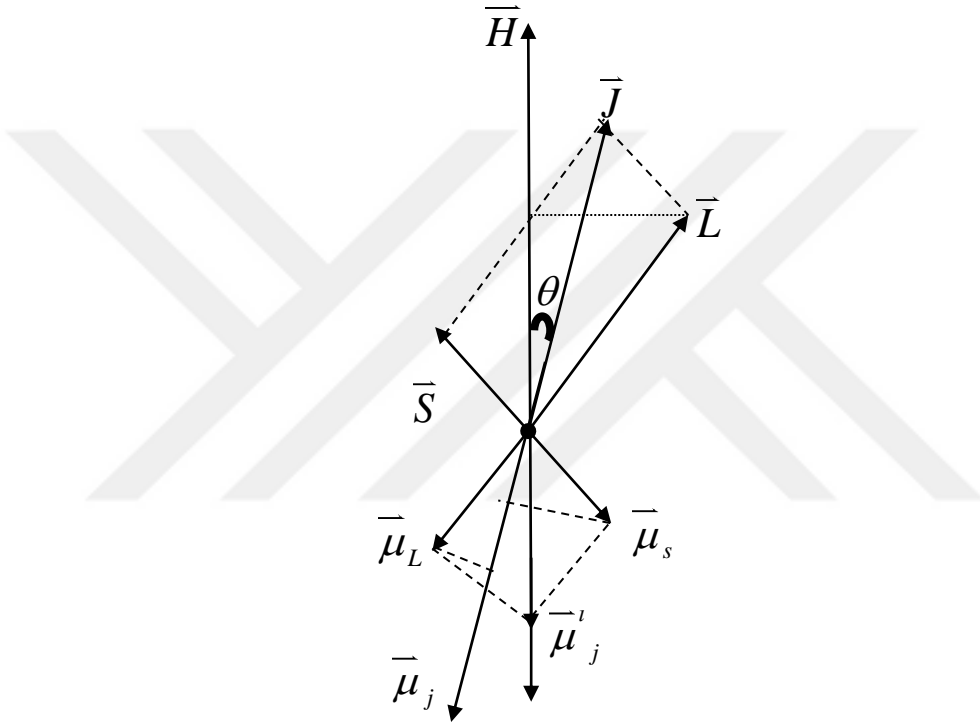
2.4.1.1 g- Faktörü

Paramanyetik bir moleküldeki her bir çiftlenmemiş elektronun g faktörü aynı değerde olmuş olsaydı bütün rezonanslar, hep aynı \bar{H} ($h\nu=g\beta H$) rezonans manyetik alanında (dış manyetik alan) meydana gelirdi. Ancak kristal içindeki çevre etkileri nedeniyle g faktörü değişik değerler alabilir.

Elektronun toplam açısal manyetik momenti olan $\bar{\mu}_j$ ile \bar{H} manyetik alanının etkileşmesi,

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\bar{\mu}_j \cdot \bar{H} \\ &= g\beta \bar{J} \cdot \bar{H} \\ &= g\beta |\bar{J}| H \cos \theta\end{aligned}\tag{2.27}$$

hamiltonyeni ile verilir. Burada Bohr manyetonu, $\beta = \frac{\mu_\beta}{\hbar}$ olarak tanımlanır. Aşağıdaki, momentum vektörleri ve bunlara göre antiparalel yönde yönelmiş manyetik moment vektörleri görülmektedir.



Şekil 2.2 $g\beta\vec{J}\cdot\vec{H} \leq \vec{L}\cdot\vec{S}$ durumu için \vec{H} manyetik alanı içine konulan bir atomun vektör modeli.

Şekilde görülen vektör modeli göz önüne alınırsa,

$$\cos \theta = \frac{M_j}{|\vec{J}|} \quad (2.28)$$

bulunur. Bu ifade, denklem (2.27)'de yerine yazılırsa, hamiltonyen

$$\mathcal{H} = g\beta HM_j \quad (2.29)$$

olarak bulunur. Buradaki M_j , \vec{J} vektörünün z eksenindeki bileşenleridir ve M_j özdeğerleri

$$M_j = j, j-1, \dots, -j$$

değerlerini alır. Şekil (2.2)'den μ_j manyetik momenti,

$$\mu_j = \mu_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \mu_s \cos(\vec{J}, \vec{S}) \quad (2.30)$$

Olarak yazılır. Burada

$$\vec{\mu}_L = -g_l \beta \vec{L} \quad (2.31.a)$$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \beta \vec{S} \quad (2.31.b)$$

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \vec{J} \quad (2.31.c)$$

denklemlerini, denklem (2.30)'da yerine yazarsak, g faktörü

$$g_j = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (2.32)$$

şeklinde bulunur. Serbest bir elektronun toplam açısal momentumu,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Kosinüs teoreminden \vec{L} ile \vec{J} ve \vec{S} ile \vec{J} vektörleri arasındaki açı

$$\begin{aligned}\cos(\vec{L}, \vec{J}) &= \frac{(J^2 + L^2 - S^2)}{2LJ} \\ \cos(\vec{S}, \vec{J}) &= \frac{(J^2 - L^2 + S^2)}{2SJ}\end{aligned}\quad (2.34)$$

olarak bulunur. Gerekli düzenlemeler sonucunda

$$J^2 = j(j+1) \quad (2.35a)$$

$$S^2 = s(s+1) \quad (2.35b)$$

$$L^2 = l(l+1) \quad (2.35c)$$

elde edilen bu ifadeler (2.32) no'lu denklemde kullanıldığında, g_j değeri

$$g_j = 1 + \frac{[j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]}{2j(j+1)} \quad (2.36)$$

olarak bulunur (Atherton, 1973 ve Gordy, 1973). Bu ise isotropik durumlar için geçerli olan g faktörüdür.

Genel olarak rezonans koşulu

$$h\nu = g\beta H \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu rezonans eşitliğinden yararlanarak, deneysel olarak elde edilen spektrumun g faktörü bulunur.

2.4.1.1.2 Anizotropik g Faktörünün analiz edilmesi

Manyetik alan içine konulan kristal yapıdaki bir numunenin döndürülmesi ile spektrometre vasıtasıyla elde edilen spektrumlardan ölçülen g

değerleri açığa bağlı olarak değişiyorsa kristalin anizotropik, g değerleri açığa bağlı olarak değişmiyor ise kristalin izotropik olduğu söylenir. Etkileşmenin anizotropik olması durumunda spin hamiltonyenindeki Zeeman terimi

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.38)$$

olur. Manyetik dipol momenti ifadesi ise

$$\vec{\mu}_s = -\beta \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.39)$$

şeklinde tensör çarpımları olarak yazılır. Burada g faktörünün, koordinat dönüşümleri altındaki davranışları incelendiğinden dolayı g, tensör olarak \vec{g} şeklinde yazılmış ve manyetik moment eşitliklerinde tensör çarpımları yapılmıştır. Spin hamiltonyen Zeeman terimi daha açık olarak

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{yx} & g_{zx} \\ g_{xy} & g_{yy} & g_{zy} \\ g_{xz} & g_{yz} & g_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

matris çarpımları şeklinde ifade edilir (Atherton, 1973). Eğer H manyetik alanı z-ekseni doğrultusunda seçilirse, yukarıdaki (2.40) denklemi

$$\mathcal{H} = \beta H_z (g_{xz} S_x + g_{yz} S_y + g_{zz} S_z) \quad (2.41)$$

şeklini alır. Burada $S^+ = S_x + iS_y$ ve $S^- = S_x - iS_y$ şeklinde tanımlanan alçaltma ve yükseltme işlemcileri sırasıyla kullanıldığında, hamiltonyen ifadesi,

$$\mathcal{H} = \beta H_z \left(\frac{1}{2} S^+ (g_{xx} - i g_{yz}) + \frac{1}{2} S^- (g_{xx} + i g_{yz}) + S_z g_{zz} \right) \quad (2.42)$$

olur. Yukarıdaki bu hamiltonyenin $s = \frac{1}{2}$ için matris gösterimi

$$\mathcal{H} = \begin{array}{c|cc} & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \hline \left\langle \frac{1}{2} \right| & \frac{1}{2} g_{zz} \beta H_z & \frac{1}{2} (g_{xz} - i g_{yz}) \beta H_z \\ \left\langle -\frac{1}{2} \right| & \frac{1}{2} (g_{xz} + i g_{yz}) \beta H_z & -\frac{1}{2} g_{zz} \beta H_z \end{array} \quad (2.43)$$

olarak ifade edilir.

Bu hamiltonyenin özdeğerleri,

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2} \beta H_z \quad (2.44)$$

olarak bulunur ve

$$g^2 = (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2) \quad (2.45)$$

olarak yazılırsa bu durum da özdeğerlerimiz

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g \beta H_z \quad (2.46)$$

şeklinde ifade edilir.

Anizotropik olan \bar{g} tensörünün x^1, y^1, z^1 ana eksen bileşenleri, matris gösteriminde köşegen elemanlarını oluşturur. Bu matris

$$\bar{g}_d = \begin{pmatrix} g_{x^1x^1} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y^1y^1} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z^1z^1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılır. x^1, y^1, z^1 ana eksen sisteminden laboratuvar x, y, z koordinat eksen sistemine geçmek için koordinat dönüşümleri kullanılır. Herhangi bir durum vektörü, laboratuvar koordinat sisteminde

$$\bar{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k} \quad (2.48)$$

şeklinde tanımlanır. Dönen koordinat sisteminde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ ana eksen birim vektörleri,

$$\begin{aligned} \hat{i} &= \cos \theta_{xx'} \hat{i}' + \cos \theta_{xy'} \hat{j}' + \cos \theta_{xz'} \hat{k}' \\ \hat{j} &= \cos \theta_{yx'} \hat{i}' + \cos \theta_{yy'} \hat{j}' + \cos \theta_{yz'} \hat{k}' \\ \hat{k} &= \cos \theta_{zx'} \hat{i}' + \cos \theta_{zy'} \hat{j}' + \cos \theta_{zz'} \hat{k}' \end{aligned} \quad (2.49)$$

olarak yazılır ve bu denklemler, (2.48) no'lu denklemde yerine konulduğunda

$$\begin{aligned} \bar{r} &= (\cos \theta_{xx'} \cdot x + \cos \theta_{yx'} \cdot y + \cos \theta_{zx'} \cdot z) \hat{i}' \\ &+ (\cos \theta_{xy'} \cdot x + \cos \theta_{yy'} \cdot y + \cos \theta_{zy'} \cdot z) \hat{j}' \\ &+ (\cos \theta_{xz'} \cdot x + \cos \theta_{yz'} \cdot y + \cos \theta_{zz'} \cdot z) \hat{k}' \end{aligned} \quad (2.50)$$

ifadesi bulunur. Yukarıdaki durum vektörü yeniden düzenlendiğinde kısaca,

$$\bar{r} = x'\hat{i}' + y'\hat{j}' + z'\hat{k}' \quad (2.51)$$

yazılır. Burada x', y', z'

$$\begin{aligned} x' &= \cos \theta_{xx'} x + \cos \theta_{xy'} y + \cos \theta_{xz'} z \\ y' &= \cos \theta_{xy'} x + \cos \theta_{yy'} y + \cos \theta_{zy'} z \\ z' &= \cos \theta_{xz'} x + \cos \theta_{yz'} y + \cos \theta_{zz'} z \end{aligned} \quad (2.52)$$

şeklinde yazılır. Aynı zamanda (2.52) denklemini, x', y', z' ana eksenlerinin, x, y, z laboratuvar eksenleri cinsinden ifade edilmesidir. Ayrıca bu eşitlikler

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{zx'} \\ \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{zy'} \\ \cos \theta_{xz'} & \cos \theta_{yz'} & \cos \theta_{zz'} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

biçiminde matris çarpımı olarak ta yazılabilir. Burada tanımlanan dönüşüm

$$\begin{aligned} r' &= R.r \\ r &= R^{-1}.r' = R^T.r' \end{aligned} \quad (2.54)$$

şeklinde yazılabilir. Burada R 'ye dönüşüm matrisi denir ve

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{zx'} \\ \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{zy'} \\ \cos \theta_{xz'} & \cos \theta_{yz'} & \cos \theta_{zz'} \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

şeklinde ifade edilir. Bu matris ortogonal, reel bir matristir ve $R_{ij}^T = R_{ij}$ olarak ifade edilir. Bu şekilde tanımlanan R matrisine, rotasyon veya dönme matrisi de denir. Diagonal dönüştürme işlemi, bu dönme matrisi ile diagonal \bar{g} tensörünün,

$$\bar{g}_{(x,y,z)} = \bar{R}^T \cdot \bar{g}_d \cdot \bar{R} \quad (2.56)$$

yada

$$\bar{g}_{(x,y,z)} = \bar{R} \cdot \bar{g}_d \cdot \bar{R}^T \quad (2.57)$$

şeklinde tanımlanan matris çarpımlarından meydana gelir. Ana eksenler sisteminde g_1, g_2, g_3 faktörleri deneyde kullanılan kristale özgü olduklarından dolayı değişmezler. Bu bileşenler cinsinden laboratuvar sistemindeki \bar{g} tensörü bileşenlerinin yazılması için

$$\bar{g}_{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{zx'} \\ \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{zy'} \\ \cos\theta_{xz'} & \cos\theta_{yz'} & \cos\theta_{zz'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'z'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta_{xx'} & \cos\theta_{xy'} & \cos\theta_{xz'} \\ \cos\theta_{yx'} & \cos\theta_{yy'} & \cos\theta_{yz'} \\ \cos\theta_{zx'} & \cos\theta_{zy'} & \cos\theta_{zz'} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

$$\bar{R} \quad \bar{g}_d \quad \bar{R}^T$$

işlemi yapılır. Bu denklemin sağ tarafındaki matris çarpım işlemleri yapılırsa, \bar{g} tensörünün laboratuvar eksenindeki köşegen elemanları

$$g_{ii} = g_1 \cos^2 \theta_{ix^1} + g_2 \cos^2 \theta_{iy^1} + g_3 \cos^2 \theta_{iz^1} \quad (2.59)$$

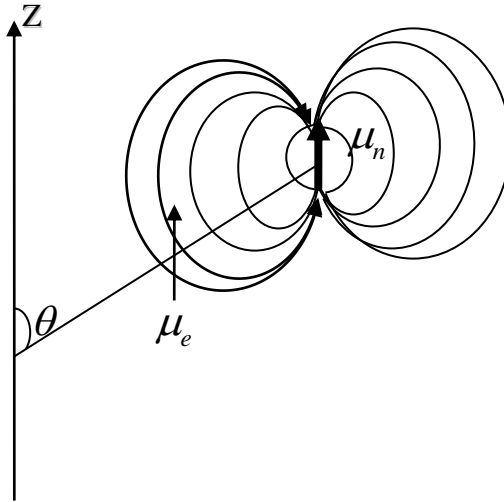
olur. Köşegen olmayan elemanları ise

$$g_{ij} = g_1 \cos^2 \theta_{ix'} \cos^2 \theta_{iy'} + g_2 \cos^2 \theta_{ix'} \cos^2 \theta_{iy'} + g_3 \cos^2 \theta_{ix'} \cos^2 \theta_{iz'} \quad (2.60)$$

olarak bulunur. Dolayısıyla da laboratuvar ekseninde \overline{g} tensörü elde edilir.

2.4.1.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri

Bir paramanyetik merkezdeki çiftlenmemiş elektron üzerinde dıştan uygulanan sabit manyetik alana ek olarak, komşu çekirdek veya çekirdek grupları, sahip oldukları manyetik dipol momentlerinden dolayı bir yerel manyetik alan oluştururlar. Elektronun bu yerel manyetik alan ile etkileşmesine veya daha basit bir şekilde, çekirdek manyetik dipol momentinin elektronun spin veya yörünge manyetik dipol momentinin etkileşmesine aşırı ince yapı etkileşmesi denir. Bu klasik etkileşme aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.



Şekil 2.3 Belirli bir $\overline{B}_{dış}$ sabit manyetik alanında belirli bir yönelime sahip olan μ_e ve μ_n manyetik dipol momentlerinin etkileşmesi.

Aralarında \bar{r} kadar uzaklık bulunan bu iki dipol momentin etkileşmesi;

$$U_{dip}(r) = \frac{\mu_o}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_e^T \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_e^T \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n^T \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.61)$$

ile gösterilir. Burada T transpozu, $\vec{\mu}_e$ elektronun manyetik dipol momentini, $\vec{\mu}_n$ çekirdeğin manyetik dipol momentini ifade eder ve

$$\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I} \quad (2.62)$$

şeklinde yazılır. Eğer

$$\vec{\mu}_L = -g_L \beta \vec{L} \quad (2.62a)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_S \beta \vec{S} \quad (2.62b)$$

ifadelerini denklem (2.61)'de yerine yazarsak;

$$U_{dip}(r) = -\frac{\mu_o}{4\pi} g \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{\vec{S}^T \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S}^T \cdot \vec{r})(\vec{I}^T \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.63)$$

bulunur. Bu denklemi ise;

$$U_{dip} = -\frac{\mu_o}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g \beta_e g_n \beta_n \left[\vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{S} \cdot \nabla)(\vec{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right] \quad (2.64)$$

olarak gösterebiliriz. U_{dip} terimini $r \neq 0$ ve $r = 0$ durumları için ayrı ayrı inceleyelim.

a) $r = 0$ olması durumunda dalga fonksiyonun radyan çarpanı $R(r) \rightarrow r^\ell$ şeklinde değiştiğinden denklem 2.63.'de ilk terim, $\ell = 0$ ("s" seviyeleri) için geçerli olur

b) $r \neq 0$ durumunda ise denk 2.63.'den ;

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(r) \quad (2.65)$$

şeklinde bir fonksiyon olduğundan, bu durumda Denk 2.63.'deki ilk terim ($r \rightarrow \infty$ iken) sıfıra gider. İkinci terim baskın olur.

Birinci terimden dolayı:

$$H_{\text{dip}}(r) = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_n\beta_n |\psi(0)| S_z I_z \quad (2.66)$$

bulunur.

$$a_0 = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_n\beta_n |\psi(0)| \quad (2.67)$$

şeklinde yazılırsa,

$$H_{\text{dip}}(r) = a_0 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.68)$$

şeklini alır. a_0 ifadesine izotropik aşırı ince yapı etkileşme sabiti adı verilir. Bu durumda açığa bağımlılığın olmadığını yani kristal üzerine manyetik alan uygulandığında bulunan değerlerin hep aynı olduğunu görürüz. Genellikle düşük viskoziteye sahip akışkanlarda elektron ile çekirdeğin manyetik dipol momentinin etkileşmesinin zaman ortalaması sıfır olduğu için izotropik etkileşme görülür. İkinci terim için ise;

$$\vec{S} = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z} \quad (2.69)$$

$$\vec{I} = I_x \hat{x} + I_y \hat{y} + I_z \hat{z} \quad (2.70)$$

denklemleri, denklem (2.83)'de yerine yerleştirirsek;

$$U_{dip}(r) = -\frac{\mu_o}{4\pi} g \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} S_x I_x + \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} S_y I_y + \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} S_z I_z - \frac{3xy}{r^5} (S_x I_y + S_y I_x) - \frac{3xz}{r^5} (S_x I_z + S_z I_x) - \frac{3yz}{r^5} (S_y I_z + S_z I_y) \right] \quad (2.71)$$

bulunur. Buradan da;

$$H_{dip}(r) = -\frac{\mu_o}{4\pi} g \beta_e g_n \beta_n \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle -\frac{3yx}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle -\frac{3zx}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3zy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.72)$$

elde edilir. Bu ise;

$$H_{dip}(r) = \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I} \quad (2.73)$$

ile gösterilir. Burada \vec{T} aşırı ince yapı etkileşme tensörüdür. \vec{T} tensörüne dikkat edilirse simetrik ve izsiz olduğu görölmektedir. Spin hamiltonyen terimi, izotropik ince yapı terimi $a_o \vec{S} \cdot \vec{I}$ ile çekirdek ve elektron Zeeman etkileşmesi içerecek şekilde yazılırsa,

$$H_{\text{dip}}(\mathbf{r}) = \beta_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - \beta_N \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{I} \quad (2.74)$$

eşitliği elde edilir. Burada aşırı ince yapı terimi olan \vec{A} 3x3 tipinde tensör matrisidir ve kısaca

$$\vec{A} = a_o 1_3 + \vec{T} \quad (2.75)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada a_o izotropik aşırı ince yapı etkileşmesini $1_{3 \times 3}$ ise 3x3 tipindeki birim matrisi göstermektedir. Kristal döndüğü zaman, yani \vec{H} boyunca birim \vec{n} vektörü değiştiği zaman $\vec{n}^T \cdot \vec{A} \cdot \vec{n}$ değeri de değişir. Simetrik aşırı ince yapı matrisi $A_{\text{sym}} = (\vec{A} + \vec{A}^T)/2$ biçiminde yazılabilir. Bu matris yapısında, ESR spektrum çizgilerinin yeri ile kristalin yönelimi ve bütün frekanslardaki pik şiddetleri ile ilgili bütün bilgileri içerir.

Simetrik aşırı ince matrisinin izotropik bileşeni;

$$a_o = A_o / g_e \beta_e \quad (2.76)$$

eşitliği ile tanımlanır. Aşırı ince yapı, anizotropik olduğunda;

$$\begin{aligned} a_o &= (A_1 + A_2 + A_3) / 3 g_e \beta_e \\ b_o &= [A_1 - (A_2 + A_3) / 2] / 3 g_e \beta_e \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$c_o = (|A_2| - |A_3|) / 2 g_e \beta_e$$

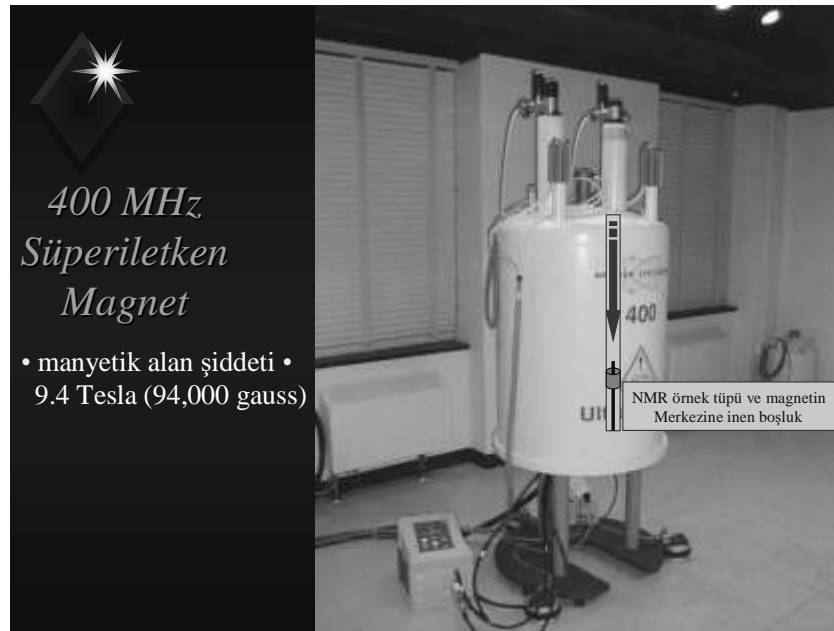
ifadeleri bulunur. A_i ($i=1,2,3$), \vec{A} 'nın asal değerlerini gösterir. Aynı zamanda karşımıza b_0 ve c_0 olmak üzere iki yeni parametre çıkmaktadır. Burada. b_0 tek

eksen parametresi, c_0 ise asimetrik (rombik) parametresi olarak adlandırılır ve bu yeni parametreler a_0 'dan bağımsızdır. Eğer anizotropi yoksa b_0 ve c_0 kaybolur. Koordinat sisteminin değişmesi $\text{tr}(A)$ 'yı değiştirmedikten dolayı (b_0 ve c_0 hariç) \vec{A} diagonal olmasa bile a_0 kaybolmaz. \vec{A} matrisinin ölçümünden a_0 ve b_0 parametrelerinin işareti bulunabilir. Basit dipol – dipol modeliyle b_0 'ın teorik olarak elde edilen değeri deneysel olarak elde edilen değerine yakındır. a_0 'ın asıl işareti b_0 'ın deneysel olarak bulunan işaretinin kabulü ile bulunabilir. (Atherton 1973; Gordy 1973).

3. DENEYSEL TEKNİK

3.1 Spektrometreler

Günümüzde yaygın olarak iki farklı spektrometre gün yüzüne çıkmaktadır. NMR genel anlamda daha yaygın olarak bilinir ve daha ziyade görüntüleme alanında kullanılır. Şekil 3' de laboratuvar ortamında bulunan bir NMR Spektrometresi görülmektedir.



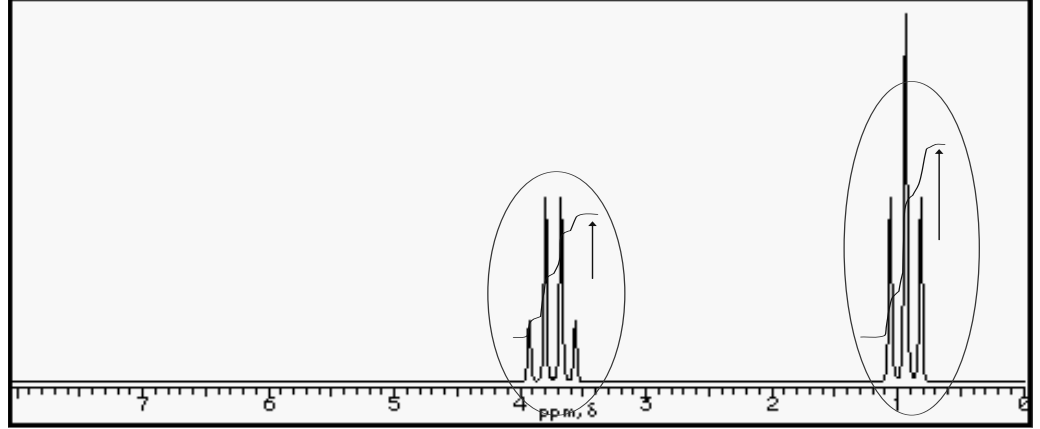
Şekil 3.1 NMR Spektrometresi

Bazı ilim insanları ise maddenin yapısını aydınlatmak (atomlar arası bağ durumları vs.) için ESR (bazen ESR yerine EPR kısaltmasını kullanmışlardır.) spektrometresini kullanmışlardır. Şekil 3.2' de yine deneysel anlamda kullanılan bir ESR spektrometresi görülmektedir.

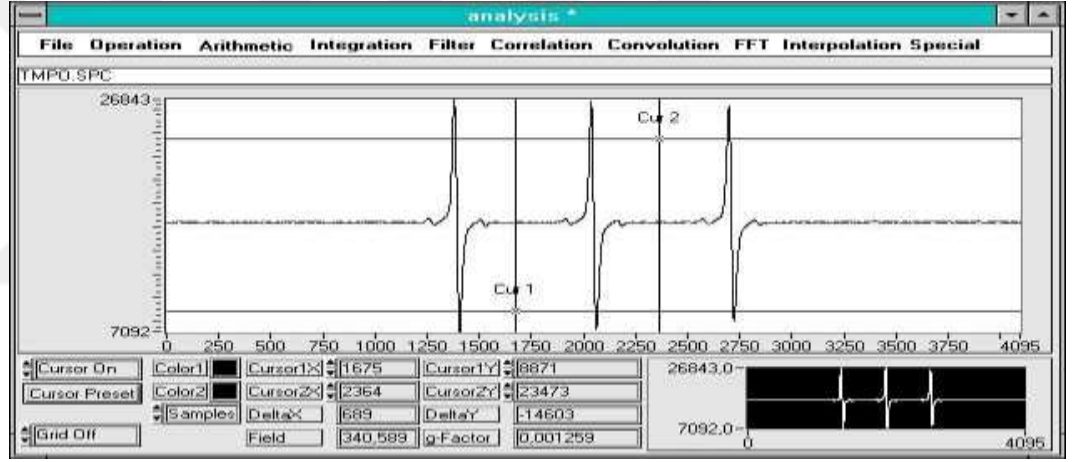


Şekil 3.2 ANAEM' de bulunan, X-Bandında, çalışma frekansı 9-10 GHz, sıcaklık aralığı 125-500 K olan bir spektrometre.

Bu her iki Spektrometreden alınan spektrumlarda farklıdır. Şekil 3.3' te NMR spektrometresinden alınmış bir spektrum şekil 3.4' te ise ESR spektrometresinden alınmış spektrum görülmektedir.



Şekil 3.3 NMR Spektrumu



Şekil 3.4 ESR Spektrumu

3.1.1 ESR Spektrometresi

3.1.1.1 Boşluk Sistemi

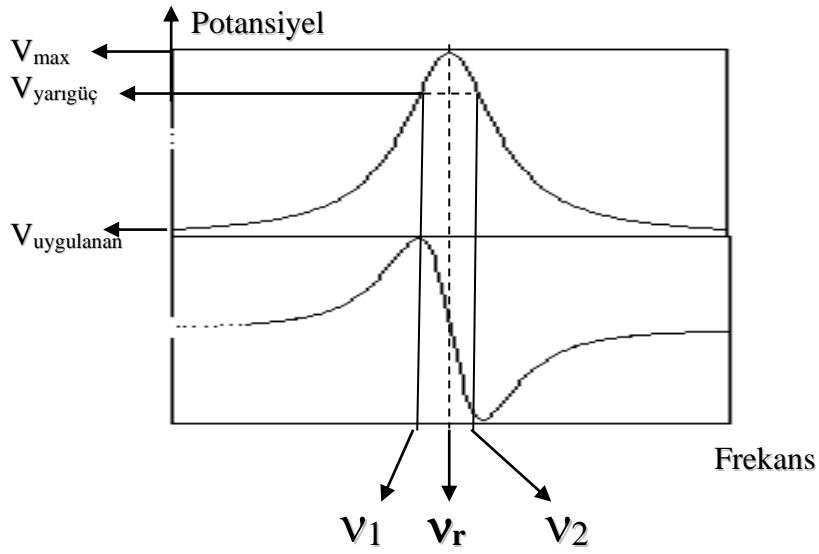
İncelenecek paramanyetik sistemin içine konulduğu genelde dikdörtgen ya da silindir biçiminde olan bir dalga kılavuzundan oluşmaktadır.



Şekil 3.5 Numune tutucu ve boşluk sistemi.

Mikrodalga, iris adı verilen küçük bir hol vasıtasıyla oyuğun içine girer. Boşlukta depolanan enerji genellikle sabit frekansta boşluğun alanı ile birlikte artış göstermektedir. Bu ise Q kavite faktörünün, enerji kayıplarının azalmasıyla artabileceğini belirtmektedir. Q kavite faktörü ise aşağıdaki şekilde formülüne edilir.

$$Q = \frac{\nu_r}{\Delta\nu} = \frac{\nu_r}{\nu_2 - \nu_1} \quad (3.1)$$

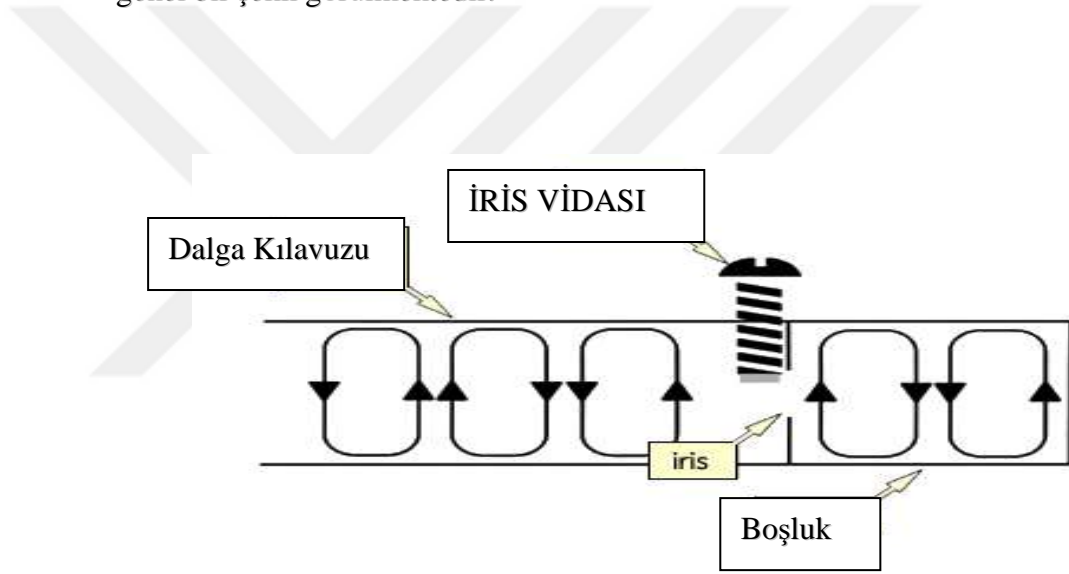


Şekil 3.6 Soğurma spektrum grafiği.

Denklem (3.1)'deki Q kavite faktöründe, $V=V_r$ olduğu durumda yansıyan güç maksimuma ulaşır.

3.1.1.2. Dalga Kılavuzu

Dalga kılavuzu dikdörtgen şeklinde bakır veya pirinç borulardan meydana gelmektedir. Yüksek derecede iletkenliği sağlamak amacıyla iç kısımları altın yada gümüş ile kaplanmaktadır. Aşağıda dalga kılavuzunun genel bir şekli görülmektedir.



Şekil 3.7 ESR spektrometresinin dalga kılavuzu ve boşluk sistem gösterimi.

3.1.1.3. Kaynak

ESR spektrometrelerinde mikrodalga ışın kaynağı olarak KLYSTRON kullanılır. KLYSTRON çok küçük frekans aralığında mikrodalga titreşimler üretebilen bir vakum tüpünden oluşmaktadır. Bu tüp birçok farklı mod'da çalışabilmektedir. Çalışma modu genellikle çok yüksek çıkış gücüne karşılık gelecek şekilde seçilir.

KLYSTRON frekansı sabit tutulur çünkü rezonans çukurunun enerji yoğunluğu, ışınlama olayının frekansına çok duyarlıdır.

3.1.1.4. Manyetik Sistem

İncelenen numune üzerine gönderilecek manyetik alan, manyetik sistem tarafından oluşturulur. Bu sistem bir çift elektromıknatis ve bunları besleyen güç kaynağından meydana gelir. Üretilen manyetik alanda bazı dalgalanmalar olabilir. Bunun nedeni ise bobin telinden geçen akımın teli ısıtmasıdır. Manyetik alandaki değişimler genelde ± 10 mG arasında tutulmaktadır.

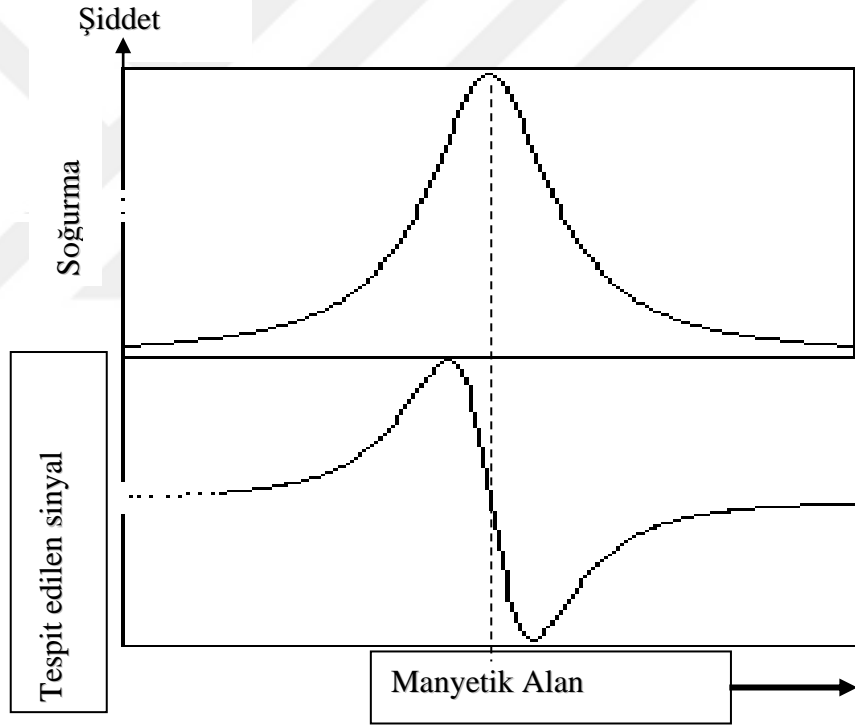


Şekil 3.8 Sabit manyetik alanı oluşturan elektromıknatis bobinler.

3.1.1.5. Detektör ve Modülasyon Sistemi

Kullanılan detektörlerin birçoğu, mikrodalga doğrultucusu gibi davranan bir silikon kristalden oluşmaktadır.

Kristal detektörü, tespit edilen sinyalin frekansı ile ters orantılı olacak şekilde bir gürültü üretir. Bu $\frac{1}{\nu}$ ' lik detektör gürültüsü diğer kaynaklardan gelen gürültülerden çok zayıftır. Eğer modülasyon frekansı detektör gürültüsündeki azalmayla birlikte azalırsa hassaslık kaybolmadan çözünürlük düzeltilebilir. Çok yüksek frekanslarda detektör gürültüsü göz ardı edilebilir. Birbirine yakın çizgi genişliğinde kullanılan modülasyon genlikleri çizgi şekillerinin bozulmasına yol açmaktadır. Kaydedicinin çizdiği eğri, soğurma eğrisinin birinci türevidir. Elde edilen pik'in orta noktasının tam olarak bilinmesi için elde edilen sinyalin birinci türevi alınır.

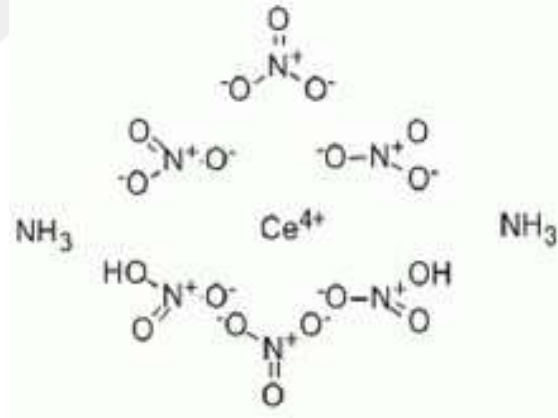


Şekil 3.9 ESR Spektrometresinden elde edilen spektrumlar.

3.2 Ammonium Cerium Nitrate, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, Poli-Kristalinin İncelenmesi

Amonyum Seryum Nitrat güçlü bir oksitleyici ajandır ve bu ajan benzen bileşiklerini önce Nitrobenzene molekülüne ve ardından kinon veya kinon türevlerine oksitleme yeteneğine sahiptir (Nikishin, 1975).

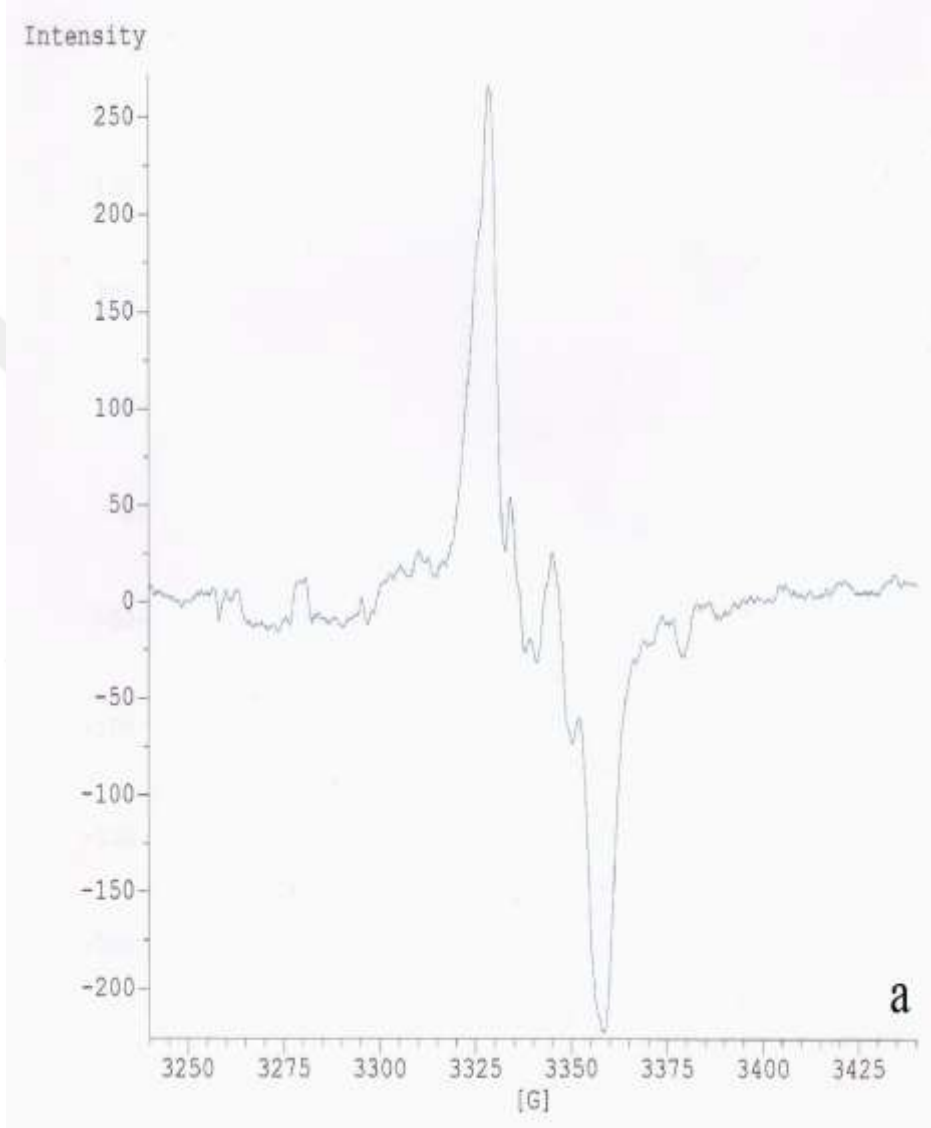
Ceryum (IV) amonyum nitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, kısaca CAN yada Diamonyum Hekzanitratoserat olarak adlandırılan bu ajan çeşitli organik çevrimlerde de elektron oksitleme reaktifi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, oksitleyici bu ajan elektrofilik radikallerin alkenlere katılma reaksiyonlarında karbon-karbon ve karbon-hetero-atam bağ yapılaşmasında molekül içi ve moleküller arası bağ oluşumuyla sonuçlanan tepkimeler verir (Bulgakov ve Kinzyabaeva 2012). Aşağıda Amonyum Seryum Nitratın molekül yapısı görülmektedir.



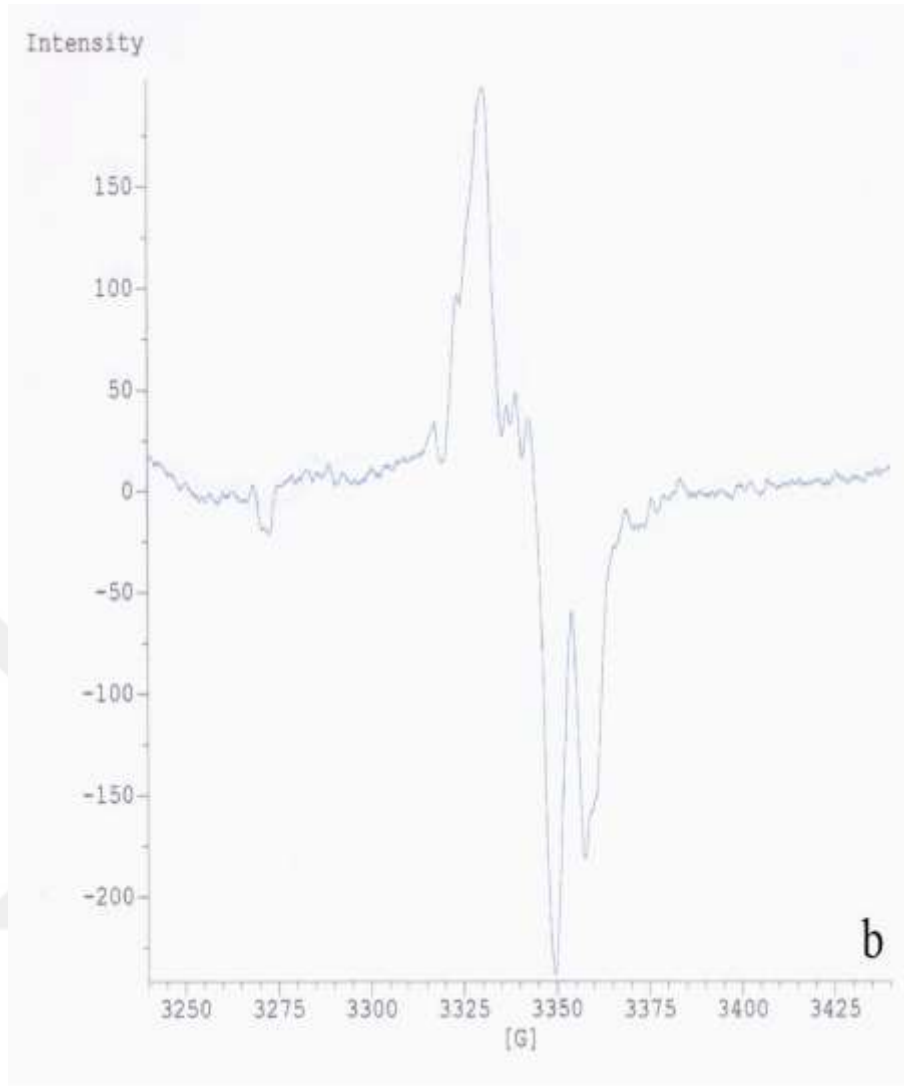
Şekil 3.10 Cerium Ammonium Nitrate molekül yapısı.

Toz halindeki $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ bu oksitleyici ajan maddeden, etil alkol çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında polikristal formları elde edildi. Elde edilen bu poli-kristal formdaki numune 150 kGry / saat lik doz hızına sahip ^{60}Co kaynağında 3 gün boyunca ışınlandı. Işınlamadan sonra ise 2 gün boyunca sıvı azot tankı içinde bekletildi. Sonra bu poli-kristal yapının tek bir düzlemde 10'ar derecelik açılarda spektrumları alındı.

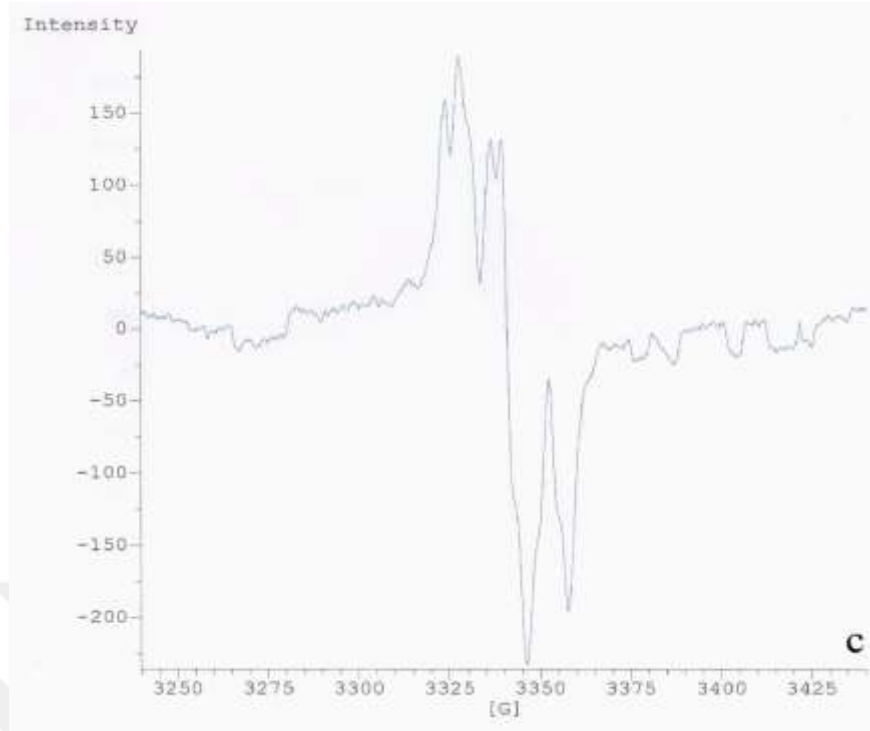
Cerium Ammonium Nitrate numunesinin ışınlanmadan sonra belli aralıklarla alınan spektrumları şekil 3.11.a, b, c, d görülmektedir.



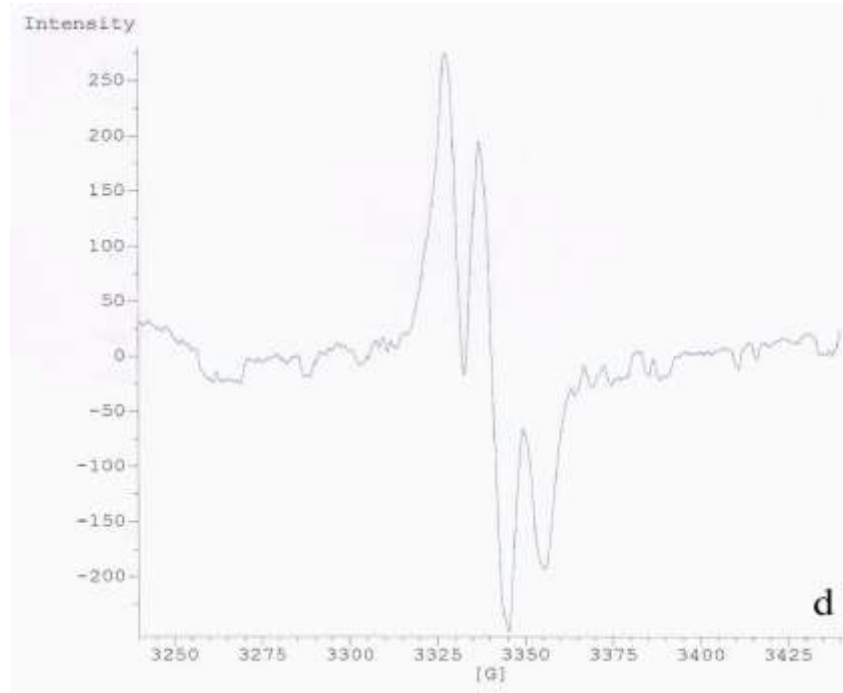
Şekil 3.11.a 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 0-derece açıda alınmış spektrum.



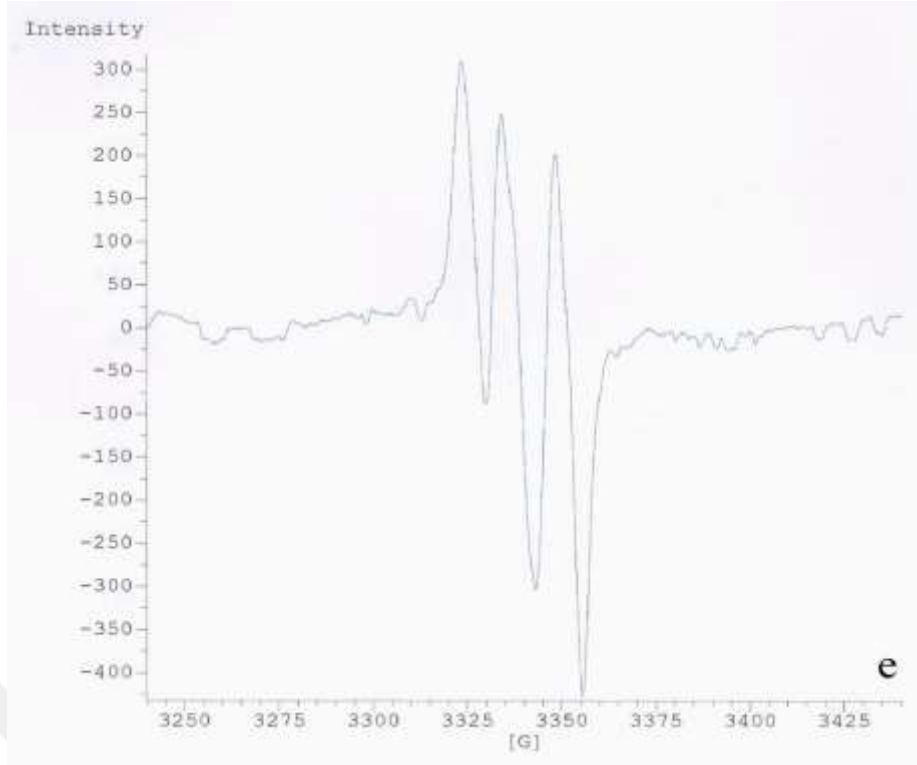
Şekil 3.11.b 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 30-derece açıda alınmış spektrum.



Şekil 3.11.c 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 60-derece açıda alınmış spektrum.

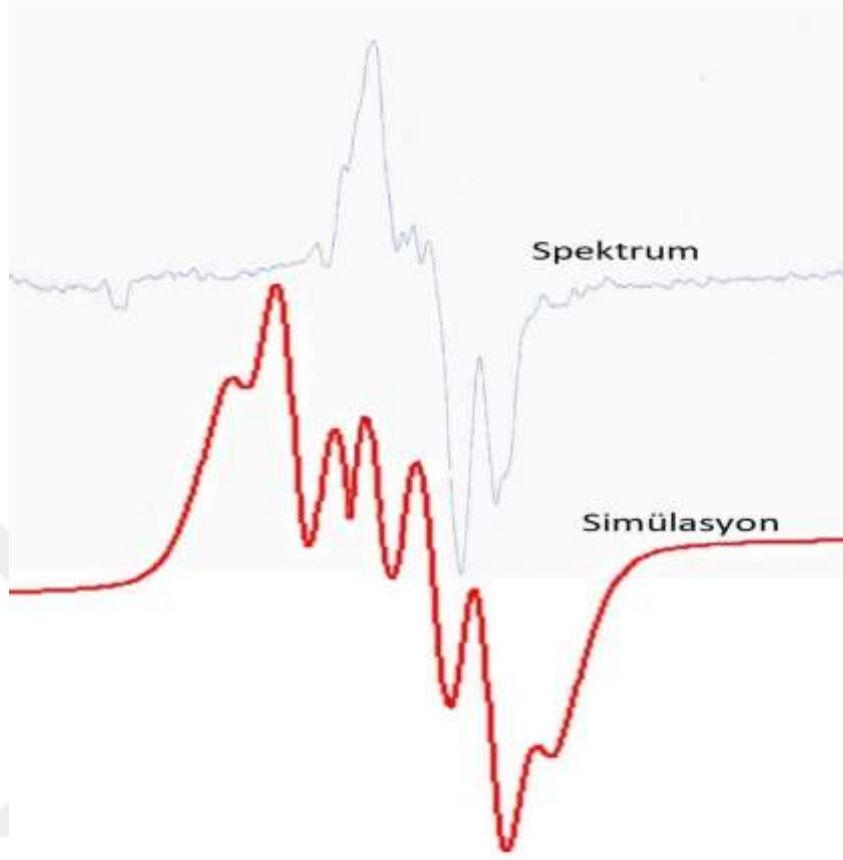


Şekil 3.11.d 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 90-derece açıda alınmış spektrum.



Şekil 3.11.e 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 180-derece açıda alınmış spektrum.

Alınmış olan spektrumlar yardımı ile radikal tespit edildikten sonra Cerium Ammonium Nitrate poli-kristalinin aşırı ince yarıma sabiti ve g-yarıma faktörü gibi ESR parametreleri, alınmış olan spektrumlar ve simülasyon yardımıyla tespit edilmeye çalışıldı. Yapılmış olan simülasyon çalışması aşağıda Şekil 3.12 de görülmektedir.



Şekil 3.12 298K sıcaklıkta, x-ekseni üzerinde 30-derece açıda alınmış spektrum ve simülasyonu.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Işınlanan bu numuneden alınan spektrumların yardımıyla yapılan analiz sonucunda yapıda ışınlama sonucunda azot atomu üzerindeki çiftlenmiş elektronlardan birinin koştığı diğer elektronun ise yine aynı azot atomu üzerinde kalarak hem azot hem de bu azot atomuna bağlı hidrojen atomları ile etkileştiği anlaşıldı. Işınlama sonucunda oluştuğu düşünülen radikal yapı aşağıdaki şekil 3.13 de gösterildiği gibi olduğu kabul edilmektedir.

KAYNAKLAR

- AYGÜN,E., ve ZENGİN, D.M. 1998. Atom ve Molekül Fiziği, Ankara.
- ATHERTON, N.M. 1973. Electron Spin Resonance, New York.
- APAYDIN, F. 1991. Magnetik Rezonans, Ankara.
- BULGAKOV, R.G., KINZYABAEVA, Z., 2012. Russian Journal of Organic Chemistry, 49 (12).
- GORDY,W.1973. Theory and Applications of Electron Spin Resonance.
- NIKISHIN, GI, vd. "Aromatik Hidrokarbonların Seryum Amonyum Nitrat ile Reaksiyonu." SSCB Bilimler Akademisi Kimya Bilimi Bölümü Bülteni, cilt. 24, Haziran 1975, s.1328–29. doi: 10.1007 / BF00922077.
- USTA, A. 2005. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri, Konya.
- ZAVOİSKY, E. 1945. J. Phys. USSR, G, 211, 245