

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DİAMAGNETİK YAPILAR İÇİNE KATKILANAN PARAMAGNETİK
ÖRNEKLERİN ESR PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

Sahure GEÇER

FİZİK ANABİLİM DALI

**ANKARA
2011**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİAMAGNETİK YAPILAR İÇİNE KATKILANAN PARAMAGNETİK ÖRNEKLERİN ESR PARAMETRELERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Sahure GEÇER

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet BİREY

Bu çalışmada $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınlarına tutulan Tetramethylthiuram Disulfide, 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol, 2-4fenazon, 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino}methyl}-6-methoxyphenol, Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salg Dihydrate tek kristallerinin ESR spektrumları alınmıştır. Bu organik maddelerin kimyasal özellikleri göz önüne alınarak yapılan çalışmalarda, Tetramethylthiuram Disulfide tek kristallerinde $^{60}\text{Co-}\gamma$ radyasyonunun oluşturduğu manyetik merkezin $\dot{\text{N}}\text{CH}_3$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Aşırı ince yapı sabitleri, $a_{\text{N iso}} \cong 5.5\text{G}$, $a_{\text{H iso}} \cong 20\text{G}$ olarak bulunmuştur. 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol için spektroskopik yarıma faktörü $g = 2,0036$ olarak hesaplanmıştır. 2,4 Fenazon spektroskopik yarıma sabitleri $g_d = 2.0077$, $g_p = 2.0044$ ve aşırı ince yapı etkileşme sabiti $a_{\text{iso}} = 5\text{G}$ olarak bulunmuştur. 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino}methyl}-6-methoxyphenol için $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.074$ ve $g_3 = 2.00$ olarak hesaplanmıştır. Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium salg Dihydrate kristalinde radikalın $\dot{\text{S}}\text{H}$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Aşırı ince yapı sabitleri $a_{\text{H}} \cong 5\text{G} - 7\text{G}$, $a_{\text{S}} \cong 20\text{G} - 25\text{G}$ olarak bulunmuştur.

Ağustos 2011, 45 sayfa

Anahtar Kelimeler: ESR, spektroskopik yarıma faktörü; g, aşırı ince yapı etkileşme sabiti; a

ABSTRACT

Masters Thesis

CHANGES IN ESR PARAMETERS OF PARAMAGNETIC SAMPLES ARE
ADDITIVED IN DIAMAGNETIC STRUCTURE ARE MEASURED

Sahure GECER

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet BİREY

In this study, EPR spectrum of single crystals of Tetramethylthiuram Disulfide, 2-[(2-Iodophenyl) iminomethyl] phenol, 2-4 fenazon, 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl] imino] methyl}-6-methoxyphenol, Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate. ESR parameters of the radicals were determined. Radicals formed by ^{60}Co - γ radiation in these organic materials were investigated by considering their chemical properties. In the first compound, Tetramethylthiuram Disulfide $\dot{N}CH_3$ radical was observed. The hyperfine coupling constants $a_{N\text{ iso}} \cong 5.5G$, $a_{H\text{ iso}} \cong 20G$ were measured $\dot{N}CH_3$ for radical. The spectroscopic splitting factor was found to be $g=2,0036$ for 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl] phenol. The spectroscopic splitting factors and hyperfine coupling parameters were measured to be $g_d = 2.0077$, $g_p = 2.0044$, $a_{\text{iso}} = 5G$ for 2-4 Fenazon. The spectroscopic splitting factors were found as $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.074$ and $g_3 = 2.00$ for 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl] imino] methyl}-6-methoxyphenol. Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate $\dot{S}H$ radical was found. The hyperfine coupling values were found as $a_H \cong 5G - 7G$, $a_S \cong 20G - 25G$ for $\dot{S}H$.

August 2011, 45 pages

Key Words: ESR, spectroscopic splitting factor; g, hyperfine coupling constant; a,

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet BIREY (Ankara Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı)'e ayrıca deneysel çalışmalarım için ESR Laboratuvarı'nı kullanmama izin veren ve benimle bilgilerimi paylaşan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Kimyasal konularda benden desteğini esirgemeyen Kimya Bölümü öğretim üyesi Doc.Dr. Zeliha HAYVALI'ya, Yrd.Doc.Dr. Biray AŞIK'a, Yrd.Doc.Dr. Erdal ARAS'a ve Yrd.Doc.Dr. Betül ÇALIŞKAN'a göstermiş oldukları yardımlardan ötürü teşekkür ediyorum.

Çalışmalarımın her aşamasında güç aldığım, maddi ve manevi konularda benden yardımlarını esirgemeyen değerli aileme ayrıca minnettarım.

Sahure GEÇER

Ankara, Ağustos 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR).....	2
1.1.1 Elektron spin rezonans.....	2
1.1.2 Elektron spin ve manyetik moment.....	3
1.1.3 Rezonansın kuantum mekaniksel yorumu.....	4
2.1 ElektronSpin Rezonans Yöntemiyle Ölçülen Parametreler.....	5
2.1.1 g Faktörü	5
2.2 En Genel Spin Hamiltoniyeni.....	7
2.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi Terimi.....	7
2.4 Spin Yoğunluğu	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	13
4. DENEY SONUÇLARI.....	15
4.1 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi	15
4.2 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-[(2- Iodophenyl)iminomethyl]phenol Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi	26
4.3 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-4 FENAZON Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi.....	28
4.4 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-[(Z)-[furan-2- ylmethyl]imino]methyl]-6-methoxyphenol Tek Kristalinin ESR çalışması	32

4.5 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne	
Katkılandırılan Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek	
Kristalinin ESR çalışması.....	36
5. SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	45

SİMGELER DİZİNİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
A	Anizotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti
a	İzotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti
γ	Jiromanyetik oran
β	Bohr manyetonu
E	Enerji
g	spektroskopik yarıлма faktörü
H	Manyetik alan
\hbar	Planck sabiti
I	Çekirdek spin açısai momentumu
S	Elektron spin açısai momentumu
J	Elektron toplam açısai momentumu
L	Elektron yörünge açısai momentumu
\mathcal{H}	Hamiltoniyen
μ	Manyetik moment
μ_I	Çekirdek manyetik moment
μ_s	Elektron spin manyetik moment
μ_L	Elektron yörünge manyetik moment
ν	Frekans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Şekil 2.1 $g \vec{\beta} \vec{J} \cdot \vec{H} \leq \vec{L} \cdot \vec{S}$ hali için, \vec{H} manyetik alanı içine konulan atomun vektör modeli.....	6
Şekil 3.1 Tipik bir ESR spektrometresinin Blok Diyagramı.....	14
Şekil 4.1 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 4.2 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinde ışınlanma sonucu oluşan $N\dot{C}H_3$ Radikali.....	16
Şekil 4.3 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin x ekseni 20 derece,300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır).....	17
Şekil 4.4 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin x ekseni 110 derece,300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır).....	17
Şekil 4.5 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin y ekseni 80 derece,300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır).....	18
Şekil 4.6 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin y ekseni 20 derece, 300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır).....	18
Şekil 4.7 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin z ekseni 70 derece ve 110 derece 300 K'deki spektrumları(1cm= 5G alınmıştır).....	19
Şekil 4.8 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin x eksenindeki g değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	23
Şekil 4.9 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin y eksenindeki g değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	23
Şekil 4.10 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin z eksenindeki g değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	24
Şekil 4.11 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin x eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	24
Şekil 4.12 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin y eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	25
Şekil 4.13 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin z eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi.....	25
Şekil 4.14 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol Kristalinin kimyasal yapısı.....	26

Şekil 4.15 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol Tek Kristalinin 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır).....	27
Şekil 4.16 2-4 Fenazon Tek Kristalinin molekül yapısı.....	29
Şekil 4.17 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenine 0 derece, 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)	29
Şekil 4.18 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenine 10 derece, 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)	30
Şekil 4.19 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenine 40 derece 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır).....	30
Şekil 4.20 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenine 30 derece 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)	31
Şekil 4.21 2-4 Fenazon Tek Kristalinin 300 K'deki ESR spektrumu.....	31
Şekil 4.22 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino}methyl}-6-methoxyphenol Tek Kristalin bileşik haldeki yapısı.....	33
Şekil 4.23 Kompleks parçacıkların molekül formülü: a. Ni(L)2 , b. Cu(L)2	34
Şekil 4.24 2-{(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino}methyl}-6-methoxyphenol tek kristalinin 300K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)	35
Şekil 4.25 $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ Tek Kristalinin açık formu	36
Şekil 4.26 $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ Tek Kristalinde ışınlanma sonucu oluşan $\dot{S}H$ Radikali.....	36
Şekil 4.27 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin 0° ve 300 K'deki spektrumu	37
Şekil 4.28 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin 60°'de ve 300 K'deki spektrumu.....	38
Şekil 4.29 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin 120°'de ve 300 K'deki spektrumu.....	39
Şekil 4.30 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin \vec{H} paralel x-eksenine doğrultusunda 60°'de ve 123 K'deki spektrumu.....	40
Şekil 4.31 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin \vec{H} paralel y-eksenine doğrultusunda 120°'de ve 123 K'deki spektrumu.....	41

Şekil 4.32 Ethan-1,2-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin

\vec{H} paralel z-ekseni doğrultusunda 150° 'de ve 123 K 'deki spektrumu..... 42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.2 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin H atomu için $A(\theta)$ tensörünün x-ekseni etrafında açığa(derece) bağlı, ölçülen ve değerleri.....	20
Çizelge 4.1 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin N atomu için $A(\theta)$ tensörünün x-ekseni etrafında açığa(derece) bağlı, ölçülen ve değerleri.....	21
Çizelge 4.3 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin g değerlerinin eksenlere ve açığa göre değişimi.....	22

1. GİRİŞ

Manyetik rezonansın çalışma alanı, 1946'da Harvard'da Purcell, Pound, Torrey ve Stanford'dan Bloch, Hansen ve Packard'ın ilk başarı deneylerinden sonra büyük bir hızla gelişti (Charles P. SLICHTER). Manyetik rezonans yoğun olarak nükleer manyetik rezonans(NMR), elektron spin rezonans(ESR) ve elektron-nükleer çift rezonans(ENDOR) olmak üzere çalışmalara devam edildi. NMR çekirdek spininin rezonansına bağlı olarak çekirdeğin enerji düzeyleri arasındaki geçişleri dolayısıyla düzeyler arasındaki enerji alış-verişini, ESR ise elektronun momenti ile çekirdek momenlerinin etkileşmesini, manyetik alan içindeki elektron zeeman, çekirdek zeeman ve spin yörünge etkileşmesi durumunda enerji alış-verişini incelemektedir. ENDOR spektroskopisi ise NMR ve ESR'nin rezonans olaylarını birlikte inceleyen yani mikrodalga ve radyo frekansı bölgesinde örneklerin rezonans durumlarındaki enerji alış-verişini inceleyen ve çok yaygın kullanım alanı olan bir spektroskopi dalıdır. Manyetik rezonans ile maddenin hangi yapıları incelenebilir sorusuna şu cevapları verebiliriz. NMR spektroskopisi proton, karbon, iyot, azot, fosfor, flor gibi çekirdek spinini sıfırdan farklı olan atomların manyetik alan içindeki enerji abzorbansına yada enerji emisyonuna bağlı olarak manyetik merkezleri radyo frekansı bölgesinde rezonans şartı sağlandığı durumlarda elde edilen spektrumları analiz ederek hasarlı bölgelerin NMR parametrelerini ölçer. Bu parametreler spin-spin ve spin-örgü relaksasyon zamanı, perdeleme sabiti, çekirdek spin yoğunluğu...vs gibi ölçülen parametrelerdir. ESR katılarda oluşan kusurları, renk merkezlerini, resbest radikalleri, metalik yapıları kısacası manyetik momente sahip sıvı, katı ve gaz fazındaki manyetik merkezlerin spektroskopik yarıлма sabitlerini, izotropik ve anizotropik etkileşme değerlerini, spin yoğunluklarını ve moleküler deformasyonları inceler. ESR'nin yaptığı analizler nicel analizlerdir. Yukarıdan bahsedildiği gibi NMR ve ESR'nin ölçtükleri parametreleri ENDOR ile birlikte ölçebiliriz. Manyetik rezonans bu haliyle tıpta, ileri teknolojide, temel bilimlerde ve çevre sorunlarında ileri bir yeteneğe sahip bilim dalıdır.

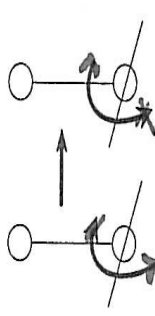
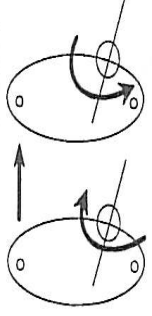
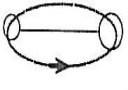


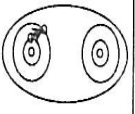

1.1 Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi(ESR)

1.1.1 Elektron spin rezonans

Elektron spin rezonans spektroskopisi adında da anlaşıldığı gibi elektronun spininin rezonans halini yakalamasıyla ilgili bir olaydır. Burada rezonans elektron spininin doğal titreşimine eşit bir dış etki olduğunda elektronun spini maksimum titreşime geçer. Bu hale rezonans hali denir. Elektronun spini normalde manyetik alan içine konulmadığı zaman rastgele hareket eder. Bu hareketlerin belirli bir zamandaki oluşturduğu cisim bir vektörler küresidir. Bu vektörler aynı merkezli olmasına rağmen 360 derece yönelimlidir. Dolayısıyla vektörel toplamı sıfırdır. Ancak elektron durgun bir manyetik alan içine konulduğunda elektronun spini manyetik alana paralel veya anti paralel yönelir. Spin manyetik momentini bir durumdan diğer duruma geçirmek için iki durum arasındaki enerji farkı kadar bir enerjiyi sisteme vermek veya sistemden almak gerekir. Bu hale rezonans hali denir. Rezonans hali;

$$h\nu_r = g\beta H_r \quad (1.1)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Burada $h=6,62.10^{-27}$ erg.s planck sabiti, ν_r alternatif alanın rezonans frekansı veya iki düzey arasında enerji geçiş frekansı, g her manyetik merkeze has olan spektroskopik yarıлма sabiti, β elektron bohr manyetonu, \vec{H} ise rezonans manyetik alanıdır(Weil vd. 1994).

Spin yönelmesi		Yönelme değişmesi (dönme) Mikrodalga	Yerleşim değişmesi (titreşim) Kırmızı-ıltı	Elektron dağılımı değişmesi (elektronik geçişler)		Çekirdek yerleşim değişmesi gamma ışını
N.m.r	E.s.r			Görülebilir ve Mor -üstü	X-ışını	
						
Dalgasayısı	10^{-2}	1	100	10^4	cm^{-1}	10^8
Dalgaboyu	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm
Frekans	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	Hz	$3 \cdot 10^{14}$
Enerji	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	joule/mol	10^9

Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

1.1.2 Elektron spin ve manyetik moment

Klasik mekanikte açısal momentum;

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.2)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada \vec{r} elektronun çekirdeğe olan uzaklığı, \vec{p} ise lineer momentumdur(Atherton 1973).

Bu eşitlik hidrojen atomu etrafında \vec{p} lineer momentumu ile küresel bir hareket yapan elektron için verilmiştir. Bu yarı klasik bir ifadedir. Manyetik rezonans klasik olarak;

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\vec{\mu}$ elektron manyetik momentidir. Manyetik alanı;

$$\vec{H} = H_0 \hat{k} \quad (1.4)$$

olarak alırsak manyetik rezonansın klasik yorumuna göre geçişlerin olabilmesi için $\vec{\mu}$ nün bileşenleri;

$$\mu_x = \cos \omega_0 t \quad \mu_y = \sin \omega_0 t \quad \mu_z = \text{sabit} \quad (1.5)$$

olmalıdır. Burada ω_0 larmor presesyon frekansıdır(Arherton 1973). Bu klasik frekansın büyüklüğü ile kuantum mekaniksel rezonans frekansın büyüklüğü rezonans hali için birbirine çok yakındır.

1.1.3 Rezonansın kuantum mekaniksel yorumu

Manyetik momente sahip elektronun rezonans halini yakalaması için ESR cihazının kavitesine konan tek kristale H_0 ve $H_{(t)}$ manyetik alanları birlikte uygulanır. Bu durumda toplam manyetik alan;

$$\vec{H} = H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_0 \hat{k} \quad (1.6)$$

olur. Bu durumda manyetik merkezin manyetik momentini de göz önüne alarak sisteme uygulanan enerji hamitonyeni;

$$\hat{\mathcal{H}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(-g \beta \vec{S} \cdot (H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_0 \hat{k})) \quad (1.7)$$

bu eşitlikten

$$\hat{H} = 2\beta H_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t) + 2\beta H_0 S_z \quad (1.8)$$

elde edilir. Bu hamiltoniyen kullanıldığında elektronun bulunduğu durum için dalga fonksiyonu $\Psi = c_\alpha \Psi_\alpha + c_\beta \Psi_\beta$ olarak $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi' \rangle$ uygulandığında H_0 manyetik alanının sadece elektronun spin kuantum sayısına bağlı olarak elektronun spinini yukarıya veya aşağıya doğru yönlendirerek sadece ikiye yarılmayı sağladığını bu iki seviye arasında geçiş şartının veya rezonans şartının sağlanması için alternatif manyetik alana bağlı olarak;

$$\hat{H}_{(t)} \Psi = i\hbar \left[\Psi_\alpha \frac{dC_\alpha}{dt} + \Psi_\beta \frac{dC_\beta}{dt} \right] \quad (1.9)$$

etkin olduğu görülmüştür. Hamiltoniyeni ile rezonans halinin gerçekleştiği ve $|\alpha\rangle$ durumundan $|\beta\rangle$ durumuna veya tersi geçişin meydana geldiği yapılan ESR çalışmaları ile görülmektedir (Atherton 1973).

2.1 Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle Ölçülen Parametreler

2.1.1 g Faktörü

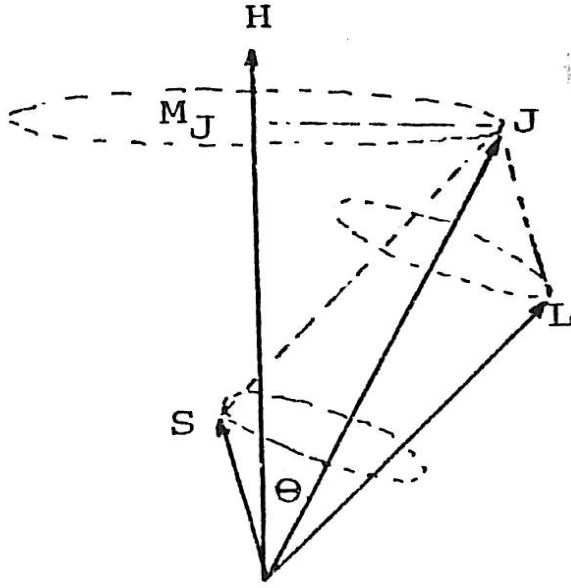
Elektronun spin kuantum sayısından kaynaklanan spin manyetik momenti ve yörünge kuantum sayısından kaynaklanan yörünge manyetik momenti vardır. Bunları

$$\vec{\mu}_s = -g\beta\vec{S} \quad (2.1)$$

$$\vec{\mu}_l = -g\beta\vec{L} \quad (2.2)$$

ile gösterilir. Hidrojen atomunun elektrondan kaynaklanan toplam manyetik momenti;

$$\mu_j = \mu_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \mu_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.3)$$



Şekil 2.1 $g \vec{J} \cdot \vec{H} \leq \vec{L} \cdot \vec{S}$ hali için , \vec{H} manyetik alanı içine konulan atomun vektör modeli

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2\vec{L}\vec{J}} \quad (2.4)$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2\vec{S}\vec{J}} \quad (2.5)$$

$$g_J = 1 + \frac{(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)} \quad (2.6)$$

g değeri eğer yapı izotropi gösteriyorsa görüldüğü gibi kuantum sayılarına bağlı olarak elde edilir. Örnek anizotropi gösteriyorsa g değerini bulmak için bir transformasyon \vec{g} matrisine ihtiyaç vardır. Bu durumda her nokta için bir değer elde edilir. İzotropik

değerler ise köşegen üzerindeki g_{xx} , g_{yy} ve g_{zz} değerlerinin toplamının üçe bölümüyle elde edilir.

2.2 En Genel Spin Hamiltoniyeni

En genel spin hamiltoniyeni içindeki kinetik enerji ve potansiyel enerji terimlerini ESR parametrelerini ölçerken dikkate almak önemli değildir. Önemli olan parametreler elektron zeeman terimi, çekirdek zeeman terimi, aşırı ince yapı etkileşme terimi ve spin yörünge etkileşme terimidir. Bu terimlerde cihazın hassasiyetine bağlı olarak elektron zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme terimi en önemlileridir. Bu terimlere bağlı olarak enerji hamiltoniyenini;

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} - g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} + \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} + a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.7)$$

şekliyle ifade ederiz.

Bu terimlerde üçüncü ve sonuncu terim en önemli terimlerdir.

2.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi Terimi

Aşırı ince yapı terimine ESR çalışmalarında çözümü manyetik yapıya göre spektroskopi parametrelerinin ve spektrum parametrelerinin açıklanması en zor olan etkileşme terimidir. Bu etkileşmeye en basit örnek hidrojen atomundaki çekirdek manyetik momenti ile elektronun manyetik momenti arasındaki dipolar etkileşmedir. Çekirdek kendisinden \vec{r} kadar uzaklıkta bulunan elektronun hareket ettiği küre üzerindeki noktalarda bir vektörel potansiyel oluşturur bu vektörel potansiyeli;

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_1 \times \vec{r}}{r^3} \quad (2.8)$$

oluşturur. Bu vektörel potansiyel ile manyetik alan arasında elektromanyetik teoriyle izah edilen;

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{\phi} \quad (2.9)$$

ilişkisi vardır. Bu işlem aşağıdaki yöntemlerle çözülerek manyetik alanın büyüklüğü ve etkileşen dipoller arası dipolar enerji hamiltoniyeni

$$\hat{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \quad (2.10)$$

olarak elde edilir. Burada \vec{r} iki dipol arasındaki uzaklıktır. Şimdi bu hamiltoniyeni elde ettim. Orjinde bulunan ve $\vec{\mu}_1$ manyetik momentine sahip olan çekirdekten dolayı, \vec{r} kadar uzaklıktaki bir noktada, $\vec{\phi}$ kadar bir vektörel potansiyel oluşur.

Bir (x, y, z) koordinat sisteminde,

$$|\vec{r}| = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \quad (2.11)$$

$$\vec{H} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \phi_x & \phi_y & \phi_z \end{vmatrix}$$

şeklindedir. \vec{H} yi bulabilmek için önce $\vec{\phi}$ yi yazmaya çalışalım.

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \mu_{1x} & \mu_{1y} & \mu_{1z} \\ x & y & z \end{vmatrix}$$

(2.12)

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\hat{i}(\mu_{1y}z - \mu_{1z}y) - \hat{j}(\mu_{1x}z - \mu_{1z}x) + \hat{k}(\mu_{1x}y - \mu_{1y}x) \right]$$

Böylece $\mu_0/4\pi$ dışındaki bütün terimleri \vec{H} determinantına taşıyalım, ϕ_x , ϕ_y , ϕ_z bileşenlerini \vec{H} de yazalım.

$$\vec{H} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\mu_{1y}z - \mu_{1z}y}{(x^2 + y^2 + z^2)} & \frac{\mu_{1z}x - \mu_{1x}z}{(x^2 + y^2 + z^2)} & \frac{\mu_{1x}y - \mu_{1y}x}{(x^2 + y^2 + z^2)} \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Bu determinant kurallara uygun bir şekilde açılır ve düzenlenirse;

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \left(\frac{2\mu_{1x}}{r^3} \right) \hat{i} + \left(\frac{2\mu_{1y}}{r^3} \right) \hat{j} + \left(\frac{2\mu_{1z}}{r^3} \right) \hat{k} \\ &- \left[\frac{3\mu_{1x}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{i} + \left(\frac{3\mu_{1x}x^2}{r^5} \right) \hat{i} + \left[\frac{3\mu_{1y}yx}{r^5} + \frac{3\mu_{1z}zx}{r^5} \right] \hat{i} \\ &- \left[\frac{3\mu_{1y}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{j} + \left(\frac{3\mu_{1y}y^2}{r^5} \right) \hat{j} + \left[\frac{3\mu_{1x}xy}{r^5} + \frac{3\mu_{1z}zy}{r^5} \right] \hat{j} \\ &- \left[\frac{3\mu_{1z}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{k} + \left(\frac{3\mu_{1z}z^2}{r^5} \right) \hat{k} + \left[\frac{3\mu_{1x}xz}{r^5} + \frac{3\mu_{1y}yz}{r^5} \right] \hat{k} \end{aligned} \quad (2.14)$$

biçiminde elde edilir. Bu manyetik alanda ikinci bir manyetik momentin hamiltoniyeni ise;

$$\hat{\mathcal{H}} = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{H} \quad (2.15)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -(\mu_{2x}\hat{i} + \mu_{2y}\hat{j} + \mu_{2z}\hat{k}) \cdot \vec{H} \quad (2.16)$$

olarak yazılır yukarıdaki denklemde manyetik alan değeri yerine yazılır ve gereken kısaltmalar yapılırsa \vec{H} manyetik alanındaki $\vec{\mu}_2$ manyetik momentinin enerji hamiltoniyeni;

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \quad (2.17)$$

Bu hamiltoniyene aynı zamanda manyetik momentleri $\vec{\mu}_1$ ve $\vec{\mu}_2$ olan etkileşme hamiltoniyeni de diyebiliriz. Özel olarak; $\vec{\mu}_1 = g_N \beta_N \vec{I}$ ve $\vec{\mu}_2 = -g_e \beta_e \vec{S}$ alındığında ve $r \neq 0$ durumunda;

$$\hat{\mathcal{H}} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3}{r^5} (\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r^3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) \right\} \quad (2.18)$$

biçiminde elde edilir. Yukarıdaki denklemdeki hamiltoniyeni açalım.

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3}{r^5} (I_x x + I_y y + I_z z)(S_x x + S_y y + S_z z) - \frac{1}{r^3} (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \right\} \quad (2.19)$$

$$= g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ I_x S_x \left(\frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right) + I_y S_y \left(\frac{3y^2 - r^2}{r^5} \right) + I_z S_z \left(\frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) + \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z + I_z S_y) \right\} \quad (2.20)$$

Burada $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ dir. Bu hamiltoniyen ifadesini matris biçiminde düzenlersek;

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \begin{array}{l} \left[\left(\frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right) \mathbb{I}_x + \left(\frac{3xy}{r^5} \right) \mathbb{I}_y + \left(\frac{3xz}{r^5} \right) \mathbb{I}_z \right] S_x \\ + \left[\left(\frac{3y^2 - r^2}{r^5} \right) \mathbb{I}_y + \left(\frac{3xy}{r^5} \right) \mathbb{I}_x + \left(\frac{3yz}{r^5} \right) \mathbb{I}_z \right] S_y \\ + \left[\left(\frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) \mathbb{I}_z + \left(\frac{3xz}{r^5} \right) \mathbb{I}_x + \left(\frac{3yz}{r^5} \right) \mathbb{I}_y \right] S_z \end{array} \right\} \quad (2.21)$$

$$= g_N \beta_N g_e \beta_e \left[\begin{array}{ccc} \mathbb{I}_x & & \\ & \mathbb{I}_y & \\ & & \mathbb{I}_z \end{array} \right] \left[\begin{array}{ccc} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} S_x \\ S_y \\ S_z \end{array} \right] \quad (2.22)$$

$$\mathcal{H} = \bar{\mathbb{I}} \cdot \bar{\bar{A}}^0 \cdot \bar{S} \quad (2.23)$$

Hamiltoniyeni yukarıdaki denklemdeki gibi olan tensörel biçimde yazabiliriz. Burada $\bar{\bar{A}}^0$; dipolar çiftlenim tensörü veya *anizotropik ince yapı tensörü* adını alır. Tensörün köşegen elemanları ;

$$A_{ii}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (2.24)$$

benzer olarak tensörün *köşegen olmayan elemanları*;

$$A_{ij}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (2.25)$$

\vec{A}^0 tensörü gerçek simetriktir. Tensörün köşegen elemanlarına bakılırsa tensörün \hat{I}_z 'inin (köşegen elemanlarının toplamı) sıfır olduğu görülecektir. Dolayısıyla benzerlik dönüşümü altında tensör köşegen hale getirilirse \hat{I}_z yine sıfır olacaktır. Yani dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır (Poole 1972, Atherton 1973).

2.4 Spin Yoğunluğu

ESR de spin yoğunluğu dendiği zaman çiftlenmemiş elektronun hangi atom üzerinde hangi olasılıkla bulunduğunu ifade eden bir terimdir. Elektronun manyetik momenti kendisine yakın olan atomların manyetik momentleriyle daha şiddetli bir manyetik etkileşmeye girer bu anlamda spin yoğunluğu önemli bir kavramdır. Rezonans çarpanı Q , spin yoğunluğu ρ ve a izotropik etkileşme sabiti arasındaki ilişkiyi Mc Connell

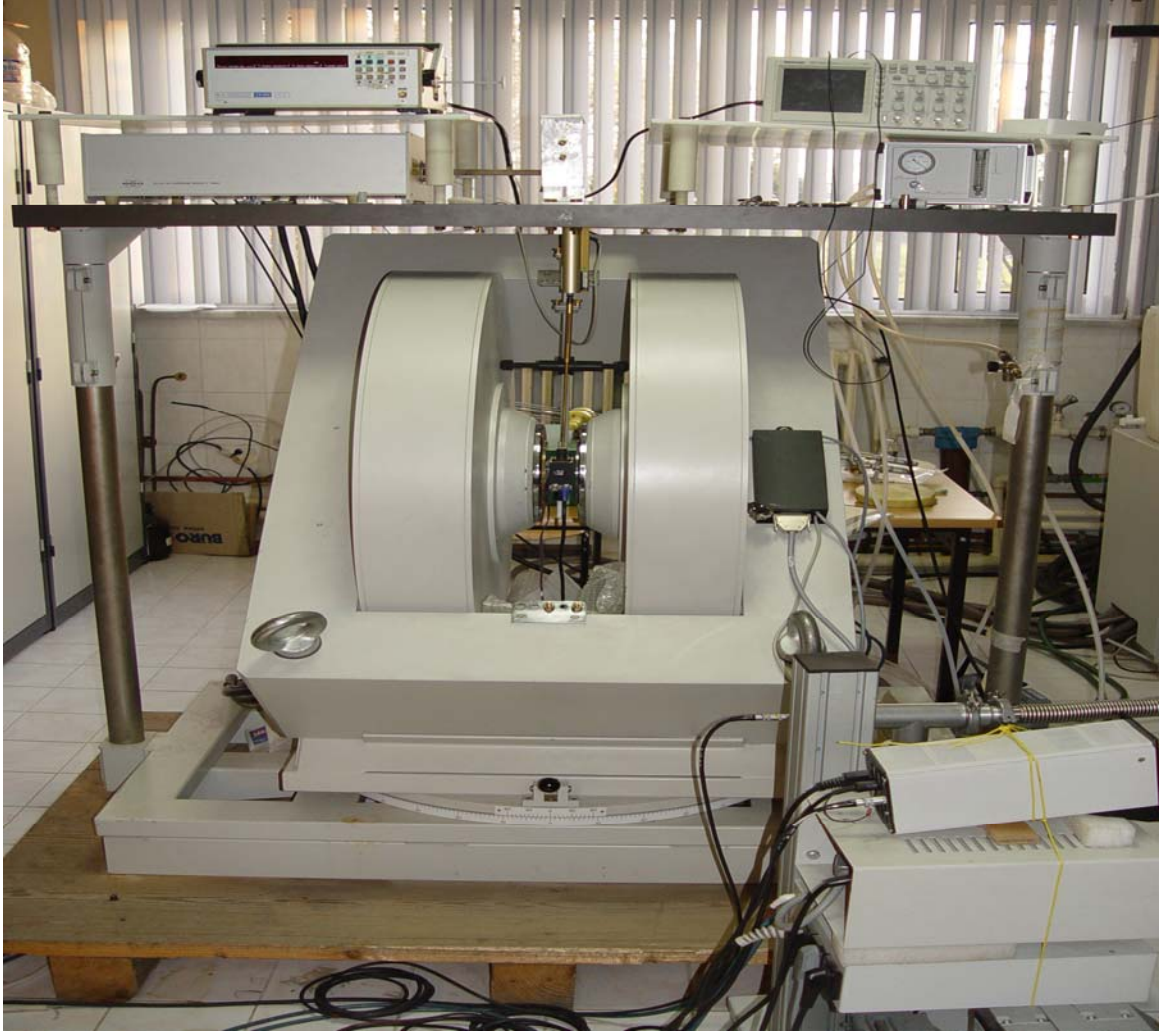
$$a = Q \cdot \rho \quad (2.26)$$

eşitliğiyle ifade etmiştir (Mc Connell vd. 1958).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Üzerinde ESR çalışması yapacağımız örneklerin hazırlanması, gerekiyorsa ışınlanması daha sonrada düşük sıcaklıkta, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta ESR deneylerinin yapılması bir ön çalışmayı gerektirmektedir. Önce örneklerin laboratuvar şartlarında elde edilmesi için bir plan yapılır. Tek kristal çalışmalarında örneklerin doğal olarak paramanyetizma gösterip göstermediğine doğrudan ESR cihazında bakılır. Eğer örnek bize bir ESR sinyali vermiyorsa örneğin çözücüsü bulunarak çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti yavaş buharlaşmaya bırakılır. Oluşan tek kristaller seçilerek $^{60}\text{Co}-\gamma$ cihazında ışınlamaya terk edilir. Işınlama süresi ve ışınlama dozu serbest radikallerin oluşmasına uygun olarak hesaplanır. Aşırı ışınlama bütün moleküler bağları kırarak spektrumunu içinden çıkılmaz hale getirebileceği gibi, yetersiz ışınlama radikallerin oluşmamasına sebep olabilir. Bu anlamda ışınlama süresi ve doz miktarı iyi tespit edilmelidir. ESR çalışmalarında ESR yöntemi kullanılır. Bu yöntemin teorik izahı tezin başından bu yana anlatılmıştır. Bu teorik bakışı ESR cihazı ile doğrulamak bir deney düzeneğini gerektirmektedir. Bu deney düzeneği ESR laboratuvarında bulunan E-109C MODEL ESR spektrometresidir. Bu spektrometrenin şu ünitelerden oluşmaktadır.

- Mikrodalga kaynak sistemi,
- Dalga kılavuzu sistemi,
- Kavite kılavuzu sistemi,
- Manyetik sistemi,
- Modülasyon ve deteksiyon sistemi,

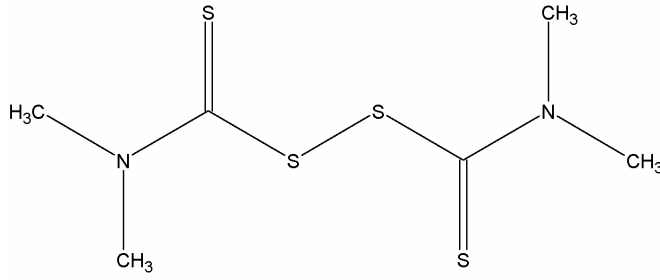


Şekil 3.1 ESR spektrometresinin dış görünüşü

4. DENEY SONUÇLARI

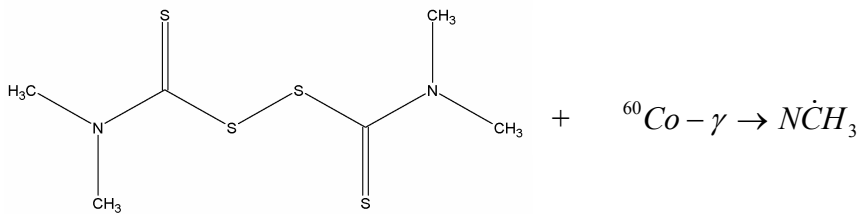
4.1 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi

Tetramethylthiuram Disulfide ($C_6H_{12}N_2S_4$) pudra beyazına yakın bir rengi vardır. Molekül ağırlığı= 240,432880 g/mol'dür. Yoğunluğu= 1.335 g/cm³'dür. Erime noktası=156-158°C'dir. Kaynama noktası= 307,4°C'dir. Suda çözünmez. Asidik ortamda ayrıştırıldığında, toksik ürünler açığa çıkarır. Uzun süreli ısı, hava veya neme maruz bırakıldığında, belli ölçüde ayrışır. Yükseltgeyici materyallerle, güçlü alkali metallere, nitrürlü etkin maddelerle ve güçlü asitlerle etkileşmez. Bu bileşik, mantar öldürücü, tohum antiseptiği, bakteri öldürücü ve böcek öldürücü olarak kullanılır. Bunun yanı sıra, birincil ve ikincil ivme kazandırıcı olarak ya da sülfür verici göreviyle, birçok sülfür destekli elastomerlerin yapısına katılarak lastik endüstrisinde kullanılır. Tüm bunlara ek olarak, kronik alkolizm tedavisinde, alkolün yıkım ürünü olan asit aldehitin kandaki birikimini önlemeye yardımcı olur. Sabun yapımında, kemirici hayvan defedici olarak da kullanılan bu bileşik, fındık, meyve ve mantar antiseptiği görevini de görür. Doğa için birincil derecede tehlikelidir. Çünkü kolayca topraktan geçip, yeraltı sularına karışıp kirletebilir. Tozunun solukla çekilmesi durumunda solunum rahatsızlığına sebep olabilir. Sıvısına temas edildiğinde, hassas bireylerin göz ve derisinde alerjik egzamaya sebep olabilir. Ağızdan alındığında, bulantı, kusma ve ishale sebep olabilir. Evimizde Tetramethylthiuram Disulfide(Thiuram) karışımı veya onun bileşiklerinden birini bulabiliriz. Evsel ürünlerde lastik, bant, kulaklık, ayakkabı, eldiven kullanılır. Bahçe kimyasallarında böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, defediciler kullanılır. Endüstriyel ürünlerde yapıştırıcılar, iş gözlükleri, kablolar kullanılır. Sağlık ürünlerinde tıbbi eldivenler, diş dolguları, narkoz araç-gereçleri, küfü engelleyen kimyasallarda kullanılır. Görüldüğü üzere Tetramethylthiuram Disulfide'in bir çok kullanım alanı vardır.



Şekil 4.1 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin kimyasal yapısı

Tek kristalin spektrumları, Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan 150-400K sıcaklık aralığında 2mW mikrodalga gücünde olan Varian model E-109C spektrometresinde oda sıcaklığında, kristal eksenleri 10 ar derece aralıklarla çevrilerek alınmıştır. Tek kristalin oda sıcaklığında alınan ESR spektrumları ve maddenin kimyasal bağlanma şekli ayrıntılı olarak incelenerek spektrumların değişen manyetik alana bağlı olduğu saptanmıştır. Oluşan manyetik merkezin $N\dot{C}H_3$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Tek kristalin spektrumları birbirine dik üç kristolografik xy, yz ve zx düzlemlerinde manyetik alanın ana eksen sistemi ile arasındaki açı 10 ar derece artırılarak alınmıştır. Manyetik alan 3350G, frekans 9.52×10^9 Hertz, taranan alan 200G alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen bilgilere göre çiftlenmemiş elektronun karbon üzerinde olduğu tespit edilmiştir.



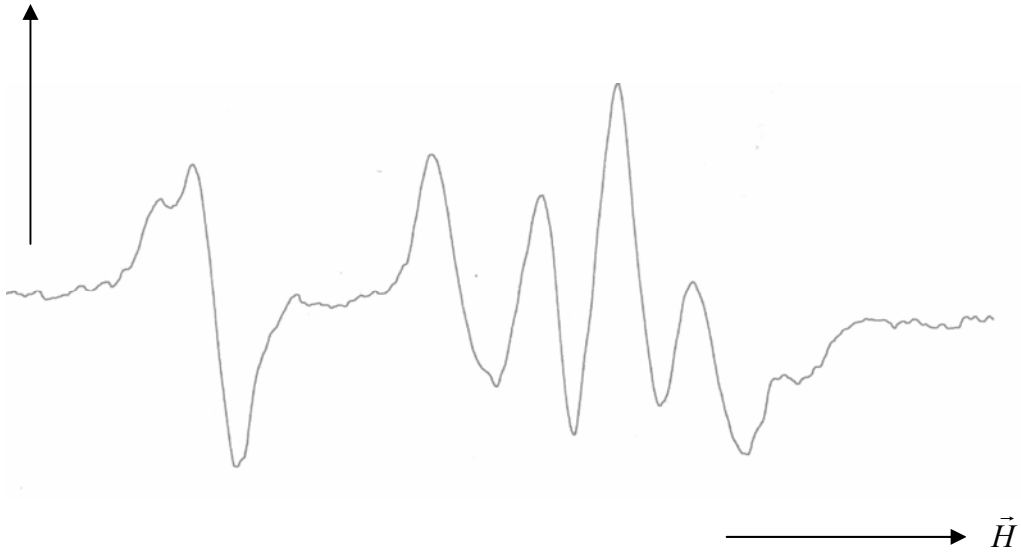
Şekil 4.2 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinde ışınlanma sonucu oluşan $N\dot{C}H_3$ radikali

Genlik

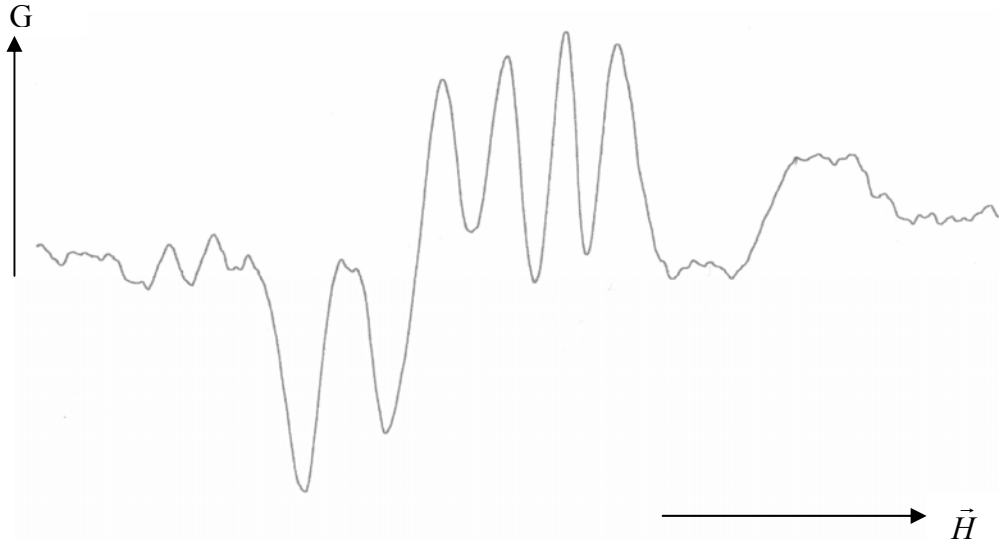


Şekil 4.3 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin x ekseni 20 derece, 300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır)

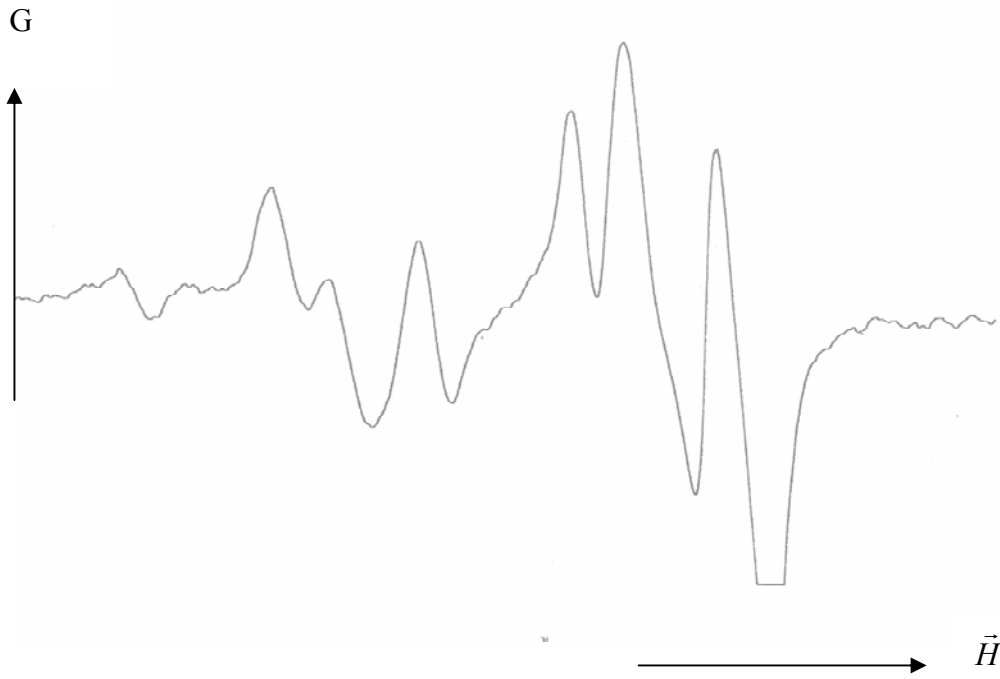
Genlik



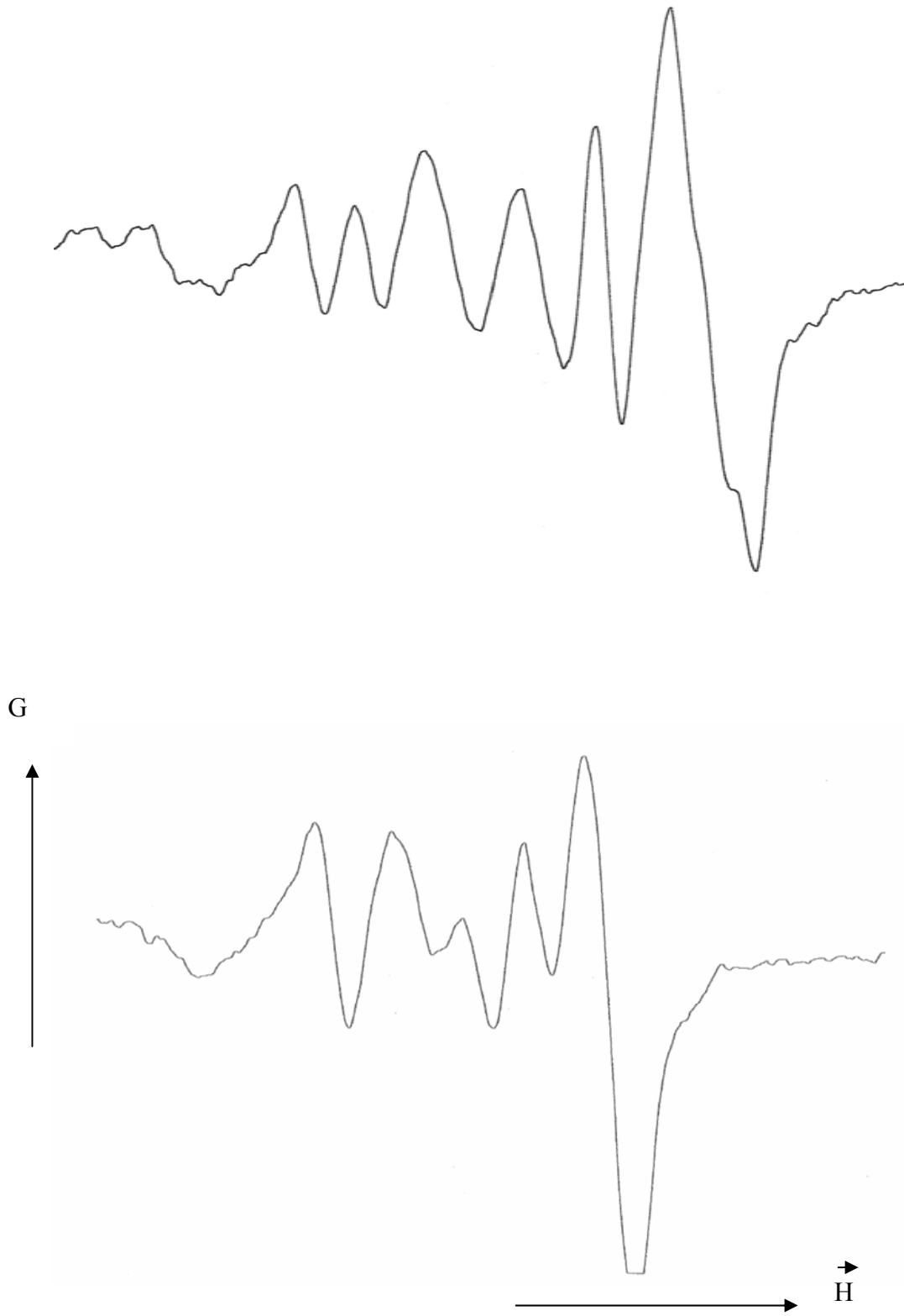
Şekil 4.4 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin x ekseni 110 derece, 300 K spektrumu(1cm= 5G alınmıştır)



Şekil 4.5 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin y eksenini 80 derece, 300 K spektrumu(1 cm= 5G alınmıştır)



Şekil 4.6 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin y eksenini 20 derece, 300 K spektrumu(1 cm= 5G alınmıştır)



Şekil 4.7 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin z ekseni 70 derece ve 110 derece 300 K'deki spektrumları (1cm= 5G alınmıştır)

Çizelge 4.1 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin N atomu için $A(\theta)$ tensörünün x-ekseni etrafında açığa(derece) bağlı, ölçülen değerleri

Açı (derece)	Ö.Değerler A_N (G)
0	7.5
10	5
20	5
30	6
40	5
50	
60	5
70	
80	
90	
100	
110	
120	
130	
140	
150	
160	
170	
180	

$$a_{Niso} \cong 5.5G$$

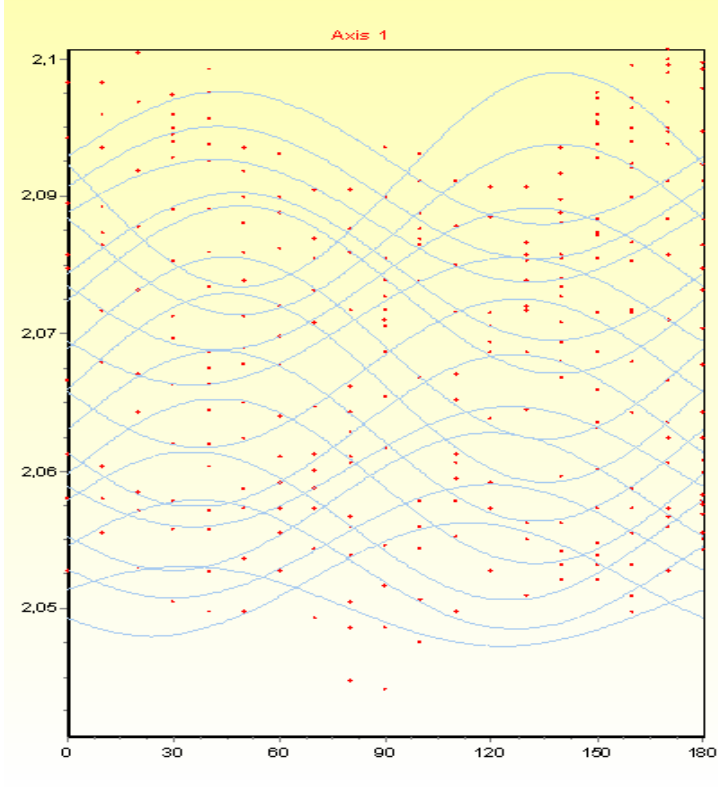
Çizelge 4.2 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin H atomu için $A(\theta)$ tensörünün x-ekseni etrafında açığa(derece) bağlı, ölçülen değerleri

Açı (derece)	Ö.Değerler A_H (G)
0	22.5
10	20
20	20
30	18
40	
50	
60	
70	
80	
90	
100	
110	
120	17.5
130	20
140	
150	
160	
170	
180	

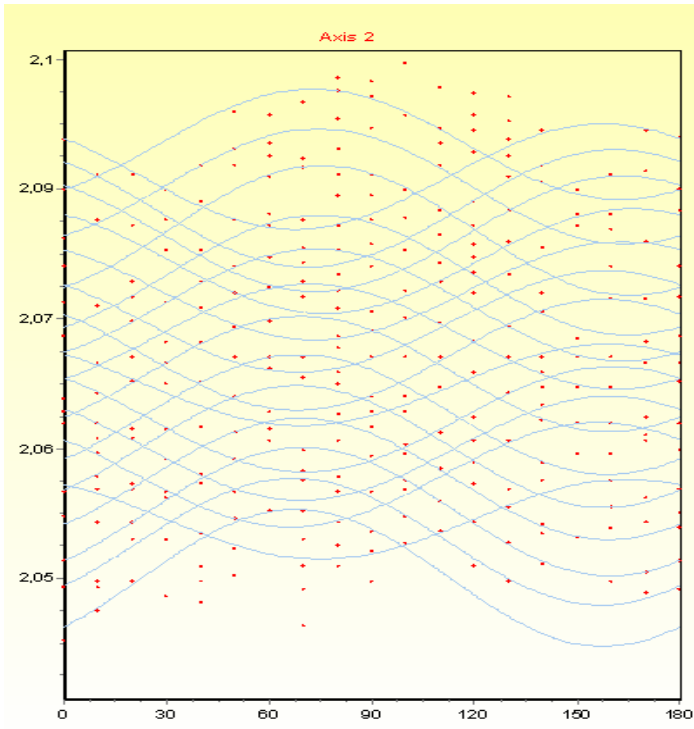
$$a_{H\text{ iso}} \cong 20G$$

Çizelge 4.3 Tetramethylthiuram Disulfide Tek Kristalinin g değerlerinin aksenlere ve açıya göre değişimi

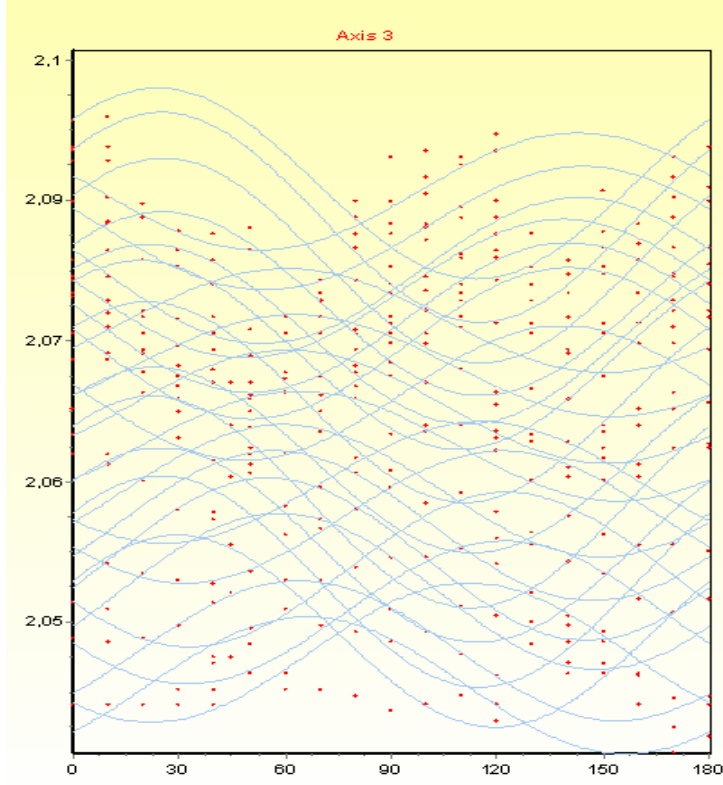
Açı (Derece)	x-eks ölçülen g değerleri	y-eks ölçülen g değerleri	z-eks ölçülen g değerleri
0	2,04412	2,04321	2,03647
10	2,04412	2,03678	2,03708
20	2,04474	2,03617	2,0304
30	2,04198	2,03647	2,0304
40	2,04198	2,03708	2,02918
50	2,03708	2,04290	2,02737
60	2,03586	2,04167	2,02828
70	2,03495	2,04320	2,0304
80	2,03586	2,04320	2,03313
90	2,03556	2,04535	2,03313
100	2,04014	2,04597	2,03495
110	2,03586	2,04566	2,03556
120	2,03739	2,04412	2,03465
130	2,03983	2,04351	2,0304
140	2,04106	2,03953	2,0304
150	2,04320	2,03768	2,03495
160	2,04320	2,03495	2,03343
170	2,04505	2,03953	2,03434
180	2,04535	2,03647	2,03586



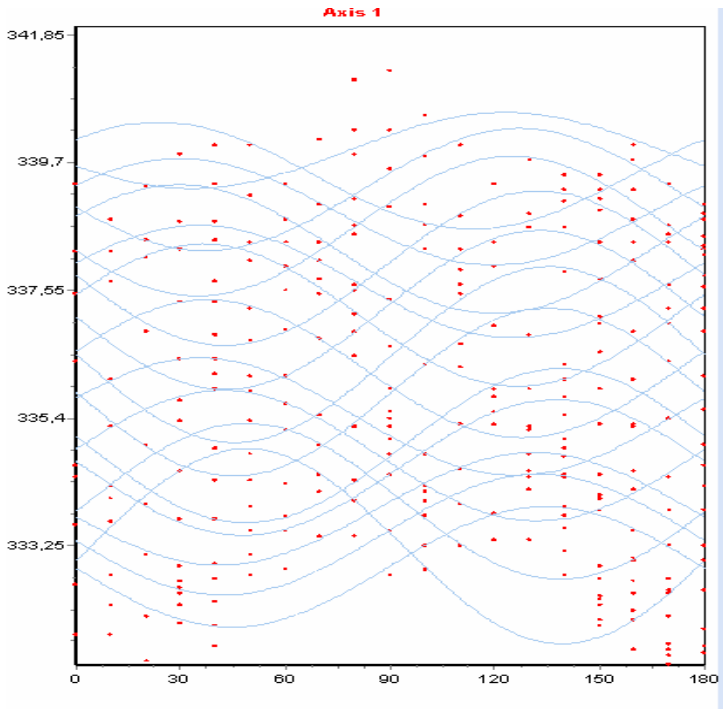
Şekil 4.8 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin x eksenindeki g değerlerinin açıya bağlı değişimi



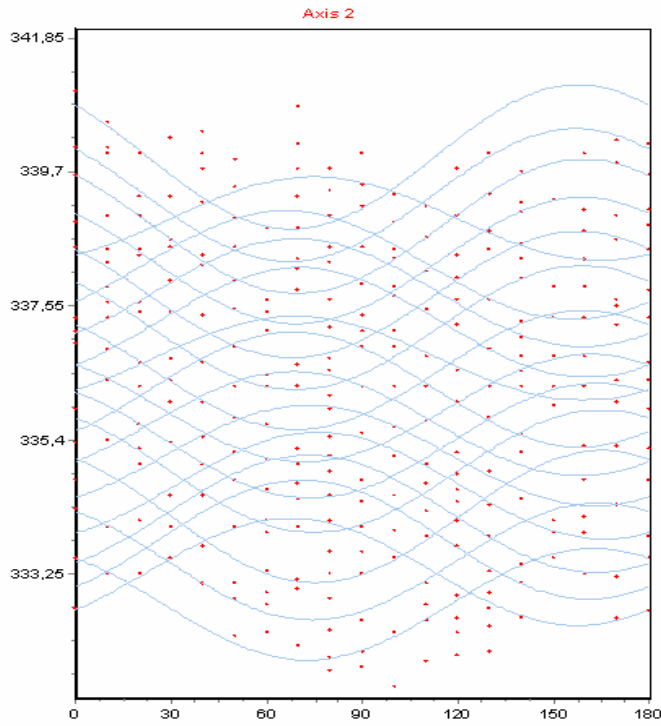
Şekil 4.9 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin y eksenindeki g değerlerinin açıya bağlı değişimi



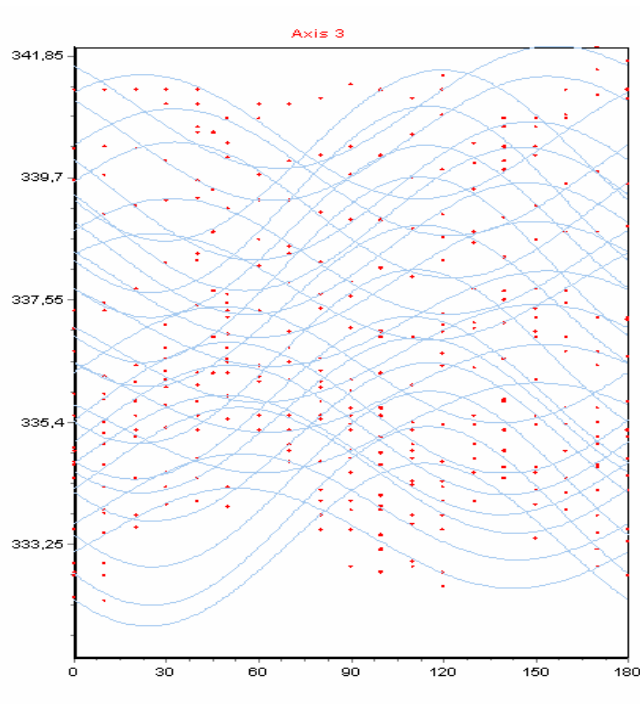
Şekil 4.10 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin z eksenindeki g değerlerinin açığa bağlı değişimi



Şekil 4.11 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin x eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi



Şekil 4.12 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin y eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi

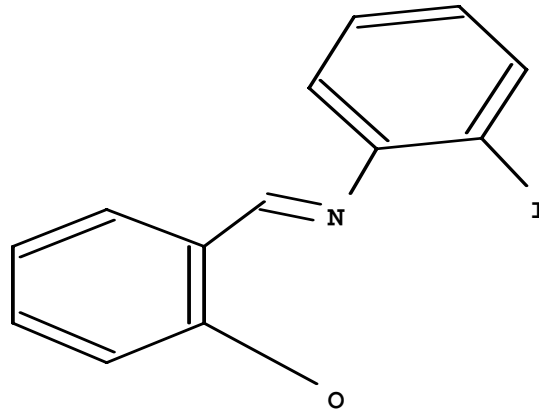


Şekil 4.13 Tetramethylthiuram Disulfide Tek kristalinin z eksenindeki manyetik alan değerlerinin açığa bağlı değişimi

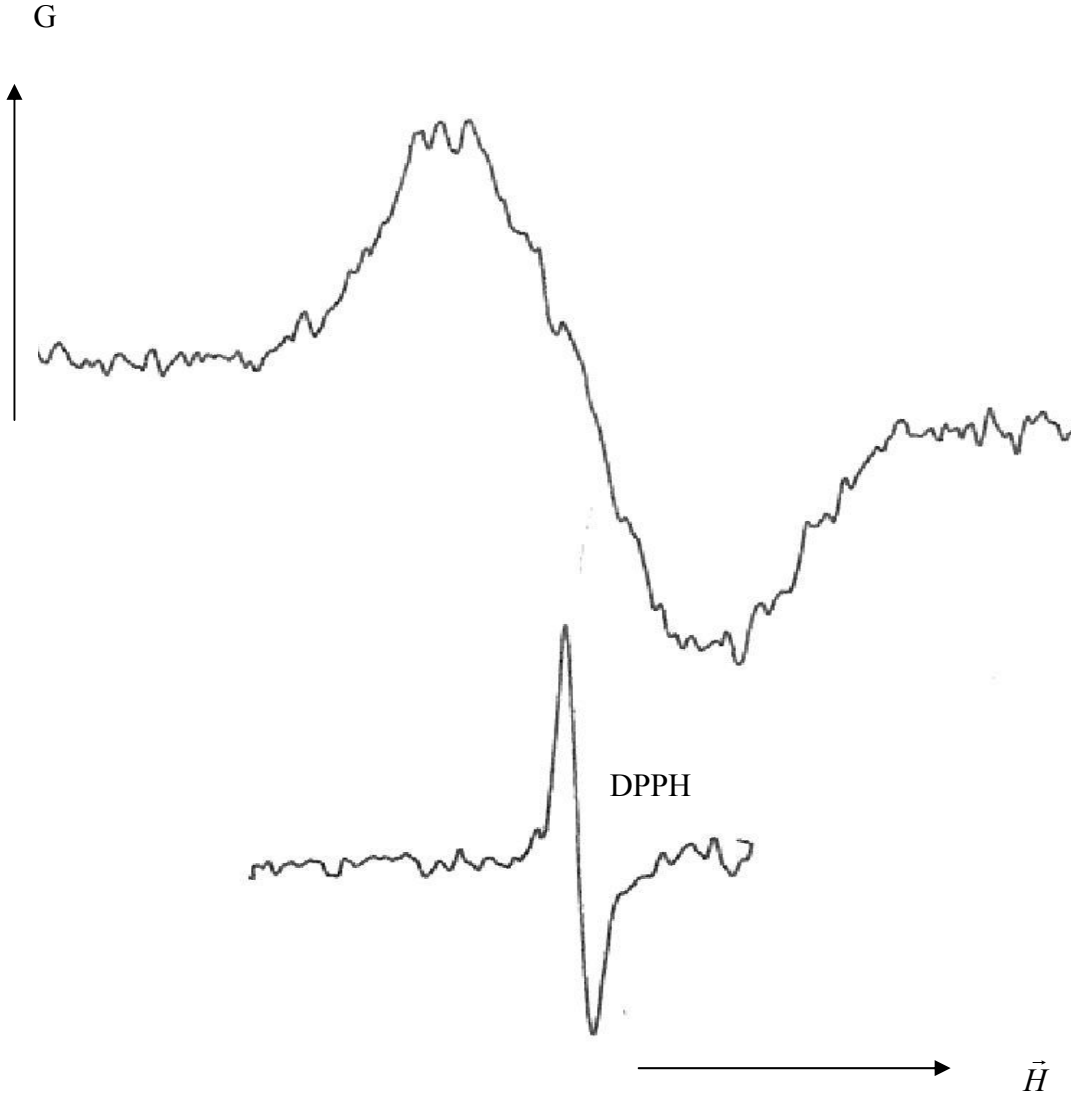
4.2 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi

2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol oda sıcaklığında etanol çözeltisi kullanılarak kristallendirilmiştir. Kristal eksenleri $a = 8.0171(12)$, $b = 33.0519(11)$, $c = 15.1195(13)$ Å olarak, birim hücredeki molekül sayısı $Z=4$ ve P uzay grubunda verilmektedir (Nazir, H. Arici, C. Aydın, A. and Yılmaz, H..Department of Chemistry, Science Faculty, Ankara University, Ankara, Turk. Asian Journal of Chemistry (2006), 18(3), 2231-2236. Publisher: Asian Journal of Chemistry).

Oluşturulan tek kristaller Türkiye Atom Enerjisi Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi (TAEK) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 1.63 kGy/saat olan ^{60}Co - γ Celi Px-y -30 " ISSLODOVATELJ " kaynağında 10 gün boyunca ışınlanmıştır. Kaynaktan çıkarılan tek kristaller sıvı azot tankına konularak Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan 150-400K sıcaklık aralığında 2mW mikrodalga gücünde olan Varian model E-109C spektrometresinde manyetik alan 3400G, frekans 9.52×10^9 Hertz, taranan alan 400G alınmıştır.



Şekil 4.14 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol Kristalinin kimyasal yapısı



Şekil 4.15 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol Tek Kristalinin 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)

DeneySEL ölçümler göz önüne alındığında 2-[(2-Iodophenyl)iminomethyl]phenol tek kristalinin spektroskopik yarımlama sabitinin DPPH standart örneğinin değeri olan $g=2,0036$ değerine çok yakın olduğu saptanmıştır. Spektrumun bir zarf oluşturması fakat bu zarfın açılmasından dolayı halka içinde çiftlenmemiş elektronun momenti ile hangi halkaya bağlı hangi atomların momentleri arasında manyetik bir etkileşmenin olduğunu ve bu etkileşmenin manyetik olarak büyüklüğünün ölçülmesini tespit edemedik.

$g\beta H_r = h\nu_r$ (Rezonans şartı sağlandığı durum için)

$$g = \frac{h\nu_r}{\beta H_r}$$

$$g = \frac{\alpha\nu_r}{H_r} \quad (\alpha = 714.4842)$$

$$H_r = 3358 \text{ G} \quad H_{dpph} = 3359 \text{ G}$$

$$g_{dpph} = \frac{\alpha\nu}{H_{dpph}}$$

$$\nu = \frac{g_{dpph} H_{dpph}}{\alpha}$$

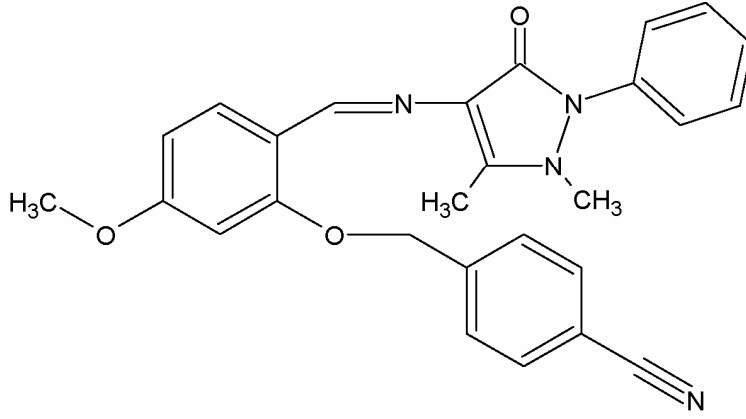
$$g = \frac{\alpha\nu}{H_{num}} = \frac{\alpha H_{dpph} g_{dpph}}{\alpha H_{num}} = \frac{H_{dpph}}{H_{num}} \cdot g_{dpph}$$

$$g \cong 2.0036$$

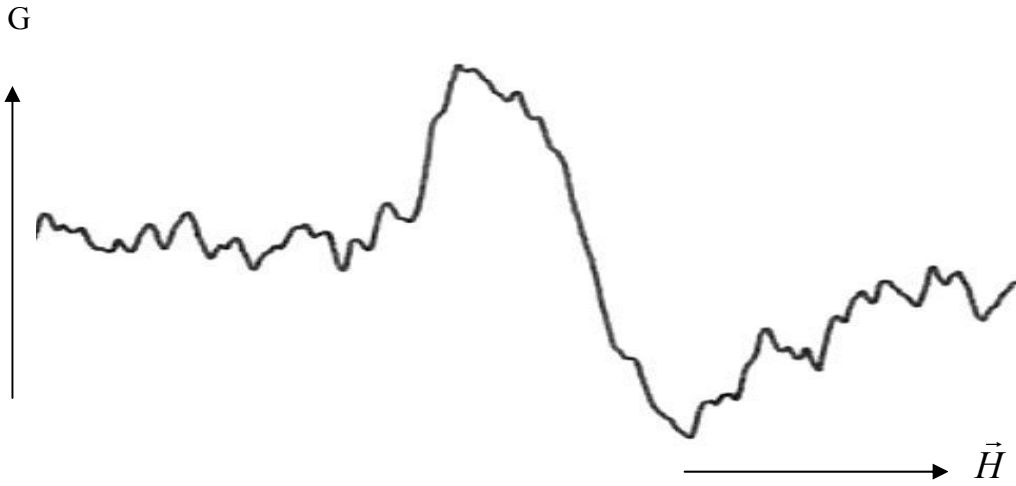
4.3 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-4 FENAZON Tek Kristalinin ESR ile İncelenmesi

2-4 Fenazon metanol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılmaya bırakılarak beyaz renkli kristaller elde edildi. Kristalin erime noktası 217°C'dir. Bu oluşturulan tek kristaller Türkiye Atom Enerjisi Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi (TAEK) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 1.63 kGy/saat olan ^{60}Co - γ Celi Px-y-30 " ISSLODOVATELJ " kaynağında 10 gün boyunca ışınlanmıştır. Kaynaktan çıkarılan tek kristaller sıvı azot tankına konularak Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan 150-400K sıcaklık aralığında 2mW mikrodalga gücünde olan Varian model E-109C

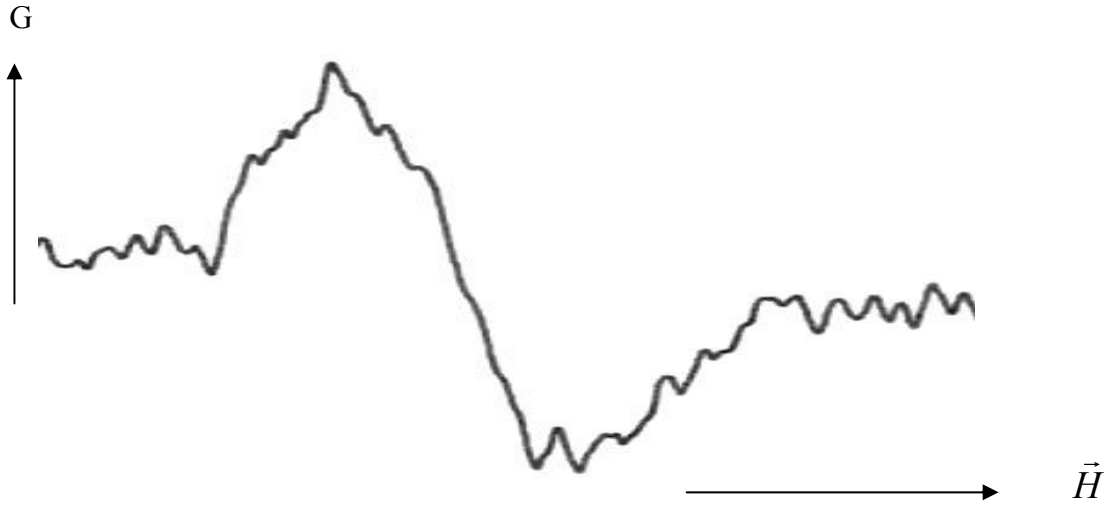
spektrometresinde oda sıcaklığında 10 ar derece döndürülerek manyetik alan 3400G, frekans 9.52×10^9 Hertz, taranan alan 400G olarak ölçümler alınmıştır.



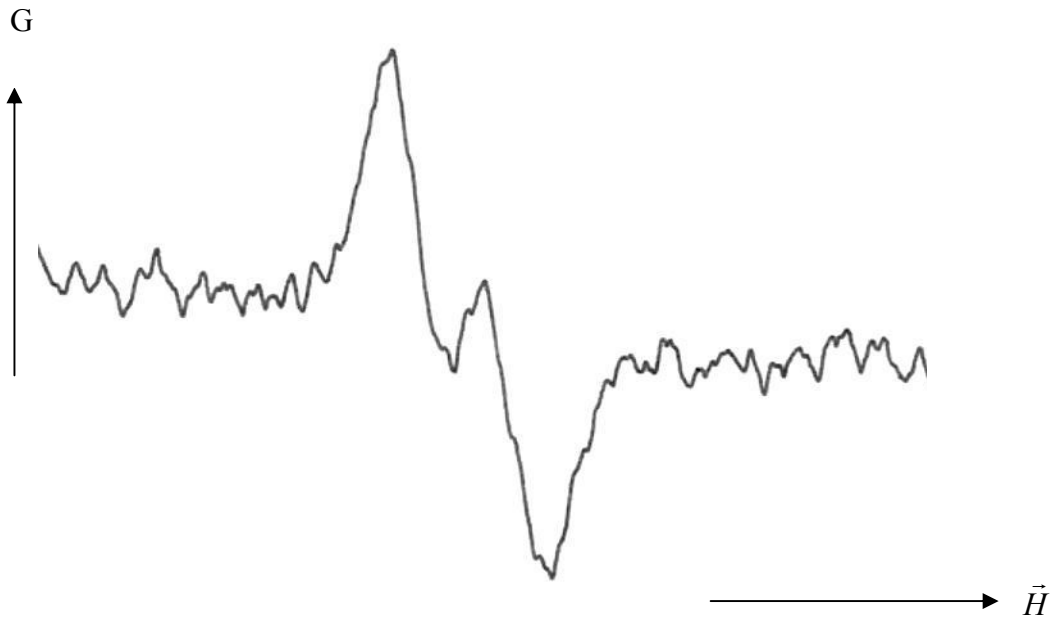
Şekil 4.16 2-4 Fenazon Tek Kristalinin molekül yapısı



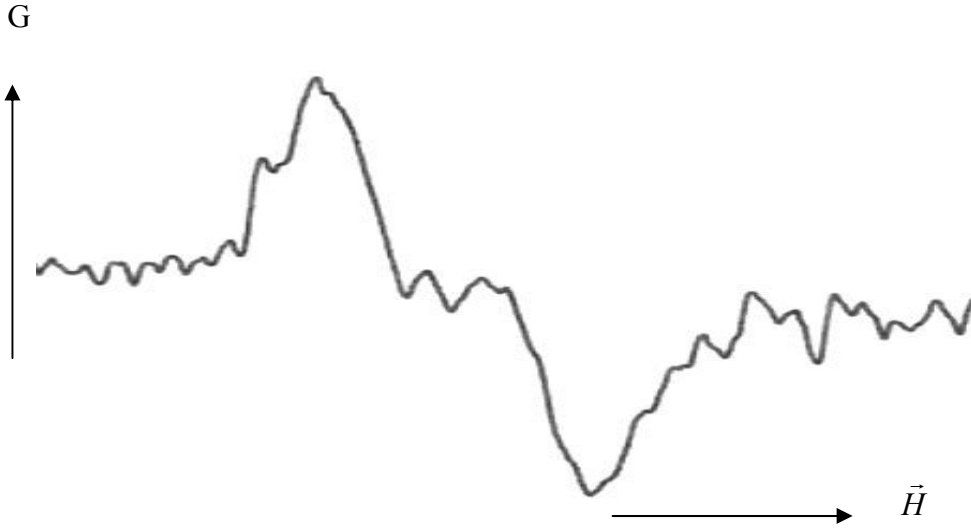
Şekil 4.17 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x ekseni 0 derece, 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)



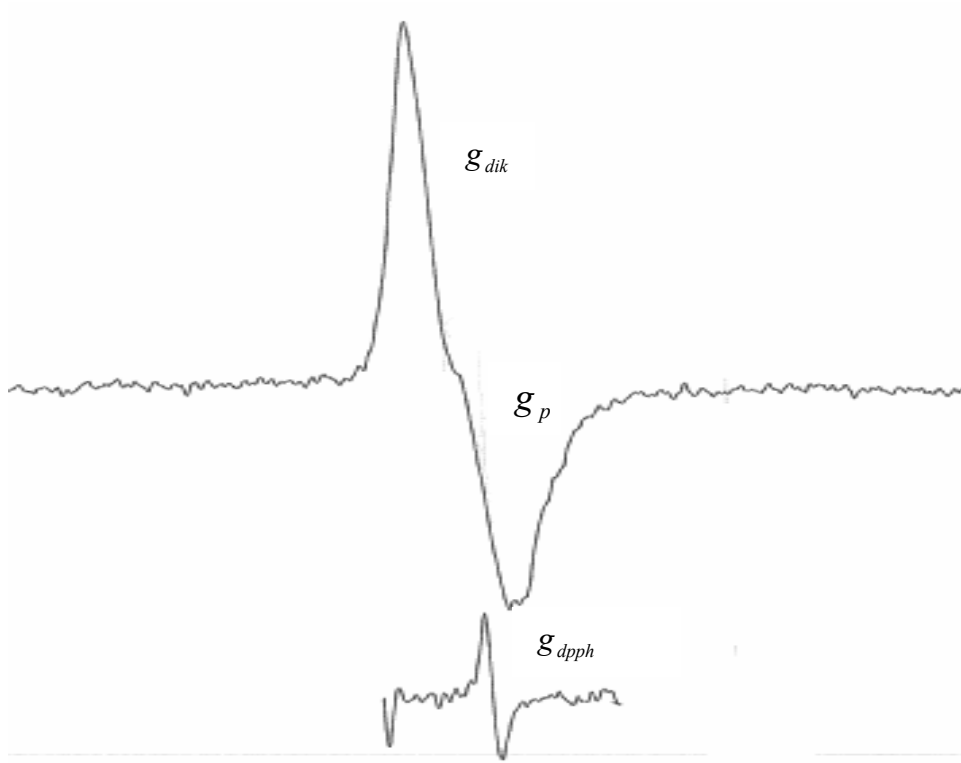
Şekil 4.18 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenini 10 derece, 300 K'deki ESR spektrumu (1cm=10G alınmıştır)



Şekil 4.19 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x eksenini 40 derece 300 K'deki ESR spektrumu (1cm=10G alınmıştır)



Şekil 4.20 2-4 Fenazon Tek Kristalinin x ekseni 30 derece 300 K'deki ESR spektrumu(1cm=10G alınmıştır)



Şekil 4.21 2-4 Fenazon Tek Kristalinin 300 K'deki ESR spektrumu

$$H_d = 3351 \quad H_p = 3357 \quad H_{dpph} = 3358$$

$$g_{dik} = \frac{H_{dpph}}{H_{dik}} g_{dpph} = 2.0077$$

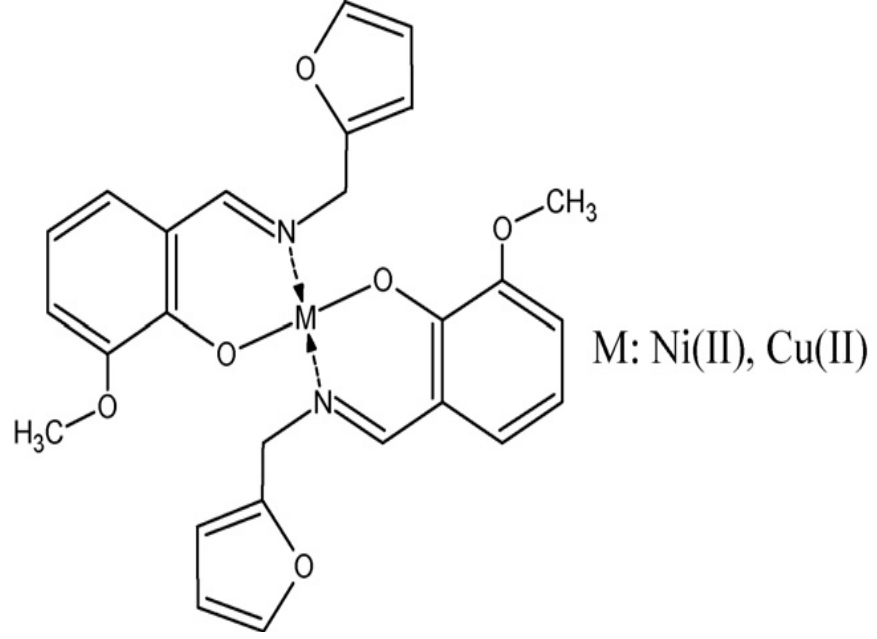
$$g_p = \frac{H_{dpph}}{H_p} g_{dpph} = 2.0042$$

2,4 Fenazon Tek Kristalinde aşırı ince yapı etkileşme sabiti $a_{iso}=5G$ olduğu hesaplanmıştır

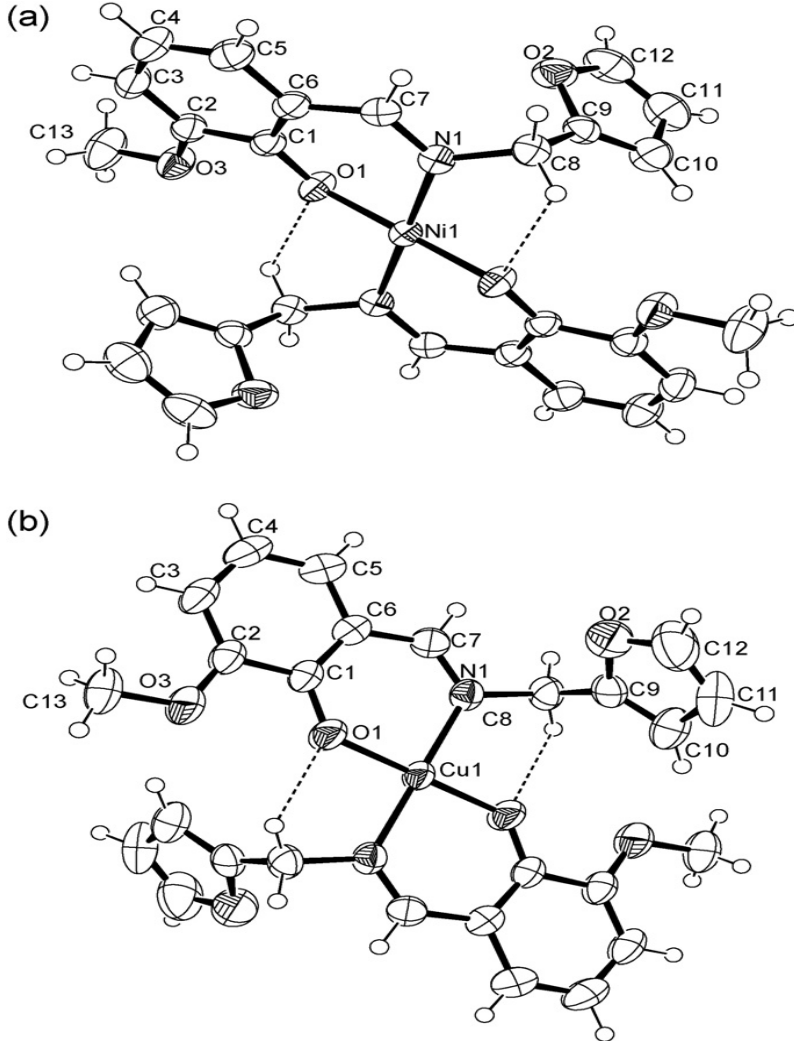
4.4 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan 2-*z*-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl}-6-methoxyphenol Tek Kristalinin ESR Çalışması

2-*z*-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl}-6-methoxyphenol etanol çözücüsünde çözüldükten yavaş yavaş buharlaştırılmaya bırakılarak siyah renkli kristaller elde edilmiştir. Oluşturulan tek kristaller Türkiye Atom Enerjisi Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi (TAEK) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 1.63 kGy/saat olan $^{60}\text{Co}-\gamma$ Celi Px-y-30 " ISSLODOVATELJ " kaynağında 10 gün boyunca ışınlanmıştır. Kaynaktan çıkarılan tek kristaller sıvı azot tankına konularak Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan 150-400K sıcaklık aralığında 2mW mikrodalga gücünde olan Varian model E-109C spektrometresinde oda sıcaklığında EPR ölçümleri alınmıştır. Manyetik alan 3400G, frekans 9.52×10^9 Hertz, taranan alan 400G olarak ölçümler alınmıştır. Ayrıca numunenin kristolografik yapısı ve kristal parametrelerinin için, kompleks Ni(L)_2 ve CuL_2 kristalleri monoklinik uzay grubunda olduğu ve kristal eksenleri $a = 10.4552(3)\text{Å}$ ve $12.1667(4)\text{Å}$, $b = 8.0121(3)\text{Å}$ ve $10.4792(3)\text{Å}$, $c = 13.9625(4)\text{Å}$ ve $129.6616(3)\text{Å}$, birim hücrede $Z=2$ molekül bulunduğu bilinmektedir(Spectrochimica Acta Part A:

Molecular and Biomolecular Spectroscopy). Örneğin açık yapısı ayrı ayrı ve bileşik haldeki yapısı alttaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4.22 2-*(Z)*-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl]-6-methoxyphenol Tek Kristalin bileşik haldeki yapısı



Şekil 4.23 Kompleks parçacıkların molekül formülü: a. Ni(L)_2 , b. Cu(L)_2

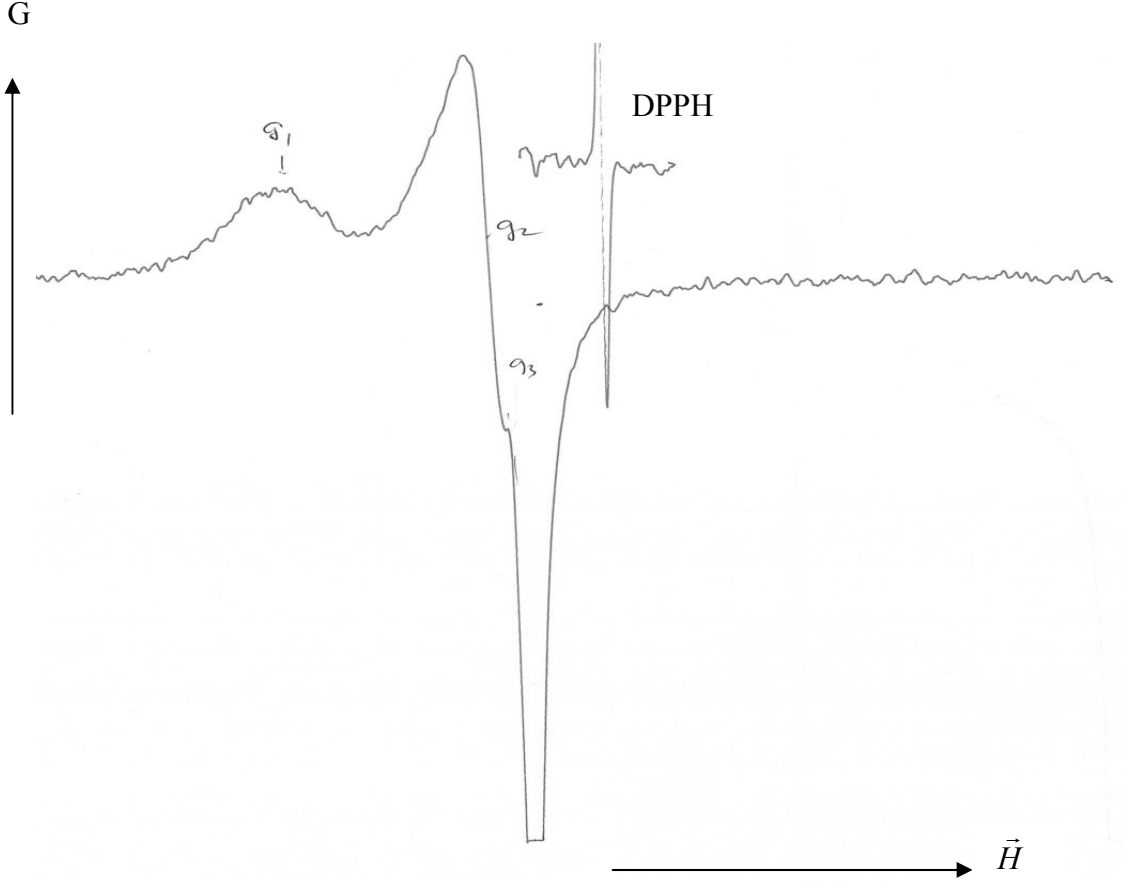
Işınlama sonucu alınan ESR spektrumu üzerinde yapılan çalışmalarda spektrumun bir zarf oluşturduğu ve spektroskopik yarımla parametresi g nin dik ve paralel bileşenleri standart maddesinin g_{dpph} değeriyle karşılaştırılarak bulundu. Bu değerlerin;

$$g_1 = \frac{H_{dpph}}{H_1} \cdot 2.0036 = 2.217$$

$$g_2 = \frac{H_{dpph}}{H_2} \cdot 2.0036 = 2.074$$

$$g_3 = \frac{H_{dpph}}{H_3} \cdot 2.0036 = 2.00$$

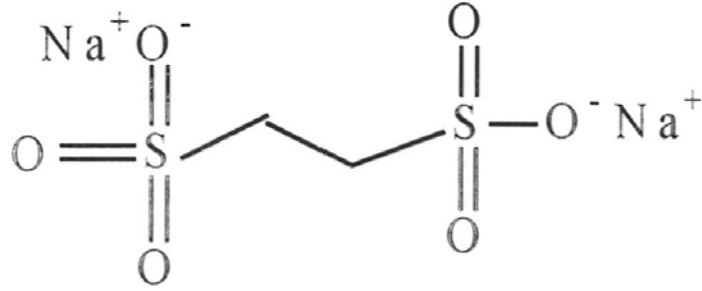
olduğu görüldü. g_1, g_2 ve g_3 bulunurken, $H_{DPPH} = 3220G$, $H_1 = 2910G$, $H_2 = 3110G$,
 $H_3 = 3250G$ olarak alındı.



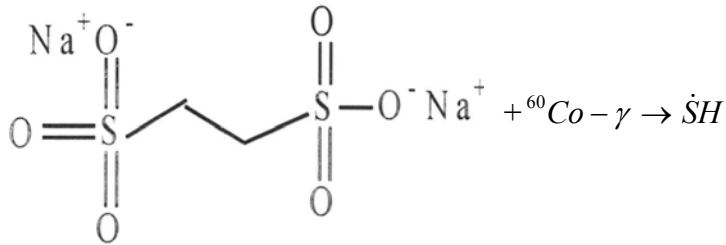
Şekil 4.24 2-[(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl-6-methoxyphenol Tek Kristalinin
300 K'deki ESR spektrumu (1 cm=10G alınmıştır)

4.5 N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)furfurylamine Örgüsüne Katkılandırılan Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin ESR Çalışması

Toz halindeki $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ maddesi saf su içinde 100-140°C sıcaklık aralığında yavaş yavaş aseton ilavesinden sonra 1-2 damla metil alkol ilave edilerek tek kristalleri elde edildi. Elde edilen $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ tek kristalleri 10 ar derece açılarla taranarak spektrumlar alındı. Alınan spektrumlar üzerinde 120-300°K aralığında yapılan ölçümlerde spektrum gözlemlendi. Kristalin açık formu;

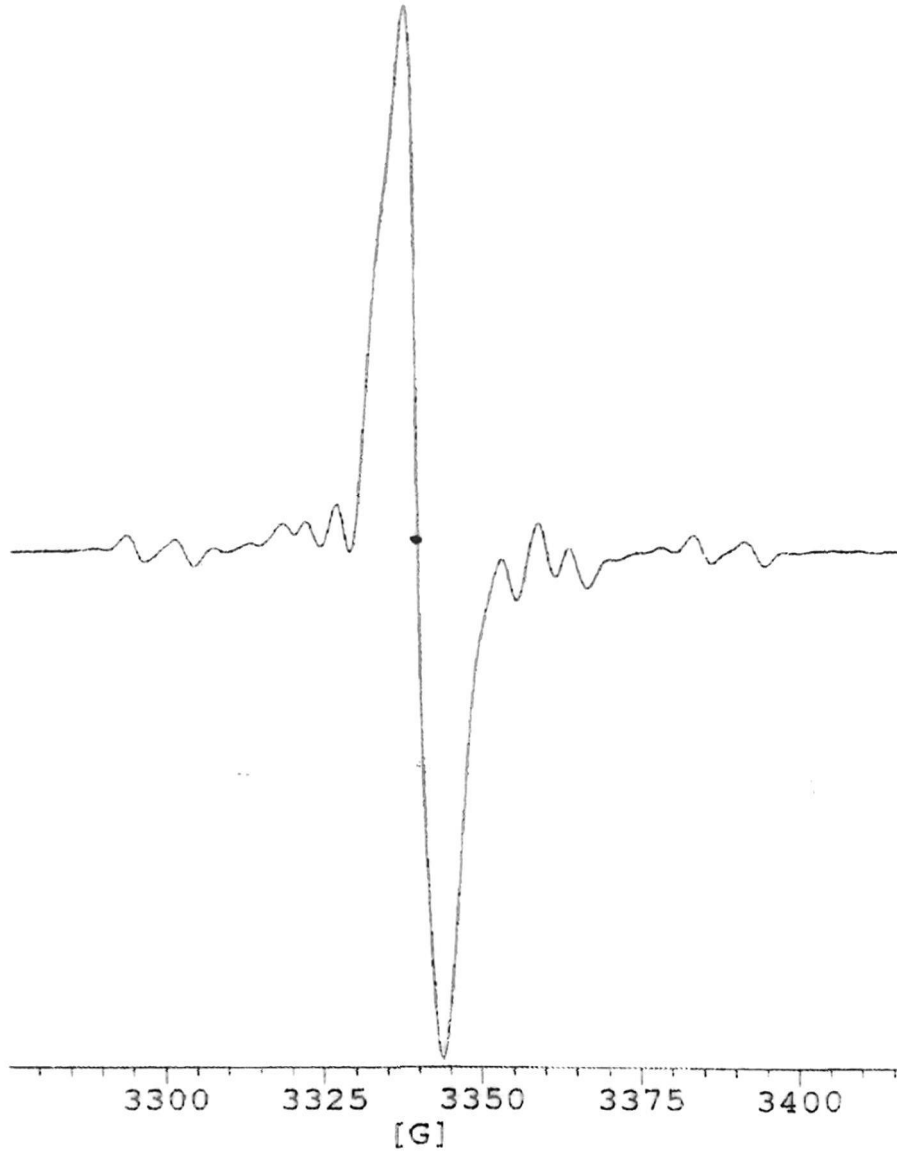


Şekil 4.25 $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ Tek Kristalinin açık formu

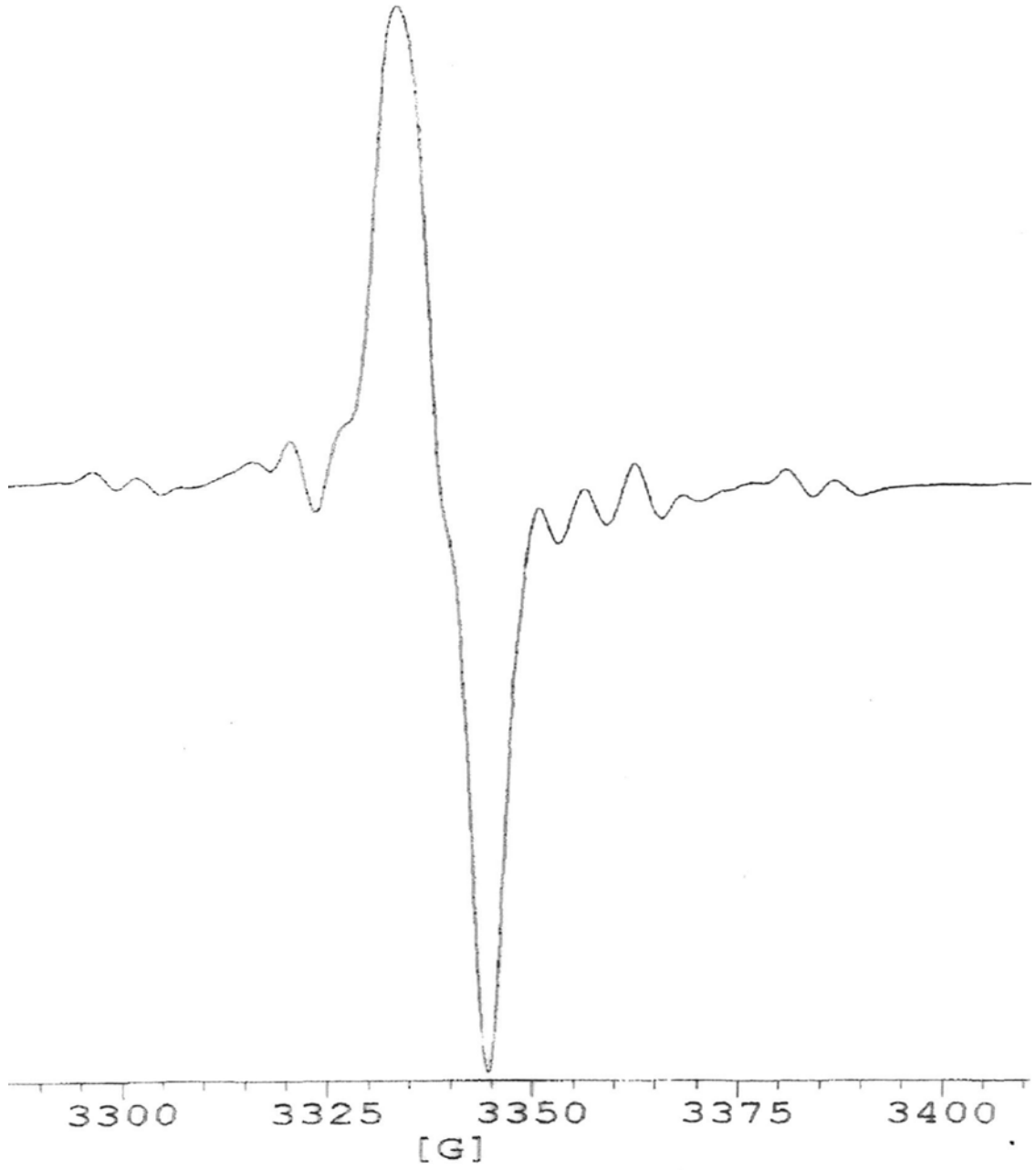


Şekil 4.26 $C_2H_4Na_2O_6S_2 \cdot 2H_2O$ Tek Kristalinde ışınlanma sonucu oluşan $\dot{S}H$ radikali

Kristalin $^{60}\text{Co} - \gamma$ ışınlanması sonucunda oluşan radikalin $\dot{\text{S}}\text{H}$ radikali olduğu tespit edilmiştir. $a_H \cong 5\text{G} - 7\text{G}$, $a_S \cong 20\text{G} - 25\text{G}$ bulunmuştur.



Şekil 4.27 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium salz Dihydrate Tek Kristalinin 0° ve 300 K 'deki spektrumu



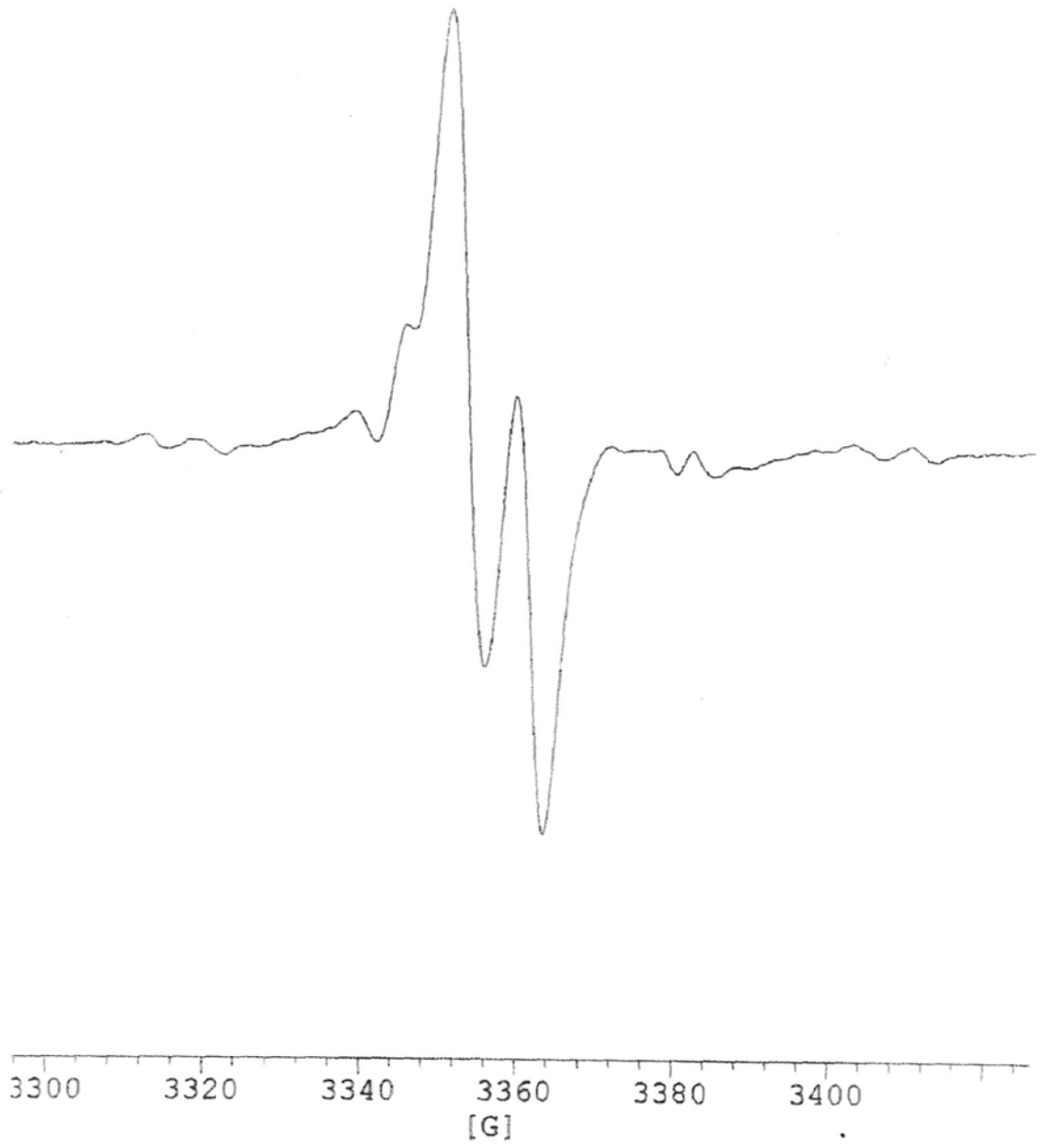
Şekil 4. 28 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin 60° de ve 300 K'deki spektrumu



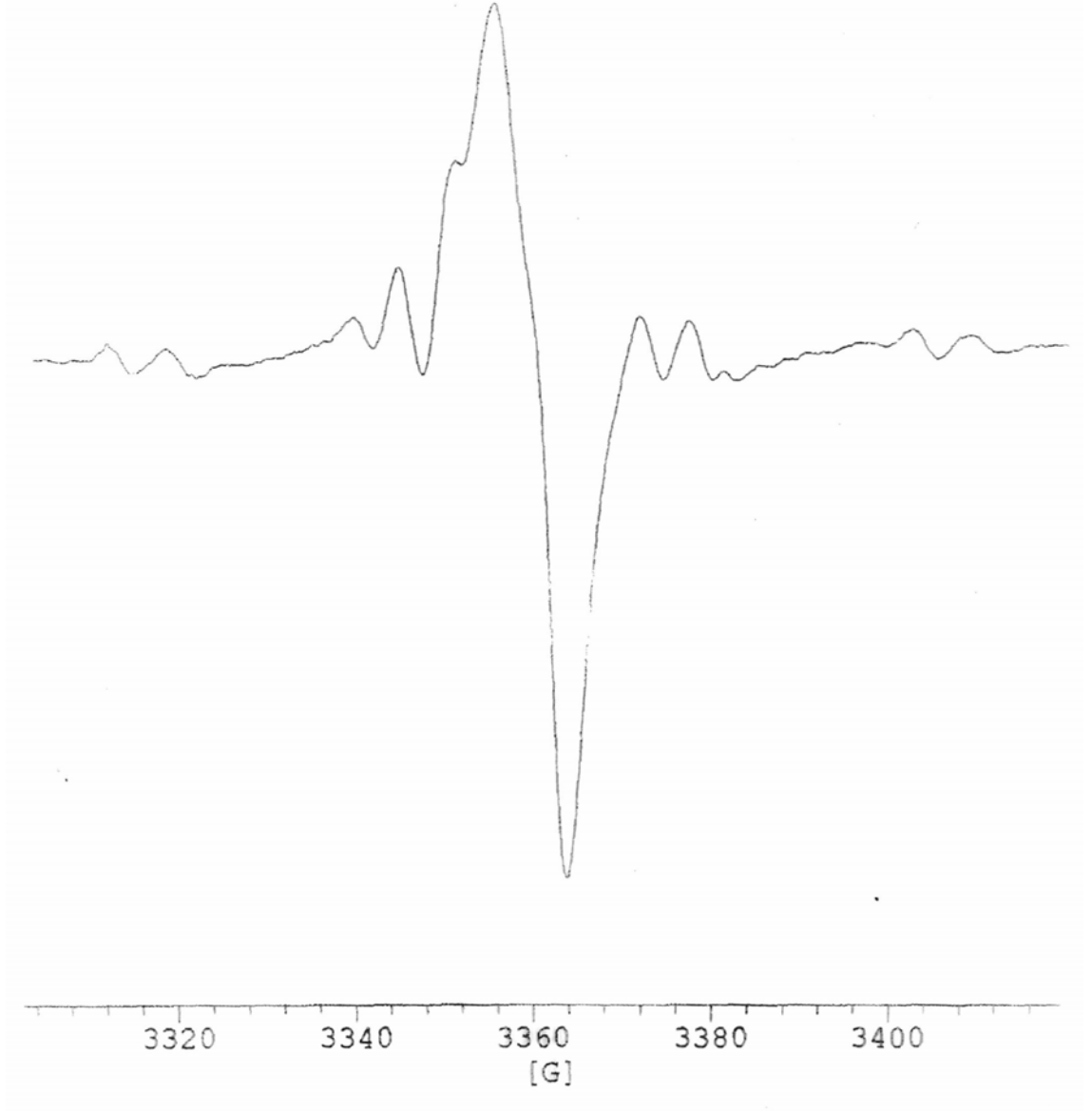
Şekil 4.29 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin 120° de ve 300 K'deki spektrumu



Şekil 4.30 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin \vec{H} paralel x-ekseni doğrultusunda 60° 'de ve 123 K'deki spektrumu



Şekil 4.31 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin \vec{H} paralel y-ekseni doğrultusunda 120° 'de ve 123 K'deki spektrumu



Şekil 4.32 Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin paralel z-ekseni doğrultusunda 150° 'de ve 123 K'deki spektrumu

5. SONUÇ

Bu çalışmada ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanan kimyasal bileşiklerden oluşan serbest radikalleri Elektron Spin Rezonans yöntemiyle incelenmiştir ve bütün ölçümler Varian model E-109C spektrometresiyle alınmıştır.

İlk olarak Tetramethylthiuram Disulfide kristalin üç eksenli için $0-180^\circ$ aralığında manyetik alana göre $10'$ ar derece çevrilerek spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar ve maddenin kimyasal özellikleri göz önünde tutularak ışınlama sonucunda oluşan manyetik merkezin $\dot{\text{N}}\text{CH}_3$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Radikale ait aşırı ince yapı sabitlerinin izotropik değerleri $a_{N_{iso}} \cong 5.5\text{G}$, $a_{H_{iso}} \cong 20\text{G}$ olduğu tespit edilmiştir.

2-[(2- Iodophenyl)iminomethyl]phenol için spektroskopik yarıma faktörü $g=2,0036$ olarak hesaplanmıştır. Spektrumun bir zarf oluşturması fakat bu zarfın açılmasından dolayı halka içinde çiftlenmemiş elektronun varlığı tespit edilmiştir.

2,4 Fenazon Tek Kristalinin üç eksenli için $0-180^\circ$ aralığında manyetik alana göre $10'$ ar derece çevrilerek spektrumları alınmıştır. Deneysel olarak ölçülen spektroskopik yarıma faktörleri $g_d = 2.0077$ ve $g_p = 2.0042$ olduğunu ve aşırı ince yapı etkileşme sabiti $a_{iso} = 5\text{G}$ olduğu hesaplanmıştır.

2-[(Z)-[furan-2-ylmethyl]imino]methyl-6-methoxyphenol Tek Kristali için spektroskopik yarıma sabitlerinin $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.074$ ve $g_3 = 2.00$ olduğu tespit edilmiştir.

Ethan-2,4-disulfonsaure Dinatrium Salz Dihydrate Tek Kristalinin ışınlanma sonucu oluşan radikalın $\dot{\text{S}}\text{H}$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Aşırı ince yapı etkileşme sabitleri $a_H \cong 5\text{G} - 7\text{G}$, $a_S \cong 20\text{G} - 25\text{G}$ olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Abragam, A. and Bleaney, B. 1970, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Celarendor Pres, 910 p. Oxword.
- Apaydın, F., 1991, Manyetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 600s, Ankara
- Atherton, N.M. 1973 Electron Spin Resonance Theory and Applications, John Wiley&Sons Inc. 435 p., New York
- Gordy, W. 1979, Theory and Applications of Electron Spin Resonance, 624 p, A Wiley -Interscience Publication, New York.
- Köksal, F. ve Köseoğlu, R. 2010, Spektroskopi ve Lazerlere Giriş, 302 s, Ankara
- Mc Connell, H. M. and Chesnut, D. B. 1958. 7. *Chem. Phys*, vol. 28, 107 p.
- Nazir, H. Arici, C. Aydın, A. and Yilmaz, H. Department of Chemistry, Science Faculty, Ankara University, Ankara, Turk. *Asian Journal of Chemistry* (2006), 18(3), 2231-2236. Publisher: Asian Journal of Chemistry
- Poole, C.P. 1983, Electron Spin Resonance-A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Wiley Interscience, New York
- Slichter, C.H. 1984, Katıhal Fiziğinden Örneklerle Manyetik Rezonansın İlkeleri A.Ü. Basımevi, 292 s, Ankara
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy
- Weil, J.A. Bolton, J.R. and Wertz, J.E. 1994, Electron Paramagnetic Resonance, New York

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Sahure Geçer
Doğum Yeri :Kırıkkale
Doğum Tarihi :04-03-1981
Medeni Hali :Bekar
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Kırıkkale Lisesi- 1996
Lisans :Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü- 2000-2005
Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik
Anabilim Dalı (Eylül 2008- Ağustos 2011)