

**ACESÜLFAM
METAL KOMPLEKSLERİNİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN EPR İLE
İNCELENMESİ**

MEHPEYKER KOCAKOÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ACESÜLFAM METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
EPR İLE İNCELENMESİ

MEHPEYKER KOCAKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

SAMSUN-2009

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 17 / 02 / 2009 tarihinde yapılan sınav ile
Fizik
Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Üye: Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL

Üye: Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..... / 03 / 2009

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ACESÜLFAM METAL KOMPLEKSLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN EPR İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır.

Birinci kısımda $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, seyreltilmiş $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$, $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalleri ve kristalleri EPR spektroskopisi ile incelenmiştir. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin EPR spektrumu geniş bir zarf vermektedir. Spektrumdan g değeri ölçülebilmiş ve ince yapı değerleri parametreleri D ve E Simfonia programı ile spektrum simülasyonu yapılarak bulunmuştur. Bu kompleksin değişik sıcaklıklarda gösterdiği yapısal farklılıklar tartışılmıştır. Acesülfam içinde seyreltilmiş $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin toz spektrumu eksensel simetri göstermiştir. Toz spektrumundan ölçülen ve ayrıca simülasyonla belirlenen spin Hamiltonien parametreleri kullanılarak metal kompleksin moleküler yörünge parametreleri bulunmuştur. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ kompleksinde yeşil ve mavi renkte aynı elektronun gözlenmesi bu iki izomerin oktahedral simetri yapılarının sanki-tetrahedral (pseudotetrahedral) (D_{2d}) yapıya bozulduğunu göstermektedir. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin EPR spektrumu izotropiktir. Spektrumdan aşırı ince yapı yarılması g değeri, simülasyonla da D ve E parametreleri bulunmuştur. D ve E ' nin küçük olması simetrinin bir hayli yüksek olduğunu göstermektedir. Mn^{2+} iyonu katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin spektrumdan ölçülen g , A , D , E değerleri en az iki yer (site) olduğunu göstermiştir.

İkinci kısımda gama radyasyonuna maruz bırakılan $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ bileşikleri incelenmiştir. Bu yapılarda acesülfam yapısında yapıda bulunan bir eşlenmemiş elektronun olduğu gözlenmiştir. Ayrıca $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristali bir metil radikali göstermektedir, yani pridin halkasına bağlı $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ grubu ışınlama sonunda kopmaktadır.

Anahtar Kelimeler: EPR, Simfonia, acesülfamat, metal kompleksleri, kromizm, geçiş metalleri, ışınlama.

EPR INVESTIGATION OF METAL COMPLEXES OF ACESULFAM

ABSTRACT

This study contains two parts.

In the first part $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$, $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and Mn^{2+} doped $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ powders and single crystals are investigated by EPR spectroscopy. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ single crystal gives a broad line due to dipolar interactions between the spins of intensive Mn^{2+} ions as expected. Isotropic g value is measured from spectrum and fine structure parameters D and E are determined via simulation program Simfonia of Bruker. The spectra taken in various temperatures show structural deformations. The spectrum of diluted $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ in acesulfam powder shows axially symmetric structure. g and A values measured from spectrum and determined by simulation are used in determining the molecular orbital parameters of the complexes. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ complex forms two isomers in green and blue colors. EPR electron shows that the complex is highly distorted from octahedral (O_h) towards pseudotetrahedral (D_{2d}) structure. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ single crystal gives isotropic Mn^{2+} spectrum. EPR parameters are measured from spectrum and determined in simulation. The fine structure parameters D and E are relatively small indicating that the structure is highly symmetric. Mn^{2+} doped $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ single crystal gives highly unisotropic and unresolvable Mn^{2+} spectra including at least two sites. High number of lines cannot be resolved due to overlapping, but along the principal axis of the complex hyperfine and fine structures are seen clearly. The values are measured and discussed.

In the second part of the study, non-paramagnetic $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ complexes are exposed to gamma rays from Co-60 source. All compounds show some unresolvable weak lines probably from impurities and a relatively intense single line arising from the electron of acesulfam. Moreover, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ show a methyl radical removed from the pyridine ring of 2-picoline.

Keywords: EPR, simfonia, acesulfamate, metal complex, chromism, transition metals, radiation.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, büyük bir sabır ve fedakarlıkla bana yol gösteren, bilimsel çalışma tecrübesi edinme fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında derin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ' a teşekkür ederim.

Y.lisans öğrenimim süresince öğrencisi olarak değerli bilgilerinden yararlandığım ve benden desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince çalışmalarından istifade ettiğim, gerektiğinde yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK' a teşekkür ederim.

Y.lisans öğrenimimde hem ders notlarından hem de araştırmalarından oldukça yararlandığım saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT ve Doç. Dr. İbrahim KARTAL' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında beni destekleyen ve teşvik eden saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU' na teşekkür ederim.

Mehpeyker KOCAKOÇ

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği.....	3
2.1.1. Açısal Momentum, Spin, Manyetik Moment.....	3
2.1.2. Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR’ de Rezonans Şartı.....	6
2.1.3. g faktörü.....	8
2.2. EPR’ de Spin Hamiltonieni.....	10
2.2.1. Spin-Yörünge Etkileşmesi	11
2.2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	16
2.2.2.1. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	16
2.2.2.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	18
2.2.3. Aşırı İnce Yarılmalarına 1. ve 2. Dereceden Pertürbasyon Katkıları.....	21
2.2.4. EPR’ de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı.....	26
2.3. Geçiş Metal İyonlarının EPR İle İncelenmesi.....	27
2.3.1. Kristal Alan Teorisi ve Geçiş Metal Komplekslerinin Yapısı.....	28

2.3.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Kristal Alan Enerjileri.....	32
2.3.3. Spin-Hamiltonienleri.....	36
3. MATERYAL VE METOT.....	40
3.1. EPR Spektrometresi.....	40
3.1.1. Mıknatıs Sistemi.....	41
3.1.2. Kaynak ve Dalga Kılavuzu Sistemi.....	41
3.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi.....	42
3.1.4. Kılavuz ve Kavite Sistemi.....	43
3.1.5. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi.....	43
3.1.6. Çıkış Birimleri.....	44
3.2. Numunelerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi	45
3.3. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar.....	48
3.4. Acesülfamın Yapısı ve Özellikleri.....	48
3.5. Acesülfam Komplekslerinde Kromik Özellik.....	49
3.5.1. Termokromizm.....	50
3.5.2. Solvatokromizm.....	50

3.5.3. İyonokromizm.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	52
4.1. Kristallendirilme ile Oluşturulan Acesülfam Metal Komplekslerinin EPR İle İncelenmesi	52
4.1.1. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması.....	52
4.1.1.1. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	52
4.1.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	53
4.1.2. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması.....	56
4.1.2.1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	56
4.1.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	57
4.1.3. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ Tek kristalinin EPR Çalışması.....	59
4.1.3.1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	59
4.1.3.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	60
4.1.4. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin EPR Çalışması	63
4.1.4.1. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	63

4.1.4.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	63
4.1.5. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması.....	65
4.1.5.1. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	65
4.1.5.2. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	66
4.2. Işınlama İle Oluşturulan Acesülfam Komplekslerinin EPR Çalışması.....	72
4.2.1. $[Co(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Tek kristallerinin hazırlanması.....	72
a) $[Co(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	72
b) $[Ni(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	72
4.2.2. $[Co(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Komplekslerinin Işınlaması.....	73
4.2.3. $[Co(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Kompleksinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	73
4.2.4. $[Ni(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ Kompleksinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	76
4.2.5. $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması.....	77

4.2.5.1. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin hazırlanması.....	77
4.2.5.2. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar.....	78
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
6.KAYNAKLAR.....	80
7. ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı yarılmaması sabiti
J	Atomun toplam açısal momentumu
β	Bohr manyetonu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
I	Çekirdeğin spin açısal momentumu
i	Elektrik akım şiddeti
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
m_e	Elektronun kütlesi
S	Elektronun spin açısal momentumu
μ_S	Elektronun spin manyetik momenti
μ_J	Elektronun toplam manyetik momenti
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momenti
L	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
q	Elektronun yükü
β_e	Elektron manyetonu
E	Enerji
κ	Fermi temas terimi
H	Hamiltonien
μ	Manyetik momenti
β_N	Nükleer (çekirdek) manyetonu
V	Potansiyel
m_p	Protonun kütlesi
g	Spektroskopik yarılmama faktörü
g_e	Serbest elektron g faktörü
λ	Spin-yörünge çiftlenim sabiti

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1.** r yarıçaplı çember etrafında v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu L ve yörüngesel manyetik dipol momenti
- Şekil 2.2.** z yönündeki manyetik alan içinde spinlerin almış oldukları yönelimler
- Şekil 2.3.** Elektron Zeaman Yarılması
- Şekil 2.4.** Serbest elektronun H manyetik alan içinde spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri
- Şekil 2.5.** Koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri
- Şekil 2.6.** Elektron spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme
- Şekil 2.7.** $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$ kuralını sağlayan izinli geçişler. Kesikli çizgi, aşırı ince yapının sıfır olduğu durumu, devamlı çizgi ise sıfırdan farklı olduğu durumu gösteriyor
- Şekil 2.8.** Çekirdek spinleri $I=1/2$ ve $n=3$ 'e kadar özdeş olan ve olmayan için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı
- Şekil 2.9.** d yörüngemsilerinin şematik gösterimi
- Şekil 2.10.** a) Oktahedral kompleksin şematik gösterimi b) oktahedral komplekste d orbitalinin enerji düzeyleri
- Şekil 2.11.** a) Tetrahedral kompleksin şematik görünümü b) tetrahedral komplekste d yörüngemsilerinin enerji düzeyleri
- Şekil 2.12.** a) Kare-düzlem kompleksin şematik gösterimi b) kare-düzlem komplekste d orbitalinin enerji düzeyleri
- Şekil 2.13.** Merkezi pozitif bir iyondan d uzaklığındaki altı negatif iyonun oktahedral dizilişi (koyu yuvarlak), z eksenı boyunca ϵ kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bir bozulma açık yuvarlaklarla gösterilmiştir
- Şekil 2.14.** Oktahedral kristal alan ve tetragonale bozulmuş oktahedral alanda alt yarılmalara sahip p durumu iyonunun enerji yer değıştirmesi ve dalga fonksiyonları
- Şekil 2.15.** Oktahedral alan ve tetragonale bozulmuş oktahedral alanda d yörüngemsilerinin yarılmaları ve dalga fonksiyonları
- Şekil 3.1.** EPR spektrometresinin blok şeması
- Şekil 3.2.** EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı

Şekil 3.3. Acesülfamın yapısı

Şekil 4.1. a) $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 30 °C’ deki spektrumu

b) $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 90 °C’ deki spektrumu

c) $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 120 °C’ deki spektrumu

Şekil 4.2. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ acesülfam kompleksinin önerilen yapısı

Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin tozunun a) EPR spektrumu b) g ve A’ nın esas eksen değerleri kullanılarak elde edilen toz simülasyonu

Şekil 4.4. Cu^{2+} iyonunun (d^9) tetrahedral yapıdan sanki tetrahedral yapıya bozulması sonucundaki enerji düzeylerine yarılmaları

Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ tek kristalinin a) toz simülasyonu b) toz spektrumu

Şekil 4.6. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin a) toz spektrumu ve b) simülasyonla elde edilen spektrumu

Şekil 4.7. Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 2. eksen 150° deki a) spektrumu b) simülasyonu

Şekil 4.8. Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 1. eksen 150° deki Spektrumu

Şekil 4.9. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki EPR spektrumları: a) Oda sıcaklığı, b) 60 °C, c) 80 °C, d) 100 °C, e) 120 °C den sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulmuş spektrumları

Şekil 4.10. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin önerilen yapısı

Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin 1. ekseninde 120° de alınan EPR spektrumu

Şekil 4.12. α -pikolin(2 picolin veya 2-metilpridin)

Şekil 4.13. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin a) 2dB b) 9dB c) 16 dB’ deki spektrumları

Şekil 4.14. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin 1. ekseninde 30° de alınan EPR spektrum

Şekil 4.15. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin toz spektrumu

Şekil 4.16. Işınlanmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 1. eksen 130° deki spektrumu

TABLOLAR LİSTESİ

- Tablo 2.1.** Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri
- Tablo 2.2.** Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüsleri
- Tablo 2.3.** Farklı çekirdek spinlerinde farklı çekirdek gruplarının çizgi-şiddet dağılımı
- Tablo 3.1.** EPR spektrometrelerinin çalıştığı mikrodalga bantları
- Tablo 3.2.** Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve rastgele yönelimlerde beklenen site sayıları
- Tablo 4.1.** $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ toz spektrumundan ölçülen ve simülasyonla belirlenen spin Hamiltonien parametreleri ile bu parametrelerin kullanılmasıyla bulunan moleküler yörünge parametreleri
- Tablo 4.2.** $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]'$ nin EPR spektrumunda ölçülen değerleri
- Tablo 4.3.** $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin EPR Parametreleri
- Tablo 4.4.** Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 2. eksen 150° deki simülasyondan bulunan g, A, D ve E değerleri

1. GİRİŞ

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Atom ve Molekül Fiziğinde çeşitli ortamlarda tuzaklanan serbest radikaller ve paramanyetik merkezlerin yapısı hakkında bilgi edinmede kullanılan temel spektroskopik yöntemlerden biridir. Spektroskopi; elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşimini inceler. Elektromanyetik dalga ile etkileşim halindeki madde üzerine düşen çeşitli dalga boylarındaki radyasyonun bazılarını soğurur ve bu özelliğinden yararlanılarak maddenin iç yapısı hakkında spektroskopik teknikler kullanılarak bilgi elde edilmektedir.

EPR tekniği ile gaz, sıvı, katı (amorf, camsı, toz ve kristal) maddenin incelenmesinde, atom ya da molekülde eşlenmemiş bir elektronun manyetik momentinin yön değiştirmesi esas alınır. Paramanyetik maddeler, atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelerdir. Serbest ortamda rastgele yönelen eşlenmemiş elektronların spinleri manyetik alana konulduklarında alana paralel veya antiparalel olarak yönelirler. Bu iki durum arasındaki enerji seviyesine denk bir uyarma bu iki durum arasında geçiş meydana getirebilir (Atherton, 1973; Pake ve Etsel, 1973; Carrington, 1974; Weil ve ark., 1993).

EPR geçişleri mikrodalga bölgesinde olur, enerji mertebesi $10\mu eV$ - $140\mu eV$ aralığındadır ve yalnızca spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenmektedir, yörüngeler arası geçiş yaptıramaz. EPR geçişlerinde, dışarıdan uygulanan manyetik alanın yanında paramanyetik merkezin çevresinde bulunan çekirdek spini sıfırdan farklı olan çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alan da etkilidir. Bu etkileşimler EPR çalışmalarında eşlenmemiş elektronun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında önemli bilgiler verir.

EPR spektroskopisinde radikaller ve paramanyetik geçiş metal iyonlarının oluşturduğu çeşitli yapılar ve diamanyetik olan kimyasal bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle paramanyetik hale getirilen maddeler incelenir. Radikal oluşturmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerin başında gama ve x -ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor-ötesi ışınlarla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara maruz bırakma, sıcaklık ve basınç gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Kristal içine geçiş metal iyonları katkılандırıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Oluşan paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile spin-

Hamiltonien parametreleri elde edilir. Bu parametreler kullanılarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı hakkında bilgi edinilir (Abragam ve Bleaney, 1970; Wetz ve Bolton, 1972; Tapramaz, 1991).

Geçiş metal iyon kompleksleri (koordinasyon bileşikleri) hem bilimde hem de teknolojide önemli yer tutar. Bunlardan Mn^{2+} , VO^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} iyonlarının oluşturduğu kompleks yapılar EPR ile incelenmekte ve önemli yapısal bilgiler alınmaktadır (Chu, 1976; Misra ve Wang, 1989; Venkateshvarlu ve Rao, 1992; Liu ve ark., 1994).

Acesülfam tatlandırıcı olarak gıda, ilaç, kozmetik gibi pek çok alanda yaygın bir kullanıma sahiptir. Bunun nedeni vücuttan biriktirilmeden atılması, sindiriminin kolay olması ve kalorisiz olmasıdır. Kanser riski taşıyıp-taşımadığı konusundaki araştırmaların % 90' a yakını kanser riski taşımadığı sonucuna ulaşmıştır. Ayrıca, geçiş metal kompleksleri kromik özelliğe sahip olan acesülfam, koordinasyon kimyasında da çok önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada acesülfam içeren karışık ligantlı koordinasyon bileşiklerinin yapıları EPR spektroskopisi ile incelenmiş ve tartışılmıştır. İki kısımdan oluşan çalışmada birinci kısımda kristallendirme ile ikinci kısımda ışınlama ile oluşturulan acesülfam komplekslerinin EPR ile incelenmesi yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi tekniğinin esasları aşağıda özet olarak ele alınacaktır.

2.1.1. Açısal Momentum, Spin, Manyetik Moment

Açısal Momentum klasik fizikte ölçülebilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik olan ve sürekli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür. Kuantum fiziğinde ise yalnızca belirli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür. Herhangi bir parçacık z eksenini etrafına (xy düzleminde) dönme hareketi yapıyorsa klasik olarak açısal momentumu,

$$L_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z = m v r \quad (2.1.1)$$

şeklindedir. Burada parçacığın yörüngesinin yarıçapı r , kütlesi m , hızını da v temsil etmektedir. $+q$ yüklü dönen bir parçacığın dairesel yörüngede oluşturacağı akım

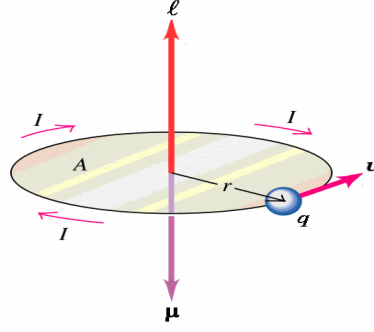
$$I = \frac{q v}{2 \pi r} \quad (2.1.2)$$

olacaktır. Bu ifadede v parçacığın hızı ve r dönme yarıçapı olup oluşan bu akım dönme düzlemine dik bir manyetik moment oluşturur (Şekil 2.1).

q yüklü parçacığın dolandığı yörüngesinin alanı A ile gösterilirse, z yönündeki manyetik moment,

$$\mu_z = I \times A \quad (2.1.3)$$

$A = \pi r^2$ denklemde yerine yazıldığında,



Şekil 2.1. r yarıçaplı çember etrafında v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu $\mathbf{L}$ ve yörüngesel manyetik dipol momentini

$$\mu_z = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2} \quad (2.1.4)$$

olur. Denklem 2.1.4' ün her iki tarafını m ile çarpıp, Denklem 2.1.1' i kullanarak mvr yerine L_z yazılırsa,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} mvr = \frac{q}{2m} L_z \quad (2.1.5)$$

olur. Bu ifadede sabit olan $\beta = \frac{q\hbar}{2m}$ değer Bohr magnetonu olarak tanımlanır, böylece

$$\mu_z = g\beta \frac{L_z}{\hbar} \quad (2.1.6)$$

şeklinde yazılır. Bohr magnetonunun değeri 9.2741×10^{-21} erg/gauss'tur. Açısal momentumun z bileşeni kuantumludur ve büyüklüğü de $m_l \hbar$ dir. m_l $+l'$ den $-l'$ ye kadar değerler alabilen açısal momentumun esas eksen (z) doğrultusundaki kuantum sayısıdır. Denklem 2.1.6' da $L_z = m_l \hbar$ ifadesini yerine yazalım,

$$\mu_z = g\beta m_l \quad (2.1.7)$$

elde edilir. Burada g , Lande g -çarpanı veya spektroskopik yarıлма çarpanı olarak adlandırılır. Elektronlar bir atomun çekirdeği etrafında dönme hareketi sonucu yörüngesel açısal momentumun yanında spin açısal momentumuna da sahiptirler ve g -

çarpanı her ikisinden gelen katkıları içerir. Elektronun spini onun karakteristik bir değeridir. Yörüngesel dipol moment yaklaşımından spin kuantum sayısı $S=1/2$ kullanılırsa spin momentumu,

$$S = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2.1.8)$$

ve spinin z bileşeni,

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.1.9)$$

şeklinde tanımlanır. Açısal momentum (manyetik dipol) ile spin arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\mu_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} s = -g \beta S$$

$$\mu_s = -g \beta m_s \quad (2.1.10)$$

şeklinde olur. Bu denklemlerde m_s spinin z doğrultusundaki bileşenlerine karşılık gelen kuantum sayısıdır ve $-S$ den $+S'$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Bu ifadelerle göre elektronun ve çekirdeğin manyetik dipol momentleri,

$$\mu_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} s = -g \beta S$$

$$\mu_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} I_z = g_N \beta_N I \quad (2.1.11)$$

şeklinde yazılabilir. Denk. 2.1.11' deki ifadelerde sırasıyla S ve I elektron ve çekirdeğin spin açısal momentumun z bileşenleri, m_e ve m_p de elektron ve protonun kütleleridir. β ve β_N katsayıları ise elektron ve çekirdeğin Bohr magnetonlarıdır ve değerleri $\beta_e = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G, $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G dur.

2.1.2. Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR' de Rezonans Şartı

μ manyetik dipol momentine sahip parçacık H şiddetinde bir manyetik alana yerleştirildiğinde dipol momentin alanla etkileşmesi,

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.1.12)$$

olur. Burada θ açısı manyetik dipol moment vektörü $\boldsymbol{\mu}$ ile manyetik alan vektörü $\mathbf{H}$ arasındaki açıdır. Parçacığın elektron olduğunu kabul edersek elektronun spininden dolayı manyetik alan içerisinde kazandığı enerji,

$$E = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (2.1.13)$$

dir. Manyetik alan z ekseninde seçilirse, (tanımlı yön), elektron spini z ekseninde boyunca kuantumlanır. Elektron $S = 1/2$ spin değerine sahip olup z ekseninde bileşenleri m_s ile gösterilir, $m_s = -S'$ den $+S'$ ye kadar değerler alabilir. $S_z = 1/2$ için $m_s = \pm 1/2$ şeklinde iki değer alır. Bu değerler dış manyetik alan ile spin arasında

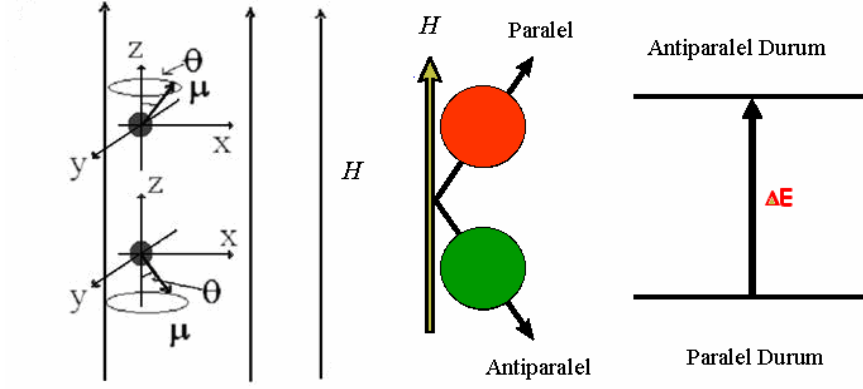
$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad (2.1.14)$$

olarak tanımlanan etkileşme Hamiltonieni ifadesinde yerine konulursa,

$$E_{1/2} = (1/2) g\beta H_z S_z = \frac{1}{2} g\beta H_z S_z$$

$$E_{-1/2} = (-1/2) g\beta H_z S_z = -\frac{1}{2} g\beta H_z S_z \quad (2.1.15)$$

olur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. z yönündeki manyetik alan içinde spinlerin almış oldukları yönelimler

Bu iki durum arasındaki enerji farkı,

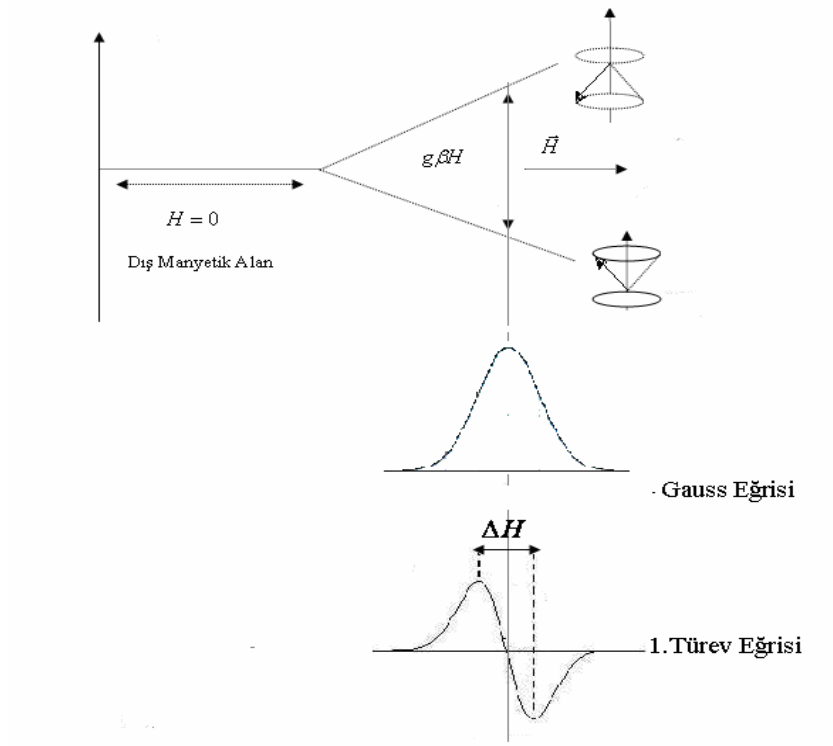
$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = \frac{1}{2} g\beta H_z S_z - \left(-\frac{1}{2}\right) = g\beta H_z S_z \quad (2.1.16)$$

$$\Delta E = g\beta H_z \quad (2.1.17)$$

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

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.1.18)$$

olur. Bu ifade EPR spektroskopisinin temel şartını oluşturur. EPR' de geçiş gözlemlenmesi için bu şart sağlanmalıdır. Serbest elektron için $g_e = 2.0023$ olup $\nu = 9.4$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi $H = 3354$ G' da gözlenir. Manyetik alanın çizgisel artışı ile *Zeeman* seviyeleri arasındaki ayrılma enerjisi $g\beta H_z$ olacaktır (Şekil 2.3) (Weil ve ark, 1993; Assenheim, 1966).



Şekil 2.3. Elektron Zeaman Yarılması

2.1.3. g faktörü

$h\nu = g\beta H_z$ rezonans şartı serbest bir atomun spin manyetik momenti kullanılarak oluşturulmuştur. Elektronun serbest olması 1 atomun ve atomun içinde bulunduğu molekül ya da kristal yapı tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Bu durumda spin, yörüngesel açısal momentum ve toplam açısal momentum bir şekilde bağlaşımlı gösterir. Bu Russell-Sounders bağlaşımlı olarak adlandırılmıştır. Buna göre toplam spin,

$$S = \sum_i S_i \quad (2.1.19)$$

ve toplam yörüngesel açısal momentum da,

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i \quad (2.1.20)$$

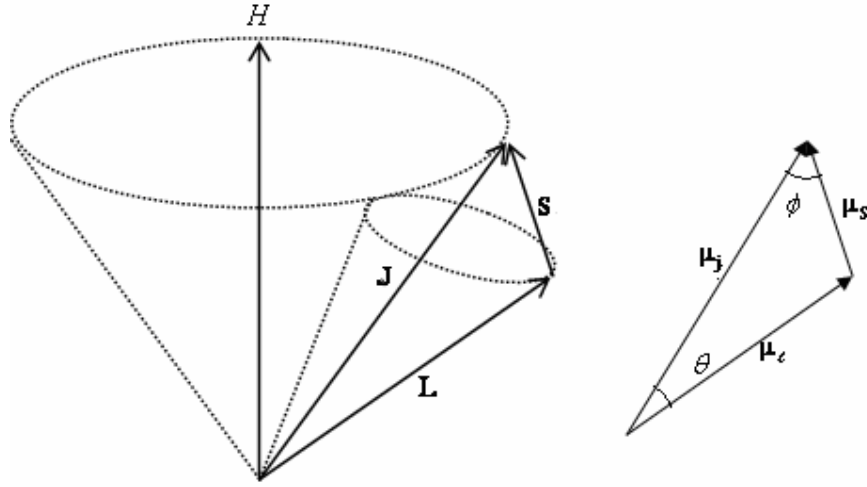
olmak üzere toplam açısal momentum

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.1.21)$$

olur. μ_j ise,

$$\mu_j = \mu_l \cos \theta + \mu_s \cos \phi \quad (2.1.22)$$

şeklinde yazılır. θ , $\mathbf{L}$ ile $\mathbf{J}$ arasındaki açı ve ϕ , $\mathbf{S}$ ile $\mathbf{J}$ arasındaki açıdır.



Şekil 2.4. Serbest elektronun H manyetik alan içinde spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri ve bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri

Manyetik moment $\mu_s = -2\beta\mathbf{S}$ ve $\mu_l = g_l\beta\mathbf{L}$ olmak üzere, bu ifadeler denklem Denk. 2.1.22' de yerine yazılırsa,

$$g_j = \frac{S \cos \theta + 2S \cos \phi}{J} \quad (2.1.23)$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2}{2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}$$

$$\cos \phi = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2}{2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}} \quad (2.1.24)$$

elde edilir. Burada,

$$\begin{aligned} S^2 &= S(S+1) \\ L^2 &= L(L+1) \\ J^2 &= J(J+1) \end{aligned} \quad (2.1.25)$$

olarak alınmıştır. Denk. 2.1.25 ve Denk. 2.1.24, Denk. 2.1.23' de yerine yazılırsa,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.1.26)$$

olur. Burada g_j ; spektroskopik yarıлма çarpanı ya da Lande g faktörü olarak bilinir (Atherton, 1973; Weil ve ark., 1993). Paramanyetik sistemlerin açıklanmasında g faktörü ayırt edici özelliğe sahiptir. g faktörünün değeri, sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alandan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değer alır (Weil ve ark., 1993; Tabner, 1976).

2.2. EPR de Spin Hamiltonieni

Paramanyetik bir radikale H manyetik alanı uygulandığında elektron spin vektörü $\mathbf{S}$ ve çekirdek spin vektörü $\mathbf{I}$ olmak üzere, enerji hamiltonieni yazmak mümkündür.

$$H = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} + \lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \dots \quad (2.2.1)$$

Denklem 2.2.1' deki terimler,

$g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ (Elektron-Zeeman); elektron spini ile manyetik alan arasındaki etkileşimi,
 $g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}$ (Çekirdek-Zeeman); çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşimi,
 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ (Aşırı ince yapı); elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşimi,
 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ (spin-spin etkileşimi); iki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşimi,
 $\mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}$ (Kuadrupol-çekirdek dört kutup etkileşimi); çekirdeğin yük dağılımının simetrisi ile ilgili etkileşimleri
 $\lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ (spin yörünge etkileşimi); yörünge açısal momentumu ve spin açısal momentumu arasındaki etkileşimleri göstermektedir.

Bu terimlerin bazıları etkileşimlerin büyüklükleri göz önüne alınarak ihmal edilebilir.

2.2.1. Spin-Yörünge Etkileşmesi

Spin yörünge etkileşmesi, yörüngelerin belirli geometrik yapılarda olması nedeniyle paramanyetik iyonun oluşturduğu merkezin ya da radikalın g çapanının değerinin manyetik alan içinde yönelime bağlı değişimine neden olur.

Geçişlerin kaynağı elektronların spinidir. Elektronun manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.2.2)$$

olur. Saf spin hareketi için $g = 2$ dir. Fakat gerçekte bu değer relativistik Dirac denkleminin çözümü sonucunda teorik olarak, $g_e = 2.00231928$ olarak bulunmuştur

(Harriman, 1978). Paramanyetik merkezdeki bir elektron yörünge hareketine de sahiptir. Bu nedenle g değerine hem spin hem de yörünge hareketinden katkı gelir. Bu etkileşimin g değerine katkısı, spin-yörünge ya da Russell-Sounders çiftlenimi ele alınarak, Denk. 2.2.3 eşitliği ile görülmektedir. Buradaki $S^2 = S(S+1)$ spin açısal momentum, $L^2 = L(L+1)$ yörüngesel açısal momentum ve $J^2 = J(J+1) = (L+S)^2$ toplam açısal momentum vektörlerinin büyüklüklerinin $\hbar^2$ biriminde karesidir (Mezbacher, 1970; Atherton, 1973).

Denk. 2.2.2' ye spin yörünge ve manyetik alan yörünge terimleri de ilave edilerek yazılırsa spin Hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} - \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} \quad (2.2.3)$$

şeklinde gösterilir. Burada λ , spin-yörünge etkileşim sabiti ve g_e , serbest elektronun g faktörüdür. Üçüncü terim de manyetik alan-yörünge etkileşim terimidir. Denk. 2.2.3 ile verilen Hamiltonienin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak yapılabilir. Bütün bu etkileşimler yönetime bağlı bir $\bar{\mathbf{g}}$ tensöründe birleştirilirse,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} \quad (2.2.4)$$

hamiltonieni yardımı ile bulunur. Kartezyen koordinat sisteminde manyetik alan ve spin bileşenleri,

$$\mathbf{H} = H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k}$$

$$\mathbf{S} = S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k} \quad (2.2.5)$$

$\bar{\mathbf{g}}$ tensörü,

$$\bar{\bar{\mathbf{g}}} = \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.2.6)$$

şeklinde alınırsa Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta [\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z] \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.2.7)$$

biçiminde yeniden yazılır. Seçilen bir koordinat sisteminde oluşturulan $\bar{\bar{\mathbf{g}}}$ tensörü benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür.

Tek kristalin herhangi bir yönelimindeki g^2 değeri,

$$g^2(\theta, \phi) = \hat{n}^T \cdot (\bar{\bar{\mathbf{g}}} \cdot \bar{\bar{\mathbf{g}}}^T) \cdot \hat{n} \quad (2.2.8)$$

olarak yazılabilir. θ ve ϕ küresel koordinatlardaki yönelim açılarıdır (Şekil 2.5).

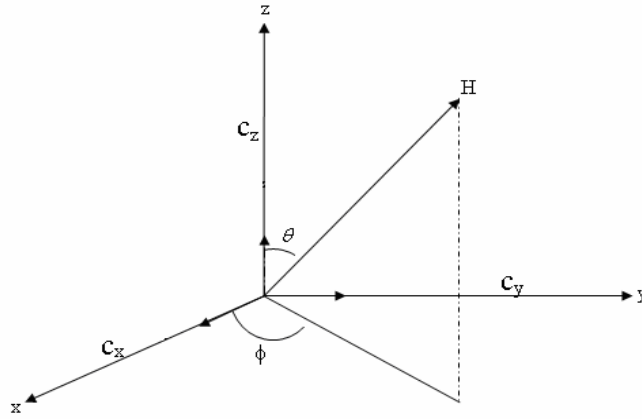
Burada doğrultman kosinüslerinden olan birim vektör

$$\hat{n} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix}, \hat{n}^T = [c_x \ c_y \ c_z] \quad (2.2.9)$$

olduğundan, yönelime bağlı g^2

$$g^2(\theta, \phi) = [c_x \ c_y \ c_z] \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.2.10)$$

olacaktır (Weil ve ark, 1993).



Şekil 2.5. Koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri

Denklem 2.2.10' da doğrultma kosinüsleri

$$c_x = \sin \theta \cos \phi, \quad c_y = \sin \theta \sin \phi \quad \text{ve} \quad c_z = \cos \theta$$

Olduğundan, Şekil 2.5, üç dik düzlemde bu bileşenler sırasıyla,

$$x\text{-}y \text{ düzleminde; } \theta = 90^\circ, \phi \text{ değişken } c_x = \cos \phi, \quad c_y = \sin \phi, \quad c_z = 0$$

$$z\text{-}x \text{ düzleminde; } \phi = 0^\circ, \theta \text{ değişken } c_x = \sin \theta, \quad c_y = 0, \quad c_z = \cos \theta$$

$$y\text{-}z \text{ düzleminde; } \phi = 90^\circ, \theta \text{ değişken } c_x = 0, \quad c_y = \sin \theta, \quad c_z = \cos \theta$$

olur. Buradan da yönelime bağlı $g^2(\theta, \phi)$ değerlerinin her üç düzlemdeki ifadeleri Tablo 2.1' de olduğu gibi bulunur. Deneylerde tek kristalin üç dik düzleminde ölçülen g^2 değerlerinden bu ifade kullanılarak $\overline{\overline{\mathbf{g}}}$ tensörü oluşturulur.

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri

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

$\bar{g}$ tensörünün esas eksen değerleri g_x , g_y ve g_z dir. $\bar{g}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması g' nin izotropik değerini verir ve

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.2.11)$$

olur. Bu değer hızlı dönen radikallerde (gaz veya sıvı numunelerde) ölçülen değerdir. Bunun yanında bütün yönelimlerde alınan spektrumlarda $g_x = g_y = g_z$ ise $\bar{g}$ tensörü *izotropiktir*.

Numune eksensel simetrik ise, $g_{//} = g_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$ olur ve burada $\bar{g}$ tensörünün eksensel simetrik durumuna karşılık gelir. Bu durumda Denk. 2.2.11;

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \quad (2.2.12)$$

şeklinde yazılır. Burada, manyetik alan simetri eksenine paralel doğrultuda ölçülen esas eksen değeri $g_{//}$ ve buna 'dik' doğrultuda ölçülen ise $g_{\perp}$ olarak gösterilir. Esas eksen değerleri arasındaki fark, spektrum çizgi genişliğinden büyük olması durumunda

toz spektrumlarında gözlenebilir (Atherton, 1973). g değeri eksensel simetriye sahipse $g_{//}$ ve $g_{\perp}$, rombik simetriye sahipse g_x , g_y ve g_z toz spektrumundan da ölçülebilir.

2.2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Paramanyetik merkez ya da radikalde eşlenmemiş tek bir elektron dışarıdan uygulanan manyetik alanla etkileşirse, EPR spektrumunda bir çizgi gözlenir. Bu spektrum da sadece yapının g değeri hakkında bilgi verir. Spektrumda birden fazla çizgi varsa bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu gösterebilir.

Eşlenmemiş elektronun etrafında çekirdek spini sıfırdan farklı olan bir çekirdek, manyetik momenti nedeniyle bir manyetik alan meydana getirir. Böylece moleküldeki elektron dışarıdan uygulanan manyetik alanın yakınında bulunan çekirdeklerin oluşturduğu manyetik alandan da etkilenir. Sonuçta elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_{et} = H + H_{\zeta} \quad (2.2.13)$$

olur. H_{ζ} yakın çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alan ve H dışarıdan uygulanan manyetik alandır.

Eşlenmemiş elektronla çekirdek arasındaki bu etkileşmeye ‘aşırı ince yapı etkileşmesi’ denir. EPR’ de aşırı ince yapı etkileşmesinin iki nedeni vardır: Birincisi Fermi etkileşmesi sonucu ortaya çıkan izotropik etkileşme, diğeri eşlenmemiş elektronla çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu ortaya çıkan anizotropik etkileşmedir.

2.2.2.1. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Eşlenmemiş elektronun yakınında bulunan ve spini, dolayısıyla manyetik dipol momenti sıfırdan farklı olan bir çekirdeğin dipol momenti eşlenmemiş elektron üzerinde yerel bir manyetik alan indükleyecektir. Klasik elektromanyetizma

teorisinden alınan bu indüklenmiş alanla elektronun manyetik dipol momenti arasındaki etkileşme enerji ifadesi Denk. 2.2.17 ve 2.2.18' de verilmiştir. Kesim 2.2.2.2' de verilen açılımdan bu etkileşmenin ortalama değerinin sıfır olduğu görülecektir.

Öte yanda eşlenmemiş elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, tüm uzaydaki yönelimlerinin ortalama değerine yakın olmalıdır.

Her ne kadar dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırsa da, ölçümlerde aşırı ince yapı yarılmasının yönelime bağlı dipolar etkileşme yanında sabit bir bileşenin olduğu ve ortalama değerin sıfırdan farklı olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni Fermi Etkileşmesidir. Fermi etkileşmesi elektronun çekirdeğin içinde bulunabilme olasılığına bağlı bir değerdir. Bu durum ancak atomik s yörüngelerinde mümkündür; yani elektronun atomik s yörüngesinde bulunması gerekir. Elektronun p , d , $f...$ atomik yörüngelerde bulunması bu koşulu sağlamaz. Çünkü $s(1s$ dışındaki), p , d , $f...$ yörüngeleri çekirdekte düğümlere sahiptir, dolayısıyla bulunma olasılıkları sıfırdır. Fermi etkileşme ifadesi buna dayanarak bir elektronlu sistemler için

$$E_{izotropik} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_e \psi_{(0)}^2 \quad (2.2.14)$$

ile verilir. $|\psi_{(0)}|^2$ elektronun çekirdekte bulunma olasılığıdır. Bu durumda elektron ve çekirdek spinleri arasındaki sabit etkileşme hamiltonieni,

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{8\pi}{3} g_N \beta_N |\psi_{(0)}|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.15)$$

biçimindedir. Sabitleri a olarak gösterilirse,

$$\mathcal{H}_{SI} = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.16)$$

olarak yazılır. Bu değer yarılan iki geçiş çizgisi arasındaki fark ile orantılıdır. Denk. 2.2.16' da, hidrojen atomunun izotropik aşırı ince yapı sabiti manyetik alan biriminde $a=521$ Gauss olarak hesaplanırken deneysel değer yaklaşık 507 Gauss'tur (Carrington, 1969).

2.2.2.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi, Fermi etkileşmesi ile Dipolar etkileşmenin toplamıdır. Bu toplamı elde etmek için dipolar etkileşmeden kaynaklanan anizotrop aşırı ince yapı terimi klasik elektromanyetizma teorisinden yararlanılarak oluşturulabilir. Çekirdek manyetik dipol momentinin, dolayısıyla çekirdek spininin elektronunun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan, Şekil 2.6,

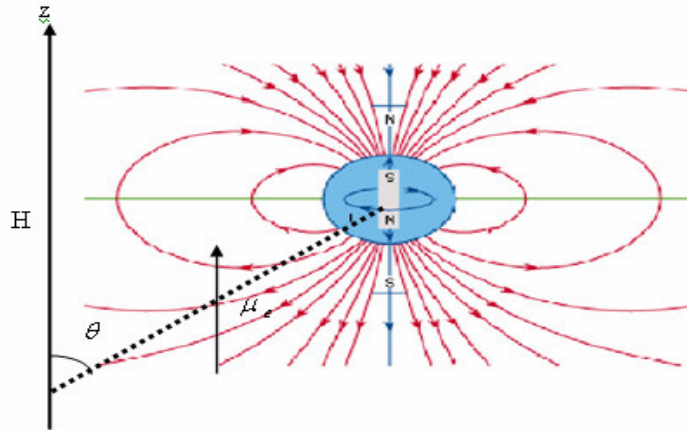
$$\mathbf{H}_1 = \frac{3(\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu}_N}{r^3} = \frac{3g_N\beta_N(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{g_N\beta_N\mathbf{I}}{r^3} \quad (2.2.17)$$

ile verilir. $\boldsymbol{\mu}_N$ çekirdeğin dipol moment vektörü, r çekirdek ve elektron arasındaki uzaklık, $\mathbf{I}$ çekirdek spin vektörü, g_N ; çekirdeğin g değeri, β_N çekirdek Bohr magnetonudur ve $\boldsymbol{\mu}_N = g_N\beta_N\mathbf{I}$ olarak tanımlanır.

Elektron dipol moment vektörü olarak $\boldsymbol{\mu}_S = g\beta\mathbf{S}$ alırsak, Denk. 2.2.17' deki manyetik alanla etkileştiğinde elektronun kazanacağı enerji,

$$H_{SI} = -\mathbf{H}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_S = gg_N\beta\beta_N \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} \right] \quad (2.2.18)$$

olacaktır.



Şekil 2.6. Elektron spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme

$\mathbf{S}$, $\mathbf{I}$ ve $\mathbf{r}$ vektörleri x, y, z bileşenleri cinsinden yazılarak vektörel çarpım açık biçimde yapılırsa Denk. 2.2.19 ifadesi,

$$H_D = \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{A}}}^d \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.19)$$

şekinde tensörel olarak yazılır. Fermi ekileşmesi ve dipolar etkileşme terimleri toplandığında, aşırı ince yapı etkileşme terimi,

$$H_{HF} = \mathbf{S} \cdot (a \overline{\overline{\mathbf{U}}} + \overline{\overline{\mathbf{A}}}^d) \cdot \mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{A}}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.20)$$

olacaktır. $\overline{\overline{\mathbf{U}}}$ birim tensör, $\overline{\overline{\mathbf{A}}} = a \overline{\overline{\mathbf{U}}} + \overline{\overline{\mathbf{A}}}^d$ toplam aşırı ince yapı tensörüdür. Bu ifadeyi açarsak,

$$H_{SI} = [S_x, S_y, S_z] \begin{bmatrix} (A)_{xx} & (A)_{xy} & (A)_{xz} \\ (A)_{yx} & (A)_{yy} & (A)_{yz} \\ (A)_{zx} & (A)_{zy} & (A)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.21)$$

olur. $\overline{\overline{\mathbf{A}}}$ tensörü simetrik ve gerçeldir. Elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme terimleri ile birlikte toplam spin Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{\overline{\mathbf{g}}} \cdot \mathbf{S} - \beta_N \mathbf{H} \cdot g_N \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \overline{\overline{\mathbf{A}}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2.22)$$

şeklinde yazılır. Denk. 2.2.8' e benzetirsek ve Denk. 2.2.9' u kullanırsak anizotropik aşırı ince yapı yarılmalarının yöneline bağlı ifadesi, doğrultman kosinüsleri cinsinden,

$$A^2(\theta, \phi) = [c_x \ c_y \ c_z] \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.2.23)$$

olur. Bu ifade daha da açılırsa,

$$\begin{aligned}
A^2(\theta, \phi) = & (AA)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2(AA)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \\
& + 2(AA)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2(AA)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi \\
& + (AA)_{zz} \cos^2 \theta + 2(AA)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi
\end{aligned} \tag{2.2.24}$$

olacaktır. Manyetik alanın her üç dik düzlemde olması durumlarına göre bu ifadenin alacağı biçimler Tablo 2.2.' de gösterilmiştir. Uygun benzerlik dönüşümüyle köşegen $\overline{\overline{\mathbf{A}}}^2$ tensörü oluşturulur ve doğrultman kosinüsleri bulunur.

Tablo 2.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüsleri

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

Köşegen $\overline{\overline{\mathbf{A}}}^2$, nin esas eksen değerlerine A_x , A_y ve A_z denilirse,

$$a = \frac{I}{3} (A_x + A_y + A_z) \tag{2.2.25}$$

olur. $A_x = A_y = A_z$ durumunda $a=A$ olur, bu durumda $\overline{\overline{\mathbf{A}}}^2$ tensörü izotropiktir. İkinci durumda $A_x = A_y \neq A_z$ ise eksensel simetriktir ve $A_{\perp} = A_x = A_y$, $A_{\parallel} = A_z$ dönüşümü yapılırsa izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (2.2.26)$$

olur. Diğer bir durumda $A_x \neq A_y \neq A_z$ olarak bilinen anizotropik durumdur ve rombik simetri olarak tanımlanır, ortalama değer Denk. 2.2.26' da verildiği gibidir.

2.2.3. Aşırı İnce Yarılmalarına 1. ve 2. Dereceden Pertürbasyon Katkıları

Aşırı ince yapı etkileşmesinin sabit olduğu bir sistemdeki spin Hamiltonien,

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.2.27)$$

şeklinde yazılır. EPR, $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$ ile seçim kurallarına uyarlar. Denk. 2.2.27' deki üçüncü terim pertürbasyon terimidir. $\mathcal{H}^0 = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z$ ile

$\mathcal{H}^1 = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ olarak ifade edilirse,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 \quad (2.2.28)$$

olur. $\mathcal{H}^0$ ve $\mathcal{H}^1$ hamiltonienlerinin özfonksiyonları, elektron için $m_s = \frac{1}{2}$ durumunda

$|\alpha_e\rangle$, $m_s = -\frac{1}{2}$ durumunda $|\beta_e\rangle$, çekirdek için olan $m_I = \frac{1}{2}$ durumunu $|\alpha_N\rangle$ ve $m_I = -\frac{1}{2}$, de $|\beta_N\rangle$ ile gösterirsek $\hbar$ cinsinden,

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_e\rangle & I_z |\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N\rangle \\ S_z |\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_e\rangle & I_z |\beta_N\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N\rangle \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

şeklinde olur. Bu dalga fonksiyonları için $\mathcal{H}^0$ in özfonksiyonları da

$$\psi_1 = |\alpha_e, \alpha_N\rangle, \quad \psi_2 = |\alpha_e, \beta_N\rangle, \quad \psi_3 = |\beta_e, \alpha_N\rangle, \quad \psi_4 = |\beta_e, \beta_N\rangle \quad (2.2.30)$$

olur. Dış manyetik alana maruz kalmadan önce bu dört enerji seviyesi dejeneredir. Manyetik alan uygulandıktan sonra dejenerelik kalkar ve enerji düzeylerine yarırlılar. Denk. 2.2.30' daki dalga fonksiyonları $\mathcal{H}^0$ 'ın özfonksiyonlarıdır. $\mathcal{H}^0$ Hamiltonienini $|\alpha_e, \beta_N\rangle$ durumuna uygularsak,

$$\mathcal{H}^0 |\alpha_e, \beta_N\rangle = (g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z) |\alpha_e, \beta_N\rangle \quad (2.2.31)$$

şeklinde olur. Oluşan enerji düzeyleri ve durum fonksiyonları

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, & \psi_1 &= |\alpha_e \beta_N\rangle \\ E_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, & \psi_2 &= |\alpha_e \alpha_N\rangle \\ E_3 &= -\frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H, & \psi_3 &= |\beta_e \alpha_N\rangle \\ E_4 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H, & \psi_4 &= |\beta_e \beta_N\rangle \end{aligned} \quad (2.2.32)$$

biçiminde yazılır. H^1 pertürbasyon teriminin, yani aşırı ince yapı etkileşme teriminin açık ifadesi de

$$\mathcal{H}^1 = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = a [S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z] = a S_z I_z + a (S_x I_x + S_y I_y) \quad (2.2.33)$$

olacaktır. Burada $S_{\pm} = S_x \pm i S_y$ ve $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$ merdiven operatörleri kullanılarak,

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a \mathbf{I}_z \cdot \mathbf{S}_z + \frac{1}{2} a (I^+ S^- + I^- S^+) \quad (2.2.34)$$

olur. Bu Hamiltonienin tek bir elektron ve tek bir çekirdek arasındaki etkileşmesi sonundaki enerji düzeyleri, mümkün bütün M_I ve M_S durumları, yani $|M_S, M_I\rangle$ için, matris biçiminde yazılabilir;

$$\begin{array}{c}
 \left\langle \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right\rangle \quad \left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right\rangle \quad \left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right\rangle \quad \left| \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right\rangle \\
 \left\langle \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h + \frac{1}{4}a \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\
 \left\langle \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad 0 \quad -\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h - \frac{1}{4}a \quad \frac{1}{2}a \quad 0 \\
 \left\langle \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad 0 \quad \frac{1}{2}a \quad \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h - \frac{1}{4}a \quad 0 \\
 \left\langle \begin{array}{c} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h + \frac{1}{4}a
 \end{array} \quad (2.2.35)$$

biçiminde olur. Burada, yer tutmaması için geçici olarak $H = g\beta H_z$ ve $h = g_N\beta_N H_z$ alınmıştır. Denklem 2.2.34' de dördüncü terim, yani çapraz etkileşmeler küçük olduğundan ihmal edilip, Hamiltonien matrisi köşegenleştirildiğinde özdeğer ve özfonksiyoları,

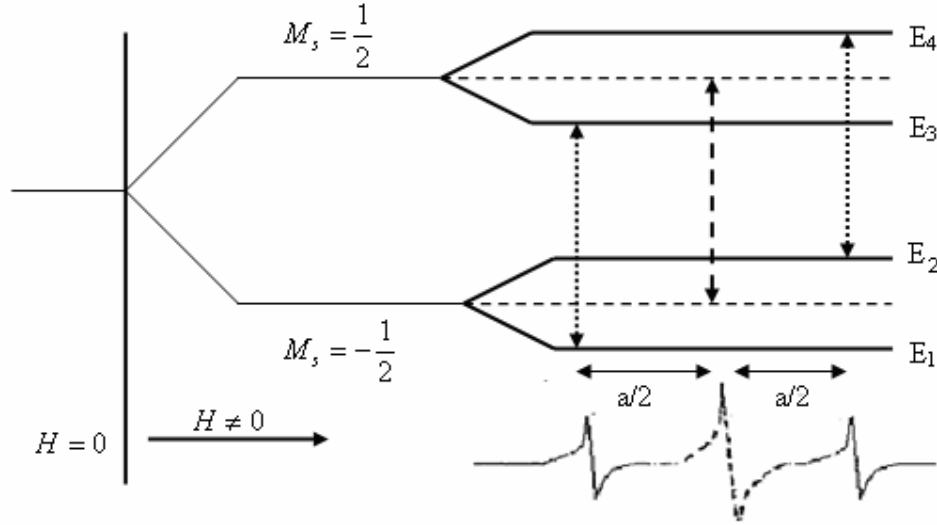
$$\begin{array}{ll}
 E_1 = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_1 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\
 E_2 = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_2 = \left| -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 E_3 = \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_3 = \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 E_4 = \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_4 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle
 \end{array} \quad (2.2.36)$$

yazılır. Seçim kuralına göre, $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$, izinli geçişler $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ ve $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ durumları arasındadır ve bu geçişlere karşılık enerji farkları,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 4} = g\beta H + \frac{a}{2} \quad \text{ve} \quad \Delta E_{2 \rightarrow 3} = g\beta H - \frac{a}{2} \quad (2.2.37)$$

olur. Şekil 2.7' de $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan sistem için enerji düzeylerinin yarılmalari verilmiştir. Rezonans alanı $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$ olmak üzere Denklem 2.2.37 ile verilen manyetik

ifadelere göre eşit şiddette iki çizgi gözlenir (Şek. 2.7). Bu çizgilerin gözleendiği manyetik alan değerleri $H_1 = H_0 + \frac{1}{2}a$, $H_2 = H_0 - \frac{1}{2}a$ olur.



Şekil 2.7. $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$ kuralını sağlayan izinli geçişler. Kesikli çizgi, aşırı ince yapının sıfır olduğu durumu, devamlı çizgi ise sıfırdan farklı olduğu durumu gösteriyor

Denklem 2.2.34' deki dördüncü terim ihmal edilmeyecek kadar büyükse, sisteme ikinci derece pertürbasyon teoremi uygulanır. Bu durumda dalga fonksiyonları ve enerjiler,

$$\psi_N = \psi_n - \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H' | m \rangle}{E_m - E_n} \psi_m \quad (2.2.38)$$

$$E_N = E_n + \langle n | H' | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H' | m \rangle \langle m | H' | n \rangle}{E_m - E_n} \quad (2.2.39)$$

olur ve H^1 teriminin açık ifadesi Denk. 2.2.33 ve 2.2.34' de verilmiştir. Eğer ikinci mertebe pertürbasyon uygulanırsa enerji düzeyleri ve durum fonksiyonları,

$$E_1 = \frac{1}{2} g \beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H ,$$

$$\psi_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle ,$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4(g \beta H + g_N \beta_N H)^2} ,$$

$$\psi_2 = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g \beta H + g_N \beta_N H)} \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$E_3 = -\left(\frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \right) - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4(g \beta H + g_N \beta_N H)^2} , \quad (2.2.40)$$

$$\psi_3 = \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g \beta H + g_N \beta_N H)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle ,$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g \beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H$$

$$\psi_4 = \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$$

olarak yazılır. İzinli geçişlerin sayısı aynı olmak üzere iki enerji seviyesi arasındaki fark, $\Delta E = g\beta\beta_0 + aM_I + \frac{h^2 A^2}{2g\beta\beta_0} \{I(I+1) - M_I^2\}$ veya rezonans şartı kullanılarak manyetik alan değeri cinsinden

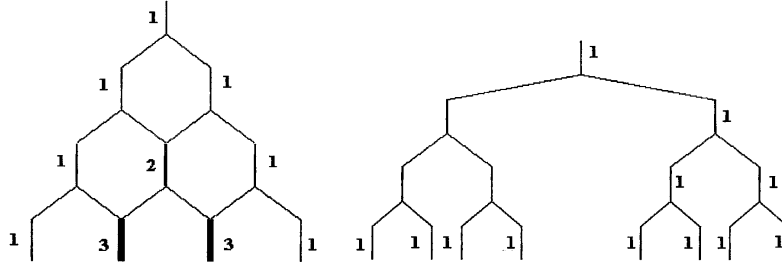
$$H_{MI} = H_0 + aM_I - \frac{a^2 [I(I+1) - M_I^2]}{2H_0} , \quad H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (2.2.41)$$

ile verilir (Weil ve ark, 1993; Harriman, 1978; Ayscough, 1967). Denklem 2.2.41' deki ilk iki terim yüksek alan yaklaşımındaki enerji farkı, son terim ikinci dereceden etkileşme enerjisine gelen katkıdır. Eğer ikinci mertebeden etkileşme varsa geçişler üçüncü terim kadar daha düşük manyetik alanda olacaktır.

2.2.4. EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı

EPR' deki çizgi sayıları ve şiddetleri eşlenmemiş elektronun etkileştiği çekirdek veya çekirdek gruplarının spinlerine bağlıdır. Eşlenmemiş elektron, çekirdek spini I olan bir çekirdek ile etkileştiğinde $2I+1$ tane çizgi verecektir. n tane çizgi varsa ve eğer bazı çizgiler tesadüfî olarak üst üste gelmemişse bu sayının $2nI + 1$ olması beklenir. Birinci grupla özdeş olmayan ikinci bir çekirdek grubu varsa çizgi sayısı $(2n_1I_1 + 1) \times (2n_2I_2 + 1) \times \dots \times (2n_NI_N + 1)$ olacaktır.

Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan üç özdeş olan ve olmayan çekirdeklerin meydana geliş şekli,



Şekil 2.8. Çekirdek spinleri $I=1/2$ ve $n=3$ 'e kadar özdeş olan ve olmayan için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı

Çekirdek spini $I=1/2$ olan sistemler binom dağılımına uyar, Tablo 2.3 (Harriman, 1978).

2.3. Geçiş Metal İyonlarının EPR İle İncelenmesi

EPR çalışmaları kompleksin elektronik yapıları ile ilgili bilgi edinmede ve geçiş metal iyonlarının kompleks yapılara safsızlık olarak katılmasında kullanılır. Geçiş elementlerinin hepsi, elektron dizilimlerinde, en dışta her zaman d-orbitalinde elektron taşırlar. Tepkimelere giren elektronlar da, d-orbitalindeki elektronlardır. Bu elementler pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Vasanth ve ark., 2002; Tapramaz ve ark., 2000; Venkataraman, 1996; Viswanath ve ark., 1991; Satyanaravana, 1986; Kasthuriengan ve ark., 1975; Rao ve ark., 1968 vb.).

Tablo 2.3. Farklı çekirdek spinlerinde farklı çekirdek gruplarının çizgi-şiddet dağılımı

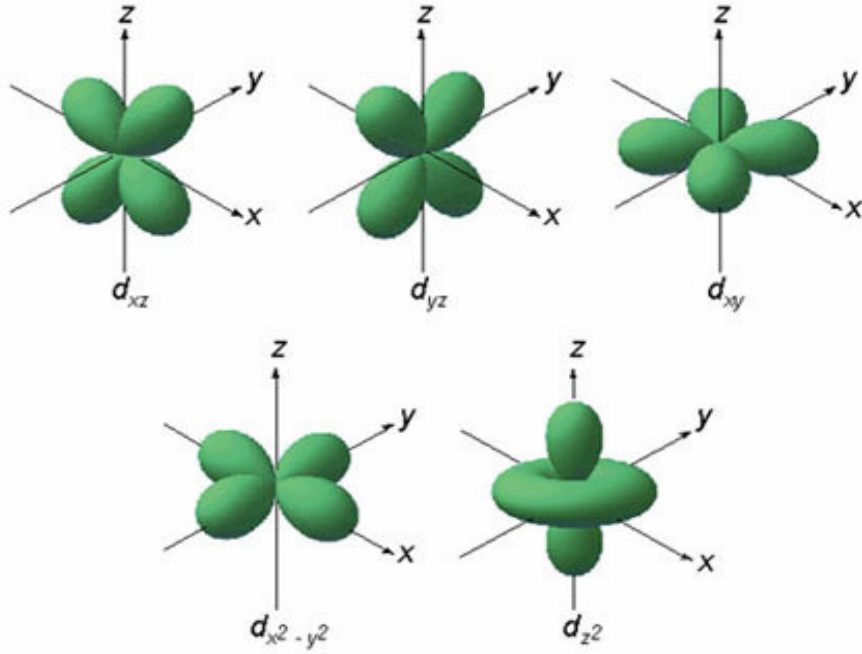
ÇEKİRDEK SPİNİ(I)	ÇEKİRDEK SAYISI (N)	ÇİZGİ ŞİDDET DAĞILIMLARI
0	N=1,2,3,4,...	1
1/2	1	1 1
1/2	2	1 2 1
1/2	3	1 3 3 1
1/2	4	1 4 6 4 1
1/2	5	1 5 10 10 5 1
1/2	6	1 6 15 20 15 6 1
1/2	7	1 7 21 35 35 21 7 1
1/2	8	1 8 28 56 70 56 28 8 1
1/2	9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1
1/2	10	1 10 45 120 210 252 210 120 45 10 1
1	1	1 1 1
1	2	1 2 3 2 1
1	3	1 3 6 7 6 3 1
1	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1
3/2	1	1 1 1 1
3/2	2	1 2 3 4 3 2 1
3/2	3	1 3 6 10 12 10 6 3 1
3/2	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1

EPR' de geçiş metal iyonlarının incelenmesinin temel nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Lokal simetrilerinin ve geometrilerinin çok sade olması, elektronik geçişlerin çok kolay bir şekilde açıklanması.
2. Hazırlanmasının kolay ve kararlılıının çok iyi olması, yani serbest bir radikalden daha kararlı yapıya sahip olmaları.
3. Geçiş metal özelliklerinin açıklanması enerjilerinin sıralanması ile ilgilidir. Bu enerjiler elektronlar arası itme enerjisi, spin-yörünge enerjisi, Zeeman enerjisi v.b. olarak sıralanabilir.
4. Geçiş metal iyonları, negatif atom veya atom gruplarıyla kompleks oluşturur. Metal iyonla bağlı olan her bir atom veya grup ligant olarak adlandırılır.
5. Katı halde, geçiş metal kompleksleri ile çalışmak kolaydır. Bu alışma yapılırken mutlaka seyreltme yapmak gerekir.
6. Geçiş metal iyonlarının EPR spektrumlarının düşük konsantrasyonlarda gözlenmesi mümkündür. Genel anlamda bir geçiş metal iyonu spektrumunun anlaşılması, her bir iyon ve çevresinin ayrıntılı şekilde incelenmesi ile belirlenebilir. Bu şekilde ayrıntılı bir analiz sonucunda, öz valans durumları ve konfigürasyonları, iyonun maruz kaldığı kristal alanın simetrisi ve spin Hamiltonien parametrelerinin sayısal değerleri bulunur (Weil ve ark., 1993; Karabulut, 1998).

2.3.1. Kristal Alan Teorisi ve Geçiş Metal Komplekslerinin Yapısı

Kristal alan teorisi, geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özellikleri hakkında bilgi verir. Bu teoriye göre ligantlar ile merkez atom arasındaki etkileşme elektrostatiktir. Kristal alan teorisi, ligantların yapısını ve hacmini dikkate almaz, onları noktasal yük kabul eder. Bu teoriye göre her bir ligant çevresinde negatif elektriksel alan meydana getirir. Merkez atomu farklı sayıda ligantı çekerken aynı anda ligantlar birbirlerini iteceklerinden, dört ligant tetrahedral ya da kare düzlem, altı ligant oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturur. Ligantların oluşturduğu elektriksel alanın simetrisi, kristallerdeki elektriksel alan simetrisine benzetilerek kristal alan teorisi oluşturulmuştur.

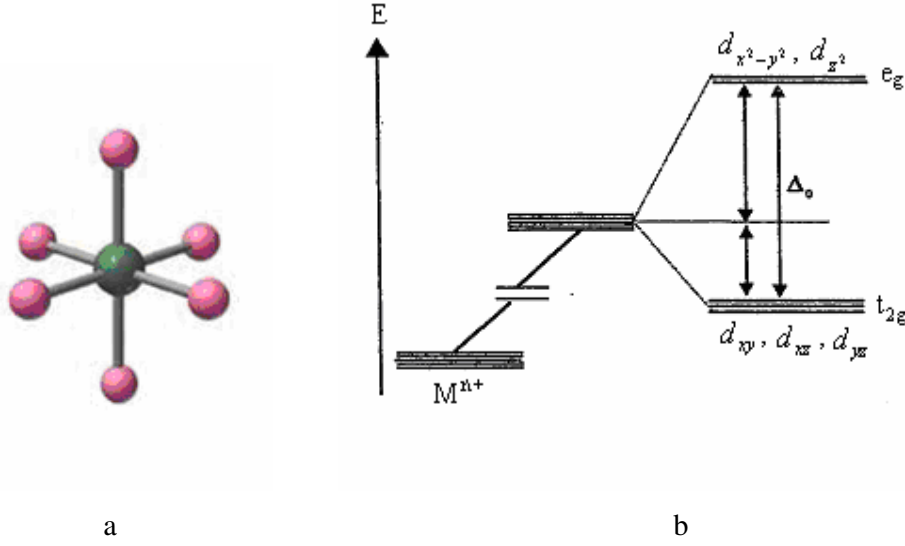


Şekil 2.9. d yörüngesilerinin şematik gösterimi

d orbitallerinin beşi de serbest merkez atom için eş enerjilidir. Bu orbitallerden üçünün (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) dilimleri koordinat eksenlerinin açışortaylarında yer almıştır, diğer ikisi ise (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) x, y, z eksenleri boyunca yönelmiştir (Şekil 2.9).

- **Oktahedral (O_h) Kompleks**

Oktahedral bir komplekste, merkez atomu düzgün sekiz yüzlünün merkezinde, 6 ligant ise köşelerinde yer alır. Düzgün sekiz yüzlü dik koordinat sistemine yerleştirilirse, metal atomu koordinat sisteminin merkezinde, ligantlar ise x, y, z eksenleri üzerinde bulunur. d orbitalleri küresel simetrik elektriksel alandan eşit etkilenir ve enerjileri eşit miktarda artar. Oktahedral kristal alanında, eksen boylarında dilimleri bulunan ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) orbitalleri önemli miktarda ve şekilde etkileneceğinden, küresel simetrik alana göre enerjileri eşit miktarda artar. Eksenlerin açışortaylarına göre



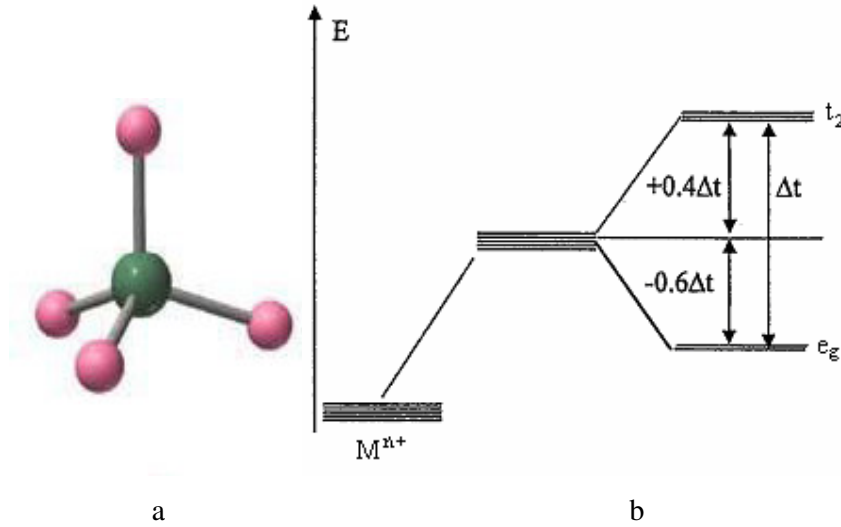
Şekil 2.10. a) Oktahedral kompleksin şematik gösterimi b) oktahedral komplekste d orbitalinin enerji düzeyleri

dilimlenen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitalleri ise ligantlardan dolayı yollardan aynı şekilde etkilenecektir. Enerjileri küresel simetrik alana göre daha azdır. Sonuç olarak eş enerjilik oktahedral alanda bozulur, orbitallerden ikisinin enerjisi aynı oranda yükselirken üçünün enerjisi aynı oranda azalır. Buradaki iki enerji düzeyi arasındaki farka kristal alan yarılma enerjisi denir. Bu yarılma enerjisi $\Delta_0 = e_g - t_{2g}$ olarak gösterilir. Bazı kaynaklar bu yarılmayı $10Dq$ olarak gösterir (Abragam ve Bleinay, 1970).

• Tetrahedral (T_d) Kompleks

Bu komplekslerde küpün merkezinde merkez atom ve küpün çapraz karşılıklı dört kösesinin her birinde ligantlar bulunur (Şekil 2.11a). Bu çapraz karşılıklı dört köşe birleştirildiğinde düzgün dörtyüzlü yapılar oluşur. Merkez atom dik koordinat sisteminin merkezinde yer alır. x , y , z eksenleri küpün yüzey merkezlerine yöneliktir. Merkez atomun d yörüngemsilerinden üçü (t_2 : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) küpün kenar orta noktalarına yönelirken, diğer ikisi (e : $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) eksenlerinin üzerinde yer alır ve

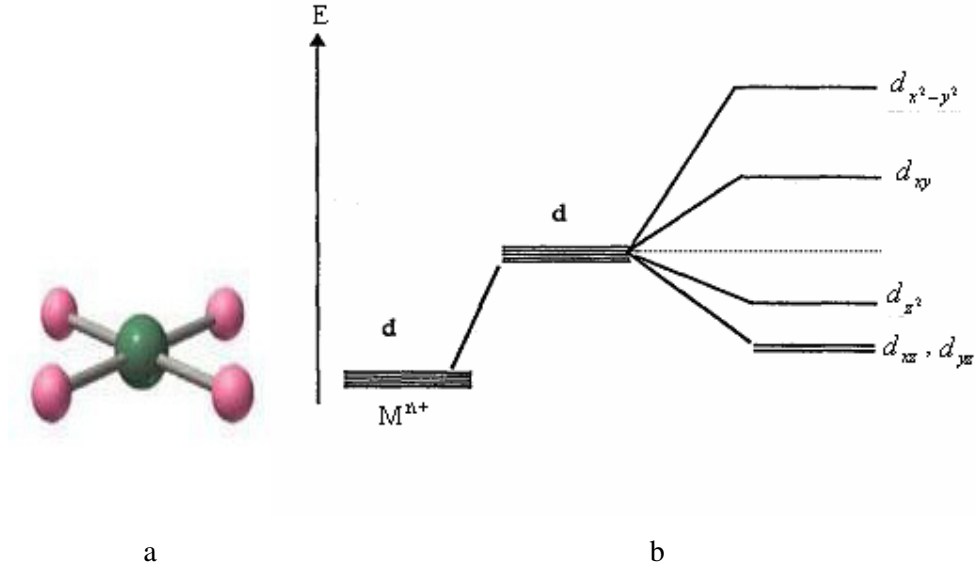
küpün yüzey merkezlerine yönelen yüzey dilimlerine sahiptir. Dört ligantın hiçbirisi d orbitali ile doğrudan etkileşmez. Tetrahedral alandaki yarıлма ile oktahedral alandaki yarıлма birbirine göre tam terstir (Şekil 2.11b). Tetrahedral alandaki kristal yarıлма enerjisi, oktahedral alandaki yarıлма enerjisinden genelde küçüktür (Abragam ve Bleinay, 1970).



Şekil 2.11. a) Tetrahedral kompleksin şematik görünümü, b) tetrahedral komplekste d yörüngemsisinin enerji düzeyleri

• Kare-Düzlem (D_{4h}) Kompleks

Kare-düzlem komplekslerinde merkez atom kare-düzlemin merkezinde, dört ligant da köşelerinde yer alır. Ligantların merkez atomuna yaklaşımları sonucunda, $d_{x^2-y^2}$ en çok etkilenir ve kare düzlem kristal alanda enerjisi en yüksek olur. d_{xy} orbitallerinin dilimleri x ve y eksenin açışortaylarının üzerindedir ve bu orbital ikinci derece etkilendiğinde enerjisi $d_{x^2-y^2}$ düzlemin enerjisinden düşüktür. d_{z^2} orbitali ise, ligantlarda sadece xy düzleminde bulunan kuşağı etkilediğinden ortalama enerji düzeyinden daha düşük enerjiye sahiptir. d_{yz} , d_{xz} orbitallerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu bulunmadığından, ligantlardan en az ve eşit şekilde etkilenirler. Küresel alan, ortalama enerji düzeylerinden oldukça küçük iki katlı katmerlenmiş eş enerjili orbitalleri oluşturur (Şekil 2.12b).



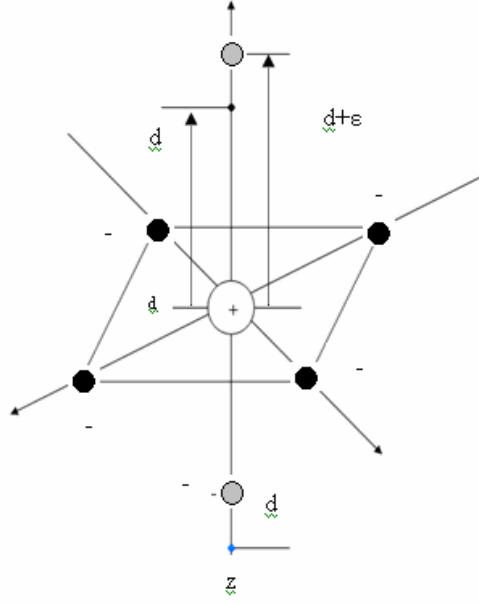
Şekil 2.12. a) Kare-düzlem kompleksin şematik gösterimi b) kare-düzlem komplekste d orbitalinin enerji düzeyleri

2.3.2. Geçiş Metal Komplekslerinin Kristal Alan Enerjileri

Kristal elektrik alanında bir iyonun enerji seviyelerinin hesaplanmasında kristal alan potansiyelini dikkate almamız gerekir. Temel alınan kristal elektrik alanları merkez metal iyonu etrafındaki nokta negatif yüklerin düzenli dizilişleriyle belirlenir. Oktahedral bir dizilime sahip altı negatif iyonun merkezdeki bir pozitif iyonla etkileşme potansiyeli,

$$V_{oct}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] - \frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad (2.3.1)$$

olarak verilir (Abragam ve Bleinay, 1970).



Şekil 2.13. Merkezi pozitif bir iyondan d uzaklığındaki altı negatif iyonun oktahedral dizilişi (koyu yuvarlak), z eksenı boyunca ε kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bir bozulma açık renkli yuvarlaklarla gösterilmiştir

Tetragonal simetrideki bir iyon için Şekil 2.13' de görülmekte olan bozulmuş konfigürasyonun kristal alan potansiyeli,

$$V_{ngl}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.3.2)$$

elde edilir. Bu denklemde $A_t = -3q\varepsilon/4$, $B_c = 35q/4d^5$ olarak tanımlanır ve $d + \varepsilon$ ise z eksenı üzerindeki yüklerin iyonı olan uzaklığıdır, burada $\varepsilon \ll d$ dir. Bu tetragonal potansiyel, oktahedral potansiyel ile tetragonal bozulma teriminin toplamı olarak kabul edilebilir. Kristal alan operatörleri kullanılarak, bir kristal alan potansiyeline göre oktahedral ve tetrahedral alanda hamiltonienler belirlenebilir. Bunlar,

$$H_{oct} = \frac{\beta_c}{20} \{ 35l_z^4 - 30l(l+1)l_z^2 + 25l_z^2 - 6l(l+1) + 3l^2(l+1)^2 \} + \frac{\beta_c}{8} \{ l_+^4 + l_-^4 \} \quad (2.3.3)$$

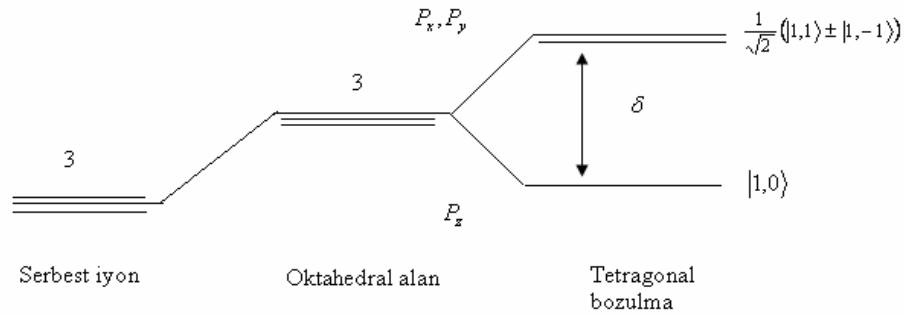
$$H_{ngl} = H_{oct} + \alpha_t \{ 3l_z^2 - l(l+1) \} \quad (2.3.4)$$

ifade edilir (Wertz ve Bolton, 1972).

Oktahedral kristal alandaki p ($l = 1$) durumundaki bir iyonun enerji seviyeleri açısal momentum matrisinden bulunabilir. Oktahedral bir alan, p durumundaki bir iyon için orbital dejenereliği kaldırmaz. Çünkü; $l=1$ olduğunda Denklem 2.3.3 için matris elemanı sıfır olacaktır. Bu iyonu Denklem 2.3.4 uygulanırsa, Hamiltonien matris elemanları,

$$\mathcal{H}_{pgl} = \begin{matrix} & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2.3.5)$$

şeklinde. Denklem 2.3.5 kullanılıp, enerji düzeyleri hesaplanır $E_{1,2} = \alpha_t$, $E_3 = -2\alpha_t$ değerleri bulunur. $\alpha_t > 0$ için $|\pm 1\rangle$ durumlarının enerjisi α_t kadar yükselir ve $|0\rangle$ durumundaki enerji $2\alpha_t$ kadar azalır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Oktahedral kristal alan ve tetragonale bozulmuş oktahedral alanda alt yarılmalara sahip p durumu iyonunun enerji yer değiştirmesi ve dalga fonksiyonları

Oktahedral bir kristalde $3d$ seviyeleri ikiye yarılr. Bunlar ikili dejenere E_g orbitalleri ve bunlardan daha düşük enerjiye sahip üçlü dejenere T_{2g} orbitalleri ile gösterilir. Oktahedral bir alanda d-durumu iyonu için Hamiltonien matrisini çözmek için d- yörüngemsilerinde $l=2$ alınarak ve Denklem 2.3.3 kullanılarak,

$$\mathcal{H}_{oct} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2.3.6)$$

olur. Burada $\Delta=6\beta c$ olarak alınmıştır. Bu matrisin öz değerleri köşegen elemanlarından E' nin çıkartılmasıyla bulunan determinanttan, $E_{Eg} = +\frac{3}{5}\Delta$ ikili dejenere ve $E_{T_{2g}} = -\frac{2}{5}\Delta$ üçlü dejenere olarak bulunur ve oktahedral alandaki dejeneriliğin ortadan kalkmadığı görülür (Şekil 2.15). Denk. 2.3.4 kullanılıp H_{ugl} için yazarsak,

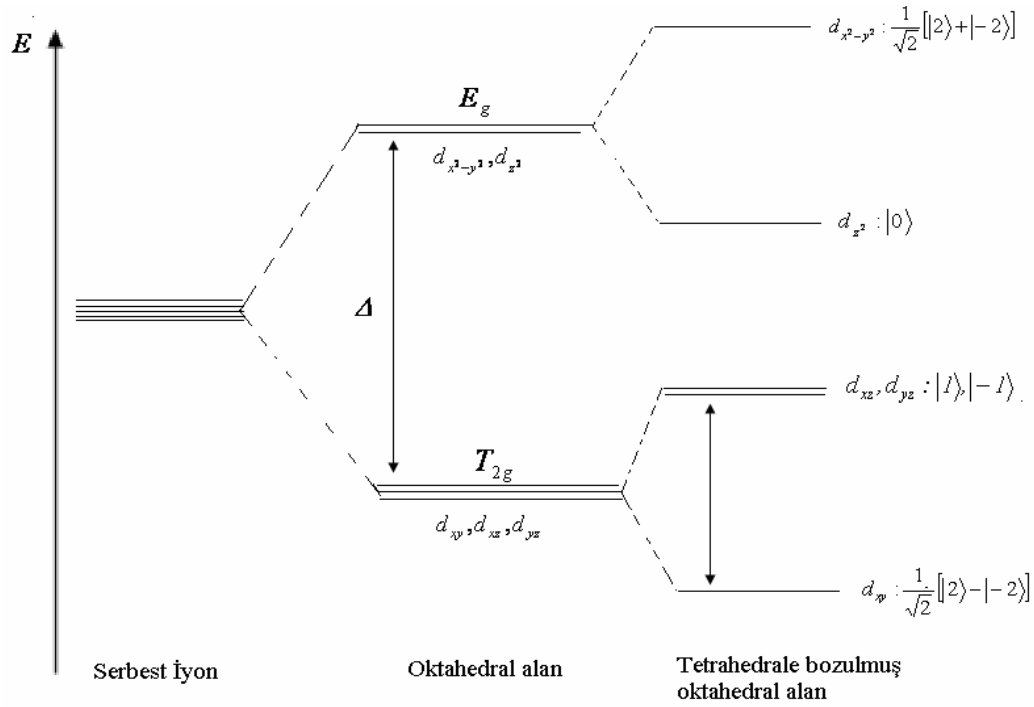
$$\mathcal{H}_{ugl} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2.3.7)$$

olur. Bu matrisin özdeğerleri,

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

elde edilir. Bu ifadelerde $\delta = 9\alpha_t$ dir. Şekil 2.15 oktahedral kristal alan ve tetrahedral kristal alanda $3d^1$ ve $3d^9$ iyonları için kristal alanda d yörüngemsilerinin enerji düzeylerine yarılmalarını göstermektedir. α_t negatif ise bu z eksenini boyunca bir

sıkışmaya karşılık gelir ve E_g enerjisine sahip durum en düşük enerjide olur ve böylece taban durumunun dejenereliği kalkmış olacaktır.



Şekil 2.15. Oktahedral alan ve tetragonale bozulmuş oktahedral alanda d yörüngemsilerinin yarılmaları ve dalga fonksiyonları

2.3.3. Spin-Hamiltonienleri

Hund kuralına göre oktahedral çevrede T_{2g} düzeyi tam dolmadan E_g düzeyine elektron yerleşmez ve her bir düzey alabileceği elektron sayısının yarısını geçmedikçe düzeydeki hiçbir elektron eşleşmez. Bu kural tetragonal çevre için ve tüm kristal çevreler için de geçerlidir. Kristal alan yarılmaları küçük olduğunda bu düzeyler yine katmerli davranabilirler ve oktahedral çevrede T_{2g} düzeyi tam dolmadan E_g düzeyine elektron geçebilir. Bu yüzden zayıf alan durumundaki toplam spin, kuvvetli alan yarılmalarına göre büyük olabilir. Bu durumlar *zayıf kristal alan (yüksek spin)* ve *kuvvetli kristal alan (düşük spin durumu)* olarak ifade edilir. Alçak ve yüksek spin durumları d^4 - d^7 yapılarında gözlenmektedir. EPR' deki tek bir çekirdeğin çizgi sayısına katkısı $2I+1$ olarak bilinmektedir. Toplam spinin $S > 1/2$ olduğu durumlarda

geçiş elementlerinde bu kural bozulur. $\Delta M_s = \pm 1$ geçiş kuralı nedeniyle çizgi sayısı $2S(2I+1)$ biçiminde değişir. Buna örnek olarak Mn^{2+} iyonu gösterilebilir. Çalışmalarda bu durum gözlenmiştir ve ele alınmıştır.

Geçiş metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerde yörüngesel açısal momentumun tam olarak bastırılmaması nedeniyle toplam manyetik momente yörüngeden katkı gelir. Bunun nedeni yörüngesel manyetik dipol momentin elektronun manyetik dipol momentiyile, yani spini ile etkileşmesidir. Söz konusu etkileşme,

$$H_{SY} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda (L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad (2.3.8)$$

ifadesiyle verilir (Weil ve ark., 1993). Bu ifadedeki λ spin-yörünge etkileşme sabitidir ve bu terime Zeeman terimi de ilave edilirse toplam spin hamiltonieni,

$$H = H_{mag} + H_{SY} = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.3.9)$$

olarak gösterilir. İlk başta, G ve M_s olmak üzere $|G, M_s\rangle$ ile gösterilen taban durumunun yörüngesel olarak katmerli olmadığını kabul edip, Denklem 2.3.9' u dikkate alırsak birinci mertebeden enerji köşegen matrisi aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$E_G^1 = \langle G, M_s | g_e \beta H_z S_z | G, M_s \rangle + \langle G, M_s | (\beta H_z \lambda S_z) L_z | G, M_s \rangle \quad (2.3.10)$$

Denk. 2.3.10' daki ilk terim elektron - zeeman enerjisini göstermektedir, ikinci terim yeniden,

$$\langle M_s | \beta H_z + \lambda S_z | M_s \rangle \langle G | L_z | G \rangle \quad (2.3.11)$$

olarak yazılabilir. Denklem 2.3.9 ve 2.3.10 taban durumu içermediği için yörüngesel olarak katmerli olmayan durum açısal momentuma sahip değildir ve $\langle G | L_z | G \rangle = 0$ dır.

Bu durumda ikinci mertebeden pertürbasyonu uyguladığımızda, Hamiltonien matrisine ikinci mertebe katkı,

$$H_{M_s, M'_s} = - \sum_n \frac{\left| \langle G, M_s | (\beta H + \lambda S) \cdot L + g_e \beta H \cdot S | n, M'_s \rangle \right|^2}{E_n^0 - E_G^0} \quad (2.3.12)$$

şeklindedir. Bu toplam tüm yörüngeleri kapsar. $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ terimi $\langle G | n \rangle$, dalga fonksiyonları birbirine dik olduğundan sıfır olur. Denklem tekrar düzenlenirse:

$$H_{M_s, M'_s} = - \sum_n \frac{\left\{ \langle M_s | (\beta H + \lambda S) | M'_s \rangle \langle G | L | n \rangle \right\} \left\{ \langle n | L | G \rangle \langle M'_s | \beta H + \lambda S | M_s \rangle \right\}}{E_n^0 - E_G^0} \quad (2.3.13)$$

olur. Denklemde; d_{xy} ,

$$A_{ij} = - \sum_n \frac{\langle G | L_i | n \rangle \langle n | L_j | G \rangle}{E_n^0 - E_G^0} \quad (2.3.14)$$

biçiminde terim elemanları olarak tanımlanabilir, tensör de,

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.3.15)$$

biçiminde olacaktır. L ve L_j ; x , y ve z yönlerindeki uygun açısal momentum işlemcileridir. Denklem 2.3.13, Denklem 2.3.14 ve 2.3.15 kullanılarak yeniden düzenlendiğinde;

$$H_{M_s, M'_s} = \left\langle M_s \left| (\beta^2 H \cdot \overline{\Lambda} \cdot H + 2 \lambda \beta H \cdot \overline{\Lambda} \cdot S + \lambda^2 S \cdot \Lambda \cdot S) \right| M'_s \right\rangle \quad (2.3.16)$$

olur. Denklem 2.3.16' nın sağ tarafındaki son iki terim spin durumlarıdır. Denklem 2.3.16; $g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ işlemcisi ile kullanılırsa etkin spin-Hamiltonieni,

$$H_s = \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \bar{\mathbf{u}} + 2\lambda \bar{\bar{\mathbf{A}}}) \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 S \cdot \bar{\bar{\mathbf{A}}} \cdot S \quad (2.3.17)$$

$$H_s = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{\bar{\mathbf{g}}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \bar{\bar{\mathbf{D}}} \cdot \mathbf{S} \quad (2.3.18)$$

elde edilir. Burada, $\bar{\bar{\mathbf{D}}} = \lambda^2 \bar{\bar{\mathbf{A}}}$ alırsak,

$$\bar{\bar{\mathbf{g}}} = g_e \bar{\mathbf{I}} + 2\lambda \bar{\bar{\mathbf{A}}} \quad (2.3.19)$$

olur. Burada $\bar{\mathbf{I}}$ birim tensördür.

Sadece spin açısal momentumundan etkilenen bir sistem için $\bar{\bar{\mathbf{g}}}$ tensörünün elemanları 2.0023 değeri ile izotropik olmalıdır. Bu değerden sapma olduğunda g anizotropik olacağından kuvvetli bir spin yörünge etkileşmesinden söz edilir. $\bar{\bar{\mathbf{A}}}$ tensörü bu sapma değerinin ölçüsü olup yörüngesel açısal momentum içerir.

Örneğin tetrahedral alanda tetragonal bozulmaya uğramış yapıda $3d^1$ veya $3d^9$ iyonu için $\bar{\bar{\mathbf{g}}}$ tensörünün esas eksen değerleri

$$g_{zz} = g_{||} = g_e + 2\lambda \Lambda_{zz} = g_e \text{ ve } g_{xx} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta} = g_{\perp} \quad (2.3.20)$$

olarak bulunur (Weil ve ark., 1993).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. EPR Spektrometresi

EPR spektrometresi, spin geçişlerinin gözlenilmesi için $h\nu = g\beta H$ rezonans şartını sağlamalıdır. Spektrum değişkenleri mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alandır. EPR geçişleri 3 - 94 GHz mikrodalga frekans aralığında meydana gelir ve bu sebeple manyetik alanında bu aralıkta olması gerekir. Deneysel çalışmalar da en az hata ile ölçümler alabilmek için değişkenlerin hassas bir şekilde değiştirilmesi gerekir. Bu değişkenlerden manyetik alan düzgün ve hassas bir şekilde değiştirilebilirken, teknik nedenlerden dolayı mikrodalga frekansını sürekli olarak düzgün bir şekilde değiştirmek oldukça zordur. Bundan ötürü EPR spektrometresinde istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir kaynak (klaystron veya gunn diyodu) ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı olmalıdır. Diğer değişkenler ise bu iki elemana göre oluşturulmalıdır. EPR, spektrometreleri aşağıda gösterildiği gibi belirli band aralıklarında yapılırlar. Bu band aralıkları

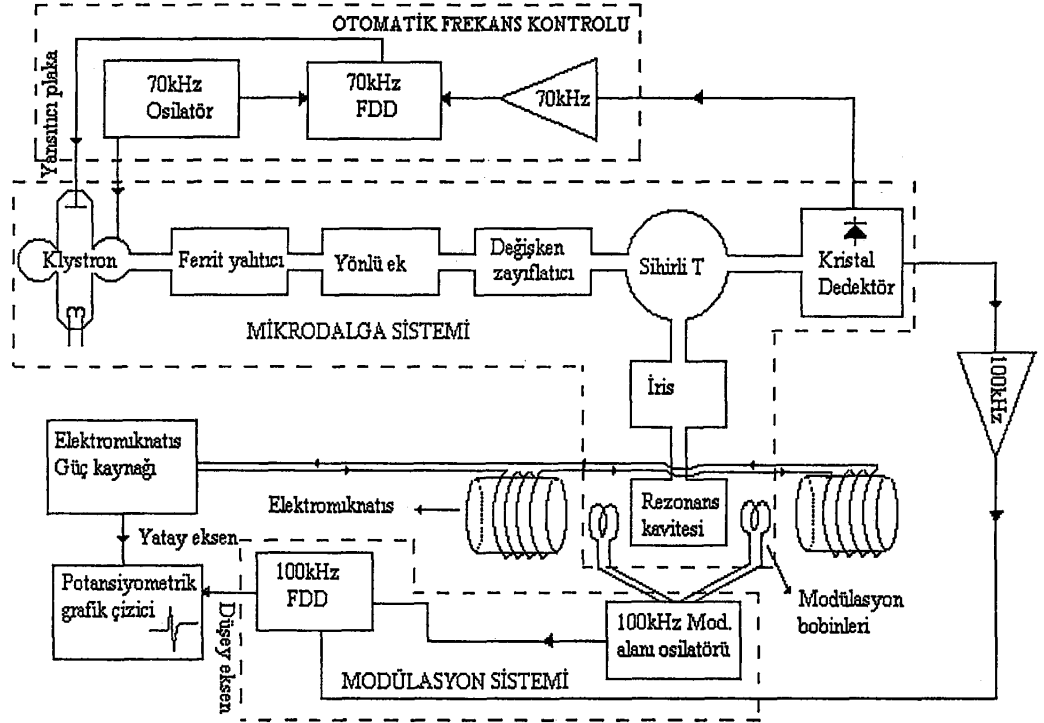
Tablo 3.1. EPR spektrometrelerinin çalıştığı mikrodalga bantları

Band	L	S	X	K	E	Q	W
Frekans (GHz)	1	3	9.5	24	70	35	95
Dalgaboyu (cm)	30	10	3	1.2	0.4	0.8	0.3

Deneysel çalışmalarda kullanılan *Varian E-Line Century Series E109 EPR* spektrometresi bir X bandı spektrometresi olup, blok diyagramının şeması Şekil 3.1 ile verilmiştir (Tapramaz, 1991). Bu spektrometre mıknatıs sistemi, kılavuz ve kavite sistemi, modülasyon ve algılama sistemi ve çıkış birimlerinden oluşmaktadır. Bu birimleri açıklayalım:

3.1.1. Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan oluşturan ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır. Yüksek bir akım kaynağı ile bobinlere değiştirilebilen akım sağlanır. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenir ve manyetik alan şiddeti Hall probu ile ölçülür. Sinyal kaydedici olarak kullanılan potansiyometrik grafik çizici x -ekseni boyunca hareket ederken bir motora bağlanır ve bu motor aynı zamanda bir potansiyometreyi çevirerek alanın düzgün ve çizgisel olarak değişmesini sağlar.



Şekil 3.1. EPR spektrometresinin blok şeması

3.1.2. Kaynak ve Dalga Kılavuzu Sistemi

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak *klaystron* veya *gunn diyod* kullanılmaktadır. Klaystron dar bir frekans aralığında merkezlenmiş, düşük güçte

mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Temel ilke, serbest elektronların bir potansiyel altında hızlandırılmasıyla mikrodalga bölgesinde bir hız modülasyonuna maruz kalmasıdır. Bu kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesi ile aletin frekansı değiştirilebilir. Bu işlemin rezonans kavitesi, içindeki örneğe göre az olsa da değişebilen rezonans frekansı ile uyum halinde olmalıdır. Gunn diod da ters bias altında mikrodalga yayınlayan bir yarıiletken diyodur.

Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, yüzey etkisinden (skin effect) dolayı normal iletkenlerde soğurma nedeniyle kayıplar oldukça fazla olur. Bu nedenle mikrodalga iletim elemanı olarak *dalga kılavuzu* kullanılmaktadır. Dalga kılavuzları amaca uygun olarak değişik geometrik şekillerde yapılır.

Mikrodalga kaynağından gelen mikrodalga'nın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalga'nın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman olarak *Sihirli T* (Dalga Döndürücü) kullanılmaktadır.

Mikrodalga kaynağından beslenen sistemden mikrodalga geri yansımaya uğruyorsa, kaynağın frekansında düzensizlikler oluşur. Bu durumu düzeltmek için, spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak *ferrit yalıtıcı* kullanılır. Bu elemanın yardımı ile kaynak ve *Sihirli T* arasındaki bölgede geri yansımalarla kaynaklanan kaynak frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirir.

EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga soğurucu madde, istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalga'nın gücü zayıflatılabilir. Güç zayıflaması dB biriminde ölçülür.

3.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi

Otomatik frekans kontrol sistemi, (OFK), rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalga'nın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı kaynağın sabit, kararlı ve belirli bir frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan elektronik bir sistemdir.

3.1.4. Kılavuz ve Kavite Sistemi

Spektrometrenin en önemli bölümü rezonans kavitesidir. Kavitenin boyutları, şekli ve modları farklı seçilebilir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunların yanında ışınlama da yapılabilmelidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genişleme katsayısı küçük olmalıdır. Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan eleman olarak *iris* kullanılır. İris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır. Bu vida, kılavuz ile kavite arasındaki boşluğa gerektiği kadar daldırılarak empedans uyumunu sağlar ve böylece mikrodalganın enerjisi ayarlanabilir.

3.1.5. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Düzgün ve durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alan, kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle 100 kHz frekansta sinyal sağlayan osilatörle beslenip manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşan sistem, modülasyon sistemi olarak tanımlanır. Burada amaç, elektronik işlemler için gerekli olan alternatif bir sinyal elde etmek ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansının modüleli olmasını sağlamaktır.

Kristal dedektör üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılandırılmış yarı iletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalganın bir kısmı soğurulduktan sonra geri kalan kısmı kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalganın şiddeti *Sihirli T* den kaviteye gelen mikrodalganın şiddetinden küçüktür. Eğer dedektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyor ise kristal dedektörde oluşan akım dc, zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise akım ac şeklinde olacaktır. Bununla beraber, mikrodalga alan modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.

3.1.6. Çıkış Birimleri

Spektrumun çizildiği veya gözlemlendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici ya da bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz frekanslı modüle edilmiş sinyal ön yükselticiye girer ve yükseltilir. Ayrıca 100 kHz frekanslı sinyale duyarlı faz duyarlı detektörün (FDD) bir ucuna buradan giriş verilir. Diğer ucuna da osilatörün çıkışı verilir. FDD için seçilen uygun bir RC çıkış kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile, osilatörün sinyali karşılaştırılır, doğrultulur ve süzülür. Bundan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir. FDD iki girişli ve tek çıkışlı elektronik devredir. Bu devre frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkına orantılı bir DC çıkış voltajı verir.

FDD çalışması basit bir modelleme ile gösterilebilir. Örnek üzerindeki toplam manyetik alan:

$$H = H_0 + H_m(t) = H_0 + H_m \sin \omega t \quad (3.1.1)$$

şeklinde, durgun ve modülasyon alanının toplamıdır. Çizgi şekli fonksiyonu $Y(H)$ sıfır modülasyon alanı etrafında seriye açılırsa,

$$Y(H) = Y(H_0) + \left. \frac{dY(H)}{dH} \right|_{H=H_0} \sin \omega t + \frac{H_m^2}{4} \left. \frac{d^2Y(H)}{dH^2} \right|_{H=H_0} (1 - \cos 2\omega t) + \dots \quad (3.1.2)$$

terimleri bulunur. Gerçekte FDD çıkışı bu şekilde terimlerin toplamıdır. Alçak geçiren süzgeç ile sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılıp, çıkış terimine verilirse, sonuçta spektrum $Y(H_0)$ fonksiyonunun kendisi, yani soğurma eğrisi olur. Bir bant geçiren bir süzgeç ile sadece ω ye bağlı ikinci terim ayrılıp çıkış birimine verilirse, spektrum birinci türev eğrisi olur, şayet 2ω frekanslı üçüncü terim ayrılıp çıkış birimine verilirse, spektrum ikinci türev eğrisi olarak elde edilir (Apaydın, 1991; Tapramaz, 1991; Gerson, 1970; Carrington, 1969).

3.2. Numunelerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi

EPR spektrometresinde, örneğin tek kristalinin büyütülmesi gerekir. Bu çalışmada yavaş buharlaştırma tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte örneğin çözücüsü elde edilir. Çözücü ile örneğin doymuş çözeltisi hazırlanarak buharlaşmaya bırakılır, örnek bu durumda kristallenmeye başlar. Numune hazırlandıktan sonra EPR spektrumu çekilecek tek kristalin deneysel eksen takımının seçilmesi işlemi yapılır. Paramanyetik iyon içeren veya ışınlama ile paramanyetik merkez oluşturulan örneklerde EPR spektrumlarının alınmasındaki amaç $\bar{\mathbf{g}}$, $\bar{\mathbf{A}}$ tensörleri ile diğer EPR parametrelerini ölçmektir.

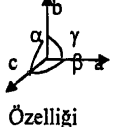
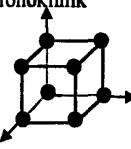
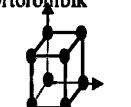
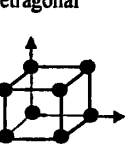
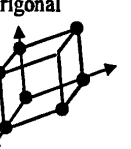
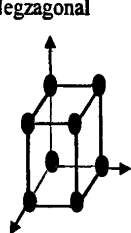
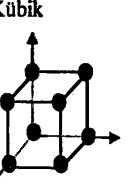
Bu deneysel inceleme yapılırken kristalin sabit ve dik bir eksen takımı seçilmelidir. Bu seçimde kristal simetrisi göz önüne alınmalıdır. Şayet incelenecek kristalin, kristal simetrisi önceden bilinmiyor ise deneysel eksen takımının seçimi, kristalin düzgün yüzeyleri dikkate alınarak yapılmalıdır. EPR spektroskopisinde tek kristallerle çalışılırken kullanılan kristal simetri sayısı yedidir. Bu simetriler Tablo 3.2’de gösterilmiştir (Morton ve Preston, 1983).

Deneysel eksen takımı seçildikten sonra $\bar{\mathbf{g}}$ ve $\bar{\mathbf{A}}$ tensörlerinin bulunması için sırasıyla şu işlemler yapılmalıdır:

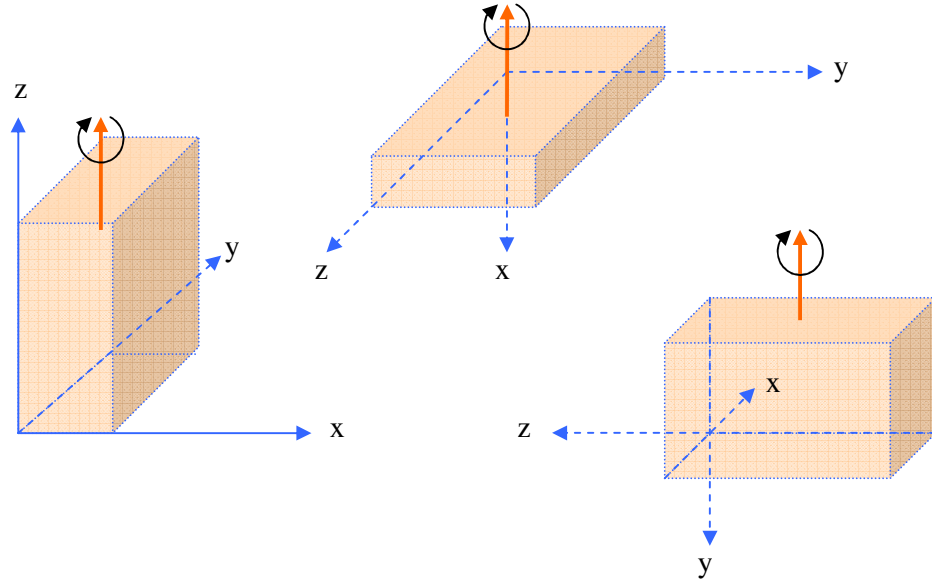
- a) Deneysel eksen takımından $\bar{\mathbf{g}}$ ve $\bar{\mathbf{A}}$ tensörlerinin elemanları bulunur.
- b) Bu tensörler köşegenleştirilerek $\bar{\mathbf{g}}$ ve $\bar{\mathbf{A}}$ tensörlerinin esas değerleri bulunur.
- c) Bu değerlere karşılık gelen esas eksenlerin deneysel eksen takımı ve kristal simetrisine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Burada göz önüne alınması gereken nokta, g ve A değerlerinin manyetik alan içindeki yönelime bağlılığıdır. Deneysel eksen takımı Şekil 3.2’ye göre seçilirse g^2 tensörünün birinci ekseninde g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 , ikinci ekseninde g_{zz}^2 ve g_{xx}^2 , üçüncü ekseninde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları bulunur. Buradan aynı terimin iki farklı ekseninde tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgi aynı siteye aittir.

Tablo 3.2. Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve rastgele yönelimlerde beklenen site sayıları

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

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



Şekil 3.2. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı

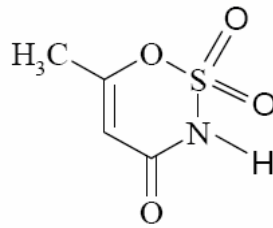
3.3. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

EPR spektrometresi spektrum alınırken örneğin, toz veya tek kristal olmasına bakılır. Toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüplere konulur. Tek kristaller ise 360° döneabilen, 1° bölmeli bir goniometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Tek kristallerin spektrumu, birbirine dik olan üç eksen etrafında 5° ya da 10° aralıklarla alınmıştır.

Her numunenin spektrumu alındıktan sonra mikrodalga frekansı için difenilpikrilhidrazil (DPPH, $g=2.0036$) referans alınarak EPR spektrometresinin çalışma frekansı hesaplanır.

3.4. Acesülfamın Yapısı ve Özellikleri

Acesülfam 1967 yılında Alman Kimyacı Karl Clauss tarafından keşfedilen ve Sunett ticari ismi ile üretilen bir tatlandırıcıdır (Clauss ve Jensen, 1973). Molekül yapısı Şekil 3.3’ de verilmiştir. Acesülfam, glukozdan 200 kat daha tatlıdır. FDA (Food and Drug Administration) tarafından verilen izinle 1988’ den beri kalorisiz suni tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır (Çetin, 2005).



Şekil 3.3. Acesülfamın yapısı

Acesülfam vücuda alındığında sindirime uğramaz, depolanmaz, kalorisizdir. Bu nedenle şeker hastaları kullanabilmektedir. Acesülfam özellikle şekerlemelerde, soğuk içeceklerde, sakızlarda, diş macunlarında, tatlılarda, ilaçlarda, alkolü ve alkolsüz

içeceklerde, kozmetik ürünlerde kullanılmaktadır. Acesülfam ve diğerk tatlandırıcılar, karışım halinde kullanıldığında tek tek kullanımlarına oranla daha güçlü etkiye sahiptir.

Acesülfam geniş bir pH aralığında bozunmadan kalabilir. Polarizasyon şartlarına uyumludur ve yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. 3–4 yıl gibi uzun bir raf ömrüne sahiptir. Kanseri taşıyıp – taşımadığı konusu halen tartışmalıdır. Fakat kanserojen olmadığı görüşü yaygındır (etin, 2005).

Acesülfam halka azotu ve oksijeni sülfonil (SO_2), imin (NH) ve metil (CH_3) grubu içermektedir. Metil grubu alfa karbon atomuna bağılı hidrojen yerine geçmiştir. Halka oksijeninden sonra sırasıyla sülfonil ve imin grubu gelmektedir.

Acesülfamın diğerk adı oksatiazinon dioksittir ($\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_4\text{N}$). Oksatiazinon bileşikleri genellikle organik çözücülerde znrleri. Kuvvetli asittirler. Bu nedenle suda tamamen znrleri (Adıyaman, 2005). Acesülfam sistematik olarak adlandırılırsa 6-metil-3, 4dihidro-1, 2, 3-oksatiazin-4-on-2, 2 dioksit denilir.

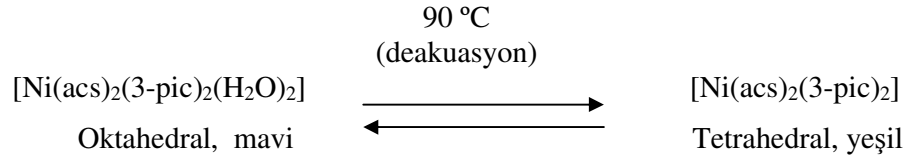
Acesülfam biyolojik öneminin yanında koordinasyon kimyası açısından da önemlidir. Üç farklı fonksiyonel grup içeren (CO , NH , SO_2) sakarin anyonuna benzer şekilde acesülfamat anyonunda farklı potansiyel verici atomları vardır. Bu nedenle çok fonksiyonlu bir ligant olarak, farklı metal iyonlarına imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijenleri veya halka oksijeni üzerinden koordine olabilir (Adıyaman, 2005).

3.5. Acesülfam Komplekslerinde Kromik zellik

Bir etki altında terslenir biçimde renk değıştiren maddeler kromik zelliğeri sahip olarak bilinir. Organik, anorganik, iletken polimerler v.b. birçok malzeme kromik özellikte olabilir. Acesülfam komplekslerinde de kromik özellik grlmştir. Acesülfam kompleksleri bu yüzden ayrıca önemlidir. Kromizmin pek çok türü mevcuttur. Aşağıda acesülfam komplekslerinden bazılarının kromik özellikleri örnek olarak gösterilmiştir.

3.5.1. Termokromizm

Termokromizm, sıcaklık etkisi ile bir maddenin tersinir renk değişikliğidir. Renk değişimine neden olan önerilen mekanizmayı göstermek için $[\text{Ni}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde sıcaklıkla meydana gelen değişime bakılabilir (Adıyaman, 2005).



$[\text{Ni}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksindeki renk değişimi benzer yapılu $[\text{Co}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksindeki gibi tersinirdir. Oluşan yeşil renkli susuz kompleks $[\text{Ni}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2]$ kararlı değildir. 4-5 gün açık havaya maruz kaldığında tekrar mavi renkli $[\text{Ni}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleks yapısına dönüşür.

3.5.2. Solvatokromizm

Solvatokromizm, bir kimyasal maddenin çözücüye bağlı tersinir renk değişimidir.

Acesülfam komplekslerinden solvatokromik özellik gösteren bazı kompleksler: $[\text{Co}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2]$ (Adıyaman, 2005).

3.5.3. İyonokromizm

İyonokromizm, iyon etkisi ile renkteki tersinir değişimdir.

Acesülfam komplekslerinden iyonokromik özellik gösteren bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

$[\text{Co}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(3\text{-pic})_2]$ (Adıyaman, 2005).

Benzer biçimde değişik maddeler ışıık altında (fotokromizm), elektrik alan altında (elektrokromizm), manyetik alan altında (magnetokromizm) gibi çok sayıda etkiye bağlı tersinir değişim gösterirler.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Kristallendirilme ile Oluşturulan Acesülfam Metal Komplekslerinin EPR İle İncelenmesi

Bu çalışmada acesülfamın ve karışık ligantların Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin yapıları EPR spektroskopisi ile incelenmiştir.

4.1.1. $[Mn(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

$[Mn(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksi, yoğun Mn^{2+} iyonu içerdiğinden EPR spektrumu sadece geniş bir zarf olacaktır, çünkü birbirine yakın olan Mn^{2+} iyonunun spinleri arasındaki dipolar etkileşme aşırı ince yapı ve ince yapı yarılmalarını bastıracaktır. Bu etki dikkate alınarak, kompleksin sıcaklıkla değişimi geniş zarfın gösterdiği değişimle gözlenmiştir.

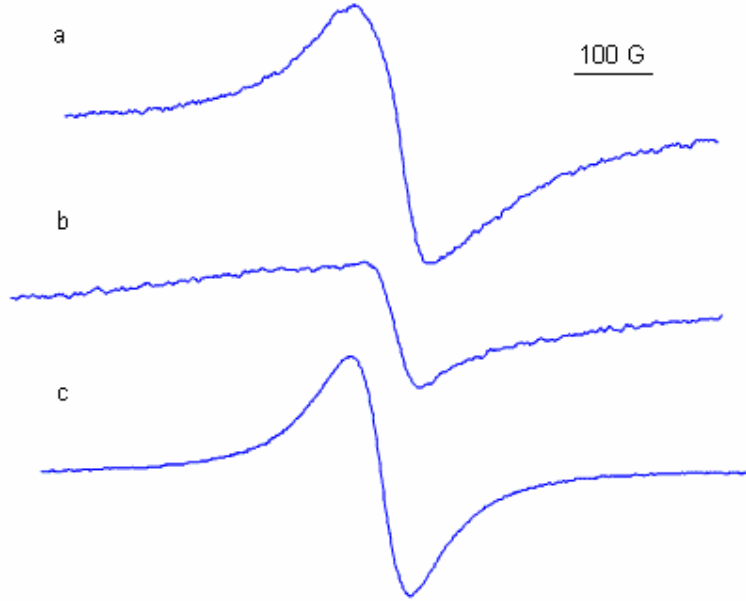
4.1.1.1. $[Mn(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin hazırlanması

0.02 mol $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($Mn(II)$, 7.24 g) 100 ml etanol-su (1:1) karışımında çözülerek 70 °C' ye ısıtıldı. Üzerine 0.04 mol $K(acs)$ ' nin 25 ml alkol-su (1:1) karışımındaki çözeltisi ilave edildi. Karışım 70 °C' deki su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan kompleks alkol (veya alkol-aseton) ile ekstrakte edilerek, çöken $KClO_4$ ' den ayrıldı. Sonra alkol fazından elde edilen kompleksler; alkol, aseton veya aseton-1, 2-dikloroetan karışımında tekrar kristallendirilerek düzgün kristaller elde edildi (Çetin, 2005).

4.1.1.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

[Mn(acs)₂(H₂O)₄] tek kristalinin deneysel eksen takımı seçilerek goniometreye sırasıyla ca*, a*b ve bc düzlemleri manyetik alana paralel olacak şekilde takıldı ve bu üç eksen etrafında 0° ile 180° aralığında 10° lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. Spektrumdaki geniş zarf incelendiğinde tek kristalin yönelime bağlı olarak değişmediği yani izotropik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

[Mn(acs)₂(H₂O)₄] kompleksi oldukça düzgün tek kristaller oluşturur. Tek kristaller toz haline getirilerek oluşan DTA (Diferansiyel Termik Analiz) ölçümlerinde 75 °C sıcaklıklarda aqua ligantlarından (apeks konumlarındaki) ikisini ve 110 °C sıcaklıklarda diğer (düzlemdeki) ikisini kaybettiği görülmüştür. Bu oluşumun EPR ile nasıl gözleneceğini ve yeni oluşan yapının ne olduğunu anlamak için yapılan tek kristal EPR çalışmaları fazla bilgi vermemiştir. Numune seyreltilmediği için birbirine yakın olan Mn²⁺ iyonu arasındaki yoğun dipolar etkileşme nedeniyle spektrum beklendiği gibi oldukça geniş bir zarf halinde elde edilmiştir. Spektrumdan sadece tek bir g değeri ölçülebilmıştır. Aşırı ince yapı ve ince yapı yarımla parametreleri D ve E ölçülememiştir.



Şekil 4.1. a) [Mn(acs)₂(H₂O)₄] tek kristalinin 30 °C’ deki spektrumu
b) [Mn(acs)₂(H₂O)₄] tek kristalinin 90 °C’ deki spektrumu
c) [Mn(acs)₂(H₂O)₄] tek kristalinin 120 °C’ deki spektrumu

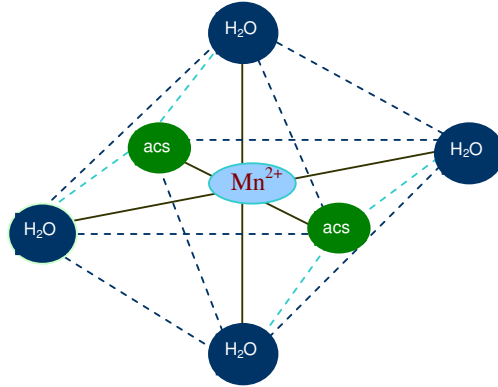
Şekil 4.1’ de ayrı sıcaklıklarda alınan EPR spektrumlarından üç tanesi verilmiştir. Her üç zarf da aynı g değerine sahiptir ($g = 2.01$) fakat zarfın genişliği ve genliği büyük oranda değişmektedir.

İlk adımda sıcaklık oda sıcaklığından $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ ye kadar arttırıldığında spektrumda bir değişim gözlenmemektedir. Fakat $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ den sonra spektrumun genliği azalmakta ve anti-simetrik biçimde yayvanlaşmaktadır. Bu yayvanlaşmış spektrum da $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar değişmezken $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üzerinde simetrik ve dar bir zarf ortaya çıkmaktadır.

Bu değişimler tersinmez değişimlerdir. Çünkü sıcaklık geriye doğru indirildiğinde sonuç değişmemiş, dar ve simetrik zarf korunmuştur. Alınan sonuç DTA verileri ile uyumludur (Adıyaman, 2005).

Spektrum sıcaklıkta bir şiddetin ve buna bağlı olarak spin sayısının değişip-değişmediğini görmek için spektrumun sayısal integralleri bir yazılım yardımıyla alınmıştır. Ancak şiddetlerde bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum kompleksin manyetik yapısında herhangi bir değişimin olmadığını göstermektedir. Spektrumun sıcaklıkla değişimi bileşiğin yapısal değişimlerinden kaynaklanmaktadır.

Mn^{2+} iyonunun çekirdek spini $I=5/2$ dir ve yüksek spin durumunda bulunmaktadır ($S=5/2$). Oda sıcaklığında yapı oktahedral simetridedir. 4 akua ligandından ikisi apeks konumundadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ acesülfam kompleksinin önerilen yapısı

EPR spektrumu, aşağıda verilen genel Hamiltonien denkleminde uymaktadır.

$$H = H_z + H_h + H_{ZFS} \quad (4.1.1)$$

Denklemden H_z ; zeeman etkileşme terimi, H_h ; aşırı ince yapı etkileşme terimi ve H_{ZFS} de sıfır alan yarılma terimidir (Abragam ve Bleinay, 1970).

$$\begin{aligned} H_z &= \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \\ H_h &= A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z \\ H_{ZFS} &= D [S_{z^2} - S(S+1)/3] + E [S_{x^2} - S_{y^2}] \\ &\quad + (a/6) [S_{x^2} + S_{y^2} + S_{z^2} - S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)/5] \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

Denklemden, D, E ve a sıfır alan yarılmasının sırayla eksensel, rombik ve kübik bileşenlerdir; g ve A, Lande g faktörü ve aşırı ince yapı yarılmasıdır.

Mn^{2+} iyonunun aşırı ince yapı ve sıfır alan yarılma parametreleri ölçülememiştir. Ancak literatürdeki Mn^{2+} parametre değerlerinden yararlanılarak Bruker tarafından yapılan ve genel kabul gören EPRWIN (Simfonia) programı ile yapılan simülasyon yardımıyla D ve E parametrelerinin yaklaşık değerleri bulunmuştur. Mn^{2+} komplekslerinin aşırı ince yapı yarılmalarının bileşenlerinin ($A_{\perp}$, $A_{\parallel}$) değerleri birbirlerine yakındır ve 80×10^{-4} ve $100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ arasında değişmektedir (Abragam ve Bleinay, 1970; Stefan ve ark. 2004). D ve E değerleri ise yapıya bağlı olarak farklı ve büyük değerler alabilir. Düzgün bir oktahedral ve tetrahedral kristal alanında D parametresi aşırı ince yapı değerlerinin 3 veya 4 katı olabilmektedir, fakat E parametresi çoğunlukla aşırı ince yapı mertebesinde veya biraz daha küçüktür. Eksensel veya rombik kristal alan bozulmalarında D ve E değerleri sırasıyla 600×10^{-4} ile $300 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ değerlerine kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla toz spektrumların biçimi büyük oranda D ve E parametrelerine bağlıdır (Abragam ve Bleinay, 1970; Jayebalan ve ark., 1999; Padiyan ve ark., 2002; Ai-Jie ve ark., 2006).

$[Mn(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinin oda sıcaklığındaki spektrumu orta ölçekte genişliğe sahip bir zarf vermektedir (Şekil 4.1 a). Bu durum D ve E parametrelerinin fazla anizotrop olmadığını gösterir. Dolayısıyla D ve E değerleri bu sıcaklıkta düzgün oktahedral yapıda beklenen değerden daha küçüktür. Sıcaklık yükseldikçe, kompleksin iki akua ligandını kaybettiği TG, DTG ve DTA eğrilerinden bilinmektedir; yapıdaki bu

değişiklik spektruma yansımaktadır (Şek 4.1 b). 75 °C ve üzerinde zarfın genliği azalırken genişliği artmaktadır. Bu durum D ve E parametrelerinin oldukça büyük değerlere ulaştığını gösterir. Kompleksin apeks konumlarında bulunan iki akua ligandı uzaklaşarak yapıda önemli bir değişime neden olmaktadır.

Sıcaklık 110 °C' nin üzerine çıkarıldığında, önceden kare düzlemin karşılıklı iki köşesinde bulunan iki akua ligandı daha yapıdan uzaklaşmaktadır ve bunun sonunda EPR spektrumu bir hayli dar ve simetrik bir zarf haline gelmektedir (Şek. 4.1 c). Kompleks akua ligandlarının uzaklaşması sonucu yeni bir düzenlenmeye gitmektedir. Geriye kalan iki acesülfam ligandı, Mn^{2+} iyonuna iki dişli bağlanarak düzgün bir tetrahedral kompleks oluşturmakta ve kare düzlem yapıya yaklaşan kompleksten beklendiği üzere D ve E parametrelerinin değerleri küçülmektedir (Abragam ve Bleinay, 1970; Jayebalan ve ark., 1999; Padiyan ve ark., 2002; Ai-Jie ve ark, 2006).

4.1.2. $[Cu(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

4.1.2.1. $[Cu(acs)_2(H_2O)_4]$ Tek kristalinin hazırlanması

0.02 mol $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Cu(II), 7.41 g) 100 ml etanol-su (1:1) karışımında çözülerek 70 °C' ye ısıtıldı. Üzerine 0.04 mol $K(acs)$ ' nin 25 ml alkol-su (1:1) karışımındaki çözeltisi ilave edildi. Karışım 70 °C' deki su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan bileşik alkol (veya alkol-aseton) ile ekstrakte edilerek, çöken $KClO_4$ ' den ayrıldı. Daha sonra alkol, aseton veya aseton -1, 2- dikloroetan karışımında tekrar kristallendirilerek düzgün kristaller elde edildi (Çetin, 2005).

$[Cu(acs)_2(H_2O)_4]$ tek kristali, yoğun Cu^{2+} içermesi ve dolayısıyla bu iyonlar arasındaki dipolar etkileşmelerden dolayı geniş zarf vermektedir. Dipolar etkileşmeyi engellemek için Cu^{2+} nin başka bir ev sahibi (host) örgü içinde seyreltilmesi gerekmektedir. Bu diamanyetik $[Zn(acs)_2(H_2O)_4]$ içine az miktarda (%2 oranında) $[Cu(acs)_2(H_2O)_4]$ katkılandırılarak suda çözülmüş ve yavaş buharlaşmayla su uçurulmuştur. Ancak, büyük çabalara rağmen bu örneğin bu aşamada yeterli düzgünlükte ve büyüklükte tek kristali elde edilememiştir. Bu yüzden inceleme sadece toz spektrumu üzerinden yapılmıştır.

4.1.2.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar Sonuçlar ve Tartışmalar

[Zn(acs)₂(H₂O)₄] içinde seyreltilen [Cu(acs)₂(H₂O)₄] tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu Şekil 4.3' de verilmiştir. Şekilde oktahedral simetrideki Cu²⁺ kompleksinin karakteristik spektrumu görünmektedir. Toz spektrumundan g ve aşırı ince yapı parametrelerinin esas eksen değerleri ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 4.1' de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi hem g ve hem de A değerleri eksensel simetri göstermektedir. Okunan değerlerden, kompleksin moleküler yapı parametreleri ile spin Hamiltonien parametreleri arasındaki bağıntı kullanılarak eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonu, dolayısıyla elektronik yapısı bulunabilir. Bu bağıntılar

$$\begin{aligned}
 A_x &= P \left[-\kappa + \frac{k[2(\alpha^2 + \beta^2) - 4\sqrt{3}\alpha\beta]}{7} + (g_x - g_e) - \frac{1}{14} \times \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) + \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) \right] \\
 A_y &= P \left[-\kappa + \frac{k[2(\alpha^2 + \beta^2) + 4\sqrt{3}\alpha\beta]}{7} + (g_y - g_e) - \frac{1}{14} \times \left(\frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) - \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) \right] \\
 A_z &= P \left[-\kappa + \frac{4k(\alpha^2 + \beta^2)}{7} + (g_z - g_e) - \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) \times (g_x - g_e) + \frac{1}{14} \left(\frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right]
 \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

olarak verilir (Hoffmann ve Gossler, 1982). Spektrumdan ölçülen $A_{\perp} = A_x = A_y$, $A_{\parallel} = A_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$ ve $g_{\parallel} = g_z$ değerleri ile bakırın bilinen dipolar aşırı ince yapı yarılma $P = kP_0$ değeri, serbest elektronun g değeri $g_e = 2.0023$ kullanılarak α , β , α' ve κ değerleri bulunacaktır. ⁶⁵Cu²⁺ için $P_0 = 388 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ve ⁶³Cu²⁺ için $P_0 = 416 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bilinmektedir (Abragam ve Bleinay, 1970; Hoffmann ve Goslar, 1982). Bu üç denklemin dört bilinmeyen veremeyeceği için buna bir de normalizasyon ifadesinin ilavesi yapılacaktır.

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (4.1.4)$$

Bu dört denklemin çözümü ile bulunan α , β , α' ve κ değerleri Tablo 4.1' de spin Hamiltonien parametreleri ile birlikte verilmiştir.

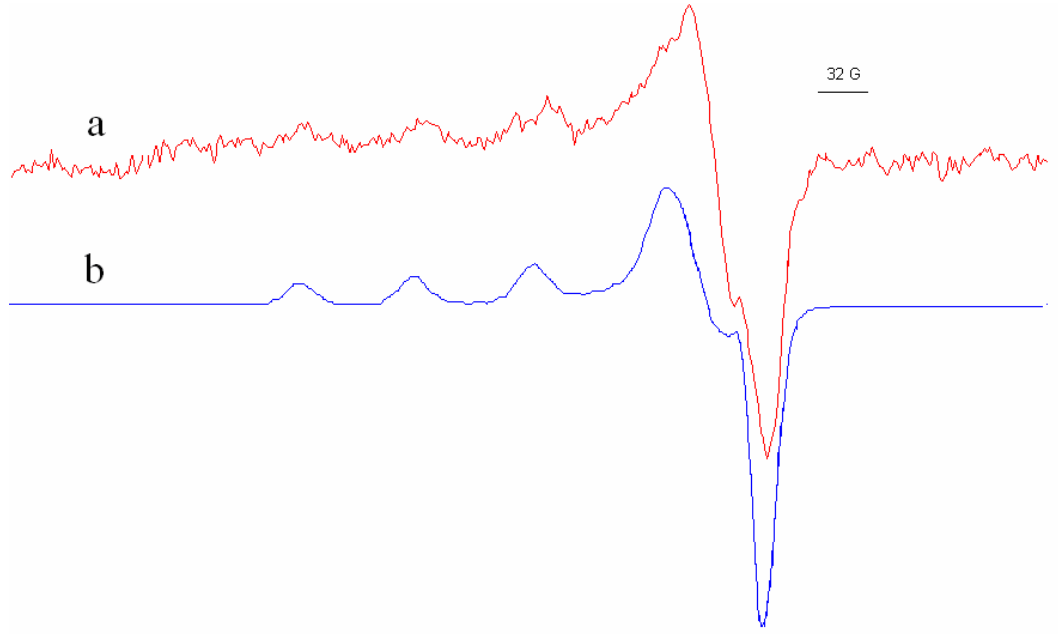
Bulunan moleküler yörünge parametrelerinde κ Fermi temas etkileşme parametresidir ve burada bulunan değeri $\kappa \approx 0.47$ dir ve serbest bakır iyonunun değeri olan 0.43 değerine oldukça yakındır. α' , α ve β Denk. 4.1.5 ile verilen merkez Cu^{2+} iyonunun moleküler yörünge katsayılarıdır.

$$\psi = \alpha'[\alpha|d_{x^2-y^2}\rangle + \beta|d_{3z^2-r^2}\rangle] \quad (4.1.5)$$

Denklemden $(\alpha')^2$ eşlenmemiş elektronun Cu^{2+} iyonunun d yörüngeleri üzerinde bulunma olasılığıdır. Burada bulunan $(\alpha')^2 = 0.7283$ değeri, eşlenmemiş elektronun Cu^{2+} iyonunun d yörüngesi üzerinde yaklaşık %73 oranında, geriye kalan %27 oranın da ligantlar üzerine bulunduğunu söylemektedir. Cu^{2+} iyonunun üzerinde bulunan elektronun $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi üzerinde bulunma olasılığı $\alpha^2 = (0.9954)^2 = 0.9908$ iken $d_{3z^2-r^2}$ üzerinde bulunma olasılığı da $\beta^2 = (0.0956)^2 = 0.0091$ olacaktır. Yani, elektron $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde yaklaşık %99 oranında bulunurken $d_{3z^2-r^2}$ yörüngesi üzerinde yaklaşık %1 oranında bulunmaktadır. Bu durum elektronun kompleksin ekseninde olduğunu gösterir.

Tablo 4.1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ toz spektrumundan ölçülen ve simülasyonla belirlenen spin Hamiltonien parametreleri ile bu parametrelerin kullanılmasıyla bulunan moleküler yörünge parametreleri

	Aşırı ince yapı değerleri ($\Delta A=5$ G)			g değerleri ($\Delta g=0.004$)		
	A_x	A_y	A_z	g_x	g_y	g_z
Spektrumdan ölçülen	30 G	30 G	165 G	2.05	2.05	2.25
Simulasyonla bulunan	25 G	20 G	163 G	2.035	2.03	2.25
Hesaplanan moleküler yörünge parametreleri						
α	β		α'^2	κ		
0.9954	0.0956		0.7283	0.4701		



Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin tozunun a) EPR spektrumu b) g ve A' nın esas eksen değerleri kullanılarak elde edilen toz simülasyonu

4.1.3. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

4.1.3.1. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ Tek kristalinin hazırlanması

0.5 mmol (0.23 g) $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ bileşiği 60 ml etanolde çözüldü. Çözelti 50 °C' de 2 saat karıştırıldıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan mor renkli kristaller etanol ile yıkanarak vakumda kurutularak inceleme için saklandı (Adıyaman, 2005).

4.1.3.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

$[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ kompleksi birisi mavi, diğeri yeşil olmak üzere iki renkte izomer oluşturmaktadır. Bu renk farkı kompleks yapısının Cu^{2+} iyonunun d-d düzeylerine olan farklı etkisinden kaynaklanmaktadır. Cu^{2+} iyonuna d elektronları arasındaki izinli geçişler şekilde gösterilmiştir. Ancak iki izomer arasındaki bu renk farkının EPR spektrumunda hiçbir etkisi gözlenmemiştir. Bu durum, eşlenmemiş d elektronunun yörünge yapısında iki izomer arasında bir farkın olmadığı ya da spinler arası etkileşmeler üzerinde açık bir etkinin olmadığını göstermektedir.

Tam simetrik oktahedral yapıdaki Cu^{2+} komplekslerinde görünür bölgede bir geçiş gözlenmezken çalışma konusu olan $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ kompleksinde yeşil ve mavi renkte, yani görünür bölgede geçiş gözlenmesi bu iki izomerin oktahedral simetri yapılarının bozulduğunu göstermektedir.

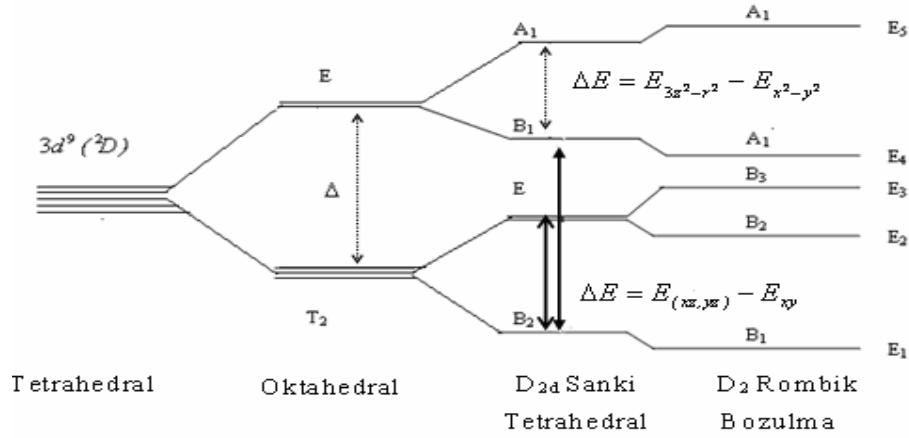
Her iki izomer de kristal oluşturmalarına rağmen EPR spektrumu almak üzere yeterli büyüklükte tek kristal elde edilememiştir; oluşan kristaller çok küçük ve kırılmalıdır. Bu yüzden bu çalışmada her iki renkteki izomerin sadece toz spektrumları alınabilmiştir. Alınan spektrumlardan ölçülen EPR parametreleri deneysel hata sınırları içinde birbirleriyle aynıdır. Tablo 4.2’ de verilen g ve aşırı ince yapı yarıлма değerleri oktahedral yapı göstermemiştir. Spektrumdan ölçülen değerler sanki–tetrahedral (pseudotetrahedral) (D_{2d}) yapıya uymaktadır (Hoffmann ve Goslar, 1982; Bıyık ve ark., 2006). Cu^{2+} iyonunun yapısından kaynaklanan oktahedral yapının bozulmasına ve düzleme doğru uzayarak bastırılması sonucunda bu simetriye doğru değişmiştir.

Tablo 4.2. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ ’ nin EPR spektrumunda ölçülen değerleri

$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$	$A_{\perp}$
2.085	2.37	30 G	15 G

Benzer yapı başka maddelerde de gözlenmiştir (Bıyık ve ark., 2006; Bates ve ark., 1961). Sanki–tetrahedral (pseudotetrahedral) simetrideki bu kompleksin eşlenmemiş elektronunun taban durumu D_{2d} simetrisinin B_2 düzeyindedir.

[Cu(acs)₂(H₂O)₂(C₂H₅O₅)₂]' in enerji düzeyleri ve tetrahedral bozunma aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Bates ve ark., 1962).



Şekil 4.4. Cu²⁺ iyonunun (d⁹) tetrahedral yapıdan sanki tetrahedral yapıya bozulması sonucundaki enerji düzeylerine ayrılması.

Eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonları

$$\psi(B_2) = \alpha d_{xy} + \eta P_z$$

$$\psi(B_1) = d_{x^2-y^2} \quad (4.1.6)$$

$$\psi(E) = \gamma d_{xz,yz} + \zeta P_{x,y}$$

$$\psi(A_1) = \delta d_{z^2} + \delta_1 \cdot S$$

olarak verilmektedir. Bu fonksiyonlardan küçük terimleri ihmal ederek spin Hamiltonienle ilişkilerini belirleyen ifadeler aşağıda verilmiştir.

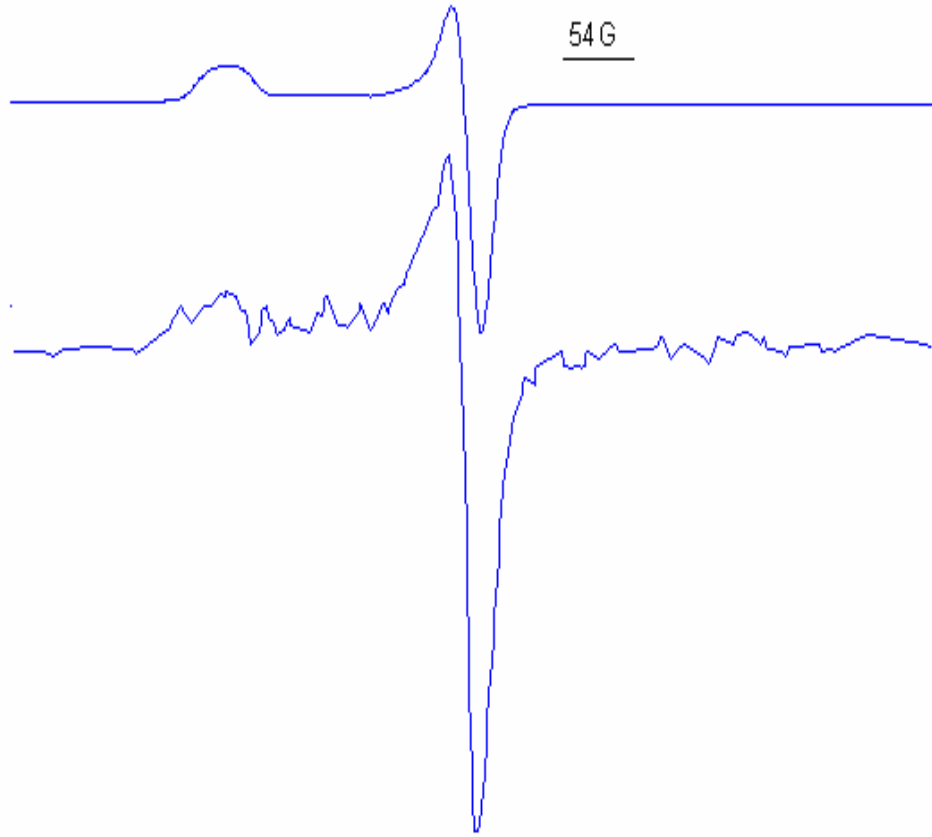
$$g_{//} = g_e - \delta \alpha^2 \lambda_d / E_{x^2-y^2}$$

$$g_{\perp} = g_e - 2(\alpha^2 \gamma^2 \lambda_d - \alpha \gamma \zeta_2 \lambda_p) / E_{xz,yz}$$

$$A_{//} = P_d \left[-\kappa \alpha^2 - \frac{4}{7} \alpha^2 + (g_{//} - 2) + \frac{3}{7} (g_{\perp} - 2) \right] + P_p \eta^2 \left(-\kappa + \frac{4}{5} \right) \quad (4.1.7)$$

$$A_{\perp} = P_d \left[-\kappa \alpha^2 + \frac{2}{7} \alpha^2 + \frac{11}{14} (g_{\perp} - 2) \right] + P_p \eta^2 \left(-\kappa - \frac{2}{5} \right)$$

$\lambda_d = -829 \text{ cm}^{-1}$ ve $\lambda_p = -925 \text{ cm}^{-1}$ serbest bakır iyonunun 3d ve 4p yörüngelerindeki spin-yörünge çiftlenim katsayısıdır. E_{ij} ($i, j = x, y, z$); taban durum (B_2) ile d_{ij} yörüngesi arasındaki geçiş enerjisidir. $P_d = 0.0360 \text{ cm}^{-1}$ ve $P_p = 0.0402 \text{ cm}^{-1}$ parametreleri sırasıyla iyonunun 3d ve 4p durumları için dipolar aşırı ince yapı parametreleri, κ , Fermi temas parametresidir, serbest Cu^{2+} iyonu için değeri $\kappa = 0.43$ olarak rapor edilmiştir (Hoffmann ve Goslar, 1982; Bates ve ark., 1962).



Şekil 4.5. $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$ tek kristalinin a) toz simülasyonu b) toz spektrumu

Tetrahedral Cu^{2+} kompleksinde $\gamma^2 = 1$ ve $\zeta^2 = 0$ alındığında Denklem 4.1.7 yardımıyla $\alpha^2 = 0.26$, $\eta^2 = 0.24$ bulunmuştur. Bu değer B_2' deki elektronların %76' sının d_{xy} de, %24' ünün $3p_z$ üzerinde bulunduğunu göstermektedir.

$\gamma \cong 1$ alınması, $\psi(E)$ elektronlarının ağırlıklı olarak d_{xz} ve d_{yz} de olması nedeniyledir.

Bu veriler sonucunda yapılan hesaplamalarda $E_{x^2-y^2} = 7300 \text{ } \mathcal{A}^\circ$ ve $E_{3z^2-r^2} = 6562 \text{ } \mathcal{A}^\circ$ olarak bulunmuştur.

4.1.4. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

4.1.4.1. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin hazırlanması

2 mmol $[\text{M}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi 40 ml asetonda çözüldü. Üzerine 4 mmol 3-metil piridin 40 ml asetondaki çözeltisi ilave edildi ve 50°C de 3 saat karıştırıldı. Oluşan kristaller aseton-dikloroetan karışımı (veya metanol) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. $[\text{M}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, (M: Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+}) genel formülüne sahip kompleksler sentezlenmiştir (Adıyaman, 2005).

4.1.4.2. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

Numunenin tek kristal EPR spektrumu izotropiktir. Yönetime bağlı olarak herhangi bir değişim göstermemiştir. Spektrum üzerinden ölçülen EPR parametreleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere aşırı ince yapı yarılmaları ve g değeri çeşitli örneklerde görülen Mn^{2+} kompleksleri ile aynı değerdedir (Montegrossi ve ark., 2006). Ancak ince yapı değerleri D ve E sırasıyla 20 G ve 5 G' un altında ölçülmüştür.

Mn^{2+} iyonunun aşırı ince yapı değerleri, yapılan tüm çalışmalarda fazla bir anizotropluk sergilemezler. Her üç esas eksen değeri birbirine oldukça yakındır. Spektrumlardaki anizotropluk ince yapı yarıma değerlerinden kaynaklanmaktadır. Eğer D ve E parametreleri aşırı ince yapı değerine yakın veya büyük olduğunda Mn^{2+} spektrumunda spin–spin yarıma çizgileri gözlenmelidir (5 tane 6' lı grup) ve yönelime bağlı olarak değişmelidir. Halbuki bu spektrumda D ve E parametrelerinden hiç bir katkı gözlenmemiştir. Bu durum D ve E parametrelerinin aşırı ince yapı yarımlarının daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır.

D ve E' nin küçük olması, simetrinin bir hayli yüksek olduğunu göstermektedir. Burada Mn^{2+} kompleksi oldukça düzgün oktahedral yapıda olmalıdır. Mn^{2+} iyonunun çekirdeği ($I=5/2$) ile aşırı ince yapı etkileşimi sonucunda EPR spektrumu altı eşit çizgiye yarılır (Abragam ve Bleinay, 1970; Weil ve ark, 1993, Montegrossi ve ark., 2006). Spektrumda değişik sıcaklıklarda dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir.

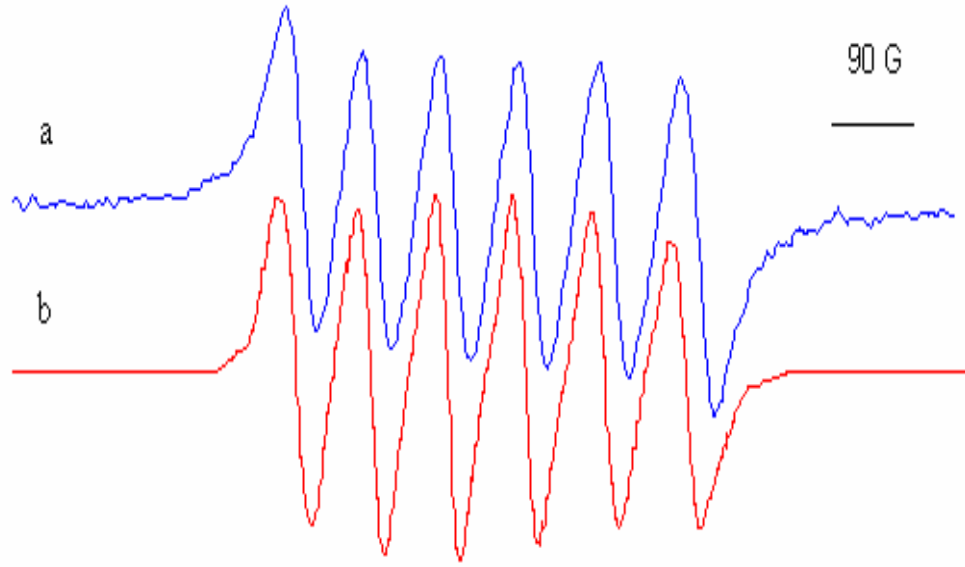
Bulunan değerlerle Mn^{2+} iyonu için Hamiltonienini yazabiliriz.

$$H = \beta H \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_{x^2-y^2}) \quad (4.1.8)$$

Üstteki denklemde daha yüksek mertebeden etkileşme terimleri çok küçük olduğundan ihmal edilmiştir.

Tablo 4.3. $[Mn(acs)_2(2-pic)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin EPR Parametreleri

	g	A	
Ölçüm	2.003	90 G	
Simülasyon	2.003	$A_{ }=90\text{ G}$	$A_{\perp}=85\text{ G}$



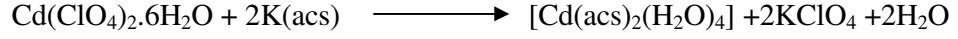
Şekil 4.6. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin a) toz spektrumu ve b) simülasyonla elde edilen spektrumu

Bulunan değerler CaCO_3 (kalsit, ya da mermer) içinde, Ca^{2+} iyonu ile yerdeğiştiren Mn^{2+} yapılarında görülen değerlere oldukça yakındır (Montegrossi ve ark., 2006; Gunasekaran ve Anbalagan, 2007). Bu durum yapının oldukça düzgün oktahedral simetride olduğunu göstermektedir.

4.1.5. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

4.1.5.1. Mn^{2+} iyonu katkılanmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin hazırlanması

Daha önceden hazırlanmış olan $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ bileşiğinin alkol çözeltisinin içine %1 oranında $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ katılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Genel reaksiyonun gösterilimi:

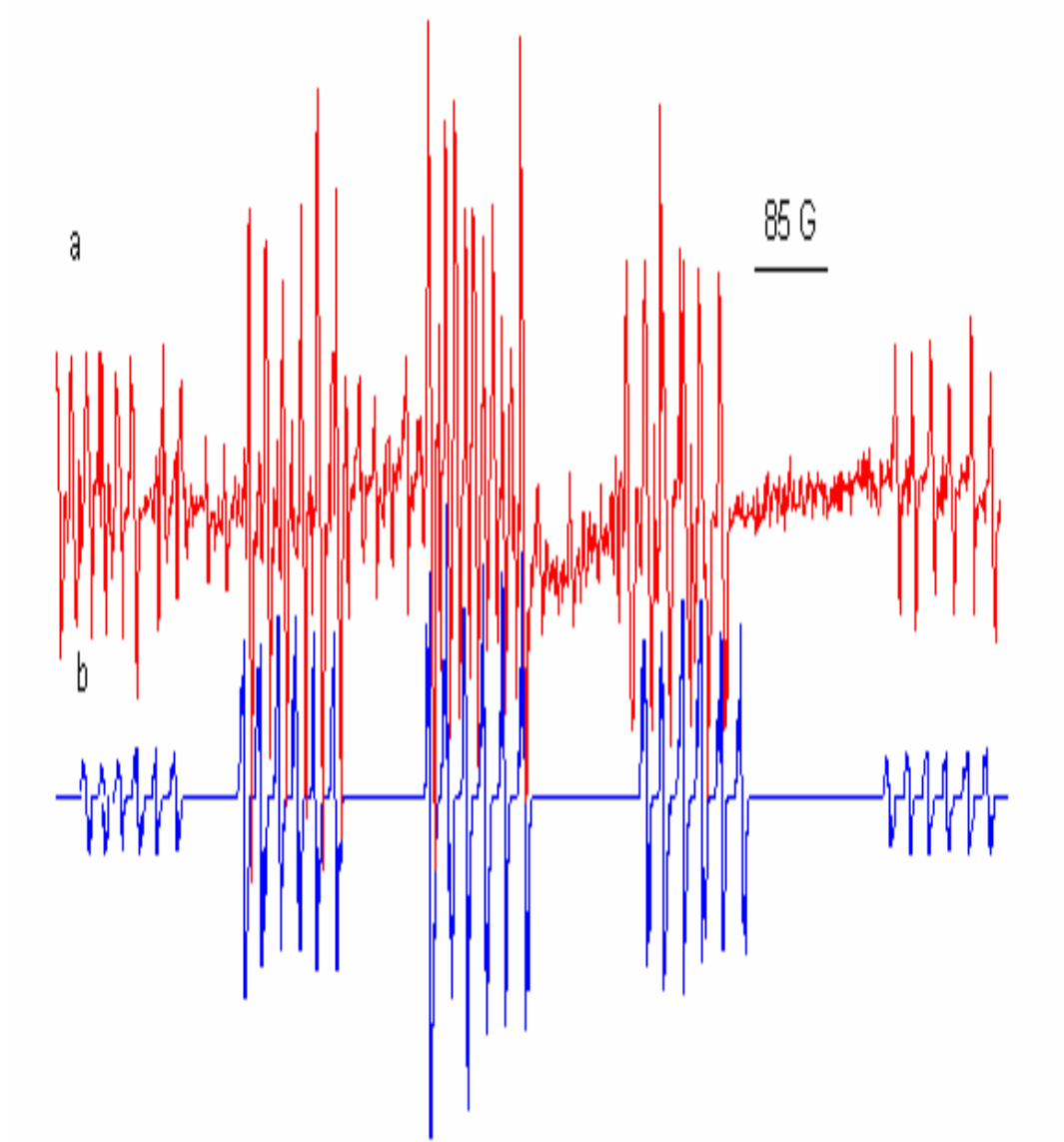


4.1.5.2. Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

Mn^{2+} katkı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin her üç dik eksen etrafında (üç dik düzlemde) 0° ile 180° arasında 10° aralıklarla spektrumlar alınmıştır. Ayrıca numunenin toz spektrumu da alınmıştır.

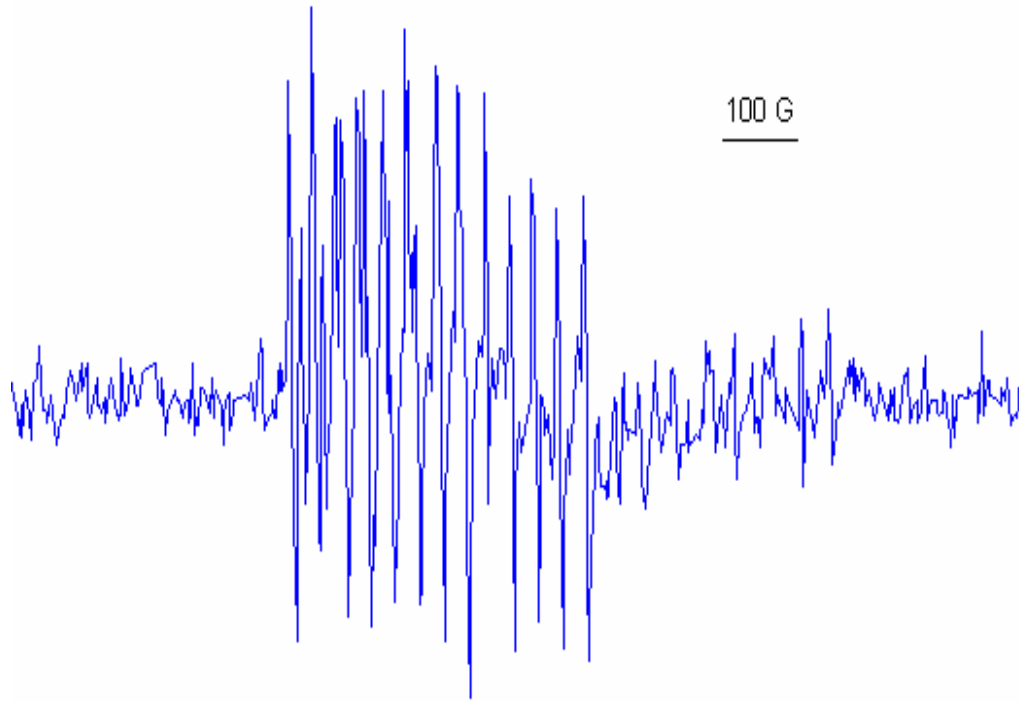
Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristali her üç dik eksen etrafında çevrilerek alınan spektrumlarda çoğu yönelimdeki çizgiler çözümlenememiştir. Manyetik alan Mn^{2+} katkı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin esas eksenlerine paralel olduğunda oluşan spektrum Şekil 4.7' de ve bu eksene dik olduğunda oluşan spektrum Şekil 4.8' de verilmiştir. Diğer yönelimlerde çizgi sayısı çok fazla olur ve üst üste binmesi nedeniyle çözümlene yapılamamıştır.

Şekil 4.7' de her biri için 6 çizgiden oluşan 5 grup açıkça görölmektedir. Şekil 4.8' de bu 5 grubun toplam hali görölmektedir. Şekil 4.7' deki spektrumda görüleceği gibi en az iki site ve her bir site için $5 \times 6 = 30$ çizgi vardır. Dolayısıyla toplam çizgi sayısı en az 60 olacaktır ki bunun çözümlenmesi de bir hayli zordur.



Şekil 4.7. Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 2. eksen 150° deki a) spektrumu b) simülasyonu

$S=5/2$ spine sahip Mn^{2+} iyonunda, D ve E yarılmaları Şekil 4.7' de maksimum, Şekil 4.8' de minimum değerdedir. Bu spektrumlardan ölçülen ve simülasyondan bulunan g, A, D ve E değerleri Tablo 4.4' de verilmiştir.

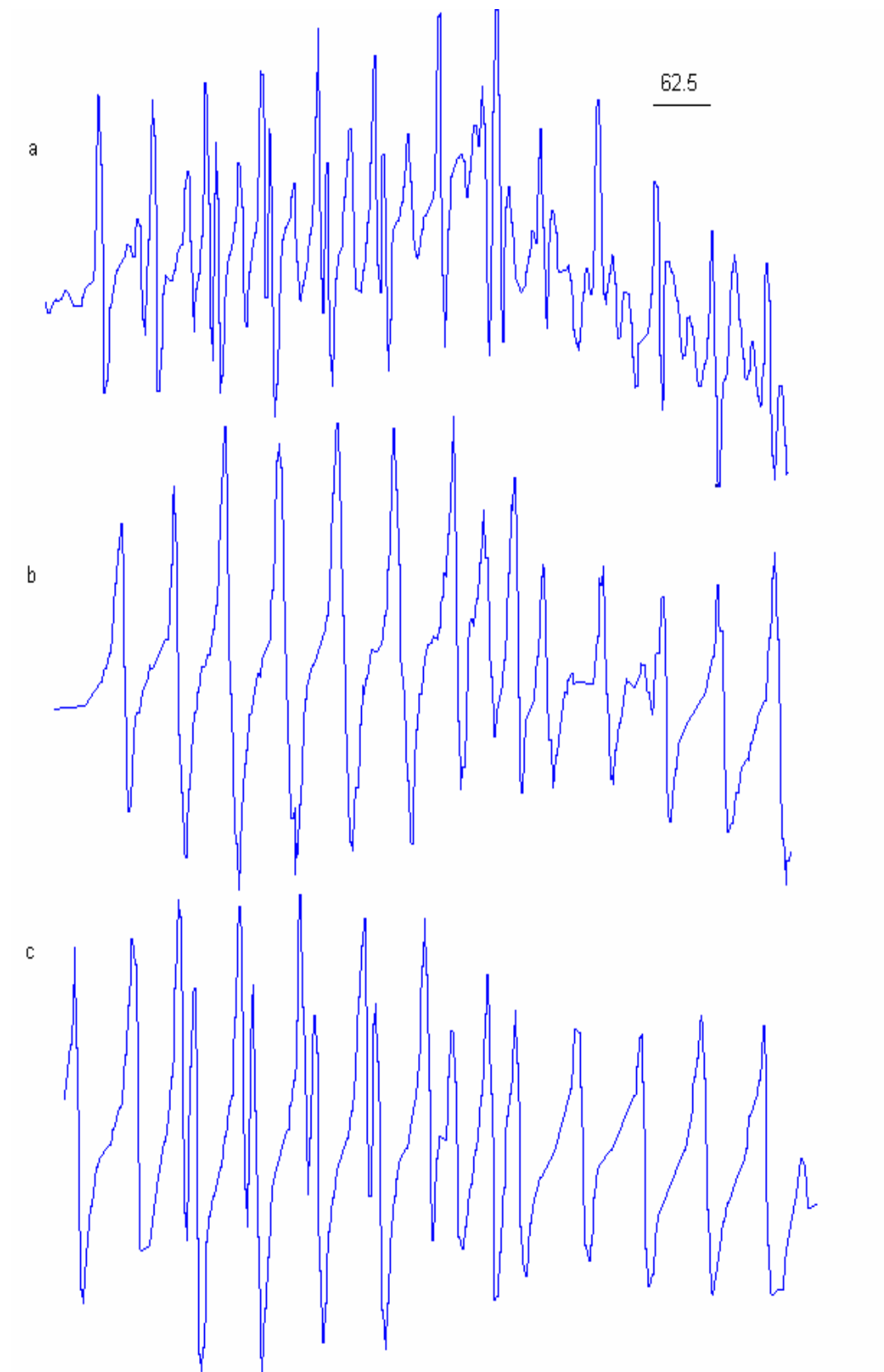


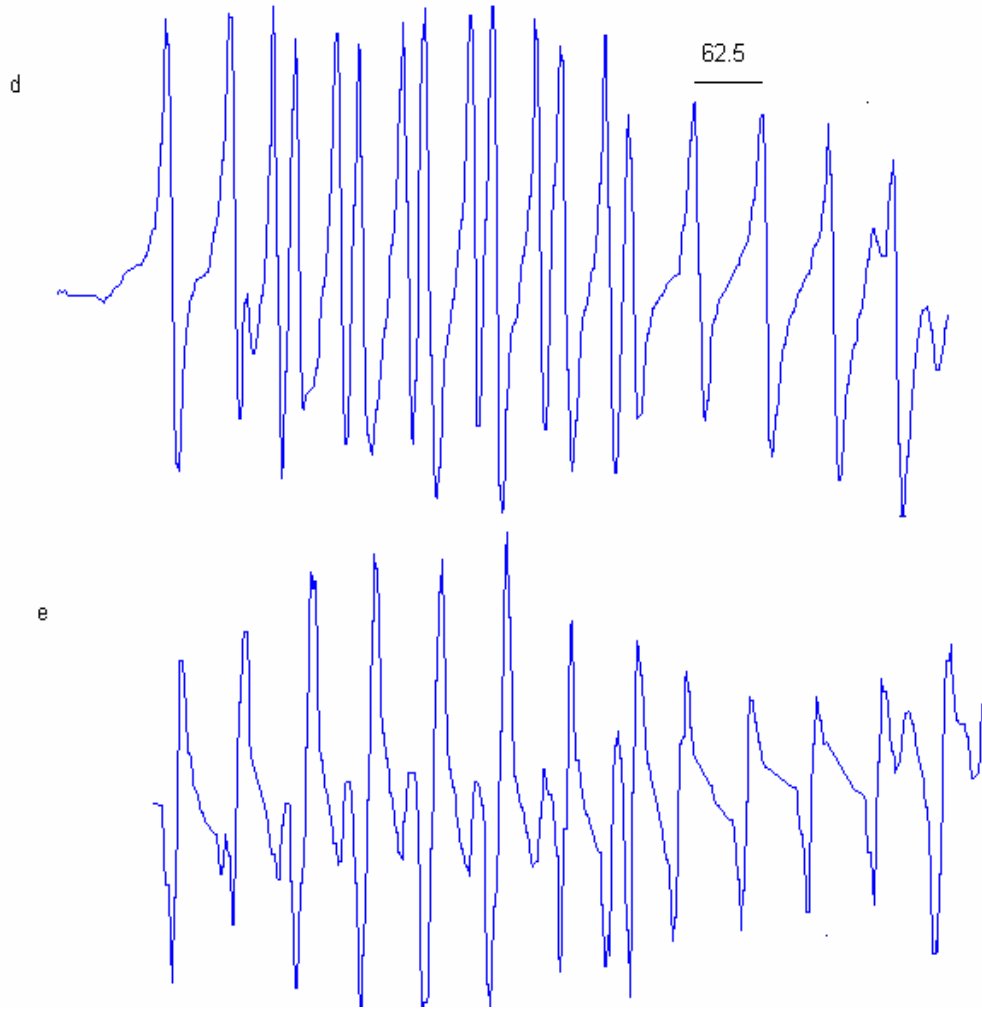
Şekil 4.8. Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 1. eksen 150° deki spektrumu

Tablo 4.4. Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 2. eksen 150° deki simülasyondan bulunan g , A , D ve E değerleri

$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$	$A_{\perp}$	D	E
2.00	2.00	90	86	-485	-280

Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 50°C , 60°C , 70°C , 80°C , 100°C , 120°C sıcaklıklarında ve her bir sıcaklıkta tekrar oda sıcaklığına soğutularak spektrumları alınmıştır, Şekil 4.9.



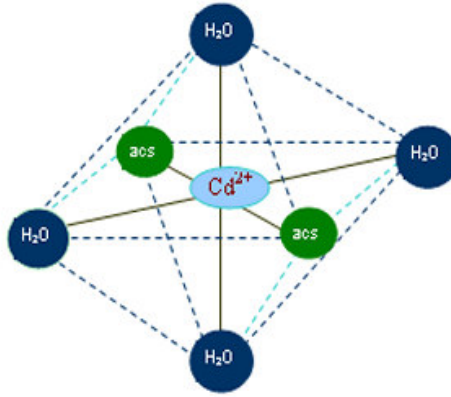


Şekil 4.9. Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ tek kristalinin farklı sıcaklıklardaki EPR spektrumları: a) Oda sıcaklığı, b) 60 °C, c) 80 °C, d) 100 °C, e) 120 °C den sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulmuş spektrumları

Şekil 4.9' da tek kristalin herhangi bir yöneliminde $M_S = 1/2$ ve $M_S = -1/2$ geçiş çizgilerinin sıcaklıkla değişimleri verilmektedir. Spektrumlarda Mn^{2+} iyonunun oluşturduğu iki yere (site) ait çizgiler iç içe geçmiş görülmektedir. Bu yönelimde aynı bölgenin farklı sıcaklıklarda aşırı ince yapı yarılmasında ve g değerinde ölçülebilir bir değişim gözlenmezken iki ayrı yere ait çizgilerin 60 °C' de tamamen üst üste geldiği, sıcaklığın yükselmesiyle kaymanın aynı yönde devam ettiği gözlenmiştir. 100 °C' de

çizgilerin üst üste gelmeleri nedeniyle genlik maksimum olurken 120 °C’ de çizgilerde titreşim ve engelli dönmenin artması nedeniyle genişleme sonucunda genlik azalmaya başlamıştır. Tekrar oda sıcaklığına düşürüldüğünde spektrum eski halini almaktadır. Bu durum değişimin geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. Ancak değişim yapının faz geçişini göstermemektedir. Çünkü; yapının çizgi geçişi, geçiş sıcaklığından sonra değişimin durmasını gerektirmektedir. Halbuki buradaki değişim, Mn^{2+} iyonunun spinleri arasındaki dipolar etkileşmenin sıcaklığa duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır (Tapramaz, 1991).

Bu değişimi çözümlenebilir spektrumlarda ölçebiliriz, ancak çalışma konusu spektrumda iki farklı ΔM_S geçişine karşılık gelen çizgiler arası ΔG farkları, yani *D* ve *E* parametreleri yönelime bağlı olarak açıkça ölçülememiştir.



Şekil 4.10. $[Cd(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinin önerilen yapısı

Gözlenen yapı kısmen bozulmuş bir oktahedral simetrideki Mn^{2+} kompleksinden kaynaklanmaktadır. D ve E parametreleri aşırı ince yapı değerlerine göre oldukça büyüktür. Değerler benzer yapılarla aynı mertebelerdedir (Anandalakshimi ve ark., 2004; Ai-Jie ve ark, 2006). Bu çalışmaya paralel yürütülen benzer yapıdaki kompleksler üzerinde yapılan termik analiz ölçümleri de acesülfam ve akua ligantlarının Şekil 4.10’ da görülen yapısını desteklemektedir. İki aqua ligandı oktahedronun tepe (apeks) noktalarında, diğer iki aqua ligandı acesülfam ile birlikte düzlemde köşegenlerde bulunmaktadır. Ligantların bu biçimdeki yerleşimi yapının simetrisini etkilenmekte ve simetriyi kısmen bozmaktadır.

4.2. Işınlama İle Oluşturulan Acesülfam Komplekslerinin EPR Çalışması

İyon katkılandırma yanında, yüksek enerjili radyasyona maruz bırakılan acesülfam içeren karışık ligantlı koordinasyon bileşiklerinin içinde tuzaklanan radikallerin veya paramanyetik bozuklukların da incelemesi yapılmıştır. Gamma radyasyonuna maruz bırakılan bileşiklerden içinde paramanyetik bozukluk olanlar şunlardır: $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Bu bileşiklerde oluşan paramanyetik bozuklukların tartışması aşağıda yapılmıştır.

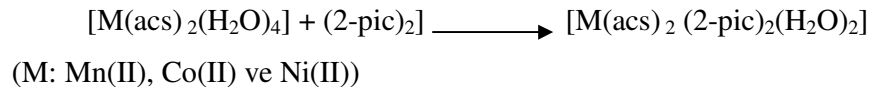
4.2.1. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristallerinin hazırlanması

a) $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin hazırlanması

0.5 mmol (0.23g) $[\text{Co}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksi 40 ml etanolde çözüldü. Üzerine 1 mmol (0.079 g) pikolin 40 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve 50 °C' de 3 saat karıştırıldı. Oluşan pembe renkli kristaller etanol ile yıkandı ve vakumda kurutuldu (Adıyaman, 2005).

b) $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek kristalinin hazırlanması

2 mmol $[\text{Ni}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksi 50 cm³ asetonda çözüldü. Üzerine 4 mmol 2-metil piridinin 40 ml asetondaki çözeltisi ilave edildi ve 50 °C' de 3 saat karıştırıldı. Oluşan kristaller aseton-dikloroetan karışımı (veya metanol) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ genel formülüne sahip komplekslerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (İçbudak ve ark., 2007).



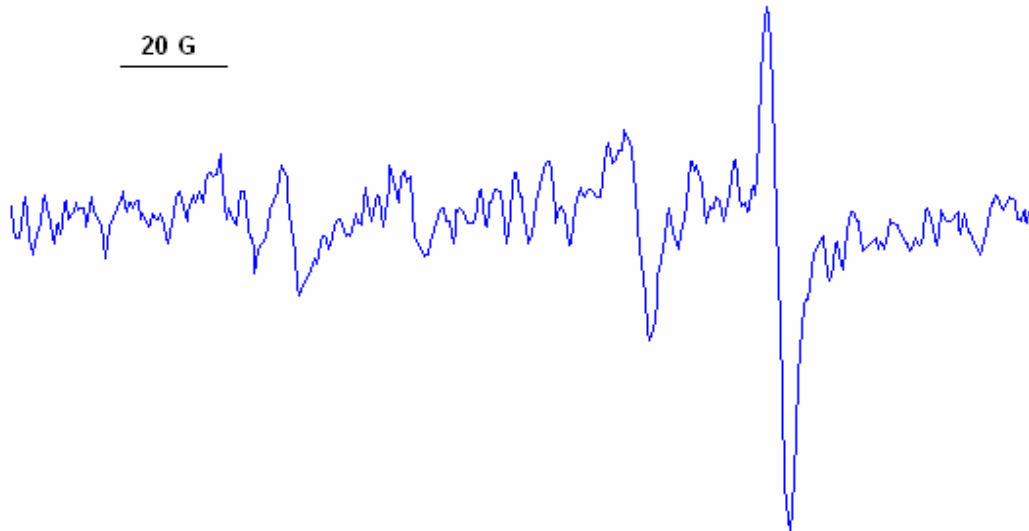
4.2.2. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Komplekslerinin Işınlanması

Sarayköy Nükleer Araştırma Enstitüsünde bulunan Co-60 kaynağından çıkan γ -radyasyonuna bırakılarak oluşturulmuştur ve bazı radikallerin tuzaklandığı görülmüştür. Alınan doz yaklaşık 60 kGy' dir.

4.2.3. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

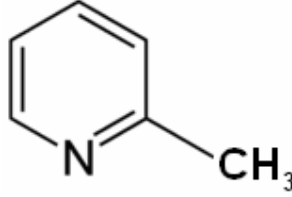
Gamma radyasyonuna maruz bırakılan $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristali farklı mikrodalga güçlerinde ve 0° den başlanıp 10° ar derece arttırılarak 180° ye kadar spektrumlar alınmıştır.

$[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinde izotropik $g = 2.0036$ değerine sahip düşük şiddette tek bir çizgi ve daha düşük alanda çözümlenemeyen zayıf anizotrop çizgiler görülmüştür.



Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin 1. ekseninde 120° de alınan EPR spektrumu

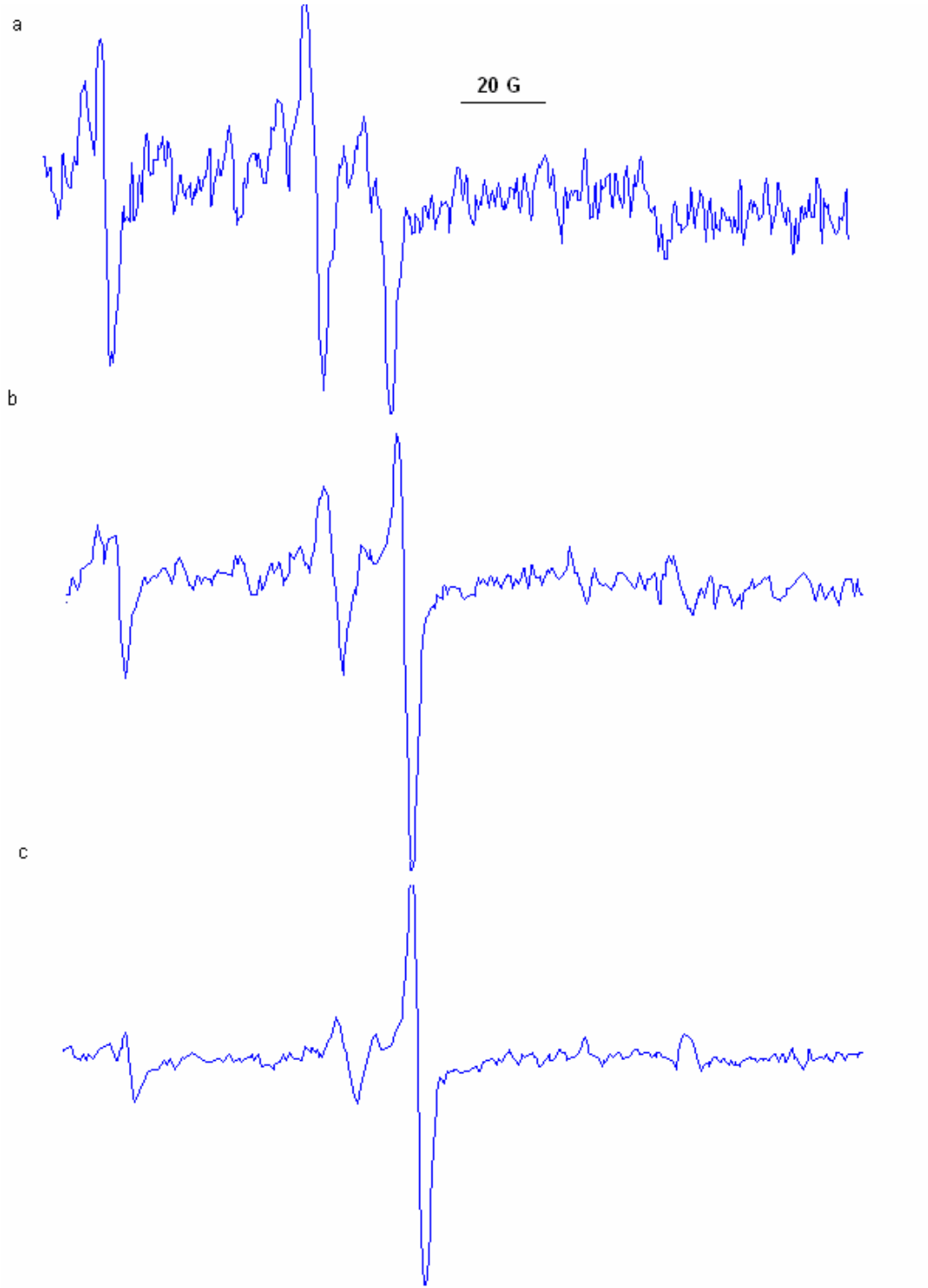
Çizgiler yapıdaki pikolin halkasından gelmektedir. Bu tür halkalı yapılarda g değeri serbest elektron değerine yakın bölgelerde bulunur (Tachikawa ve ark. 2001; Dmitriev ve Zhitnikov, 2001). Bu yapıda, eser miktardaki safsızlıklar ve paramanyetik bozukluklar dışında oluşabilecek paramanyetik yapı, aşağıda tartışılan $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ radikali dışında bu tür bir halkalı yapıdır.



Şekil 4.12. α -pikolin(2 picolin veya 2-metilpridin)

Işınlanan pikolin içermeyen ve bu çalışmaya konu olan diğer acesülfam bileşiklerinde herhangi bir radikal veya bozukluk oluşturmamaktadır. Dolayısıyla oluşan paramanyetik merkez pikolinden kaynaklanmaktadır. Pikolin halkasına bağlı hidrojenlerden birinin kopması sonucu halka üzerinde kalan π elektronu tek bir çizgi vermektedir.

Diğer anizotrop çizgilerde, yüksek mikrodalga gücünde daha rahat gözlenebilmekte iken düşük mikrodalgada oldukça zayıf gözlenebilmiştir (Şekil 4.11). Molekülün yapısında bu tür radikallerin oluşumu mümkünse de, zayıf olanların, ortamda bulunan çok az miktardaki safsızlıklardan kaynaklandığı söylenebilir.

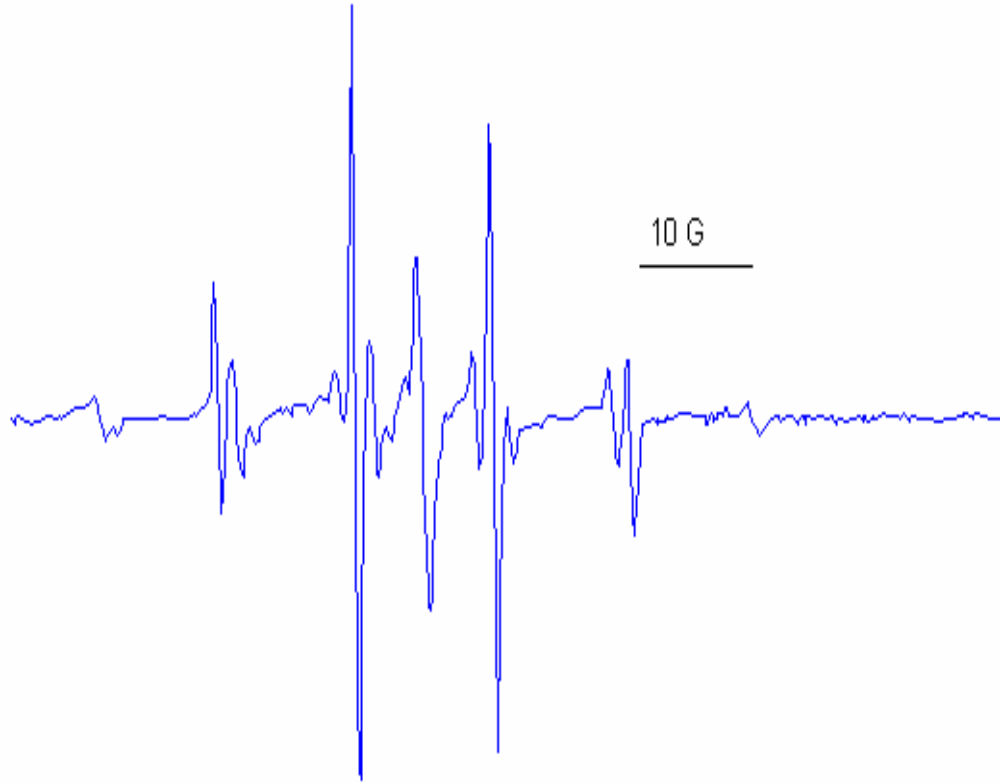


Şekil 4.13. $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin a) 2dB b) 9dB c) 16 dB’ deki spektrumları

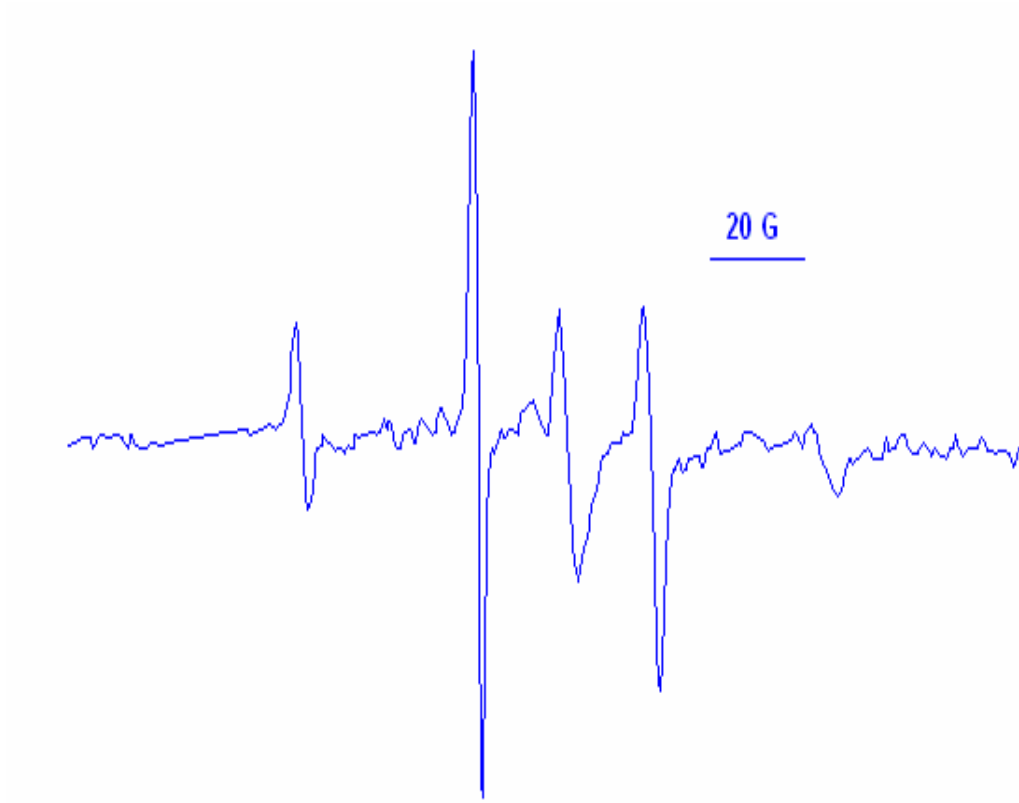
4.2.4. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

Kompleksin 0° den başlanıp, 10° ar derece arttırılarak 180° ye kadar spektrumları ve toz spektrumu alınmıştır. $g=2.006$, $a=24$ G bulunmuştur. Spektrumun izotropik olduğu görülmektedir. $g=2.006$ ile halkaya ait izotropik tek bir şiddetli çizgi görülmektedir.

$[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde bulunan çizgilere benzer anizotrop çok sayıda çizgi bu yapıda da görülmektedir.



Şekil 4.14. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin 1. ekseninde 30° de alınan EPR spektrumu



Şekil 4.15. $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin toz spektrumu

4.2.5. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin EPR Çalışması

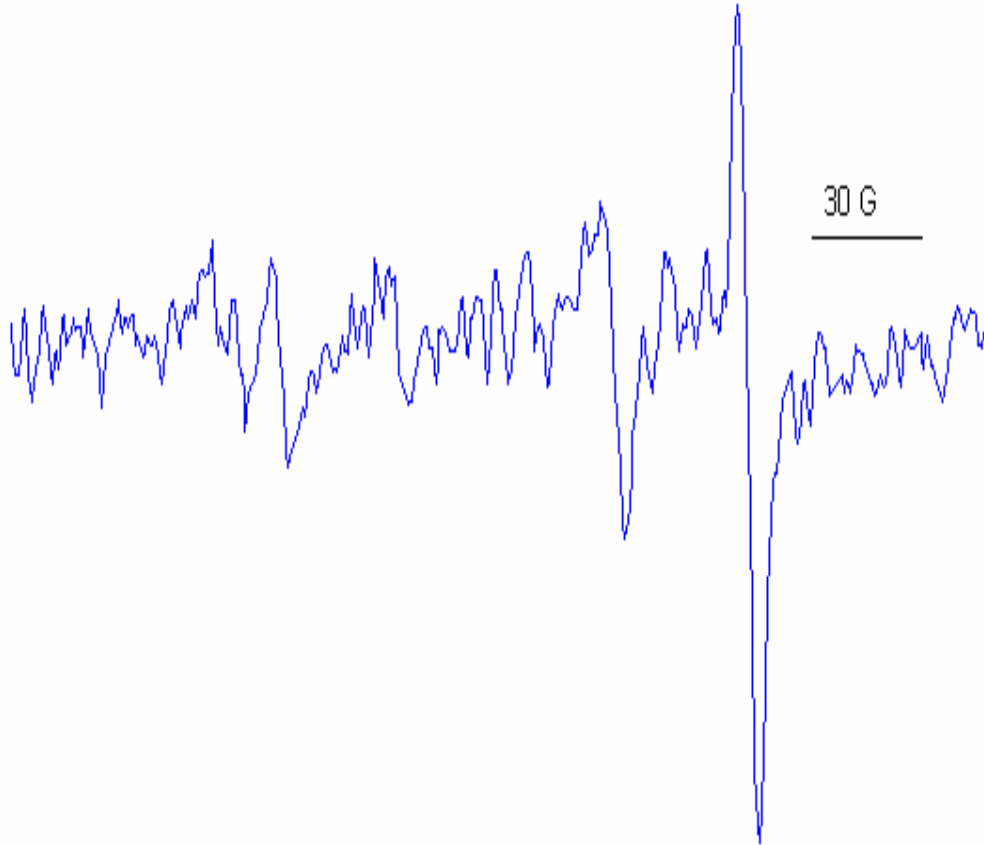
4.2.5.1. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin hazırlanması

Karışık ligantlı metal acesülfam komplekslerinin sentezinde, $[\text{M}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ {M: Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II), Cd(II), Zn(II)} genel formülüne sahip; bis(acesülfamato)tetraakuametal(II) kompleksinden çıkılmıştır. Başlangıç maddesi olarak kullanılan bu kompleksler, acesülfamın potasyum tuzu ve metalin perklorat tuzunun reaksiyonu ile sentezlendi (Adıyaman, 2005).

$[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristali Co-60 kaynağından çıkan γ ışınlarına maruz bırakılarak 60 kGy doz alacak biçimde ışınlanmıştır.

4.2.5.2. $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Tek kristalinin Spektrumlarının Alınması, Ölçülmesi, Hesaplamalar, Sonuçlar ve Tartışmalar

Gamma radyasyonuna maruz bırakılan $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin her üç dik eksen etrafında (üç dik düzlemde) farklı açılarda spektrumları alınmıştır. Ancak spektrumda bir değişim gözlenememiştir. Spektrumda $g = 2.0027$ olan tek ve izotropik bir çizgi vardır (Şekil 4.16). $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinde gözlenen bu çizgi, Kesim 4.2.3 de ele alınan $\text{Co}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ kompleksinde gözlenen çizgi ile, yani paramanyetik bozukluğa benzer biçimde halkalı yapıda tuzaklanan bir elektrona aittir. Bu iki komplekste ölçülen g değerleri sırasıyla, $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ için 2.0036 ve $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ için 2.0027 dir. Bu iki g değeri arasındaki küçük fark tuzaklanan elektronun ağırlıklı olarak tutulduğu yerle ilgilidir.



Şekil 4.16. Işınlanmış $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ tek kristalinin 1. eksen 130° deki spektrumu

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kromik özellik gösteren ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde sentezlenen acesülfam karışık koordinasyon bileşiklerinin EPR ile incelenmesi yapılmıştır.

Birinci kısımda $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, seyreltilmiş $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$, $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ komplekslerinin toz ve tek kristal EPR çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların içinden $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin sıcaklıkla bazı ligantlarını kaybettiği ve yapının değiştiği gözlenmiştir. Seyreltilmiş $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5)_2]$, $[\text{Mn}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve Mn^{2+} katkılı $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ bileşiklerin EPR parametreleri ölçülmüş ve elektronik yapıları tartışılmıştır.

İkinci kısımda, $[\text{Co}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristalleri Co-60 kaynağından çıkan γ -ışınına tutularak oluşan bozukluklar gözlenmiştir. Her üç yapıda da halka üzerinde, daha çok oksijene yakın bölgede tuzaklanan bir eşlenmemiş elektronun çizgisi ile $[\text{Ni}(\text{acs})_2(2\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ radikali gözlenmiştir. Bu radikal pikolin halkasındaki, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ grubunun kopması sonucunda oluşmaktadır. Bu radikal hızlı döndüğü için sadece izotropik değerleri gözlenmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda aşağıda bazı önerilerden bahsedilmiştir.

$[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksi çalışılmış ve Mn^{2+} iyonları birbirlerine yakın olduğundan komşu Mn^{2+} iyonları arasındaki dipolar etkileşme nedeniyle çalışma zarfın genişlik ve genlik değişimleri üzerinden yapılmıştır. $[\text{Mn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ başka diamanyetik bir örgü içinde seyreltilebilirse ayrıntılı yapısı incelenebilir.

Benzer durum $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ için de geçerlidir. Bu kompleks de benzer yapıda diamanyetik bir örgü içinde seyreltilebilirse ayrıntılı yapısı incelenebilir.

Yoğun olan yapıların hepsi benzer yapıda başka örgüler içinde seyreltilerek, farklı örgülerin yapı özellikleri incelenebilir.

Işınlama sonucu oluşan merkezin bir yapısını gözlemek için başka diamanyetik olan kompleksler de çalışılmıştır.

6.KAYNAKLAR

- Abragam, A. and Bleaney, B., 1970.** Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, 456, Clarendon Pres-Oxford.
- Adıyaman, E., 2005.** Acesülfam-metil Pridin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik, Termik ve Kromotropik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 135s.
- Ai Jie, M.; Ju-Fen, L.; Xiao-Yu, K.; Hui, W.; Xiao- Ming, 2006.** Theoretical Study of Electron Paramagnetic resonance Spectrum and Local Lattice Distortion for Mn^{2+} in $Al_2O_3: Mn^{2+}$ System, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 306(1), 130-134.
- Anandalakshimi, H.; Sougandi, I.; Velavan, K.; Venkatesan, R.; Rao, P.S., 2004.** Single Crystal EPR Studies of Paramagnetic İons Doped Zinc Potassium Phosphate Hexahydrate Part III : $Mn(II)$ -a case of Rhombic Distortion, Spectrochimica Acta Part A, 60, 2661-2666.
- Apaydın, F., 1991.** Manyetik Rezonans Temel İlkeler deney Düzenekleri Ölçme Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No:3, Ankara.
- Assenheim, H.M., 1966.** İntroduction to Electron Spin Resonance, Hilger and Watts Ltd., London.
- Atherton, N.M., 1973.** Electron Spin Resonance Theory and Applications, Jhon-Wiley and Sons-New York.
- Ayscough, P.B., 1967.** Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen and Co. Ltd., London.
- Bates, C.A.; Moore, W.S.; Standley, K.J.; Stevens, K.W.H., 1962.** Paramagnetiv of Cu^{2+} Ion in a Tetrahedral Crystal Field, Poc. Phys. Soc., Vol. 79, 73-83.
- Bıyık, R., 2006.** Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırımlarının EPR incelemesi, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 60s.
- Bıyık, R.; Tapramaz, R.; Yeşilel, O.Z., 2006.** EPR Spectra of Cu^{2+} Doped $[Zn(sac)^2(dmen)]$ and $[Zn(sac)^2(paen)]$ Single Crystals, Spectrochimica Acta Part A, 5903, 1-5.
- Carrington, A., Mclachlan, A.D., 1969.** İntroduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics.

- Carrington, A., 1974.** Microwave Spectroscopy of Free Radicals, Academic Pres, London-New york.
- Chu, K.C., 1976.** ESR of Vanadyl-Ion-Doped Ammonium Sulfate Single Crystal, Journal of Magnetic Resonance, 21, 151-152.
- Clauss, K.; Jensen H., 1973.** Oxathiazinone Dioxides - A New Group of Sweetening Agents. Angewandte Chemie International Edition, **12** (11), 869–876.
- Çetin, N., 2005.** Bazı Acesülfam Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik, Termik ve Kromotropik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 113s.
- Dmitriev, Yu. A.; Zhitnikov, R.A., 2001.** EPR Study of Methyl Radicals Anisotropy and Tumbling Motion in Low-Temperature Matrices, Journal of Low Temperature Physics, Vol. 122, 163-168.
- Düzün, F., 2007.** VO^{2+} ve Cu^{2+} Geçiş Metal İyonu Katkılı Bazı Arsenik, Maleik ve Pikolin Komplekslerinin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 107s.
- Gerson, F., 1970.** High Resolution ESR Spectroscopy, Jhony-Wiley and Sons. Ltd Translated by Express Translations Service, London.
- Gunasekaran, S.; Anbalagan, G., 2007.** Optical Absrbtion and EPR Studies on Some Naturel Carbonate Minerals, Spectrochimica Acta Part A, 69, 383-390.
- Harriman, J.E., 1978.** The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, Academic Pres, New Y
- Hoffmann, S.K.; Goslar, J., 1982.** Crystal Field Theory and EPR Parameters in D_{2d} and C_{2v} Distorted Tetrahedral Copper(II) Complexes, Journal of Solid State Chemistry, 44, 343-353.
- Hoffmann, S.K.; Goslar, J., 1982.** Crystal Field Theory and EPR Parameters in D_{2d} and C_{2v} Distorted Tetrahedral Copper(II) Complexes, Journal of Solid State Chemistry, 44, 343-353.
- İçbudak, H.; Adıyaman, E.;Çakır, S.; Uyanık, A., 2007.** Synthesis Characterization and Chromotropic Properties of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with bis(acesülfamato)bis(3-methylpyridine) complexes, Transition Metal Chemistry, 32, 864-869.
- Janecka, J.; Vyas, H.M.; Fujimoto, M., 1970.** EPR Spectra of Methyl Radicals in γ -Irradiate Crystals of Sodium Acetate, Anewandte Chemie International Edition, 12 (11), 869–876.

- Jayebalan, T.; Sami, P.; Shunmugasundavam, A.; Murugesan, R., 1999.** EPR Study of Mn(II)-doped $\text{CoH}_6\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: host Site Symmetry and Spin-lattice Relaxation Time, *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 2187-2193.
- Karabulut, B., 1998.** Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{2+} ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 168s.
- Kasthurirengan, S., and Soundararajan, S., 1975.** Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 357-364.
- Liu, T.K.; Yu, J.T.; Lao, S.H.; Lee, C.H.; Huang, Y., and Lii, K.H., 1994.** Electron Paramagnetic Resonance Study of V^{4+} -Doped KTiOPO_4 Single Crystal, *J. Phys. Solids*, 55, 1221-1226.
- Mezbacher, E., 1970.** Quantum Mechanics, Jhon-Wiley and Sons-New York.
- Misra, S.K. and Wang, C., 1989.** EPR of VO^{2+} in $\text{Cd}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single Crystal: Superhyperfine Interaction With Ligan Protons. *Physica B*, 159, 321-329.
- Morton, J.R., and Preston, K.F., 1983.** EPR Spectroscopy of single Crystals Using a Two-Circle Goniometer, *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.
- Montegrossi, G.; Benedetto, F.D.; Minissale, A.; Paladini, M.; Pardi, Romanalli, M., Romei, F., 2006.** Determination and significance of the Mn(II) Zero-Field Splitting (ZFS) interaction in the geochemistry of traverties, *Applied Geochemistry*, 21, 820-825.
- Pake, G.E. and Estel, T.L., 1973.** The Physical Prinsical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, W.A. Benjamin Inc. Advance Book Program, London.
- Padiyan, D.P.; Muthukrishnan, C.; Murugesan, R., 2002.** Single Crystal EPR Studies Mn(II)-doped Sarcasine Cadmium Chloride and Sarcosine Cadmium Bromide Study of Zero-Field Splitting Tensor in İso-Structural Complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 509-517.
- Poole, JR., 1967.** Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Jhon-Wiley and Sons, New York.
- Rao, K.V.S.; Sastry, M.D.; Venkateswarlu, P., 1968.** Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984-4988.
- Romanelli, M.; Romei, F., 2006.** Determination and Significance of the Mn(II) Zero-Field Splitting (ZFS) İnteraction in The Geochemistry, 21, 820-825.

- Satyanaravana, N., 1986.** EPR and Electronic Absorption Studies of Vanadyl Ions in the $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 55-58
- Sroubek, Z., and Zdansky, K., 1966.** *Journal Chemical Physics*, 44, 3078.
- Stefan, M.; Nistor, S.V.; Goovaerts, E.; Niki, M.; Bohacek, P., 2005.** Temperature Dependence of The Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Mn^{2+} Impurity Ions in PbWO_4 Single Crystals, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, 719-128.
- Tabner, B.L., 1976.** *Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Ed. By B.F. Straughan and S. Walkers, Chapman and Hall, London, 209.
- Tapramaz, R., 1991.** Kükürt-oksi, metil sülfenil ve arsenat radikallerinin elektron spin rezonans spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 158 s.
- Tapramaz, R.; Karabulut, B.; Köksal, F., 2000.** EPR Spectra of VO^{2+} and Cu^{2+} ionin Diammonium D-tartrate Single Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1367-1372.
- Tachikawa, h.; Igarashi, M.; Ishibashi, T., 2001.** Abinitio Molecular Dynamics (MD) Calculations of Chyperfine Coupling Constants of Methyl Radical, *Chemical Physics Letters*, 352, 113-119.
- Vasanta, K.; Angeli Mary, P.A.; Dhanuskodi, S., 2002.** EPR and Optical Absrbtion Studies of $\text{VO}(\text{II})$ –Doped Zinc tris Thiourea Sulfate, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 311-316.
- Venkataraman, B., 1996.** Five Decades of India, *Indian Journal of pureand Applied Physics*, 34, 273-305.
- Viswanath, A.K., and Radhakrishna, S., 1991.** EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals, *J. Phys: Chem. Solids*, 52, 227-248.
- Weil, J.E.; Bolton, J.R.; Wertz, J.E., 1993.** *Electron Paramagnetic Resonance*, Canada.
- Wenkateshwarlu, M. And Rao, 1992.** EPR Study of Vanadyl Ion in Tripotassium Citrate, *Solid Srate Communication*, 32, 837-839.
- Wertz, J.E. and Bolton, J.R., 1972.** *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Pratctial Applications*, Mc-Graw-Hill, New York.

7.ÖZGEÇMİŞ

04/07/1983 Ordu/Akkuş' ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ordu' da tamamladıktan sonra 2001 yılının Ekim ayında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne başladı. 2002 yılının Şubat ayında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne yatay geçişle geldi ve buradan 2005 yılının Haziran ayında bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2005 yılının Ekim ayında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisansa kabul edildi. 2006 yılının Şubat ayında Yüksek Lisansa başladı ve devam etmekte.