

**BAZI ANORGANİK BİLEŞİKLERDE
İRRADİASYON BOZUKLUKLARININ VE
KATKILANDIRILMIŞ VO²⁺ VE
Cu²⁺ İYONLARININ EPR İLE İNCELENMESİ**

DİLEK DEMİR

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ANORGANİK BİLEŞİKLERDE
İRRADİASYON BOZUKLUKLARININ VE
KATKILANDIRILMIŞ VO²⁺ VE
Cu²⁺ İYONLARININ EPR İLE İNCELENMESİ**

DİLEK DEMİR

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Fevzi KÖKSAL
SAMSUN-2008**

**BAZI ANORGANİK BİLEŞİKLERDE
İRRADİASYON BOZUKLUKLARININ
VE KATKILANDIRILMIŞ VO²⁺ VE
Cu²⁺ İYONLARININ EPR
İLE İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışma iki bölümden oluşmuştur. Birinci bölümde VO²⁺ iyonu katkılandırılmış amonyum magnezyum klorür sülfat (NH₄MgClSO₄), baryum hidrojen fosfat (BaHPO₄), amonyum çinko klorür sülfat (NH₄ZnClSO₄) tek kristalleri ve Cu²⁺ iyonu katkılandırılmış amonyum magnezyum klorür sülfat (NH₄MgClSO₄), rubidyum di-hidrojen fosfat (RbH₂PO₄), sezyum karbonat (Cs₂CO₃), sezyum hidrojen karbonat (CsHCO₃), tri-potasyum hidrojen bi-karbonat (K₃H(CO₃)₂) ve rubidyum karbonat (Rb₂CO₃) tek kristallerinin oda sıcaklığında EPR incelemesi yapılmıştır. VO²⁺ katkılandırılmış kristaller için optik soğurma spektrumları kullanılarak moleküler yörünge katsayıları hesaplanmıştır. Kristaller alçak ve yüksek sıcaklıklarda EPR ile incelenmiş Jahn-Teller etkisi ve faz geçişi çalışmaları yapılmıştır.

İkinci bölümde ise devekuşu, sülün, hint ve peç tavuğu yumurta kabukları ve diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda ışınlama ve ısıtma işlemleri sonucu oluşan serbest radikallerin EPR ile incelemesi yapılarak, EPR spektroskopisinin farklı alanlardaki uygulamalarına ve dozimetre çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Anahtar kelimeler: EPR, VO²⁺, Cu²⁺, yumurta kabukları, diş, böbrek taşı, deniz kabuğu.

**EPR INVESTIGATION OF
DEFECTS OF IRRADIATION IN SOME
INORGANIC COMPOUNDS AND
Cu²⁺ AND VO²⁺ DOPED IONS**

ABSTRACT

This study consists of two parts. In the first part, the EPR studies of VO²⁺ doped ammonium magnesium chloro sulphate (NH₄MgClSO₄), barium hydrogen phosphate (BaHPO₄), ammonium zinc chloro sulphate (NH₄ZnClSO₄) single crystals and Cu²⁺ doped ammonium magnesium chloro sulphate (NH₄MgClSO₄), rubidium di-hydrogen phosphate (RbH₂PO₄), cesium carbonate (Cs₂CO₃), cesium hydrogen carbonate (CsHCO₃), tri-potassium hydrogen bi-carbonate (K₃H(CO₃)₂) and rubidium carbonate (Rb₂CO₃) single crystals were examined at room temperature.

In the second part of the study, some examples were given for different applications and dosimeter studies of the EPR spectroscopy by investigating the free radicals in the gamma irradiated and heated, egg shells of the ostrich, pheasant, indian, peç and the tooth, kidney stone, seashell.

Key words: EPR, VO²⁺, Cu²⁺, egg shells, tooth, kidney stone, seashell.

TEŐEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim süresince öğrencisi olduğum ve değerli bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a ve Prof. Dr. Beytullah AFŐİN'e katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği	5
2.1.1. Açısal Momentum ve Spin Manyetik Moment	5
2.1.2. Bir Dış Manyetik Alanda Serbest Elektron ve Rezonans Şartı	7
2.1.3. g Faktörü	8
2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	8
2.2.1. Aşırı İnce Yapı Tensörü	11
2.2.2. g Tensörü	13
2.3. EPR'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı	15
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	16
3.1. EPR Spektrometresi	16
3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi	20
3.3. Durulma Zamanı ve Çizgi Genişliği	20
3.4. Kristal Simetrisi ve Deneysel Eksen Takımı	22
3.5. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	24
3.6. Toz Spektrumların EPR ile İncelenmesi	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. VO ²⁺ Katkılandırılmış Amonyum Magnezyum Klorür Sülfat (NH ₄ MgClSO ₄) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	27
4.1.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	28
4.1.2. Sonuçlar ve Tartışma	36
4.2. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Amonyum Magnezyum Klorür Sülfat (NH ₄ MgClSO ₄) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	37
4.2.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	37
4.2.2. Sonuçlar ve Tartışma	46
4.3. VO ²⁺ Katkılandırılmış Baryum Hidrojen Fosfat (BaHPO ₄) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	50
4.3.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	51
4.3.2. Sonuçlar ve Tartışma	57

4.4. VO ²⁺ Katkılandırılmış Amonyum Çinko Klorür Sülfat (NH ₄ ZnClSO ₄) Kristalinin EPR İncelemesi	58
4.4.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	59
4.4.2. Sonuçlar ve Tartışma	63
4.5. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Rubidyum di-hidrojen Fosfat (RbH ₂ PO ₄) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	64
4.5.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	64
4.5.2. Sonuçlar ve Tartışma	62
4.6. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Sezyum Karbonat (Cs ₂ CO ₃) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	69
4.6.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	70
4.6.2. Sonuçlar ve Tartışma	77
4.7. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Sezyum Hidrojen Karbonat (CsHCO ₃) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	78
4.7.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	79
4.7.2. Sonuçlar ve Tartışma	85
4.8. Cu ²⁺ Katkılandırılmış tri-Potasyum Hidrojen bi-Karbonat (K ₃ H(CO ₃) ₂) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	87
4.8.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	88
4.8.2. Sonuçlar ve Tartışma	95
4.9. Cu ²⁺ Katkılandırılmış Rubidyum Karbonat (Rb ₂ CO ₃) Tek Kristalinin EPR İncelemesi	97
4.9.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	98
4.9.2. Sonuçlar ve Tartışma	101
4.10. Çeşitli Yumurta Kabukları ile Diş, Böbrek Taşı ve Deniz Kabuğunda, Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi	103
4.10.1. Devekuşu, Sülün, Hint ve Peç Tavuğu Yumurtasının Kabuklarında, Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi	104
4.10.1.1. Sonuçlar ve Tartışma	107
4.10.2. Diş, Böbrek Taşı ve Deniz Kabuğunda Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi	107

4.10.2.1. Sonuçlar ve Tartışma	102
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	110
6. KAYNAKLAR	116
ZGEMİş	120

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	Aşırı ince yapı sabiti
I	Elektrik akım şiddeti
β	Bohr manyetonu
J	Atomun toplam açısal momentumu
μ_N	Çekirdek manyetik momenti
S	Elektronun spin açısal momentumu
L	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
β_N	Çekirdek manyetonu
\mathcal{H}	Hamiltonien
m_e	Elektronun kütlesi
λ	Spin yörünge çiftlenim sabiti
g	Spektroskopik yarıma faktörü
g_e	Elektronun g faktörü
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bohr yörüngesinde r_o yarıçaplı bir düzlemde, v çizgisel hızı ile dönen q yüklü parçacığın oluşturduğu manyetik dipol moment	5
Şekil 2.2. Serbest elektronun Zeeman enerji düzeyleri	7
Şekil 2.3. $S = \frac{1}{2}$ ve $I = \frac{1}{2}$ spinli bir sistemdeki geçişler	11
Şekil 2.4. Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve doğrultman kosinüsleri	12
Şekil 2.5. Çekirdek spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar a) özdeş çekirdekler ve b) farklı üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı	16
Şekil 3.1. X band EPR spektrometresinin şeması	19
Şekil 3.2. Sıvı ve gaz azotla çalışan değişken sıcaklık sisteminin şeması	20
Şekil 3.3. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksen takımı	24
Şekil 3.4. Aşırı ince yapı olmadığı durumda a) eksensel simetrik b) rombik simetrik EPR spektrumu	26
Şekil 4.1.1. VO^{2+} katkılanmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	28
Şekil 4.1.2. a) VO^{2+} katkılanmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde a^* eksenine ile 40° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	29
Şekil 4.1.2. b) VO^{2+} katkılanmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 170° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	29
Şekil 4.1.2. c) VO^{2+} katkılanmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alanın bc düzleminde b eksenine ile 140° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	29
Şekil 4.1.3. VO^{2+} katkılanmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	30
Şekil 4.1.4. Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı	32

Şekil 4.2.1. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde iken farklı açılarda ($\theta = 50^\circ$, 60° ve 70°) kaydedilen EPR spektrumları	38
Şekil 4.2.1. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde iken farklı açılarda ($\theta = 40^\circ$, 60° ve 80°) kaydedilen EPR spektrumları	39
Şekil 4.2.1. c) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde iken farklı açılarda ($\theta = 130^\circ$, 140° ve 150°) kaydedilen EPR spektrumları	40
Şekil 4.2.2. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve bc düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	41
Şekil 4.2.3. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 123 K'de kaydedilen EPR spektrumu	43
Şekil 4.2.3 b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 123 K'de kaydedilen EPR spektrumu	43
Şekil 4.2.4. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları	44
Şekil 4.2.4. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun 103 K ve 113 K sıcaklıklarında alınan EPR spektrumları	45
Şekil 4.2.5. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun g değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.2.6. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun A değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.3.1. VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	51
Şekil 4.3.2. a) VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin ac düzlemi içinde manyetik alanın a eksenine ile 70° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	52
Şekil 4.3.2 b) VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin	52

<i>ba</i> düzlemi içinde manyetik alanın <i>b</i> eksenini ile 150° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	
Şekil 4.3.2. c) VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinin <i>cb</i> düzlemi içinde manyetik alanın <i>c</i> eksenini ile 60° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	53
Şekil 4.3.3. VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan <i>ac</i> , <i>ba</i> ve <i>cb</i> düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	54
Şekil 4.4.1. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	58
Şekil 4.4.2. a) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin a^*c düzlemi içinde manyetik alanın <i>a</i> eksenini ile 80° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	59
Şekil 4.4.2. b) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin a^*b düzlemi içinde manyetik alanın <i>b</i> eksenini ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	60
Şekil 4.4.2. c) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin <i>cb</i> düzlemi içinde manyetik alanın <i>c</i> eksenini ile 50° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	60
Şekil 4.4.3. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve <i>cb</i> düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	61
Şekil 4.5.1. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken yüksek sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları	65
Şekil 4.5.2. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken düşük sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları	66
Şekil 4.5.3. Farklı fosfat gruplarının şematik gösterimi: (a) lineer polifosfatlar (b) halka şeklinde metafosfatlar ve (c) ultrafosfatlar	68

Şekil 4.6.1. Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	70
Şekil 4.6.2. a) Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve c eksenini ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	71
Şekil 4.6.2. b) Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve a^* eksenini ile 160° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	71
Şekil 4.6.2. c) Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve b eksenini ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	72
Şekil 4.6.3. Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan, a^*b , bc ve a^*c düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	73
Şekil 4.6.4. Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir doğrultuda iken oda sıcaklığından 413 K sıcaklığına kadar yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları	75
Şekil 4.6.5. Cu ²⁺ katkılandırılmış Cs ₂ CO ₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir doğrultuda iken 273 K'den 113 K'e kadar düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları	76
Şekil 4.7.1. Cu ²⁺ katkılandırılmış CsHCO ₃ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	79
Şekil 4.7.2. Cu ²⁺ katkılandırılmış CsHCO ₃ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve a^* eksenini ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu	80
Şekil 4.7.3. Cu ²⁺ katkılandırılmış CsHCO ₃ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan bc , a^*b ve a^*c düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	81
Şekil 4.7.4. Cu ²⁺ katkılandırılmış CsHCO ₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken oda sıcaklığından 393 K'e kadar	83

yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları	
Şekil 4.7.5. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 313 K'den 173 K'e kadar düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları	84
Şekil 4.7.6. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	85
Şekil 4.8.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	87
Şekil 4.8.2. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan c^*b düzleminde ve a eksenini ile 20° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu	88
Şekil 4.8.2. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde ve c^* ile 130° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu	89
Şekil 4.8.2. c) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan c^*a düzleminde ve b eksenini ile 140° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu	89
Şekil 4.8.3. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan c^*b , ab ve c^*a düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	91
Şekil 4.8.4. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde düşük alan bölgesinde gözlenen iki yerin sıcaklıkla değişimi. Düşük alan çizgisinin kristal simetrisinin değişimi sonucunda ayrılması yanında, $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{65}\text{Cu}^{2+}$ izotop çizgileri de açıkça görülmektedir	92
Şekil 4.8.5. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde düşük alan bölgesindeki iki yer için $(H_1 - H_2)$ alanları arasındaki farkın sıcaklıkla değişim grafiği	93
Şekil 4.8.6. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin düşük sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları	94
Şekil 4.9.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı	98

Şekil 4.9.2. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	99
Şekil 4.9.3. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , ba^* ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi	100
Şekil 4.10.1.1. Işınlanmış hint, sülün, devekuşu ve peç tavuğu yumurta kabuklarının oda sıcaklığındaki EPR spektrumları	105
Şekil 4.10.1.2. Işınlanan ve 423 K'de 1 saat tutulan hint, sülün, devekuşu ve peç tavuğu yumurta kabuklarının oda sıcaklığındaki EPR spektrumu	106
Şekil 4.10.2.1. 5.2.1 Işınlanan ve 423 K'de 1 saat tutulan böbrek taşı, diş ve deniz kabuğunun oda sıcaklığındaki EPR spektrumu	108

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının doğrultman kosinüslerine göre ifadeleri.	13
Çizelge 2.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının doğrultman kosinüslerine göre ifadeleri.	15
Çizelge 3.1. Değişik frekans band aralıklarındaki EPR spektrometreleri	16
Çizelge 3.2. Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve rastgele bir yönelimde beklenen yer sayılar	23
Çizelge 3.3. Tek bir EPR sinyalinin üç eksen boyunca çizgi takibi	25
Çizelge 4.1.1. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	31
Çizelge 4.1.2. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinde ve VO^{2+} katkılandırılmış çeşitli kristal örgülerde spin-Hamiltonien ve moleküler yörünge parametreleri	35
Çizelge 4.2.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	42
Çizelge 4.3.1. VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	55
Çizelge 4.3.2. VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinde ve VO^{2+} katkılandırılmış çeşitli kristal örgülerde spin-Hamiltonien ve moleküler yörünge parametreleri	56
Çizelge 4.4.1. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	62
Çizelge 4.6.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	74
Çizelge 4.7.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $CsHCO_3$ tek kristalinde g^2 ve A^2 tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	82

Çizelge 4.8.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde	95
$\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	
Çizelge 4.9.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinde	101
$\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri	

1. GİRİŞ

Bütün spektroskopik çeşitleri moleküllerin, atomların ve çekirdeklerin enerji düzeylerinin belirlenmesi temeline dayalıdır. Bu enerji düzeyleri madde ve ışınım arasında oluşan etkileşmelerle ilişkilidir. Atom, molekül ve çekirdeklerin dönme, titreşim, elektronik geçiş ve spin hareketindeki frekanslarda soğurma ve yayınlanma şeklinde meydana gelen etkileşmeler elektromanyetik spektrumun belirli bir bölgesini oluşturur. Molekül yapısı ile ilgili bilgilerin büyük bir kısmı moleküler soğurulma spektrumunun analizinden elde edilir. Böyle bir spektrum, elektromanyetik ışınım demeti örnek madde içinden geçirildiğinde oluşan şiddet azalmasının, ışınımın dalga boyu veya frekansa karşı ölçülmesi yoluyla elde edilir. Spektrumdaki çizgiler ya da bantlar, molekülün enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelir. Bundan dolayı her bir çizgi ya da bant, iki düzey arasındaki enerji farkının bir ölçüsüdür.

Elektromanyetik ışımaya, yayılma doğrultusuna ve birbirine dik düzlemde titreşen elektrik ve manyetik alanlar olarak da bakılabilir. Çoğu durumlarda moleküllerle etkileşen elektrik alan bileşenidir. Soğurulmanın olabilmesi için iki temel şart sağlanmalıdır: (i) Kuantum enerjisi molekülün enerji düzeyleri arasındaki farka karşılık gelmelidir, (ii) Titreşen elektrik alan bileşeni moleküldeki titreşen elektrik dipolü uyarmalıdır (Wertz ve Bolton, 1972).

Elektron paramanyetik rezonans (EPR), bir manyetik alanda, eşlenmemiş elektron spinleriyle, mikrodalganın rezonans absorpsiyonunun gözlemlenmesine dayanan fiziksel bir yöntemdir. EPR, 1945 yılında Zavoisky tarafından keşfedilmiş ve gelişimini sürdürmüştür (İkeya ve ark., 1993).

Bir maddenin EPR spektroskopisi ile incelenebilmesi için eşlenmemiş bir elektrona sahip olması gerekir. Atom veya molekül yörüngelerinin birinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere, *paramanyetik madde* denir. Paramanyetik maddedeki eşlenmemiş elektronlar kendi eksenleri etrafında dönme hareketi yaparlar, buna *spin* hareketi denmektedir. Manyetik alanın olmadığı bir ortamda spin hareketi gelişigüzel yönelirken, madde manyetik alana konulduğunda alanla etkileşerek alana paralel ya da antiparalel yönelir. Alana paralel yönelenler yüksek enerjili, antiparalel olarak yönelenler düşük enerjili duruma karşılık gelir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşer. Sisteme bu iki enerji durumu arasındaki farka eşit bir enerji verildiğinde, alana antiparalel yönelen elektronlar alana

paralel olarak yönelirler ve bu durum EPR spektroskopisinde bir soğurma çizgisi olarak kaydedilir. Böylece iki spin durumu arasında spektroskopik bir geçiş oluşur ve spin durumları arasındaki bu geçişler EPR spektrumunda gözlenir (Atherton, 1973; Pake ve Estel, 1973; Carrington, 1974; Weil ve ark., 1993).

EPR sadece spin geçişleri ile ilgilenir. Spin geçişleri dış manyetik alanın yanında ve çekirdek spini sıfırdan farklı atomlar ve diğer paramanyetik merkezlerin oluşturduğu yerel manyetik alandan da etkilenirler. Bu nedenle EPR tekniği ile paramanyetik merkezin çevresi hakkında da bilgi edinilir. EPR tekniği ile;

1. Geçiş metal iyonlarını içeren yapılar,
2. Katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller,
3. Katılardaki değişik nokta kusurları,
4. Birden çok eşlenmemiş elektrona sahip olan sistemler

incelenebilir. Puls veya Fourier Transform elektron spin rezonans göz önüne alınırsa, spin durulma spin dinamiği hakkında bilgi edinilir. Sürekli dalga rezonansında ise, elektron paramanyetik rezonans tekniği ile incelenen madde hakkında bilgi veren dört temel özellik vardır:

1. Çizgi konumu.
2. Çizgi yarılmaması.
3. Çizgi genişliği.
4. Çizgi şiddeti.

Bu özelliklerden yararlanılarak, incelenen paramanyetik madde ve etkileştiği çekirdekler hakkında bilgi edinilir .

EPR spektroskopisi ile paramanyetik maddelerin yanında diamanyetik özellikteki maddeler de çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda paramanyetik hale getirilerek incelenebilmektedir. Diamanyetik özellikteki bir maddeye, paramanyetik özellik kazandıran fiziksel ve kimyasal yöntemler şunlardır:

Fiziksel yöntemler

1. Yüksek enerjili fotonlarla ışınlama (γ , X, UV).
2. Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlama (e,p,n).
3. Isıtma.
4. Mekanik kuvvetler.

Kimyasal yöntemler

1. Kimyasal reaksiyonlar.
2. Spin etiketleme.
3. Madde içine paramanyetik iyon katkılandırılması.

Kristal içine geçiş metal iyonları katkılandırılarak oluşturulan paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde, deneysel olarak spin-Hamiltonien parametreleri belirlenir. Bu parametreler ile kristaldeki paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilmektedir (Abragam ve Blaney, 1970; Wertz ve Bolton, 1972). Bu amaçla özellikle paramanyetik merkezin manyetik alanla etkileşmesinden yararlanılmaktadır (Chu,1976; Misra ve Wang, 1989). En yaygın biçimde kullanılan geçiş metal iyonları VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarıdır. VO^{2+} iyonu katkılandırılmış diamanyetik tek kristallerde vanadil iyonu için soğurma spektrometresi ile belirlenen d-d geçiş enerjileri ve EPR spektrometresi ile belirlenen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak eşlenmemiş elektronun bulunduğu taban durumu açıklanabilmektedir (Rao ve ark., 1968; Misra ve ark., 1991; Chand ve ark., 1993). Cu^{2+} katkılandırılmış yapılarda ise paramanyetik iyon için temel durum dalga fonksiyonu ve Jahn-Teller olayı oldukça yaygın biçimde incelenmektedir (Hoffmann ve Goslar, 1982; Satyanarayana, 1986; Rao ve ark., 1992; Köksal ve ark., 1996).

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi, serbest radikallerin doğrudan belirlenebildiği tek spektroskopi tekniğidir (Halliwell ve Gutteridge, 1999). EPR, serbest radikallerin ve bu radikallerin çevrelerine ve moleküler hareketlerine karşı duyarlılıklarının keşfedilmesini sağlar (Evans, 1979). Serbest radikallerin yaşam üzerinde doğrudan etkileri vardır. Bu nedenle, fizik, kimya, biyoloji, tıp, jeoloji, astrofizik gibi farklı bilim dallarında ve ilaç, kozmetik, tekstil, gıda gibi sektörlerde radikallerin kaynakları ve etkileri üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır (Roots ve Okada, 1972; Kominami ve ark.,1977; Desrosiers ve Simic, 1988; Desrosiers ve McLaughlin, 1989; Goodman ve ark., 1989). Bir eşlenmemiş elektrona (değerlik elektronu) sahip olduklarından bu radikallere serbest radikaller denilmektedir. Serbest radikaller gama ve X-ışınları ile ışınlama (radyoliz) ve mor ötesi ışınlarla ışınlama (fotoliz) gibi uygulamalar sonucunda oluşurlar.

EPR deneyleri, radikallerin tespiti ile ortamda radyasyonun varlığını gösterebilmektedir. Bu nedenle EPR spektroskopisi, nükleer kazalardan ya da

radasyonun yayıldığı çeşitli uygulamalardan sonra, cansız varlıklarda, hayvanlarda ve insanlarda radasyon tespiti ve radasyon dozimetresi çalışmalarında uygulanabilecek bir teknik olarak bilinmektedir. EPR spektrometresi ile bu amaçla yumurta kabuklarının incelenmesi sonucunda, yumurta kabuklarının radasyon tespiti ve dozimetresi olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir (Engin ve Demirtaş, 2003). Diş minesi, deniz kabuğu ve böbrek taşı gibi incelemeler, EPR spektroskopisinin dozimetre ve yaş tayini uygulamalarına birer örnektir.

Bu alışma iki bölüme ayrılmıştır. Birinci bölümde VO^{2+} iyonu katkılanırılmış amonyum magnezyum klorür sülfat ($NH_4MgClSO_4$), baryum hidrojen fosfat ($BaHPO_4$), amonyum çinko klorür sülfat ($NH_4ZnClSO_4$) tek kristalleri ve Cu^{2+} iyonu katkılanırılmış amonyum magnezyum klorür sülfat ($NH_4MgClSO_4$), rubidyum dihidrojen fosfat (RbH_2PO_4), sezyum karbonat (Cs_2CO_3), sezyum hidrojen karbonat ($CsHCO_3$), tri-potasyum hidrojen bi-karbonat ($K_3H(CO_3)_2$), rubidyum karbonat (Rb_2CO_3) tek kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır.

İkinci bölümde ise EPR spektroskopisinin farklı alanlardaki uygulamalarına ve dozimetre çalışmalarına örnek teşkil etmek üzere; devekuşu, sülün, hint ve pe tavuğu yumurta kabuklarında ve diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda işnleme ve ısıtma işlemleri ile oluşan serbest radikallerin EPR incelemesi yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

2.1.1. Açısal Momentum ve Spin Manyetik Moment

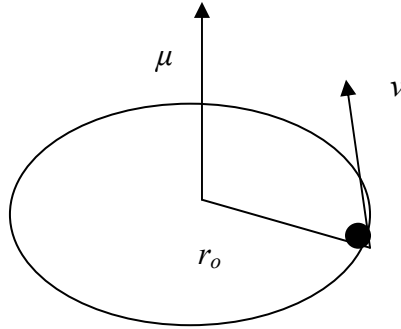
Klasik fizikte, sürekli değerler alabilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik olan ölçülebilen büyüklüğe açısal momentum denmektedir. Kuantum fiziğinde ise açısal momentum sadece belirli değerleri alabilen vektörel bir büyüklük olarak tanımlanmaktadır. xy düzleminde dönme hareketi yapan bir parçacık için açısal momentum klasik olarak,

$$L_z = (r \times P)_z = mvr_o \quad (2.1.1)$$

biçimindedir. Burada r_o Bohr yörüngesinin yarıçapı, v hızı ve m ise bu yörüngede v hızıyla dönme hareketi yapan parçacığın kütlesini göstermektedir. Bu parçacığın dairesel yörüngede oluşturacağı akım,

$$I = \frac{qv}{2\pi r_o} \quad (2.1.2)$$

olacaktır. Meydana gelen akım nedeniyle dönme düzlemine dik yönde manyetik dipol moment oluşur (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Bohr yörüngesinde r_o yarıçaplı bir düzlemde, v çizgisel hızı ile dönen q yüklü parçacığın oluşturduğu manyetik dipol moment

Parçacığın yörüngesinin alanı A olmak üzere dipol momentin değeri,

$$\mu_z = IA \quad (2.1.3)$$

ile verilir. Burada $A = \pi r_o^2$ değeri Denk. 2.1.2 ve Denk. 2.1.3'de yerleştirilirse,

$$\mu_z = \frac{qvr_o}{2} \quad (2.1.4)$$

bulunur. Denk. (2.1.4) m ile çarpılıp bölünürse,

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

elde edilir. Burada $\beta = \frac{q\hbar}{2m}$ Bohr manyetonu tanımlanırsa Denk.(2.1.5) aşağıdaki gibi tanımlanır.

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

açısal momentumun z bileşeni kuantumludur ve değeri $L_z = m_l \hbar$ 'dır. Burada $m_l, +l$ den $-l$ ye kadar değerler alır ve yörüngesel manyetik kuantum sayısı olarak bilinir. L_z değeri Denk. (2.1.6)'da yerine yazılırsa,

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

elde edilir. Burada g katsayısı *Lande g faktörü* veya *spektroskopik yarıлма faktörü* olarak isimlendirilir. Serbest elektron için g değeri 2'dir. Ancak relativistik katkılarla bu değer 2.0023 olarak bulunur. Elektronlar bir atomun çekirdeği etrafında dönerken yörüngesel açısal momentumun yanında spin açısal momentumuna da sahiptir. elektronun kendine özgü açısal momentumu S ile verilir ve yörüngesel dipol moment tanımından hareketle spin manyetik moment,

$$\mu_z = g\beta S_z \quad (2.1.8)$$

şeklinde ifade edilir. Spin açısal momentumun z bileşeninin, S_z , kuantum değerleri $\hbar m_s$ Denk. (2.1.8)'de yerleştirilirse,

$$\mu_s = -g\beta m_s \quad (2.1.9)$$

olur. m_s $-S$ 'den $+S$ 'ye kadar değerler alır. Yukarıdaki ifadelere göre elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri,

$$\mu_e = -g_e \frac{e\hbar}{2m_e} \mathbf{S} = -g_e \beta_e \mathbf{S} \quad \mu_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \mathbf{I} = +g_N \beta_N \mathbf{I} \quad (2.1.10)$$

biçiminde yazılır. Burada \mathbf{S} ve \mathbf{I} sırasıyla elektronun ve çekirdeğin spin açısal momentum vektörleridir. m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleridir.

2.1.2. Bir Dış Manyetik Alanda Serbest Elektron ve Rezonans Şartı

Şiddeti H olan bir dış manyetik alanda manyetik dipol momentini μ olan bir parçacığın alanla etkileşme enerjisi,

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (2.1.11)$$

olur. Serbest elektronun spin açısal momentumu $m_s = \pm \frac{1}{2}$ değerlerine sahiptir ve bu

nedenle spin alanla aynı ve zıt yönelimlere sahip olur. Buradan $E_1 = \frac{1}{2} g_e \beta_e H$ ve

$E_2 = -\frac{1}{2} g_e \beta_e H$ değerlerinde iki farklı enerji seviyesi oluşur. Bu enerji seviyelerine

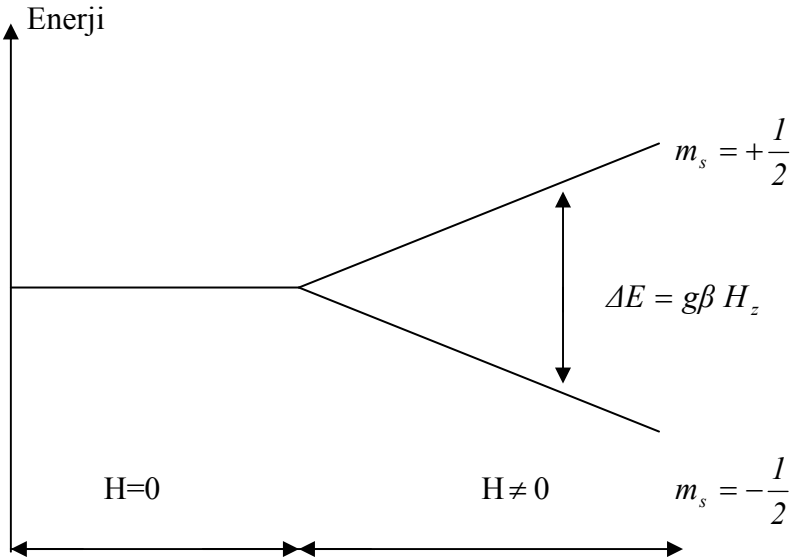
elektron-Zeeman enerji seviyeleri denmektedir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \left(+\frac{1}{2}\right) g \beta g_z - \left(-\frac{1}{2}\right) g \beta g_z = g \beta H_z \quad (2.1.12)$$

olur. Bu iki düzey arasında bir geçiş olabilmesi için sisteme $\Delta E = h\nu$ enerjili bir elektromanyetik dalga gönderilmelidir. Bu durumda,

$$h\nu = g \beta H_z \quad (2.1.13)$$

olacaktır. Bu ifade Elektron Paramanyetik Rezonans için gerekli olan şarttır. EPR ile bu şartın sağlandığı geçişler gözlenir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Serbest elektronun Zeeman enerji düzeyleri

2.1.3. g-Faktörü

Serbest bir atomun spin manyetik momenti kullanılarak $h\nu = g\beta H_z$ rezonans şartı oluşturulmuştur. Elektronun serbest olması atomun ya da atomun bulunduğu yapı tarafından oluşturulmuş alanlardan etkilenmemesi anlamına gelmektedir. Bu durumda spin, yörüngesel açısal momentum ve toplam açısal momentum bağlaşım gösterir. Bu bağlaşım *Russell-Sounders* bağlaşımı olarak adlandırılır. Buna göre toplam spin ve yörüngesel açısal momentum değerleri aşağıdaki biçimde ifade edilir.

$$S = \sum_i S_i, \quad L = \sum_i L_i \quad (2.1.14)$$

ve toplam açısal momentum,

$$J = L + S \quad (2.1.15)$$

olur. J değeri $L+S$ ve $L-S$ aralığındaki değerleri alır ve buna göre g değeri,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.1.16)$$

ile verilir. g değeri salt yörünge için 1, salt spin için 2 değerini alır. Ancak uygulamalarda hem spin hem de yörünge katkısı nedeni ile farklı değerler alır (Atherton, 1973).

2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Paramanyetik bir merkezde ya da radikalde bulunan eşlenmemiş elektron dışardan uygulanan manyetik alan ile etkileştiğinde, EPR spektrumunda bir tek çizgi gözlenir. Bu çizgi spektrumda yapının sadece g değeri hakkında bilgi verir. Spektrumda birden fazla çizgi varsa, farklı etkileşmeler olduğu anlaşılır. Böyle bir durumda oluşabilecek etkileşme aşırı ince yapı etkileşmesidir. Eşlenmemiş elektronun çevresinde spini sıfırdan farklı olan çekirdek veya çekirdek grupları varsa bu çekirdekler sahip oldukları manyetik momentleri nedeni ile bir manyetik alan oluşturacaklardır. Bu durumda eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan,

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

olur. burada H dış manyetik alan ve H_{ζ} çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi*

denir. Çekirdek manyetik kuantum sayısı $(2I+1)$ tane değer alacağından yerel manyetik alanda $(2I+1)$ tane değer alacak ve EPR çizgileri de $(2I+1)$ tane çizgiye yarılacaktır. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir.

Elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = -g_e \beta_e g_N \beta_N \left\{ \frac{(\mathbf{L}\mathbf{S})r_2 - 3(\mathbf{L}\mathbf{r})(\mathbf{S}\mathbf{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3}(\mathbf{L}\mathbf{S}) \right\} \quad (2.2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada r elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık vektörüdür. Bu denklemdeki birinci terim elektron-çekirdek dipolar etkileşmesini gösterir. İkinci terim Fermi temas etkileşmesi olarak adlandırılır. Fermi temas etkileşmesi elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı ile orantılıdır (Carrington ve McLachlan, 1969; Gordy, 1981).

Birinci terimdeki S , I ve r vektörleri x , y , z bileşenleri cinsinden yazılarak vektör çarpım işlemleri yapılırsa yukarıdaki uzun ifade tensör olarak yazılabilir.

$$\mathcal{H}_D = \overline{\overline{A}}_D \cdot S \quad (2.2.3)$$

Burada $\overline{\overline{A}}_D$ dipolar etkileşme tensörüdür ve açık yazılımı,

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

biçimindedir. Dipolar etkileşme tensörü simetriktir ve izi sıfırdır. Bunun anlamı alana göre dipolar etkileşmenin molekülün yönelimine bağlı olduğu ve ortalamasının sıfır olduğudur.

Fermi temas etkileşmesi terimi,

$$\mathcal{H}_F = a \cdot \mathbf{L}\mathbf{S} \quad (2.2.5)$$

ile verilir. Burada a izotropik aşırı ince yapı sabitidir ve $\psi(0)$ çekirdek üzerinde çiftlenmemiş elektron dağılımına karşılık gelen dalga fonksiyonu olmak üzere,

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

biçimindedir. Sonuç olarak dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesi toplamı aşırı ince yapı etkileşmesi olarak ifade edilirse,

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

olarak yazılır. Eğer elektron dağılımı s tipi yörünge elektronları gibi küresel simetriye sahip ise dipolar terimler sıfır olur. Bu nedenle elektronlar ancak p, d, f durumlarında olduğunda dipolar etkileşme söz konusu olacaktır. Buna göre elektron dağılımı küresel simetrik olan hidrojen atomunun $1s$ elektronunun, sıvı ve gazlarda aşırı ince yapı yarılmalarını oluşturmaması gerekirdi. Ancak deneysel olarak yarılmalar gözlenmektedir. Bunun nedeni Fermi etkileşme terimidir. Buna göre çekirdeğin olduğu yerde belirli bir elektron yoğunluğunun olması gerekir. Eğer elektron s ve p durumlarının karışımı olan bir dalga fonksiyonu ile tanımlanırsa, hem dipolar hem de Fermi etkileşmesi ortaya çıkar.

Aşırı ince yapı etkileşmesi Zeeman etkileşme enerjisinden çok küçük ise aşırı ince yapı terimi Zeeman teriminin öz durumları üzerine bir pertürbasyon olarak kabul edilerek enerji seviyelerini hesaplamak için bir pertürbasyon işlemi yapılır. Zeeman hamiltonieninin özfonksiyonları, spin işlemcileri S_z ve I_{kz} 'nin özfonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Bu çarpımın özfonksiyonları Hamiltonienin de özfonksiyonlarıdır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e H S_z + \sum_k a_k S_z I_{kz} \quad (2.2.8)$$

Bu Hamiltoniene karşılık gelen özdeğerler,

$$E = g_e \beta_e H m_s + \sum_k a_k m_s M_k \quad (2.2.9)$$

olur. Burada $m_s = \pm 1/2$ ve $M_k = -I_k, -I_k + 1, \dots, I_k$ 'dir.

Aşırı ince yapı bağlaşımlarının ve durgun alanların etkisinden dolayı, Denk. (2.2.9) ile verilen enerjiye sahip bir dizi alt enerji düzeyi meydana gelir. Bu düzeylerin bazıları aynı değere sahiptir. Eğer aşırı ince yapı etkileşmesi iki ya da daha çok çekirdek için aynıysa, bu düzeyler katmerli olacaktır. Bu durumdaki çekirdeklerin manyetik olarak eşdeğer olduğu söylenir. Bu özellik moleküler geometriden kolayca görülebilir.

Normal bir EPR deneyinde sisteme uygulanan mikrodalga alanı alt düzeyler arasındaki geçişleri yapar. Ancak bütün geçişler izinli değildir. İzinli EPR geçişleri bütün çekirdekler için $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta M_k = 0$ seçim kurallarını sağlamalıdır.

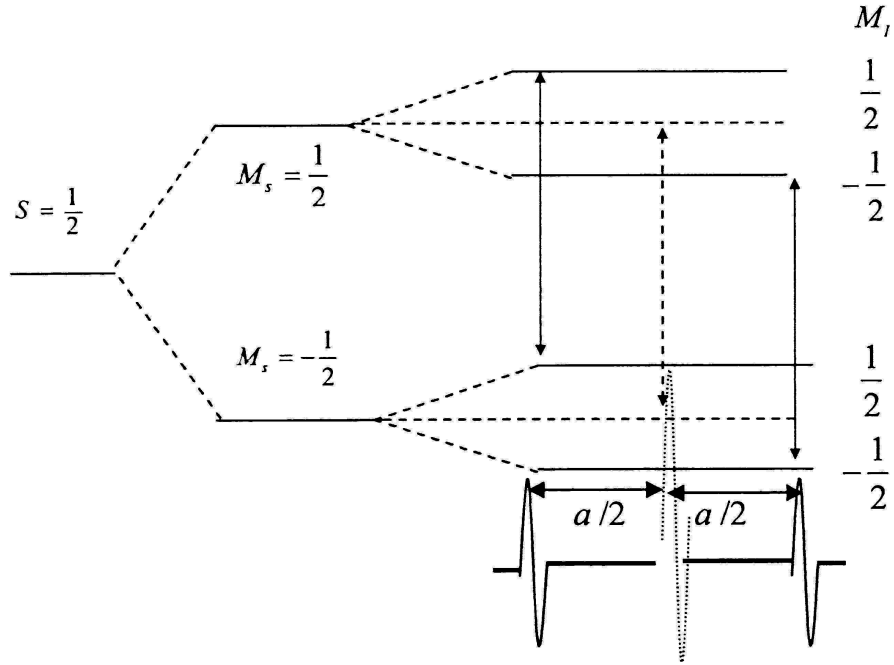
Aşırı ince yapı düzeylerinin enerjisi,

$$E(m_s, M) = g_e \beta_e H m_s + a m_s M \quad (2.2.10)$$

olur. Burada M bütün M_k kuantum sayılarının vektörel toplamıdır. İzinli geçişleri içeren düzeylerin enerji farkı,

$$\Delta E(m_s, M) = g_e \beta_e H + aM \quad (2.2.11)$$

olur. Spektrum her bir çekirdeğin M durumunun katmerliliği ile orantılı şiddette ve $2nI_k + 1$ tane eşit aralıklı bir dizi çizgiden meydana gelir. Eğer $I_k = \frac{1}{2}$ ise, $M_k = \pm \frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır. Şiddetler binom açılımının katsayıları ile orantılıdır. Rezonans şartı oluştuğunda, $H = \frac{h\nu}{g\beta}$ merkez alanı civarında $a/g_e\beta_e$ değeri ile ayrılan alan değerlerinde oluşacaktır (Şekil 2.3.). Bu sebeple bağlaşım sabitlerini enerji birimleri yerine frekans ya da Gauss birimlerinde ifade etmek daha uygundur.

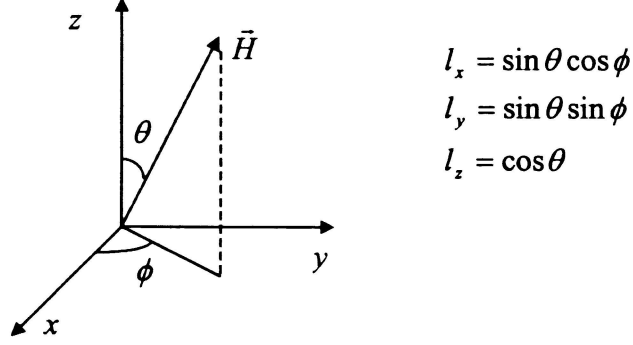


Şekil 2.3. $S = \frac{1}{2}$ ve $I = \frac{1}{2}$ spinli bir sistemdeki geçişler

2.2.1. Aşırı İnce Yapı Tensörü

EPR ile tek kristal incelenirken öncelikle birbirine dik x , y , z eksen takımı belirlenir. Kristal bir eksen etrafında döndürülerek bir düzlemde seçilen yönelimlere göre spektrumlar alınır. Bu ölçümlerden x , y , z eksen takımında A tensörünün elemanlarının değerlerini türetmek mümkündür. Bunun için tensörü köşegenleştirecek dönüşümün bulunması gereklidir. Dönüşüm matrisi radikalın esas eksenlerine göre x , y ,

z sisteminin bağıl yönelimini tanımlar. Böylece radikalın yönelimini kristallografik eksenlerle ilişkilendirmek mümkündür (Şekil 2.4.). Öncelikle seçilen x, y, z eksenlerine göre tensör elemanları oluşturulur ve kolaylık için çekirdek Zeeman enerjisi ihmal edilir.



Şekil 2.4. Deneyel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve doğrultman kosinüsleri

Hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{SI} = [S_x, S_y, S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.12)$$

biçimindedir. Burada $\overline{\mathbf{A}}$ tensörü gerçek ve simetriktir. Anizotropik aşırı ince yapı yarılmasının yönetime bağlı izdüşümü

$$A^2 = (A^T \cdot \hat{n})^T \cdot (A^T \cdot \hat{n}) = \hat{n}^T \cdot (A \cdot A^T) \cdot \hat{n} = \hat{n}^T \cdot A \cdot A \cdot \hat{n} \quad (2.2.13)$$

biçiminde elde edilir. Denk. (2.2.13) matris olarak yazılırsa,

$$A^2(\theta, \phi) = [I_x, I_y, I_z] \begin{bmatrix} A^2_{xx} & A^2_{xy} & A^2_{xz} \\ A^2_{yx} & A^2_{yy} & A^2_{yz} \\ A^2_{zx} & A^2_{zy} & A^2_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.14)$$

halini alır. Kristal manyetik alan yz düzlemi içinde ve x eksenine etrafında dönecek şekilde takılırsa, kristalin z eksenine uygulanan alan arasındaki açı θ olacaktır.

Manyetik alanın bütün yönelimleri için yz düzleminde, $\phi = \frac{\pi}{2}$ olduğundan

$I = [0, \sin \theta, \cos \theta]$ olur ve Denk. (2.2.14) aşağıdaki gibi yazılır.

$$A^2(\theta) = A^2_{zz} \cos^2 \theta + A^2_{yy} \sin^2 \theta + 2A^2_{yz} \sin \theta \cos \theta \quad (2.2.15)$$

Her düzlem için bu işlem yapıldığında üç değer aynı şekilde elde edilir. Çizelge 2.1.'de farklı düzlemler için $A^2(\theta)$ ifadeleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının doğrultman kosinüslerine göre ifadeleri

Dönme eksenini	Manyetik alana paralel düzlem	$A^2(\theta)$ fonksiyonu
x	yz	$A^2_{zz}\cos^2\theta + A^2_{yy}\sin^2\theta + 2A^2_{yz}\cos\theta\sin\theta$
y	zx	$A^2_{zz}\cos^2\theta + A^2_{xx}\sin^2\theta + 2A^2_{zx}\cos\theta\sin\theta$
z	xy	$A^2_{xx}\cos^2\theta + A^2_{yy}\sin^2\theta + 2A^2_{xy}\cos\theta\sin\theta$

Uygun benzerlik dönüşümü altında $\overset{=2}{A}$ tensörü köşegen haline getirilebilir. Benzerlik dönüşümünü veren matrise I ve köşegen $\overset{=2}{A}$ tensörüne de $(A^2)^d$ denilirse, $(A^2)^d = I(\overset{=2}{A})I^T$ olur ve açık yazılımı da,

$$(A^2)^d = \begin{bmatrix} A_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & A_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & A_z^2 \end{bmatrix} \quad (2.2.16)$$

olarak bulunur. Burada I seçilen eksenlerin esas eksen değerlerine göre doğrultman kosinüsleridir.

2.2.2. g Tensörü

g tensörünün anizotropik olduğu moleküllerde teori oldukça fazla işlem ve yaklaşıklıklar gerektirir, ancak böylelikle elektronik yapı hakkında oldukça fazla bilgi edinilebilir. Elektron hem spin hem de yörünge hareketi yaptığı için spin ve yörünge açısal momentumuna sahiptir ve g tensörü anizotropik yani yöneline bağlı olacaktır. Aşırı ince yapı olmadığı durumda,

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.2.17)$$

olur. \mathbf{H} alanı ile elektron spini doğrudan etkileşmez, ancak $\mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}}$ vektörünün yönüne ve büyüklüğüne bağlıdır. $\mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}}$ vektörünün yönü \mathbf{h}' birim vektörü ile ve büyüklüğü de $H g'$ ile gösterilirse,

$$\mathbf{h}' H g' = \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \quad (2.2.18)$$

olur. Burada g' spini \mathbf{h}' boyunca kuantumlanan molekülün etkin manyetik momentini temsil eder. \mathbf{h}' boyunca kuantumlanmış iki spin durumu vardır ve bunlar $\pm \frac{1}{2} g' \beta H$ enerjilerine sahip $|\alpha'\rangle$ ve $|\beta'\rangle$ spin durumlarıdır. İki enerji seviyesi arasındaki fark $\Delta E = g' \beta H$ dir. Denk. (2.2.18)'in karesi alınırsa $(\Delta E)^2$ aşağıdaki biçimde yazılır.

$$(\Delta E)^2 = g'^2 \beta^2 H^2 = \beta^2 (\mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}}) \cdot (\overline{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{H}) = \beta^2 \mathbf{H} \cdot \overline{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{H} \quad (2.2.19)$$

Manyetik alan \mathbf{H} , kristal eksenlerine göre I_x, I_y, I_z doğrultman kosinüslerine sahipse alanın bileşenleri $H I_x, H I_y, H I_z$ olur ve böylece,

$$(g')^2 = \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.2.20)$$

elde edilir. Farklı yönelimlerde g' nün ölçülmesi $\overline{\mathbf{g}}^2$ tensörünün elemanlarını verir ve bunlar esas eksen değerlerine dönüştürülebilir. Kristal, alan xy düzleminde olacak şekilde döndürüldüğünde, doğrultman kosinüsleri $(\cos\theta, \sin\theta, 0)$ olur. buradan,

$$(g')^2 = g_{xx}^2 \cos^2\theta + 2g_{xy}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{yy}^2 \sin^2\theta \quad (2.2.21)$$

bulunur. Benzer biçimde xz ve yz düzlemleri içinde işlemler yapılırsa diğer tensör elemanları bulunur (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının doğrultman kosinüslerine göre ifadeleri

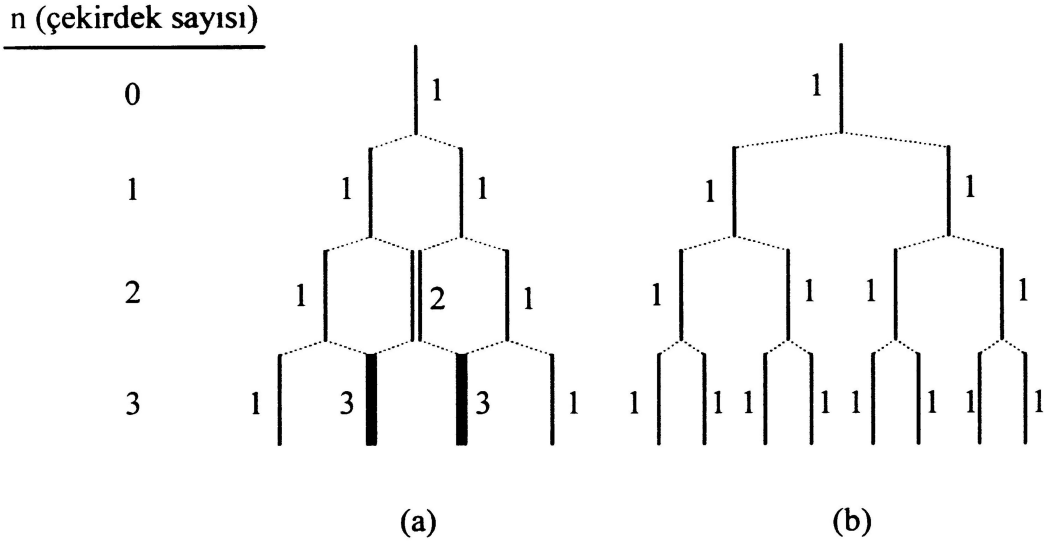
Dönme eksenini	Manyetik alana paralel düzlem	$g^2(\theta)$ fonksiyonu
x	yz	$g^2_{zz}\cos^2\theta + g^2_{yy}\sin^2\theta + 2g^2_{yz}\cos\theta\sin\theta$
y	zx	$g^2_{zz}\cos^2\theta + g^2_{xx}\sin^2\theta + 2g^2_{zx}\cos\theta\sin\theta$
z	xy	$A^2_{xx}\cos^2\theta + A^2_{yy}\sin^2\theta + 2A^2_{xy}\cos\theta\sin\theta$

2.3. EPR'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı

EPR spektroskopisinde izinli geçişler için eşlenmemiş elektron çekirdek spinini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde, şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi oluşur. Eğer elektron özdeş n tane elektronla etkileşirse, bu durumda $2nI+1$ tane çizgi ortaya çıkacaktır. Ortamda birinci gruptan farklı başka bir grup daha olması durumunda çizgi sayısı $(2n_1 I_1+1)(2n_2 I_2+1)$ şeklinde değişir. Dolayısıyla ortamda elektronun etkileşeceği bir çok çekirdek grubunun olması durumunda çizgi sayısı,

$$(2n_1 I_1+1)(2n_2 I_2+1)\dots(2n_N I_N+1) \quad (2.3.1)$$

ile verilir. Şekil 2.5.'de çekirdek spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan üç çekirdeğe kadar bu çizgilerin oluşumu özdeş ve özdeş olmayan gruplar için verilmiştir. Şiddet dağılımı binom dağılımına uymaktadır.



Şekil 2.5. Çekirdek spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar a) özdeş çekirdekler ve b) farklı üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresi $h\nu = g \beta H$ rezonans şartını sağlayacak biçimde olmalıdır. Rezonansı elde etmek için değişken olarak manyetik alan ya da mikrodalga frekansı değiştirilmelidir. Sürekli dalga EPR spektrometrelerinde frekans sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilir. EPR spektrometreleri değişik frekans aralıklarında çalışacak şekilde yapılırlar (Çizelge 3.1.).

Çizelge 3.1. Değişik frekans band aralıklarındaki EPR spektrometreleri

Band	S	X	K	Q	E
Frekans (GHz)	3	9	24	35	70
Dalga Uzunluğu (mm)	90	30	12	8	4

Bunlardan en çok X bandı kullanılır. Sürekli dalga (CW) EPR spektrometreleri temel olarak; mikrodalga kaynak sistemi, kavite kılavuz sistemi ve modülasyon sistemi ana kısımlarından oluşmaktadır. Şekil 3.1.'de bir X band EPR spektrometresinin şeması verilmiştir. Burada gösterilen elemanların görevleri ve çalışma prensipleri aşağıda gibi özetlenebilir.

Klystron: Dar band aralığında ve düşük güçte kararlı mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Bir potansiyel farkı altında hızlandırılan elektronların hızlarının mikrodalga bölgesindeki belirli bir frekansta modülasyonuna dayanır. Hızları artıp azalan elektronlar, bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans, klystronun kavite boyutları değiştirilerek belirlenir.

Elektromıknatis: Kutupları arasında düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur.

Dalga Kılavuzu: Mikrodalga iletim elemanıdır. İyi iletken metal veya alaşımlardan çeşitli geometrik şekillerde yapılırlar. En çok dikdörtgen kesitli olanları kullanılır.

Değişken Zayıflatıcı: Kılavuz sisteminde ki mikrodalga tutucudur. Kılavuz sisteminin içine daldırılarak kaviteye giden gücü ayarlar. Zayıflatıcı dB biriminde ölçülür. Klystronun ürettiği mikrodalga gücü P_A ve örnek üzerine gönderilmek istenen güç P_B ise,

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_B}{P_A} \quad (3.1.1)$$

olarak yazılır.

Ferrit Yalıtıcı: Klystronu dalga kılavuzuna bağlar ve kılavuz-kavite sisteminden yansıyan gürültünün klystrona geri gitmesini sağlar.

Sihirli T ve Dalga Döndürücü: Klystrona gelen mikrodalğanın kaviteye gitmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra geri dönen dalğanın da algılayıcıya yönelmesini sağlar.

İris: Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlar. Dalga kılavuzu üzerindeki vida ile empedans uyumu ayarlanır.

Rezonans Kavitesi: Numunenin içine yerleştirildiği dikdörtgen prizma biçiminde bir elemandır. Kılavuz sisteminden gelen polarize olmuş elektromanyetik dalga kavitenin duvarlarında yansıyıp duran dalga oluşturur. Duran dalğanın manyetik alan bileşeni dış manyetik alana diktir. Kavite örneğin soğutulup ısıtılmasına ve örneğin kavite içinde ısınlmasına uygun, yapıldığı madde çok küçük sıcaklık genişleme katsayısına sahip fakat iyi bir iletken olmalıdır.

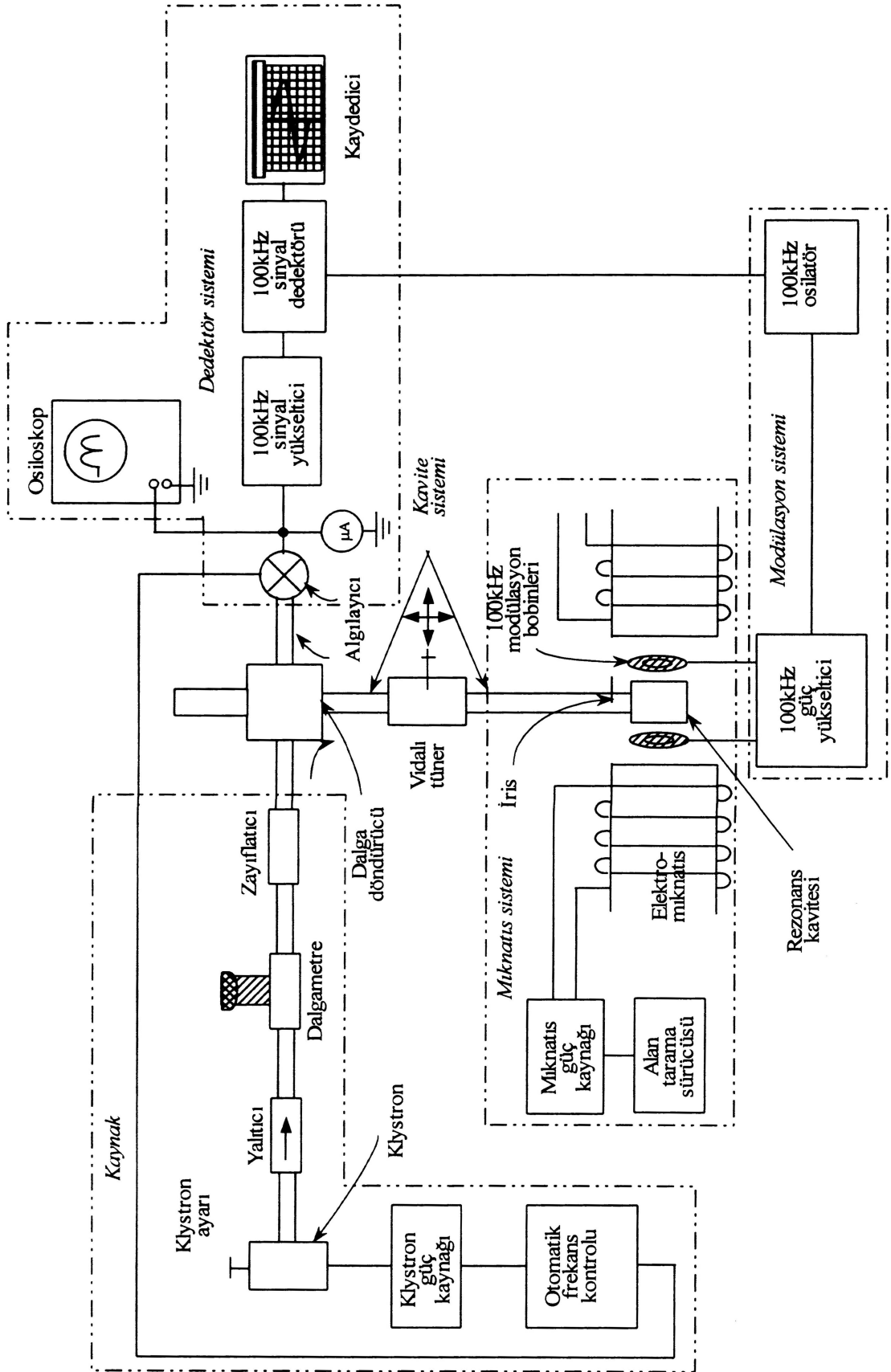
Manyetik Alan Modülasyonu: Durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alandır ve kavitenin iki tarafındaki bobinlerle sağlanır.

Alan Modülasyonu: Kavitede numune ile etkileştikten sonra yansıyan mikrodalgaların modülasyon frekansında modüle olmasına neden olur.

Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (AFK): Sabit frekansta mikrodalga üretilmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalganın bu frekansta modüle olmasını sağlar. Kristal detektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan sinyal FDD girişlerinden birine uygulanır. FDD, diğer girişine uygulanan esas AFK sinyali ile detektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasıyla orantılı DC voltajı verir ve bu voltaj klystronun hızlandırma plakasına uygulanarak frekanstaki kaymalar önlenir.

Faz Duyarlı Detektör (FDD): İki girişi ve tek çıkışı olan elektronik devredir.

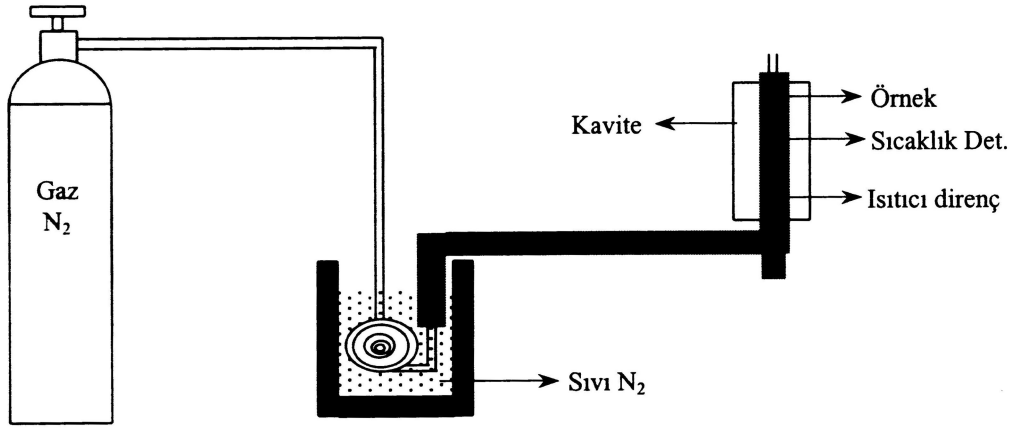
Çıkış Birimleri: Spektrumların gözleendiği bir osiloskop, veya bilgisayar olabilir. Çıkış sinyalini veren FDD'nin girişlerinden birisi modülasyon alanı sinyal üreticine, diğeri kristal algılayıcıdan bir band geçiren süzgeç ile ayrılan modülasyon frekansındaki sinyale bağlıdır.



Şekil 3.1. X band EPR spektrometresinin şeması

3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi

EPR spektrometresi ile incelenecek olan kristalin sıcaklığını değiştirmeyi ve kontrol altına almayı sağlayan sistemdir (Şekil 3.2.). Bu sistemde azot gazı, ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azota daldırılmış bobin şeklindeki iyi bir iletken borudan geçirilerek soğutulur. Soğutulmuş azot gazı ısı yalıtımlı kuartz bir boru ile kavitede örneğin bulunduğu kuartz tüpe iletilir. Soğumuş azot gazı örnek tüpü etrafında dolaşarak örneğin sıcaklığını değiştirir ve dışarı çıkar. Kavitede bulunan sıcaklık algılayıcı gazın sıcaklığındaki değişikliği elektriksel büyüklüklere çevirir. Böylece elektronik sıcaklık kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesi ya da akımı kesmesi sağlanarak istenen sıcaklık elde edilir.



Şekil 3.2. Sıvı ve gaz azotla çalışan değişken sıcaklık sisteminin şeması

3.3. Durulma Zamanı ve Çizgi Genişliği

Çizgi genişlemesi, spin örgü durulma zamanı nedeniyle bir spin durumunun sınırlandırılmış ömründen ve kararsız yerel alanlar nedeniyle oluşan enerji değişimlerinden kaynaklanır.

Bir spin durumunun sonlu ömrü (Δt) nedeniyle o durumun enerjisinin Heisenberg belirsizlik ilkesi ile belirlenen sonlu bir ΔE genişliği olacaktır.

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.3.1)$$

veya

$$\Delta\nu\Delta t \geq \frac{I}{2\pi} \quad (3.3.2)$$

biçimindedir. Rezonans şartından $\Delta\nu = \frac{g\beta}{h} \Delta H$ olur. Böylece,

$$\Delta H \approx \frac{\hbar}{g\beta\Delta t} = \frac{I}{\gamma_e\Delta t} \quad (3.3.3)$$

elde edilir. Burada γ_e ifadesi elektron jromanyetik orandır ve $\gamma_e = \frac{g\beta}{\hbar}$ ile verilir. İki elektron spin durumu arasındaki geçiş oranını arttıran herhangi bir faktör, Δt değerini düşürecek ve çizgi genişliğini arttıracaktır.

Bir dış uyarıcı yokluğunda geçişler her zaman elektron spin durumları arasında gerçekleşir. Bu geçişler moleküllerin hareketi sırasında spin sisteminin çevresiyle olan etkileşiminden kaynaklanır. Bu geçiş oranında meydana gelen Δt , normal ya da doğal adı verilen bir çizgi genişliği terimini verir. Bu Δt , spin-örgü durulma zamanı adı verilen, bir T_1 zamanı ile gösterilir. Doğal çizgi genişliği,

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{I}{2T_1} \right) \quad (3.3.4)$$

ile verilmektedir. Gözlenen çizgi genişliği, bir T_2 durulma zamanı cinsinden tanımlanır.

$$\Delta H = \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{I}{T_2} \right) \quad (3.3.5)$$

$$\text{ve } \frac{I}{T_2} = \frac{I}{T_2'} + \frac{I}{2T_1} \quad (3.3.6)$$

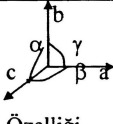
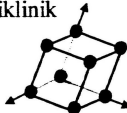
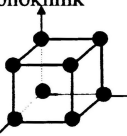
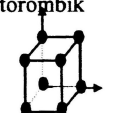
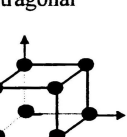
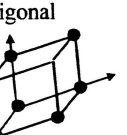
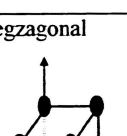

T_2' durulma zamanı spin-spin durulma zamanı olarak isimlendirilir. T_2 durulma zamanı gözlenen çizgi genişliğinin basit bir fonksiyonudur. T_1 sıcaklıkla önemli ölçüde değişir, hemen hemen her zaman sıcaklık yükseldiğinde azalır. T_1 değerine katkıda bulunan birçok mekanizma vardır. Bunlar arasında, elektronun spin ve yörüngesel hareketi arasındaki etkileşme en önemlileridir. Eğer spin-yörünge çiftlenimi kuvvetliyse T_1 kısa olabilir ve bu durumda çizgi binlerce gauss genişliğinde olacak ve gerçekte gözlenemeyecektir. Bu durum birçok geçiş metal iyonunda söz konusudur. T_1 zamanının uzaması için sıcaklık düşürülmelidir.

Enerji düzensizliği nedeniyle oluşan çizgi genişlemesi $1/T_2'$ ile verilir. Spin durumları arasında enerji kaybı olmaksızın, değiş tokuş enerjisi ile sınırlandırılmış, spin durumu ömründeki düzensiz değişimler toplam spin olarak ifade edilebilir. Spin değiş tokuşu, kimyasal değiş tokuş, elektron transferi, komşu elektron veya çekirdeklerle dipolar etkileşmelere sahip olan mekanizmalar çizgi genişlemesine neden olurlar. Bunlar nedeniyle oluşan çizgi genişlemeleri homojen özelliktedir ve çizgi şekli Lorentzien olur. Numunedeki değişik elektronlarda durgun manyetik alandaki farklılıklardan kaynaklanan, homojen olmayan çizgi genişlemesi oluşur. Homojen olmayan genişleme tozlarda durgun anizotropik dipolar ve yörünge etkileşmelerine, çözülmemiş aşırı ince yapı etkileşmesine ve dış alandaki homojensizliğe bağlı olabilir. Homojen olmayan çizgi genişlikleri genellikle Gaussien'dir. Bununla birlikte tozlardaki ve camlardaki anizotropik etkileşmeler çoğunlukla çok simetrik olmayan çizgilere neden olurlar.

3.4. Kristal Simetrisi ve Deneysel Eksen Takımı

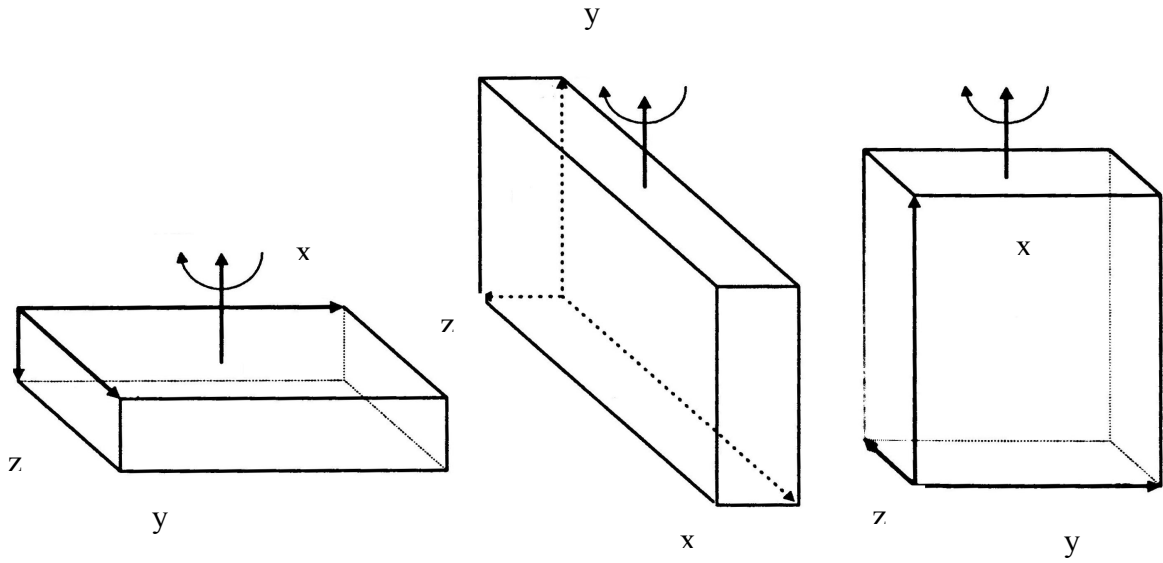
EPR spektroskopisinde incelenecek kristaller uygun büyüklükte büyütülerek paramanyetik hale getirilir. Daha sonra tek kristalin deneysel eksen takımı seçilir. Bu seçim yapılırken incelenecek kristalin deneysel eksen takımı dikkate alınmalıdır. EPR spektroskopisinde inceleme yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde esas alınan 7 simetri durumu Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetrisinden birine göre seçilir. İncelenecek tek kristal tetragonal, ortorombik veya kübik kristal simetrisine sahipse, deneysel eksen takımı a , b , c ile gösterilen kristal eksenleri olarak alınır. Eğer tek kristal monoklinik veya triklinik gibi birbirine dik üç kristal eksenine sahip değilse, kristalin birim hücre eksenleri doğrudan deneysel eksenler olarak alınamaz. Monoklinik kristal sisteminde iki eksen birbirine dik ve üçüncü eksen de bu iki eksenin oluşturduğu düzleme dik olacak şekilde seçilir (c^* , a^* veya b^* gibi). Bu durumda deneysel eksen takımı abc^* olur. Triklinik sistemde ise eksenlerin hiçbiri birbirine dik olmadığından kristal eksenlerinin hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemez. a^* eksen b eksenine dik ve c^* eksen ba^* düzlemine dik olacak şekilde seçilir. Bu durumda ise deneysel eksen takımı ba^*c^* olacaktır.

Çizelge 3.2. Çeşitli kristal sistemleri için birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde ve herhangi bir yönelimde beklenen yer sayıları

Kristal Sistemi	Kristal sınıfı	 Özelliği	Yer sayıları							
			Rastgele yönelimde	Eksen boylarında [100] [001] [110] [111]				Düzlemlerde (100) (001) (111)		
Triklirik 	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
	1									
Monoklinik 	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
	m 2/m									
Ortorombik 	222	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
	mm2 2/m2/m2/m									
Tetragonal 	4 4 4/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	422									
	4mm 42m 4/m2/m2/m	“	8	2	1	2	4	4	4	4
Trigonal 	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-
	$\bar{3}$									
	32 3m $\bar{3}2/m$	“	6	3	1	-	-	6	6	-
Hegzagonal 	6	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	$\bar{6}$ 6m									
	622 6mm $\bar{6}m2$ 6/m2/m2/m	“	12	3	1	-	-	6	6	-
Kübik 	23	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	12	3	3	6	4	6	6	12
	2/m $\bar{3}$									
	432	“	24	3	3	6	4	12	12	12
	$\bar{4}3m$ 4/m $\bar{3}2/m$									

3.5. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

EPR ile incelenecek tek kristaller 360° dönebilen goniometrenin diamanyetik ucuna yerleştirilerek kaviteye yerleştirilip çeşitli açılarda ve ayrıca sıcaklık sistemi de kullanılarak farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Toz örnekler ise kuartz tüp içine konularak incelemeye alınmıştır. Tek kristaller için uygun deneysel eksen takımı seçildikten sonra \overline{g} ve \overline{A} tensör elemanları bulunup bu elemanlar köşegenleştirilerek tensörlerin esas eksen değerleri hesaplanır.



Şekil 3.3. EPR çalışmalarında esas alınan birbirine dik üç eksen takımı

Uygun deneysel eksen takımı seçildikten sonra, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerleri ölçülmelidir. Bunun için g ve A değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlılığı kullanılır. Deneysel eksen takımı Şekil 3.3.'deki gibi seçilirse birinci düzlemde manyetik alanın yönlendirmesiyle \overline{g}^2 tensörünün g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 elemanları, ikinci düzlemde g_{xx}^2 ve g_{zz}^2 elemanları, üçüncü düzlemde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları elde edilecektir. Görüldüğü gibi bu durumda bir terim iki farklı eksende tekrarlanmaktadır. Bu nedenle hesaplamalarda bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları alınmalıdır. Bunu sağlayan farklı üç eksenlerdeki üç farklı çizgi aynı yere ait olacaktır.

EPR’de incelenen tek bir sinyalin üç eksen boyunca değişiminin bu sinyallerden hangisine ait olduğunun bulunması için farklı eksenlerdeki 0° , 90° ve 180° ’lerde alınan spektrumlar incelenmelidir. Doğru bir incelemede bu açılardaki spektrumların tekrarlanması gerekmektedir. Tekrarlanan bu spektrumlar A, B ve C harfleri ile simgelendiğinde, bu spektrumların farklı eksenlerde tekrarlanması Çizelge 3.3.’de gösterilmiştir.

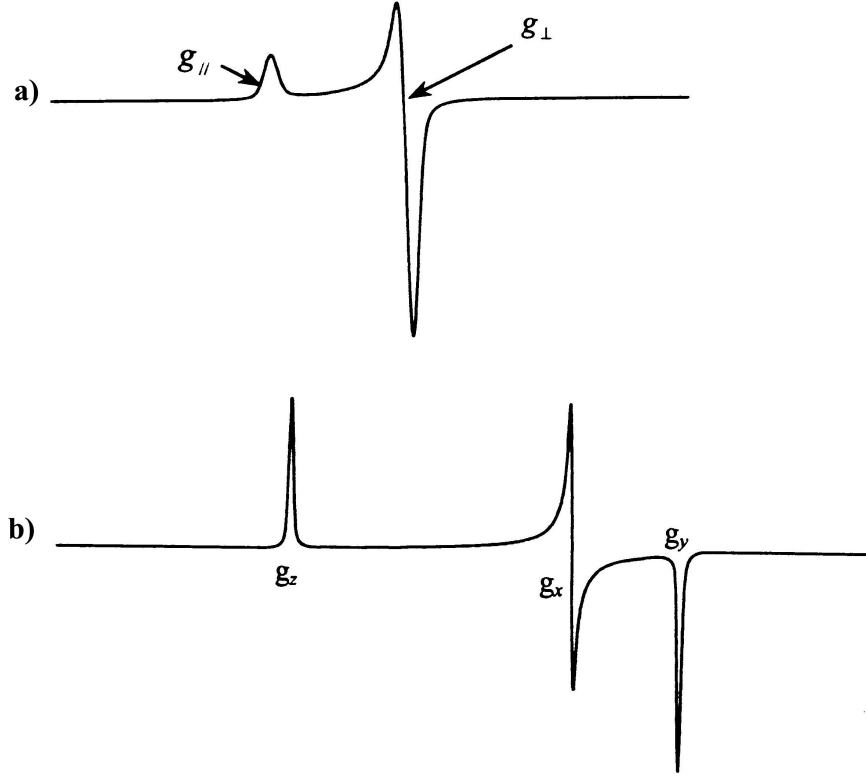
Çizelge 3.3. Tek bir EPR sinyalinin üç eksen boyunca çizgi takibi

<i>Açı</i>	<i>I. Eksen</i>	<i>II. Eksen</i>	<i>III. Eksen</i>
0°	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
90°	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
180°	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>

3.6. Toz Spektrumların EPR ile İncelenmesi

Toz örnekler için EPR spektrumu bütün yönelimlerdeki spektrumların üst üste gelmesi şeklinde meydana gelir. Alınan spektrumlar çözümlenerek g ve A ’nın esas eksen değerlerine ulaşılır. Spektrumlardaki çizgilerin şekilleri, paramanyetik iyonun ışınlama ile oluşturulmuş radikalın bulunduğu çevre hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Spektrumların çözümünde çizgi şekilleri ve alana göre değişimleri esas alınır. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştii yapı içindeki çevrenin simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında farklılıklar arz eder. Bunlar kübik, rombik ve eksensel simetridir. Kübik simetri: tek kristal ile toz halindeki numunelerin spektrumları arasında fark yoktur. Eksensel simetride EPR spektrumu çizgi şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiri ile karşılaştırılan iki çizgi grubundan oluşur. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dış manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumdur. Buradan $g_{//}$ ve $A_{//}$ değerleri belirlenir. Diğer gruptaki çizgiler dış manyetik alan ile kristal ekseninin dik olduğu durumdur. Bu simetride g ve A ’nın ortalama veya izotropik değerleri, $g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp})$ ve $A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{//} + A_{\perp})$ biçimindedir. Rombik simetriye sahip toz

spektrumlarda üç çizgi grubu oluşur. Burada izotropik g değeri $g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$ olacaktır. Şekil 3.4.'de aşırı ince yapı olmadığı durumda eksensel simetrlili ve rombik simetrlili EPR spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.4. Aşırı ince yapı olmadığı durumda a) eksensel simetrlili, b) rombik simetrlili EPR spektrumu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) çalışmaları paramanyetik maddelerin, geçiş metal iyonlarının ve serbest radikallerin incelenmesinde yaygın biçimde kullanılan ve yararlı bilgiler veren önemli bir tekniktir. Paramanyetik iyonlar diamanyetik bir örgüye katkılanarak, yapının simetrisi, maddede oluşan faz geçişleri ve Jahn-Teller bozulmaları çalışılmaktadır (Bersuker, 1975; Attanasio, 1977). Özellikle Cu(II) iyonu birçok yapıya kolaylıkla girebilmekte ve böylelikle Jahn-Teller bozulması hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır (Rao ve ark., 2001).

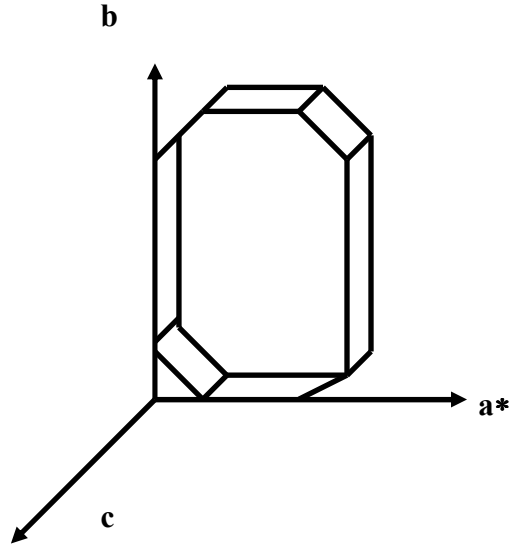
Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde Cu^{2+} ve VO^{2+} geçiş metal iyonları çeşitli yapılara katkılanarak EPR incelemesi yapılmış ve ayrıca kristallerin değişik sıcaklıklarda da EPR spektrumları alınarak çalışılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, çeşitli yumurta kabukları, böbrek taşı, deniz kabuğu ve diş numuneleri, ışınlama ve ısıtma işlemleri yapılarak EPR ile incelenmiştir.

4.1. VO^{2+} Katkılanmış Amonyum Magnezyum Klorür Sülfat ($\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada VO^{2+} katkılanmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali EPR ile incelenmiştir. $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali, MgSO_4 ve NH_4Cl maddelerinin toz halinden 1:1 mol oranında iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doygun sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. VO^{2+} katkılanmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalleri için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Yaklaşık 10 gün sonra çözeltilde oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek incelenmek üzere alınmıştır.

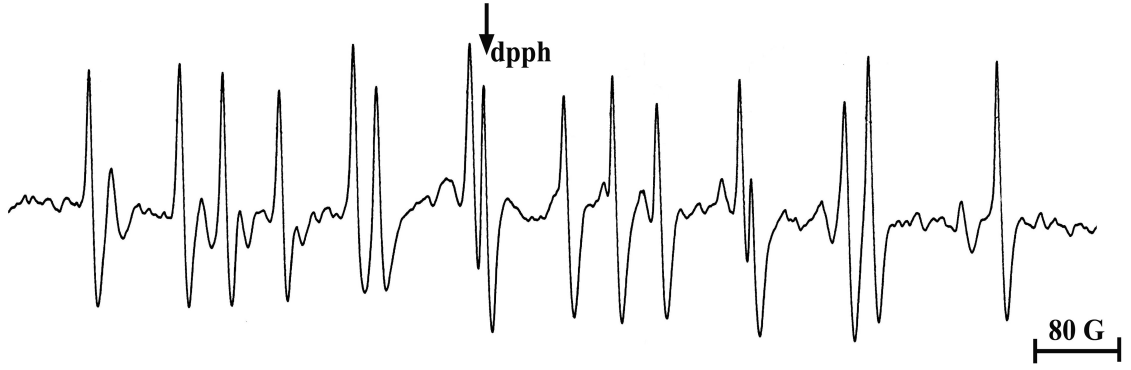
$\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ kristal parametreleri OMÜ Fizik Bölümü'nde stoe-IPDS-2 x-ışını difraktometresiyle tek renkli Mo- $\text{K}\alpha$ ışını ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ile ışınlanarak elde edilmiştir. Amonyum magnezyum klorür sülfat kristali monoklinik simetriye sahiptir. $\text{P2}_1/\text{c}$ uzay grubundadır ve birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a = 6.1949$, $b = 12.5828$ ve $c = 9.3009 \text{ \AA}$ ve $\beta = 107^\circ.113$, $Z = 4$ olarak belirlenmiştir. Kristalin dış görünüşü, seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.1.1.'de verilmiştir.



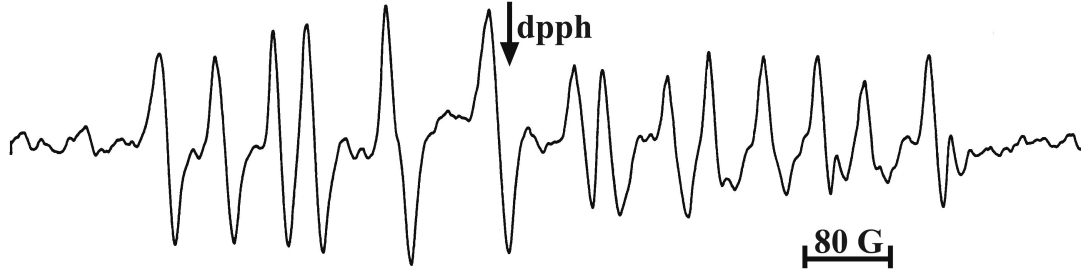
Şekil 4.1.1. VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

4.1.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

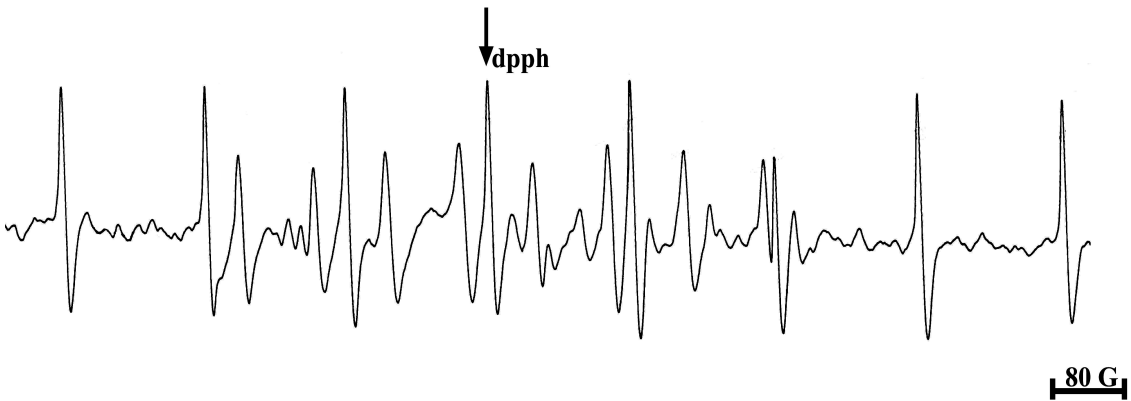
VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin EPR spektrumlarını almak için uygun büyüklükteki düzgün kristaller seçilerek, goniyometreye manyetik alan sırasıyla a^*c , a^*b ve bc düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.1.2.'de sırasıyla manyetik alanın a^*c düzleminde a^* eksenine ile 40° , manyetik alanın a^*b düzleminde a^* eksenine ile 170° ve manyetik alanın bc düzleminde b eksenine ile 140° açı yaparken alınan EPR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda, iki grup sekizli çizgi açıkça görülmektedir.



Şekil 4.1.2. a) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde a^* eksenine ile 40° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

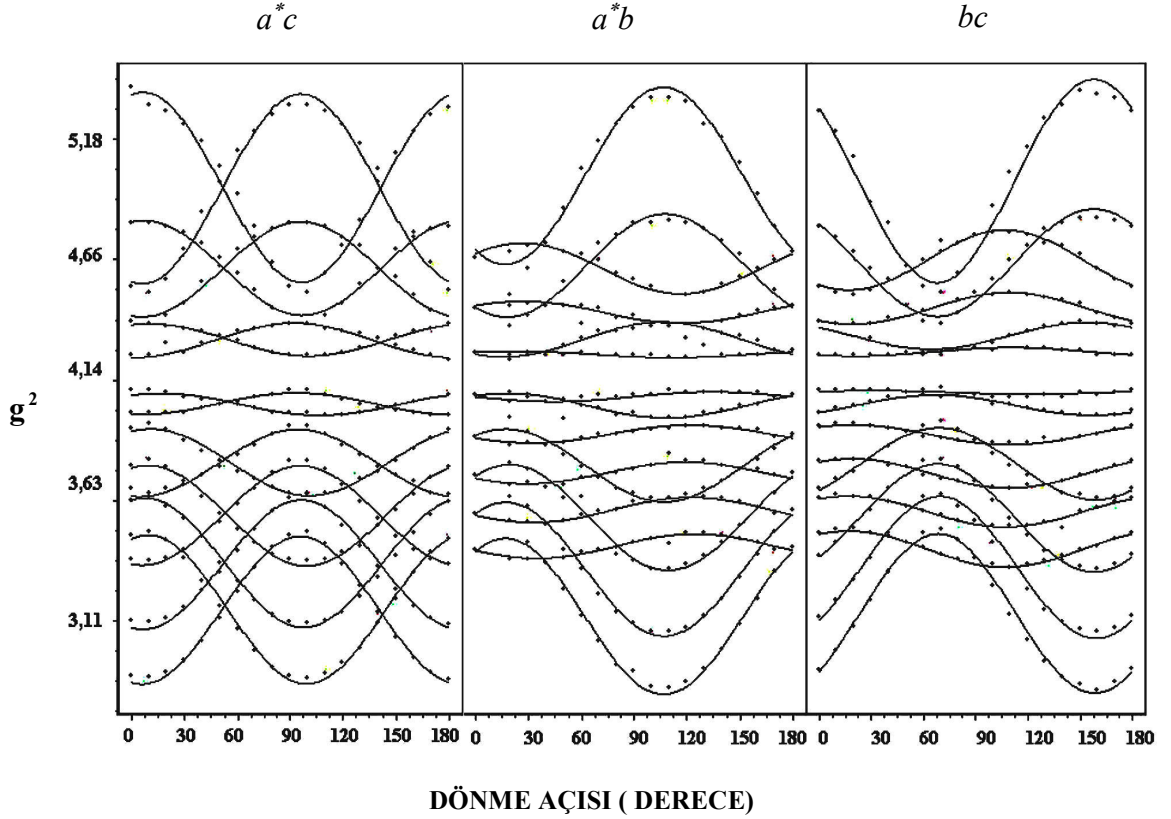


Şekil 4.1.2. b) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 170° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.1.2. c) VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin manyetik alanın bc düzleminde b eksenine ile 140° açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Spektrumlardaki sinyaller VO^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır. Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 0.25 ve % 99.75 olarak bilinmektedir ve çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ 'dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler % 99.75 bolluk oranına sahip olan ^{51}V 'den kaynaklanmaktadır. ^{51}V için çekirdek spini $I=7/2$ olduğundan EPR de eşit şiddette sekiz çizgi gözlenir. Bu çalışmada VO^{2+} iyonu için 16 çizgi gözlenmiştir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.1.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin g^2 ve A^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur (Çizelge 4.1.1.).



Şekil 4.1.3. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

Çizelge 4.1.1. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

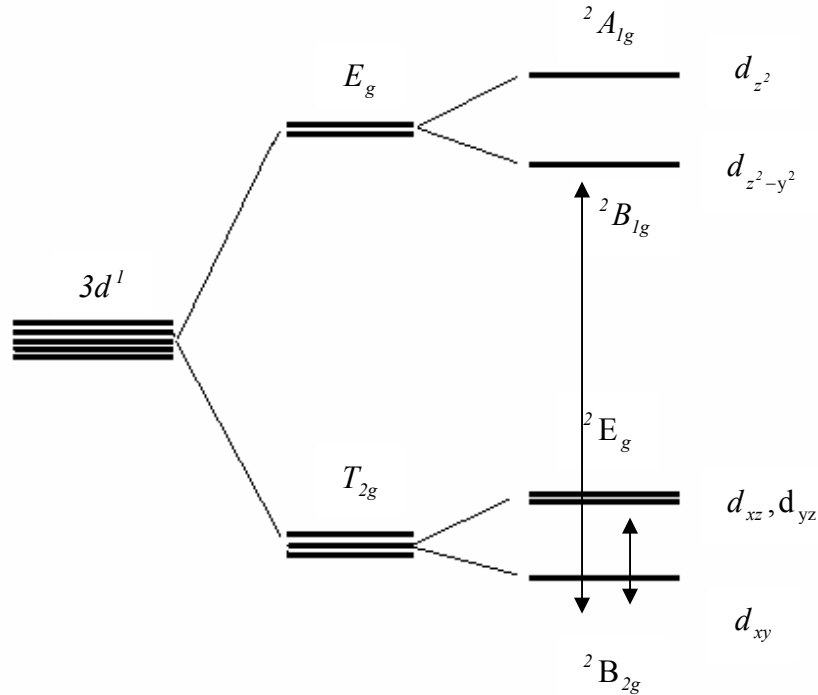
Yer	$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	4.065 0.037 -0.062	$g_{xx} = 2.02$	0.827 -0.075 -0.556
	0.037 3.797 0.096	$g_{yy} = 2.00$	-0.182 0.902 -0.391
	-0.062 0.096 3.99	$g_{zz} = 1.93$ $g_{izo} = 1.99$	0.531 0.425 0.733
II	3.780 -0.032 0.014	$g_{xx} = 2.01$	0.987 0.118 -0.108
	-0.032 4.060 0.017	$g_{yy} = 1.98$	-0.106 0.988 0.110
	0.014 0.017 3.924	$g_{zz} = 1.94$ $g_{izo} = 1.98$	0.120 -0.097 0.988
	$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	2432 -2634 2114	$A_{xx} = 34$	0.749 -0.153 -0.644
	-2634 23564 -8380	$A_{yy} = 56$	-0.129 0.920 -0.368
	2114 -8380 5599	$A_{zz} = 165$ $A_{izo} = 85$	0.649 0.359 0.670
II	24643 2601 -4819	$A_{xx} = 79$	0.956 0.118 -0.255
	2601 2324 -1299	$A_{yy} = 44$	-0.080 0.984 0.160
	-4819 -1299 7524	$A_{zz} = 162$ $A_{izo} = 95$	0.270 -0.136 0.935

Kristal yapı içerisindeki VO^{2+} iyonundaki vanadyum atomu $3d^1$ durumundadır ve eşlenmemiş bir elektrona sahiptir. Bu nedenle EPR için gerekli olan paramanyetiklik özelliğini taşır. Paramanyetik iyonlar kristal örgüdeki kusurların ve kristal yapısının anlaşılmasında katkı maddesi olarak kullanılırlar (Borcherts ve Kikuchi, 1964). Vanadyum iyonu, geçiş metal iyonları arasında bu tür çalışmalar için yaygın biçimde

kullanılan en kararlı katyondur (Jayaram ve Krishnan, 1994; Narasimhulu ve Rao, 1997; Raju ve ark., 2003).

$[V=O]^{2+}$ iyonunun farklı kristal örgülerdeki davranışları iyonun farklı yönelimlerinden kaynaklanmaktadır (Ravikumar ve ark., 2001). Vanadyum iyonu kristal örgüde genellikle iki durumda bulunur: i) ligand atomlarının hiç birisiyle bağ yapmaz ve bu nedenle bağımsız yönelimler sergiler; ii) ligand atomlarının birine doğru yönelir ve o yönelimde sabit kalır (Dhanuskodi ve Jeyakumari, 2001).

Vanadyum katkılandırılmış yapılarda kristal alan yarılmalarının etkisiyle oktahedral çevrede bozulmalar oluşur. Bu bozulmadan dolayı eksen boylarında uzama ve kısalmalar meydana gelir. Bozulma sonunda $d_{x^2-y^2}$ katmerleşmesi ortadan kalkacağından taban durumu d_{xy} 'de bulunur. VO^{2+} komplekslerinin d-enerji düzeyleri Ballhausen ve Gray (Ballhausen ve Gray, 1962) tarafından moleküler yörünge terimleri ile verilmiştir. Şekil 4.1.4.'de oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi temel durum ile uyarılmış durum arasındaki $d-d$ geçişleri $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g})$ ve $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2E_g)$ arasındadır.



Şekil 4.1.4. Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

Vanadyum iyonu için bulunan EPR verileri ile optik soğurma spektrum verileri kullanılarak moleküler yörünge katsayıları hesaplanabilir. Bu katsayıları veren formüller Kivelson ve Lee tarafından aşağıdaki formüllerle tanımlanmıştır.

$$\begin{aligned}
 g_{\parallel} &= g_e - 8 \left[\frac{\lambda \beta_1^2}{E_2} \right], & g_{\perp} &= g_e - 2 \left[\frac{\lambda \varepsilon^2}{E_1} \right] \\
 A_{\parallel} &= P \left[- \left(\frac{4}{7} + \kappa \right) - 8 \left(\frac{\lambda \beta_1^2}{E_2} \right) - \frac{6}{7} \left(\frac{\lambda \varepsilon^2}{E_1} \right) \right] \\
 A_{\perp} &= P \left[\left(\frac{2}{7} - \kappa \right) - \frac{11}{7} \left(\frac{\lambda \varepsilon^2}{E_1} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{4.1.1}$$

Burada β_1^2 ve ε^2 sırasıyla $|x^2 - y^2\rangle$ ve $(|xz\rangle, |yz\rangle)$ yörüngelerinin moleküler bağlanma katsayılarıdır. β_1^2 düzlem içi σ bağlarını ve ε^2 düzlem dışı π bağlarını temsil etmektedir. κ Fermi temas parametresi, V atomunun çekirdeği içindeki eşlenmemiş elektronun yoğunluğunun ölçüsüdür. P dipolar aşırı ince yapı etkileşim sabitidir ve elektron ve çekirdek momentlerinin dipol-dipol etkileşimini göstermektedir ($P = g_e g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$). λ spin yörünge çiftlenim katsayısıdır ve vanadyum iyonu için 170 cm^{-1} 'dir (Kivelson ve Lee, 1964). E_1 ve E_2 enerjileri sırasıyla (${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) ve (${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$) enerji geçişlerini temsil etmektedir. $g_e = 2.0023$ serbest elektron g değeridir.

Çizelge 4.1.1.'deki spin-Hamiltonien parametreleri Denklem (4.1.1) içinde kullanılarak VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali için moleküler yörünge bağ katsayıları hesaplanabilir. VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali ile benzer yapıda olan kainit (KMgClSO_4) ve PZCST (KZnClSO_4) kristalleri için daha önce yapılan çalışmalarda (Rao ve ark., 1968; Narasimhulu ve Rao, 1997; Gopal ve ark., 2001; Raju ve ark., 2003), $d-d$ geçişleri $\Delta E({}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g)$ ve $\Delta E({}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g})$ olarak tanımlanmış ve kristalin optik soğurma spektrumundan bu ΔE enerji değerleri sırasıyla 14471.7 cm^{-1} (E_1) ve 16359.6 cm^{-1} (E_2) olarak verilmiştir. Bu çalışmada da VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali için aynı değerler kullanılmıştır. Bu değerler

ile EPR çalışmasından elde edilen $A_{//}$, A_{\perp} , $g_{//}$ ve g_{\perp} sonuçları Denklem (4.1.1)'de kullanılarak moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_I^2 ve ε^2 , Fermi temas parametresi κ ve dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.2.).

Çizelge 4.1.2. VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinde ve VO^{2+} katkılandırılmış çeşitli kristal örgülerde spin-Hamiltonien ve moleküler yörünge parametreleri

Tek kristal	g değerleri		A değerleri		Moleküler yörünge katsayıları
	Yer-I	Yer-II	Yer-I	Yer-II	
$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ref: a [*])	$g_{xx} = 1.989$	—	$A_{xx} = 65$	—	$\kappa = 0.81$ $P = 122$ $\beta_1^2 = 0.86$ $\varepsilon^2 = 0.58$
$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: b [*])	$g_{xx} = 1.987$	—	$A_{xx} = 74$	—	$\kappa = 0.74$ $P = 134$ $\beta_1^2 = 0.89$ $\varepsilon^2 = 0.59$
$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: b [*])	$g_{yy} = 1.958$	—	$A_{yy} = 103$	—	
$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: b [*])	$g_{zz} = 1.937$	—	$A_{zz} = 185$	—	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ref: c [*])	$g_{xx} = 1.986$	$g_{xx} = 1.993$	$A_{xx} = 72$	$A_{xx} = 72$	$\kappa = 0.84$ $P = 139$ $\beta_1^2 = 0.981$ $\varepsilon^2 = 0.94$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ref: c [*])	$g_{yy} = 1.985$	$g_{yy} = 1.985$	$A_{yy} = 74$	$A_{yy} = 74$	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ref: c [*])	$g_{zz} = 1.945$	$g_{zz} = 1.945$	$A_{zz} = 192$	$A_{zz} = 182$	
$\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: d [*])	$g_{xx} = 1.998$	$g_{xx} = 1.995$	$A_{xx} = 61$	$A_{xx} = 52$	$\kappa = 0.72$ $P = 132$ $\beta_1^2 = 0.99$ $\varepsilon^2 = 0.83$
$\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: d [*])	$g_{yy} = 1.972$	$g_{yy} = 1.983$	$A_{yy} = 108$	$A_{yy} = 114$	
$\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: d [*])	$g_{zz} = 1.920$	$g_{zz} = 1.920$	$A_{zz} = 173$	$A_{zz} = 174$	
$\text{NH}_4\text{MgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: e [*])	$g_{xx} = 2.020$	$g_{xx} = 2.010$	$A_{xx} = 32$	$A_{xx} = 74$	$\kappa = 0.63$ $P = 121$ $\beta_1^2 = 0.82$ $\varepsilon^2 = 0.53$
$\text{NH}_4\text{MgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: e [*])	$g_{yy} = 2.000$	$g_{yy} = 1.980$	$A_{yy} = 52.5$	$A_{yy} = 41$	
$\text{NH}_4\text{MgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ref: e [*])	$g_{zz} = 1.935$	$g_{zz} = 1.940$	$A_{zz} = 155$	$A_{zz} = 151$	

A ve P değerleri 10^4 cm^{-1} birimindedir.

a^{*}: Narasimhulu ve Rao, 1997.; b^{*}: Dhanuskodi ve Jeyakumari, 2001.; c^{*}: Kasiviswanath, 1977.; d^{*}: Raju ve ark., 2003.; e^{*}: Bu çalışma.

4.1.2. Sonuçlar ve Tartışma

VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristalinde VO^{2+} iyonu Mg^{2+} iyonunun yerine geçmiştir. Yapılan EPR çalışmasında her bir yer, çevresindeki farklı ligandlar nedeniyle ortorombik kristal alan sergilemektedir. EPR spektrumlarının çözümünde, her düzlemde iki yer gözlemlenmektedir. Monoklinik simetriye sahip bir yapıda bir düzlemde iki yer çakışık olmalı ve tek bir spektrum gözlenmelidir. Burada her üç düzlemde de iki ayrı sekizli çizgi grubunun gözlemlenmesinin nedeni yapıda farklı çevreye sahip iki VO^{2+} merkezli kompleksin oluşmuş olmasıdır. Kristalin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir yönelimde iki grup halinde sekiz çizgi gözlenmiştir. Bu gruplar farklı doğrultulardadır ve EPR spektrumlarındaki farklı çizgi şiddetlerinden görüldüğü üzere farklı nüfuslara sahiptirler. Birbirine dik a^*c , a^*b ve bc düzlemlerinde iki yer için çizgi şiddeti yaklaşık olarak 3:2 oranındadır. VO^{2+} iyonları örgüye başka bir iyonla yer değiştirerek ve/veya araya yerleşerek girebilirler ancak burada Mg^{2+} iyonu ile yer değiştirmişlerdir ve EPR spektrumlarında 16 çizgi gözlenmesi bu düşünceyi doğrulamaktadır. Çizelge 4.1.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametrelerine bakıldığında $NH_4MgClSO_4$ kristalinde VO^{2+} iyonunun çevresindeki ligand alanının rombik simetride olduğu görülmektedir.

Dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P , Fermi temas parametresi κ ve moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_i^2 ve ε^2 Kivelson ve Lee tarafından verilen formüllerle hesaplanmıştır. $(1 - \beta_i^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ kovalenslik oranlarının ölçüsüdür (Tapramaz, 2000) ve sırasıyla düzlem içi σ ve düzlem dışı π bağlarını temsil etmektedirler. Bu çalışma için $(1 - \beta_i^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ değerleri sırasıyla 0.18 ve 0.47 olarak bulunmuştur. İlk değer vanadyum atomu ile ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağlarının oranını, ikinci değer ise vanadyum atomu ile vanadil oksijenleri arasındaki π bağının oranını göstermektedir. Bu çalışmada VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4MgClSO_4$ tek kristali için β_i^2 değerinin ε^2 değerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç düzlemde σ bağının büyük ölçüde iyonik ve düzlem dışı π bağının orta derecede kovalent olduğunu göstermektedir. κ parametresi merkezi vanadyum iyonunun elektron yörüngelerindeki bozulmalara duyarlılığının bir ölçüsüdür ve eşlenmemiş s-elektronunun ve spin polarizasyonunun aşırı ince yapı sabitine katkısını göstermektedir.

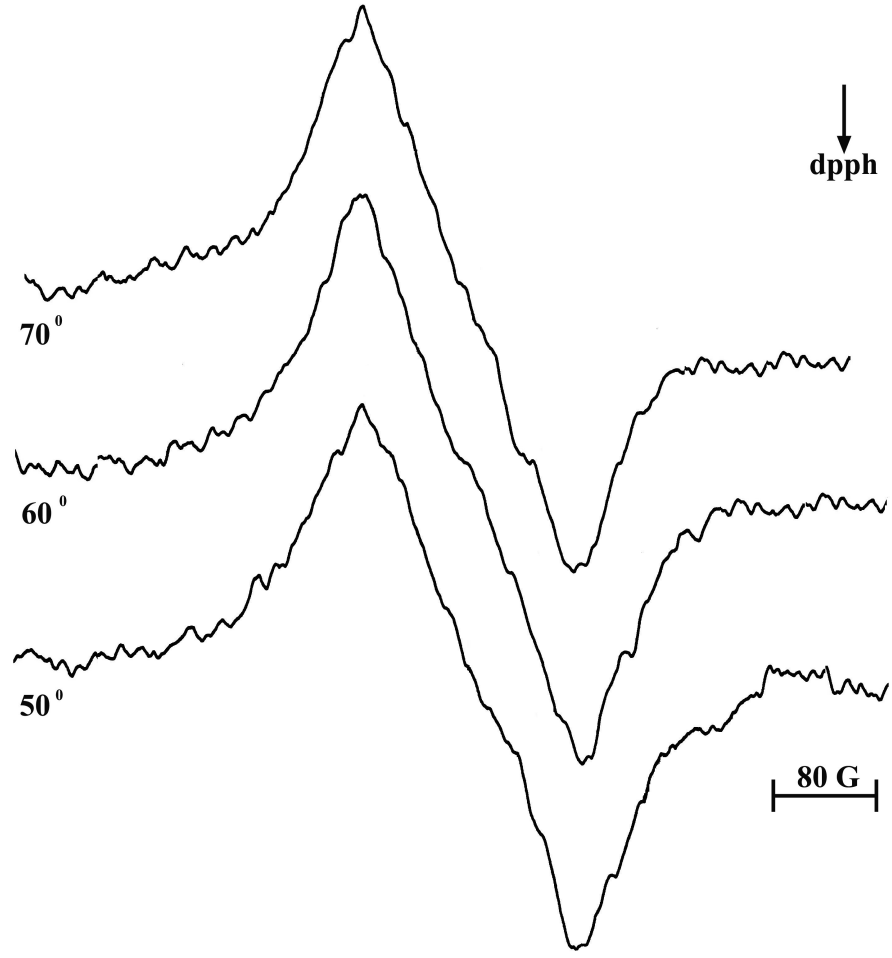
Serbest elektron için P değeri $160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dir. Burada ise $121 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıdaki kovalent bağların oranının büyüklüğünü göstermektedir.

4.2. Cu^{2+} Katkılandırılmış Amonyum Magnezyum Klorür Sülfat ($\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

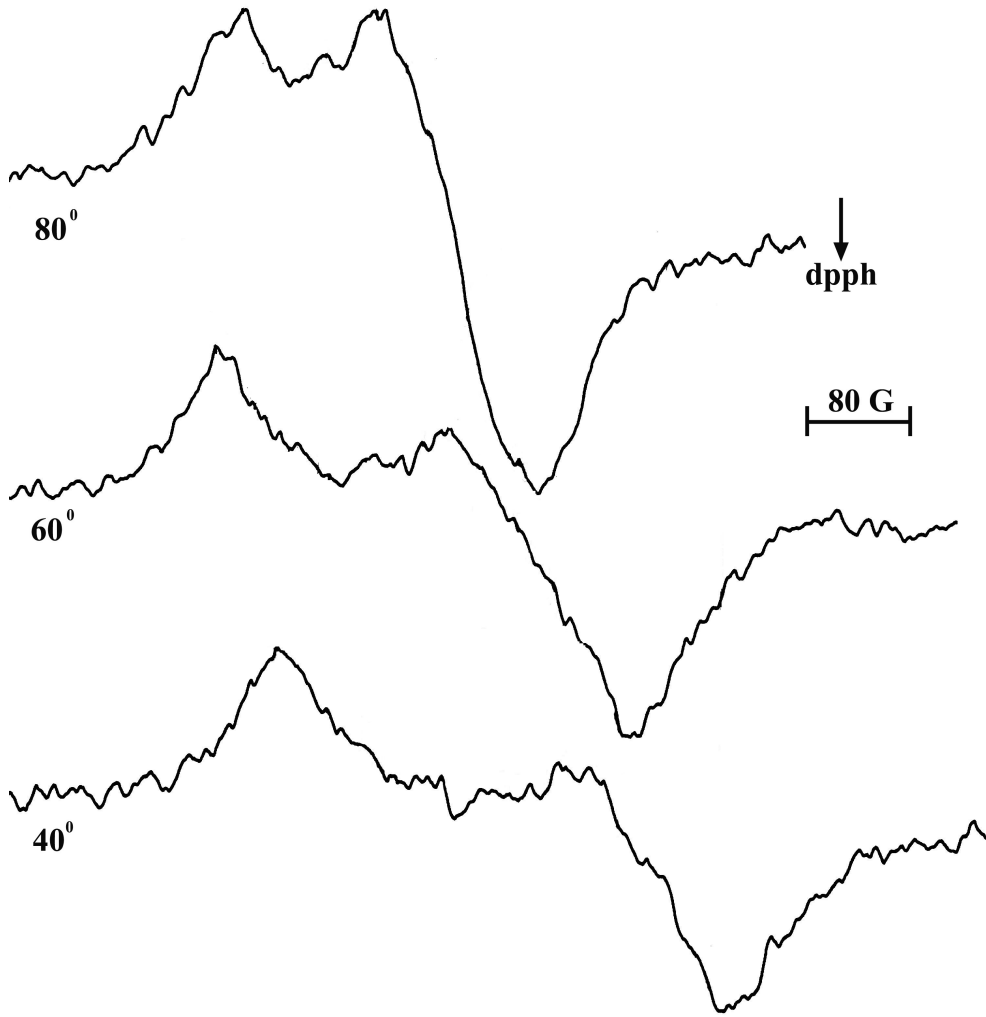
Bu çalışmada sıcaklığa bağlı olarak oldukça ilginç ve fazla rastlanmamış bir durum sergileyen $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali, Cu^{2+} katkılandırılarak EPR ile incelenmiştir. $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali, MgSO_4 ve NH_4Cl kristal tozlarının damıtık su ile doymun sulu çözeltisi hazırlanıp içine ağırlıkça % 1 oranında safsızlık olarak $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesi katılarak homojen hale getirilmek suretiyle hazırlanan karışımın oda sıcaklığında buharlaştırılması sonucu elde edilmiştir. Yaklaşık iki hafta sonra çözeltide oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller EPR’de incelenmek üzere seçilmiştir. Daha sonra ifade edileceği üzere, beklenmeyen ve ilk defa gözlenen durumlar nedeniyle emin olunmak için kristal hazırlama işlemi birkaç defa daha tekrarlanmış ve hepsinin aynı sonuçları verdiği görülmüştür. Kristalin simetrisi ve seçilen deneysel eksen takımı bölüm 4.1. ve Şekil 4.1.1.’de verilmiştir.

4.2.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

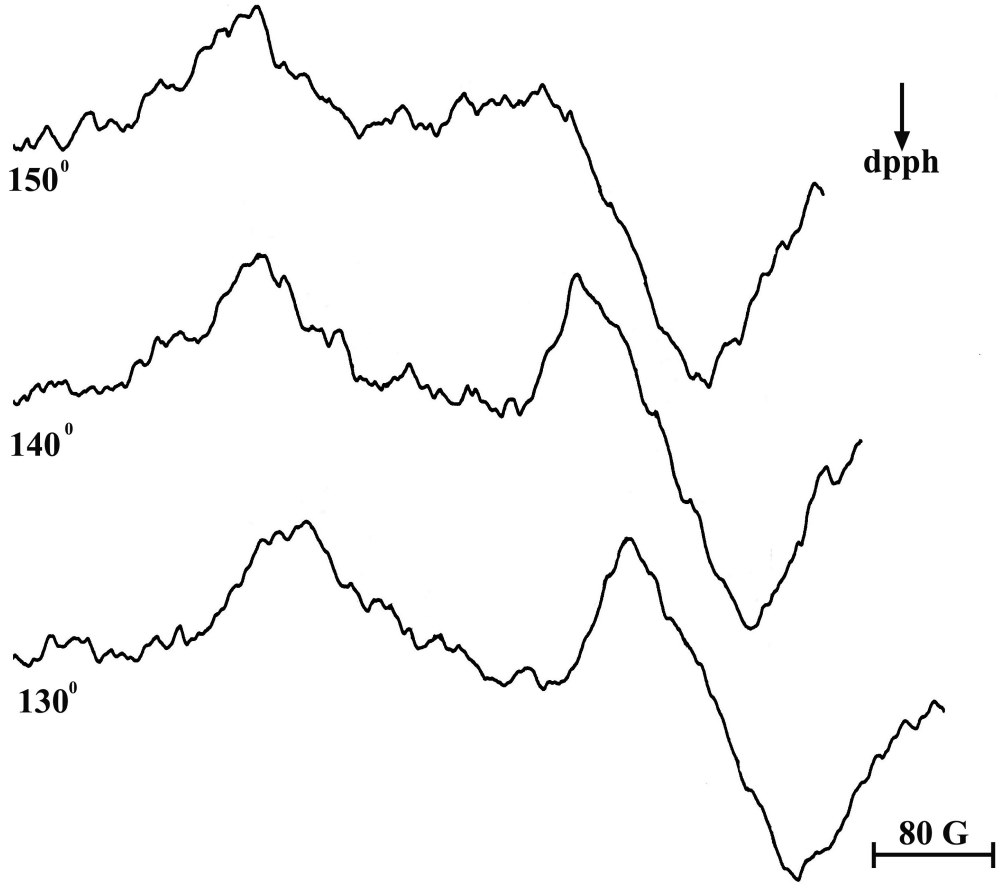
Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristallerinin uygun boyutta ve düzgün olanı seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.1.1.’deki gibi olacak biçimde goniometreye manyetik alan sırasıyla a^*c , a^*b ve bc düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° ’lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.2.1.’de manyetik alanın a^*c düzlemi içinde seçilen birinci eksen, manyetik alanın a^*b düzlemi içinde seçilen ikinci eksen ve manyetik alanın bc düzlemi içinde seçilen üçüncü eksen çeşitli açılarda alınan EPR spektrumları verilmiştir. Spektrumdaki sinyaller Cu^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2.1. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde iken farklı açılarda ($\theta=50^\circ$, 60° ve 70°) kaydedilen EPR spektrumları



Şekil 4.2.1. b) Cu²⁺ katkılandırılmış NH₄MgClSO₄ tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde iken farklı açılarda ($\theta=40^\circ$, 60° ve 80°) kaydedilen EPR spektrumları

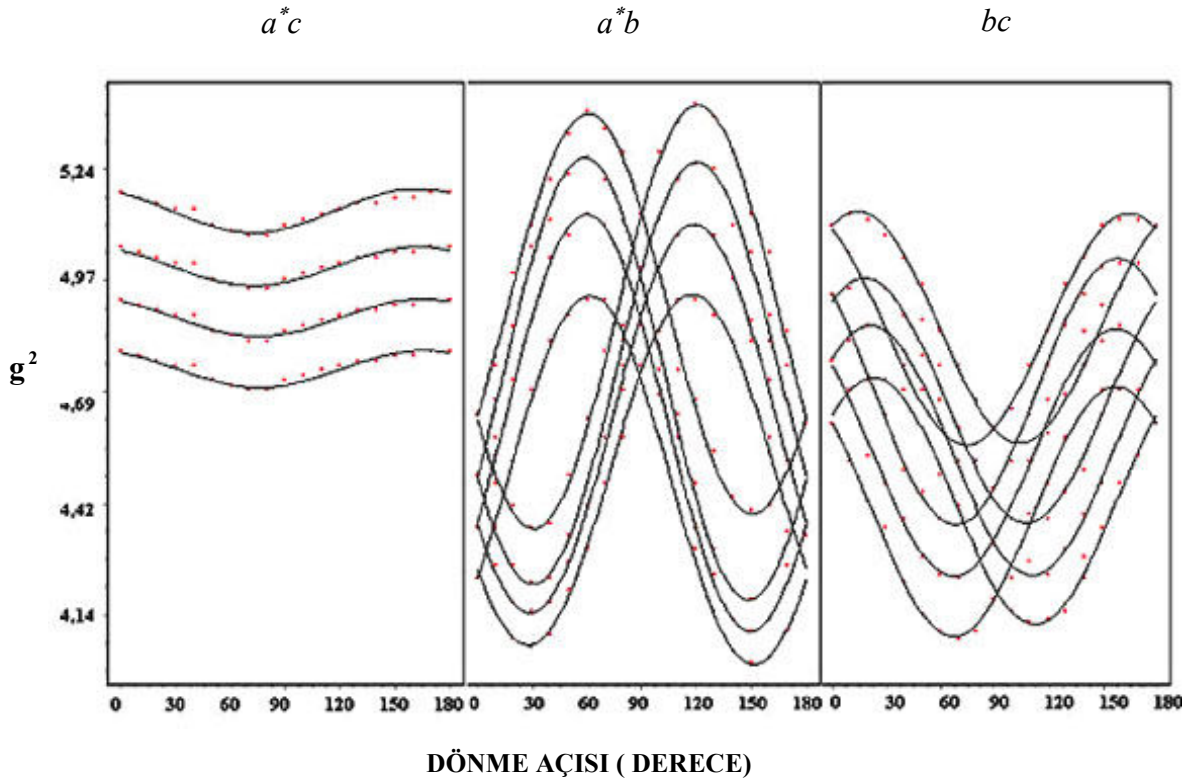


Şekil 4.2.1 c) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde iken farklı açılarda ($\theta=130^\circ$, 140° ve 150°) kaydedilen EPR spektrumları

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin a^*b ve bc düzlemlerinde alınan spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonundan kaynaklanan iki grup içeren zarflar görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yapı içinde kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yer oluşturduğu belirlenmiştir. Birinci ekseninde ise kristalin monoklinik simetrisine uygun olarak bu iki yer bir tek dörtlü çizgi verecek şekilde eşitlenerek üst üste gelmiştir.

Bakırın sırasıyla % 69.2 ve % 30.8 bollukta ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Her iki izotopun da çekirdek spini $I=3/2$ 'dir ve EPR parametreleri de (g ve A) birbirine yakındır. Aşırı ince yapı yarılmasındaki küçük farklılık bazı yönelimlerde $m_1 = 3/2$ ve $m_1 = -3/2$ çizgilerini ikiye yarar. Spektrumlarda gözlenen

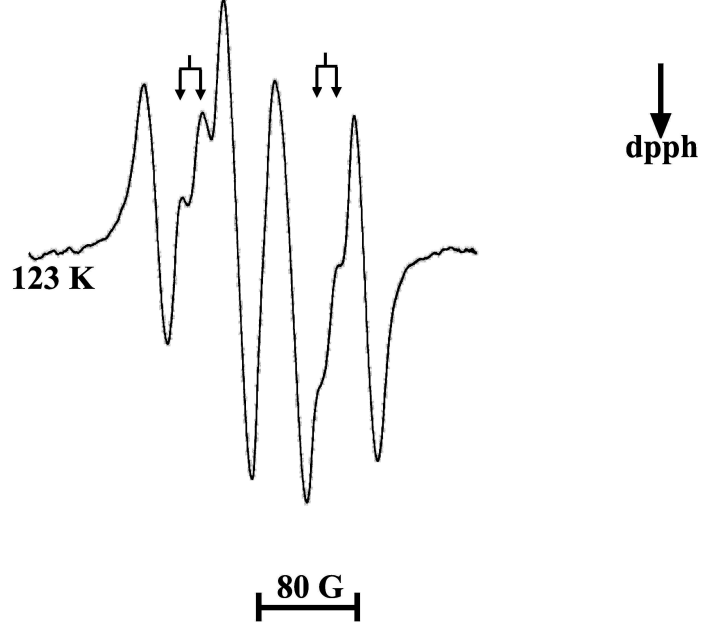
çizgiler % 69.2 bolluk oranına sahip olan ^{63}Cu izotopundan kaynaklanmaktadır. Cu^{2+} için çekirdek spini $I=3/2$ olduğundan EPR de eşit şiddette dört çizgi gözlenir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.2.2.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri oluşturulmuştur. Değişimler monoklinik simetrisinin özelliğine uygundur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.1'de verilmiştir. Çizelge 4.2.1.'e bakıldığında \bar{g} ve \bar{A} 'nın esas eksen değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri özelliği göstermediği görülmektedir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin eksensel simetride değil rombik simetride olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2.3.'de ise kristalin 123 K sıcaklığında alınan EPR spektrumları verilmiştir.



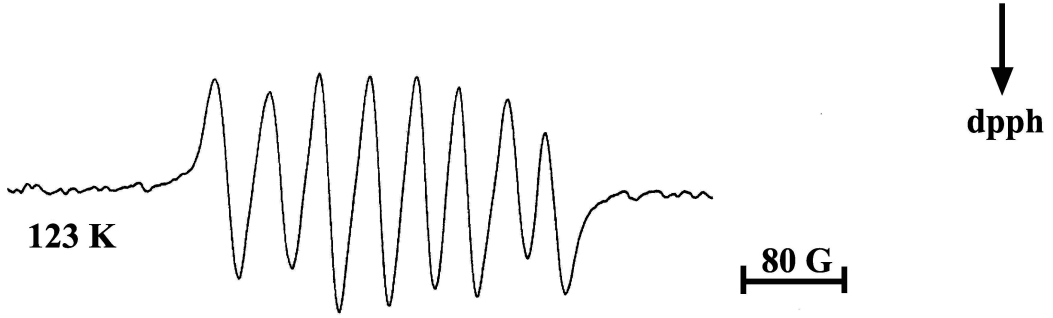
Şekil 4.2.2. Cu^{2+} katkılılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve bc düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

Çizelge 4.2.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	4.961 -0.024 0.487	$g_{xx} = 2.29$	0.824 0.221 0.522
	-0.024 4.876 0.202	$g_{yy} = 2.21$	-0.308 0.947 0.084
	0.487 0.202 4.407	$g_{zz} = 2.02$ $g_{izo} = 2.17$	-0.476 -0.230 0.849
II	4.971 -0.024 -0.429	$g_{xx} = 2.29$	0.826 0.250 -0.505
	-0.024 4.867 -0.217	$g_{yy} = 2.22$	-0.348 0.930 -0.108
	-0.429 -0.217 4.415	$g_{zz} = 2.03$ $g_{izo} = 2.20$	0.442 0.265 0.856
	$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	1931 -6.5 1607	$A_{xx} = 20$	0.699 -0.253 -0.668
	-6.5 1964 -599.9	$A_{yy} = 44$	0.348 0.937 0.010
	1607 -599.9 2304	$A_{zz} = 62$ $A_{izo} = 42$	0.624 -0.239 0.743
II	1817 -6.5 -963.8	$A_{xx} = 32$	0.759 -0.294 0.580
	-6.5 2013 479.6	$A_{yy} = 44$	0.407 0.910 -0.710
	-963.8 479.6 2584	$A_{zz} = 58$ $A_{izo} = 45$	-0.508 0.291 0.810

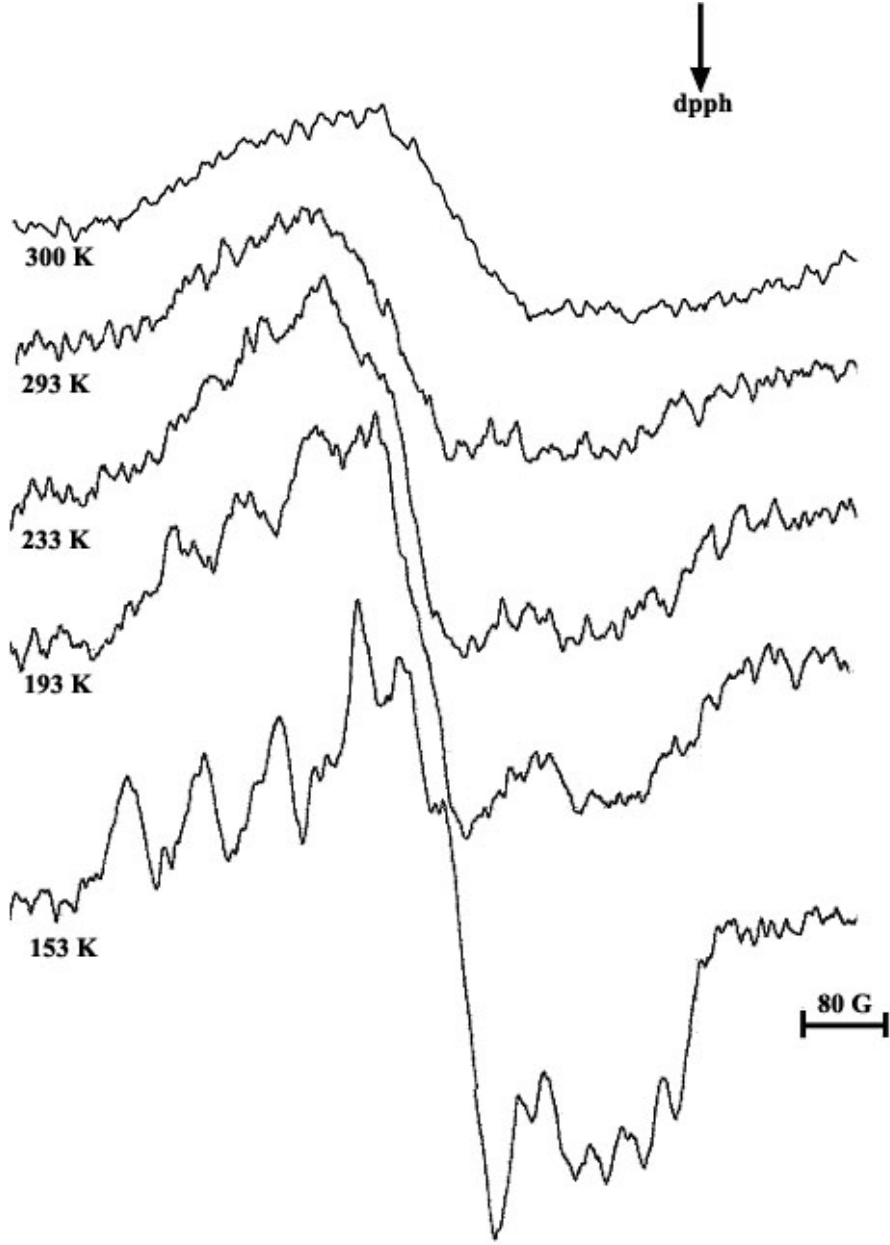


Şekil 4.2.3. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 123 K’de kaydedilen EPR spektrumu

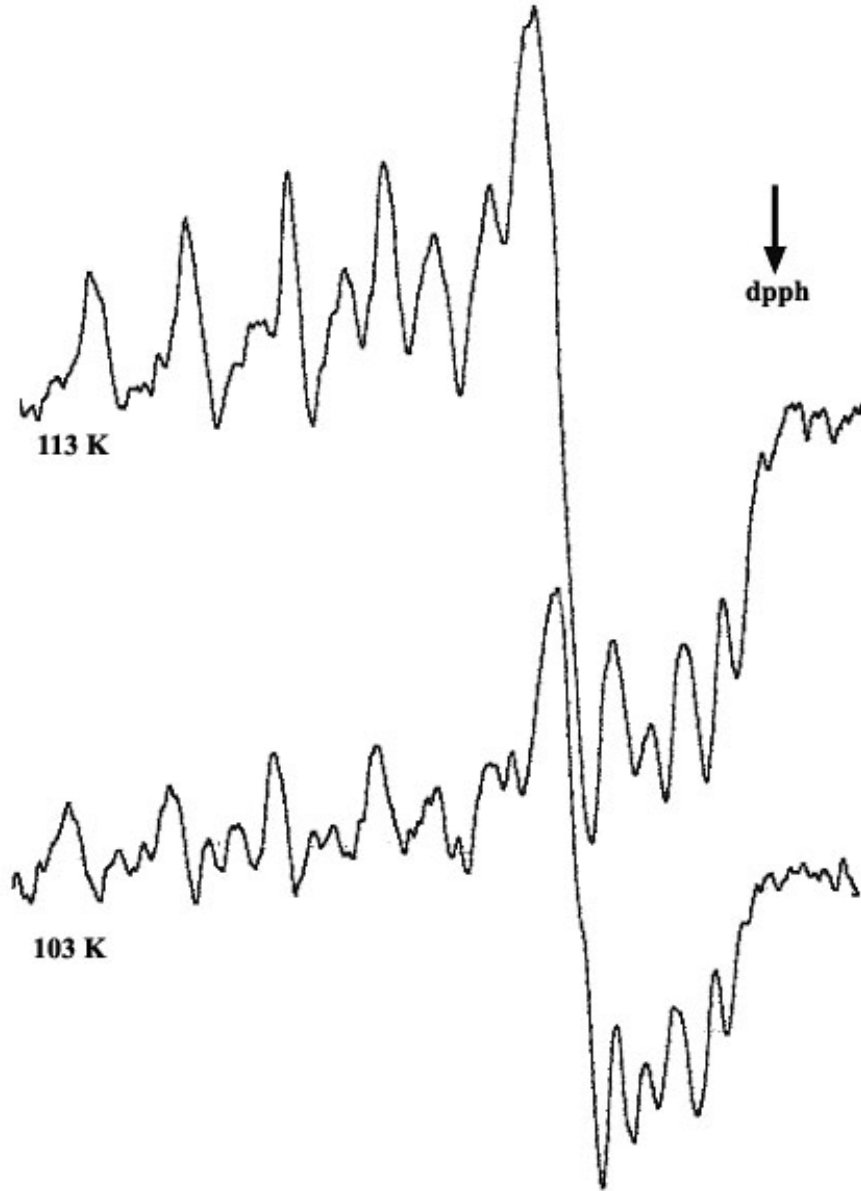


Şekil 4.2.3. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 123 K’de kaydedilen EPR spektrumu

Şekiller incelendiğinde oda sıcaklığında gözlenen iki yer bu sıcaklıkta bakırın dört çizgisiyle birlikte açıkça görülmektedir. g ve A değerlerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi için kristal toz haline getirilerek farklı sıcaklıklarda EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.2.4.’de Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları verilmiştir.

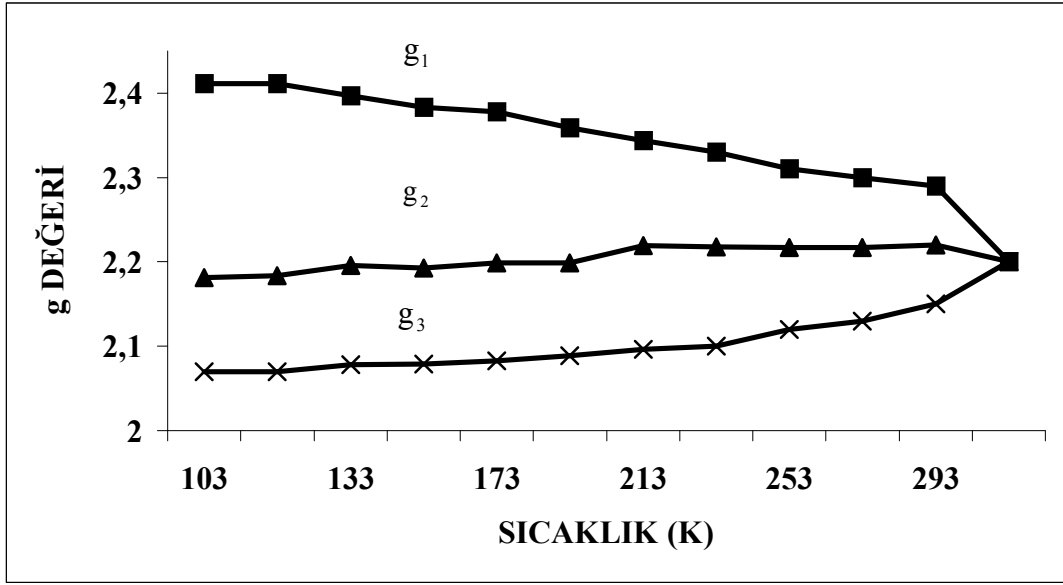


Şekil 4.2.4. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları

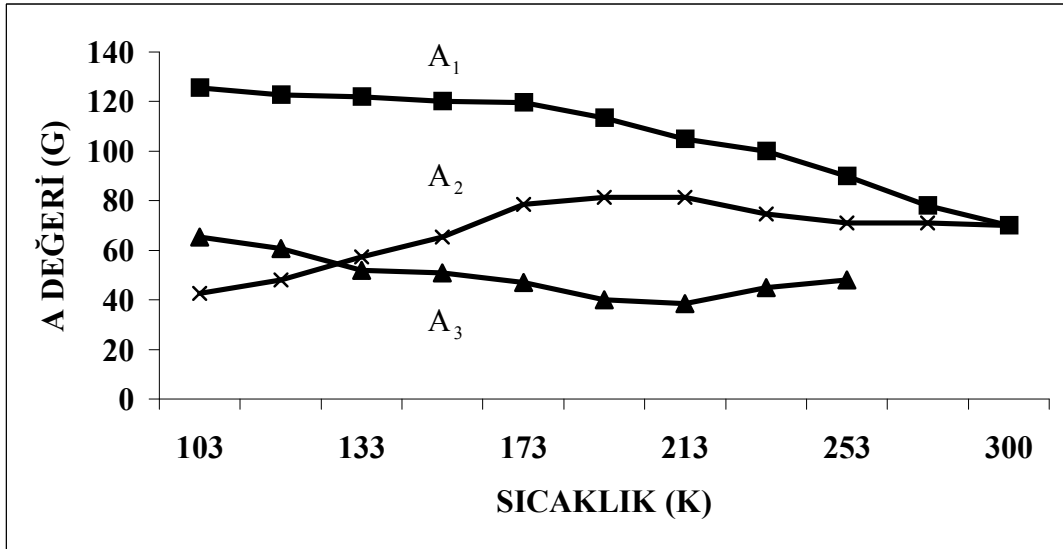


Şekil 4.2.4. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun 103 K ve 113 K sıcaklıklarında alınan EPR spektrumları

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun sıcaklıkla davranışını incelemek üzere Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'da kristalin g değerlerinin ve A değerlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.2.5. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun g değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.2.6. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozunun A değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4.2.2. Sonuçlar ve Tartışma

Cu^{2+} , $3d^9$ elektron yerleşimine sahiptir ve bir tane eşlenmemiş elektron bulundurur. Bu nedenle katkılandırıldığı kristallerde oktahedral çevrede tetrahedral ya da ortorombik simetrilere birinde bulunabilir.

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu Mg^{2+} iyonunun yerine geçmiştir ve iki eksen de bakır iyonuna ait çizgilerden iki yer ve bir eksen de bir yer gözlenmiştir. Bu durum kristalin monoklinik simetrisi ile uyum içindedir. Çizelge 4.2.1.'de verilen EPR parametreleri incelendiğinde paramanyetik merkezlerin esas eksen değerlerinin $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$ ve $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ olduğu görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin ortorombik olduğu anlaşılmaktadır. Bir oktahedral simetride $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$ iyonunun taban durumunda altı elektron t_{2g} yörüngesine ve diğer üç elektron ikili dejenere e_g yörüngesine yerleşir. Bu yapıdaki bir kristal alanda t_{2g} yörüngeleri e_g yörüngelerinden daha düşük enerjide yer alır. Yörünge dejenereliği simetri düşürülerek ya da Jahn-Teller bozulması (etkisi) ile kaldırılabilir. Oktahedral yapının eksen boylarında oluşan uzama ve kısalmalar nedeniyle tetragonal yapıya bozulma gerçekleşir ve bu durumda Cu^{2+} iyonu taban durumu $d_{x^2-y^2}$ ya da d_{z^2} de olacaktır. Genellikle simetri, dejenereliği ortadan kaldıracak kadar düşük olmaktadır. Cu^{2+} katkılandırılmış sistemlerin çoğunda eksensel uzama sonucunda taban durumu $d_{x^2-y^2}$ yörüngesindedir (Poonguzhali ve ark., 2003; Poonguzhali ve ark., 2002). Bazı sistemler ise eksensel kısalma nedeniyle d_{z^2} durumunda bulunur (PrabhuKantan ve ark., 2003).

g -değerleri $g_1 > g_2 > g_3$ olmak üzere taban durumu hakkında bilgi veren R faktörü aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır:

$$R = \frac{(g_2 - g_3)}{(g_1 - g_2)} \quad (4.2.1)$$

eğer $R > 1$ ise taban durumu baskın olarak d_{z^2} ve eğer $R < 1$ $d_{x^2-y^2}$ olur (Narasimhulu ve ark., 2000). Bu çalışmada bulunan g değerleri Cu^{2+} iyonunun ortorombik simetri özelliğini göstermektedir ve Denk. (4.2.1)'den hesaplanan R faktörü 1'den büyük olduğundan taban durumu baskın olarak d_{z^2} yörüngesindedir.

EPR verileri kullanılarak α^2 kovalenslik parametresi:

$$\alpha^2 = \left(\frac{7}{6}\right) \left\{ \left(\frac{A_3 - A_1}{P} - (g_e - g_1) + \frac{11}{14}(g_e - g_3) - \frac{6}{14}(g_e - g_2) \right) \right\} \quad (4.2.2)$$

olarak tanımlanmaktadır (Poonguzhali ve ark., 2002). Burada serbest iyon dipolar terimi $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ değerindedir. Bağlanma parametresi α^2 değeri 1'e yakın ise merkezi metal iyonu ve ligandlar arasında iyonik bağ vardır. α^2 değeri 1'den uzaklaştıkça, yani sifira yaklaştıkça kovalenslik artmaktadır. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ kristali için α^2 parametresi 0.55 bulunmuştur. Bu değer düzlem içi σ bağı için kovalensliğinin kısmen baskın olduğunu göstermektedir (Kivelson ve Neiman, 1961).

Cu^{2+} iyonunun taban durumunun oluşmasında Jahn-Teller bozulması etkindir. Cu^{2+} iyonu e_g düzeyindeki üç elektronu nedeniyle Jahn-Teller bozulmasını en iyi gösteren komplekstir. Jahn-Teller teoremi 1937 yılında aşağıdaki biçimde tanımlanmıştır:

“Lineer olmayan herhangi bir sistemde dejenere bir durum kararsızdır ve dejenereliği ortadan kaldırmak için sistem düşük simetrik ve düşük enerjili bir bozulma gerçekleştirir. Bu durum Jahn-Teller etkisi olarak adlandırılır.”

Silver ve Getz (1974) Cu^{2+} katkılandırılmış Tutton tuzları ile yaptıkları çalışmalarda bakır iyonu için yüksek sıcaklıklarda bir yer ve alçak sıcaklıklarda iki yer gözlemlemişler ve bu durumu sırasıyla dinamik ve statik Jahn-Teller bozulmasıyla açıklamışlardır. 2E taban durumu için adyabatik potansiyelin üç minimuma sahip olduğu bilinmektedir. Nükleer konfigürasyonlar tetragonal uzama ya da kısalmalara karşılık gelir. Sistem bu üç minimumun birinde istatistiksel olarak eşit miktarda kalırsa statik Jahn-Teller bozulması meydana gelir. Üç minimumun potansiyel duvarının yüksekliği ve çalışılan sıcaklık aralığındaki kT değerleri Jahn-Teller bozulmasının yapısını belirlemektedir. kT düşük sıcaklıklarda potansiyel duvarının yüksekliğinden (ΔE_i , $i=1,2,3...$) küçük olduğundan düşük sıcaklıklarda elektronik konfigürasyon bir Jahn-Teller kuyusunda sabit kalacaktır. Eğer kT , ΔE enerjisi ile aynı mertebede ise tünelleme olayı gerçekleşecek ve eğer kT değeri, ΔE enerjisinden büyükse bir minimumdan diğerine geçişler olacaktır. Düşük sıcaklıklarda sadece en düşük potansiyel engelinin olduğu durumda nüfus fazladır. Yüksek sıcaklıklarda ise termal enerji nedeniyle yüksek potansiyel engeline sahip olan düzey dolacağından bu durumlar arasında geçişler meydana gelmekte ve dinamik Jahn-Teller etkisi oluşmaktadır. Yapılan çalışmalarda g_1 , g_2 , ve g_3 değerleri birinci, ikinci, ve üçüncü minimumlarla ilişkilendirilmektedir.

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozu çeşitli sıcaklıklarda incelenmiş ve farklı sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları Şekil 4.2.4.'de verilmiştir. Oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu $g_1=2.29$ ve $g_2=2.24$ değerlerinde iki rezonans sinyali ve $g_3=2.05$ değerinde daha zayıf bir rezonans sinyalinden oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta g değerleri ortorombik simetri göstermektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe g değerleri daha büyük simetrilere işaret eden yüksek alan bölgesine doğru yaklaşmaktadır. Kristal tozunun yüksek sıcaklıklardaki EPR incelemesi için, A ve g değerlerinin ayırt edilebilecek ölçüde belirgin olduğu son sıcaklık oda sıcaklığıdır. Oda sıcaklığının hemen üzerinde yaklaşık 298 K'den itibaren aşırı ince yapı çizgileri durulma zamanı etkisiyle genişlemekte ve bu nedenle ayırt edilememeleri sebebiyle spektrumlarda Cu^{2+} iyonu için bir tek çizgi gözlenmektedir.

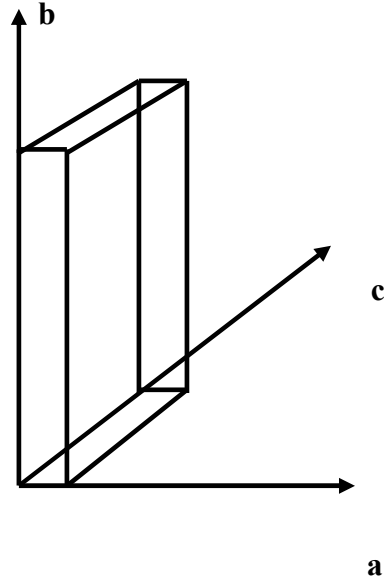
Kristal tozunun düşük sıcaklıklarda alınan spektrumlarında Cu^{2+} aşırı ince yapı çizgileri için dört sinyal üç grup halinde açıkça görülmekte, A ve g değerleri ayırt edilebilmektedir (Şekil 4.2.4.). 103 K'de alınan EPR spektrumunda gözlenen sinyaller için $g_1=2.41$, $g_2=2.18$ ve $g_3=2.07$ olarak bulunmuştur. Bu değerler benzer yapıdaki kristallerin tozları için elde edilen literatür sonuçları ile uyumludur. Düşük sıcaklıklarda spin-Hamiltonien parametrelerinin yine ortorombik simetri sergilediği görülmüştür. g ve A değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelenerek Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'daki grafiklerle verilmiştir. Sıcaklık düşürüldükçe oda sıcaklığında gözlenen dinamiklik özelliği kaybolmakta ve belli bir geçiş sıcaklığının altında statik bozulma etkisi gözlenmektedir. Kristal tozu için yüksek sıcaklıklarda aynı geniş zarf gözlenmiştir. Grafikler incelendiğinde 300 K değerinden itibaren dinamik Jahn-Teller bozulmasından statik Jahn-Teller bozulmasına doğru yavaş bir geçiş gözlenmektedir. Burada geçiş sıcaklığı 300 K olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ için yüksek sıcaklık EPR spektrumlarında dinamik Jahn-Teller etkisi ve alçak sıcaklıklarda ise statik Jahn-Teller etkisi sergilenmektedir. Şekil 4.2.5.'de sıcaklığın azalmasıyla g_1 değerinde g_2 değerinden daha hızlı bir artış oluşmuş ve g_3 değeri ise sıcaklık düştükçe azalmıştır. Bu değişim vibronik çiftlenim ile açıklanmaktadır (Silver ve Getz, 1974; Petrashen ve ark., 1980). Vibronik çiftlenim sıcaklığın değişmesiyle uyarılmış $d_{x^2-y^2}$ yörüngesi ile d_{z^2} taban durumu yörüngesinin karışmasına neden olduğundan g değerlerinde değişiklik gözlenir. g değerlerinde

sıcaklıkla gözlenen değişim, sadece vibronik çiftlenimle bir minimum potansiyeldeki yörüngelerin karışmasına bağlı değildir. Aynı zamanda diğer iki minimumdaki termal nüfus yoğunluğuna da bağlıdır. Yüksek vibronik düzeylerin nüfusu yörüngelerin karışımını arttırmakta ve bu da g değerlerinin değişmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin oda sıcaklığındaki EPR çalışmalarından Cu^{2+} iyonu için ortorombik simetride iki yer olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumlarından bu sıcaklıklarda dinamik Jahn-Teller etkisinin ve düşük sıcaklıklarda ise statik Jahn-Teller etkisinin olduğu belirlenmiştir. Dinamik Jahn-Teller etkisinden statik Jahn-Teller etkisine geçişin 300 K sıcaklığından itibaren başladığı bulunmuştur. Ayrıca Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin 123 K sıcaklığında alınan spektrumlarında bakırın sinyalleri arasında bazı sinyaller göze çarpmaktadır. Zayıf şiddetteki bu sinyaller çekirdek kuadropol etkileşmesiyle oluşan yasak geçişten ($\Delta m_1 = \pm 1$) kaynaklanan (Gau ve Yu, 1991) ve anizotropik olduklarından sadece birkaç yönelimde gözlenen sinyallerdir.

4.3. VO^{2+} Katkılandırılmış Baryum Hidrojen Fosfat (BaHPO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada BaHPO_4 tek kristali, VO^{2+} katkılandırılarak EPR ile incelenmiştir. BaHPO_4 tek kristali iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doymuş sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalleri için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Yaklaşık 2 hafta sonra çözeltilide oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek alınmış ve EPR'de incelenmiştir.

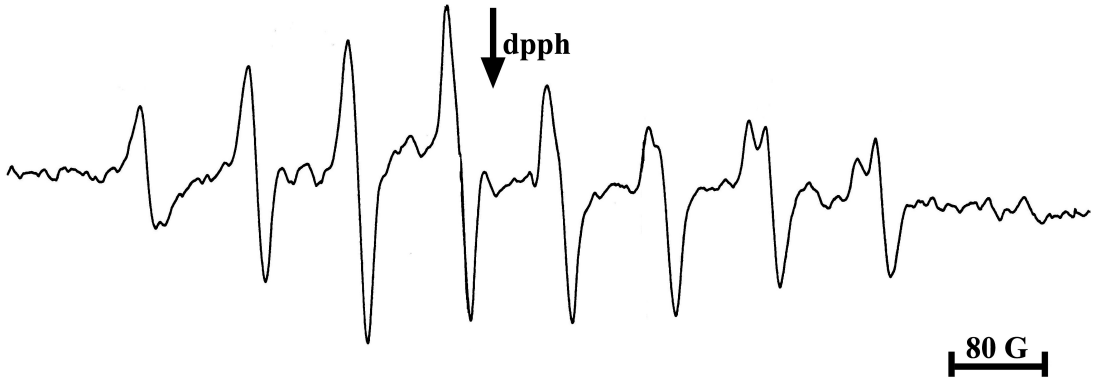
Baryum hidrojen fosfat kristali ortorombik simetriye sahiptir. P_{bnm} uzay grubundadır ve birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a = 4.605$, $b = 10.4175$ ve $c = 10.7186 \text{ \AA}$ ve $V=1121.9 \text{ \AA}^3$ olarak belirlenmiştir (Parish, 1990). Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.3.1.'de verilmiştir.



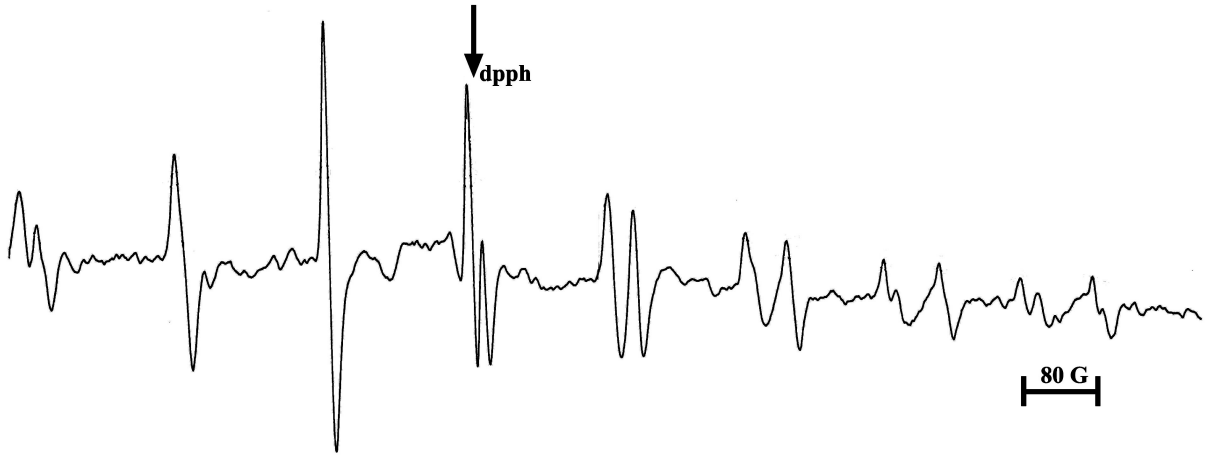
Şekil 4.3.1. VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

4.3.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

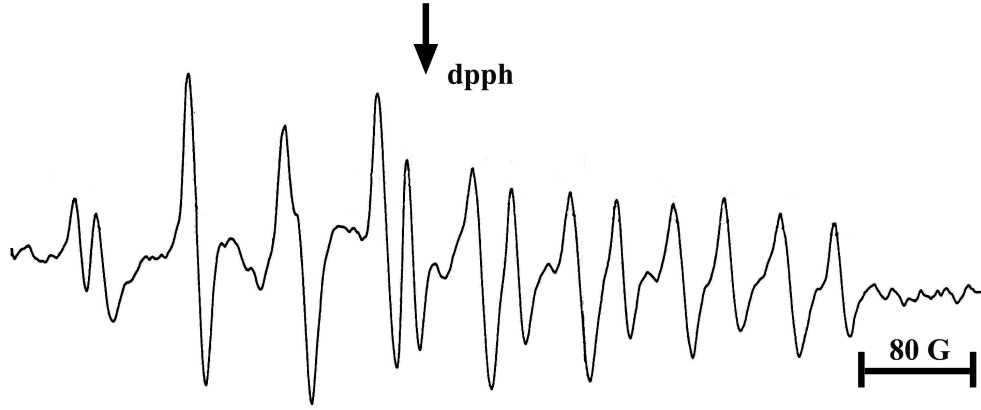
Kristalin EPR parametrelerini belirlemek üzere uygun büyüklükteki düzgün kristaller seçilerek, goniyometreye manyetik alan sırasıyla ac , ba ve cb düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.3.2.'de kristalin ac düzlemi içinde manyetik alanın a eksenini ile 70° , ba düzlemi içinde manyetik alanın b eksenini ile 150° ve cb düzlemi içinde manyetik alanın c eksenini ile 60° açı yaparken alınan spektrumları görülmektedir. Alınan spektrumlarda iki grup sekizli çizgi görülmüştür.



Şekil 4.3.2. a) VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin ac düzlemi içinde manyetik alanın a eksenine ile 70° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

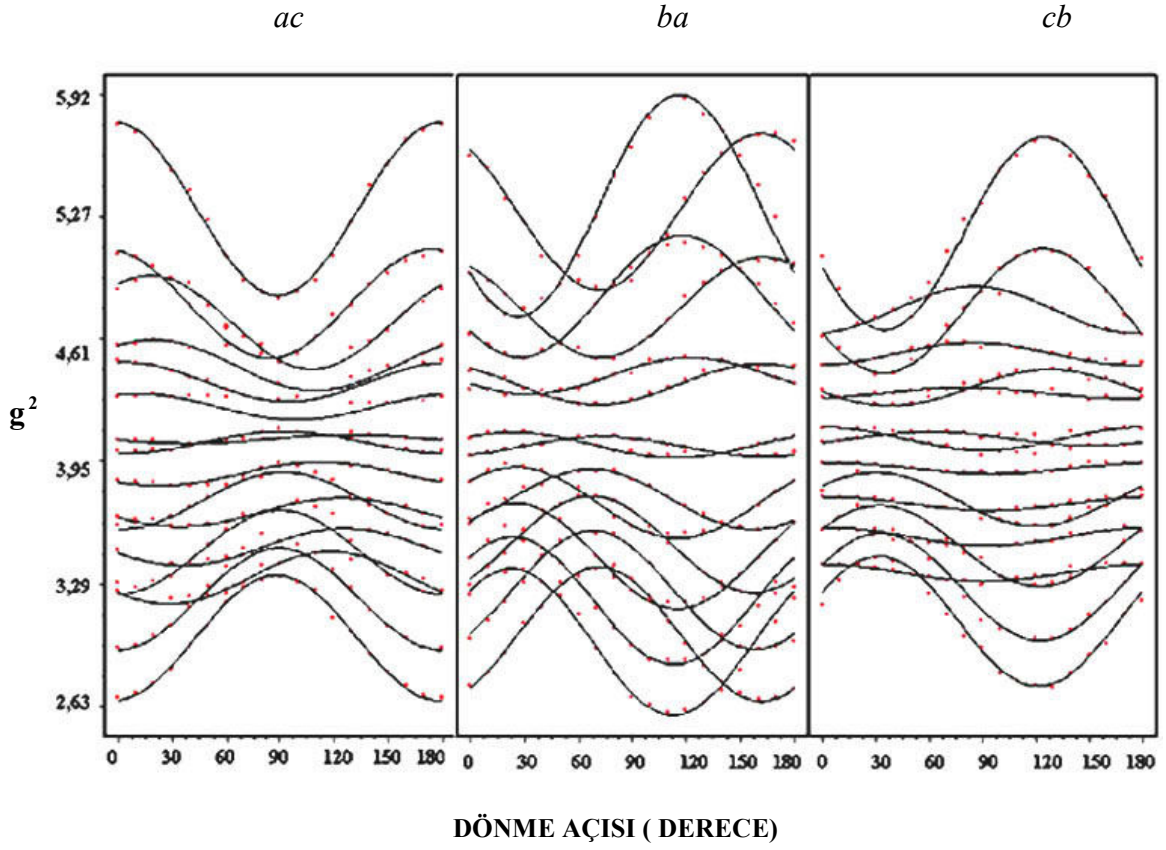


Şekil 4.3.2. b) VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin ba düzlemi içinde manyetik alanın b eksenine ile 150° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.3.2. c) VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin cb düzlemi içinde manyetik alanın c eksenine ile 60° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Spektrumlardaki sinyaller VO^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır. VO^{2+} iyonundaki vanadyum atomu $3d^1$ durumundadır ve eşlenmemiş bir elektrona sahiptir ve bu nedenle yapı paramanyetik özellik göstermektedir. Alınan spektrumlarda 16 çizgi gözlenmiştir. Buradan VO^{2+} iyonunun yapı içinde kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yer oluşturduğu düşünülmüştür. Vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 0.25 ve % 99.75 olarak bilinmektedir. Çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler % 99.75 bolluk oranına sahip olan ^{51}V 'den kaynaklanmaktadır. ^{51}V için çekirdek spini $I=7/2$ olduğundan EPR'de eşit şiddette sekiz çizgi gözlenir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.3.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.3. VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan ac , ba ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

Çizelge 4.3.1. VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	3.804 -0.120 0.063	$g_{xx} = 2.00$	0.859 0.468 -0.206
	-0.120 3.939 -0.009	$g_{yy} = 1.98$	-0.498 0.675 -0.542
	0,063 -0.009 3.966	$g_{zz} = 1.93$ $g_{izo} = 1.97$	-0.115 0.569 0.814
II	4.009 -0.017 0.092	$g_{xx} = 2.01$	0.903 0.125 0.410
	-0.017 3.924 0.076	$g_{yy} = 1.99$	-0.273 0.905 0.325
	0.092 0.076 3.822	$g_{zz} = 1.94$ $g_{izo} = 1.98$	-0.330 -0.406 0.851
	$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	33736 4209 -12543	$A_{xx} = 59$	0.915 0.116 -0.386
	4209 8037 476	$A_{yy} = 93$	0.080 0.885 0.458
	-12543 476 9963	$A_{zz} = 198$ $A_{izo} = 117$	0.395 0.450 0.800
II	9583 2742 -8434	$A_{xx} = 44$	0.919 0.350 -0.175
	2742 8089 -12098	$A_{yy} = 84$	0.230 0.884 0.484
	-8434 -12098 27025	$A_{zz} = 189$ $A_{izo} = 107$	- 0.317 -0.405 0.857

VO^{2+} katkılandırılmış BaHPO_4 tek kristalinde VO^{2+} merkezli kompleks d_{xy} taban durumunda bulunmaktadır ve Denk. (4.1.1) ve Çizelge 4.3.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak moleküler yörünge bağ katsayıları bulunmuştur. Bağ katsayıları bulunurken $d-d$ geçişleri $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2E_g)$ ve $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g})$ olarak tanımlanmış ve bu ΔE enerji değerleri sırasıyla 22573 cm^{-1} (E_1) ve 14654 cm^{-1} (E_2) olarak alınmıştır (Bıyık ve Tapramaz, 2006). Bu değerlerle kristalin EPR çalışmasından

bulunan $A_{//}$, A_{\perp} , $g_{//}$ ve g_{\perp} sonuçları Denk. (4.1.1)'de kullanılarak dalga fonksiyonu parametreleri β_i^2 , ε^2 , κ , P değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3.2. VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinde ve VO^{2+} katkılandırılmış çeşitli kristal örgülerde spin-Hamiltonien ve moleküler yörünge parametreleri

Tek kristal	g değerleri	A değerleri	Moleküler yörünge katsayıları	Ref.
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$g_{\perp} = 1.980$ $g_{//} = 1.930$	$A_{\perp} = 71$ $A_{//} = 177$	$\kappa = 0.88$ $\beta_i^2 = 0.87$ $\varepsilon^2 = 0.77$	f*
$ZnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$g_{\perp} = 1.979$ $g_{//} = 1.929$	$A_{\perp} = 74$ $A_{//} = 187$	$\kappa = 0.90$ $\beta_i^2 = 0.86$ $\varepsilon^2 = 0.87$	g*
$ZnKPO_4 \cdot 6H_2O$	$g_{\perp} = 1.976$ $g_{//} = 1.936$	$A_{\perp} = 71$ $A_{//} = 188$	$\kappa = 0.75$ $\beta_i^2 = 0.73$ $\varepsilon^2 = 0.95$ $P = 129$	h*
$BaHPO_4 \cdot 6H_2O$	$g_{\perp} = 1.990$ $g_{//} = 1.930$	$A_{\perp} = 71$ $A_{//} = 185$	$\kappa = 0.85$ $\beta_i^2 = 0.78$ $\varepsilon^2 = 0.82$ $P = 128$	k*

A ve P değerleri 10^{-4} cm^{-1} mertebesindedir.

f* : Agarwal ve Chand, 1984; g* : Chand ve Agarwal , 1991; h* : Ravikumar ve ark., 2001;

k* : Bu çalışma.

4.3.2. Sonuçlar ve Tartışma

VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristalinde VO^{2+} iyonu Ba^{2+} iyonunun yerine geçmiştir. Kristalin EPR spektrumlarında her bir ekseninde iki yer gözlemlenmiştir. Bu durum kristalin ortorombik yapısı ile uyuşmaktadır. Kristalin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir yönelimde iki grup halinde sekiz çizgi gözlenmiştir. Bazı eksenlerde ve açılarda zayıf şiddette sinyaller gözlemlendiyse de bunlar her ekseninde ve açıda gözlenmediğinden takibi mümkün olmamıştır.

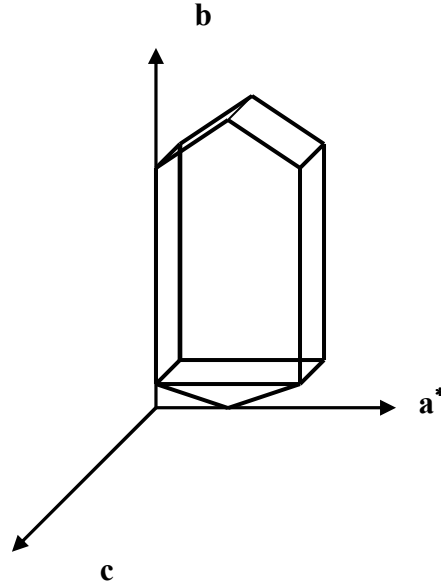
Yapılan EPR analizinde elde edilen spin-Hamiltonien parametrelerine bakıldığında $BaHPO_4$ kristalinde VO^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun yerel simetrisinin rombik olduğu belirlenmiştir. Kristalin Çizelge 4.3.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri literatürdeki çalışmalarla uyum içersindedir.

Kristalin dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P , Fermi temas parametresi κ ve moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_i^2 ve ε^2 değerleri hesaplanarak farklı kristal örgülerdeki değerlerle birlikte, kıyaslama amacıyla Çizelge 4.3.2.'de verilmiştir. Çizelge 4.3.2.'den VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ kristali için bulunan moleküler yörünge parametrelerinin literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Burada $(1 - \beta_i^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ $BaHPO_4$ kristali içine katkılandırılan VO^{2+} kompleksinin kovalenslik oranlarını göstermektedir. $(1 - \beta_i^2)$ değeri $|x^2 - y^2\rangle$ yörüngesininin bağ katsayısıdır ve düzlem içi σ bandının kovalensliğini ve $(1 - \varepsilon^2)$ değeri $|xy\rangle$, $|yz\rangle$ yörüngesininin bağ katsayısı olup düzlem dışı π bandı kovalensliğini temsil etmektedir. Bu çalışma için $(1 - \beta_i^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ değerleri sırasıyla 0.22 ve 0.18 olarak bulunmuştur. İlk değer vanadyum atomu ile ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağlarının oranını ve ikinci değer de vanadyum atomu ile vanadil oksijenleri arasındaki π bağının oranını göstermektedir. Bu çalışmada VO^{2+} katkılandırılmış $BaHPO_4$ tek kristali için bulunan β_i^2 ve ε^2 değerleri birbirine yakın bulunmuştur. κ Fermi temas parametresidir ve vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunu vermektedir. Serbest elektron için P değeri $160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ iken bu çalışmada $128 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıdaki kovalent bağların oranını göstermektedir.

4.4. VO²⁺ Katkılandırılmış Amonyum Çinko Klorür Sülfat (NH₄ZnClSO₄) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada amonyum çinko klorür sülfat tek kristali, VO²⁺ katkılandırılarak EPR ile incelenmiş, spin-Hamiltonien ve moleküler yörünge parametreleri belirlenmiştir. NH₄ZnClSO₄ tek kristali, ZnSO₄ ve NH₄Cl bileşiklerinden 1:1 molekül ağırlığı oranında iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doygun sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. VO²⁺ katkılandırılmış NH₄ZnClSO₄ tek kristalleri için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında VOSO₄.H₂O eklenmiştir. Yaklaşık 1 hafta sonra oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek çözeltiden alınmış ve EPR’de incelenmiştir.

NH₄ZnClSO₄ kristal parametreleri OMÜ Fizik Bölümü’nde stoe-IPDS-2 x-ışını difraktometresiyle tek renkli Mo-K α ışını ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ile ışınlanarak elde edilmiştir. Amonyum çinko klorür sülfat kristali monoklinik simetriye sahiptir. Birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a = 9.222$, $b = 12.516$ ve $c = 13.48 \text{ \AA}$, $\beta = 106.87$, $Z=8$ olarak belirlenmiştir. Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.4.1.’de verilmiştir.

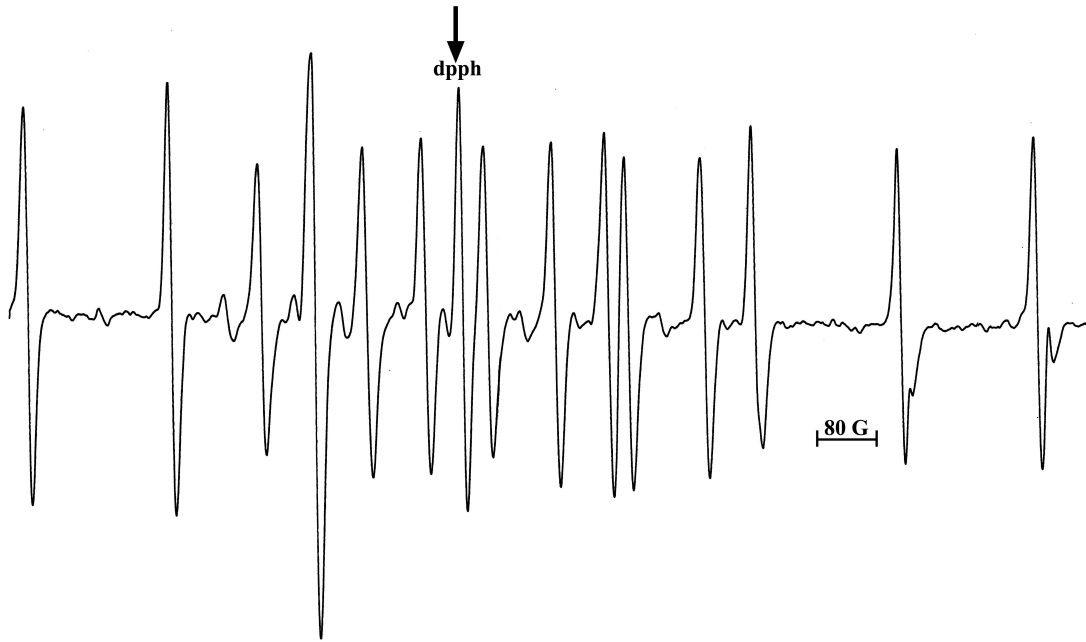


Şekil 4.4.1. VO²⁺ katkılandırılmış NH₄ZnClSO₄ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

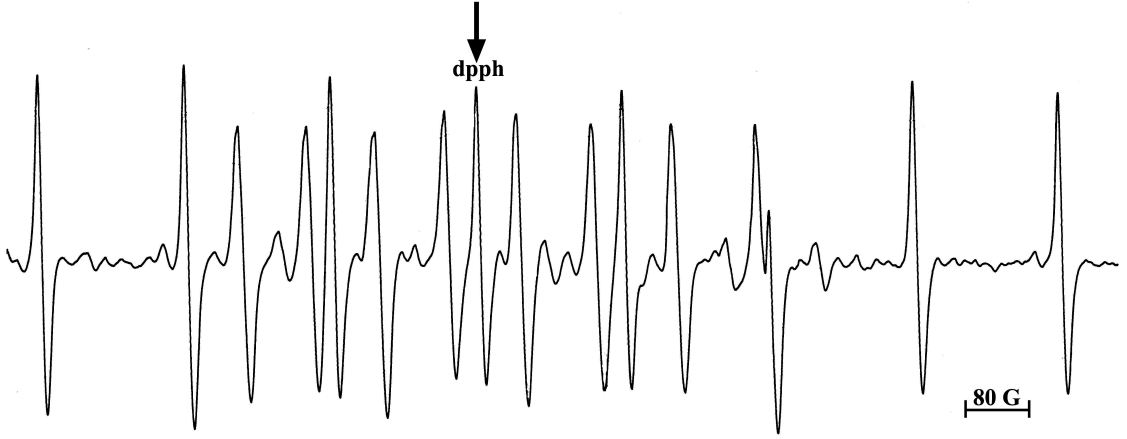
4.4.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Kristalin EPR parametrelerini belirlemek üzere uygun büyüklükteki düzgün kristaller seçilerek, goniyometreye manyetik alan sırasıyla a^*c , a^*b ve cb düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4.2.'de kristalin a^*c düzlemi içinde manyetik alanın a eksenine ile 80° , a^*b düzlemi içinde manyetik alanın b eksenine ile 30° ve cb düzlemi içinde manyetik alanın c eksenine ile 50° açı yaparken alınan spektrumları verilmiştir. Alınan spektrumlarda iki grup sekizli çizgi açıkça görülmektedir.

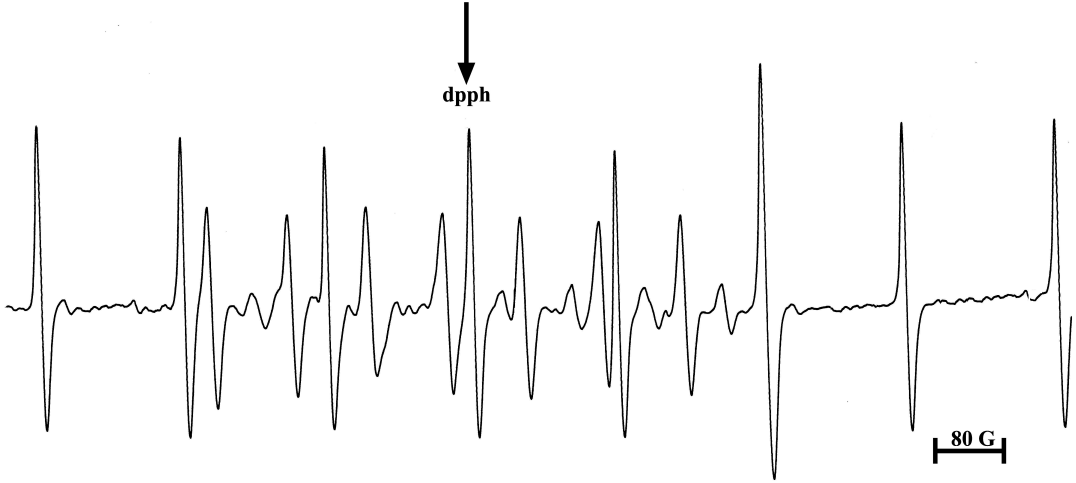
Spektrumlardaki sinyaller VO^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır. Bölüm 4.1'de belirtildiği gibi vanadyumun ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 0.25 ve % 99.75 olarak bilinmektedir. Çekirdek spinleri ise sırasıyla $I=6$ ve $I=7/2$ dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler % 99.75 bolluk oranına sahip olan ^{51}V den kaynaklanmaktadır. ^{51}V için çekirdek spinini $I=7/2$ olduğundan EPR'de eşit şiddette sekiz çizgi gözlenir. Alınan spektrumlarda farklı şiddetlerde sekizli iki grup halinde 16 çizgi gözlenmiştir.



Şekil 4.4.2. a) VO^{2+} katkılanmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin a^*c düzlemi içinde manyetik alanın a eksenine ile 80° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

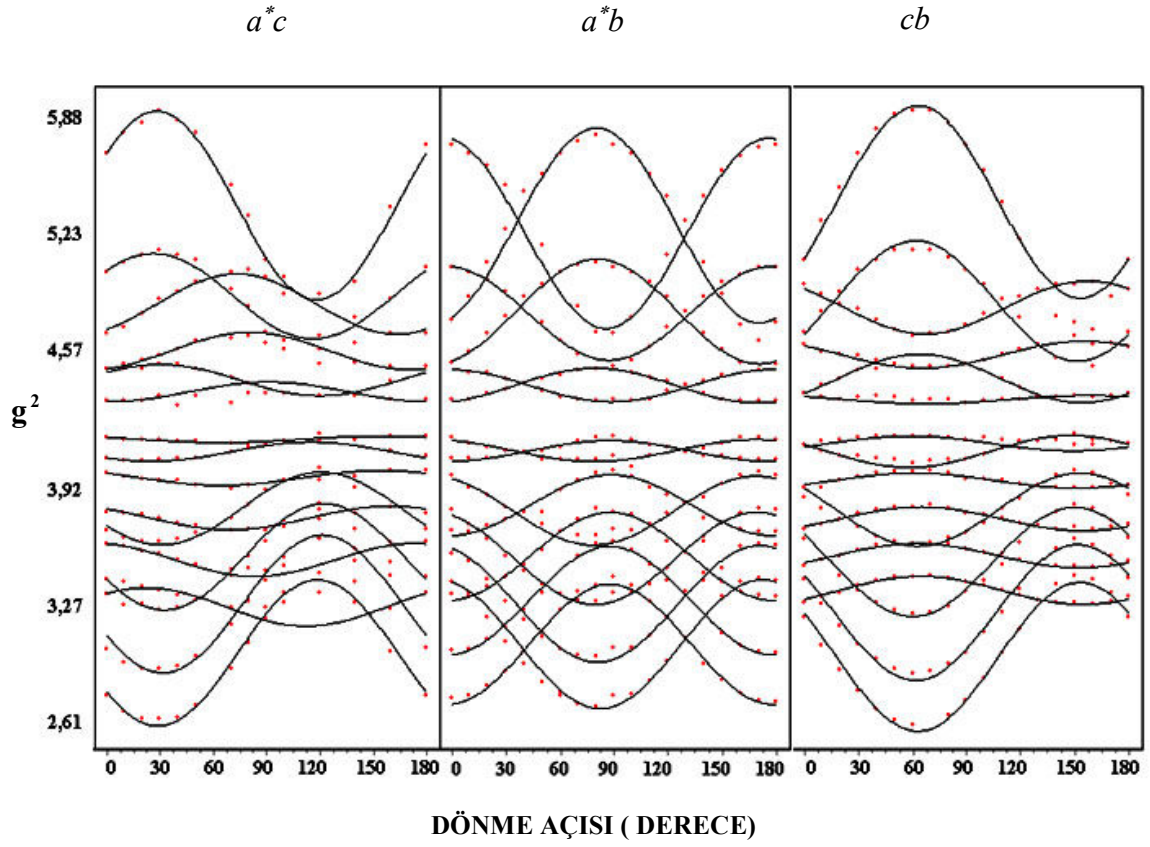


Şekil 4.4.2. b) VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinin a^*b düzlemi içinde manyetik alanın b eksenine ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.4.2. c) VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinin cb düzlemi içinde manyetik alanın c eksenine ile 50° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açığa göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.4.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin g^2 ve \bar{A}^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.3. VO^{2+} katkılandırılmış $NH_4ZnClSO_4$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , a^*b ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

Çizelge 4.4.1. VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinde g ve A tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	g tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	3.950 -0.164 -0.006	$g_{xx} = 2.0$	0.721 0.692 0.030
	-0.164 3.963 -0.0002	$g_{yy} = 1.98$	-0.693 0.720 0.027
	-0.006 -0.0002 3.957	$g_{zz} = 1.93$ $g_{izo} = 1.97$	-0.0025 -0.040 0.999
II	3.853 0.017 -0.082	$g_{xx} = 2.0$	0.916 0.009 0.400
	0.017 4.037 -0.044	$g_{yy} = 1.99$	-0.282 0.726 0.628
	-0.082 -0.044 4.006	$g_{zz} = 1.94$ $g_{izo} = 1.98$	-0.284 -0.688 0.667
	A tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	28270 14012 4408	$A_{xx} = 94$	0.869 0.484 0.098
	14012 11751 -1806	$A_{yy} = 32$	-0.445 0.681 0.581
	4408 -1806 6547	$A_{zz} = 191$ $A_{izo} = 105$	0.214 -0.549 0.807
II	29618 -1664 13319	$A_{xx} = 82$	0.889 -0.020 0.457
	-1664 4889 1825	$A_{yy} = 44$	-0.272 0.780 0.563
	13319 1825 10692	$A_{zz} = 191$ $A_{izo} = 105$	-0.368 -0.626 0.687

VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinde VO^{2+} merkezli kompleks d_{xy} taban durumunda bulunmaktadır. Denk. (4.1.1) ve Çizelge 4.4.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak moleküler yörünge bağ katsayıları bulunmuştur. Bağ katsayıları bulunurken $d-d$ geçişleri $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2E_g)$ ve $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g})$ olarak

tanımlanmış ve bu ΔE enerji değerleri sırasıyla 14471.7cm^{-1} (E_1) ve 16359.6cm^{-1} (E_2) olarak alınmıştır. Bu değerlerle kristalin EPR çalışmasından bulunan A_{\parallel} , A_{\perp} , g_{\parallel} ve g_{\perp} sonuçları Denk. (4.1.1)'de kullanılarak dalga fonksiyonu parametreleri β_I^2 , ε^2 , κ , P değerleri hesaplanmıştır.

4.4.2. Sonuçlar ve Tartışma

VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinde VO^{2+} iyonu Zn^{2+} iyonunun yerine geçmiştir. Kristalin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir yönelimde iki grup halinde sekiz çizgi gözlenmiştir. Monoklinik simetrisinin özelliğine göre bir ekseninde iki yerden gelen sinyallerin üst üste gelmesi sonucu sekiz, diğer eksenlerde ise bu iki yerden gelen on altı çizgi gözlenmesi beklenir ancak bu çalışmada her ekseninde iki grup halinde sekiz çizgi gözlenmiştir. Bu durum yapıya farklı çevrelere sahip iki merkezin yerleşmiş olmasıyla açıklanmaktadır. Spektrumlara bakıldığında iki paramanyetik yapıya ait çizgilerin şiddetlerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu da yapıda iki merkezin olduğu düşüncesini desteklemektedir.

Yapılan EPR analizinde elde edilen spin-Hamiltonien parametrelerine bakıldığında $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ kristalinde VO^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun yerel simetrisinin rombik olduğu belirlenmiştir. Kristalin Çizelge 4.4.1'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak kristalin dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P , Fermi temas parametresi κ ve moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_I^2 ve ε^2 değerleri hesaplanmış ve $\beta_I^2=0.87$, $\varepsilon^2=0.73$, $\kappa=0.72$ ve $P=131 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ değerleri bulunmuştur. Burada $(1-\beta_I^2)$ ve $(1-\varepsilon^2)$ $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ kristali içine katkılandırılan VO^{2+} kompleksinin kovalenslik oranlarını göstermektedir. $(1-\beta_I^2)$ değeri $|x^2-y^2\rangle$ yörüngesinin bağ katsayısıdır ve düzlem içi σ bandı kovalensliğini ve $(1-\varepsilon^2)$ değeri $|xy\rangle$, $|yz\rangle$ yörüngesinin bağ katsayısı olup düzlem dışı π bandı kovalensliğini temsil etmektedir. Bu çalışma için $(1-\beta_I^2)$ ve $(1-\varepsilon^2)$ değerleri sırasıyla 0.13 ve 0.27 olarak bulunmuştur. İlk değer vanadyum atomu ile ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağlarının oranını ve ikinci değer de vanadyum atomu ile vanadil oksijenleri arasındaki π bağının oranını göstermektedir. κ Fermi temas parametresidir ve vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunu vermektedir. Serbest

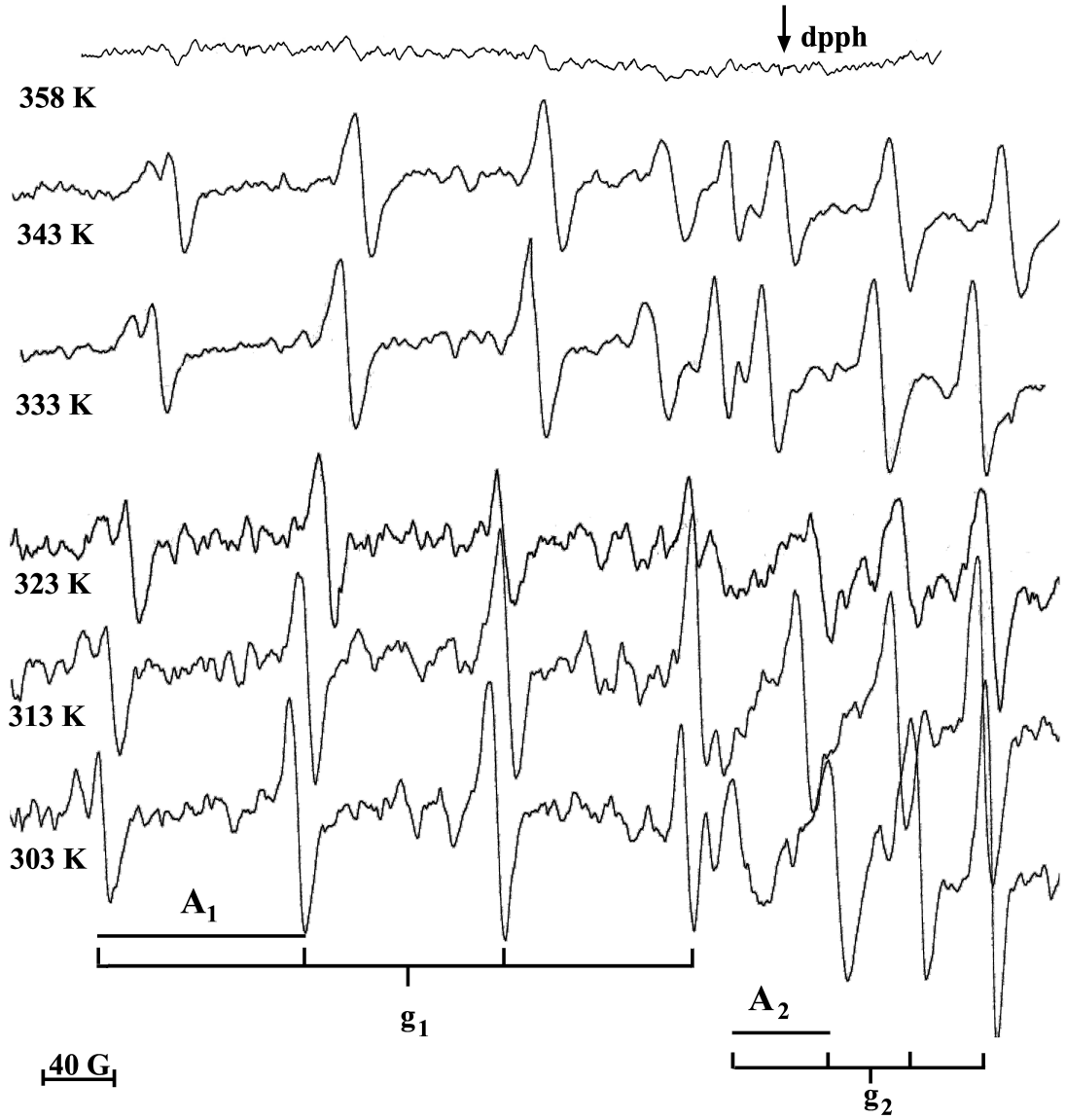
elektron için P değeri $160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dir. Burada bu değer $131 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıdaki kovalent bağların oranını göstermektedir.

4.5. Cu^{2+} Katkılandırılmış Rubidyum Dihidrojen Fosfat (RbH_2PO_4) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

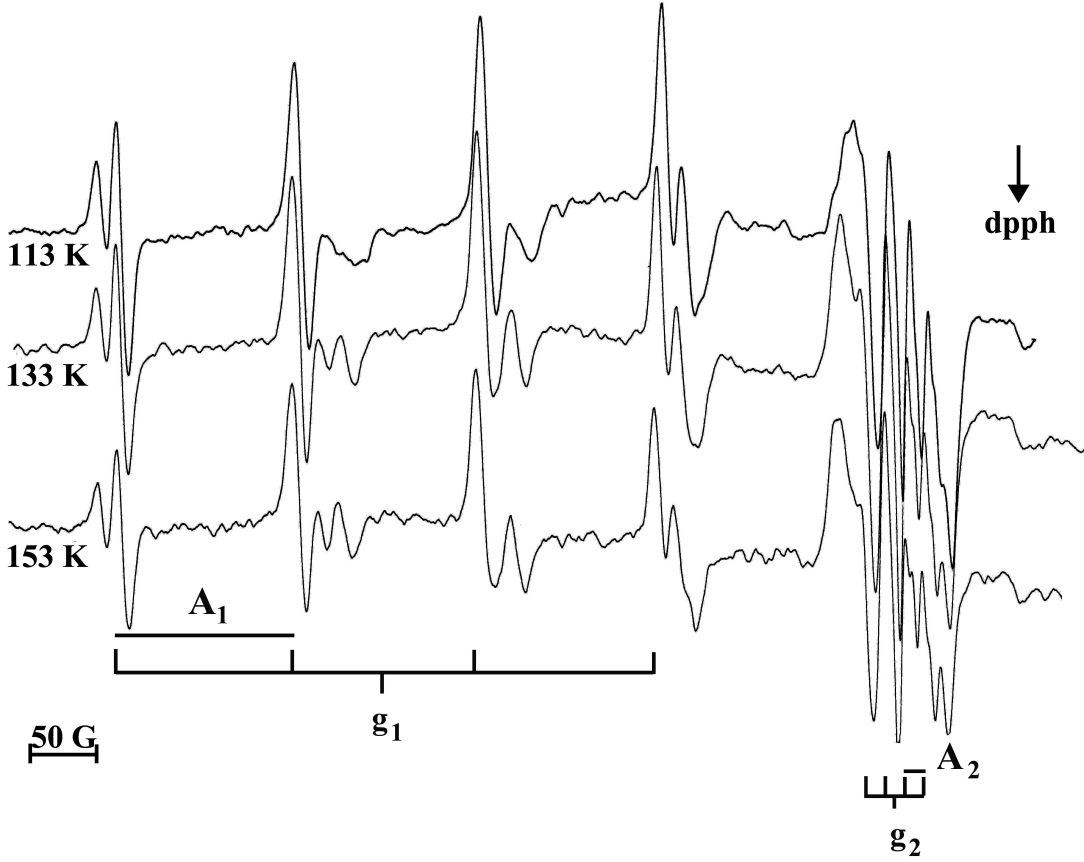
Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin değişik sıcaklıklardaki davranışı EPR ile incelenmiştir. RbH_2PO_4 kristali, Rb_2CO_3 ve H_3PO_4 maddelerinden 1:2 molekül ağırlığı oranında, iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doygun sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalleri için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Ancak Cu^{2+} katkılandırılmış kristaller çok sayıda denemeden sonra elde edilebilmiştir. Oluşan şeffaf ve uzun, dikdörtgenler prizması şeklindeki kristaller farklı sıcaklıklarda EPR ile incelenmiştir.

4.5.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken yüksek sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.5.1.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bakır iyonu için kristalde iki yer oluşmaktadır ve gözlenen sekiz çizgi bu iki yere aittir. Bakırın ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 69.2 ve % 30.8 olarak bilinmektedir. Her iki izotopun da çekirdek spini $I=3/2$ 'dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler % 69.2 bolluk oranına sahip olan ^{63}Cu izotopundan kaynaklanmaktadır. % 30,8 bolluk oranına sahip ^{65}Cu izotopundan kaynaklanan sinyaller de ^{63}Cu izotopunun birinci çizgisinin yanında görülmektedir. Kristalin düşük sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.5.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.5.1. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken yüksek sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları. Düşük alan çizgilerinin ikiye yarılması ^{63}Cu ve ^{65}Cu izotoplarından kaynaklanmaktadır

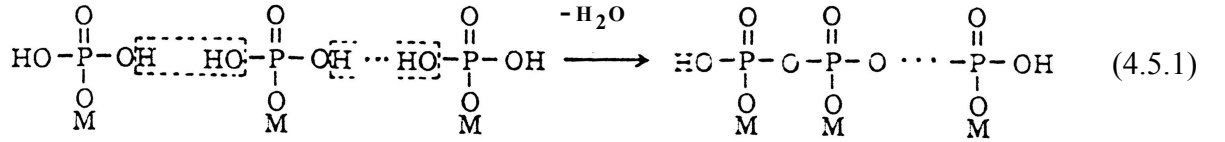


Şekil 4.5.2. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken düşük sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları. ^{63}Cu ve ^{65}Cu izotoplarına ait sinyaller açıkça görülebilmektedir

4.5.2. Sonuçlar ve Tartışma

Rubidyum dihidrojen fosfat (RDP), potasyum dihidrojen fosfat (KDP) analogları arasında en çok çalışılan bileşiktir (MX_2PO_4 ; $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X}=\text{H}, \text{D}$). Kristalin düşük sıcaklık çalışmaları oldukça fazladır (Ortiz ve ark., 1998). Yapılan çalışmalardan kristalin ferroelektrik faz geçişi gösterdiği $T_c=147$ K sıcaklığının altında ortorombik ve oda sıcaklığında ise tetragonal olduğu bulunmuştur. Ayrıca kristal yüksek sıcaklıklarda da bir çok çalışmada incelenmiştir. (Lee, 1996; Ortiz ve ark., 1998; Park, 2003). Bu çalışmada kristal faz geçişi incelenmek üzere yüksek ve alçak sıcaklıklarda EPR ile incelenmiştir. Alınan spektrumlardan (Şekil 4.5.1.) kristalin 303 K ile 343 K arasında sıcaklıktan bağımsız olduğu, spektrumlarında herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Sıcaklık 358 K değerine çıkarıldığında ise spektrumdaki sinyaller tamamen kaybolmuş ve örnek tüp içinde ikiye ayrılmıştır. Başlangıçta şeffaf olan kristaller beyaz bir renk almıştır. Bu durumun literatürdeki çeşitli çalışmalarda da gözlemlendiği tespit edilmiştir (Lee, 1996). Sıcaklık tekrar 303 K'e düşürüldüğünde ise spektrumda hiçbir EPR sinyali gözlenememiştir. Spektrumlardaki bu değişim kristal yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Literatürdeki çalışmalara uygun olarak 358 K ve daha yüksek sıcaklıklarda kristalde polimerleşme olduğu ve kristalin 358 K'de bir faz geçişi gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu durumda kristalin birim hücrelerinin farklı yönelimlerde olması nedeniyle tek kristal özelliği kaybolduğu belirlenmiştir. Bu tespit literatürdeki çalışmalar tarafından da desteklenmektedir (Metcalf ve Clark, 1978; Ortiz ve ark., 1998; Park, 2003). Söz konusu sıcaklıkta yapıdan su ayrılırken zincirleme fosfat gruplarının oluşmasına neden olmakta ve kristal özelliği kaybolmaktadır. Şekil 4.5.3.'de yapıdan su bileşenleri çıktığında oluşan çeşitli fosfat gruplarının şematik gösterimleri verilmiştir (Lee, 1996). Örneğin, zincir tipinde bir fosfat grubu, Denk. (4.5.1)'de gösterildiği gibi su bileşenlerinin yapıdan ayrılmasıyla oluşmaktadır.



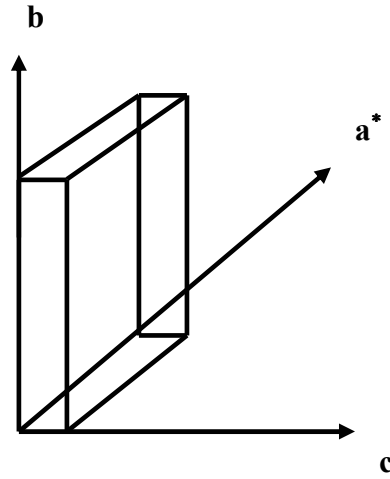
Yüksek sıcaklıklardan tekrar 303 K'e inildiğinde başlangıçta gözlenen EPR sinyallerinin yeniden gözlenememesi sebebiyle, 358 K'de geri dönüşümsüz bir faz geçişinin olduğu sonucuna varılmıştır. Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristali için yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumlarından g ve A değerleri hesaplanmış ve $g_1 = 2.21$, $A_1 = 151$ G and $g_2 = 2.01$, $A_2 = 65$ G olarak bulunmuştur.

Cu^{2+} katkılandırılmış RbH_2PO_4 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken düşük sıcaklıklarda alınan spektrumları Şekil 4.5.2.'de verilmiştir. Bu spektrumlardan bulunan g ve A değerleri, $g_1 = 2.39$, $A_1 = 149$ G and $g_2 = 2.08$, $A_2 = 190$ G'dur. Bulunan A ve g değerleri, Cu^{2+} katkılandırılmış kristaller için literatürde bulunan değerlerle uyum içindedir (Mary ve Dhanuskodi, 2002; Huang ve ark., 2003; Kripal ve Singh, 2006; Santana ve ark., 2007). Bu spektrumlarda ve kristalin düşük sıcaklıklardaki diğer spektrumlarında, EPR sinyallerinde iki küçük çizgi genişlemesi dışında belirgin bir değişiklik olmadığından, kristal için düşük sıcaklıklarda faz geçişi gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

4.6. Cu^{2+} Katkılandırılmış Sezyum Karbonat (Cs_2CO_3) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada Cs_2CO_3 tek kristali, Cu^{2+} katkılandırılarak EPR parametreleri belirlenmiş ayrıca kristalin sıcaklıkla davranışı Cu^{2+} katkılandırılarak EPR ile incelenmiştir. Cs_2CO_3 tek kristali kristal tozlarından iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doygun sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 kristali için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Yaklaşık bir hafta sonra çözeltilide oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek EPR ile incelenmiştir.

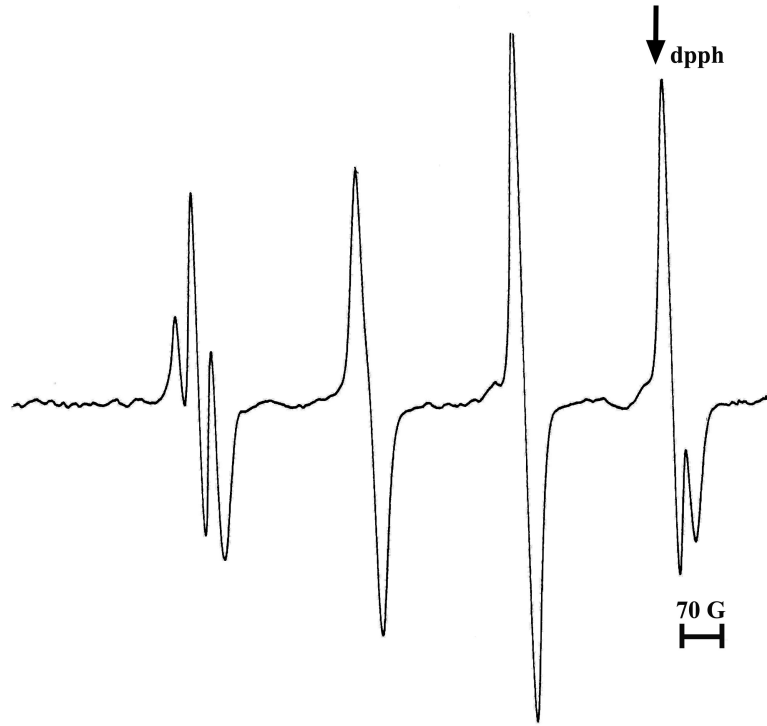
Sezyum karbonat kristali monoklinik simetriye sahiptir. $P2_1/c$ uzay grubundadır ve birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a = 6.1264$, $b = 10.2765$ ve $c = 8.1476$ Å ve $\beta = 95^\circ.85'$ olarak belirlenmiştir (Ehrhardt ve Seidel, 1980). Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.6.1.'de verilmiştir.



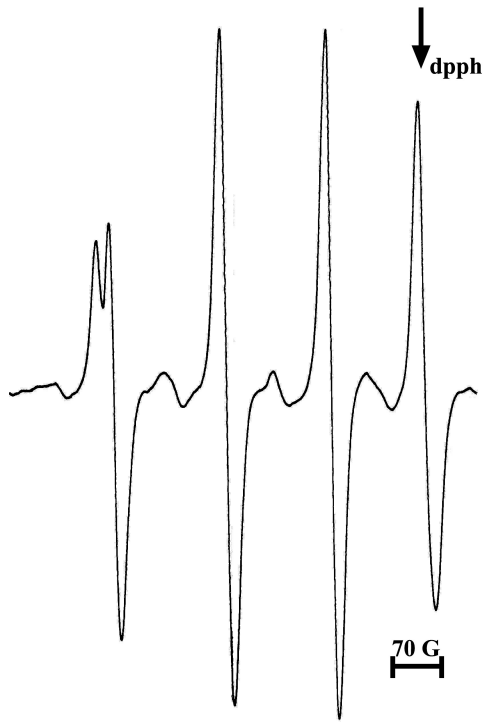
Şekil 4.6.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

4.6.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristallerinin uygun büyüklükte ve düzgün olanı seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.6.1.'deki gibi olacak biçimde EPR parametrelerini belirlemek üzere goniyometreye manyetik alan sırasıyla a^*b , bc ve a^*c düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.6.2.'de manyetik alanın a^*b düzlemi içinde seçilen birinci eksen, manyetik alanın bc düzlemi içinde seçilen ikinci eksen ve manyetik alanın ve a^*c düzlemi içinde seçilen üçüncü eksen alınmış EPR spektrumları verilmiştir. Spektrumdaki sinyaller Cu^{2+} iyonuna aittir.

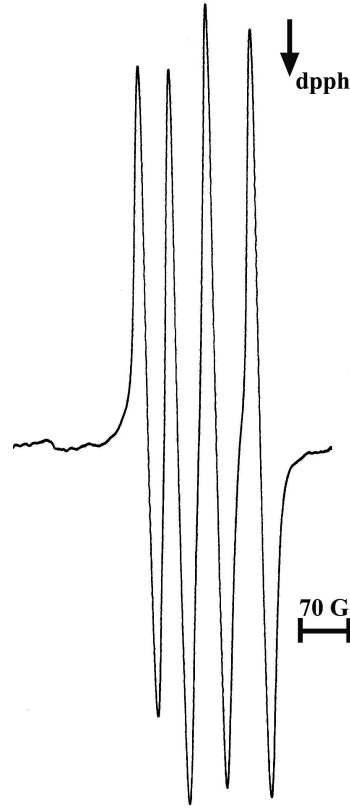


Şekil 4.6.2. a) Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan a^*b düzleminde ve c eksenine ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.6.2. b) Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve a^* eksenine ile 160° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

$^{63}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{65}\text{Cu}^{2+}$ çizgileri düşük alan sinyalleri düşük alan ve yüksek alan çizgisinde açıkça görülmektedir.

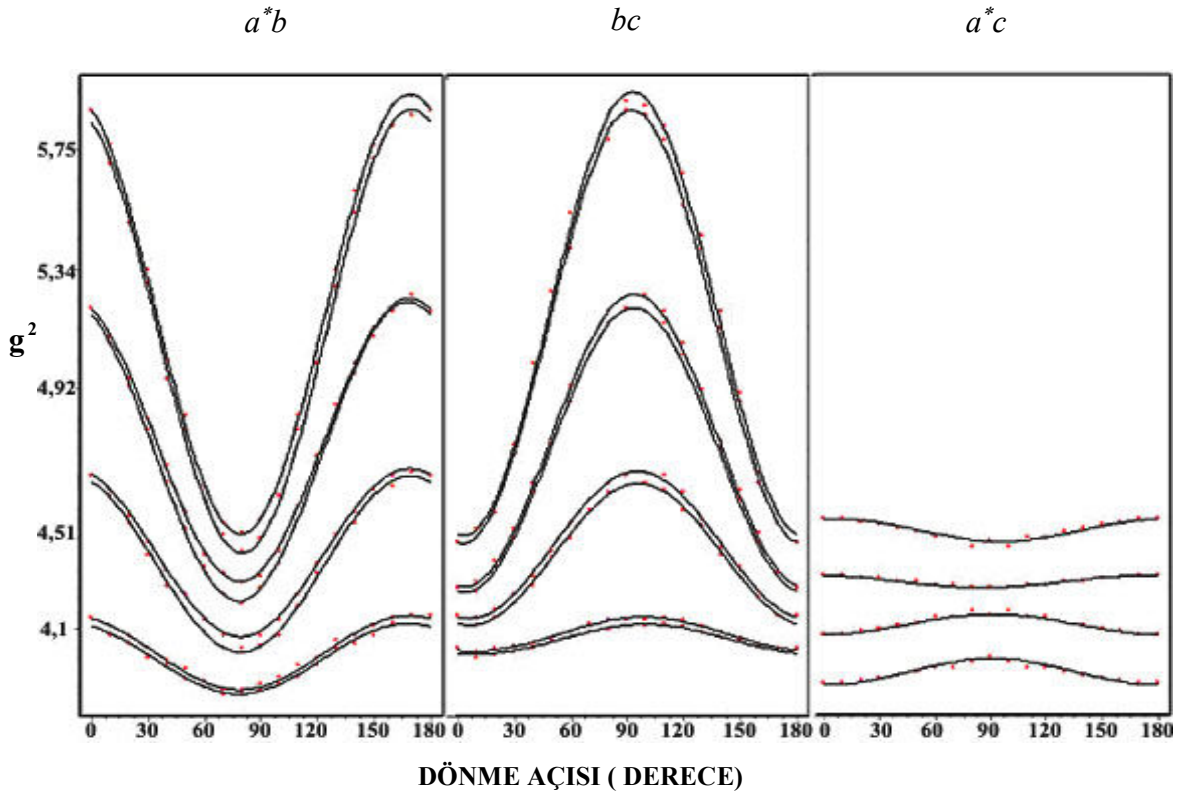


Şekil 4.6.2. c) Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan a^*c düzleminde ve b eksenine ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin a^*b ve bc düzlemlerinde alınan spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonundan kaynaklanan iki grup dörtlü çizgi açıkça görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yapı içinde kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yer oluşturduğu belirlenmiştir. Üçüncü ekseninde ise kristalin monoklinik simetrisine uygun olarak bu iki yer bir tek dörtlü çizgi verecek şekilde eşitlenerek üst üste gelmiştir.

Bakırın bolluk oranları sırasıyla % 69.2 ve % 30.8 ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Her iki izotopun da çekirdek spinini $I=3/2$ 'dir. Spektrumlarında gözlenen çizgiler % 69.2 bolluk oranına sahip olan ^{63}Cu izotopundan kaynaklanmaktadır. ^{63}Cu için çekirdek spinini $I=3/2$ olduğundan, EPR de eşit şiddette dört çizgi gözlenir. Kristalin

birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.6.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin \overline{g}^2 ve \overline{A}^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.1'de verilmiştir. Çizelge 4.6.1'e bakıldığında g ve A 'nın esas eksen değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri özelliği göstermediği görülmektedir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin rombik simetride olduğunu göstermektedir.

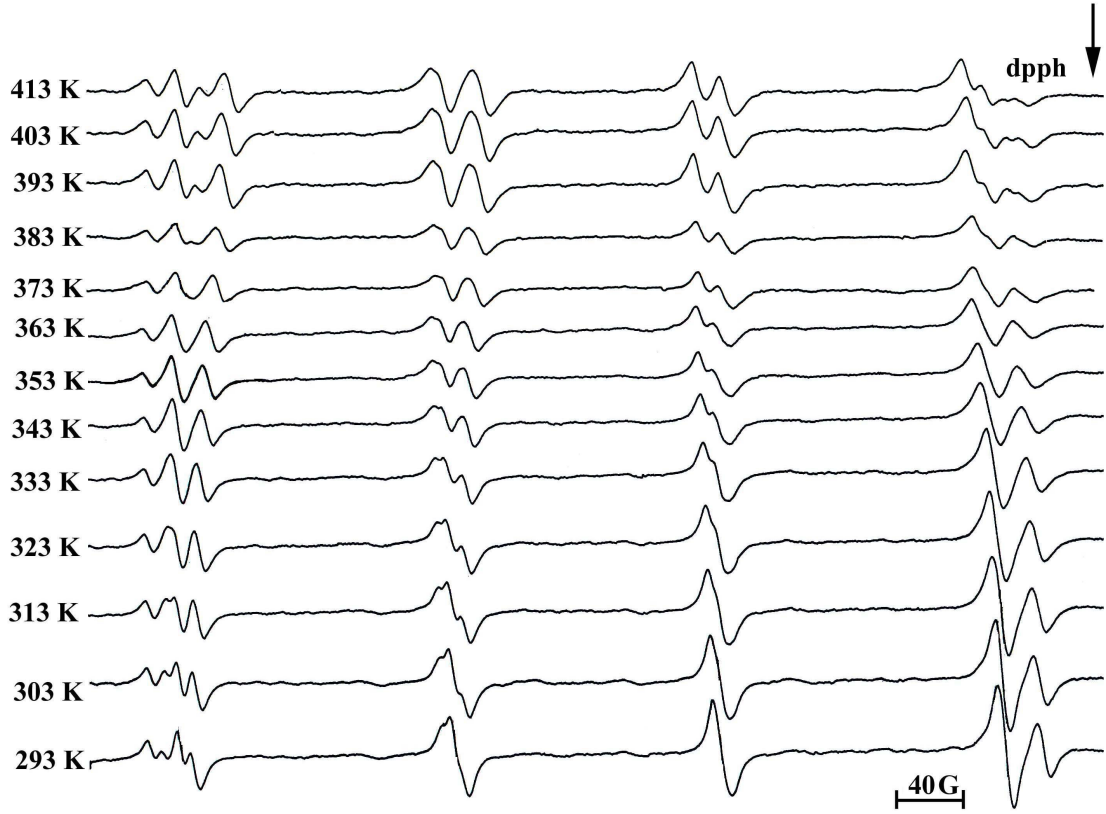


Şekil 4.6.3. Cu^{2+} katkılılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*b , bc ve a^*c düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

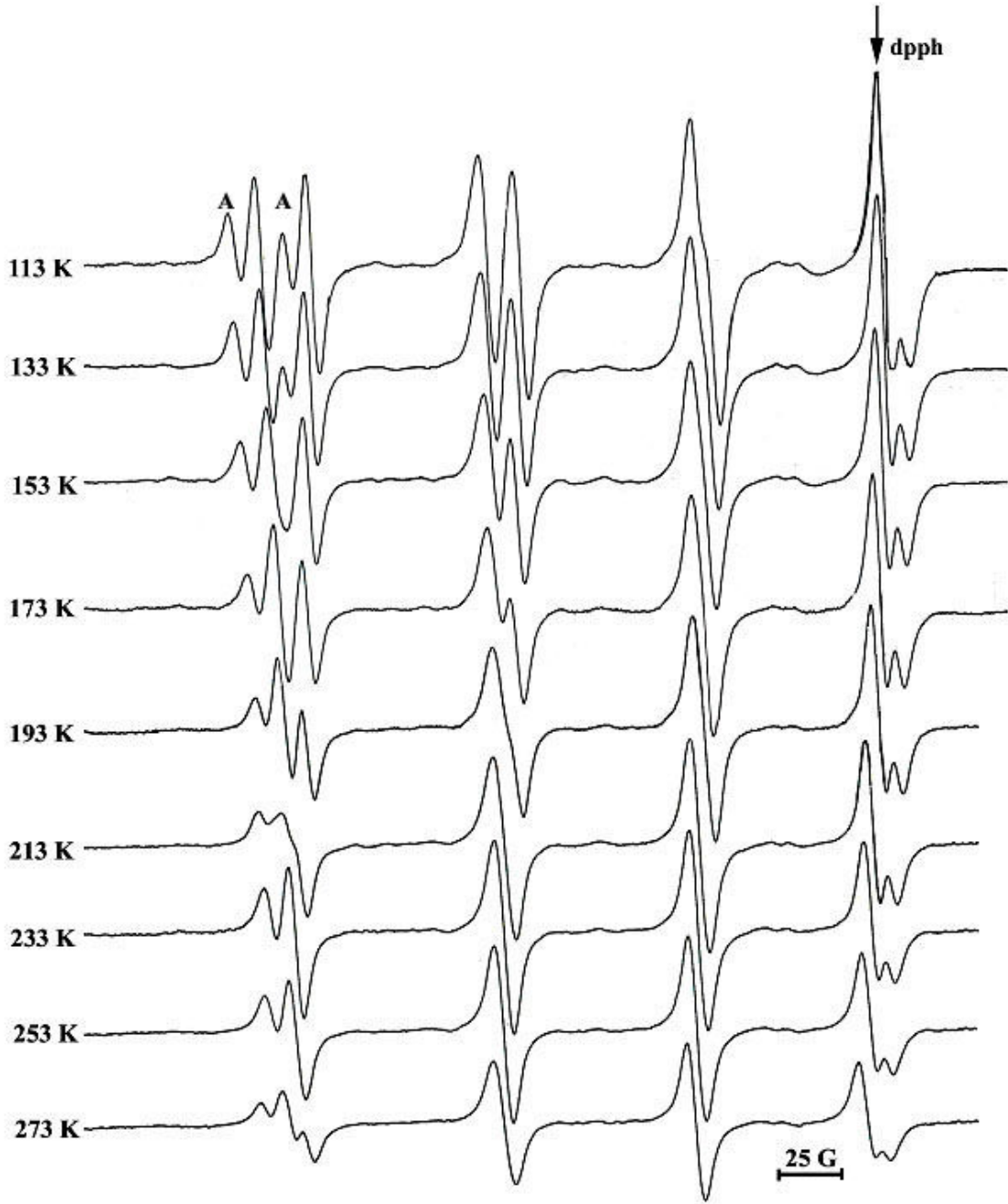
Çizelge 4.6.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	4.919 -0.148 -0.057	$g_{xx} = 2.036$	0.978 -0.193 0.069
	-0.148 4.202 -0.008	$g_{yy} = 2.046$	0.113 0.790 0.601
	-0.057 -0.008 4.165	$g_{zz} = 2.225$	0.171 0.580 0.796
		$g_{izo} = 2.102$	
II	4.894 -0.185 -0.059	$g_{xx} = 2.029$	0.969 -0.233 -0.071
	-0.185 4.176 -0.008	$g_{yy} = 2.041$	0.236 0.824 0.514
	-0.059 -0.008 4.158	$g_{zz} = 2.225$	-0.061 -0.516 0.854
		$g_{izo} = 2.098$	
	$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
	31691 -4852 -460	$A_{xx} = 57.6$	0.985 -0.171 -0.018
	-4852 4560 508	$A_{yy} = 64.6$	0.112 0.723 -0.681
	-460 508 3787	$A_{zz} = 180$	0.130 0.669 0.731
		$A_{izo} = 100.6$	
II	30563 -2036 387	$A_{xx} = 57$	0.997 -0.076 0.012
	-2036 4329 508	$A_{yy} = 67$	0.059 0.859 0.508
	387 508 3584	$A_{zz} = 175$	-0.050 -0.506 0.861
		$A_{izo} = 100$	

Kristalin sıcaklıkla davranışının belirlenmesi için alçak ve yüksek sıcaklıklarda EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.6.4.'de Cu^{2+} katkılandırılmış sezyum karbonat tek kristalinin oda sıcaklığından 413 K'e kadar yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları ve Şekil 4.6.5.'de de 273 K'den 113 K'e kadar düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.6.4. Cu²⁺ katkılandırılmış Cs₂CO₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir doğrultuda iken oda sıcaklığından 413 K sıcaklığına kadar yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları



Şekil 4.6.5. Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir doğrultuda iken 273 K'den 113 K'e kadar düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları

4.6.2. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin EPR parametreleri belirlenmiş ve kristalin sıcaklıkla davranışı alçak ve yüksek sıcaklıklarda incelenmiştir. Spektrumlarda görülen sinyaller çekirdek kuantum sayısı $I=3/2$ olan Cu^{2+} iyonuna aittir. Ayrıca spektrumda manyetik özellikleri birbirine çok yakın olan ^{65}Cu (bolluk oranı % 30.8) izotopundan kaynaklanan sinyaller ^{63}Cu (bolluk oranı % 69.2) izotopunun yanında açıkça görülmektedir (Şekil 4.6.5. A). Şekil 4.6.3.'de kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi $a*c$ düzlemi ve b ekseninde herhangi bir yönde iken Cu^{2+} iyonu için kristalde iki yer bulunmaktadır. Bu durum kristalin monoklinik yapısıyla uyum içindedir. Buradan Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinde Cu^{2+} iyonunun, Cs^+ iyonunun yerine geçtiği belirlenmiştir. Yük dengesi ise başka bir Cs^+ iyonu ile sağlanmaktadır. Çizelge 4.6.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri incelendiğinde g_{xx} , g_{yy} ve g_{zz} değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bakır iyonu için taban durumu $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinin karışımı biçiminde olacaktır. $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ olmak üzere $R = (g_{yy} - g_{xx}) / (g_{zz} - g_{yy})$ değeri eğer birden büyükse taban durumunun baskın olarak d_{z^2} ve eğer birden küçükse taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada R değeri 0.06 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kristal için bulunan EPR parametreleri Denk.(4.2.2)'de kullanılarak α^2 kovalensi parametresi hesaplanmış ve 0.62 bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir.

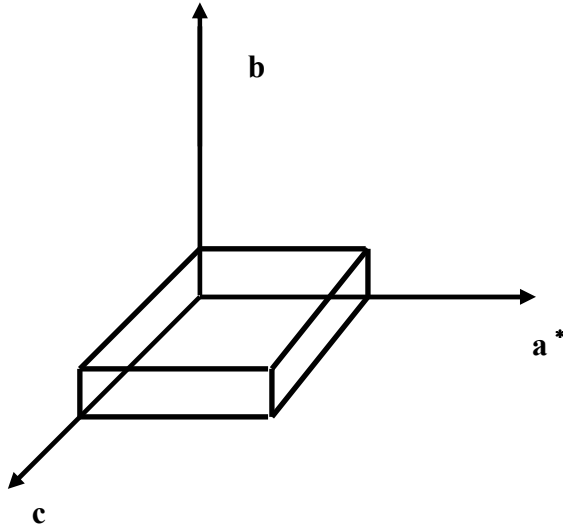
Kristalin sıcaklıkla davranışı yüksek ve alçak sıcaklıklarda incelenmiş ve Şekil 4.6.4. ve Şekil 4.6.5.'de verilmiştir. Şekil 4.6.4.'de 323 K sıcaklığına kadar alınan

spektrumlarda tek yer gözleendiği ve sıcaklık yükseldikçe iki yerin de açıkça gözleendiği belirlenmiştir. Şekil 4.6.5. incelendiğinde Cu^{2+} iyonu için gözlenen iki yerin 225 K sıcaklığında üst üste geldiği bu sıcaklığın altında ve üstünde iki yer için oluşan sinyallerin açıkça gözleendiği tespit edilmiştir. Ayrıca aşırı ince yapı değerinde 133 K'in altındaki sıcaklıklarda herhangi bir değişme olmamakta ve spektrumlarda iki yer gözlenmektedir. Bu durum düşük sıcaklıklarda dinamik Jahn-Teller etkisinden statik hale geçilmesinden kaynaklanmaktadır. g ve A değerlerinde yüksek sıcaklıklardan 133 K'e kadar gözlenen değişimler dinamik Jahn-Teller etkisinin sonucudur ve bu sıcaklık geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 133 K'in altında statik Jahn-Teller etkisi görülmektedir.

4.7. Cu^{2+} Katkılandırılmış Sezyum Hidrojen Karbonat (CsHCO_3) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada CsHCO_3 tek kristali Cu^{2+} katkılandırılarak EPR parametreleri belirlenmiş ayrıca kristalin sıcaklıkla davranışı EPR ile incelenmiştir. CsHCO_3 tek kristali kristal tozlarından iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doymuş sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristali için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Yaklaşık 10 gün sonra çözeltilide oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek alınmış ve EPR'de incelenmiştir.

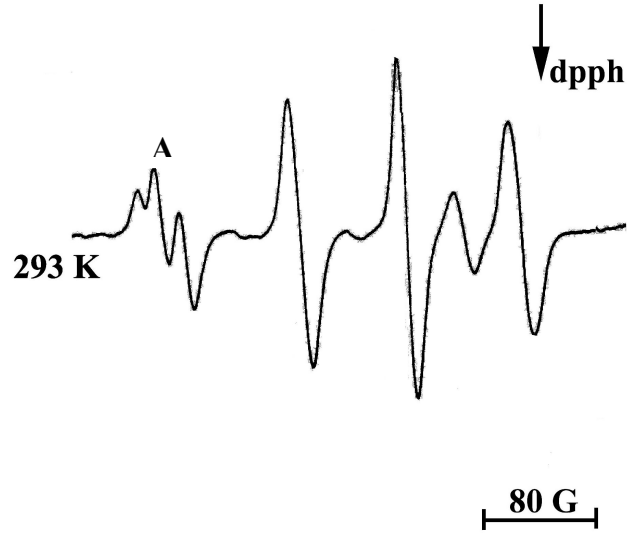
Sezyum hidrojen karbonat kristali $P2_1/c$ uzay grubundadır ve birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a = 4.63$, $b = 11.20$ ve $c = 7.52 \text{ \AA}$ ve $\beta = 112^\circ.35'$, $Z=4$ olarak belirlenmiştir (Caranoni ve ark., 1972). Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.7.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.7.1. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

4.7.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristallerinin uygun büyüklükte ve düzgün olanı seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.7.1.'deki gibi olacak biçimde EPR parametrelerini belirlemek üzere goniometreye manyetik alan sırasıyla bc , a^*b ve a^*c düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.7.2.'de manyetik alan bc düzlemi içinde seçilen birinci ekseninde alınan EPR spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki sinyaller Cu^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır.

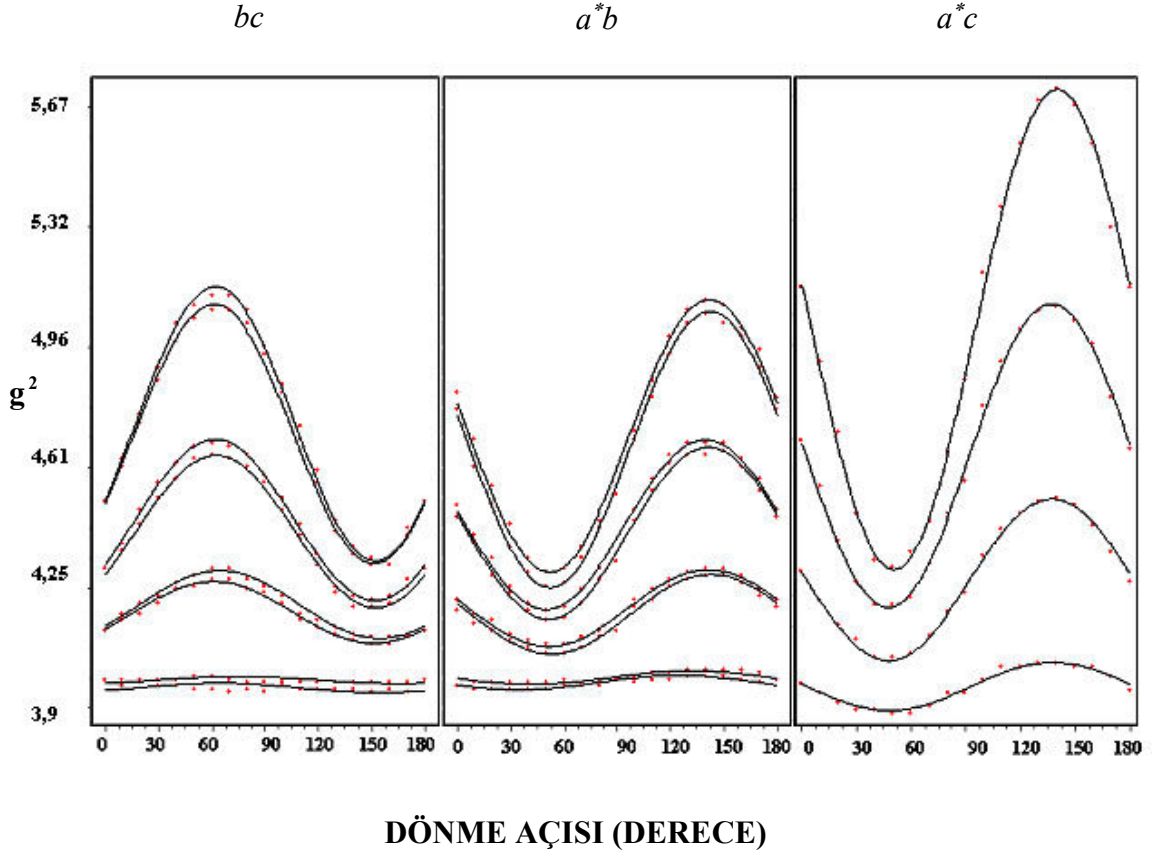


Şekil 4.7.2. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinin manyetik alan bc düzleminde ve a^* eksenini ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristali monoklinik simetriye sahiptir ve buna uygun olarak a^*b ve bc düzlemlerinde alınan spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonundan kaynaklanan iki grup dördü çizgi gözlenmiştir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yapı içinde kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yer oluşturduğu belirlenmiştir. Üçüncü ekseninde ise bu iki yer bir tek dördü çizgi verecek şekilde üst üste gelmiştir.

Bakırın ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 69.2 ve % 30.8 olarak bilinmektedir. Her iki izotopun da çekirdek spini $I=3/2$ 'dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler % 69.2 bolluk oranına sahip olan ^{63}Cu izotopundan kaynaklanmaktadır. ^{63}Cu için çekirdek spini $I=3/2$ olduğundan, EPR'de eşit şiddette dört çizgi gözlenir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.7.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin g^2 ve A^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.7.1.'e bakıldığında g ve A 'nın esas eksen

değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri özelliği göstermediği görülmektedir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin eksensel simetride değil rombik simetride olduğunu göstermektedir.

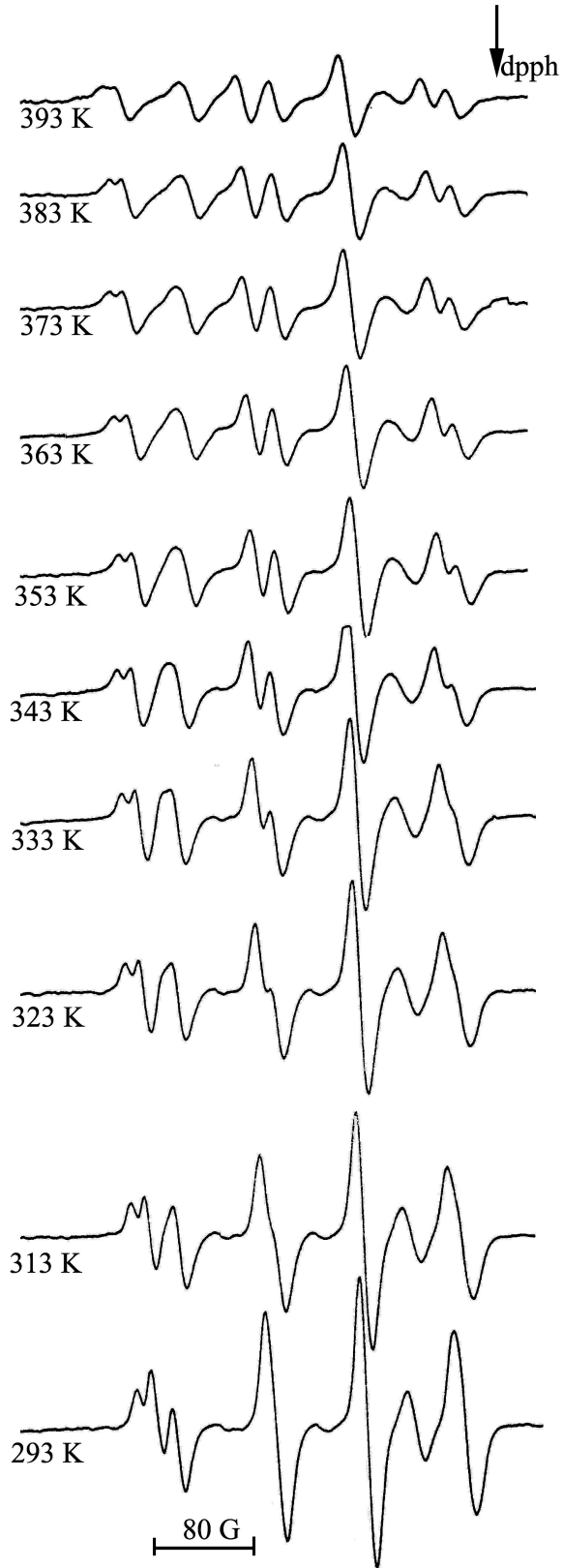


Şekil 4.7.3. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan bc , a^*b ve a^*c düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

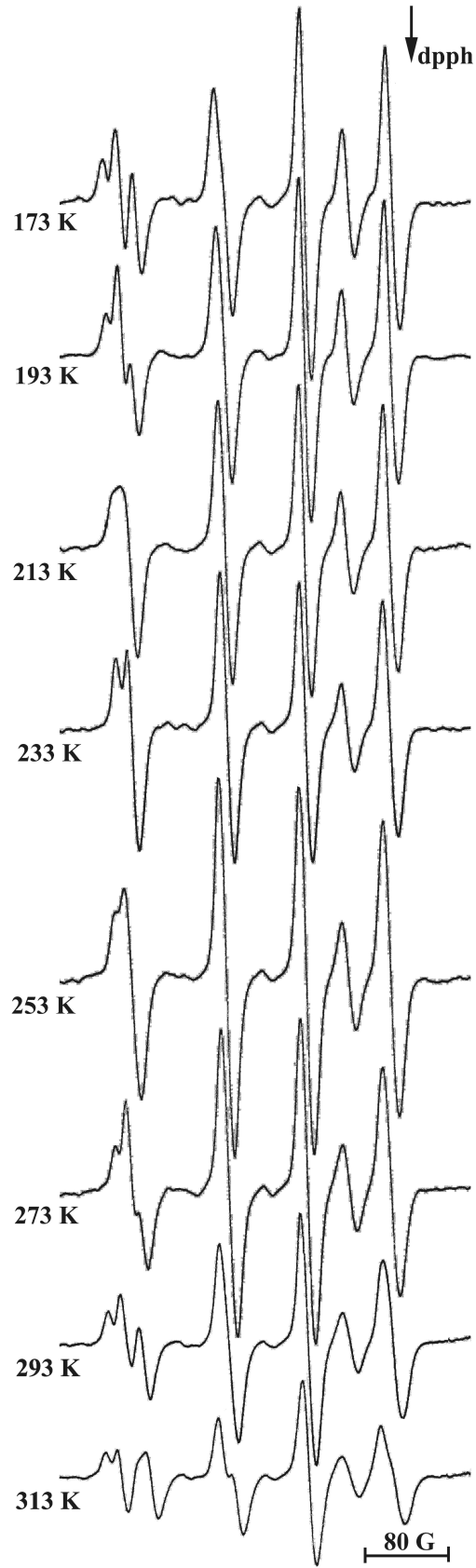
Çizelge 4.7.1. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinde g ve A tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	g tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	4.266 0.137 -0.183	$g_{xx} = 2.015$	0.853 -0.516 -0.067
	0.137 4.467 -0.320	$g_{yy} = 2.048$	0.375 0.699 -0.608
	-0.183 -0.320 4.338	$g_{zz} = 2.195$ $g_{izo} = 2.086$	0.361 0.494 0.791
II	4.229 0.125 -0.182	$g_{xx} = 2.010$	0.830 -0.540 -0.135
	0.125 4.450 -0.320	$g_{yy} = 2.044$	0.352 0.698 -0.623
	-0.182 -0.320 4.337	$g_{zz} = 2.190$ $g_{izo} = 2.081$	0.431 0.470 0.770
	A tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	5474 7367 -7135	$A_{xx} = 21.3$	0.817 -0.553 -0.162
	7367 16774 -13611	$A_{yy} = 43.6$	0.356 0.706 -0.611
	-7135 -13611 12383	$A_{zz} = 179.6$ $A_{izo} = 81.5$	0.453 0.441 0.774
II	6083 7747 -7105	$A_{xx} = 14$	0.896 -0.442 0.035
	7747 16581 -13611	$A_{yy} = 44.5$	0.373 0.707 -0.596
	-7105 -13611 11697	$A_{zz} = 179.4$ $A_{izo} = 79.3$	0.240 0.550 0.799

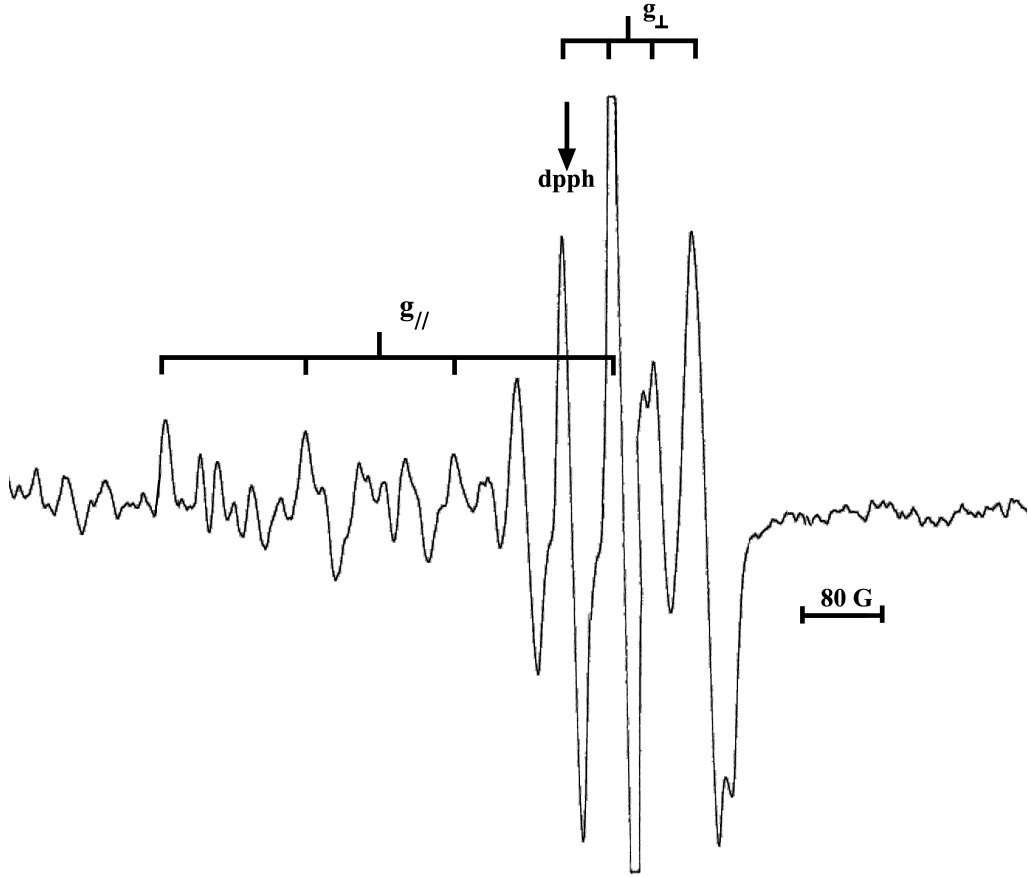
Kristalin sıcaklıkla davranışının belirlenmesi için alçak ve yüksek sıcaklıklarda EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.7.4.'de Cu^{2+} katkılandırılmış sezyum hidrojen karbonat tek kristalinin oda sıcaklığından 393 K'e kadar yüksek sıcaklıklarda ve Şekil 4.7.5.'de kristalin alçak sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.7.4. Cu²⁺ katkılandırılmış CsHCO₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken oda sıcaklığından 393 K'e kadar yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları



Şekil 4.7.5. Cu²⁺ katkılandırılmış CsHCO₃ tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken 313 K'den 173 K'e kadar düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları



Şekil 4.7.6. Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

4.7.2. Sonuçlar ve Tartışma

Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinin EPR parametreleri belirlenmiş ve kristalin sıcaklıkla davranışı alçak ve yüksek sıcaklıklarda incelenmiştir. Ayrıca Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tozunun oda sıcaklığında EPR spektrumu alınarak EPR parametreleri hesaplanmış ve bulunan değerler ile kristal parametreleri karşılaştırılmıştır. Spektrumlarda görülen çizgiler çekirdek kuantum sayısı $I=3/2$ olan Cu^{2+} iyonuna aittir. Ayrıca spektrumda manyetik özellikleri birbirine çok yakın olan ^{65}Cu (bolluk oranı: % 30.8) izotopundan kaynaklanan sinyaller ^{63}Cu (bolluk oranı: % 69.2) izotopunun yanında açıkça görülmektedir (Şekil 4.7.2. A). Şekil 4.7.3.'de kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açığa göre değişimlerinin grafiği görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi a^*c düzlemi ve b eksenini dışında manyetik alan herhangi bir yönde iken Cu^{2+}

iyonu için kristalde iki yer bulunmaktadır. Bu durum kristalin monoklinik yapısıyla uyum içindedir. Buradan Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinde Cu^{2+} iyonunun Cs^+ iyonu ile yer değiştirdiği belirlenmiştir. Yük dengesi ise başka bir Cs^+ iyonu ile sağlanmaktadır. Çizelge 4.7.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri incelendiğinde g_{xx} , g_{yy} ve g_{zz} değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bakır iyonu için taban durumu $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinin karışımı biçiminde olacaktır. $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ olmak üzere $R = (g_{yy} - g_{xx}) / (g_{zz} - g_{yy})$ değeri 0.22 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca kristal için bulunan EPR parametreleri Denk. (4.2.2)'de kullanılarak α^2 kovalensi parametresi hesaplanmış ve 0.71 bulunmuştur. Bu değer bir den küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7.6.'da Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu verilmektedir. Bu spektrumdan hesaplanan g ve A değerleri $g_{\perp} = 2.0$, $A_{\perp} = 40$ G $g_{\parallel} = 2.14$, $A_{\parallel} = 180$ G olarak bulunmuştur. Toz spektrum için bulunan bu sonuçlar tek kristal için bulunan EPR parametreleri ile ve literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Mary ve Dhanuskodi, 2002; Huang ve ark., 2003; Kripal ve Singh, 2006; Santana ve ark., 2007).

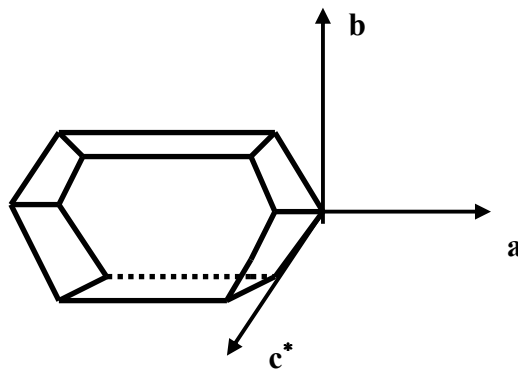
Şekil 4.7.4'de Cu^{2+} katkılandırılmış sezyum hidrojen karbonat tek kristalinin oda sıcaklığından 393 K'e kadar yüksek sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları verilmiştir. 393 K'den daha yüksek sıcaklıklarda EPR spektrumu alınırken sinyallerdeki değişimin incelenebilmesi amacı ile çizgi şiddeti artırılmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki çalışmada bakır için iki yer ve bakırın iki izotopundan gelen sinyaller açıkça görülmektedir. Ancak spektrumlardaki sinyallerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Kristalin alçak sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları Şekil 4.7.5.'de verilmiştir. Bu sıcaklıklardaki spektrumlar incelendiğinde 240 K sıcaklığında iki yer için oluşan sinyallerin üst üste gelerek spektrumda tek yer oluşturduğu ve 173 K'den sonra aşırı ince yapı değerlerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklardan 173 K'e kadar, g ve A değerlerinde gözlenen değişimlerin dinamik Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı ve bu sıcaklığın Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristali için geçiş sıcaklığı olduğu

belirlenmiştir. 173 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda statik Jahn-Teller etkisi görülmekte, g ve A değerlerinde herhangi bir değişim oluşmamaktadır.

4.8. Cu^{2+} Katkılandırılmış tri-Potasyum Hidrojen bi-Karbonat ($\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristali, Cu^{2+} katkılandırılarak EPR parametreleri belirlenmiştir. $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristali, KHCO_3 and K_2CO_3 maddelerinden stokiometrik oranda (1:1) alınarak iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doymuş sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristali için bu çözeltiye ağırlıkça % 1 oranında $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Yaklaşık 12 gün sonra çözeltide oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilerek ve EPR'de incelenmiştir.

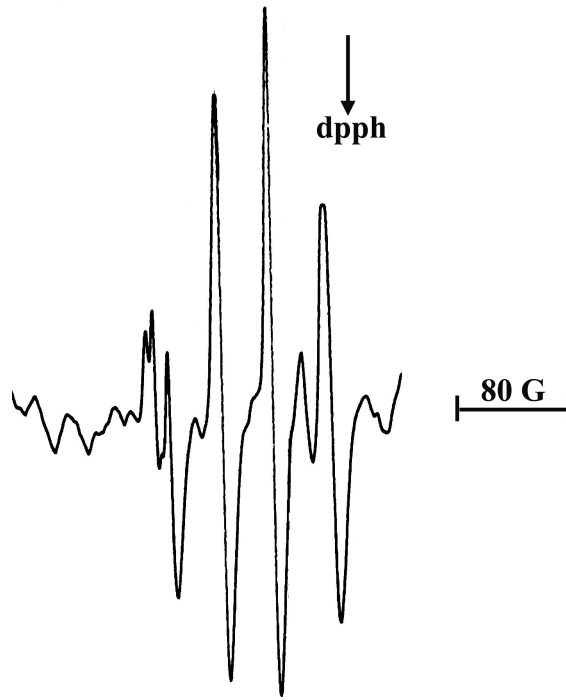
$\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristal parametreleri OMÜ Fizik Bölümü'nde stoe-IPDS-2 x-ışını difraktometresiyle tek renkli $\text{Mo-K}\alpha$ ışını ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ile ışınlanarak elde edilmiştir. Kristal monoklinik simetridedir ve birim hücre parametreleri $a = 15.849$, $b = 5.693$, $c = 7.927 \text{ \AA}$, $\beta = 103.103^\circ.42'$, uzay gurubu $P2_1/c$ ve $Z = 2$ olarak bulunmuştur. Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.8.1.'de verilmiştir.



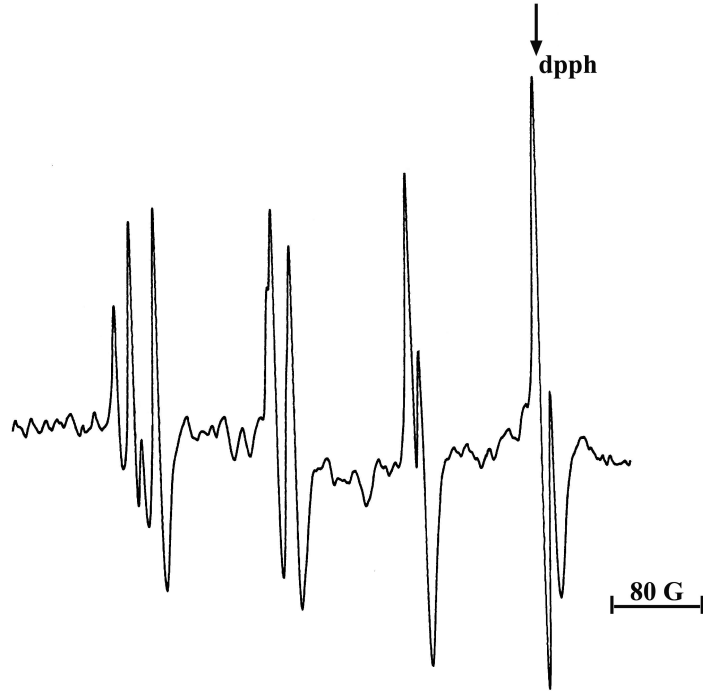
Şekil 4.8.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

4.8.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

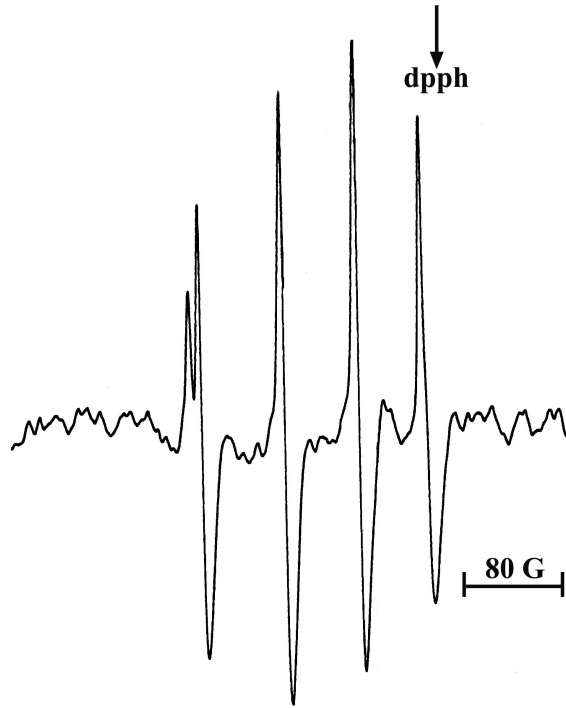
Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristallerinin uygun büyüklükte ve düzgün olanı seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.8.1.'deki gibi olacak biçimde EPR parametrelerini belirlemek üzere goniyometreye manyetik alan sırasıyla c^*b , ab ve c^*a düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.8.2.'de manyetik alanın c^*b düzlemi içinde seçilen birinci eksende, manyetik alanın ab düzlemi içinde seçilen ikinci eksende ve manyetik alanın c^*a düzlemi içinde seçilen üçüncü eksende alınan EPR spektrumları verilmiştir. Spektrumdaki sinyaller Cu^{2+} iyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8.2. a) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan c^*b düzleminde ve a ekseni ile 20° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu



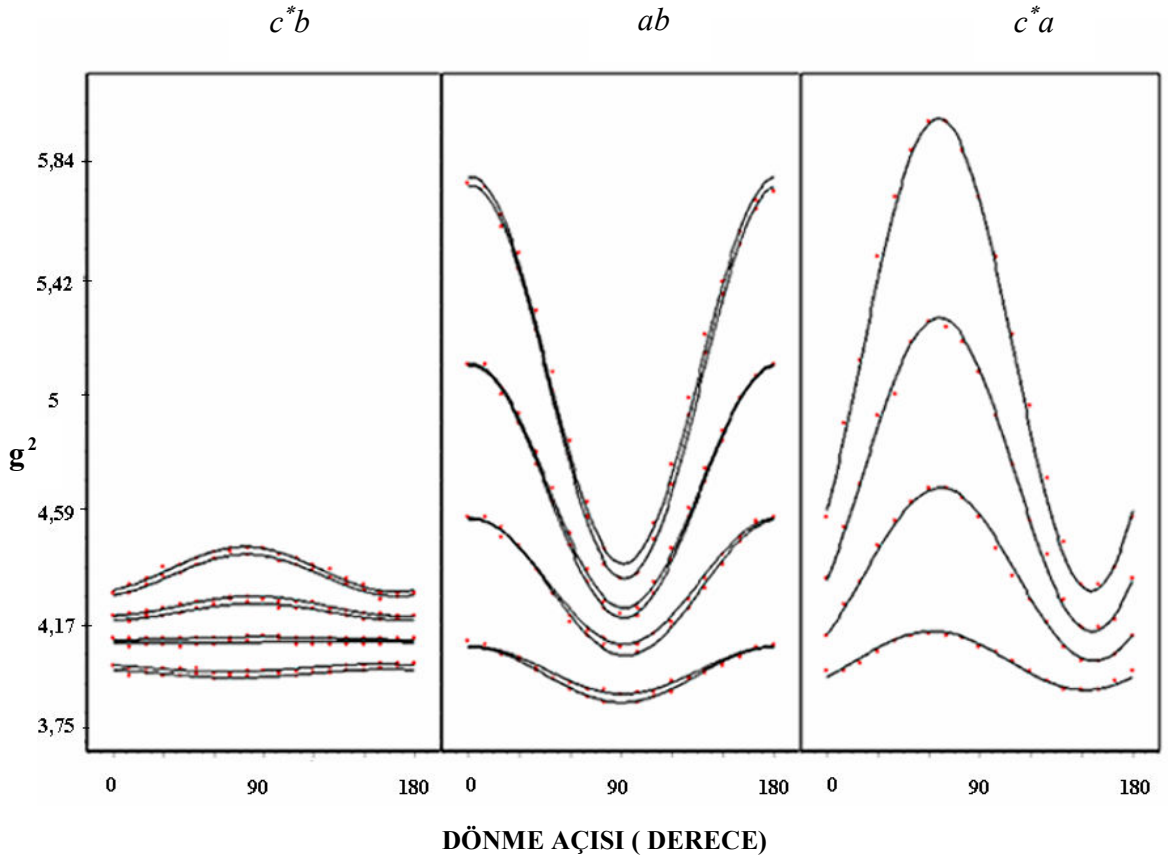
Şekil 4.8.2. b) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan ab düzleminde ve c^* ile 130° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu



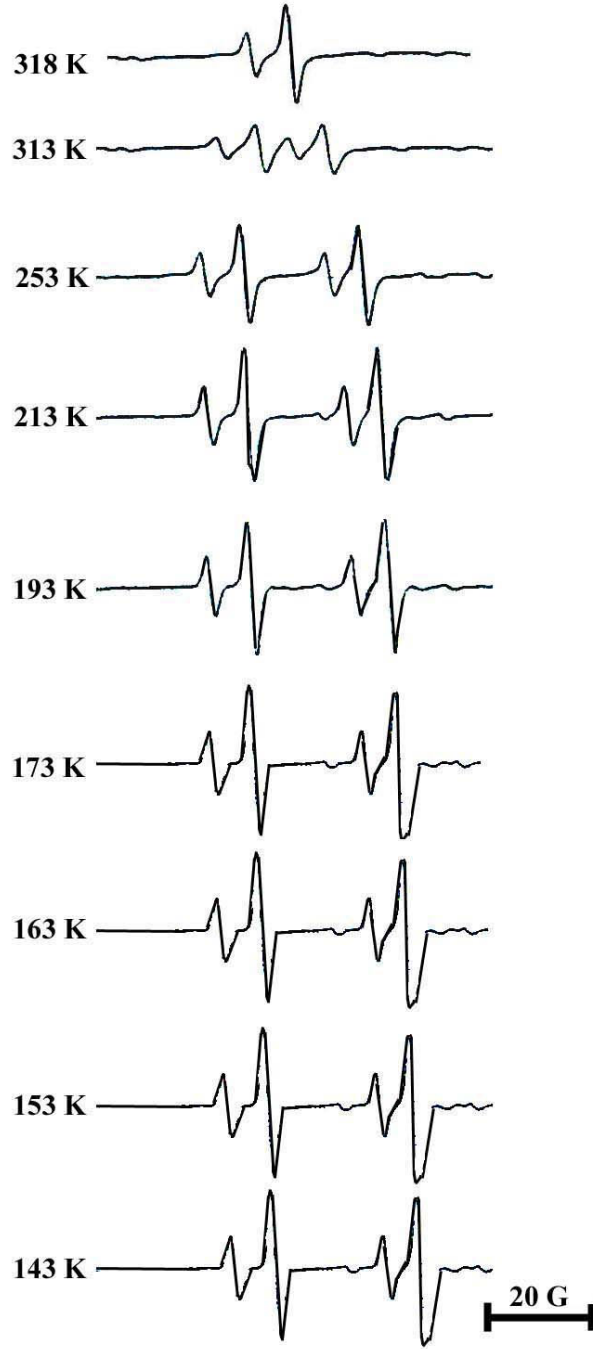
Şekil 4.8.2. c) Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin manyetik alan c^*a düzleminde ve b eksenini ile 140° açı yaparken kaydedilen EPR spektrumu

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin birinci ve ikinci eksenlerde alınan spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonundan kaynaklanan iki grup dörtlü çizgi görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yapı içinde kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yer oluşturduğu belirlenmiştir. Üçüncü ekseninde ise kristalin monoklinik simetrisine uygun olarak bu iki yer bir tek dörtlü çizgi verecek şekilde eşitlenerek üst üste gelmiştir.

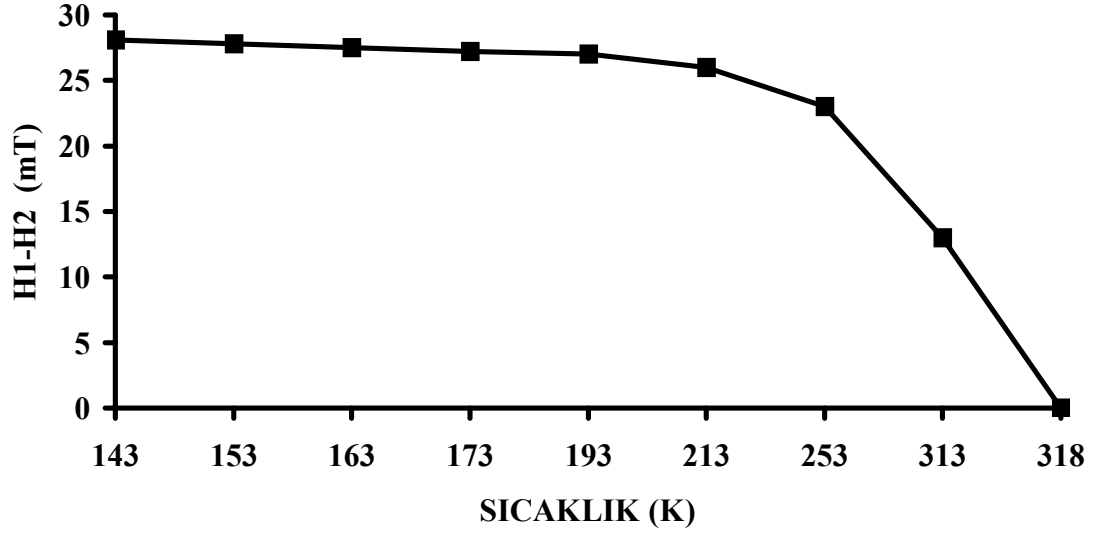
Bakırın sırasıyla % 69.2 ve % 30.8 bolluk oranına sahip ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Her iki izotopun da çekirdek spini $I=3/2$ 'dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler %69.2 bolluk oranına sahip olan ^{63}Cu izotopundan kaynaklanmaktadır. ^{63}Cu için çekirdek spini $I=3/2$ olduğundan, EPR de eşit şiddette dört çizgi gözlenir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.8.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin g^2 ve A^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.8.1.'e bakıldığında g ve A nın esas eksen değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri özelliği göstermediği görülmektedir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin eksensel simetride değil rombik simetride olduğunu göstermektedir.



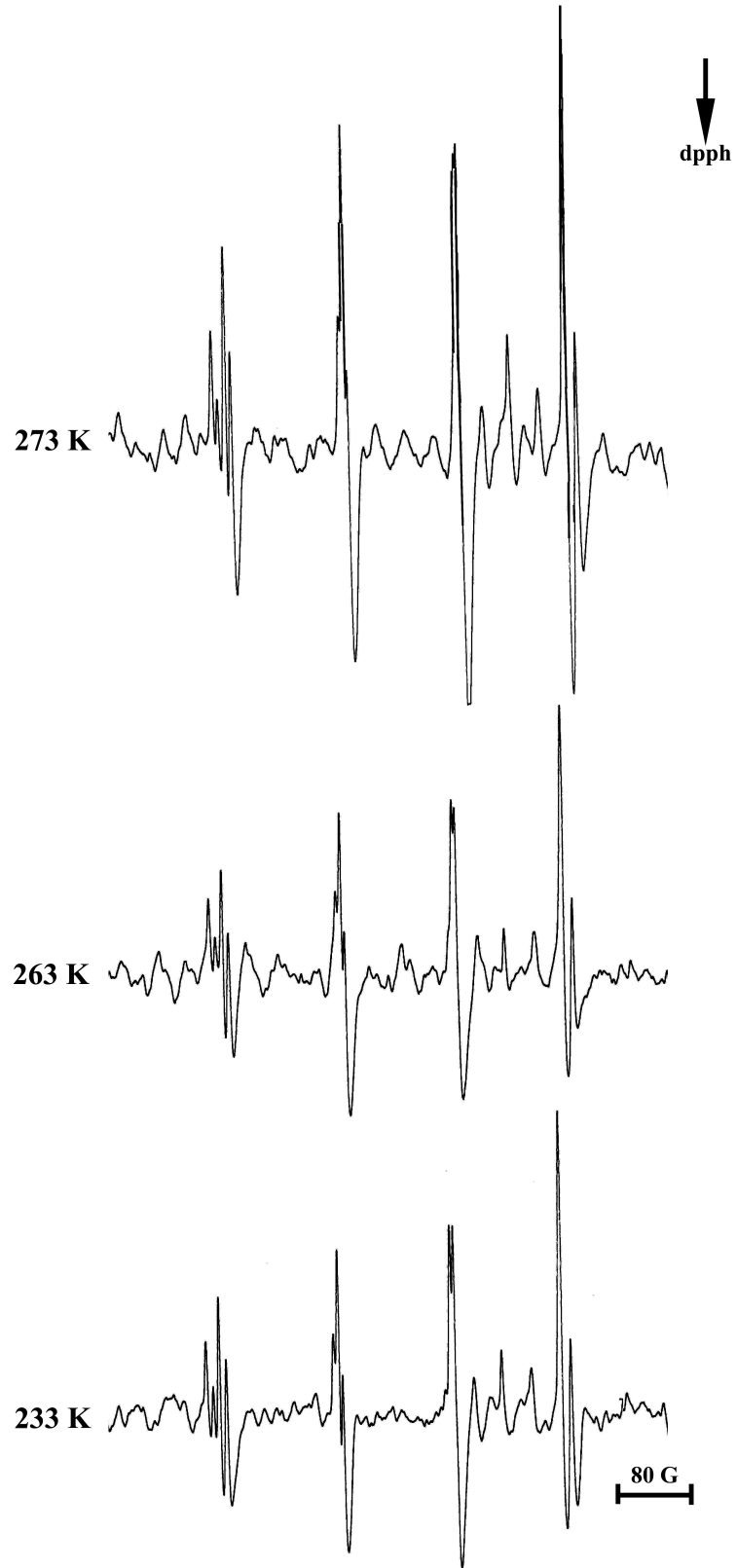
Şekil 4.8.3. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan c^*b , ab ve c^*a düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi



Şekil 4.8.4. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde düşük alan bölgesinde gözlenen iki yerin sıcaklıkla değişimi. Düşük alan çizgisinin kristal simetrisinin değişimi sonucunda ayrılması yanında, $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ve $^{65}\text{Cu}^{2+}$ izotop çizgileri de açıkça görülmektedir



Şekil 4.8.5. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde düşük alan bölgesindeki iki yer için ($H_1 - H_2$) alanları arasındaki farkın sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.8.6. Cu²⁺ katkılandırılmış K₃H(CO₃)₂ tek kristalinin düşük sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumları

Çizelge 4.8.1. Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

Yer	$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri	Doğrultman kosinüsleri
I	4.156 -0.002 0.023	$g_{xx} = 2.015$	0.991 -0.124 0.025
	-0.002 4.204 0.325	$g_{yy} = 2.039$	0.124 0.910 -0.395
	0.023 0.325 4.818	$g_{zz} = 2.227$ $g_{izo} = 2.093$	0.026 0.395 0.918
II	4.136 -0.004 0.015	$g_{xx} = 2.013$	0.993 -0.114 0.032
	-0.004 4.191 0.325	$g_{yy} = 2.034$	0.117 0.913 -0.389
	0.015 0.325 4.819	$g_{zz} = 2.226$ $g_{izo} = 2.091$	0.014 0.390 0.920
	$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri (G)	Doğrultman kosinüsleri
I	2120 855 350	$A_{xx} = 29.5$	0.885 0.421 -0.197
	855 6322 12098	$A_{yy} = 49.5$	-0.465 0.819 -0.336
	350 12098 29835	$A_{zz} = 187$ $A_{izo} = 88.6$	0.019 0.390 0.920
II	1751 785 1489	$A_{xx} = 32$	0.979 0.161 -0.125
	785 6161 12098	$A_{yy} = 42$	-0.197 0.902 -0.383
	1489 12098 28780	$A_{zz} = 185$ $A_{izo} = 86$	0.052 0.399 0.915

4.8.2. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin EPR parametreleri belirlenmiş ve kristalin düşük alanında gözlenen iki yer arasındaki farkın sıcaklıkla davranışı ve faz geçişi incelenmiştir. Spektrumlarda görülen sinyaller çekirdek kuantum sayısı $I=3/2$ olan Cu^{2+} iyonuna aittir. Spektrumlarda düşük alanın

birinci çizgisinde Cu^{2+} iyonu için iki yer açıkça görülmektedir. Ayrıca spektrumda ^{65}Cu (bolluk oranı: % 30.8) izotopundan kaynaklanan sinyaller ^{63}Cu (bolluk oranı: % 69.2) izotopunun yanında bulunmaktadır. Bakır katkılılandırılmış bileşiklerin çoğunda Cu^{2+} iyonu iki değerlikli bir katyon ile yer değiştirir. Bununla birlikte eğer iki değerlikli bir Cu^{2+} iyonu örgüdeki tek değerlikli bir katyonun yerine geçerse elektrik yük dengesinin başka bir tek değerlikli katyon boşluğu ile sağlandığı varsayılmaktadır. Burada incelenen Cu^{2+} katkılılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalinde Cu^{2+} iyonu K^+ iyonu ile yer değiştirmekte ve yük dengesi $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalindeki hidrojenler tarafından sağlanmaktadır.

Şekil 4.8.3.'de kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açığa göre değişimlerinin grafiği görülmektedir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi $a*c$ düzlemi ve b ekseninde herhangi bir yönelimde iken Cu^{2+} iyonu için kristalde iki yer bulunmaktadır. Bu durum kristalin monoklinik yapısıyla uyum içindedir.

Kristalin EPR spektrumunun düşük alan bölgesindeki iki yerin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.8.4.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık 143 K'den 318 K'e yükseldikçe sinyaller birbirine yaklaşmakta ve 318 K sıcaklığında üst üste binmektedir. Şekil 4.8.4. kullanılarak ($H_1 - H_2$) alanları arasındaki farkın sıcaklıkla değişim grafiği çizilmiş ve Şekil 4.8.5.'de verilmiştir. Bu grafikten iki yer arasındaki farkın düşük sıcaklıklarda neredeyse hiç değişmeyerek sabit olduğu, 273-318 K sıcaklıkları arasında ise azaldığı ve 318 K'de iki yerin üst üste bindiği görülmektedir. Kristalde Cu^{2+} iyonu K^+ ile yer değiştirdiğinden (Köksal ve ark., 1999) ve yük dengesi proton boşlukları ile sağlandığından, sıcaklıkla gözlenen bu değişim proton boşluklarındaki düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Burada $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalinin KHCO_3 kristaline benzer biçimde davrandığı ve proton iletkeni olduğu saptanmıştır. (Ehrhardt ve Seidel, 1980; Lee ve Kim, 2001; Köksal ve ark., 2005a). Düşük sıcaklıklarda proton boşlukları düzenli davranmakta ancak sıcaklık 273 K'den itibaren yükseldikçe düzensizleşerek ve proton iletkenliğini oluşturmaktadır. Proton boşlukları düzensiz olduğunda Cu^{2+} iyonunun yük dengesini sağlayan atomları düzensizleşmekte ve dolayısıyla da Cu^{2+} iyonu için gözlenen iki yer çakışmaktadır. Sonuç olarak kristalde düzensiz faz geçişi meydana gelmektedir.

Çizelge 4.8.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri incelendiğinde g_{xx} , g_{yy} ve g_{zz} değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bakır iyonu için taban durumu $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinin karışımı biçiminde olacaktır. $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ olmak üzere $R = (g_{yy} - g_{xx}) / (g_{zz} - g_{yy})$ değeri R değeri 0.13 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca kristal için bulunan EPR parametreleri Denk. (4.2.2)'de kullanılarak α^2 kovalensi parametresi hesaplanmış ve 0.75 değerinde bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın hakim olduğunu göstermektedir.

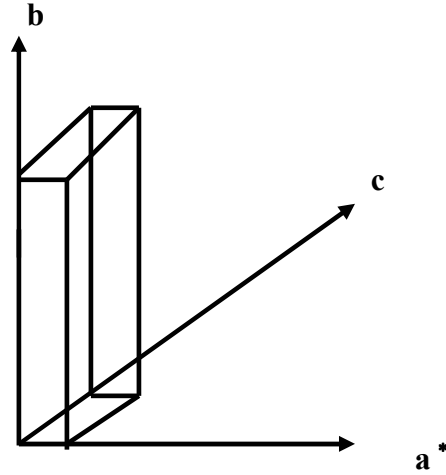
Şekil 4.8.6.'da Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin düşük sıcaklıklarda alınan EPR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde bakır iyonu için g ve A değerlerinde herhangi bir değişimin olmadığı görülmüş ve bu nedenle kristalin düşük sıcaklıklarda faz geçişi gerçekleştirmediği sonucuna varılmıştır.

4.9. Cu^{2+} Katkılandırılmış Rubidyum Karbonat (Rb_2CO_3) Tek Kristalinin EPR İncelemesi

Bu çalışmada Rb_2CO_3 tek kristali Cu^{2+} katkılandırılarak EPR parametreleri belirlenmiştir. Rb_2CO_3 tek kristali toz halinden iki kez damıtılmış su ile hazırlanan doygun sulu çözeltisinden yavaş buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüştür. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 kristali için bu çözeltiliye ağırlıkça % 1 oranında $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Bakır katkılandırılmış kristaller için birçok denemeden sonra yaklaşık 20 gün sonra çözeltilde oluşan düzgün ve uygun boyuttaki kristaller seçilmiş ve EPR'de incelenmiştir.

Rubidyum karbonat kristali monoklinik simetriye sahiptir. $P2_1/c$ uzay grubundadır ve birim hücre parametreleri x-ışını kristalografisi ile $a=5.87$, $b=10.13$ ve

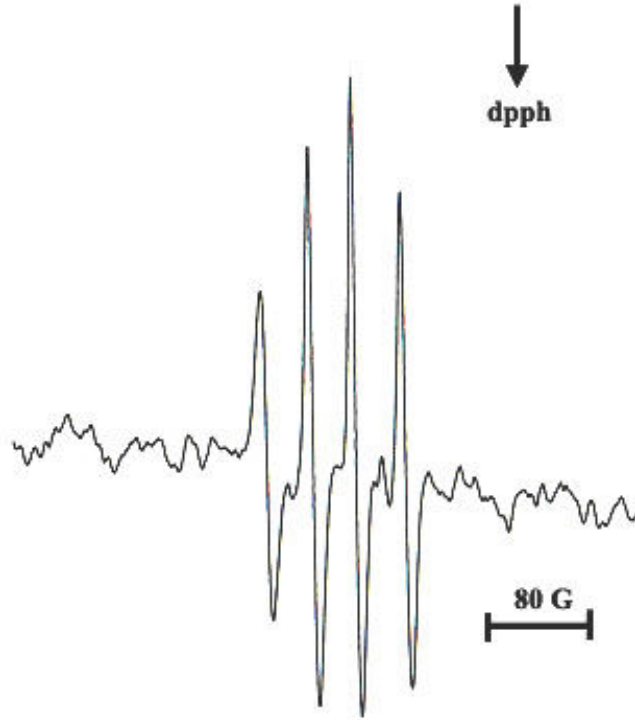
$c=7.33 \text{ \AA}$ ve $\beta=95^\circ.65'$, olarak belirlenmiştir (Ehrhardt ve Seidel, 1980). Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.9.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.9.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı

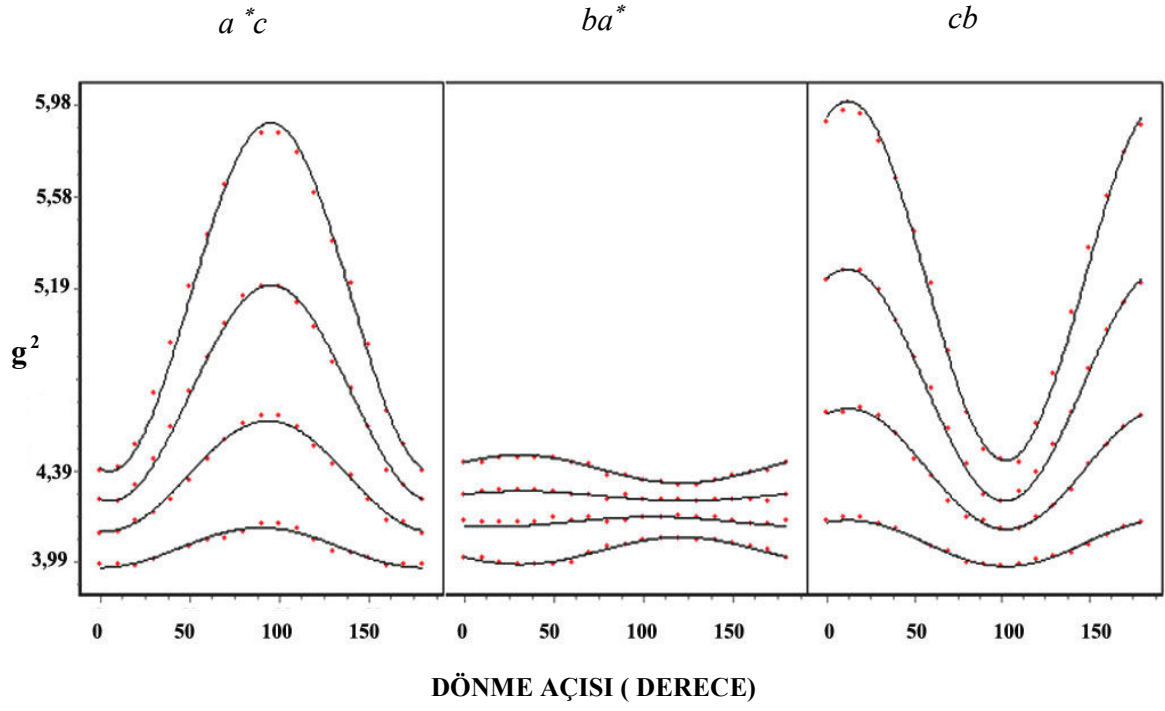
4.9.1. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Bu çalışmada Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristallerinin uygun büyüklükte ve düzgün olanı seçilerek deneysel eksen takımı Şekil 4.9.1.'deki gibi olacak biçimde EPR parametrelerini belirlemek üzere goniometreye manyetik alan sırasıyla a^*c , ba^* ve cb düzlemleri içinde olacak şekilde takılmış ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.9.2.'de kristalin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.9.2. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin manyetik alan herhangi bir yönelimde iken oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu

Spektrumda gözlenen çizgiler çekirdek spini $I=3/2$ olan bakır iyonundan kaynaklanmaktadır. Kristalin üç ekseninde alınan EPR spektrumlarında bakır için tek yer gözlenmiştir. Bu durum monoklinik simetriyle uyumsuz görünse de aslında iki yer yine mevcuttur, fakat çizgileri hemen hemen çakışmaktadır ve tek çizgi halinde görünmektedir. Ayrıca bakırın ^{65}Cu izotopu da birkaç yönelim dışında gözlenmemiştir. Kristalin birbirine dik üç düzlemde manyetik alana göre alınan EPR spektrumlarının, g^2 değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği bu işlemi yapmak üzere hazırlanan bir program yardımı ile oluşturulmuş ve Şekil 4.9.3.'de verilmiştir. Bu değişimden bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her çizginin g^2 ve A^2 tensörleri oluşturulmuştur. Bu değerler köşegenleştirilerek her bir yer için esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.9.1.'e bakıldığında g ve A 'nın esas eksen değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri özelliği göstermediği görülmektedir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin rombik simetride olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9.3. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinin oda sıcaklığında manyetik alan a^*c , ba^* ve cb düzlemlerinde iken g^2 değerlerinin manyetik alanın doğrultusu ile değişimi

Çizelge 4.9.1. Cu^{2+} katkılandırılmış Rb_2CO_3 tek kristalinde $\overset{=2}{g}$ ve $\overset{=2}{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve doğrultman kosinüsleri

$\overset{=2}{g}$ tensörü	Esas eksen değerleri (g)	Doğrultman kosinüsleri
4.208 -0.064 0.002	$g_{xx} = 2.031$	0.895 -0.009 0.445
-0.064 4.901 0.145	$g_{yy} = 2.042$	-0.086 0.976 0.194
0.002 0.145 4.208	$g_{zz} = 2.221$	0.437 0.213 -0.873
$\overset{=2}{A}$ tensörü	Esas eksen değerleri A (G)	Doğrultman kosinüsleri
1571 -2510 1099	$A_{xx} = 17$	0.813 0.177 -0.553
-2510 33441 6960	$A_{yy} = 60$	-0.065 0.974 0.216
1099 6960 4128	$A_{zz} = 187$	0.577 -0.139 0.804

4.9.2. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada Rb_2CO_3 kristali Cu^{2+} katkılandırılarak EPR ile oda sıcaklığında incelenmiştir. Spektrumlarda görülen sinyaller çekirdek kuantum sayısı $I=3/2$ olan Cu^{2+} iyonuna aittir. ^{65}Cu (bolluk oranı % 30.8) izotopundan kaynaklanan sinyaller birkaç yönelim dışında gözlenememiştir. Kristalde Cu^{2+} iyonu Rb^+ iyonu ile yer değiştirmekte ve yük dengesi daha önce incelenen $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalinden farklı olarak başka bir Rb^+ ile sağlanmaktadır. Kristalin sıcaklık çalışmalarında A ve g değerlerinde sıcaklıkla herhangi bir değişim gözlenememiştir.

Çizelge 4.9.1.'de spin-Hamiltonien parametreleri verilmiştir. Kristal için bulunan değerler literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Mary ve Dhanuskodi, 2002; Sougandi ve ark., 2004; Kripal ve Singh, 2006; Santana ve ark., 2007). Çizelgeden g_{xx} , g_{yy} ve g_{zz} değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Buradan Cu^{2+} iyonunun yerel simetrisinin rombik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bakır

iyonu için taban durumu $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinin karışımı biçiminde olacaktır. $g_{zz} > g_{yy} > g_{xx}$ olmak üzere $R = (g_{yy} - g_{xx}) / (g_{zz} - g_{yy})$ değeri R değeri 0.06 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kristal için bulunan EPR parametreleri Denk. (4.2.2)'de kullanılarak α^2 kovalensi parametresi hesaplanmış ve 0.63 değerinde bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir.

4.10. Çeşitli Yumurta Kabukları ile Diş, Böbrek Taşı ve Deniz Kabuğunda, Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi

EPR deneyleri, radikallerin tespiti ile ortamda radyasyonun varlığını gösterebilmektedir. Bu nedenle EPR spektroskopisi, nükleer kazalardan ya da radyasyonun yayıldığı çeşitli uygulamalardan sonra, cansız varlıklarda, hayvanlarda ve insanlarda radyasyon tespiti ve radyasyon oranının ölçülmesi için radyasyon dozimetresi, ve ayrıca yaş tayini çalışmalarında uygulanabilecek bir teknik olarak bilinmektedir. EPR spektrometresi ile bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda yumurta kabuklarının, dişin, kemiklerin ve çeşitli taşların radyasyon tespiti, radyasyon dozimetresi ve yaş tayini için kullanılabilceği belirlenmiştir (Fisher ve ark., 1971; Sadlo ve ark., 1998; Engin ve Demirtaş, 2003). Ayrıca EPR γ -ışınlarının maddede oluşturduğu bozuklukların ve meydana gelen radikallerin tespitinde kullanılabilcek en uygun teknik olduğundan, birçok yiyecek maddesi, diş minesi ve kabuklar gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR ile incelenmiştir (Ikeya, 1993;Yordanov ve Mladenova, 2001). Buradan hareketle bu çalışmada, daha önce EPR ile incelenen tavuk, ördek ve bıldırcın yumurta kabuklarına ek olarak(Köksal ve ark., 2005b); devekuşu, sülün, hint ve peç tavuklarının yumurtalarının kabukları ile bunlara benzer özellik gösteren böbrek taşı, diş ve deniz kabuğu EPR ile incelenmiştir. Çalışmanın amaçları;

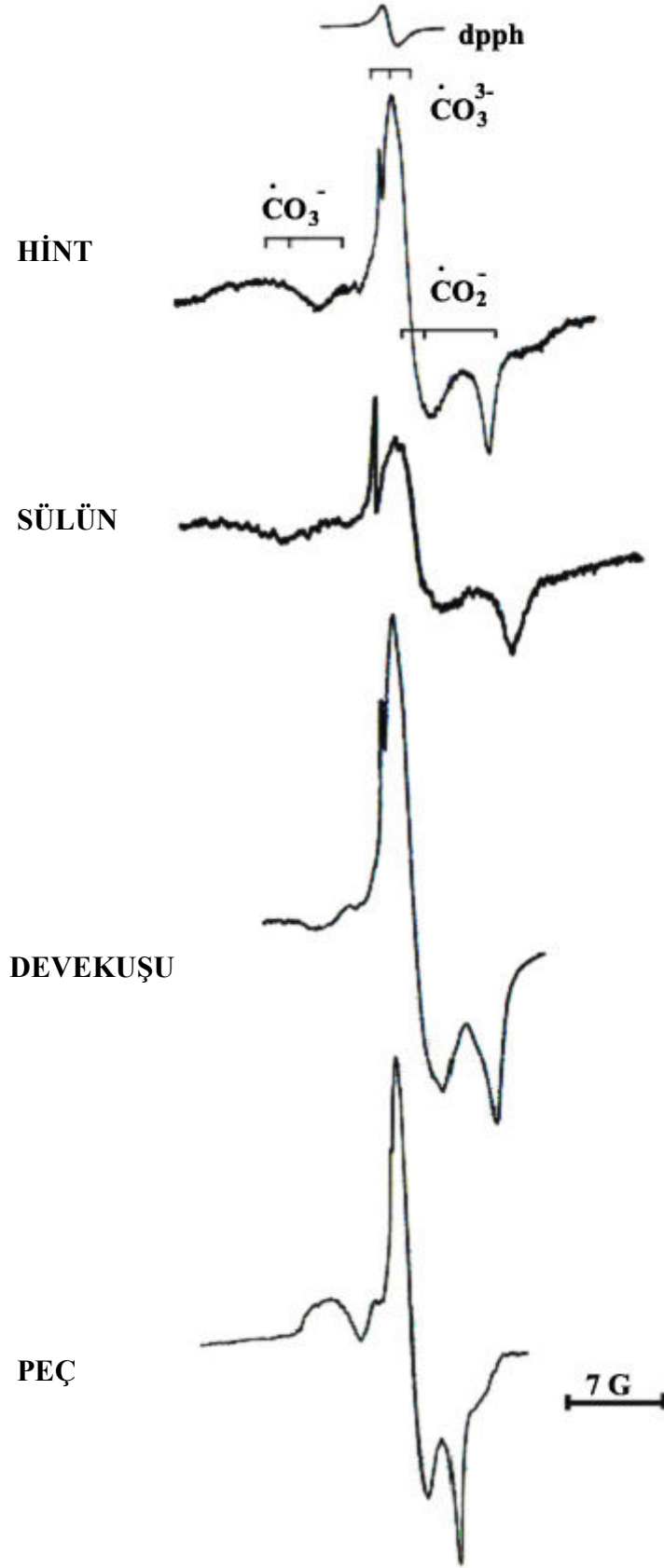
- Devekuşu, sülün, hint ve peç tavuğu yumurtalarının kabuklarında ışınlama ve ısıtma işlemleri sonucu oluşan radikallerin tespiti.
- Diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda ışınlama işlemi sonucunda oluşan radikallerin tespiti.
- Işınlanan yumurta kabuklarında 150°C 'ye kadar ısıtıldıktan sonra gözlenen izopropil $[(\text{CH}_3)_2 \dot{\text{C}}-\text{R}]$ radikalinin, diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda da oluşup oluşmadığının belirlenmesi.

biçiminde sıralanabilir.

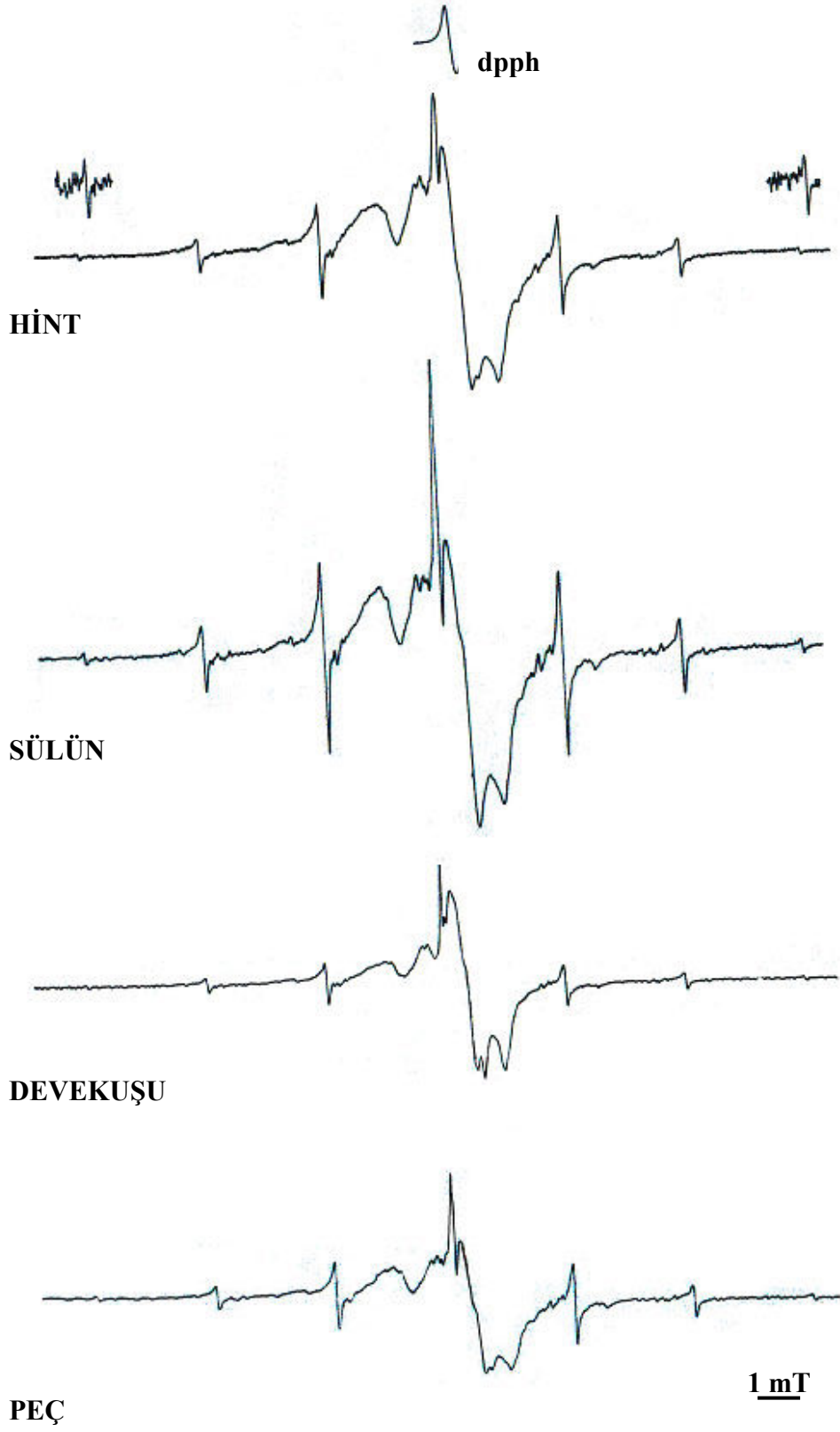
4.10.1. Devekuşu, Sülün, Hint ve Peç Tavuğu Yumurtasının Kabuklarında, Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi

Devekuşu, sülün, hint ve peç tavuğu yumurtaları Samsun hayvanat bahçesinden temin edilmiştir. Devekuşu, sülün, hint ve peç yumurta kabukları içleri ve zarları temizlendikten sonra toz haline getirilmiş ve ^{60}Co kaynağı ile oda sıcaklığında 5 kGy dozunda Ankara Atom Araştırma Enstitüsü'nde ışınlanmıştır. Yumurta kabuklarının yapısında bir karbonat bileşiği olan kalsit ve çok az miktarda quartz bulunmaktadır (Köksal ve ark., 2005b) .

Gama ışınlamasından önce devekuşu, sülün, hint ve peç yumurta kabukları EPR sinyali vermemektedir. Işınlamadan sonra yumurta kabuklarının hepsi yaklaşık olarak aynı spektrumu vermiştir. Şekil 4.10.1.1.'de bu spektrumlar gösterilmektedir. Işınlanan devekuşu, sülün, hint ve peç yumurta kabuklarında 423 K sıcaklığında 1 saat ısıtıldıktan sonra kaydedilen spektrum Şekil 4.10.1.2.'de verilmektedir



Şekil 4.10.1.1. Işınlanmış hint, sülün, devekuşu ve peç tavuğu yumurta kabuklarının oda sıcaklığındaki EPR spektrumları



Şekil 4.10.1.2. Işınlanan ve 423 K’de 1 saat tutulan hint, sülün, devekuşu ve peç tavuğu yumurta kabuklarının oda sıcaklığındaki EPR spektrumu

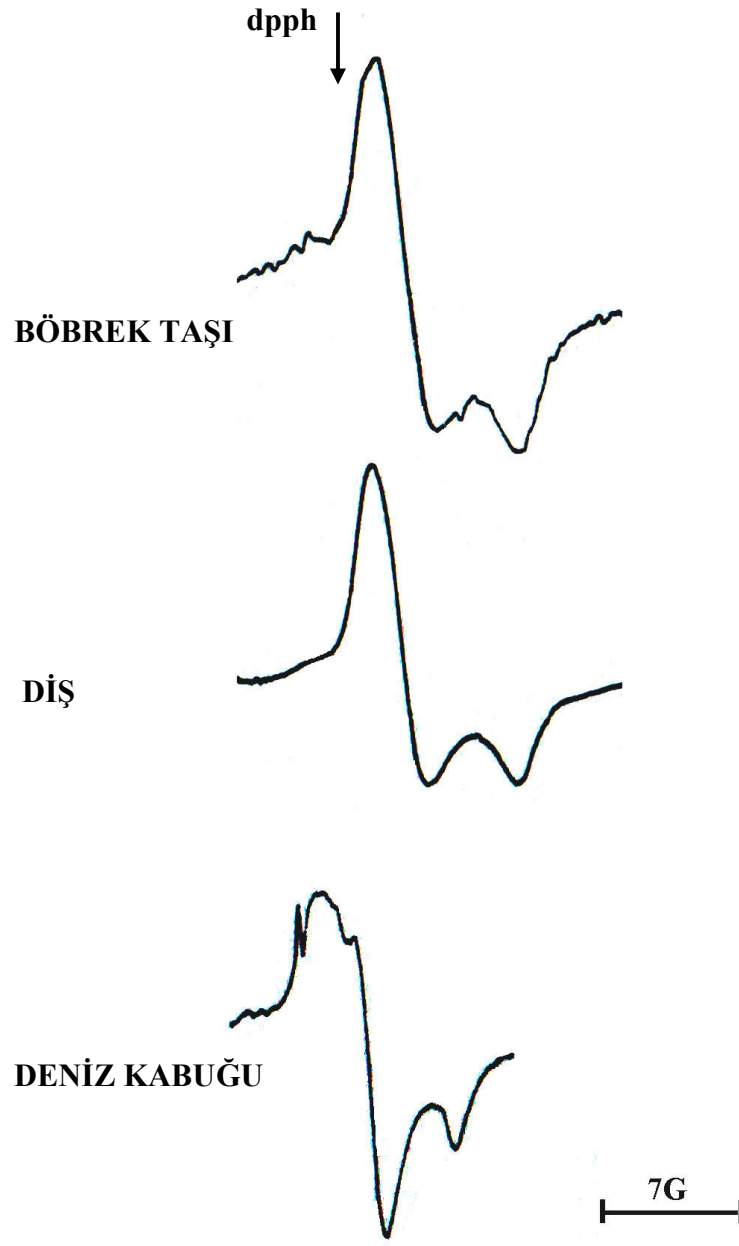
4.10.1.1. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 4.10.1.1.'de görülen sinyallerin ortorombik yerel simetriye sahip $\dot{C}O_3^-$, $\dot{C}O_2^-$ ve $\dot{C}O_3^{3-}$ radikallerine ait oldukları bulunmuştur. Spektrumlardan g-tensörünün esas eksen değerleri $\dot{C}O_3^-$ radikali için $g_1 = 2.0057$, $g_2 = 2.0120$ ve $g_3 = 2.0090$, $\dot{C}O_3^{3-}$ radikali için $g_1 = 2.0034$, $g_2 = 2.0026$ ve $g_3 = 2.0012$, $\dot{C}O_2^-$ radikali için $g_1 = 2.0016$, $g_2 = 2.0032$ ve $g_3 = 1.9987$ olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.10.1.2.'de Işınlanan devekuşu, sülün, hint ve peç yumurta kabuklarında 423 K sıcaklığında 1 saat ısıtıldıktan sonra kaydedilen spektrumu görülmektedir. Isıtma işlemi sonucunda spektrumlarda 2.17 mT aralıklı 7 çizgi oluşmaktadır. Bu sinyaller daha önce x-ışınları ile ışınlanan ve 423 K'de ısıtılan tavuk yumurta kabuklarında ve kalsitte (Kai ve Milki, 1989) görülmüştür. Spektrumdaki sinyaller kabuk içinde safsızlık olarak bulunan izopropil [$(CH_3)_2\dot{C}-R$] radikalinden kaynaklanmaktadır. Isıtma işlemi sonrasında karbonat radikalleri aynen görülmektedir.

4.10.2. Diş, Böbrek Taşı ve Deniz Kabuğunda Işınlama İşlemi ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İncelemesi

Deniz kabukları, dişler, tebeşir, kireçtaşı, mağaralardaki sarkıtlar, çeşitli taşlar, mercan, inciler ve kemikler yumurta kabukları ile benzer yapıdadırlar. Büyük oranda kalsit ve çok az miktarda kalsiyum fosfat, magnezyum karbonat ve çözülebilen ve çözilemeyen proteinler içermektedirler. Bu nedenle, ışınlanan yumurta kabuklarında ısıtma işlemi sonucunda gözlenen izopropil radikalinin, böbrek taşı diş ve deniz kabuğunda da var olup olmadığının tespit edilmesi için bu çalışma yapılmıştır.



Şekil 4.10.2.1. Işınlanan ve 423 K'de 1 saat tutulan böbrek taşı, diş ve deniz kabuğunun oda sıcaklığındaki EPR spektrumu

4.10.2.1. Sonuçlar ve Tartışma

Biyolojik apatitler, katının, fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerine (özünürlük, kristal boyutu v.b.) büyük ölçüde etki eden anyonlar içerirler. Bunların en önemlisi karbonat anyonlarıdır. İnsan diş minesi % 94-98 oranında biyolojik apatitlerden biri olan hidroksiapatit , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ve %2-6 oranında su ve/veya organik maddelerden oluşmaktadır (Driessens ve ark., 1990). Böbrek taşları ise büyük ölçüde Ca, Mg okzalat, amonyum magnezyum fosfat ve magnezyum karbonattan oluşmaktadır (Köseoğlu ve ark., 2005).

İncelenecek olan diş ve böbrek taşları Samsun Tıp Fakültesi'nden elde edilmiş ve toz haline getirilerek Ankara Atom Araştırma Enstitüsü'nde ^{60}Co kaynağı ile 5 kGy dozunda ışınlanmıştır. Işınlama işleminden önce diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda EPR sinyali vermemektedir. Işınlama işleminden sonra kaydedilen EPR spektrumlarının ise, yumurta kabuklarının EPR spektrumları ile aynı olduğu görülmüştür. Spektrumlardaki sinyaller karbonat radikallerinden kaynaklanmaktadır. 423 K'de 1 saat ısıtılan diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunun EPR spektrumlarının, ışınlama işleminden sonra kaydedilen EPR spektrumları ile aynı olduğu ve spektrumlarda bir değişiklik meydana gelmediği görülmektedir (şekil 4.10.2.1.). Buradan diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda izopropil radikalinin olmadığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonları bazı inorganik yapılara katkılanarak EPR ile incelenmiştir. İkinci bölümde ise EPR tekniğinin farklı alanlarındaki uygulamalarına örnek olmak üzere, devekuşu, sülün, hint ve peç yumurtalarının kabukları ile bunlara benzer özellik gösteren böbrek taşı, diş ve deniz kabuğu EPR ile incelenmiştir.

VO^{2+} katkılanmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali oda sıcaklığında EPR ile incelenmiştir. EPR spektrumlarının çözümünde herhangi bir yönelimde iki grup halinde sekiz çizgi gözlenmiştir. Bu gruplar farklı doğrultulardadır ve EPR spektrumlarındaki farklı çizgi şiddetlerinden görüldüğü üzere farklı nüfuslara sahiptirler. Her alanda gözlenen iki yer kristalin monoklinik yapısı ile uyuşmamaktadır. Bu durumun yapıda farklı çevreye sahip iki VO^{2+} merkezli kompleksin oluşmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. VO^{2+} iyonları örgüye başka bir iyonla yer değiştirerek ve/veya araya yerleşerek girebilirler ancak burada Mg^{2+} iyonu ile yer değiştirmişlerdir. Alınan EPR spektrumlarında gözlenen 16 çizgi bu düşüncenin doğruluğunu kanıtlamıştır. Kristal için optik soğurma spektrumundaki değerler kullanılarak kristalin moleküler yörünge parametreleri de hesaplanmıştır. VO^{2+} katkılanmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristali için β_1^2 değerinin ε^2 değerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, düzlemde σ bağının büyük ölçüde iyonik ve düzlem dışı π bağının orta derecede kovalent olduğunu göstermektedir. P değeri $121 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıdaki kovalent bağların oranının büyüklüğünü göstermektedir.

$\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinde elde edilen benzer sonuçlar VO^{2+} katkılanmış BaHPO_4 tek kristalinde de gözlenmiştir. Burada VO^{2+} iyonu Ba^{2+} iyonunun yerine geçmiştir. Kristalin dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P , Fermi temas parametresi κ ve moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_1^2 ve ε^2 değerleri hesaplanarak farklı kristal örgülerdeki değerlerle birlikte kıyaslama amacıyla Çizelge 4.3.2.'de verilmiştir. $(1 - \beta_1^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ değerleri sırasıyla 0.22 ve 0.18 olarak bulunmuştur. İlk değer vanadyum atomu ile ekvatorial ligandlar arasındaki σ bağlarının oranını ve ikinci değer ise vanadyum atomu ile vanadil oksijenleri arasındaki π bağının oranını göstermektedir. Bu çalışmada VO^{2+} katkılanmış BaHPO_4 tek kristali için

bulunan β_l^2 değeri ε^2 değerleri birbirine yakındır ve P değeri bu çalışmada 128×10^{-4} cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıdaki kovalent bağların oranını göstermektedir.

Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu Mg^{2+} iyonunun yerine geçmiştir ve iki eksen de bakır iyonuna ait çizgilerden iki yer ve bir eksen de bir yer gözlenmiştir. Bu durum kristalin monoklinik simetrisi ile uyum içindedir. Cu^{2+} iyonunun taban durumu EPR parametreleri kullanılarak bulunabilir. Kristal için Denk. (4.2.1) kullanılarak R değeri hesaplanmıştır. R faktörü bir den büyük olduğundan taban durumu baskın olarak d_{z^2} yörüngesindedir. Denk. (4.2.2) ile α^2 kovalenslik parametresi hesaplanmış ve 0.55 olarak hesaplanmıştır. Bu değer düzlem içi σ bağı için kovalensliğin kısmen baskın olduğunu göstermektedir (Kivelson ve Neiman, 1961). Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tozu çeşitli sıcaklıklarda incelenmiş ve Şekil 4.2.4.'de farklı sıcaklıklardaki EPR spektrumları verilmiştir. Oda sıcaklığında EPR spektrumu $g_1=2.29$ ve $g_2=2.24$ değerlerinde iki rezonans sinyali ve $g_3=2.05$ değerinde daha zayıf bir rezonans sinyalinden oluşmaktadır. Bu sıcaklıkta g değerleri ortorombik simetri göstermektedir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe g değerleri, daha büyük simetrilere işaret eden yüksek alan bölgesine doğru yaklaşmaktadır. Kristal tozunun yüksek sıcaklıklardaki EPR incelemesi için, A ve g değerlerinin ayırt edilebilecek ölçüde belirgin olduğu son sıcaklık oda sıcaklığıdır. Oda sıcaklığının hemen üzerinde yaklaşık 298 K'den itibaren aşırı ince yapı çizgileri durulma zamanı etkisiyle genişlemekte ve bu nedenle ayırt edilemediklerinden spektrumlarda Cu^{2+} iyonu için bir tek çizgi gözlenmektedir. Kristal tozunun düşük sıcaklıklarda alınan spektrumlarında Cu^{2+} aşırı ince yapı çizgileri için dört sinyal üç grup halinde açıkça görülmekte, A ve g değerleri ayırt edilebilmektedir (Şekil 4.2.4.). 103 K'de alınan EPR spektrumunda gözlenen sinyaller için $g_1=2.41$, $g_2=2.18$ ve $g_3=2.07$ olarak bulunmuştur. Bu değerler benzer yapıdaki kristallerin tozları için elde edilen literatür sonuçları ile uyum içindedir. g ve A değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelenerek Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'da verilmiştir. Sıcaklık düşürüldükçe oda sıcaklığında gözlenen dinamiklik özelliği kaybolmakta ve belli bir geçiş sıcaklığının altında statik bozulma etkili olmaktadır. Kristal tozu için yüksek sıcaklıklarda aynı geniş zarf gözlenmiştir. Grafikler incelendiğinde 300 K değerinden itibaren dinamik Jahn-Teller bozulmasından statik Jahn-Teller bozulmasına doğru yavaş bir geçiş

oluşmaktadır. Sonuç olarak Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ için yüksek sıcaklık EPR spektrumlarında dinamik Jahn-Teller etkisi ve alçak sıcaklıklarda ise statik Jahn-Teller etkisi sergilenmektedir. Şekil 4.2.5.'de sıcaklığın azalmasıyla g_1 değerinde g_2 değerinden daha hızlı bir artış oluşmuş ve g_3 değeri ise sıcaklık düştükçe azalmıştır. Bu değişim vibronik çiftlenim ile açıklanmaktadır (Silver ve Getz, 1974; Petrashen ve ark., 1980). Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumlarından bu sıcaklıklarda dinamik Jahn-Teller etkisinin oluştuğu ve düşük sıcaklıklarda ise statik Jahn-Teller etkisinin oluştuğu belirlenmiştir. Dinamik Jahn-Teller etkisinden statik Jahn-Teller etkisine geçişin 300 K sıcaklığından itibaren başladığı bulunmuştur. Ayrıca Cu^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{MgClSO}_4$ tek kristalinin 123 K sıcaklığında alınan spektrumlarında bakırın sinyalleri arasında bazı sinyaller görülmektedir. Zayıf şiddetteki bu sinyaller çekirdek kuadropol etkileşmesiyle oluşan yasak geçişten ($\Delta m_1 = \pm 1$) kaynaklanan (Gau ve Yu, 1991) ve anizotropik olmaları sebebiyle sadece birkaç yönelimde gözlenen sinyallerdir.

VO^{2+} katkılandırılmış $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ tek kristalinde VO^{2+} iyonu Zn^{2+} iyonunun yerine geçmiştir. $\text{NH}_4\text{ZnClSO}_4$ kristalinde VO^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun yerel simetrisinin rombik olduğu belirlenmiştir. Kristalin Çizelge 4.4.1.'de verilen spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak kristalin dipolar aşırı ince yapı etkileşme sabiti P , Fermi temas parametresi κ ve moleküler yörünge bağlanma katsayıları β_1^2 ve ε^2 değerleri hesaplanmış ve $\beta_1^2=0.87$, $\varepsilon^2=0.73$, $\kappa=0.72$ ve $P=131 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışma için $(1 - \beta_1^2)$ ve $(1 - \varepsilon^2)$ sırasıyla 0.13 ve 0.27 değerindedir.

Rubidyum di-hidrojen fosfat (RDP) kristali faz geçişi incelenmek üzere yüksek ve alçak sıcaklıklarda EPR ile çalışılmıştır. Alınan spektrumlardan (Şekil 4.5.1.) kristalin 303 K ile 343 K arasında sıcaklıktan bağımsız olduğu spektrumlarda herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Sıcaklık 358 K değerine çıkarıldığında ise spektrumdaki sinyaller tamamen kaybolmuş ve örnek tüp içinde ikiye ayrılmıştır. Başlangıçta şeffaf olan kristaller beyaz bir renk almıştır. Gözlenen bu durumla literatürdeki çeşitli çalışmalarda da karşılaşılmıştır (Lee, 1996). Sıcaklık tekrar 303 K'e düşürüldüğünde ise spektrumda hiçbir EPR sinyali gözlenmemiştir. Spektrumlardaki bu değişim kristal yapının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Literatürdeki çalışmalara

uygun olarak 358 K ve daha yukarı sıcaklıklarda kristalde polimerleşme oluştuğu ve kristalin 358 K'de bir faz geçişi gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Bu durumda kristalin birim hücrelerinin farklı yönelimlerde olması nedeniyle tek kristal özelliği kaybolmaktadır (Metcalf ve Clark, 1978; Ortiz ve ark., 1998; Park, 2003). Bu sıcaklıkta yapıdan su ayrılırken zincirleme fosfat gruplarının oluşmasına neden olmakta ve kristal özelliği kaybolmaktadır. Kristal için 358 K sıcaklığında oluşan faz geçişinin geri dönüşümsüz olduğu sonucuna varılmıştır, düşük sıcaklıklarda ise faz geçişi gözlemlenmemiştir.

Cu^{2+} katkılandırılmış Cs_2CO_3 tek kristalinin EPR parametreleri belirlenmiş ve kristalin sıcaklıkla davranışı alçak ve yüksek sıcaklıklarda incelenmiştir. R değeri ve α^2 kovalensi parametresi sırasıyla 0.06 ve 0.62 olarak hesaplanmıştır. R değerinin birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir. α^2 değerinden Cu^{2+} iyonu için taban durumunun $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. Kristal için g ve A değerlerinde yüksek sıcaklıklardan 133 K'e kadar gözlenen değişimler dinamik Jahn-Teller etkisinin sonucudur ve bu sıcaklık geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 133 K'in altında statik Jahn-Teller etkisi görülmektedir.

Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 kristalinde Cu^{2+} iyonu için iki yer bulunmaktadır. Bu durum kristalin monoklinik yapısıyla uyum içindedir. Buradan Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 tek kristalinde Cu^{2+} iyonunun, Cs^+ iyonunun yerine geçtiği belirlenmiştir. Yük dengesi ise başka bir Cs^+ iyonu ile sağlanmaktadır. R değeri 0.22 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılandırılmış CsHCO_3 kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. α^2 kovalensi parametresi 0.71 değerinde bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir. Toz spektrum için g ve A değerleri $g_{\perp} = 2.0$, $A_{\perp} = 40$ G $g_{\parallel} = 2.14$, $A_{\parallel} = 180$ G olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar tek kristal için bulunan EPR parametreleri ile ve literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Mary ve Dhanuskodi, 2002; Huang ve ark., 2003; Kripal ve Singh, 2006; Santana ve ark., 2007). Kristalin yüksek sıcaklıklardaki çalışmalarında bakır için iki yer ve bakırın iki izotopundan gelen sinyaller açıkça görülmektedir. Ancak spektrumlardaki sinyallerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. . Yüksek

sıcaklıklardan 173 K'e kadar, g ve A değerlerinde gözlenen değişimlerin dinamik Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı ve bu sıcaklığın Cu^{2+} katkılanmış CsHCO_3 tek kristali için geçiş sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. 173 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda statik Jahn-Teller etkisi görülmekte, g ve A değerlerinde herhangi bir değişim oluşmamaktadır.

Cu^{2+} katkılanmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinin EPR parametreleri belirlenmiş ve kristalin düşük alanında gözlenen iki yer arasındaki farkın sıcaklıkla davranışı ve faz geçişi incelenmiştir. Spektrumlarda bakırın izotoplarından kaynaklanan çizgiler görülmüştür. Cu^{2+} katkılanmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalinde Cu^{2+} iyonu K^+ iyonu ile yer değiştirmekte ve yük dengesi $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalindeki hidrojenler ile sağlanmaktadır. Kristalde bakır için gözlenen iki yerin, 318 K'de üst üste geldiği görülmektedir. Kristalde Cu^{2+} iyonu K^+ ile yer değiştirdiğinden (Köksal ve ark., 1999) ve yük dengesi proton boşlukları ile sağlandığından, sıcaklıkla gözlenen bu değişim proton boşluklarındaki düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Kristalde bakır için gözlenen iki yerin, 318 K'de üst üste geldiği görülmektedir. kristal proton iletkenidir. Sonuç olarak kristalde düzensiz faz geçişi meydana gelmektedir. R değeri 0.13 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılanmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. α^2 kovalensi parametresi hesaplanmış ve 0.75 değerinde bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir. Kristal düşük sıcaklıklarda faz geçişi gerçekleştirilmemektedir.

Rb_2CO_3 kristali Cu^{2+} katkılanarak EPR ile oda sıcaklığında incelenmiştir. Kristalde Cu^{2+} iyonu Rb^+ iyonu ile yer değiştirmekte ve yük dengesi daha önce incelenen $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ kristalinden farklı olarak başka bir Rb^+ ile sağlanmaktadır. Kristalin sıcaklık çalışmalarında A ve g değerlerinde sıcaklıkla herhangi bir değişim gözlenmemiştir. R değeri 0.06 olarak bulunmuştur ve buradan Cu^{2+} katkılanmış $\text{K}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ tek kristalinde Cu^{2+} iyonu için taban durumunun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinde olduğu belirlenmiştir. α^2 kovalensi parametresi 0.63 olarak bulunmuştur. Bu sonucun birden küçük olması kovalent bağlanmanın baskın olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci bölümü ise, devekuşu, sülün, hint ve peç tavuğu yumurtasının kabuklarında ışınlama ve ısıtma işlemleri sonucu oluşan radikallerin tespiti, diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda ışınlama işlemi sonucunda oluşan radikallerin tespiti, ışınlanan yumurta kabuklarında 150°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra gözlenen izopropil $[(CH_3)_2\dot{C}-R]$ radikalinin, diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunda da oluşup oluşmadığının belirlenmesinden oluşmaktadır. 1 Işınlanmış hint, sülün, devekuşu ve peç tavuğu yumurta kabuklarının oda sıcaklığındaki EPR spektrumlarında görülen sinyallerin ortorombik yerel simetriye sahip $\dot{C}O_3^-$, $\dot{C}O_2^-$ ve $\dot{C}O_3^{3-}$ radikallerine ait oldukları bulunmuştur. Isıtma işlemi sonucunda spektrumlarda 2.17 mT aralıklı 7 çizgi oluşmaktadır. Bu sinyaller kabuk içinde safsızlık olarak bulunan izopropil $[(CH_3)_2\dot{C}-R]$ radikalinden kaynaklanmaktadır. Isıtma işlemi sonrasında karbonat radikalleri aynen görülmektedir. Işınlanan ve 423 K'de 1 saat tutulan böbrek taşı, diş ve deniz kabuğunun oda sıcaklığındaki EPR spektrumu incelendiğinde spektrumlardaki sinyallerin karbonat radikallerinden kaynaklandığı bulunmuştur. 423 K'de 1 saat ısıtılan diş, böbrek taşı ve deniz kabuğunun EPR spektrumlarının, ışınlama işleminden sonra kaydedilen EPR spektrumları ile aynı olduğu ve spektrumlarda bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür

6. KAYNAKLAR

- Abragam, A., Blaney, B., 1970.** Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, sayfa 456, Clarendon Press-Oxford.
- Agarwal, O.P., Chand, P., 1984.** Absorption spectra of vanadyl ion doped in $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite) crystal, Solid State Communications, 52, 417.
- Atherton, N.M., 1973.** Electron Spin Resonance Theory and Applications, John-Wiley and Sons-New York.
- Attanasio, D.J., 1977.** ESR study of bis(ω -nitroacetophenonato)bis(4-methylpyridine)Cu(II): A six-coordinated low-symmetry copper chelate, J. Magn. Reson. 26, 81.
- Ballhausen, C.J., Gray, H.B., 1962.** The electronic structure of vanadyl ion, Inorg. Chem., 1, 11.
- Bersuker, I.B., 1975.** The Jahn-Teller effect in crystal chemistry and spectroscopy, Coord. Chem. Rev. 14, 357.
- Biyik, R., Tapramaz, R., 2006.** EPR and optical absorption studies of VO^{2+} doped KH_2PO_4 and $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, Z. Naturforsch, 61, 171-179.
- Borcherts, R.A., Kikuchi, C., 1964.** VO^{2+} and x-ray produced VO^{2+} in Tutton salt, J. Chem. Phys., 40, 2270.
- Caranoni, C., Favier, R., Carbonnel, L., 1972.** Etude radiocristallographique du bicarbonate de cesium, J. Appl. Cryst., 5, 247-248.
- Carrington, A., 1974.** Microwave Spectroscopy of Free Radicals, Academic Press, London-New York.
- Carrington, A., Mclachlan, A.D., 1969.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics.
- Chu, K.C., 1976.** ESR of vanadyl-ion-doped ammonium sulfate single crystals, J. Magn. Reson., 21, 151-152.
- Chand, P., Agarwal, O.P., 1991.** Electron paramagnetic resonance study of doped synthetic crystals of struvite and its zinc analogue, Spectrochim. Acta Sect. A, 47, 775-783.
- Chand, P., Krishna, R.M., Rao, J.L., Lakshman, S.V.J., 1993.** EPR and optical studies of vanadyl complexes in two host-crystals of Tutton salts of thallium, Radiat. Effects Defects in Solids, 127, 245-264.
- Desrosiers, M.F., Simic M.G., 1988.** Postirradiation dosimetry of meat by electron paramagnetic resonance of bones, J. Agric. Fd. Chem., 36, 601.
- Desrosiers, M.F., McLaughlin W.L., 1989.** Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy, Radiat. Phys. Chem., 34, 895-898.
- Dhanuskodi, S., Jeyakumari, A.P., 2001.** EPR studies of VO^{2+} ions in kainite single crystals, Spectrochim. Acta Part.. A, 57, 971-975.
- Driessens, F.C.M., Verbeck, R.M.H., 1990.** Biominerals, CRC Press, Boca Raton. Florida, USA.
- Ehrhardt, H., Seidel, H., 1980.** Hochdrucksythesen einiger carbonate mit überkritischem CO_2 , Z. Anorg. Allg. Chem., 462, 185-198.
- Engin, B., Demirtaş, H., 2003.** The use of ESR spectroscopy for the Investigation of Dosimetric Properties of Egg Shells, Radiat. Phys. Chem.
- Evans, C. A., 1979.** Spin Trapping, Aldrichimica Acta, 12, 23.

- Fisher, B.V., Morgan, R.E., Philips, G.O., Wardele, H.W., 1971.** The low temperature ESR spectra of gamma-irradiated calcium phosphate and collagen: An interpretation of ESR spectra, *Radiat. Res.*, 46, 229-235.
- Gau, T.S., Yu, J.T., 1991.** Electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} in KHCO_3 crystals, 78,123.
- Goodman B.A., McPhail D.B., Deuthie D.M.L., 1989.** Electron spin resonance spectroscopy of some irradiated foodstuffs, *J. Sci. Fd. Agric.*, 47, 101.
- Gopal, N.O., Narasimhulu, K.V., Rao, L. J., 2001.** EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions doped in cobalt maleate tetrahydrate single crystals, *Physica B*, 307, 117.
- Gordy, J.E., 1981.** Theory and Applications of Electron Spin Resonance, John-Wiley and Sons Inc., London.
- Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C., 1999.** Free Radicals in Biology and Medicine, Oxford University Press, New York.
- Hoffmann, S.K., Goslar, J., 1982.** Crystal Field Theory and EPR parameters in D_{2d} and C_{2v} distorted tetrahedral copper (II) complexes, *J. Solid State Chem.*, 44, 343-353.
- Huang, P., Ping, Hu, Zhao, M.G., 2003.** Theoretical examination of optical and ESR spectra for Cu^{2+} ion in K_2PdCl_4 crystal, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 523-525.
- Ikeya, M., 1993.** New Applications of Electron Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific Publishing Co. Ltd, Singapore.
- Ikeya, M., Zimmerman, M.R., Whitehead, N., 1993.** New Applications of Electron Spin Resonance, London, World Scientific.
- Jayaram, G., Krishnan V.G., 1994.** EPR investigation of ^{14}N and ^{19}F superhyperfine interaction in VO^{2+} -doped ethylenediammonium hexafluorozirconate single crystals, *Phys. Rev.*, B 49, 271.
- Kai, A., Miki, T., 1989.** Electron spin resonance of organic radicals derived from amino acids in calcified fossils, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 2277-2282.
- Kasiviswanath, A., 1977.** EPR studies of VO^{2+} in single crystals of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and certain polycrystalline sulfates, *J. Chem. Phys.*, 67, 3744-3757.
- Kivelson, D., Neiman, P., 1961.** ESR studies on the bonding in copper complexes, *J. Chem. Phys.*, 35, 149.
- Kivelson, D., Lee, S.K., 1964.** ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion Complexes, *J. Chem. Phys.*, 41, 1896.
- Kominami, S., Rokushika, S., Hatano H., 1977.** Studies of spin trapped radicals in gamma irradiated aqueous solutions of thymidine-5-monophosphate and cytidine-5-monophosphate by liquid chromatography and ESR spectroscopy, *Radiat. Res.*, 72, 89-99.
- Köksal, F., Kartal, İ., Ucun, F., 1996.** Electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Solid State Commun.*, 98, 1087-1090.
- Köksal, F., Kartal, İ., Karabulut, B., 1999.** Electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} in KHCO_3 Single Crystals, *Z. Naturforsch.*, 54a, 177-179.
- Köksal, F., Karabulut, B., Demir, D., İçbudak, H., Köseoğlu, R., 2005a.** Disorder in KHCO_3 as studied by EPR and DTA in Cu^{2+} doped and gamma-irradiated single crystals, *Radiat. Effect Defect Solids*, 160, 313-319.

- Köksal, F., Demir, D., Köseoğlu, R., Birey, M., Köroğlu, A., 2005b.** EPR of Gamma-Irradiation induced free radicals in chicken duck and quail egg shells, *Appl. Magn. Reson.*, 29, 205-210.
- Köseoğlu, R., Köseoğlu E., Köksal, F., Başaran, E., Demirci, D., 2005.** EPR of some renal stones, *Radiat. Measurements*, 40, 65-68.
- Kripal, R., Singh, D.K., 2006.** ESR and optical study of Cu^{2+} -doped bis(I-asparaginato) zinc (II), *Phys. and Chem. Solids*, 67, 2559.
- Lee, K.S., 1996.** Hidden nature of the high-temperature phase transitions in crystals of KH_2PO_4 -Type: Is it a physical change?, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 333-342.
- Lee, K.S., III Kim, W., 2001.** New phase transition at 155 K and thermal stability in KHCO_3 , *J. Phys. Soc. Japan*, 70, 3581-3584.
- Mary, P.A.A., Dhanuskodi, S., 2002.** EPR and optical studies of Cu^{2+} doped L-arginine phosphate monohydrate single crystals-part II, *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectros.*, 58, 1473-1481.
- Metcalf, B., Clark, J.B., 1978.** Differential scanning calorimetry of RbH_2PO_4 and CsH_2PO_4 , *Thermochim. Acta*, 24, 149-153.
- Misra, S.K., Wang, C., 1989.** EPR of VO^{2+} in $\text{Cd}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystal: superhyperfine interaction with ligand protons. *Physica B*, 159, 321-329.
- Misra, S.K., Sun, J., Li, X., 1991.** EPR and optical absorption studies of a VO^{2+} doped $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystal. *Physica B*, 168, 170-176.
- Narasimhulu, K.V., Rao, L. J., 1997.** A single crystal EPR study of VO^{2+} ions doped in $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt, *Spectrochim. Acta Part A*, 53, 2605-2613.
- Narasimhulu, K.V., Sunandana, C.S., Rao, J.L., 2000.** Electron paramagnetic resonance studies of Cu^{2+} ions in $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: An observation of Jahn-Teller distortion, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1209-1215.
- Ortiz, E., Vagras, R.A., Cuervo, G., Mellander, B.E., Gustafson, J., 1998.** On the high-temperature phase transition of RbH_2PO_4 -A polymorphic transition?, *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 1111-1117.
- Pake, G.E., Estel, T.L., 1973.** *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin Inc. Advance Book Program, London.
- Parish, R.V., 1990.** *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy In Inorganic Chemistry*, Ellis Harwood Limited.
- Park, J.H., 2003.** Fractal nature of crack patterns in RbH_2PO_4 crystals at high temperatures, *Solid State Commun.*, 126, 241-244.
- Petrashen, V.E., Yablokov, Yu.V., Davidovich, R.L., 1980.** The lattice structure parameters and configuration of Cu^{2+} Jahn-Teller centers in Tutton salt crystals, *Phys. Stat. Sol., B*, 101, 117-125.
- Poonguzhali, E., Srinivasan, R., Ravikumar, R.V.S.S.N., Chandrasekhar, A.V., Reddy, B.J., Reddy, Y.P., Rao, P.S., 2002.** Single crystal EPR and optical studies of $\text{Cu}(\text{II})$ doped zinc ammonium phosphate hexahydrate: A case of rhombic distortion, *Physica Scripta.*, 66, 391-394.
- Poonguzhali, E., Srinivasan, R., Venkatesan, R., Ravikumar, R.V.S.S.N., Rao, P.S., 2003.** Variable temperature EPR study for confirming dynamic Jahn-Teller distortion in $\text{Cu}(\text{II})$ doped zinc ammonium phosphate hexahydrate, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 1139-1146.

- PrabhuKantan, A., Velavan, K., Venkatesan, R., Rao, P.S., 2003.** Dynamical Jahn-Teller distortion in single crystals of Cu(II) doped magnesium potassium phosphate hexahydrate: a variable temperature EPR study, *Solid State Commun.*, 126, 285-289.
- Rao, K.V.S., Sastry, M.D., Venkateswarlu, P., 1968.** Electron paramagnetic resonance studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *J. Chem. Phys.*, 49, 4984-4988.
- Rao, P.S., Viswanath, A.K., Subramanian, S., 1992.** EPR of dynamic Jahn-Teller distortion in Cu(II) doped magnesium Tutton's salt. *Spectrochim. Acta.* 48, 1745-1757.
- Raju, B.D.P., Gopal, N.O., Narasimhulu, K.V., Sunandana, C.S., Rao, L. J., 2005.** Variable temperature EPR spectra of copper (II) ions in kainite crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 753-761.
- Raju, B.D.P., Narasimhulu, K.V., Gopal, N.O., Rao, L. J., 2003.** EPR and optical absorption studies on VO^{2+} ions in $\text{KZnClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystals-An observation of superhyperfine structure, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 1339-1347.
- Ravikumar, R.V.S.S.N., Madhu, N., Chandrasekhar, A.V., Reddy, B.J., Reddy, Y.P., Rao, P.S., Rajendiran, T.M., Venkatesan, R., 2001.** Single crystal EPR and optical studies of paramagnetic ions doped zinc potassium phosphate hexahydrate- Part II: VO(II)-A case of substitutional site, *Spectrochim. Acta Part A*, 57, 2789-2794.
- Roots, R., Okada, S., 1972.** Protection of DNA molecules of cultered mammalian cells from radiation-induced single-strand scissions by various alcohols and SH compounds., *Int. J. Radiat. Biol.*, 21, 329-342.
- Sadlo, J., Callens, F., Michalik, J., Stachowicz, W., Matthys, P., Boesman, E., 1998.** Endor of human tooth enamel heated at 400°C , *Calcif Tissue Int.*, 46, 229-235.
- Santana, R.C., Cunha, R.O., Santos, M.G., Ferreria, K.B., Carvalho, J.F., Calvo, R., 2007.** Growth, EPR and optical absorption spectra of L-threonine single crystals doped with Cu^{2+} ions, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 586-593.
- Satyanarayana, N., 1986.** EPR studies of Cu^{2+} Ion in $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 55-58.
- Silver, B.L., Getz, D., 1974.** ESR of $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt. *J. Chem. Phys.*, 61, 638-650.
- Sougandi, I., Venkatesan, R., Rao, P.S., 2004.** Single crystal EPR study of Cu^{2+} in cobalt ammonium phosphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant and measurement of spin lattice relaxation times, *Spectrochim. Acta A* 60, 2653-2660.
- Tapramaz, R., Karabulut, B., Köksal, F., 2000.** EPR spectra of VO^{2+} and Cu^{2+} ions in di-ammonium D-tartrate single crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1367-1372.
- Yordanov, N.D., Mladenova, B., 2001.** EPR studies on gamma-irradiated snails hard tissues, *Radiat. Phys. Chem.*, 60, 191-193.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1972.** *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Applications Practical Applications*, New York.
- Weil, J. A., Bolton, J.R., Wertz, J. E., 1993.** *Electron Paramagnetik Rezonance*, New York.

ÖZGEÇMİŞ

20.02.1977 tarihinde İstanbul'da doğdum. 1999 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümün'den mezun oldum. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimime başladım. Bu süre boyunca üniversitede Araştırma Görevlisi olarak çalıştım. Yüksek Lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı bölümde Doktora eğitimime başladım. Bu süre boyunca öğretmen olarak çalıştım. Halen Samsun'da Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.