

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VO<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> KATKILI AMONYUM TETRAOKSALAT Dİ-HİDRAT TEK  
KRİSTALİNİNİN EPR İNCELEMESİ**

**RECEP BIYIK**

96899

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ**

ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 12 / 9 /2000 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

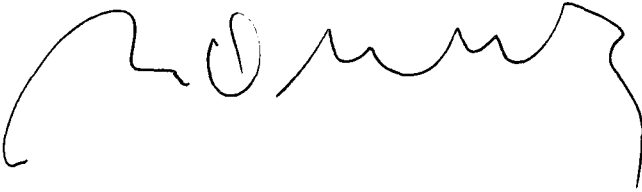
Başkan : Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ



Üye : Doç. Dr. Azmi GENÇTEN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU



ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.12./09./2000



Prof. Dr. Ferhat ODABAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **VO<sup>+2</sup> VE Cu<sup>+2</sup> KATKILI AMONYUM TETRAOKSALAT Dİ-HİDRAT TEK KRİSTALİNİN EPR İNCELEMESİ**

### **ÖZET**

Bu çalışmada Cu<sup>+2</sup> ve VO<sup>+2</sup> katkılandırılmış Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat [NH<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (ATO) tek kristalinin EPR incelemesi yapılmıştır. Triklinc simetri grubuna ait bu kristallerde beklenildiği gibi tek site gözlenmiştir. Kristallerin oda sıcaklığında alınan spektrumlarının analizinde bu amaç için yapılmış bilgisayar programları kullanılmıştır. VO<sup>+2</sup> katkılı tek kristallerde bize yapı hakkında bilgi veren spin-Hamiltonien ve dalga fonksiyonu terimleri tespit edilmiştir. Cu<sup>+2</sup> katkılı tek kristallerde ise Jahn-Teller teoremi kullanılarak paramanyetik çevredeki eşlenmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** EPR, Oksalat, Cu<sup>+2</sup> kompleks, VO<sup>+2</sup> kompleks

**EPR INVESTIGATION OF AMMONIUM TETRAOXALATE DI-HYDRATE DOPED  
WITH VO<sup>+2</sup> AND Cu<sup>+2</sup>**

**ABSTRACT**

In this study, Ammonium Tetraoxalate Di-Hydrate [NH<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (abbreviated ATO) single crystals doped with VO<sup>+2</sup> and Cu<sup>+2</sup> ions were investigated by EPR spectroscopy at room temperature. ATO single crystal is in triclinic symmetry, and only single site were observed for both ions, as expected. The analysis of each spectra at room temperature were made using a computer program developed for this purpose. In VO<sup>+2</sup> doped single crystal, spin-Hamiltonian and wave function parameters were determined which give information about the structure of the complexes. In Cu<sup>+2</sup> doped single crystal, the ground state wave function of unpaired electron was established and the electron distribution is discussed.

**Key Words :** EPR, Oxalate, VO<sup>+2</sup> complexes, Cu<sup>+2</sup> complexes

## TEŐEKKÜR

Çalıőmalarım esnasında bana her türlü desteği sağlayan ve yol gösteren sayın Hocam **Prof.Dr. Recep TAPARAMAZ'** a en halisane duygularım ile teőekkürlerimi arz ederim.

Gerek laboratuvar çalışmalarında olsun gerekse tez hazırlama safhasında, bana her türlü yardımı gösteren ve engin bilgilerinden her zaman yararlandığım değerli Hocam sayın **Yrd.Doç.Dr. Bünyamin KARABULUT'** a en içten duygularım ile teőekkür ederim.

**Recep BIYIK**

**İÇİNDEKİLER**

<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi</b>	<b>4</b>
1- Açısal Momentum ve Manyetik Moment	5
2- EPR' de Rezonans Şartı	7
<b>2.2 EPR' de Spin Hamiltonieni</b>	<b>8</b>
1- Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	9
2- Spin Yörünge Etkileşmesi	11
3- Perturbasyon Teorisi	15
4- EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı	19
<b>3. MATERYAL VE METOT</b>	<b>22</b>
<b>3.1 EPR Spektrometresi</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Tek Kristallerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımı Seçimi</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar</b>	<b>27</b>
<b>3.4 Taban Durum Dalga Fonksiyonlarının Hesabı</b>	<b>29</b>
1- $\text{Cu}^{2+}$ nin Temel Durum Dalga Fonksiyonu	29
2- $\text{VO}^{2+}$ nin Taban Durumu Dalga Fonksiyonu Bağ Katsayılarının Hesabı	32
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>35</b>
<b>4.1 <math>\text{VO}^{2+}</math> Katkılandırılmış Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat Tek Kristali</b>	<b>35</b>
1- Kristalin Hazırlanması	35
2- Spektrumun Alınması Ölçülmesi ve Hesaplamalar	36
3- Sonuçlar ve Tartışma	44
<b>4.2 <math>\text{Cu}^{2+}</math> Katkılandırılmış Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat Tek Kristali</b>	<b>45</b>
1- Kristalin Hazırlanması	45
2- Spektrumun Alınması Ölçülmesi ve Hesaplamalar	45
3- Sonuçlar ve Tartışma	51
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>54</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>55</b>
<b>7. EKLER</b>	<b>57</b>
<b>EK-1</b>	<b>57</b>
<b>EK-2</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>60</b>

**SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ**

$a$	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti
$J$	Atomun toplam açısal momentumu
$\beta$	Bohr manyetonu
$\mu_N$	Çekirdek manyetik moment
$i$	Elektrik akım şiddeti
$m_e$	Elektronun kütlesi
$S$	Elektronun spin açısal momentumu
$\mu_s$	Elektronun spin manyetik moment
$\mu_J$	Elektronun toplam manyetik moment
$\mu_L$	Elektronun yörünge manyetik moment
$L$	Elektronun yörüngesel açısal momentumu
$q$	Elektronun yükü
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
$\mu$	Manyetik moment
$\beta_N$	Nükleer (çekirdek) manyetonu
$m_p$	Protonun kütlesi
$g_e$	Serbest elektronun $g$ faktörü
$g$	Spektroskopik yarıлма faktörü
$\lambda$	Spin yörünge çiftlenim sabiti
a.i.y	Aşırı ince yapı yarıлması
$E$	Enerji
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	q yüklü parçacığın r yarıçaplı bir düzlemde dönmesi ile oluşan manyetik dipolün gösterimi	<b>5</b>
<b>Şekil 2.2</b>	Elektron Zeeman Yarılmaları	<b>8</b>
<b>Şekil 2.3</b>	Elektron spini ile çekirdek spininin etkileşiminden oluşan dipolar etkileşme	<b>10</b>
<b>Şekil 2.4</b>	H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri	<b>14</b>
<b>Şekil 2.5</b>	$\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$ şartını sağlayan izinli değerler. Kesikli çizgiler aşırı ince yapının sıfır olduğu durumu devamlı çizgilerde sıfırdan farklı durumu temsil ediyor	<b>18</b>
<b>Şekil 2.6</b>	Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ e kadar özdeş olan ve özdeş olmayan çekirdekler için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı	<b>19</b>
<b>Şekil 3.1</b>	EPR Spektrometresinin blok şeması	<b>24</b>
<b>Şekil 3.2</b>	Birbirlerine dik üç eksenin seçimi şeması	<b>27</b>
<b>Şekil 3.3</b>	Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri	<b>32</b>
<b>Şekil 4.1</b>	ATO nun yapısının perspektif görünümü. Dairenin içindeki sayılar oksijenlerin sayısını temsil etmektedir. Sayıların üzerindeki kısa çizgiler inversiyonu alınmış uygunluktaki atomları temsil etmektedir. Atomların altındaki sayılar ise kesirsel olarak koordinat uzaklıklarını temsil etmektedir. (Curie ve ark 1967)	<b>36</b>
<b>Şekil 4.2</b>	$VO^{+2}$ katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan $xy$ düzleminde ve x eksenine $40^\circ$ lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu	<b>38</b>
<b>Şekil 4.3</b>	$VO^{+2}$ katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan $xy$ düzleminde ve x eksenine $140^\circ$ lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu	<b>39</b>
<b>Şekil 4.4</b>	$VO^{+2}$ katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan $xy$ düzleminde ve x eksenine $170^\circ$ lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu	<b>40</b>
<b>Şekil 4.5</b>	$VO^{+2}$ katkılı Amonyum Tetraoksalat tek kristalinde $g^2$ nin üç dik düzlemde yönelimlere göre değişimi	<b>41</b>

- Şekil 4.6** Oda sıcaklığında  $VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ ile belirtilmiş eğriler sırasıyla xy, yz ve xz düzlemindeki dönme açısına göre değişimleri temsil etmektedir. **42**
- Şekil 4.7** Oda sıcaklığında  $VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dikdüzlemde  $A^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ ile belirtilmiş eğriler sırasıyla xy, yz ve xz düzlemindeki dönme açısına göre değişimleri temsil etmektedir **43**
- Şekil 4.8**  $Cu^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve y eksenini ile  $110^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu **46**
- Şekil 4.9**  $Cu^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve y eksenini ile  $150^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu **47**
- Şekil 4.10**  $Cu^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan xy düzleminde ve x eksenini ile  $120^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu **48**
- Şekil 4.11**  $Cu^{+2}$  katkılı ATO tek kristalinde  $g^2$  nin üç dik düzlemde yönelimlere göre değişimi **50**
- Şekil 4.12** Oda sıcaklığında  $Cu^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ işaretleri ile belirlenmiş eğriler sırasıyla xy, xz ve yz e ait değişimlerdir **51**
- Şekil 4.13** Oda sıcaklığında  $Cu^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  ve  $A^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ işaretleri ile belirlenmiş eğriler sırasıyla xy, xz ve yz e ait değişimlerdir **52**

## TABLOLARIN LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	Farklı çekirdek spinleri için farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları	<b>20</b>
<b>Tablo 3.1</b>	Çeşitli kristal sistemlerinde; rasgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları	<b>26</b>
<b>Tablo 3.2</b>	Deneysel eksen takımına göre $A^2(\theta)$ fonksiyonunun her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	<b>28</b>
<b>Tablo 3.3</b>	Deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ fonksiyonunun her üç düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri	<b>28</b>
<b>Tablo 4.1</b>	Vanadyum katkılı ATO tek kristalinin $\overline{g^2}$ tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ( $\Delta g = \pm 0.005$ )	<b>37</b>
<b>Tablo 4.2</b>	Vanadyum katkılı ATO tek kristalinin $\overline{A^2}$ tensörleri esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ( $\Delta A = \pm 0.05G$ )	<b>37</b>
<b>Tablo 4.3</b>	$VO^{2+}$ katkılı ATO kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri	<b>43</b>
<b>Tablo 4.4</b>	$VO^{+2}$ katkılılandırılmış bazı ortamlarda spin-Hamiltonien parametreleri, (Di-Amonyum Di-Tartarat (DADT))	<b>44</b>
<b>Tablo 4.5</b>	$VO^{+2}$ katkılı bazı ortamlarda $VO^{+2}$ iyonuna ait EPR parametreleri. İnce yapı sabitleri Gauss biriminde verilmiştir.	<b>45</b>
<b>Tablo 4.6</b>	Bakır katkılı ATO tek kristalinin $\overline{g^2}$ tensörleri, esas eksen değerleri, yön kosinüsleri ( $\Delta g = \pm 0.0005$ )	<b>49</b>
<b>Tablo 4.7</b>	Bakır katkılı ATO tek kristalinin $\overline{A^2}$ tensörleri esas eksen değerleri, yön kosinüsleri ( $\Delta A = \pm 0.05G$ )	<b>49</b>
<b>Tablo 4.8</b>	$Cu^{2+}$ iyonunun katkılılandırılmış ATO tek kristalinin taban durum dalga fonksiyonuna ait parametreler	<b>49</b>

## 1. GİRİŞ

Atom ve Molekül Fizikinde atomun iç yapısını ortaya koymak için bir çok spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopi elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Elektromagnetik dalga ile etkileşim içine giren madde üzerine düşen çeşitli dalga boylarından sadece bazılarını absorblayacaktır. Bu özelliğinden yararlanılarak maddenin iç yapısı hakkında bilgileri farklı metotlar kullanılarak elde etmek mümkündür. Bunlardan birisi de Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniğidir.

Atomik yada moleküler yörüngelerinden birisinde eşleşmemiş elektron bulunduran maddeler paramanyetik maddelerdir. Serbest bir ortamda rasgele yönelen eşlenmemiş elektronlar, manyetik alana konulduklarında alana paralel yada antiparalel olarak yöneleceklerdir. Bunlardan alana paralel olarak yönelenler yüksek enerjili, antiparalel olarak yönelenler düşük enerji seviyesindedirler. Oluşan bu iki durum arasındaki enerji seviyesine denk bir uyarma ile bu iki durum arasında bir geçiş meydana getirilebilir. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR) denir ve ilk kez 1945 yılında Rus fizikçi Zavoiskii tarafından gözlemlenmiştir (Zavoiskii, 1945).

EPR geçişleri mikrodalga enerji seviyesinde meydana gelmektedir, dolayısıyla enerji  $10 \mu\text{eV} - 140 \mu\text{eV}$  arasında değişmektedir ve sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenmektedir, yörüngeler arası geçiş yaptıramaz. EPR geçişlerinde, dışarıdan uygulanan manyetik alanın yanısıra, paramanyetik merkezin çevresinde bulunan çekirdek spini sıfırdan farklı olan çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alan da etkilidir. Bu etkileşmeler dolayısıyla EPR çalışmalarında eşlenmemiş elektronun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. EPR yöntemi ile herhangi bir paramanyetik madde incelenebilir ve yapısı aydınlatılabilir. EPR spektrumundaki rezonans çizgilerinin genişliği ve bu çizgilerin yapısından faydalanılarak eşlenmemiş elektronun yeri ve çevresi, paramanyetik iyonun hangi bölgeye yerleştiği hakkında bilgi edinilir.

EPR spektroskopisinde incelenen maddeler geçiş elementlerini içeren paramanyetik maddeler olacağı gibi diamagnetik olan kimyasal bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucu paramanyetik hale getirilmiş radikaller de olabilir. Fiziksel veya kimyasal olarak radikal oluşturmak için; gama ve x- ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor-ötesi ışınla

ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara tutma, değişik sıcaklık ve basınç gibi yöntemler kullanılmaktadır.

EPR spektrometreleri genelde sabit mikrodalga frekansı ve değişken manyetik alan ilkesine göre yapılırlar. Frekansı değiştirmek teknik açıdan sakıncalar doğurmaktadır ama değişken mikrodalga sistemi çalışmaları da hızlı bir şekilde gelişme göstermektedir. Bu çalışmalarla EPR spektroskopisinin uygulama alanı ve ayırma gücünün artması mümkün olacaktır (Atherton, 1973; Wertz ve Bolton, 1972; Poole, 1967; Hornak ve Freed, 1986).

Geçiş metal iyonları kristal içine katkılanıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Meydana gelen paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde deneysel olarak spin-Hamiltonien parametreleri elde edilir. Bu spin-Hamiltonien parametreleri kullanılarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi, elektronik yapısı açıklanabilir.

$VO^{+2}$  katkılı tek kristallerde paramanyetik merkeze yerleşen vanadil iyonunun d-d geçiş enerjilerini absorpsiyon spektrometresi, spin hamiltonien parametreleri ise EPR çalışmaları ile belirlenir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar bir arada kullanılarak eşleşmemiş elektronun bulunduğu taban durumunun yapısı net bir şekilde açıklanabilir. ( Karabulut ve Tapramaz, 1999; Tapramaz ve ark., 1999; Rao ve ark., 1968 ; Chand ve ark., 1993; Misra ve ark, 1991 )

$Cu^{+2}$  geçiş metal iyonu ile katkılanırılan tek kristallerde EPR çalışmaları sonucu önemli bilgiler elde edinilebilir. Bunlardan biri paramanyetik temel durum dalga fonksiyonunun belirlenmesi bir diğeri ise Jahn-Teller olayının incelenbilmesidir. EPR de bu konularla ilgili sıkça çalışmalar yapılmaktadır. (Tapramaz ve ark, 1999; Karabulut ve Tapramaz, 1999; Köksal ve ark, 1996; Rao ve ark;1992; Calvo ve ark, 1984; Rao ve Narayanana; 1981 )

Bu çalışmada  $Cu^{+2}$  ve  $VO^{+2}$  katkılı Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat  $[(NH_4)_2H_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$  tek kristalinin EPR de incelemesi çalışılmıştır.  $Cu^{+2}$  ve  $VO^{+2}$  geçiş metal iyonlarının bu tek kristal içerisinde hangi iyonların yerini aldıkları, kristal yapının neresine yerleştiği EPR tekniği kullanılarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Ayrıca  $VO^{+2}$  katkılı tek kristalin taban durumunda bulunan elektronunun yörünge bağ katsayıları oluşturularak paramanyetik merkezin çevresi hakkında bilgi edinilmiştir.  $Cu^{+2}$  katkılı kristalde ise deneysel olarak elde edilen spin- Hamiltonien parametreleri ile kristal yapı içinde oluşan eşleşmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu tespit edilmiş; oluşturulan bu taban

durumu dalga fonksiyonu parametreleri ile de eşlenmemiş elektronun vaktini ligantlarda mı yoksa geçiş metal iyonunun d yörüngesinde mi geçirdiği sorularına cevap aranmıştır. Elde edilen veriler literatürde bulunmuş olan değerlerle karşılaştırılıp gerekli yorumlar yapılmıştır.



## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniği bilimsel içerik açısından Nükleer Manyetik Rezonansla (NMR) büyük benzerlik gösterir. Her ikisinde de elektromanyetik ışınla manyetik moment etkileşimleri esas konuyu teşkil eder.NMR, çekirdek manyetik momentini, EPR ise elektron manyetik momentini esas alır. Bu manyetik momentin kaynağı, çok azı orbital hareketlerinden olmak üzere spin açısal momentumudur. Bu ifadeleri baz alarak EPR' de şu alanlarda çalışma yapmak mümkündür.

- 1- Katı, Sıvı, Gaz Fazındaki Serbest Radikaller; En az bir eşlenmemiş elektronu bulunan atomlar, moleküller veya geçiş metal iyonları.
- 2- Aktinit İyonları İçeren Geçiş Metal İyonları; Beş veya altı eşlenmemiş elektrona sahip sistemler.
- 3- Katılardaki Değişik Nokta Kusurları; Elektronlar kristallerde ve camsı yapılarda negatif iyon boşluğuna atlayabilirler. Burada ki elektron fazlalığı paramanyetik merkeze neden olabilir.
- 4- Birden Fazla Eşlenmemiş Elektrona Sahip Sistemler; İkinci kategorideki iyonların haricindeki bu grup a ) Triplet Durum Sistemi; Burada iki çiftlenmemiş elektron arasındaki etkileşme kuvvetlidir.Çoğu kararsız olmak üzere bunlardan bazıları triplet taban durumunda kararlı olabilirler. b ) Biradikaller; Bu sistemler iki tane çiftlenmemiş elektron içerirler ve birbirlerinden yeteri kadar uzaklıktadırlar.Dolayısıyla aralarındaki etkileşme oldukça zayıftır. Bu tip sistemler serbest radikallerin iki zayıf etkileşmesi gibi davranır.
- 5- İletim Elektronlarının Durumu; Bu tip sistemler genelde yarıiletken ve metaller için geçerli olan sistemlerdir. (Weil 1994)

Moleküler yapı bilgilerinin çoğu absorpsiyon spektrumlarından elde edilir. Bu bilgiler elektromagnetik ışınmanın, incelenen madde üzerindeki etkileşimi sonucu soğrulmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Spektrumdaki çizgiler veya bandlar maddenin enerji seviyeleri arasındaki geçişleri temsil eder. Bütün bandların ve çizgilerin frekansı iki

seviye arasındaki enerji aralığının bir ölçüsüdür. Alınan yeteri kadar veri ve teorik bilgiyle spektrumdan enerji seviyeleri diagramı çıkartılabilir.

### 2.1.1 Açısal Momentum ve Manyetik Moment

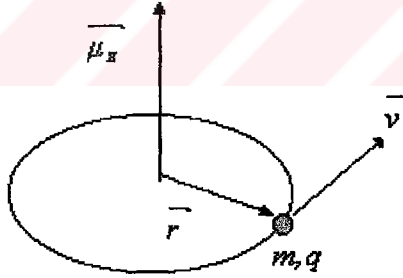
Açısal momentum klasik fizikte sürekli değerler alabilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik, ölçülebilen bir büyüklük olarak ele alınırken, kuantum fiziğinde sadece belli değerler alabilen vektörel bir büyüklük olarak karşımıza çıkar. Herhangi bir parçacık  $xy$  düzleminde dönme hareketi yapıyorsa klasik olarak açısal momentumu,

$$L_z = (\vec{r} \times \vec{P})_z = mvr \quad 2.1.1$$

şeklindedir. Burada  $r$  parçacığın yörüngesinin yarıçapını,  $m$  kütlesini,  $v$  de hızını temsil etmektedir. Eğer dönen parçacığı bir yük olarak düşünürsek, bu yükün dairesel yörüngede oluşturacağı akım

$$I = \frac{qv}{2\pi r} \quad 2.1.2$$

olur. Oluşan bu akımın etkisiyle de dönme düzlemine dik bir yönde manyetik dipol momentini oluşturur. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1-  $q$  yüklü parçacığın  $r$  yarıçaplı bir düzlemde dönmesi ile oluşan manyetik dipolün gösterimi

Oluşan bu manyetik moment,  $q$  yükünün dolandığı yörüngenin alanı  $A$  ile gösterilirse

$$\vec{\mu}_z = I \times A \quad 2.1.3$$

ile verilir.  $A = \pi r^2$  değeri ve 2.1.2, 2.1.3 de yerine yazılırsa,

$$\vec{\mu}_z = \frac{qvr}{2} \quad 2.1.4$$

elde edilir. Dönen bu yükün elektron olduğunu farz edersek ve 2.1.4 denkleminin payını ve paydasını elektronun kütlesi olan  $m_e$  ile çarparsak,

$$\vec{\mu}_z = \frac{em_e vr}{2m_e} = \frac{e}{2m_e} \vec{L}_z \quad 2.1.5$$

elde edilir.  $\beta = \frac{q\hbar}{2m}$  tanımından faydalanarak (Bohr magnetonu),

$$\vec{\mu}_z = g\beta \frac{\vec{L}_z}{\hbar} \quad 2.1.6$$

biçiminde yazılır. Açısal momentumun z bileşeni kuantumlu ve büyüklüğü  $m_l \hbar$  dir.  $m_l$  yörüngesel açısal kuantum sayısı olarak bilinir ve  $+L'$  den  $-L'$  ye kadar değerler alabilir. Denklem 2.1.6 da  $L_z = m_l \hbar$  ifadesi yerine yazılırsa,

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

sonucu ortaya çıkar. Burada g katsayısı Lande g faktörü veya spektroskopik yarıllama faktörü olarak bilinir. Salt yörüngesel hareket için değeri 1, salt spin açısal momentumu için değeri 2 olur.

Elektronlar bir atomun çekirdeği etrafında dönü hareketi yaparken yörüngesel açısal momentumun yanısıra spin açısal momentumuna da sahiptirler. Yörüngesel dipol moment yaklaşımından spin manyetik moment

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta \vec{S}_z \quad 2.1.8$$

olarak yazılabilir.  $S_z = m_s \hbar$  (Spin açısal momentumun z bileşeni) tanımı yapılırsa Denklem 2.1.8'i

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

haline dönüşür. Burada  $m_s$  spin kuantum sayısı olup  $-S'$  den  $+S'$  ye kadar değerler alır

Bu ifadelerden hareketle elektronun ve çekirdeğin magnetik momentleri,

$$\vec{\mu}_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta \vec{S}, \quad \vec{\mu}_N = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad 2.1.10$$

şekliyle yazılabilir. Burada g ve  $g_N$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin Bohr magnetonlarıdır.  $\vec{S}$  ve  $\vec{I}$  elektron ve çekirdeğin spin açısal momentum vektörleridir.

### 2.1.2 EPR' de Rezonans Şartı

$\mu$  manyetik dipol momentine sahip bir parçacık H şiddetindeki bir manyetik alan içerisinde bırakılırsa dipol momentin alanla etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad 2.1.11$$

şekliyle ifade edilebilir. Burada  $\theta$  açısı manyetik dipol moment vektörü  $\mu$  ile manyetik alan vektörü arasındaki açıdır. Parçacığın elektron olduğunu varsayarsak elektronun spininden dolayı manyetik alan içerisinde kazandığı enerji,

$$E = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad 2.1.12$$

Manyetik alan z eksenini boyunca uygulandığında elektron spinini z eksenini boyunca kuantumlanacaktır. Elektron  $S=1/2$  spin değerine sahip olup  $S_z$  bileşenleri  $m_s$  ile gösterilir.  $m_s$ ,  $-S$  den  $+S$  ye kadar değerler alabilir.  $S=1/2$  için  $m_s=-1/2, +1/2$  değerlerini alabilir. Bu değerleri,

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad 2.1.13$$

ifadesinde yerine konursa,

$$\begin{aligned} E_+ &= g\beta H_z \left(+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} g\beta H_z \\ E_- &= g\beta H_z \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} g\beta H_z \end{aligned} \quad 2.1.14$$

şeklinde yazılabilir.  $E_+$ , ve  $E_-$  spinin paralel ve antiparalel durumlarına karşılık gelen enerji değerleridir. Bunlar Zeeman enerji düzeyleridir. Aralarındaki enerji farkı ise

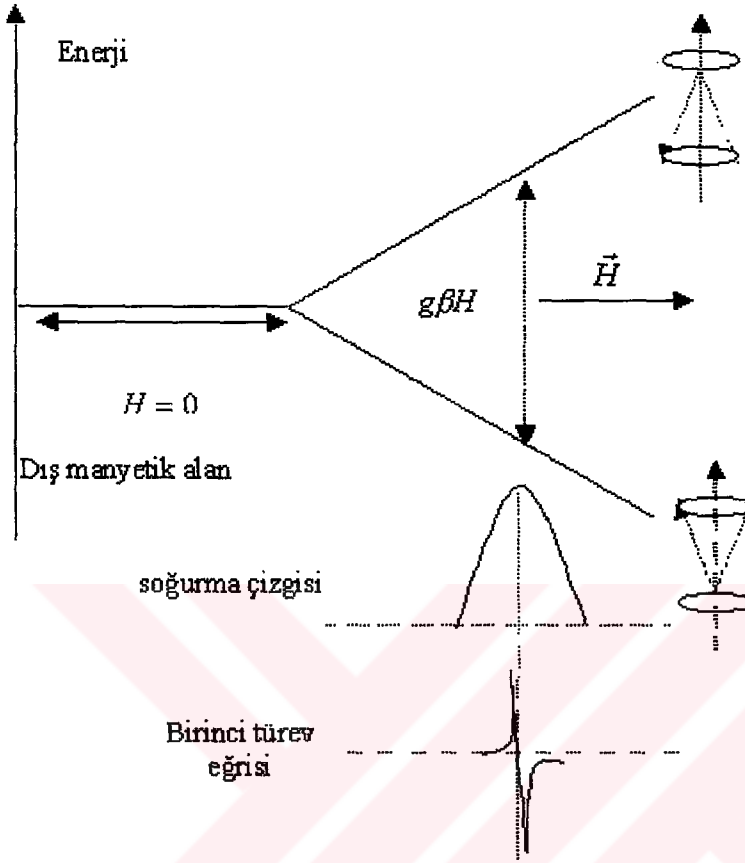
$$\Delta E = E_+ - E_- = \frac{1}{2} g\beta H_z - \left(-\frac{1}{2}\right) g\beta H_z = g\beta H_z \quad 2.1.15$$

dir. Denklem 2.1.15 EPR'de rezonans şartı olarak bilinmektedir ve bu şartın sağlanması iki seviye arasındaki enerji farkına eşit elektromagnetik dalga gönderilmesi ile olur (Şekil2.2).

Denklem 2.1.15'i yeniden

$$g\beta H_z = h\nu \quad 2.1.16$$

yazılabilir. Bu ifade EPR spektroskopisinin temelini oluşturur.



Şekil 2.2- Elektron Zeeman Yarılması

## 2.2 EPR' de Spin Hamiltonieni

Paramanyetik bir iyon veya radikale H manyetik alanı uygulandığında elektron spini S ve çekirdek spini I olmak üzere şu şekilde bir enerji Hamiltonieni yazmak mümkün olmaktadır.

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

Denklem 2.2.1'deki terimler sırasıyla elektron spini ile uygulanan manyetik alan arasındaki etkileşimi ( $g\beta\vec{H}\cdot\vec{S}$ , elektron Zeeman), çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşimi ( $g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I}$ , çekirdek Zeeman), elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşimi ( $\vec{S}\cdot\vec{A}\vec{I}$ , aşırı ince yapı), iki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşimi ( $\vec{S}\cdot\vec{D}\cdot\vec{S}$ , spin- spin etkileşimi), çekirdek spinleri arasındaki etkileşimleri ( $\vec{I}\cdot\vec{P}\vec{I}$ , kuadrapol

etkileşimi), yörünge açısal momentum ile spin açısal momentumu ( $\lambda(r)\vec{L}.\vec{S}$ , spin yörünge etkileşimi) temsil etmektedir.

Bu terimlerden ilgilenilen konuyla ilgili olarak veya etkileşimlerin büyüklükleri gözönüne alınarak bazı terimler ihmal edilebilir.

### 2.2.1 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Herhangi bir paramanyetik merkez yada radikalde eşlenmemiş tek bir elektron dışardan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, gözlenen EPR spektrumunda bir çizgi gözlenir. Bu spektrumda sadece yapının g değeri hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğu söylenebilir(Karabulut,1998).

Paramanyetik yapılarda elektronun çevresindeki spini sıfırdan farklı çekirdeklerle dipolar etkileşmesi EPR' de aşırıince yapı etkisini meydana getirir. Eşlenmemiş elektronun çevresindeki spini sıfırdan farklı ( $I \neq 0$ ) çekirdekler sahip oldukları manyetik momentten dolayı bir manyetik alan meydana getirecektir. Dolayısıyla molekül içindeki elektron sadece dışardan uygulanan manyetik alanın değil çekirdeğin oluşturduğu alandan da etkilenmiş olacaktır. Elektronu eşlik eden manyetik alan ,

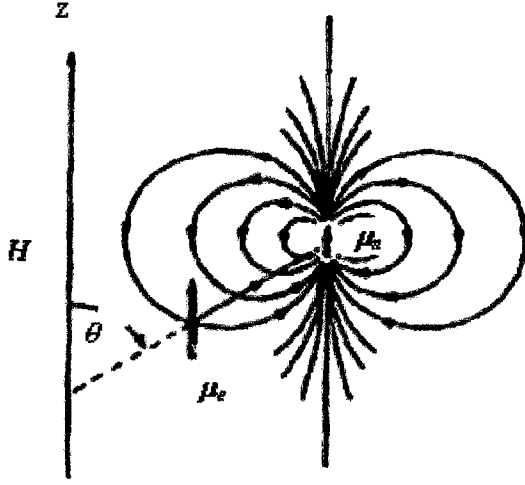
$$H_{et} = H + H_{\phi} \quad 2.2.1$$

şekliyle yazılabilir.  $H_{\phi}$ , çekirdeğin oluşturduğu manyetik alan,  $H$  ise dışardan uygulana manyetik alan olarak tanımlanır.

Manyetik alanlarda elektron ve çekirdeğin açısal momentumlarının alan doğrultusundaki bileşenleri  $m_s$  ve  $m_I$  ile gösterilebilir.  $m_s = \pm 1/2$  ve  $m_I = +I, \dots, -I$  arasında değerler alabilirler. Elektronun bulunduğu yerdeki manyetik alan dipol moment etkileşiminden,

$$\vec{H} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{\mu} - \frac{\mu}{r^3} = \frac{3g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{g_N \beta_N \vec{I}}{r^3} \quad 2.2.2$$

ifadesi ile verilir.  $I$  çekirdek spin vektörü,  $r$  elektron ile çekirdek arası uzaklık  $g_N$  ve  $\beta_N$  ise çekirdeğin jromanyetik oranı ve Bohr magnetonudur.



Şekil 2.3- Elektron spini ile çekirdek spininin etkileşiminden oluşan dipolar etkileşme

Elektronun dipol moment vektörünü  $\mu$  olarak alırsak denklem 2.2.2 de verilen manyetik alanda,

$$\mathcal{H} = -\vec{H} \cdot \vec{\mu} = g g_N \beta \beta_N \left[ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad 2.2.3$$

enerjisini kazanacaktır. Burada  $g$ ,  $\beta$  ve  $S$  sırasıyla elektronun jiromanyetik oranı, Bohr magnetonu ve spin vektörüdür. Denklem 2.2.3 deki gerekli işlemler yapıldığında sonuç olarak (Weil, 1994),

$$\mathcal{H} = g g_N \beta \beta_N \vec{I} \cdot \overline{\overline{A_d}} \cdot \vec{S} \quad 2.2.4$$

gibi bir tensör içeren formül şeklinde yazılabilir. Buradaki  $\overline{\overline{A_d}}$  tensörüne dipolar etkileşme veya aşırı ince yapı tensörü denir ve açık yazılımı

$$\overline{\overline{A_d}} = \frac{1}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad 2.2.5$$

şeklindedir. Tensörün köşegen elamanlarına bakılacak olursa  $\text{iz}(\overline{\overline{A_d}}) = 0$  olduğu görülebilir.

Herhangi bir benzerlik dönüşümü altında tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır kalacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Sonuç olarak sıvı ve gaz fazında kaydedilen EPR spektrumlarında rasgele dönmelerden dolayı ince yapı gözlenmemesi gerekir. Buna karşın bu etkileşmenin varlığı söz konusudur. Bu durum aşırı ince yapıya

dipolar etkileşimin dışında Fermi etkileşmesi olarak adlandırılan (Fermi, 1980) başka bir etkileşiminde işin içine girdiğini gösterir.

Bu etkileşmeleri dikkate alarak  $r=0$  için  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  değeri izotropik aşırı inceyapı,  $r \neq 0$  için  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  değeri ise anizotropik kısmı verir. İzotropik kısım Fermi etkileşmesi olarak tanımlanır ve etkileşme hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad 2.2.6$$

olarak ifade edilir.  $a$  izotropik aşırı inceyapı sabitidir. Hem dipolar etkileşimi hemde Fermi etkileşmesini dikkate alarak enerji hamiltoniyeni kısaca,

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad 2.2.7$$

olarak yazabiliriz. Burada  $\overline{\overline{A}}$ , aşırı inceyapı etkileşme tensörüdür. Denklem 2.2.7 daha açık biçimde,

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad 2.2.8$$

olarak yazmak mümkündür.

## 2.2.2 Spin Yörünge Etkileşmesi

Elektronun manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı Hamiltonien

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad 2.2.9$$

olarak yazılabilir. Saf spin hareketi için  $g$  değeri 2 olmaktadır. Fakat gerçekte bu değer Rölativistik Dirac denkleminin çözümü sonucu teorik olarak  $g_e = 2.0002319288$  olarak hesaplanmıştır (Harriman 1978). Paramanyetik merkezdeki bir elektron yörünge hareketinde de sahip olduğundan dolayı  $g$  değerine hem spin hem de yörünge hareketinden katkı gelir. Bu etkileşimin  $g$  değerine katkısı spin yörünge ya da Russel-Sounders çiftlenimi ele alınarak

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad 2.2.10$$

ifadesi ile verilir. Buradaki  $S(S+1) = \vec{S}^2$  spin açısal momentum,  $L(L+1) = \vec{L}^2$  yörünge açısal momentum ve  $J(J+1) = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{J}^2$  toplam açısal momentum vektörlerinin büyüklüklerinin  $\hbar^2$  biriminde karesidir (Mezbacher, 1970; Atherton, 1973)

Denklem 2.2.9 u spin yörünge etkileşimi ve manyetik alan etkileşimlerini ihtiva edecek şekilde tekrar,

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad 2.2.11$$

şekliyle yazılabilir. Burada  $\lambda$  spin-yörünge etkileşme sabiti,  $g_e$  serbest elektronun g faktörü ve üçüncü terim de manyetik alan yörünge etkileşimidir. Denklem 2.2.11 ile verilen Hamiltonien uygun moleküler yörüngelerle perturbasyon yaklaşımı yapılarak bulunabilir ve sonuç olarak bütün bu etkileşmeler yönelime bağlı bir  $\overline{g}$  tensörü çatısı altında birleştirilirse Denklem 2.2.11 ,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \vec{H} \cdot \overline{g} \cdot \vec{S} \quad 2.2.12$$

veya daha açık biçimiyle,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.2.13$$

olarak yazılabilir. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan  $\overline{g}$  tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü ile köşegen hale getirilip  $g'$  nin esas eksen değerleri bulunabilir. Bu değerler diagonal eksen sisteminden bağımsızdır.

$$\overline{g} = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad 2.2.14$$

burada  $g^2$  ifadesinin oluşmasının nedeni deneysel koordinat sisteminde yön kosinüsleriyle ilişkili olan H manyetik alan ve  $\overline{g}$  tensörünün vektörel olması ayrıca  $\overline{g}$  nin antisimetrik olsa bile  $\overline{g}^2$  tensörü her zaman simetrik olmasıdır. Aynı işlemler  $\overline{A}$  aşırı inceyapı tensörü için de geçerlidir. Sonuç olarak g tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$\overline{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad 2.2.15$$

olarak bulunur. A için de aynı şekilde,

$$\bar{A} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad 2.2.16$$

dir.

Bütün yönelimlerde alınan spektrumlarda  $g_x, g_y, g_z$  değerleri eşit ise bu durum  $\bar{g}$  tensörünün izotropik durumu olarak bilinir ve tek kristalde bütün yönelimler için ve toz spektrumu için aynı  $g$  değeri ölçülür. Eğer numune eksensel simetrik özelliği gösteriyorsa o zaman  $g_{II} = g_z$ ,  $g_{\perp} = g_x = g_y$  olur ve buda  $\bar{g}$  tensörünün eksensel simetrik durumuna karşılık gelir. Bu durumda denklem 2.2.15,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{II} + 2g_{\perp}) \quad 2.2.17$$

biçiminde yazılabilir. Burada  $g_{II}$  manyetik alan içinde simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerleri  $g_{\perp}$  ise dik doğrultudaki ölçülen değerdir. Esas eksen değerleri arasındaki fark, spektrum çizgi genişliğinden büyük olması durumunda toz ve polikristal spektrumlarında gözlenebilir (Atherton 1973).

Eğer  $g_x, g_y, g_z$  değerlerinin her biri birbirinden farklı ise bu durum rombik simetriye karşılık gelir. Denklem 2.2.15 bu durum için geçerlidir. Aynı ifadeleri A değerleri için de kullanabiliriz.

Kristal simetrierinin bu üç ayrı durumu için oluşacak olan enerji Hamiltonienleri de farklı olacaktır. Denklem 2.2.9 da yazılmış olan Hamiltonien kübik simetrier için,

$$\mathcal{H} = g\beta_e(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) \quad 2.2.18$$

şeklinde olur. Eksensel simetri için ise bu hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \beta_e(g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y) + g_{II} H_z S_z) \quad 2.2.19$$

şekliyle ince yapısı olmayan bir sistem için yazılabilir. Bu ifadeyi daha açık biçimde,

$$\mathcal{H} = \beta_e \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{II} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad 2.2.20$$

yazılabilir. Rombik simetri için ise enerji hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = \beta_e(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad 2.2.21$$

olur. Uygulanan H manyetik alanla x,y ve z eksenleri arasındaki açıya  $\theta_x$ ,  $\theta_y$ ,  $\theta_z$  dersek eksensel simetri için etkin  $g^2$  değeri,

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad 2.2.22$$

ve rombik simetri içinde

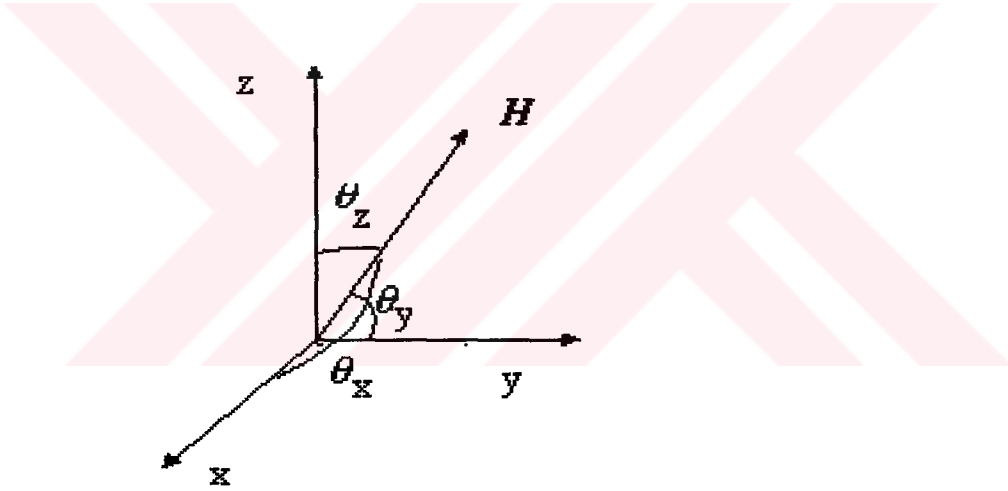
$$g^2 = g_x^2 \cos^2 \theta_x + g_y^2 \cos^2 \theta_y + g_z^2 \cos^2 \theta \quad 2.2.23$$

$$g^2 = g_x^2 C_x^2 + g_y^2 C_y^2 + g_z^2 C_z^2$$

şekliyle yazılabilir. Burada  $C_x, C_y$  ve  $C_z$  değerleri, ifade edilen açılarının kosinüslerini temsil eder. Denklem 2.2.23 ün daha açık gösterimi,

$$\mathcal{H} = \beta_e \begin{bmatrix} C_x & C_y & C_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_{lz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_x \\ C_y \\ C_z \end{bmatrix} \quad 2.2.24$$

olur.



Şekil 2.4- H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri ( $C_x = \cos\theta_x$ ,  $C_y = \cos\theta_y$ ,  $C_z = \cos\theta_z$ )

### 2.3 Perturbasyon Teorisi

Aşırı ince yapıya sahip olan bir sistem için enerji Hamiltonieni,

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z - g_N\beta_N HI_z + a\vec{I} \cdot \vec{S} \quad 2.3.1$$

biçiminde yazılabilir. Bu aşırı ince yapı yarımları  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0$  ile belirlenen seçim kurallarına uyar. Denklem 2.3.1 deki  $a\vec{I} \cdot \vec{S}$  aşırı ince yapı terimi, perturbasyon terimi olarak kabul edilir ve  $H^0 = g\beta HS_z - g_N\beta_N HI_z$  ve  $H^I = a\vec{I} \cdot \vec{S}$  tanımları yapılırsa ifade,

$$\mathcal{H} = H^0 + H^I \quad 2.3.2$$

şeklini alır. Kolaylık olması için tek elektronlu hidrojenu için  $H^0$  ve  $H^I$  hamiltonienlerinin özfonksiyonları şu şekilde oluşturulur. Elektron için  $m_s = \frac{1}{2}$  durumunu  $|\alpha_e\rangle$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$  durumunu  $|\beta_e\rangle$  ile, çekirdek içinde  $m_l = \frac{1}{2}$  durumunu  $|\alpha_N\rangle$  ve  $m_l = -\frac{1}{2}$  durumunu da  $|\beta_N\rangle$  ile gösterirsek  $\hbar$  birimi cinsinden,

$$\begin{aligned} S_z|\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_e\rangle & S_z|\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta_e\rangle \\ I_z|\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_N\rangle & I_z|\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta_N\rangle \end{aligned} \quad 2.3.4$$

olur. Bu dalga fonksiyonları için  $H^0$  in özfonksiyonlarını oluşturabiliriz. Bu fonksiyonlar

$$\psi_1 = |\alpha_e, \alpha_N\rangle, \quad \psi_2 = |\alpha_e, \beta_N\rangle, \quad \psi_3 = |\beta_e, \alpha_N\rangle, \quad \psi_4 = |\beta_e, \beta_N\rangle \quad 2.3.5$$

şekliyle yazılabilir. Belirli bir dış manyetik alan uygulanmadan bu dört enerji seviyesi dejeneredir. Manyetik alan uygulandıktan sonra  $H^0$  Hamiltonieni ile temsil edilen enerji düzeylerine yarırlar. Denklem 2.3.5 deki dalga fonksiyonlarının hepsi  $H^0$  in özfonksiyonlarıdır ve  $H^0$  in matrisi diagonaldir.  $|\alpha_e, \beta_N\rangle$  durumuna  $H^0$  Hamiltonienini uygularsak,

$$\begin{aligned} H^0|\alpha_e, \beta_N\rangle &= (g\beta HS_z - g_N\beta_N HI_z)|\alpha_e, \beta_N\rangle \\ &= g\beta HS_z|\alpha_e\rangle|\beta_N\rangle - g_N\beta_N H|\alpha_e\rangle I_z|\beta_N\rangle \\ &= \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H\right)|\alpha_e, \beta_N\rangle \end{aligned} \quad 2.3.6$$

olur. Benzer şekilde diğer mümkün durumlarda enerjiler,

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_n\beta_N H, \quad |\alpha_e \alpha_N \rangle & E_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_n\beta_N H, \quad |\alpha_e \beta_N \rangle \\
E_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_n\beta_N H, \quad |\beta_e \alpha_N \rangle & E_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_n\beta_N H, \quad |\beta_e \beta_N \rangle
\end{aligned} \quad 2.3.6$$

olur.  $H^I$  perturbasyon hamiltonienu terimi,

$$H^I = a\vec{S}\vec{I} = a[S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z] \quad 2.3.7$$

şekliyle yazabiliriz.  $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$  ve  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$  merdiven operatörleri kullanılarak denklem

2.3.2 deki hamiltonien,

$$\mathcal{H} = g\beta H_z S_z - g_N \beta_N H_z I_z + a S_z I_z + \frac{a}{2}(I_+ S_- + I_- S_+) \quad 2.3.8$$

haline gelir. Denklem 2.3.4 deki fonksiyonlara bu hamiltonien uygulanırsa  $|m_S, m_I\rangle$

bazındaki matris temsili,

$$\begin{array}{c}
\left\langle \begin{array}{c} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| \\
\left\langle \begin{array}{c} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| \\
\left\langle \begin{array}{c} 1 & -1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| \\
\left\langle \begin{array}{c} -1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right| \\
\left\langle \begin{array}{c} -1 & -1 \\ 2 & 2 \end{array} \right|
\end{array}
\begin{array}{cccc}
\left| \begin{array}{c} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle & \left| \begin{array}{c} 1 & -1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle & \left| \begin{array}{c} -1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle & \left| \begin{array}{c} -1 & -1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\rangle \\
\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h + \frac{1}{4}a & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h - \frac{1}{4}a & \frac{1}{2}a & 0 \\
0 & \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h - \frac{1}{4}a & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h + \frac{1}{4}a
\end{array} \quad 2.3.9$$

olur. Burada  $H=g\beta H_z$  ve  $h=g_N\beta_N H_z$  yi temsil etmektedir. Bu hamiltonien matrisi

köşegenleştirilerek özdeğer ve özfonksiyonları

$$\begin{aligned}
E_1 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_1 &= \left| -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\rangle \\
E_2 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_2 &= \left| -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle \\
E_3 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a & \Psi_3 &= \left| \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle \\
E_4 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a & \Psi_4 &= \left| \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\rangle
\end{aligned} \quad 2.3.10$$

biçiminde bulunur.  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0$  seçim kuralına göre izinli geçişler  $\Psi_1 \rightarrow \Psi_4$  ve  $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3$  durumları arasındadır ve bu geçişlere karşılık gelen enerjiler,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 4} = g\beta H + \frac{a}{2} \quad \Delta E_{2 \rightarrow 3} = g\beta H - \frac{a}{2} \quad 2.3.11$$

olur. Şekil 2.5 de olayın şematik gösterimi verilmiştir.  $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$  olmak üzere eşit şiddette iki çizgi gözlenir. Bu çizgilerin alan değerleri,

$$H_1 = H_0 + \frac{1}{2}a \quad H_2 = H_0 - \frac{1}{2}a \quad 2.3.12$$

olur.

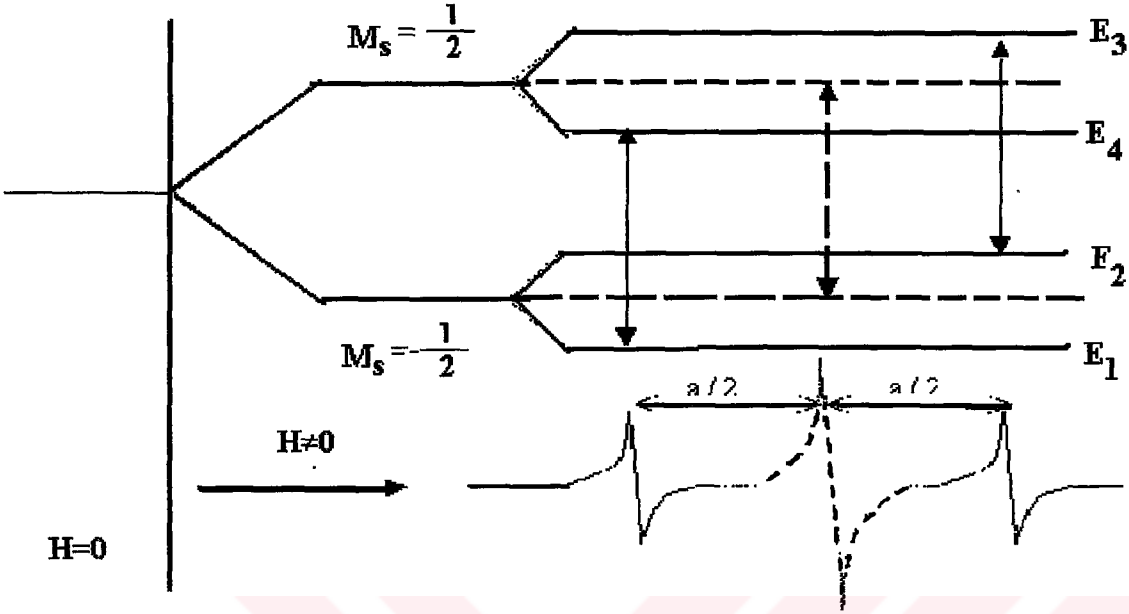
Bu yapılan işlemler denklem 2.3.8 in son terimini ihmal ederek yapılan işlemlerdir. Eğer bu terim ihmal edilemeyecek kadar küçük değilse bu sefer ikinci dereceden pertorbasyona gerek olacaktır. Bu durumda dalga fonksiyonları ve enerjileri

$$\Psi_N = \psi_n - \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H^1 | m \rangle}{E_m - E_n} \Psi_m \quad 2.3.13$$

$$E_N = E_n + \langle n | H^1 | m \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | H^1 | m \rangle \langle n | H^1 | m \rangle}{E_m - E_n}$$

ifadeleri ile oluşturulabilir. Gerekli işlemler yapıldığında dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ \Psi_2 &= \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ \Psi_3 &= \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \\ \Psi_4 &= \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad 2.3.14$$



Şekil 2.5-  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0$  şartını sağlayan izinli değerler. Kesikli çizgiler aşırı ince yapının sıfır olduğu durumu devamlı çizgilerde sıfırdan farklı durumu temsil ediyor.

ve enerjileri de,

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H \\
 E_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a + \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N\beta_N H)^2} \\
 E_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N\beta_N H)^2} \\
 E_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H
 \end{aligned}
 \tag{2.3.16}$$

olarak elde edilir. İzinli geçişlerin sayısı aynı olmak üzere iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = g\beta H_0 + am_l + \frac{h^2 A^2}{2g\beta H_0} \{I(I+1) - m_l^2\}
 \tag{2.3.17}$$

ile verilir(Ayscough,1967).

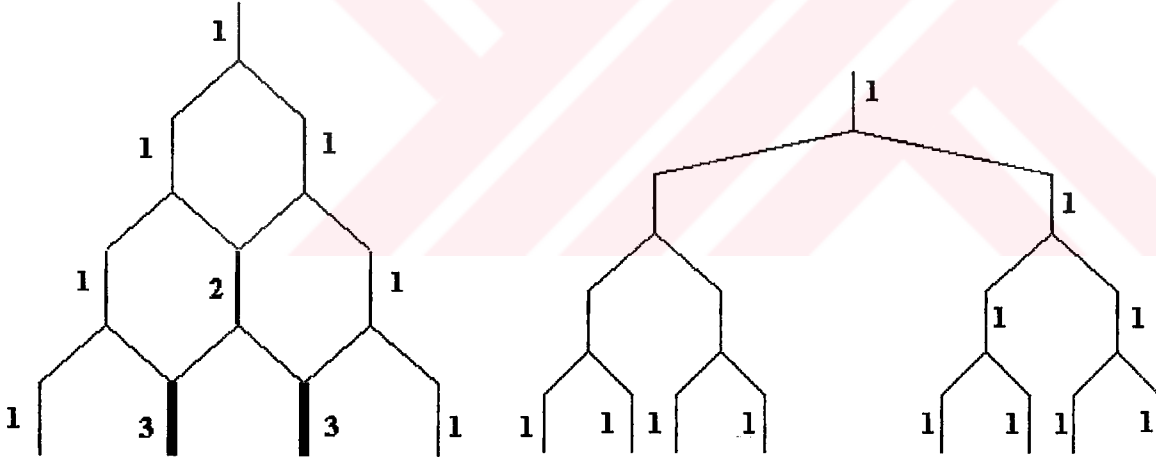
## 2.4 EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı

EPR' de gözlenen çizgi sayısı ve bunların şiddetleri direkt olarak eşlenmemiş elektronun etkileştiği çekirdek veya çekirdek grupları ve bunların çekirdek spinleri (  $I$  ) ile ilişkilidir. Eğer eşlenmemiş elektron, çekirdek spini  $I$  olan bir çekirdekle etkileştiğinde eşit şiddetle  $2I+1$  tane çizgi verecektir. Eğer  $n$  tane özdeş çekirdek varsa  $2nI+1$  tane çizgi beklenir. Ortamda birinci grupla özdeş olmayan ikinci bir çekirdek grubu varsa o zaman çizgi sayısı  $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$  kadar olacaktır. Burada  $n_1$  ve  $n_2$  birinci ve ikinci grubun çekirdek sayılarını  $I_1$  ve  $I_2$  çekirdek spinlerini gösterir. Buna göre  $N$  tane çekirdek grubu varsa çizgi sayısı,

$$(2n_1I_1 + 1)(2n_2I_2 + 1) \dots (2n_NI_N + 1) \quad 2.4.1$$

olur. Çekirdek spinleri  $I = \frac{1}{2}$  olan, üç çekirdeğe kadar bu çizgilerin meydana geliş şekli şekil

2.6 de gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Çekirdek spinleri  $I=1/2$  olan çekirdekler için  $n=3$  e kadar özdeş olan ve özdeş olmayan çekirdekler için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı

Tablo 2.1- Farklı çekirdek spinleri için farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları

Çekirdek Spini (I)	Çekirdek Sayısı (N)	Çizgi Şiddet Dağılımları
0	N=1,2,3,..	1
½	1	1 1
“	2	1 2 1
“	3	1 3 3 1
“	4	1 4 6 4 1
“	5	1 5 10 10 5 1
“	6	1 6 15 20 15 6 1
“	7	1 7 21 35 35 21 7 1
“	8	1 8 28 56 70 56 28 8 1
“	9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1
“	10	1 10 45 120 210 252 210 120 45 10 1
“	11	1 11 55 165 330 462 462 330 165 55 11 1
1	1	1 1 1
“	2	1 2 3 2 1
“	3	1 3 6 7 6 3 1
“	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1
3/2	1	1 1 1 1
“	2	1 2 3 4 3 2 1
“	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1
“	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1
2	1	1 1 1 1 1
“	2	1 2 3 4 5 4 3 2 1
“	3	1 3 6 10 15 18 19 18 15 10 6 3 1
“	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1

Çekirdek spini  $I = \frac{1}{2}$  olan sistemler binom dağılımına uyarlar.(Harriman 1978) Farklı çekirdek spinleri için farklı çekirdek grupların çizgi şiddet dağılımları tablo 2.1 de verilmektedir.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 EPR Spektrometresi

Herhangi bir EPR spektrometresi deneysel amaçlara uygun olarak spin geçişlerinin gözleneceği  $h\nu = g\beta H$  rezonans şartını sağlamalıdır. İfade de  $h$ ,  $g$  ve  $\beta$  sabit terimleri,  $\nu$  ve  $H$  ise değişkenler olmaktadır. Bu şartın sağlanması ancak  $\nu$  ve  $H$  değişkenlerinin değiştirilmesi ile sağlanabilir. Manyetik alan ( $H$ ) değerini istenilen hassasiyette değiştirmek mümkünken, teknik nedenlerden dolayı aynı şey frekans ( $\nu$ ) için söylenemez. Dolayısıyla bir EPR spektrometresi belirli bir frekans aralığında sabit frekansta mikro dalga yayınlayan bir mikro dalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağına sahiptir denilebilir. EPR geçişleri 3-40 GHz mikrodalga frekans aralığında olduğu için manyetik alanında bu aralıkta olması istenir. EPR spektrometreleri istenilen amaçlara uygun olarak belirli frekans bandlarında imal edilirler. Bu bandlar,

S Bandı: 3 GHz

X Bandı: 10 GHz

K Bandı: 24 GHz

Q Bandı: 35 GHz

Bizim çalışmalarımızı sürdürdüğümüz Varian Line Century E-109 EPR spektrometresi bir X-Bandı spektrometresi olup şematik şekli şekil 3.1 de verilmektedir. Spektrometre temel olarak, mikrodalga ışınımın frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten kaynak sistemi, numunenin tutulduğu ve numuneye gelen ve giden dalgaların kontrol edildiği klavuz ve kavite sistemi, sinyali algılayan ve kaydeden modulasyon ve dedektasyon sistemi, hassas ve homojen bir şekilde değişen bir mıknatıs sistemi ve çıkış birimlerinden meydana gelmektedir.

Şekil 3.1 de görülen EPR spektrometresinin temel elemanlarının görevleri şunlardır;

**Klystron**, düşük güç ve dar bantta kararlı mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Çalışma ilkesi, bir potansiyel altında hızlandırılan uzay elektronlarının hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta bir elektromanyetik dalga yayınlamasına dayanır. Frekans, klystronun kavitesi ile belirlenir. Bu kavitenin etkin hacminin değiştirilmesi ile aletin frekansı değiştirilebilir.

**Elektromıknatis**, kutupları arasında olabildiğince homojen , düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten, ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden ibarettir.

**Dalga Kılavuzu**, mikrodalga iletim elemanıdır. Normal iletkenlere deri etkisinden dolayı çok kayıp olacağından mikrodalga iletiminde dalga kılavuzu kullanılır. Değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ve alaşımlardan yapılırlar.

**Ferrit Yalıtıcı**, klystronu dalga kılavuzuna bağlayan tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır. Kılavuz kavite sisteminden yansıyan gürültü ve mikrodalğanın klaystronun çalışmasını bozmaması için gereklidir.

**Sihirli T**, klaystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlar.

**İris veya Vidalı Tuner**, dalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlar. Kılavuz olarak adlandırılan bu vida kılavuz kavite arasındaki boşluğa gerekli kadar daldırılarak empedans uyumu sağlar.

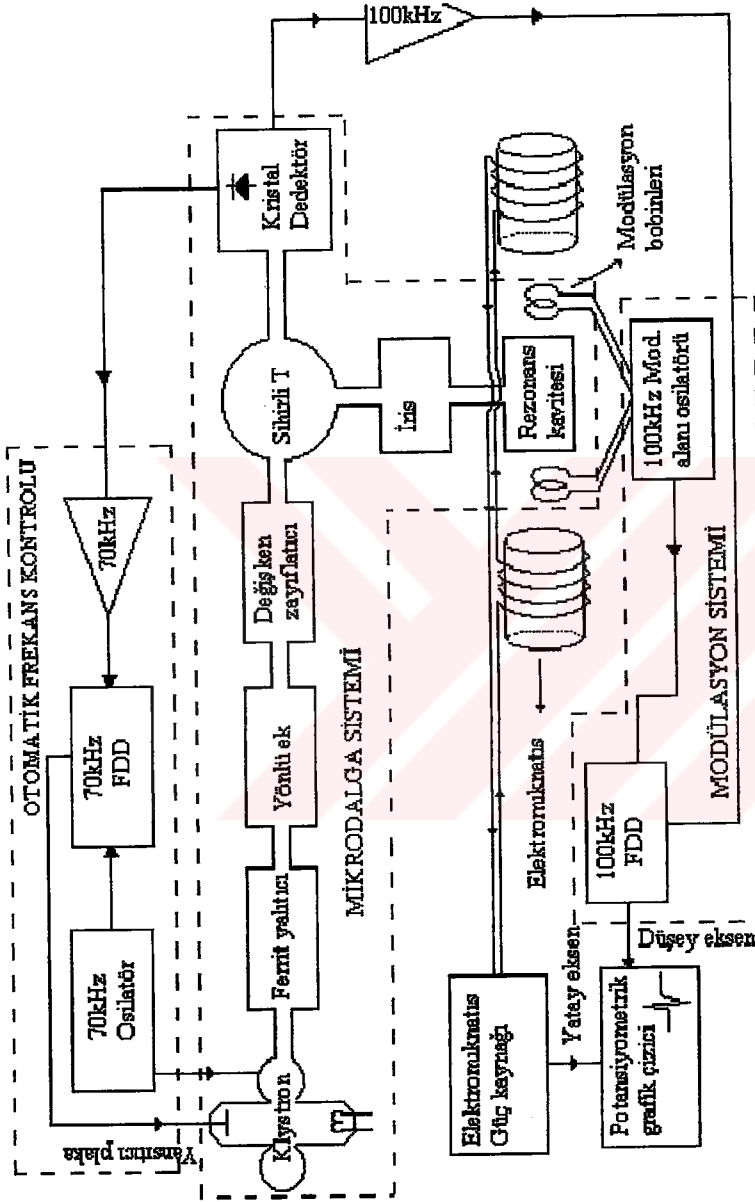
**Rezonans Kavitesi**, örneğin içine konulup mikrodalga ile etkileşmesini sağladığı dikdörtgenler prizması şeklinde bir elemandır. Kavite sıcağa ve soğuğa dayanıklı, genleşme katsayısı düşük, titreşim yapmayan ve verimini gösteren Q değeri yüksek olmalıdır.

**Manyetik Alan Modülasyonu**, durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alandır ve bu kavitenin yanındaki iki küçük bobinle sağlanır. Bu alan durgun manyetik alanda spinlerin doyuma gitmesini engeller.

**Kristal Dedektör**, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılandırılmış yarıiletken kristalden yapılmış bir elemandır.

**Faz Duyarlı Dedektör (FDD)**, iki girişli ve tek çıkışlı bir elektronik devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyalleri arasındaki faz farkıyla orantılı bir DC çıkış voltajı verir.

**Çıkış Birimleri**, spektrumların gözleendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz lik modüle edilmiş



Şekil3.1 EPR Spektrometresinin blok şeması

sinyal ön yükselticiye girer ve sinyal yükseltilir. Ayrıca 100 kHz lik FDD nin bir ucuna buradan bir giriş verilir.. Diğer ucuna da 100 kHz lik osilatörün çıkışına verilir. Kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz lik osilatörün sinyali karşılaştırılarak doğrultulur ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali olarak kaydedilir.

### 3.2 Tek Kristallerin Hazırlanması ve Deneysel Eksen Takımı Seçimi

EPR de spektrumu alınacak olan tek kristalin öncelikle büyütülmesi gereklidir. Yeteri büyüklükte ve uygun şekle sahip bir kristalin seçimi, spektrum alırken kolaylık sağlar. Amaca uygun olarak değişik şekillerde tek kristal büyütme teknikleri vardır. Yapılan çalışmada, bunlardan en yaygın ve kullanışlı olan buharlaştırma yöntemi kullanılarak tek kristaller oluşturulmuştur.

Buharlaştırarak tek kristal oluşturma tekniği ile kristal oluşturulmadan önce tek kristali oluşturacak maddelerin çözeltisi hazırlandıktan sonra örneğin hangi tür çözücü ile çözüleceğinin belirlenmesi gerekir. Uygun çözücü ile hazırlanan çözelti yavaş buharlaşmaya bırakılır. Bu çözeltinin kristalinin oluşması çözeltinin doyum noktasına ulaşması ile başlar. Doyum noktasına ulaşma zamanı azaltılmak isteniyorsa çözeltinin sıcaklığı artırılır veya numune buharlaştırılarak çözeltinin doymunluğu artırılır.

İstenilen büyüklükte ve şekilde oluşan kristaller çözelti içerisinde alınıp muhafaza altına alınmalıdır. Bunun nedeni kristallerin havanın nem ortamından etkilenerek yapılarının bozulmasına engel olmaktır.

Spektrumu çekilmeye hazır hale gelen tek kristalin bundan sonraki aşaması deneysel eksen takımlarının belirlenmesi olacaktır. Deneysel inceleme yapılırken kristalin sabit ve dik bir eksen takımı seçmek gereklidir. Bu seçimde kristalin uyduğu kristal simetrisi önem kazanır. Numunenin kristal simetrisi önceden bilinmiyorsa deneysel eksen takımının seçiminde kristalin düzgün yüzeyleri tercih edilir. EPR çalışmalarında, deneysel eksen takımının seçiminde karşılaşılabilecek kristal simetri sayısı yedidir. Tablo 3.1 de bu simetriler ve yönelimlerine ve düzlemlerine göre karşılaşılan site durumları gösterilmektedir (Morton ve Preston, 1983).

Tek kristal EPR incelemelerinde, kristalin simetrisi radikalın gözlenme biçimini etkiler. Aynı radikal, farklı kristal simetrilerinde yönelimlere göre farklı değişimler gösterir

Tablo 3.1 Çeşitli kristal sistemlerinde; rasgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları

KRİSTAL SİSTEMİ	KRİSTAL SINIFI	B $\alpha$ $\gamma$ C $\beta$ A ÖZELLİĞİ	SITE SAYILARI								
			RASTGELE DÜZLEMLERDE YÖNELİMDE	[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(001)	(111)	
TRİKLİNİK	1	$A \neq B \neq C$									
	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MONOKLİNİK	2	$A \neq B \neq C$									
	M 2/M	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2	2
ORTOROMBİK	222	$A \neq B \neq C$									
	MM2 2/M2/M2/M	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4	
TETRAGONAL	4 4 4/M	$A = B \neq C$									
	422	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4	
	4MM 42M 4/M2/M2/M	"	8	2	1	2	4	4	4	4	
TRİGONAL	3	$A = B = C$									
	$\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-	
	32 3M $\bar{3}2/M$	$\neq 90^\circ$ "	6	3	1	-	-	6	6	-	
HEGZAGONAL	6	$A = B \neq C$									
	$\bar{6}$ 6M	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-	
	622 6MM $\bar{6}M2$ 6/M2/M2/M	"	12	3	1	-	-	6	6	-	
KÜBİK	23	$A = B = C$									
	2/M $\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma$	12	3	3	6	4	6	6	12	
	432 $\bar{4}3M$ 4/M $\bar{3}2/M$	"	24	3	3	6	4	12	12	12	

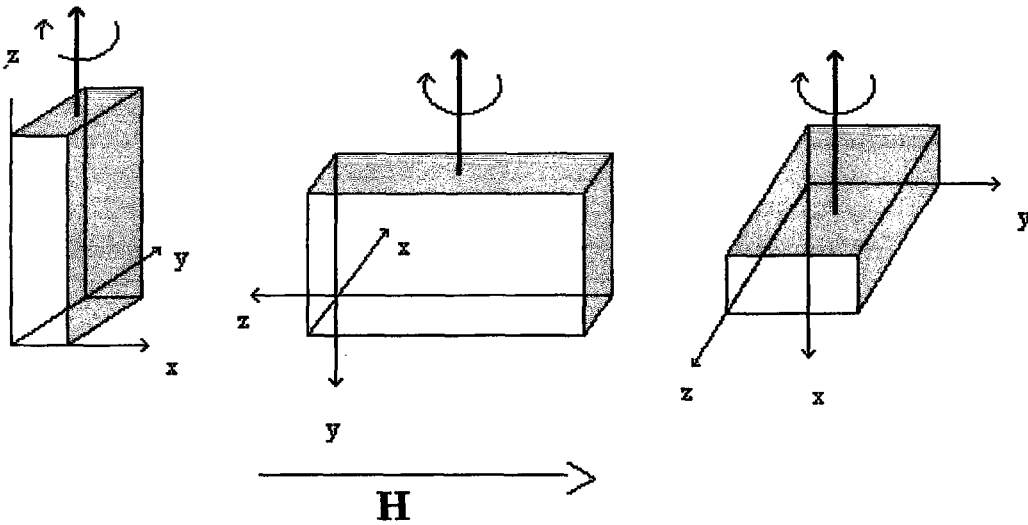
Not : Eksenleri ve düzlemleri gösteren indisler sırasıyla [abc] ve (abc) içindir.

fakat radikalın esas eksen değerleri değişmez. Bir radikalın esas eksen değerleri kristalin eksenleri ile çakışabileceği gibi çakışmayabilir de. Her iki durumda da kristal simetrisinin etkileri değişmez.(Tapramaz,1991)

Bu çalışmada incelenilen numunenin kristal simetrisinin triklinik olduğu literatür sonuçlarından bilinmektedir. Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b'ye dik doğrultuda a\* eksenini olarak belirlenir. (ba\*) düzlemine dik doğrultuda c\* olarak alınır. Bu durumda triklinik bir sistemde deneysel eksen takımı olarak (ba\*c\*) belirlenmiş olur.

### 3.3 Spektrumların Alınması, Ölçülmesi, ve Hesaplanması

Yapılan çalışmada tek kristaller  $360^\circ$  dönebilen ve  $1^\circ$  ye kadar bölmeli ganyometrenin diamanyetik (teflon veya kuvarz) çubuğunun ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile kaviteye yerleştirildi. Bazı kristaller açık havada dururken dış ortamdan nem çekerek, bazı kristallerde yapısındaki kristal suyunu dışarı bırakarak bozulurlar. Bunu engellemek için kristallerin eksenleri belirlendikten sonra uygun bir diamanyetik maddeyle sarılıp eksenleri etiket üzerinde belirlenip spektrumları belirlendi. Spektrumlar tek kristallerin birbirine dik üç eksenini etrafında  $10^\circ$  adımlarla  $180^\circ$  döndürülmek suretiyle alındı. (Şekil 3.2 )



Şekil 3.2- Birbirlerine dik üç eksenin seçimi şeması

Spektrometrenin mikrodalga frekansının ölçümünde meydana gelecek hataları dpph (diphenylpirylhidrazyli) maddesinin  $g$  değeri ( $g=2.0036$ ) referans alınarak düzeltildi. Kristal spektrumda ki yönelime bağlı  $A^2$  ve  $g^2$  değerleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 de verilen yönelime bağlı ifadelerle en küçük kareler metodu yöntemiyle eğriye uydurma işlemi yapılarak  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A_d^2}$  tensör elemanları bulundu. Bu tensörler kullanılarak  $g$  ve  $A$  nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu.

Tablo 3.2- Deneysel eksen takımına göre  $A^2(\theta)$  fonksiyonunun her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme Ekseni	Manyetik alan ile Paralel düzlem	$A^2(\theta)$ Fonksiyonu
Z	XY	$A^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
Y	XZ	$A^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
X	YZ	$A^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Tablo 3.3- Deneysel eksen takımına göre  $g^2(\theta)$  fonksiyonunun her üç düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
Z	XY	$(gg)_{zz}^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
Y	ZX	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
X	YZ	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + 2(gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde (2-200 mW) güç taraması yapıldı ve uygun modülasyon alan genişliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar alındı.

Birden fazla site gözlenen kristallerde her bir site'ı ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin konumlarının grafiği bilgisayarda çizildi. En küçük kareler metodu kullanılarak bütün çizgiler eğriye uydurma işlemine tabi tutularak grafikleri elde

edildi. Eğri uydurma işleminde ve grafik çiziminde kullanılan programın işlevi EK1 de anlatılmıştır(Karabulut, 1998).

Kristalin eksenlerinin doğru yerleştirilip yerleştirilmediğini anlamak için  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  ve  $180^\circ$  lerdeki spektrumun farklı eksenlerde aynı spektrumu verip vermediğine dikkat edilmelidir. Şekil 3.2 de verilen eksen seçimine göre birinci eksende  $90^\circ$  alınan spektrum üçüncü eksende  $180^\circ$  ye karşılık gelmelidir veya birinci eksende  $0^\circ$  alınan spektrum ikinci eksende  $90^\circ$  karşılık gelmelidir. Bu durum Tablo 3.4 de diğer açı ve eksenler için görülmektedir.

Tablo 3.4- Aynı spektrumun farklı eksenlerde açılara göre durumu

	$0^\circ$	$90^\circ$	$180^\circ$
I.Eksen	X	Y	X
II.Eksen	Z	X	Z
III:Eksen	Y	Z	Y

### 3.4 Taban Durumu Dalga Fonksiyonları Hesabı

#### 3.4.1 $\text{Cu}^{+2}$ nın Temel Durum Dalga Fonksiyonu

$\text{Cu}^{2+}$  nın temel durum dalga fonksiyonu sayısal değerleri itibari ile belirlenebilir (Rao ve Narayana, 1981). Spin Hamiltonien parametreleri kullanılarak rombik kristal alanlarda  $\text{Cu}^{2+}$  nın temel durum dalga fonksiyonlarını hesaplamak için bir metod geliştirilmiştir. Temel duruma, kovalens etkisi içeren  $|x^2 - y^2\rangle$  ve  $|3z^2 - r^2\rangle$  durumlarından ihmal edilemeyecek katkılar geldiği durumlarda, spin-Hamiltonien parametreleri için ifadeler türetilebilir. Bu ifadelerin doğruluğu,  $|x^2 - y^2\rangle$  ve  $|3z^2 - r^2\rangle$  durumlarının değişen oranda karışımli olduğu durumlar için *quasi-Jahn-Teller* sistemlerinde  $\text{Cu}^{2+}$  nın temel durum dalga fonksiyonları türetilerek belirlenebilir.

Düşük kristal alanlarda  $\text{Cu}^{2+}$  ve diğer  $d^9$  iyonlarının tam taban durum dalga fonksiyonlarını ifade etmek için bir çok sayıda bilim adamı çalışmıştır (Bleaney ve ark.,1955;

Sroubek, 1966). Oktahedral kristal alanda  $d^9$  durumunda bir  $d^9$  iyonu, bir triplet  $T_{2g}$  ve bir dublet  $E_{2g}$  durumlarına ayrılır. Burada  $E_{2g}$  nin taban durum dalga fonksiyonunun simetrisi düşük olduğundan, oktahedral yapıdaki bozulmanın eaz eksenin boyuna veya enine olmasına bağlı olarak ya  $|3z^2 - r^2\rangle$  ya da  $|x^2 - y^2\rangle$  ye dönüşür. Eğer simetri rombik veya daha düşük ise, temel durum dalga fonksiyonu ne  $|3z^2 - r^2\rangle$  ne de  $|x^2 - y^2\rangle$  biçiminde olur, ancak taban durum dalga fonksiyonu bu iki durumun karışımı biçiminde olacak ve bu karışım sebebiyle titreşim çiftlenimi ortaya çıkacaktır Bu katkılardan başka, taban durum dalga fonksiyonuna spin-yörünge çiftlenimi nedeniyle triplet  $T_{2g}$  den ve örgünün kovalens etkisiyle de ligantdan katkı gelir. Bleaney ve ark.(1955), rombik bir kristal alanda  $Cu^{2+}$  için genel bir dalga fonksiyonu kullanarak spin-Hamiltonien parametrelerini, bu dalga fonksiyonlarından türettiler. Ancak bu ifade, kovalens etkisini içermediği gibi birbiri ile ilişkili olan çok sayıda parametre içermektedir. Sroubek ve Zdansky (1966) kovalens etkisini de göz önüne alarak ifadeyi basit hale getirmişlerdi.

Bu çalışmada, paramanyetik merkez oluşturan  $Cu^{2+}$  katkı maddesi için çözüm yapıldığında,  $|3z^2 - r^2\rangle$  ve  $|x^2 - y^2\rangle$  durumlarında hangisinin daha baskın olduğunu belirlemek için kovalens etkisi göz önüne alınmış ve taban durum dalga fonksiyonu oluşturulmuştur. Ortorombik bir çevredeki bir iyonun taban durum dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \frac{\sqrt{5}}{2} f(r)(ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (3.4.1)$$

olarak alınmıştır (Blaney ve ark.,1955). Burada,

$$f(r) = \frac{R_{nd}(r)}{2\sqrt{\pi r^2}} \quad (3.4.2)$$

dir.  $R_{nd}(r)$  ise aşağıdaki şartlara uyan  $d$  yörüngelerinin radyal kısmıdır.

$$a + b + c = 0 \quad \text{ve} \quad a^2 + b^2 + c^2 = 6 \quad (3.4.3)$$

Bununla birlikte, daha önce de belirtildiği gibi bu dalga fonksiyonunu tanımlayan spin-Hamiltonien ifadesi, birbiri ile ilişkili çok sayıda parametreler içermesine rağmen kovalens etkisini doğru bir şekilde kapsamaz. Aynı dalga fonksiyonunu farklı olarak

$$\Psi = \alpha'^2 \left[ \alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |3z^2 - r^2\rangle \right] \quad (3.4.4)$$

biçiminde yazılabilir. Burada  $\alpha'^2$ , metalin  $d$  yörüngesinde elektronun bulunma ihtimali ve kovalensliğin bir ölçüsüdür.  $\alpha$  ve  $\beta$  normalizasyon katsayıları olup,

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (3.4.5)$$

şartını sağlar. Denklem 3.4.1 ve 3.4.3 bir arada kullanılarak,

$$a = -(\beta - \sqrt{3}\alpha'), \quad b = -(\beta + \sqrt{3}\alpha') \quad c = 2\beta \quad (3.4.6)$$

ifadeleri bulunur. Uyarılmış triplet durumunda  $g$  değerlerine birinci merteye katkıları,

$$\begin{aligned} g_x &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{yz}} \\ g_y &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{xz}} \\ g_z &= g_e + 8\alpha'^2 \frac{\alpha^2 \lambda}{\Delta_{xy}} \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada  $g_e$ , serbest elektronun değeri (2.0023) ve  $\lambda$ , spin yörünge çiftlenim sabitidir.  $\Delta_{xy}$ ,  $\Delta_{yz}$  ve  $\Delta_{xz}$  ise temel duruma bağlı olarak  $|xy\rangle$ ,  $|yz\rangle$  ve  $|xz\rangle$  durumlarının enerjisidir. Benzer şekilde  $\bar{g}$  ve  $\bar{A}$  tensörlerinin eş eksenli olması durumunda,  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  ya bağlı olarak ince yapı sabitleri (Bleaney ve ark., 1955),

$$\begin{aligned} A_x &= P_f \left[ \alpha'^2 k + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_x - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) - \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right] \\ A_y &= P_f \left[ -\alpha'^2 k + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_y - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) + \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right] \\ A_z &= P_f \left[ -\alpha'^2 k - \frac{4}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_z - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right] \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

biçiminde yazılabilir. Burada  $P_f = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^3 \rangle$  olup, serbest iyonun ince yapıya etki eden dipolar etkileşme katsayısı ( $P_f = 3.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ),  $k$  ise Fermi -kontak terimidir.  $g_x$ ,  $g_y$  ve  $g_z$ ,  $g$  nin esas eksen değerleridir. Denklem (3.4.8) ifadeleri  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $k$  gibi dört

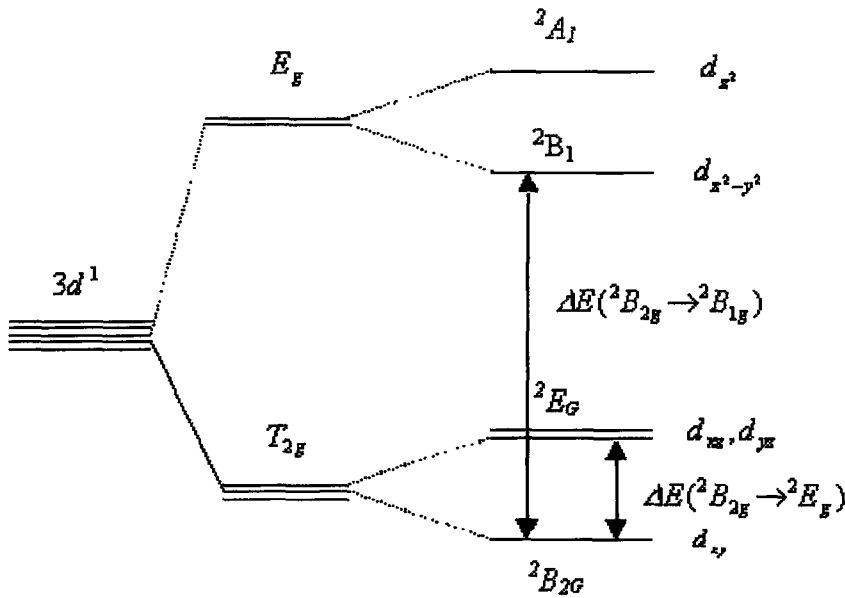
bilinmeyen niceliği içerir ve bu değerler Denk.3.4.4 deki normalizasyon ifadesi kullanılarak bulunabilir.  $\delta g = (g_y - g_x)$  alındığında aynı zamanda,

$$\delta g = \frac{-2\sqrt{3}\alpha\beta}{\alpha^2 + 3\beta^2} (g_x + g_y - 2g_e) \quad (3.4.9)$$

biçiminde elde edilir.  $\alpha$  ve  $\beta$  nın farklı değerleri için,  $\delta g$  hesaplanır ve deneysel  $\delta g$  ile karşılaştırılır. En iyi uyumu gösteren parametreler, doğru taban durum dalga fonksiyonunu temsil eder. Bu ifadelerin hepsi genelleştirilir ve  $|3z^2 - r^2\rangle$  veya  $|x^2 - y^2\rangle$  kısımlarından hangisinin baskın olduğuna bakılmaksızın kullanılır. Burada dikkat edilecek nokta  $A_{\max}$  doğrultusu boyunca olan z ekseninin seçimidir. Bu taban durumu dalga fonksiyonu, oktahedral eksenler ile  $\overline{g}$ ,  $\overline{A_d}$  tensör eksenlerinin kabul edilebilir bir aralıkta çakışması durumunda geçerlidir. Bu denklemleri kullanarak, deneysel verilerden  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $k$  parametrelerinin en uygun değerlerini hesaplayan bir bilgisayar programı yazılmıştır (Kartal, 1996). Program EK-2 de verilmiştir.

### 3.4.2 $VO^{2+}$ nın Taban Durumu Dalga Fonksiyonu Bağ Katsayılarının Hesabı

Oktahedral simetride  $3d^1$  iyonunun taban durumu konfigürasyonu Şek. 3.3 de görüldüğü gibidir.  $T_{2g}$  orbitali taban durumundadır ve bu nedenle temel durum  $d_{xy}$  dir. Uyarılmış durumun elektronları  $E_g$  simetrisinde bulunacaktır (Ballhausen, 1962).



Şekil 3.3. Oktahedral simetride  $3d^1$  iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

Temel durum ile uyarılmış durum arasında beklenen geçişler Şek. 3.3 de verilmiştir. Bu geçişler  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  olacaktır. Yerleştiği çevrede eksensel simetri özelliği gösteren  $VO^{2+}$  iyonunun Spin-Hamiltonieni Denk. 2.3.9 da olduğu gibidir. Bu şartlarda Pertürbasyon teorisi kullanılarak rezonans alan için Spin-Hamiltonienin çözümü,

$$H_m = H_0 + Km - \frac{A_1^2 g_{\perp}^2}{4H_0 g^2} \left[ \frac{A_{//}^2 g_{//}^2}{K^2 g^2} + 1 \right] \left[ I(I+1) - m^2 \right] - \frac{m^2}{2H_0} \left[ \frac{A_{//}^2 g_{//}^2 - A_1^2 g_{\perp}^2}{Kg^2} \right]^2 - \left[ \frac{g_{//} g_{\perp}}{g^2} \right]^2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (3.4.10)$$

biçiminde olur. Burada,  $m = +7/2$  ile  $m = -7/2$  arasında değişmekte,  $H_0 = \frac{h\nu}{g\mu_B}$ ,  $g^2 = g^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ ,  $K^2 g^2 = A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2 \theta + A_1^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$  ve  $\theta$ , manyetik alan ile kompleksin z eksen (simetri eksen) arasındaki açıdır.  $\bar{A}$  ve  $\bar{g}$  tensörlerinin z eksenleri, Vanadil komplekslerinin V=O bağı doğrultusundadır. Denklem 3.4.10 den hareketle moleküler yörünge katsayıları Denk.3.4.11 deki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} g_{//} &= g_e \left[ 1 - \frac{\lambda 4\alpha^2 \beta_1^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right] \\ g_{\perp} &= g_e \left[ 1 - \frac{\lambda 4\alpha^2 \beta_1^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right] \\ A_{//} &= -P \left[ \frac{4}{7} + \kappa + \frac{3}{7} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right] \\ A_{\perp} &= P \left[ \frac{2}{7} - \kappa - \frac{3}{14} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right] \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

Burada  $1-\alpha^2$  ve  $1-\gamma^2$  sırasıyla  $|x^2-y^2\rangle$ ,  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  yörüngelerine karşılık gelen ve dalga fonksiyonlarına çok küçük katkılar getiren kovalenslik katsayılarıdır.  $1-\alpha^2$ ,  $|x^2-y^2\rangle$  yörüngesinin bağ katsayısıdır ve düzlem içindeki  $\sigma$  bağıını temsil eder.  $1-\gamma^2$ ,  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  yörüngelerinin bağ katsayılarıdır ve düzlem dışı  $\pi$  bağlarının bir ölçüsüdür.  $\kappa$ , Fermi kontak parametresidir ve Vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunun

ölçüsüdür.  $P = 2.0023g_N\beta_N\langle r^3 \rangle$  değeri eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı dağılımının ölçüsüdür.  $\lambda$ , spin-yörünge çiftlenme katsayısı olup değeri  $170 \text{ cm}^{-1}$  dir (Chand ve ark., 1993).



## 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapmış olduğumuz deneylerde  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$  geçiş metal iyonları Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat (ATO) kompleksinin içine dope edilerek, bu kristal yapı içerisinde hangi iyonların yerini aldıkları, iyonun çevresi hakkında ve kristal yapı hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Tek kristaller goniometrenin ucuna, seçilen laboratuvar eksen sistemine uygun olarak yerleştirilip ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler yardımıyla  $g$  ve  $A$  tensör elemanları ilgili bilgisayar programları kullanılarak bulunmuştur. Bu tensör elemanları köşegen hale getirilerek esas eksen değerleri ve daha sonra da bu esas eksen değerlerine karşılık gelen deneysel eksen takımından kristal sisteme göre yön kosinüsleri tayin edilmiştir. Alınan değerler yardımıyla tek kristallerin spektrumlarında gözlenen tüm çizgilerin  $g^2$  değerlerinin dönme açısına göre değişimlerini içeren haritaları çıkartılmıştır. Aynı zamanda tek kristallerin üç düzlemde  $g^2$  ve  $A^2$  nin dönme açılarına göre değişimi ifade eden grafikleri oluşturulmuştur.

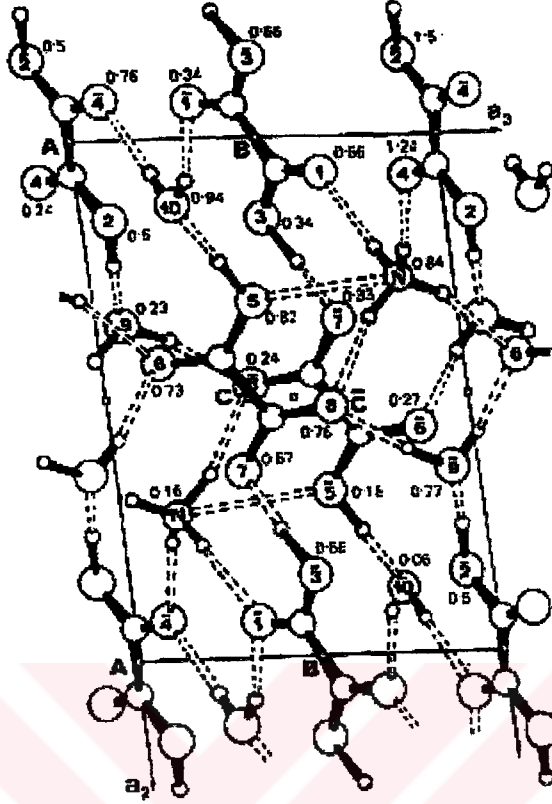
Vanadyum katkılı Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat (ATO) için spin Hamiltoniyenin parametreleri ve bakır atomu içinde temel durum dalga fonksiyonu ve ona ait parametreler tespit edilmiştir.

### 4.1 $\text{VO}^{+2}$ Katkılı Amonyum Tetra Oksalat Di Hydrate $[\text{NH}_4\text{H}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 4.1.1 Kristalin Hazırlanması

Toz halinde satın alınan Merck ürünü amonyum oksalat ve oksalik asit ürünleri 1:1 oranında karıştırılıp yine aynı oranda sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ilave edilerek saf su içerisinde çözünmesi sağlandı. Numunenin tamamıyla çözünmesi için  $40^\circ\text{C}$  de 7-8 dakika ısıtıldı. Daha sonra maddenin doygun su çözeltisine %0.3-0.5 oranında  $\text{VOSO}_4$  konularak yavaş buharlaşmaya bırakılmıştır. Yaklaşık 6-7 gün içerisinde çözeltide şekillenen düzgün yapıdaki kristaller seçilerek alınmıştır.

Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat tek kristali **triklinik** simetrisine sahiptir ve kristal  $P_1$  uzay grubuna sahiptir(Küppers, 1972). Birim hücrelerinde iki tane molekül bulunmaktadır. Kristalin uzaysal perspektif görüntüsü Şekil 4.1 de görülmektedir (Currie,ve ark., 1967).



Şekil 4.1 ATO'nun yapısının perspektif görünümü. Dairenin içindeki sayılar oksijenlerin sayısını temsil etmektedir. Sayıların üzerindeki kısa çizgiler inversiyonu alınmış uygunluktaki atomları temsil etmektedir. Atomların altındaki sayılar ise kesirsel olarak koordinat uzaklıklarını temsil etmektedir. (Curie ve ark 1967)

#### 4.1.2 Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

$VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristali üç dik eksen etrafında  $0^\circ$  ile  $180^\circ$  aralıkta  $10^\circ$  adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde tek kristalin **anizotropik** bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kristalin xy düzleminde  $40^\circ$ ,  $140^\circ$  ve  $170^\circ$  de alınan spektrumları Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4 de görülmektedir.

Vanadyumun  $^{50}V$  ve  $^{51}V$  olmak üzere iki izotopu vardır ve doğal bollukları sırasıyla % 0,25 ve %99,75 dur. Çekirdek spinleri ise sırasıyla  $I = 6$  ve  $I = 7/2$  dir. Spektrumlarda gözlenen çizgiler, bolluk oranı fazla olan  $^{51}V$  den gelmektedir ve EPR de eşit şiddette sekiz çizgi verir. Kristal yapı içindeki  $VO^{+2}$  iyonundaki vanadyum atomu  $3d^1$  durumundadır. Eşlenmemiş bir elektrona sahiptir, ve paramanyetikdir.

Triklinik simetriye sahip kristallerde rasgele yönelimlerde tek site gözlenir. Spektrumlarda sadece 8 çizginin varlığı kristalin triklilik simetride olduğunu göstermektedir. Elde edilen spektrumların birbirine dik üç eksende  $g^2$  değerlerinin açıya göre değişimlerinin grafiği ilgili bilgisayar programı ile (Karabulut, 1998) oluşturulmuştur (Şekil 4.5). Bu değişimden, tek tek bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her bir çizginin  $\overline{A^2}$  ve  $\overline{g^2}$  tensörü oluşturularak çizgiler ayrılmıştır. Bu tensörler köşegenleştirilerek her bir merkeze ait esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunmuştur. Bu değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de verilmiştir. Esas eksen değerlerine bakıldığında bu değerlerin ikisinin birbirine yakın değerlerde olduğu diğerinin ise farklı değerde olduğu görülecektir ve bu sonuç paramanyetik merkezin çevresinin eksensel simetride olduğu bilgisini verir.

$VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen  $g^2$  ve  $A^2$  değerlerinin dönme açısına bağlı değişimleri Şekil 4.6 ve 4.7 da görülmektedir.

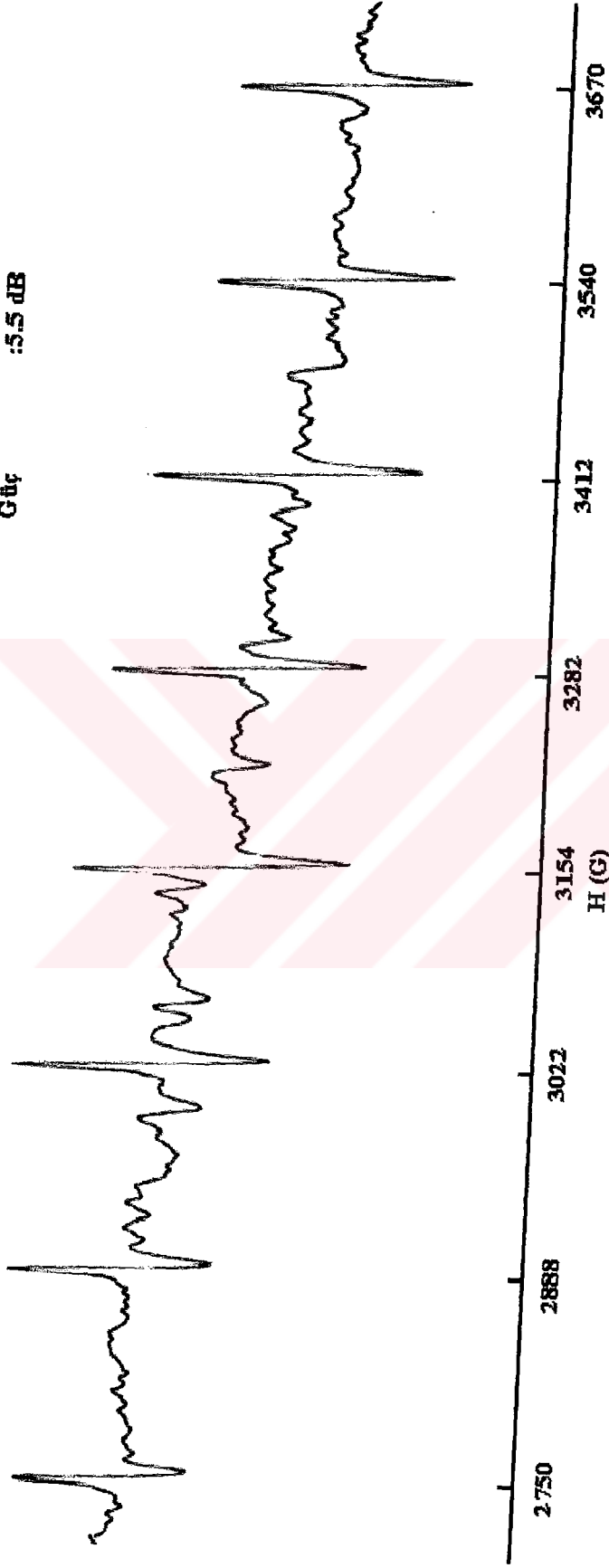
Tablo 4.1 Vanadyum katkılı ATO tek kristalinin  $\overline{g^2}$  tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ( $\Delta g = \pm 0.005$ )

$\overline{g^2}$ tensörü	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
3.951 -0.031 0.0007	$g_{xx}=1.99$	0.337 0.938 -0.073
-0.031 3.697 0.178	$g_{yy}=1.98$ $g_{izo}=1.95$	-0.506 0.115 -0.854
0.0007 0.178 3.881	$g_{zz}=1.89$	-0.793 0.325 0.514

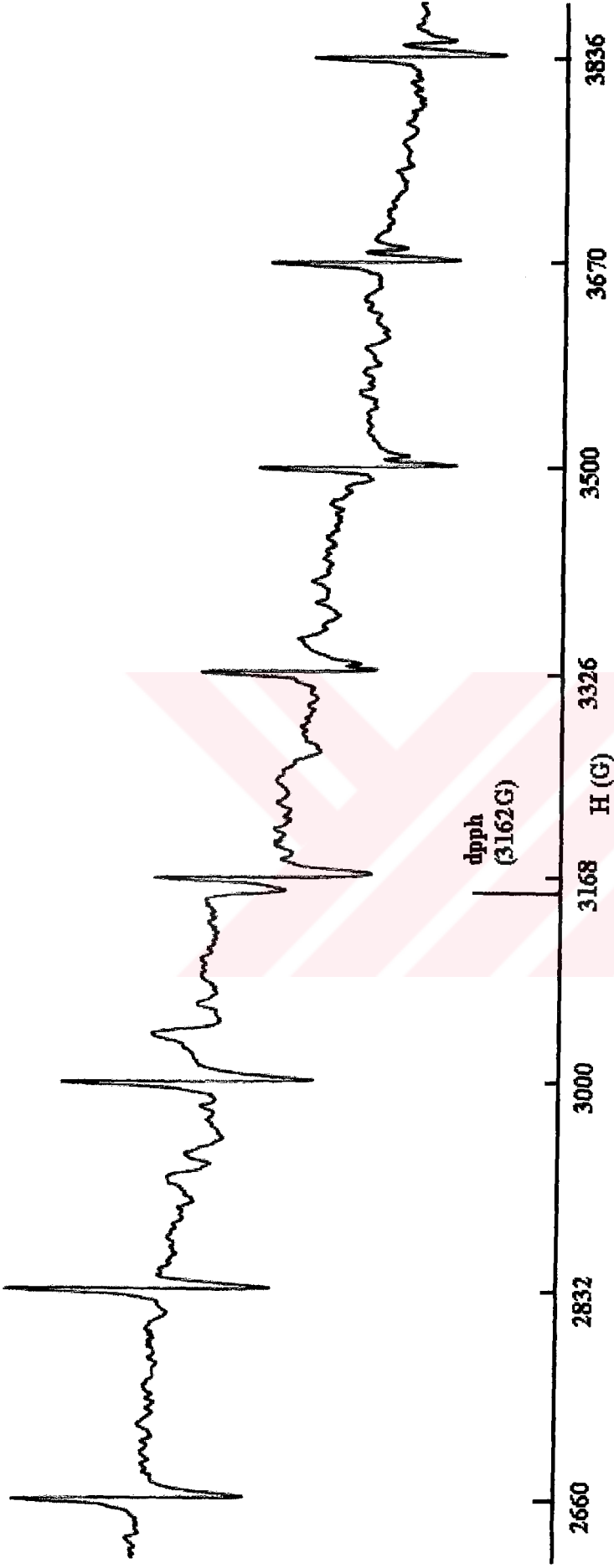
Tablo 4.2 Vanadyum katkılı ATO tek kristalinin  $\overline{A^2}$  tensörleri esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri ( $\Delta A = \pm 0.05G$ )

$\overline{A^2}$ Tensörü ( $G^2$ )	Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri
5512 2597 -903	$A_{xx}=51$	0.073 -0.988 -0.131
2597 27896 -16315	$A_{yy}=74$ $A_{izo}=107$	0.821 -0.014 0.570
-903 -16315 13242	$A_{zz}=197$	-0.565 -0.149 0.811

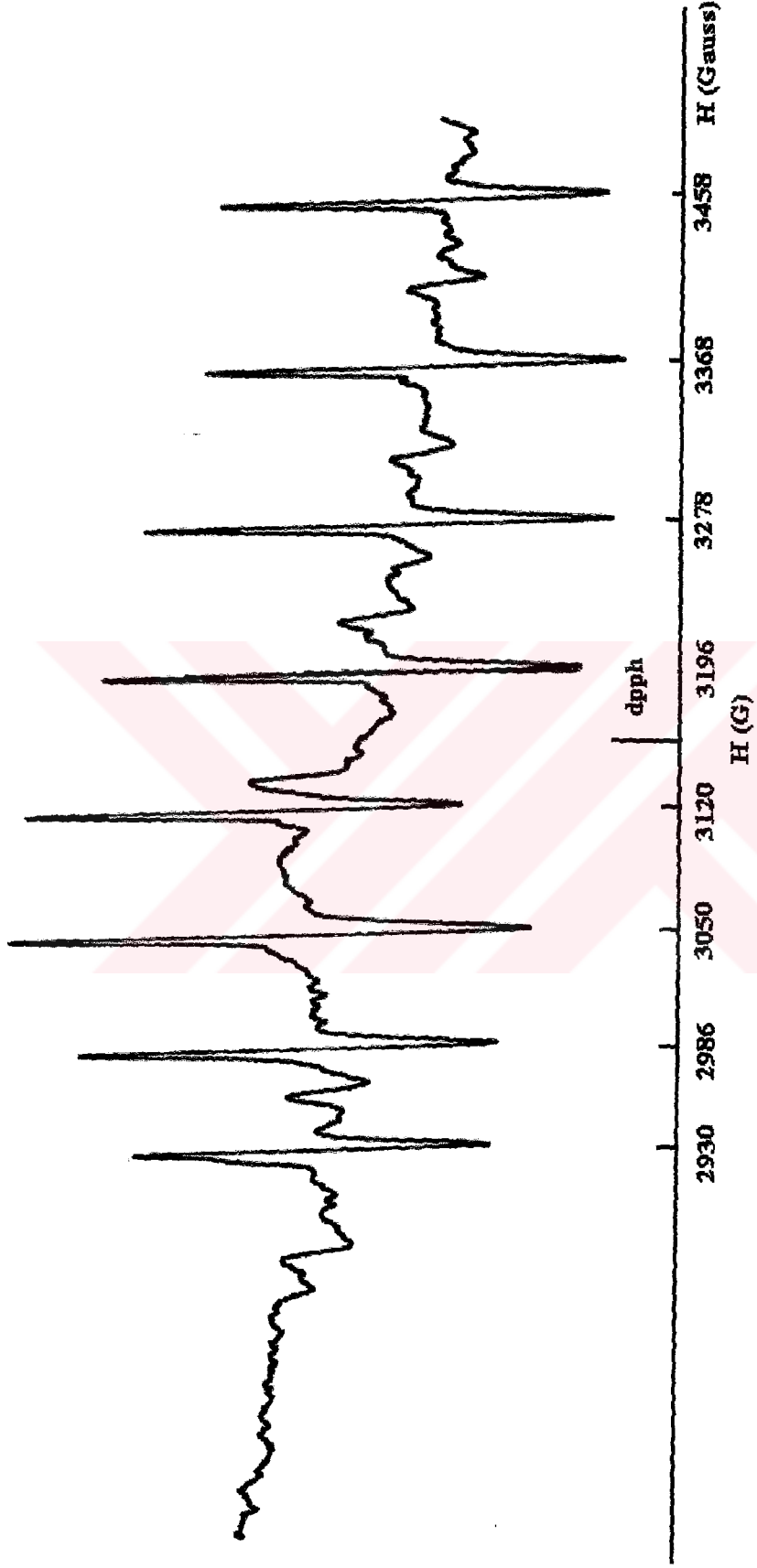
Merkezi Alan : 3200 G  
 Tarama Alanı : 1600 G  
 Modülasyon : 4 G  
 Kazanç : 2500  
 Güç : 5.5 dB



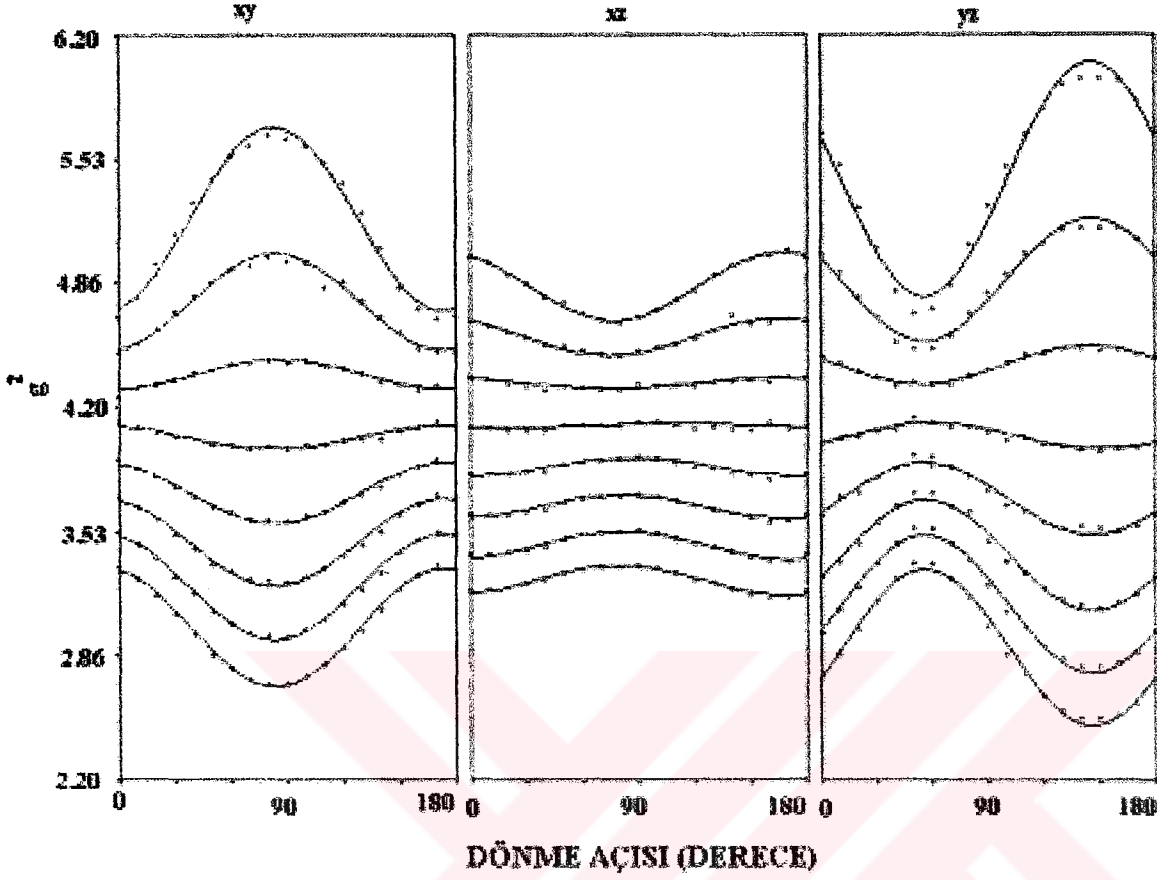
Şekil 4.2 VO<sup>+2</sup> katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan xy düzleminde ve x eksenine ile 40° lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu



Şekil 4.3  $VO^{+2}$  katkılılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan xy düzleminde ve x eksenine  $140^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu

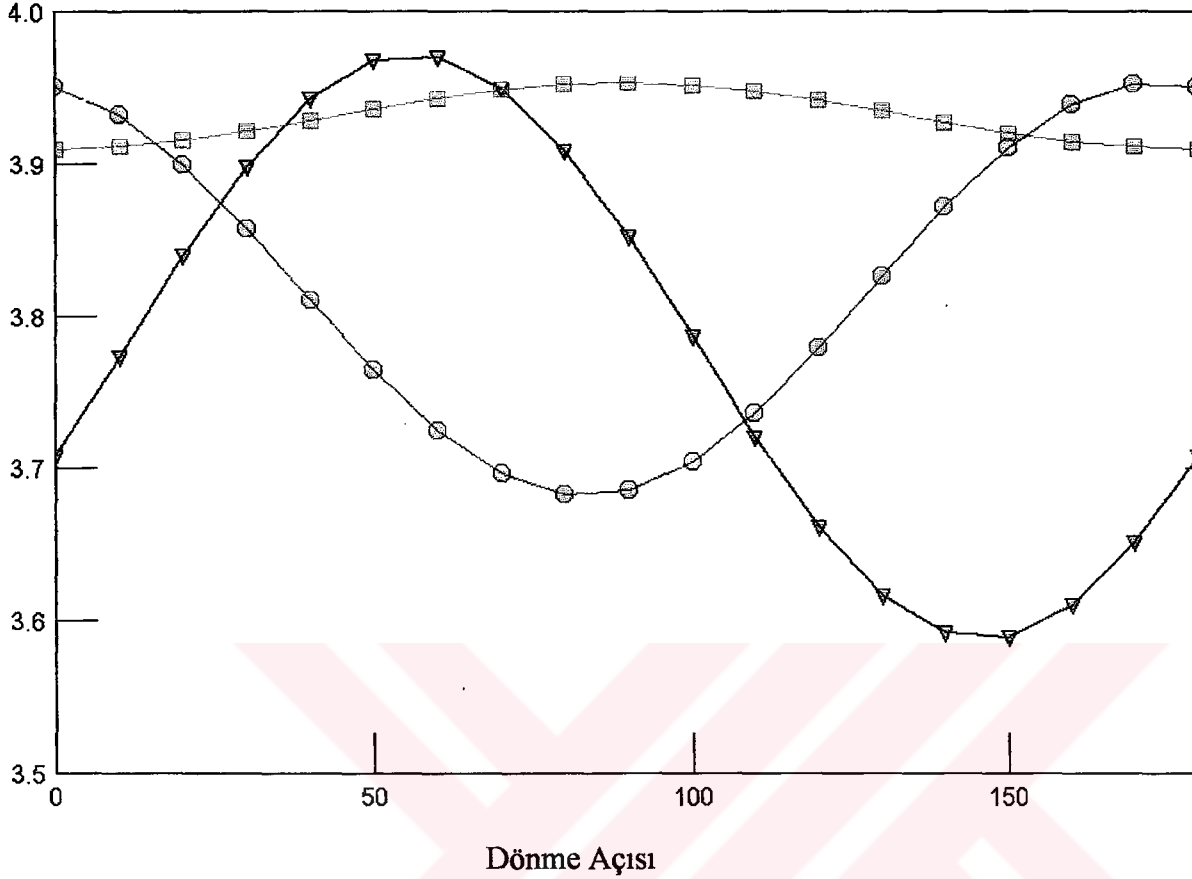


Şekil 4.4  $VO^{+2}$  katkılılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan  $xy$  düzleminde ve  $x$  eksenine ile  $170^\circ$  lik açı yapığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu



Şekil 4.5  $VO^{2+}$  katkılı Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat tek kristalinde  $g^2$  nin üç dik düzlemde yönelimlere göre değişimi

$VO^{2+}$  katkılandırılmış ATO içinde oluşan komplekslerde kristal alan yarılımalarının etkisi ile oktahedral yapıdan tetrahedral yapıya bozulduğu için eksen boylarında kısalma ve uzama meydana gelmektedir. Bozulma sonunda taban durumunun dejeneriliği ortadan kalkacağından taban durumu  $d_{xy}$  olacaktır. Denklem 3.4.11 kullanılarak spin-Hamiltonien parametreleri ve bağ katsayıları hesaplanabilir. EPR çalışmasından elde ettiğimiz  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{||}$  ve  $A_{\perp}$  sonuçlarıyla birlikte Denk. 3.4.11 içinde kullanılarak  $\kappa$ ,  $P$  değerleri bulunmuştur (Misra ve Sun, 1990; Chand ve ark., 1993). Burada  $1-\alpha^2$  ve  $1-\gamma^2$  ATO tek kristali içine katkılandırılan  $VO^{2+}$  kompleksinin kovalenslik değerleridir.



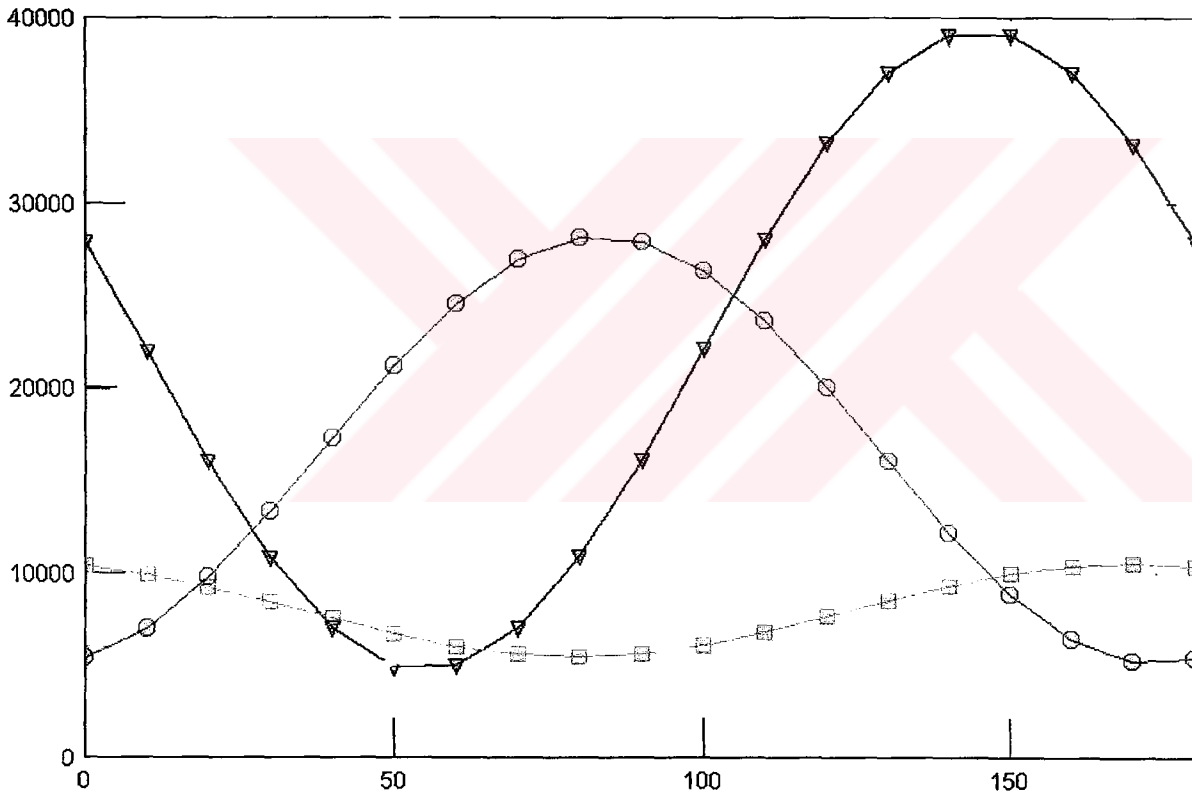
Şekil 4.6 Oda sıcaklığında  $VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ ile belirtilmiş eğriler sırasıyla xy, yz ve xz düzlemindeki dönme açısına göre değişimleri temsil etmektedir.

$1 - \alpha^2$  faktörü  $|x^2 - y^2\rangle$  yörüngesinin bağ katsayısı olup düzlem içindeki  $\sigma$  bandı kovalensiliğinin,  $1 - \gamma^2$  faktörü de  $|xy\rangle$  ya da  $|yz\rangle$  yörüngesinin bağ katsayısıdır ve düzlem dışı  $\pi$  bandı kovalensiliğinin ölçüsüdür.  $\kappa$ , Fermi kontak parametresidir ve vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunu,  $P$  ise eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçap dağılımlarının bir ölçüsüdür.

Elde ettiğimiz deneysel veriler ve Denklem 3.4.11 yardımıyla elde ettiğimiz spin Hamiltonien parametreleri Tablo 4.3 de verilmektedir.

Tablo 4.3 VO<sup>2+</sup> katkılı ATO kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri

Tek kristal	$A_{//}$ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$A_{\perp}$ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$ P $ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\kappa$
ATO	197	62	1.8998	1.998	155	0.69



Şekil 4.7 Oda sıcaklığında VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde A<sup>2</sup> nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ ile belirtilmiş eğriler sırasıyla xy, yz ve xz düzlemindeki dönme açısına göre değişimleri temsil etmektedir

### 4.1.3 Sonuçlar ve Tartışma

$VO^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinde  $VO^{+2}$  iyonu kristal yapı içinde safsızlık meydana getirmiştir.  $VO^{+2}$  iyonu, yapı içerisinde molekölü oksijenleriyle bağ yapan oktahedral bir çevreye sahip olur. Hesaplanan verilerden, Vanadyum ile oksijen iyonunun kurduğu bağlardaki bozulmanın büyük mertebelerde olmadığı görölmüştür (Tablo 4.3).  $VO^{+2}$  iyonu ile katkılandırılan benzer çalışmalarda elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri ile bu çalışmada bulunan değerler aynı mertebelerdedir (Tablo 4.4). Burada  $\kappa$ , Vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunu, P ise eşlenmemiş elektron dalga fonksiyonun yarıçap dağılımının bir ölçüsüdür ve değerleri literatürde elde edilen az bozulan kompleks değerleriyle aynıdır.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de  $g$  ve A'nın esas eksen değerlerine bakıldığında;  $g$  değerlerinin eksensel simetriye sahip olduğu,  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ,  $g_{zz} = g_{\parallel}$  ve A değerlerinin de eksensel simetriden hafif bir bozulma ile rombik simetriye kaydığı söylenebilir.  $g$  ve A'nın esas eksen değerleri tipik Vanadyum iyonunun değeri olup Tablo 4.5 de farklı merkezlerdeki Vanadyum iyonunun  $g$  ve A değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4  $VO^{+2}$  katkılandırılmış bazı ortamlarda spin-Hamiltonien parametreleri, (Di-Amonyum Di-Tartarat (DADT))

Tek kristal	$A_{\parallel}$ $10^{-4} cm^{-1}$	$A_{\perp}$ $10^{-4} cm^{-1}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$ P $ $10^{-4} cm^{-1}$	$\kappa$	Referans
ATO	197	62	1.8998	1.998	155	0.69	Bu çalışma
DADT (Site 1)	186	49	1.9117	1.9942	159	0.58	Karabulut1998
DADT (Site 2)	181	66	1.9139	1.9922	134	0.77	“
DADT (Site 3)	181	69	1.9140	1.9866	130	0.81	“
DADT (Site 4)	187	47	1.9110	1.9924	162	0.57	“

Tablo 4.5 VO<sup>+2</sup> katkılı bazı ortamlarda VO<sup>+2</sup> iyonuna ait EPR parametreleri. İnce yapı sabitleri Gauss biriminde verilmiştir.

Ortam	Site	g <sub>xx</sub>	g <sub>yy</sub>	g <sub>zz</sub>	A <sub>xx</sub>	A <sub>yy</sub>	A <sub>zz</sub>	Referans
[NH <sub>4</sub> H <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1	1,99	1,98	1.89	51	74	197	Bu çalışma
Cd(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	1.98	1.99	1.93	80	68	201	Kartal,1996
	2	1.98	2.00	1.93	86	59	203	
	3	1.99	1.98	1.94	83	76	196	
	4	2.00	1.99	1.93	78	72	197	
Co(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	1.99	1.99	1.96	70	64	195	Misra ve ark 1991
	2	1.98	1.99	1.95	91	60	187	

## 4.2 Cu<sup>+2</sup> Katkılı Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat

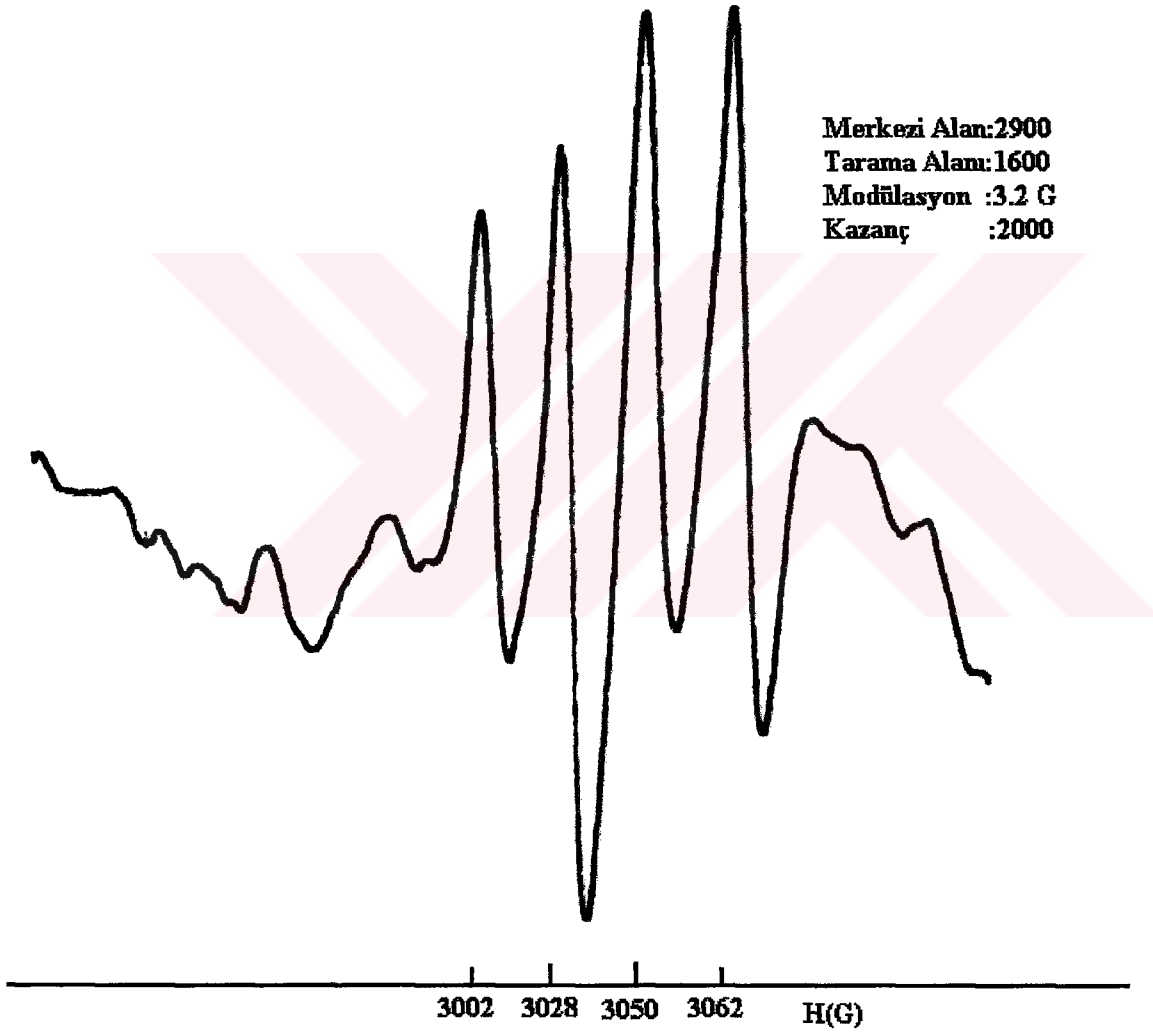
### 4.2.1 Kristalin Hazırlanması

Toz halinde satın alınan Merck ürünü amonyum oksalat ve oksalik asit ürünleri 1:1 oranında karıştırılıp yine aynı oranda sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilave edilmiş ve saf su içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Numunenin tamamıyla çözünmesi yaklaşık 40 C<sup>0</sup> de 10-15 dakika kadar ısıtılmıştır. Daha sonra maddenin doymuş su çözeltisine %0.3-0.5 oranında CuSO<sub>4</sub> konularak yavaş buharlaşmaya bırakılmıştır. Yaklaşık 5-6 gün içerisinde çözeltide şekillenen düzgün yapıdaki kristaller seçilerek alınmıştır. ATO nun yapısının uzaysal perspektik görünümü Şekil 4.1 de verilmektedir

### 4.2.2 Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplamalar

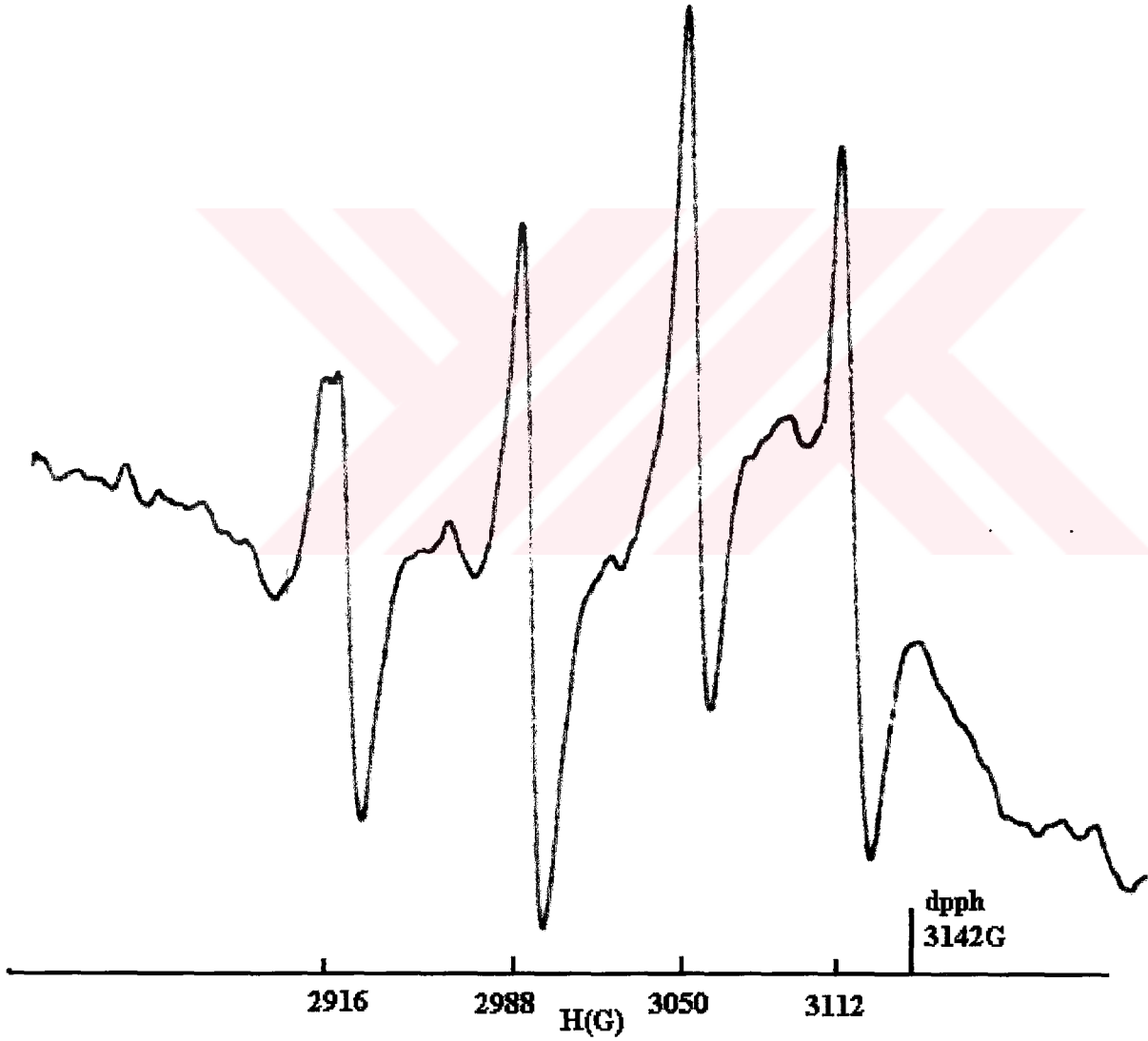
Cu<sup>+2</sup> katkılanmış ATO tek kristali üç dik eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 10° adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde tek kristalin anizotropik bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kristalin yz düzleminde 110°, 150° ve xy düzleminde 180° de alınan spektrumları Şekil 4.8 , 4.9 ve 4.10 da görülmektedir.

Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 daki spektrumlarda  $^{63}\text{Cu}$  ve  $^{65}\text{Cu}$  izotoplarının çizgileri vardır. Bunların doğal bolluk oranları %69.2 ve %30.8 dir. Her iki izotopunda da çekirdek spini  $I=3/2$  dir. Gözlenen EPR rezonans çizgileri daha baskın olan  $^{63}\text{Cu}$  izotopundan gelmektedir. Diğer açılarda gözlenen spektrumlarda  $^{65}\text{Cu}$  izotopunun da varlığı rahat biçimde gözlenmektedir.



Şekil 4.8  $\text{Cu}^{+2}$  katkılanmış ATO tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve y eksenine ile  $110^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu

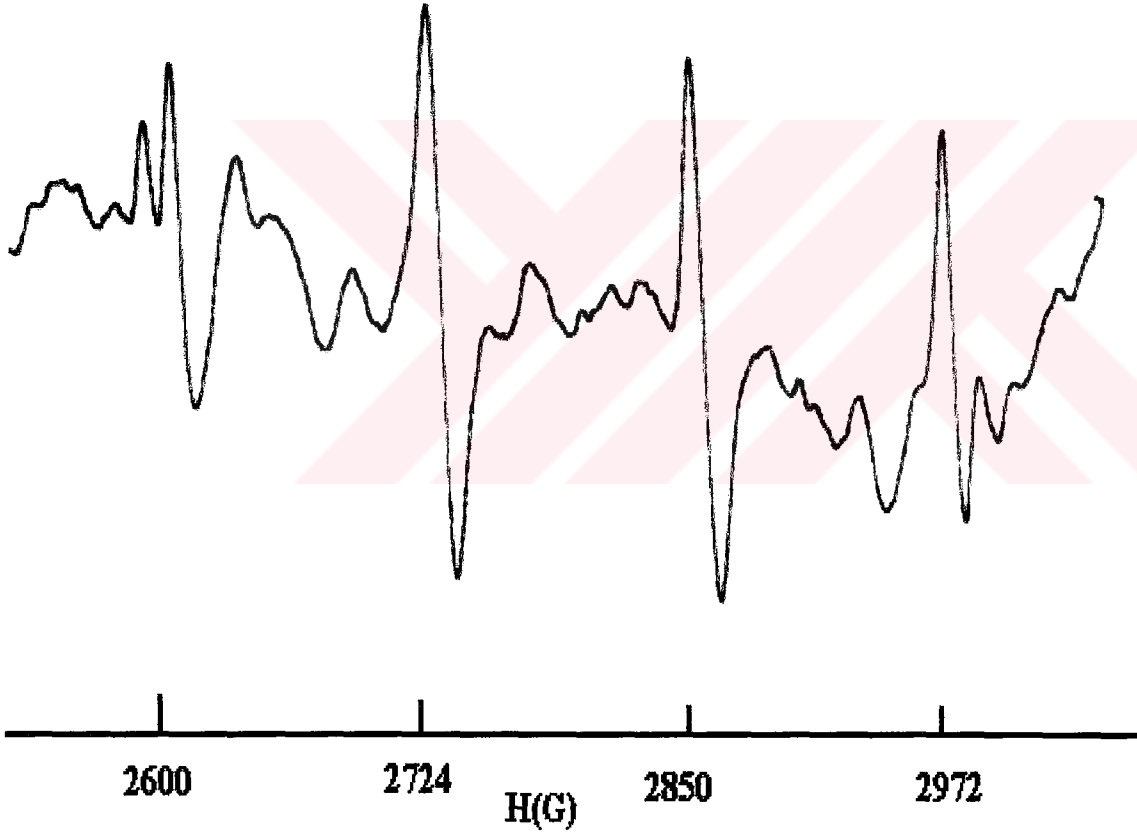
Elde edilen spektrumların birbirine dik üç ekseninde  $g^2$  değerlerinin açıya göre değişimlerinin ilgili bilgisayar programı ile oluşturulmuştur (Şekil 4.11). Bu değişimden, tek tek bütün çizgiler eğri uydurma ile belirlenmiş ve her bir çizginin  $\bar{g}^2$  tensörü oluşturularak çizgiler ayrılmıştır. Elde edilen  $\bar{g}^2$  tensör elemanları, bilgisayar programı kullanılarak her bir kompleksin  $\bar{A}^2$  ve  $\bar{g}^2$  tensörleri oluşturulmuştur. Bu tensörler köşegenleştirilerek her bir



Şekil 4.9  $Cu^{+2}$  katkılanmış ATO tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve y eksenine  $150^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu

merkeze ait esas eksen değerleri ve yon kosinüsleri bulunmuştur. Bu değerler Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 de verilmiştir. Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 e bakıldığında  $g$  nin ve  $A$  nın esas eksen değerlerinin üçünün de birbirinden farklı olduğu, yani eksensel simetri göstermediği görülecektir. Bu sonuç paramanyetik iyonun çevresinin rombik simetride olduğu sonucunu vermektedir.

$\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin oda sıcaklığında gözlenen  $g^2$  ve  $A^2$  değerlerinin dönme açısına bağlı değişimleri Şekil 4.12 ve 4.13 de görülmektedir. Burada ●, ■ ve ▲  $xy$ ,  $xz$  ve  $yz$  e ait değişimlerdir .



Şekil 4.10  $\text{Cu}^{+2}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin manyetik alan  $xy$  düzleminde ve  $x$  ekseni ile  $120^\circ$  lik açı yaptığında oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu

Tablo 4.6 Bakır katkılı ATO tek kristalinin  $\overline{g^2}$  tensörleri, esas eksen değerleri,yön kosinüsleri ( $\Delta g = \pm 0.0005$ )

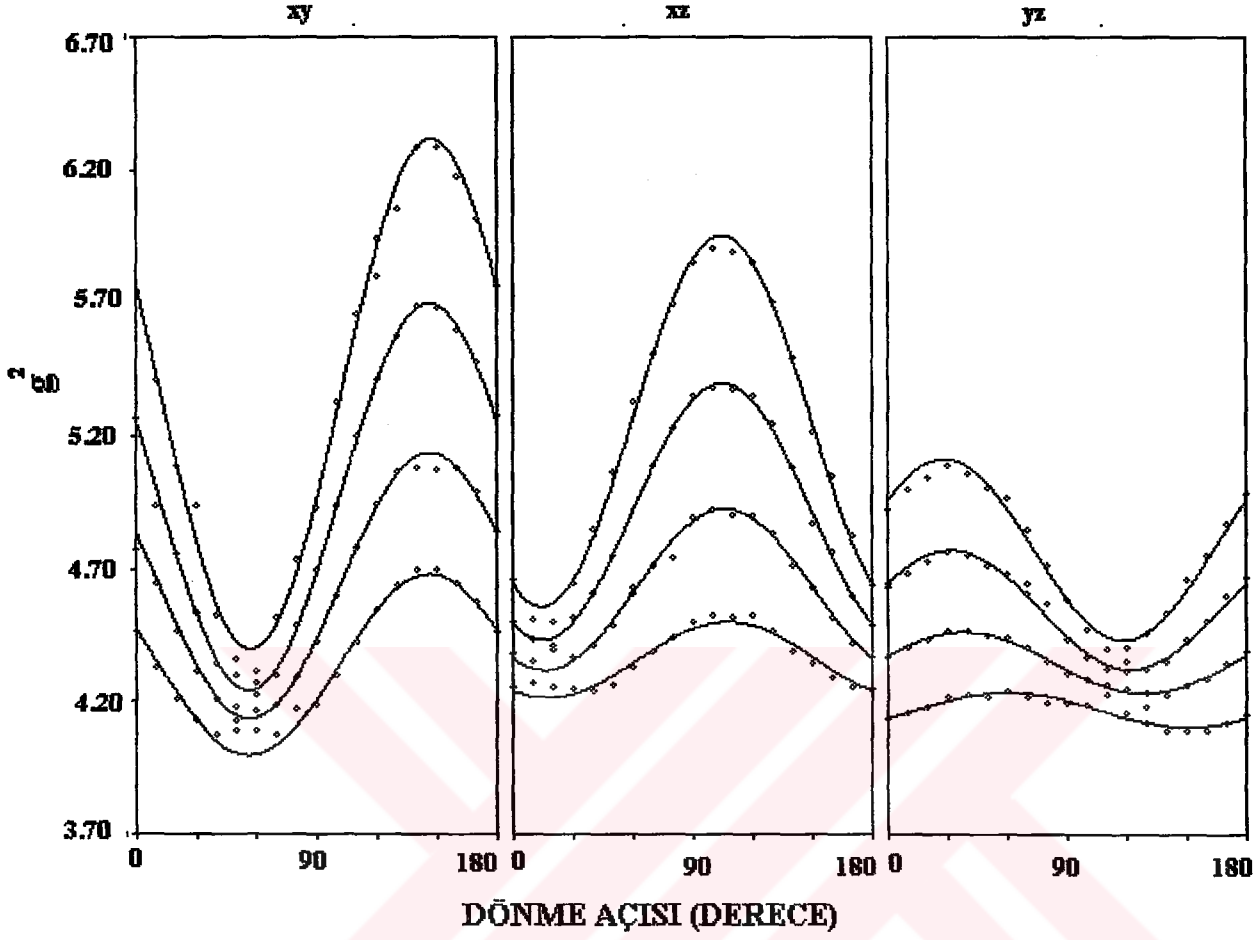
$\overline{g^2}$ tensörü	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
5.0455 -0.5452 -0.1889	$g_{xx}=2.08$	0.820 0.272 -0.501
-0.5452 4.5275 0.1523	$g_{yy}=2.04$ $g_{izo}=2.15$	-0.524 0.012 -0.851
-0.1889 0.1523 4.4066	$g_{zz}=2.33$	-0.225 0.962 0.153

Tablo 4.7 Bakır katkılı ATO tek kristalinin  $\overline{A^2}$  tensörleri esas eksen değerleri, yön kosinüsleri ( $\Delta A = \pm 0.05G$ )

$\overline{A^2}$ Tensörü( $G^2$ )	Esas Eksen Değerleri(G)	Yön Kosinüsleri
14641 -8079 -3241	$A_{xx}=19$	0.811 0.581 -0.058
-8079 7447 3126	$A_{yy}=50$ $A_{izo}=71$	-0.539 0.706 -0.458
-3241 3126 1778	$A_{zz}=144$	-0.225 0.403 0.886

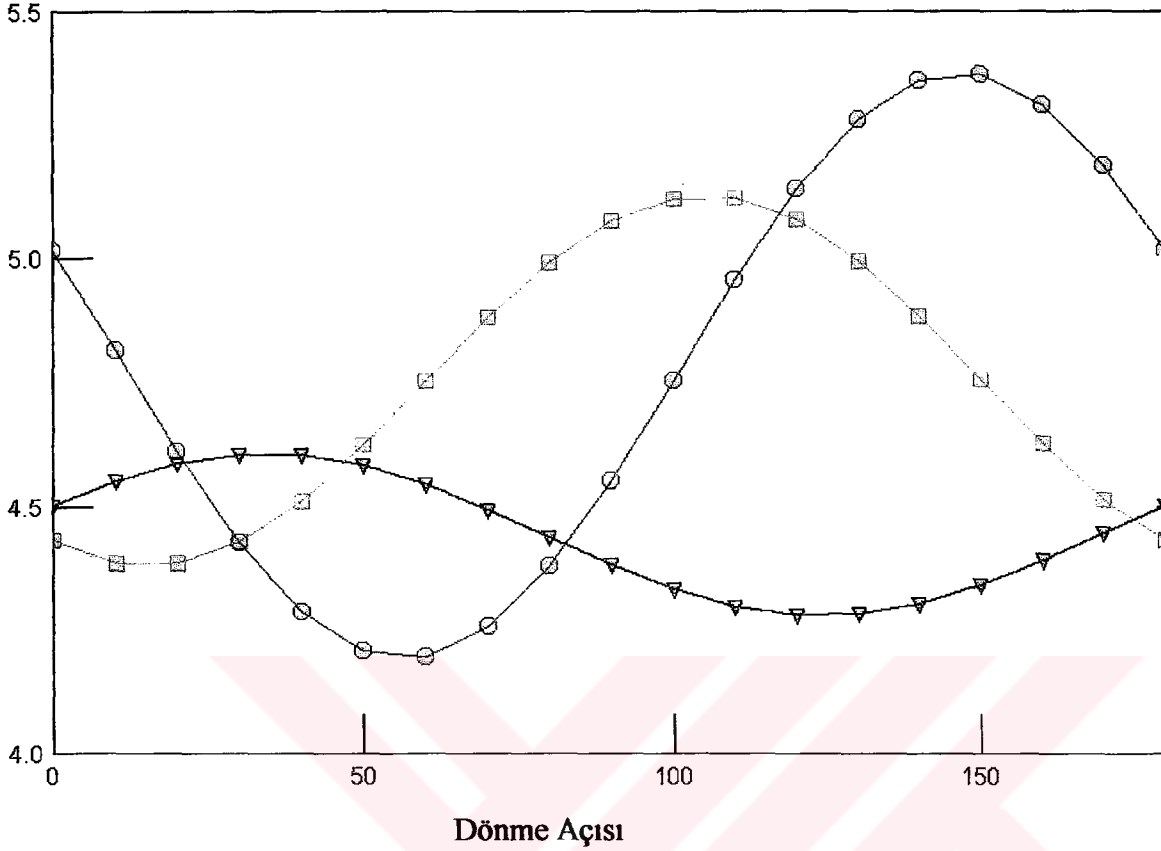
Tablo 4.8  $Cu^{2+}$  iyonunun katkılandırılmış ATO tek kristalinin taban durum dalga fonksiyonuna ait parametreler

Örnek	k	$\alpha'^2$	$\alpha$	$\beta$	$\delta g_{den}$	$\delta g_{teo}$
$[NH_4H_3(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	0.283	0.942	0.991	0.128	0.03	0.01



Şekil 4.11  $\text{Cu}^{+2}$  katkılı ATO tek kristalinde  $g^2$  nin üç dik düzlemde yönelimlere göre değişimi

$\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış ATO tek kristali  $3d^9$  yerleşimine sahiptir ve ortarombik simetride olduğu için temel durum dalga fonksiyonu oktahedral yapının z eksenini boyunca uzaması veya kısalması sebebi ile meydana gelen tetragonal bozulmadan dolayı  $|d_{x^2-y^2}\rangle$  ve  $|3z^2-z^2\rangle$  nin toplamı şeklindedir. Dalga fonksiyonu Denk. 3.4.4 ile verilmiştir. Bu ifadenin kullanılması ile spin-Hamiltonien parametre değerleri ve kovalanslık değerleri hesap edilmiştir. Elde edilen bu değerler grup halinde Tablo 4.8 de görülmektedir.

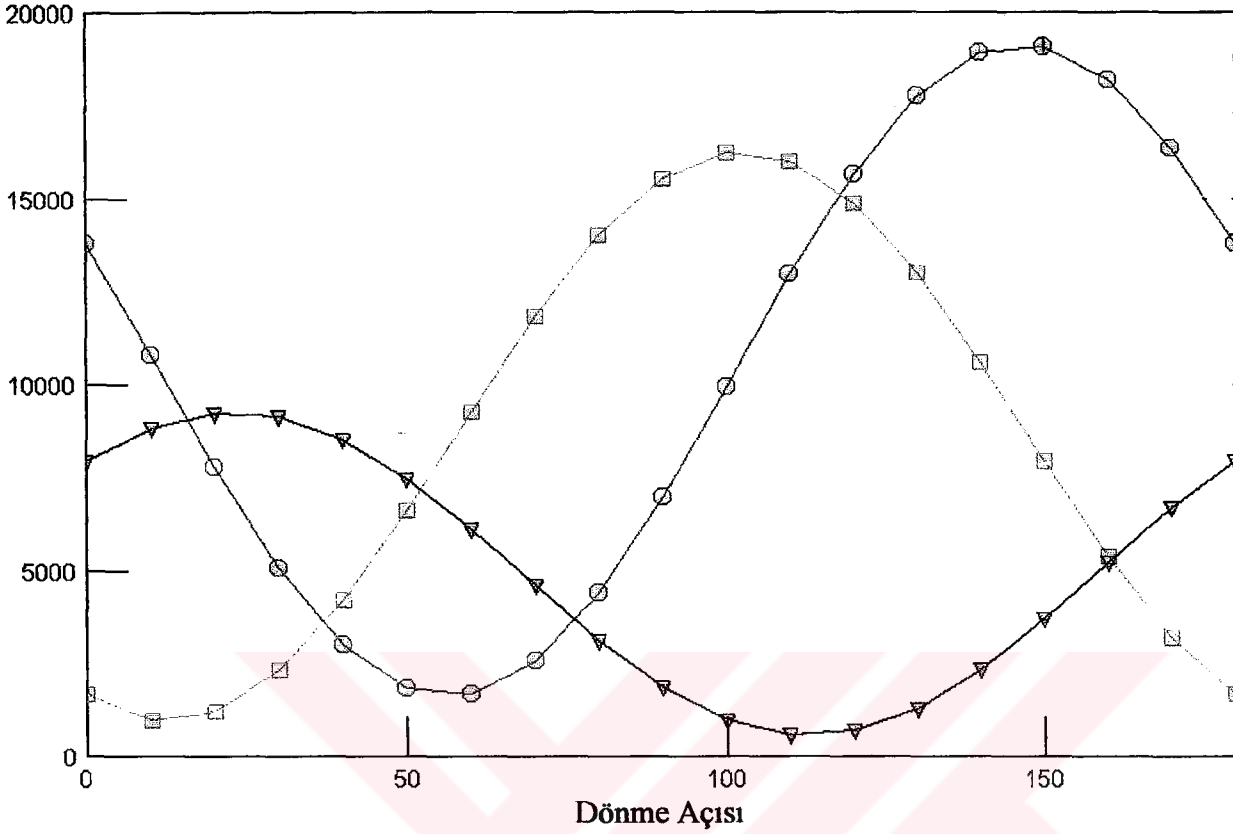


Şekil 4.12 Oda sıcaklığında  $\text{Cu}^{+2}$  katkılı ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ işaretleri ile belirlenmiş eğriler sırasıyla xy, xz ve yz e ait değişimlerdir

### 4.2.3 Sonuçlar ve Tartışma

$\text{Cu}^{+2}$  katkılı ATO tek kristalinde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu kristal yapı içinde safsızlık meydana getirmiştir.  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $3d^9$  yerleşimine sahiptir ve her zaman bir tane eşlenmemiş elektron bulundurur. Bu yüzden kristal yapılarda oktahedral simetride kompleks oluşturur. Bu kompleks tetrahedral ya da ortorombik gibi alt simetriden birine bozulabilir.

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 deki  $g$  ve  $A$  nın esas eksen değerlerine bakıldığında paramanyetik merkez için rombik simetri özelliği göstermektedir. Kristal triklinik simetride olduğu için tek bir paramanyetik merkez bulunmaktadır.



Şekil 4.13 Oda sıcaklığında  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış ATO tek kristalinin üç dik düzlemde  $g^2$  ve  $A^2$  nin dönme açısına göre değişimleri. ●, ■ ve ▲ işaretleri ile belirlenmiş eğriler sırasıyla xy, xz ve yz e ait değişimlerdir

Oktahedral kompleks oluşturan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun kristal alan yarılması sonunda  $E_g$  simetri durumu üst enerji seviyesinde bulunur. Oktahedral yapının, eksen boyunda uzayıp kısılmasıyla tetragonal yapıya bozulması sırasında  $E_g$  simetri durumundaki  $d_{3z^2-r^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngelerinin dejenereliği yok olacaktır. Eğer iki yörünge arasındaki enerji farkı küçük ise dejenerelik ortadan kalkmayabilir.  $\text{Cu}^{2+}$  nın  $d^9$  yapısında eşlenmemiş elektronunun bu yörüngelerden hangisinde olduğu *Jahn - Teller teoremi* ile açıklanabilir (Rao ve Narayana, 1981). Bu teori, elektron  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde ise ligantlar ve elektronlar arasındaki titreşimlerden dolayı meydana gelen itmelerden ve çekmelerden dolayı eksen boyundaki (z-doğrultusunda) bağlar diğer bağlara göre boyca uzar ya da kısılır. Kristal yapı içinde eşlenmemiş elektron tam olarak ne  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde ne de  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde bulunur. Bunların karışımları şeklinde bulunur. Buna göre eşleşmemiş elektron zamanının belli bir kısmını  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde, diğer kalan süresini ise  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirir. Denklem

3.4.4 ile verilen ortorombik çevrede bulunan  $\text{Cu}^{2+}$  nın taban durum dalga fonksiyonu ve Tablo 4.8 deki yörünge katsayıları dikkate alınarak,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile katkılandırılan ATO tek kristalin deki eşlenmemiş elektronun dalga denklemi,

$$\Psi_T = (0.942)^{1/2} [0.991 |x^2 - y^2\rangle + 0.128 |3z^2 - r^2\rangle]$$

biçiminde elde edilir. Bu denklemden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu katkılandırılmış ATO tek kristalinde eşlenmemiş elektron zamanının %94.2 sini bakırın  $d_{3z^2-r^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngelerinde, %5.8 ini de ligant yörüngelerinde geçirir. d yörüngelerinde geçirdiği zamanın ise % 99.1 ini  $d_{x^2-y^2}$ , %12.8 ini de  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde geçirir. Buna göre elektron zamanının çoğunu  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirir. Yani, oktahedral kompleks, z ekseni boyunca bozulur ve kısalmır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$  iyonları ile katkılanmış Amonyum Tetraoksalat Di-Hidrat tek kristalleri büyütülmüş ve EPR spektroskopisi ile oluşan kompleksler oda sıcaklığında incelenmiştir.

$\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$  geçiş metal iyonları safsızlık olarak çeşitli maddeler içerisine katkılanıldığı zaman, oluşan kompleks de bu iyonların ligantlarla etkileşime girmesi, o kompleksin bulunduğu çevrenin yapısı, simetrisi, elektronik yapısı, yapı bozuklukları ve dinamiği hakkında bilgiler verir.

$\text{VO}^{+2}$  katkılı ATO nun oda sıcaklığında EPR incelemesinde,  $\text{VO}^{+2}$  iyonlarının yapı içerisinde, molekülü oksijenler ile bağ yapan oktahedral bir çevreye sahip olduğu, bu etkileşim içerisinde kurulan Vanadyum iyonu ile oksijen iyonu arasındaki bağın, eksen boyunca ortaya çıkan bozulmalardan fazla etkilenmediği, paramanyetik merkezin eksensel simetri özelliği gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca kompleks içerisinde eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçap dağılımının ve eşlenmemiş elektronun elektron yoğunluğunun bir ölçüsü olan spin-Hamiltonien terimleri bulunmuştur. Bulunan değerler literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır.

$\text{Cu}^{+2}$  katkılı ATO nun oda sıcaklığında EPR incelemesinde eşlenmemiş elektronun vaktini, oktahedral bir kompleks oluşturan  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının kristal alan yarılması sonunda dejenereliği ortadan kalkmış olan, d yörüngelerinin hangisinde geçirdiği sorusunun cevabı aranmıştır. Jahn-Teller teoremi kullanılarak eşlenmemiş elektronun vaktinin büyük kısmını bakırın  $d_{x^2-y^2}$  orbitalinde geçirdiğini, ve bunun sonucu olarak oktahedral kompleksin z eksenini boyunca bozulacağı düşünülmüştür. g ve A esas eksen değerlerine bakıldığında paramanyetik merkez için rombik simetri özelliği gösterir denilebilir.

Bu çalışmanın düşük sıcaklıklarda (sıvı helyum) yapılması durumunda diğer başka etkileşimlerinin de ortaya çıkabileceği muhtemeldir.

## 6. KAYNAKLAR

**Atherton, N.M., 1973.** Electron Spin Rezonance Theory and Applications, Jhon-Wiley and Sons-New York.

**Ayscough, P.B., 1967.** Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen and Co. Ltd. London.

**Ballhausen, C.J. and Gray, B.G., 1962.** The Electron Structure of Vanadyl Ion, Presented at the Symposium on Ligand Field Theory, 1, 111- 121.

**Bleaney, K.D., Bowers, K.D. and Pryce, M.H.L., 1955.** Roy. Soc., London, A228, 166.

**Calvo, R. And Mesa, M.A., 1984.** Structural and Magnetic Properties of a Copper-Amino Acid Salt: Copper (II) bis( $\alpha$ -Amino Isobutyrate), J. Chem. Phys., 81, 4584-4591.

**Chand, P., Krishna, R.M., Rao, J.L. and Lakshman, S. V. J., 1993.** EPR and Optical Studies of Vanadyl Complexes in Two Host-Crystals of Totton Salts of Thallium, Radiation Effects and Deffects in Solids, 127, 245-264.

**Currie, M., Speakman, J. C and Curry, N. A. 1967** J. Chem.Soc. (A) , p. 1862

**Fermi. E, Z.Physik,(1930) 60, 320**

**Harriman, J.E., 1978** The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance. Academic Press. 37

**Karabulut, B. Tapramaz, R. 1999,** EPR Spectra of  $VO^{+2}$  Doped Ammonium Oxalate Monohydrate Single Crystals, Z. Naturforsch p, 370-374

**Karabulut, B. 1998,** Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinin  $VO^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  Komplekslerinin EPR İncelemesi , Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun

**Kartal, İ., 1996.**  $Cu^{2+}$  ve  $VO^{2+}$  katkılılandırılmış  $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Tutton Tuzu ve  $VO^{2+}$  katkılılandırılmış  $CdK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$  Tuzu;  $\gamma$  ile Işınlanan L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür,  $(CH_3)_3NHBF$ ,  $[(CH_3)_4N]_2ZnCl_4$ ,  $[(CH_3)_4N]_2CaCl_4$  Tuzlarının EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun

**Köksal, F., Kartal, İ. and Ucun, F., 1996.** Electron Paramagnetic Rezonance of  $Cu^{2+}$  in  $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , Solid State Commun., 98, 1087-1090

**Küppers, H.** 1972, Elastic Properties of Oxalate Hydrate, Ammonium Hydrojen Oxalate Hemihydrate and Ammonium Tetroxalate Didhydrate, *Acta Cryst.*, A28, 522

**Mezbacher, E.,** 1970. Quantum Mechanics, Jhon-Wiley and Sons-New York

**Misra, S.K., Sun, J. and Li, X.,** 1991. EPR and Optical Absorption Studies of a VO<sup>2+</sup> doped Co(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O single Crystal. *Physica B*, 168, 170-176.

**Misra, K.S. and Sun, J.,** 1990. EPR of VO<sup>2+</sup> in Cd(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O and Mg(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O Single Crystals , *Physica B*, 162, 331-343.

**Morton, J.R. and Preston, K.F.,** 1983. EPR Sepctroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474.

**Poole JR, C.P.,** **Electron Spin Rezonance.** A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, John-Wiley and Sons, New York 1967

**Padmanabhan, V.M., Sirknata, S. and Mehdi Ali, S.,** 1965. *Acta Cryst.*,18, 576.

**Rao, K.V.S., Sastry, M.D. and Venkateswarlu, P.,** 1968. Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO<sup>2+</sup> Doped in KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.24H<sub>2</sub>O Single Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984-4988.

**Rao, P.S., Viswanath, A.K. and Subramanian, S.,** 1992. EPR of Dynamic Jhan-Teller Distortion in Cu<sup>II</sup> Doped Magnesium Tutton's Salt. *Spectrochimica Acta*. 48, 1745-1757.

**Rao, T.B. and Narayana, M.,** 1981. A Quantitative Estimation of the Admixture in the Graund State Wave Function of Cu<sup>2+</sup> in Low-Symmetry Crystal Fields

**Sroubek, Z. and Zdansky, K.,** 1966. *Journal Chemical Physics* , 44, 3078.

**Tapramaz, R.,** 1991. Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

**Tapramaz, R.,Karabulut, B. ve Köksal, F.,** 1999, EPR Spectra of VO<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ionns in Di-Ammonium D-Tartate Single Crystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, M.N 4039

**Wertz, John E. And Bolton, James R.,** *Electron Spin Rezonance*, McGraw-Hill Book company, New York 1972

**Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E.,** 1993. *Electron Paramanyetic Rezonance*, Canada

**Zavoiski. E.,**(1945); *J.Phys.*, USSR, 9,211

## 7. EKLER

### EK-1

#### Epr Spektrometresinden Alınan Spektrum Çizgilerinin $g^2$ veya $A^2$ nin Açılara Bağlı Çözümünü Yapan Program Hakkında Bilgi

Bu çalışmada incelen örneklerin kaydedilen EPR spektrumları anizotropik bir çok çizgiden meydana geldiği için  $g^2$  ya da  $A^2$  değerlerinin açılara göre grafikleri bir bilgisayar programı ile çizilmiştir  $g^2$  ve  $A^2$  değerlerinin açılara göre değerlerinin hesabının yapılması için öncelikle kaydedilen spektrumlarda çizgi yerlerinin merkez alana göre ölçümleri yapılmıştır ve bu ölçüm değerleri bilgisayara girilmiştir.  $g^2$  ya da  $A^2$  değerlerinin açılara göre grafiğini çizen bu bilgisayar programı, birbiri ile ilişkili yedi alt program grubunun bir araya getirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu alt programları şimdi kısaca açıklayalım.

#### VeriOku

Veri sayısını ve verileri okuyan alt programdır. Veri satırındaki çizgilerin alan değerlerini mm olarak okur, ilgili hesaplama işlemini yapar ve grafik üzerine nokta olarak yerleştirir.

#### Grafik

Veri satırında girilen deneysel değerlerin VeriOku alt programında hesaplanan  $g^2$  ya da  $A^2$  değerlerini her üç eksen için açığa göre grafik üzerine noktalama olarak koyan alt programdır.

#### EğriUydurma (Curve Fitting)

Bu alt programda en küçük kareler yöntemi kullanılarak genelleştirilmiş doğrusal eğri uydurma yapılır. Burada  $g^2$  nin açığa göre değişimi sinüsel olarak tanımlanan doğrunun denklemi,

$$g^2(\theta) = P^2 \cdot \cos^2(\theta) + Q^2 \cdot \sin^2(\theta) + 2 \cdot R \cdot \sin \theta \cos \theta$$

kullanılır. VeriOku alt programından hesaplanan ve grafik üzerine aktarılan noktaların içinden sinüsel eğriye uyan nokta grupları seçilerek eğri uydurma alt programı çalıştırılır. Seçilen noktaların fonksiyona uydurulması ile çizgi grubunun P, Q ve R değerleri bulunur. Bulunan bu değerlerin bilgisayar ekran üzerinde görüntülenir.

**NoktaSeç**

Ekrandaki noktalardan çizgilerin belirlenmesini yapan altprogramdır.

**PQRGrafik**

Veri satırı ile girilen **NoktaSeç** alt programı, seçilen noktalara uyan fonksiyonun grafiğini çizen(sürekli çizgi) altprogramdır.

**GrafikCiz**

Okunan verileri grafik ve **PQRGrafik** alt programlarını çağırarak çizme işlemini gerçekleştirir.

**Yazdırma**

Veri değerlerine karşı hesaplanan  $g^2$  yada  $A^2$  değeri ile birlikte P, Q, R değerlerini ekrana yada kağıda yazdırmak için oluşturulan altprogram grubudur.

Bu programın yazılmasının temel amacı, çalışmış olduğumuz örneklerin EPR spektrumlarının çok çizgili olması ve çizgi gruplarının birbiri içine girmesidir. Elle yapılacak hesaplamalarda ve ölçülen çizgi grubunun çözümlenmesini yaparken hata yapma ihtimali ve zaman kaybı oldukça fazladır. Oldukça duyarlı işlem yapabilen ve grafik üzerinde sinüsel eğri gruplarının rahat bir şekilde tasnifini de kolaylaştırdığı gibi eksenlerde birbirlerini takip eden çizgilerin belirlenmesinde de ölçü oluşturur .

## EK-2

**Cu<sup>2+</sup> nin Dalga Fonksiyon Katsayılarını Bulan Program Listesi**

```

CLS
REM -- Bu program ortorombik bozulmuş oktahedral çevrede Cu(II) nin
REM -- temel hal dalga fonksiyonu parametrelerini bulur.
REM -- Programda sadece AX, AY, AZ, GX, GY ve GZ degerlerini degistiriniz.
REM ----- PARAMETRELER -----
AZ = 39.34: AX = 95.76: AY = 84.76
GZ = 2.0324: GX = 2.2573: GY = 2.099: GE = 2.0023
PX = 770.0408 / GX: PY = 770.0408 / GY: PZ = 770.0408 / GZ
REM -----
FOR I = 1 TO 8
READ P, Q, R
AX = P * AX: AY = Q * AY: AZ = R * AZ
FARK1 = ABS(AZ)
FOR B = .0001 TO 1 STEP .0001
A = SQR(1 - B ^ 2)
X = (2 / 7) * (A ^ 2 - B ^ 2)
Y = (1 / 14) * ((3 * A + SQR(3) * B) / (A - SQR(3) * B)) * (GY - GE)
Z = (1 / 14) * ((3 * A - SQR(3) * B) / (A + SQR(3) * B)) * (GX - GE)
N = ((SQR(3) * B) / (14 * A)) * (GZ - GE)
M = 4 * SQR(3) * A * B * (1 / 7)
AU = ((AY / PY - AX / PX) + (GX - GY) + Z + 2 * N - Y) / (2 * M)
K = X + ((GX + GY - 2 * GE) - Y - Z - (AX / PX + AY / PY)) / (2 * AU)
F = PZ * (-AU * K - 2 * AU * X + (GZ - GE) + Y + Z)
FARK = ABS(F - AZ)
IF FARK > FARK1 THEN 50
FARK1 = FARK: B1 = B: K1 = K: AU1 = AU
50 NEXT B
A = SQR(1 - B1 ^ 2)
DG = -2 * SQR(3) * A * B1 * (GX + GY - 2 * GE) / (A ^ 2 + 3 * B1 ^ 2)
PRINT "GX="; GX, "GY="; GY, "GZ="; GZ
PRINT "AX="; AX, "AY="; AY, "AZ="; AZ, " FARK1="; FARK1; "
PRINT "A="; A, "B="; B1, "AU^2="; AU1, "K="; K1, "DG="; DG
AX = P * AX: AY = Q * AY: AZ = R * AZ
NEXT I
DATA 1,1,1,-1,1,1,1,-1,1,1,1,-1,1,-1,-1,1,-1,-1,-1,-1,-1

```

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Samsun'un Havza ilçesinde doğdu. İlk,orta ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladı.1993 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde başladığı üniversite lisans öğrenimini 1997 yılında tamamladı. Aynı yıl Odokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans yapmaya başladı.1998 yılında Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat FakültesiFizik Bölümünde araştırma görevlisi oldu. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır

Eylül-2000

Recep BIYIK

