

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

GAMA ve UV IŞINLARINA TUTULAN ETHAN-1,2-DİSULFONİK ASİT
DİSODYUM TUZU VE THİRİPHENYLPHORANYLİDENE ETHENOL
MADDELERİNDEN OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROMETRESİ İLE İNCELENMESİ

ÖZGÜL KARATAŞ

Temmuz 2010

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

GAMA ve UV IŞINLARINA TUTULAN ETHAN-1,2-DİSULFONİK ASİT
DİSODYUM TUZU VE THİRPHENYLPHORANYLİDENE ETHENOL
MADDELERİNDEN OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROMETRESİ İLE İNCELENMESİ

ÖZGÜL KARATAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS

Temmuz 2010

Özgül KARATAŞ tarafından **Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS** danışmanlığında hazırlanan “**Gama ve UV Işınlara Tutulan Ethan-1,2-Disulfonik Asit Disodyum Tuzu ve Thriphenylphoranylidene Ethenol Maddelerinden Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi ile İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Orhan YALÇIN (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat ATIŞ (Nevşehir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS (Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../200..

Doç. Dr. Nurettin ACIR

Müdür

ÖZET

GAMA ve UV IŞINLARINA TUTULAN ETHAN-1,2-DİSULFONİK ASİT
DİSODYUM TUZU VE TRİPHENYLPHORANYLİDENE ETHENOL
MADDELERİNDEN OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROMETRESİ İLE İNCELENMESİ

KARATAŞ, Özgül
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS

Temmuz 2010, 82 sayfa

Bu çalışmada $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışınları ile ışınlanan ve UV fotolizine maruz kalan kimyasal bileşiklerden oluşan serbest radikaller Elektron Spin Rezonans (ESR) yöntemi ile incelendi. $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışınları ile ışınlanan Ethan-1, 2 disulfonik asit disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) ve Triphenylphosphoranylidene-ethenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) bileşiklerinin 115-300 K sıcaklık aralığında ESR spektrumları alındı. $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışınları ile ışınlanan Ethan-1, 2 disulfonik asit disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) ve Triphenylphosphoranylidene-ethenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) bileşiklerinin 115-300 K sıcaklık aralığında ESR spektrumları alındı. SO_2 ve PH radikalleri için spektroskopik yarıma faktörü g ve aşırı ince yapı sabiti A hesaplandı. Teorik ve deneysel olarak elde edilen bu değerler karşılaştırıldı ve grafikleri çizildi. Ayrıca deneysel olarak gözlenen spektrumlar simülasyon programı (winEPR) yardımı ile de bulundu.

Anahtar Sözcükler: ESR, serbest radikal, spektroskopik yarıma faktörü, aşırı ince yapı sabiti.

SUMMARY

INVESTIGATION OF FREE RADICALS FORMED IN ETHANE-1,2 DISULFONIC ACID DISODIUM SALT AND TRIPHENYLPHORANYLIDENE ETHENOL MATERIALS EXPOSED TO GAMA AND UV-RAYS BY ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) SPEKTROMETER

KARATAŞ, Özgül

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assistant Professor Dr. Erdal ARAS

July 2010, 82 pages

In this thesis, the free radicals which were irradiated with $^{60}\text{Co}-\gamma$ and consist of chemical compounds that were exposed by UV photolysis were investigated by Electron Spin Resonance (ESR) technique. ESR spectrums of Ethan-1, 2 disulfonic acid disodium ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) and Triphenylphosphoranylidene-ethenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) compounds irradiated by $^{60}\text{Co}-\gamma$ were taken between 115-300 K temperature ranges.

In $\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ single crystal, the radiation damage centres which were occurred by a $^{60}\text{Co}-\gamma$ source was determined as SO_2 radical and for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$ single crystal PH radical was determined. For SO_2 and PH radicals, values of hyperfine coupling constant A and spectroscopic splitting factor g was calculated. These values were compared with theoretical one and graphics were drawn. Furthermore, the spectras observed experimentally were also obtained by using a simulation program (winEPR).

Keywords: ESR, free radical, spektroskopik splitting factor, hyperfine coupling constant.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS'ın katkılarıyla gerçekleştirilmiştir. Gama ışınlarına tutulmuş bazı serbest radikallerin elektron spin rezonans (ESR) yöntemiyle incelenmesi ile ilgilidir.

Doğada serbest radikaller normal olarak bulunduğu gibi, sonradan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle de elde edilebilir. Çoğunlukla atom veya molekülün radikal özelliği taşınması, istenen bir durum değildir. Bu sebeple radikallerin oluşma mekanizmaları ve radikal parametrelerinin ortamlara göre değişiminin bilinmesi önemlidir.

Bu çalışmada $C_2H_4Na_2O_6S_2$ ve $C_{20}H_{15}OP$ kristalleri üzerinde inceleme yapılmış, elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca tezimin oluşmasında, deneysel ve teorik hesaplamalarda çok büyük emeği olan, engin bilgi ve tecrübeleri ile çalışmamda beni yönlendiren ve her türlü yardımlarını benden esirgemeyen saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Erdal ARAS'a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimdeki deneysel çalışmalarım boyunca maddi katkılarda bulunan ve beni destekleyen BAP'a (Proje No:FEB 2010/27) teşekkür ediyorum.

Son olarak, çalışmalarım ve tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyip her zaman yanımda olan sevgili aileme, özellikle kardeşim Öznur KARATAŞ'a sonsuz teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
ÖNSÖZ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
FOTOĞRAFLAR ve MALZEMELER DİZİNİ	xv
KISALTMA VE SİMGELER	xvi
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II. SPEKTROSKOPİ	3
2.1 Spektroskopi Nedir?	3
2.2 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans.....	5
2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR).....	6
2.3.1 ESR nedir?	6
2.3.2 ESR'nin tarihi gelişimi	7
2.3.3 ESR'nin uygulama ve çalışma alanları	9
BÖLÜM III. ELEKTRON SPİN REZONANS İLE İLGİLİ TEMEL KAVRAMLAR	12
3.1 Atomun Yapısı ve Paramanyetik Madde	12
3.1.1 Maddenin yapısı.....	12
3.1.2 Paramanyetik madde.....	13
3.2 Rezonans Kavramı	15
3.2.1 ESR'de rezonans koşulu	16
3.3 Larmor Presesyonu	18
3.4 Manyetik Moment, Açısal Momentum ve Spin	20
3.5 Atomik Hamiltoniyen Terimleri	25
3.5.1 Spin-Yörünge (ince yapı) etkileşmesi.....	26
3.5.2 g-çarpanı	29

3.5.3 Elektron Zeeman etkileşmesi.....	31
3.5.4 Çekirdek Zeeman etkileşmesi.....	33
3.5.5 Aşırı İnce Yapı (dipol-dipol) etkileşmesi	34
3.5.5.1 Bir dış manyetik alanda Aşırı İnce Yapı ve ESR.....	36
BÖLÜM IV. ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROSKOPİSİ	39
4.1 ESR Spektroskopisi	39
4.2 ESR Spektroskopisinin Genel Yapısı	42
4.3 ESR Spektroskopisinin Temel Elemanları ve Çalışma Prensipleri	43
4.3.1 Mikrodalga kaynağı	43
4.3.2 Dalga klavuzu	44
4.3.3 Kavite.....	44
4.3.4 Mıknatıs sistemi.....	45
4.3.5 Dedektör.....	46
4.3.6 Örnek oyuğu	46
4.3.7 Sihirli T.....	47
4.3.8 Faz duyarlı dedektör (FFD)	48
4.3.9 Ganyanometre	48
4.4 Deneysel Yöntemler	48
4.4.1 ESR İçin numune hazırlanması.....	48
4.4.1.1 Işınlamanın madde üzerindeki etkileri.....	49
4.4.2 Deneysel eksen takımının seçimi.....	50
4.4.3 ESR'de spektrum oluşumu	52
4.4.4 Çizgi sayısı, genişliği ve şiddet dağılımları	53
BÖLÜM V. ÜZERİNDE ESR ÇALIŞMASI YAPILAN MADDELER, BULGULAR	57
.....	57
5.1 Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum Tuzu ($C_2H_4Na_2O_6S_2$) Tek Kristalinin ESR Çalışması.....	57
5.1.1 Kristalin hazırlanması	57
5.1.2 Spektrumların alınması ve ölçülmesi.....	58
5.1.3 Radikalın tanımlanması	63
5.2 Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) Tek Kristalinin ESR Çalışması.....	69
5.2.1 Kristalin hazırlanması	69
5.2.2 Spektrumların alınması ve ölçülmesi.....	70
5.2.3 Radikalın tanımlanması	76

BÖLÜM VI. SONUÇ ve TARTIŞMA	78
KAYNAKLAR	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	$S = 1/2$ olan bir sistemin enerji değerleri	34
Çizelge 4.1	ESR spektrometrelerinin kullanıldığı bazı frekans aralıkları	40
Çizelge 4.2	ESR spektroskopisinde geçerli olan kristal sistemleri ve beklenen merkez sayıları	51
Çizelge 5.1	SO_2 radikaline ait g-değerinin θ° 'na göre, x,y,z-eksenindeki değişiminin ölçülen ve fit edilen (teorik) değerleri	66
Çizelge 5.2	SO_2 radikaline ait g-değerinin deneysel ve literatür değerlerinin karşılaştırılması	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	ESR ve NMR'daki parçacıkların yönelimleri ve frekans aralıkları	4
Şekil 3.1	Atomun yapısı.....	12
Şekil 3.2	Proton, elektron ve nötronun hareketi	12
Şekil 3.3	Manyetik alanın sıfır olduğu durumdaki spinlerin yönelimi	14
Şekil 3.4	Manyetik alanın sıfırdan farklı olduğu durumdaki spin yönelimi	14
Şekil 3.5	Bir atomun enerji soğurması ya da salması	16
Şekil 3.6	ESR'de rezonans oluşumu.....	17
Şekil 3.7	Manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapan manyetik moment	19
Şekil 3.8	Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki	20
Şekil 3.9	q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momenti.....	21
Şekil 3.10	Tek elektronlu bir sistemin manyetik alana yerleştirildiğinde enerji düzeylerindeki yarımla	25
Şekil 3.11	Elektronun çekirdek ve çekirdeğin elektron etrafındaki hareketi	26
Şekil 3.12	S=1 olan bir sistem üzerine uygulanan manyetik alan sonucu mümkün olan yönelimler	28
Şekil 3.13	$S_z = m_s = \pm 1$ ve 0 arasındaki yarımlar ve uygulanan bir B_0 manyetik alanındaki yarımla ilgili izinli geçişleri	28
Şekil 3.14	Bir serbest atomun B_0 alanı içindeki özellikleri	30
Şekil 3.15	Elektron açısal momentum vektörü (J) ile çekirdek açısal momentum vektörünün (I) toplam açısal momentum vektörünün (F) verecek şekilde çiftlenmesi	35
Şekil 3.16	Bir manyetik alanda aşırı ince yapı	36
Şekil 3.17	Manyetik alan B_0 'ın var olduğu yerde elektron spini $S = 1/2$ ile çekirdek spinin $I = \pm 1/2$ (örneğin, bir proton) birleştiği durum için	

	enerji seviyesi şeması.....	37
Şekil 4.1	ESR Spektroskopisinin genel bir görünümü	43
Şekil 4.2	Basit bir örnek oyuğu ve \vec{B}_1 manyetik alan çizgileri. a) Ayarlama deliği, b) Ayarlama vidası, c) Örnek deliği	47
Şekil 4.3	ESR Spektroskopisinde kullanılan sihirli T	47
Şekil 4.4	ESR’de deneysel eksen seçimi	50
Şekil 4.5	ESR spektrometresinin blok diyagramı.....	52
Şekil 4.6	ESR spektrumundaki bazı parametreler	53
Şekil 4.7	Binom katsayılarının belirlenmesi için Pascal üçgeni	54
Şekil 4.8	Çekirdek spini I=1 olan bir sistemdeki yarılmalar	54
Şekil 4.9	Dimetil malonik asidin ESR spektrumu ve şiddet dağılımı	55
Şekil 5.1	^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanan $\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ tek kristali ve ışınlama sonucu kristalde oluşturduğu radikal	57
Şekil 5.2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ tek kristalin 3 boyutlu görünüşü.....	58
Şekil 5.3	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), tek kristalinin oda sıcaklığında ve 30° ’deki spektrumu a) I. eksen b) II. eksen c) III. eksen d) yüksek sıcaklıktaki	59
Şekil 5.4	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), tek kristalinin I ekseninde, 0° ’deki spektrumunun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu	60
Şekil 5.5	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), tek kristalinin 150K ’de ve 0° ’deki spektrumu I ekseninde.....	61
Şekil 5.6	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), tek kristalinin 200K ’de ve 0° ’deki spektrumu I ekseninde	62
Şekil 5.7	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$), tek kristalinin 250K ’de ve 0° ’deki spektrumu I ekseninde	62

Şekil 5.8	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($C_2H_4Na_2O_6S_2$), tek kristalinin 300K'de ve 0^0 'deki spektrumu I ekseninde.....	63
Şekil 5.9	γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum ($C_2H_4Na_2O_6S_2$), tek kristalinin oda sıcaklığında ve III ekseninde 10^0 'deki spektrumu ve daha önceki çalışmaların karşılaştırılması	65
Şekil 5.10	SO_2 radikaline ait g-değerinin θ° 'na göre, eksenlerdeki değişiminin ölçülen ve teorik değerlerine göre grafiği a)x-ekseni b)y-ekseni c)z- eksteni	67
Şekil 5.11	SO_2 radikaline ait g-değerinin θ° 'na göre, x,y,z-eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerlerine göre grafiği	68
Şekil 5.12	^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanan $C_{20}H_{15}OP$ tek kristali ve ışınlama sonucu kristalde oluşturduğu radikal	69
Şekil 5.13	$C_{20}H_{15}OP$ tek kristalinin 3 boyutlu görünüşü	70
Şekil 5.14	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 0^0 'deki spektrumu I ekseninde	71
Şekil 5.15	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 50^0 'deki spektrumu I ekseninde.....	71
Şekil 5.16	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 70^0 'deki spektrumu I ekseninde.....	72
Şekil 5.17	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 90^0 'deki spektrumu I ekseninde.....	72
Şekil 5.18	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin I. Eksen 20^0 'deki spektrumun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu	73
Şekil 5.19	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin I. Eksen 30^0 'deki spektrumun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu	74

Şekil 5.20	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 300K'deki spektrumu	75
Şekil 5.21	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 200K'deki spektrumu	75
Şekil 5.22	γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinin 120K'deki spektrumu	76

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 4.1	Elektron Spin Rezonans spektrometresi	41
Fotoğraf 4.2	X-Band ESR sisteminin genel görünümü	42
Fotoğraf 4.3	Kavite	44
Fotoğraf 4.4	Kavitenin yerleştirilmesi ve elektromıknatıslar	45
Fotoğraf 4.5	Kristal dedektör ve kaydedici spektrometre	46
Fotoğraf 4.6	Ganyanometre	48
Fotoğraf 4.7	Kuartz kılcal tüpler	49

KISALTMA VE SİMGELER

a	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti.
B	Manyetik Alan.
CW	Sürekli Dalga.
E	Enerji.
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans.
ESR	Elektron Spin Rezonans.
F	Atomun toplam açısai momentumu.
\mathcal{H}	Hamiltoniyen.
I	Çekirdeğın açısai momentumu.
J	Elektronun toplam açısai momentumu.
L	Elektronun yörünge açısai momentumu.
m_e	Elektronun kütleсі.
m_p	Protonun kütleсі.
m	Manyetik kuantum sayısı.
MD	Mikrodalga.
MR	Manyetik Rezonans.
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans.
S	Elektronun spin açısai momentumu.
q	Yük.
ν	Işımanın frekansı.
ω	Larmor frekansı.
β_e, μ_B	Bohr manyetronu.
β_N	Nükleer manyetron.
μ	Manyetik moment.
μ_s	Elektronun spin manyetik momentı.
μ_L	Elektronun yörünge manyetik momentı.
μ_J	Elektronun toplam manyetik momentı.
μ_I	Çekirdeğın manyetik momentı.
μ_F	Atomun toplam manyetik momentı.
	Paralel Yön.

BÖLÜM I

GİRİŞ

Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. Birçok atomun son yörüngesinde tek sayıda elektron vardır. Dolayısıyla bu atomda elektronlar birbirlerinin oluşturdukları manyetizmayı nötralize edemezler ve bu atom ortamda güçlü manyetik alan olmadan da manyetizma nedeni olurlar. Bu özelliği gösteren atomlar için paramanyetik denir. Bu tür maddeler, manyetik momentleri sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu maddelerdir. Atoma, elektronlar ve çekirdek sürekli manyetik etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturur. Bu yöntem momenti kazandırır. O halde atomun manyetik momenti elektronların ve çekirdeğin manyetik momentlerinin toplamıdır.

Maddenin elektromanyetik radyasyon ile yapılan çalışmalar Manyetik Rezonans (MR) olarak adlandırılır. Manyetik Rezonans, maddenin sahip olduğu manyetik momentler ile manyetik alanın etkileşmesi ile enerji düzeyleri oluşturup bunlar arasında geçişler meydana getirme esasına dayanır. Manyetik rezonans; elektronların spin momentleri ile manyetik alanın etkileşmesi ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceliyorsa Elektron Spin Rezonans (ESR), çekirdeğin spin momentleri ile manyetik alanın etkileşmesi ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceliyorsa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) adını alır.

ESR, yörüngeler arası geçişleri yaptırmaz, çünkü enerjisi oldukça küçüktür ve sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir. Sisteme dışarıdan uygulanan durgun alanın yanı sıra, paramanyetik merkez içinde bulunan yerel manyetik alanlar da spin geçişlerini etkiler. Yerel manyetik alanların başlıca kaynakları eşleşmemiş elektronun etkileştiği çekirdekler ve yakında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. ESR spektroskopisinin inceleme alanına giren maddeler geçiş elementlerini içeren bileşikler ve çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile oluşturulan radikaller olabilir. İncelenen örnekler katı, sıvı ve gaz fazında olabilir. Yapılan çalışmalar mikrodalga bölgesinde olduğundan dolayı incelenen örneğe hiçbir hasar vermemektedir. Bu bölgedeki elektromanyetik dalganın enerjisi çok düşüktür. Bundan dolayı biyolojik örnekler de bu yöntem ile rahatlıkla incelenebilir. Bu özelliğinde dolayı da kullanılan birçok tekniğe göre üstünlüğe sahiptir.

Elektron Spin Rezonans tekniği ile ilgili çalışmaların başlangıcı eski zamanlara dayansa da radikal özellik gösteren numunelerin hazırlanması için yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça artmıştır. Fizik, kimya, biyoloji, arkeoloji, jeoloji... vb. gibi temel bilimlerde yapılan araştırmaların yanı sıra tıp, eczacılık, madde analizi, iyonlaştırıcı radyasyon... vb. gibi birçok çeşitli çalışma alanına sahiptir.

Bu alışmada Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ve bu teknik ile gama ışınlarına tutulmuş bazı serbest radikaller incelenmiştir. Örnekler gama ve UV ışınlarına maruz bırakıldıkları zaman meydana gelen serbest radikallerin deneysel teknikler ve simülasyon yöntemi ile tespiti yapılmış, radikallerin spektroskopik parametreleri ESR ve simülasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

BÖLÜM II

SPEKTROSKOPİ

2.1 Spektroskopi Nedir?

Atomların yapısı en doğru şekilde ancak atomik spektroskopik yöntemler ile anlaşılabilir. Yani herhangi bir yöntem (optik, NMR, ESR,...) ile atomun saldığı ya da soğurduğu ışınım enerjileri gözlenerek ve incelenerek atomun yapısı hakkında fikir edinilebilir [1].

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlmeye götürür. Bu nedenle, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür [2].

Bir örnekte bulunan atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani;

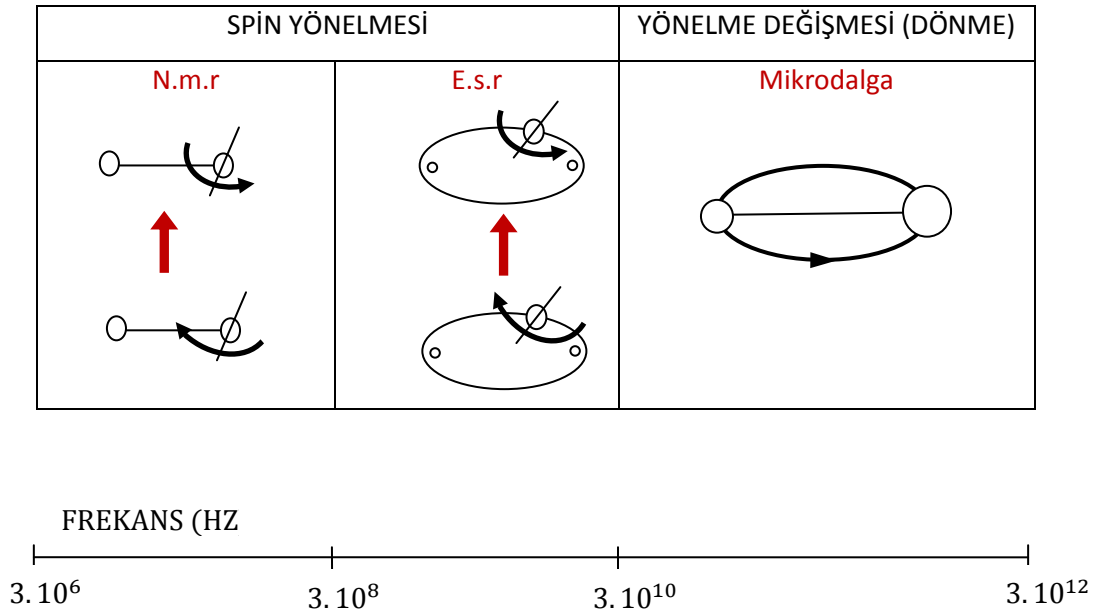
$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (2.1)$$

dir. Burada, h Planck sabiti, ν ışımının frekansıdır. E_1 ve E_2 ise iki düzeyin enerjileridir

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ j. s}$$

değerindedir. (2.1) bağıntısı ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse, elde edilen sonuca uygun olarak, bir hipotez ya da bir kuram kurulabilir. Bu hipotez ya da kuramdan yararlanarak atom, molekül ya da çekirdek hakkında bilgiler elde edilebilir. (2.1) bağıntısına göre, iki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir [2].

Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Elektronun manyetik alan ile etkileşmesi enerji bakımından çekirdeklere oranla 10^3 daha büyüktür ve bu elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölgesine düşer. Aralığın büyüklüğü, incelenmekte olan sistem içindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşmelere bağlıdır. Spinlerin hem kendi hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak yapılan çalışmalar da spektroskopi için önemlidir [3].



Şekil 2.1 ESR ve NMR'daki parçacıkların yönelimleri ve frekans aralıkları [4]

Spektroskopik yöntemlerde, maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara yönelik ele alınır. Spektroskopik yöntemlerde üzerine uyarıcı tanecik gönderilen (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) gönderilen örneğin uyarıcı taneciğe karşı davranışı ölçülür.

Yaygın olarak kullanılan spektroskopi çeşitleri;

1. Optik Spektroskopi,
2. Kızılötesi (infrared) Spektroskopisi,
3. Morötesi (görünür, ultraviole) Işık Spektroskopisi,
4. Raman Spektroskopisi,

5. Mössbauer Spektroskopisi,
6. Manyetik Rezonans (MR) Spektroskopisi,
 - Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR),
 - Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) [5].

2.2 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans

Manyetik rezonans; manyetik özelliğe sahip atom veya moleküllerin bir manyetik alan ile etkileşmesiyle elektromanyetik dalganın soğrulması sonucu maddelere ait özelliklerin elde edilmesi esasına dayanır. Maddelere ait manyetik özellikler hem çekirdekte hem de elektrondan kaynaklandığı için manyetik rezonans, iki temel başlık altında ele alınır. Bunlardan birincisi elektronun manyetik momenti ile manyetik alanın etkileşmesinin incelendiği Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da diğer bir deyişle Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), ikincisi ise çekirdek manyetik momenti ile manyetik alanın etkileşmesini incelendiği Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) tır [6].

Manyetik rezonans yönteminde çekirdek ve elektronların spinleri kullanılarak, moleküler yapının elektronik, dinamik ve reaktivlik açısından incelenmesi mümkün olabilmektedir. İncelemeler genelde yoğun fazlarda, yani çözelti ya da katı numunelerin yanı sıra gaz ve sıvı fazlarda da gerçekleştirilmektedir. Spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman;

- a) Rezonans çizgi genişliği,
- b) Rezonans çizgi şiddeti,
- c) Rezonans çizgi yarılmaları,
- d) Rezonans çizgi kayması,
- e) Rezonans çizgi şekli,
- f) Durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer [2].

2.3 Elektron Spin Rezonans (ESR)

2.3.1 ESR nedir?

Elektron Spin Rezonans (ESR) diğer bir adıyla Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR); atomik veya moleküler yörüngelerde bulunan çiftlenmemiş bir elektronun, sıfırdan farklı bir manyetik momente sahip olması ilkesine dayanır. Diğer bir deyişle; çiftlenmemiş elektronların, spinlerinin bir dış manyetik alanla etkileşmesini incelediği

için bu spektroskopik yöntemle Elektron Spin Rezonans (ESR) adı verilir. Genellikle mikrodalga frekansı bölgesinde manyetik alan içine yerleştirilmiş paramanyetik numune tarafından elektromanyetik radyasyon soğrulması ile ilgilenir. Bu soğrulma sadece belirli frekans ve manyetik alan birleşiminde ve numunenin karakteristik özelliklerine bağlı olarak gerçekleşir [7].

ESR olayı; serbest elektronun davranışının göz önüne alınması ile açıklanabilir. Kuantum teoriye göre, elektron manyetik momente yol gösteren açısal momentum ile yorumlanabilen bir spine sahiptir. O nedenle, elektronun taşıdığı negatif yük döndürülür ve dönen bir elektrik akımı meydana getirir. Dönen akım μ_s gibi bir manyetik momente neden olur; eğer elektron değişmeyen bir manyetik alana $B_0 \parallel z$ maruz bırakılıyorsa, elektrik alan ile manyetik moment aynı yönde yönelen bir tork çekimine neden olur. Sistemin enerjisi B_0 boyunca spin vektörünün izdüşümüne bağlıdır. Kuantum teori, bir elektron için sadece iki değer uygun olduğunun şart koşar, $S_z = \pm \hbar/2$, bunun anlamı manyetik moment uygulanan alan üzerinde sadece iki izdüşüme sahiptir. Dolayısıyla enerji seviyeleri bundan dolayı iki değere indirgenir. Eğer elektromanyetik radyasyon izinli enerjiler arasındaki ayırımı eşdeğer gelen frekans uygulanırsa, enerji elektromanyetik alandan soğurulur. Bu durum ESR' nin olayı olarak tanımlanır.

Bir atom veya bir molekül içine bağlanan elektronlar için, ESR olayı tümünde gözlenmeyecektir, çünkü elektron spinleri atomik veya moleküler yörüngeler içinde eşleşir, böylece hemen hemen net spin manyetizması sergilenmez ve madde diyamanyetik olarak adlandırılır. Bir atom veya bir molekül tek sayılı elektronlar sahip olduğu zaman, bununla birlikte, tam eşleşme açık bir biçimde mümkün değilse madde paramanyetik olarak adlandırılır. Bu durumda ESR gözlemlenebilir [8].

ESR metodu, farklı m manyetik kuantum sayılarıyla karakterize edilen elektronların enerji halleri arasındaki geçişlerin üretilmesini içerir. Dejenerelik bir dış manyetik alanın uygulanmasıyla kaldırılır. Genelde mikrodalga frekans bölgesinde olan geçiş frekansları uygulanan alanın şiddetine bağlıdır. Bu teknikte, farklı kuantum sayılarına sahip haller arasındaki geçişler doğrudan gözlenebilir [9].

Bunlardan da anlaşılacağı gibi;

- ESR sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir.
- Yörüngeler arası geçişleri yaptıramaz, çünkü enerjisi oldukça küçüktür ($10\mu\text{eV} - 140\mu\text{eV}$).

Spin geçişlerine etki eden kaynak;

- Sadece dışardan uygulanan manyetik alan değildir.
- Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlarda spin geçişlerini etkileyen kaynaklardır.

Bu yerel manyetik alanı oluşturan kaynaklar ise;

- Paramanyetik iyonun etkileştiği spini sıfırdan farklı olan çekirdekler,
- Elektronun yörüngesi,
- Yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir [10].

Bu haliyle de ESR paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir. ESR yöntemi ile herhangi bir paramanyetik madde incelenebilir ve yapısı aydınlatılabilir. ESR spektrumunun rezonans çizgi şiddeti, çizgi konum, çizgi genişliği ve çizgi yarılanması...vb. özelliklerinden yararlanılarak yorumu yapılabilir ve bilgi edinilebilir.

2.3.2 ESR'nin tarihi gelişimi

ESR spektroskopisi tekniğinin ünlü Stern-Gerlach deneyinin ilginç bir uzantısı olarak geliştiği söylenebilir. Maddenin yapısı ile ilgili en temel deneylerden biri olan Stern-Gerlach deneyi ile 1920'li yıllarda, atomun küreselliğine rağmen, atomun içindeki elektronun sahip olduğu manyetik momentin manyetik alan içinde sadece belirli yönelimler yapabileceği gösterilmiştir [11]. Daha sonra, Uhlenbeck ve Goudsmit [12] manyetik moment ile elektronun spin açısız momentumu arasındaki bağlantıyı bağdaştırmış, Breit ve Rabi [13] manyetik alan içinde bulunan bir hidrojen atomunda meydana gelen enerji seviyelerini tanımlamıştır. Rabi ve arkadaşları manyetik alan salınımları tarafından meydana gelen seviyeler arasındaki geçişleri incelemiş ve bu olay manyetik rezonansın ilk gözlemi olarak adlandırılmıştır.

ESR spin hamiltonyen parametrelerinin teorik hesaplamaları ile deneysel teknikteki gelişimi benzerlik içinde geliştirilmiştir. Daha doğrusu, ESR parametrelerinin teorisine katkı olarak önceki yıllarda yeni fikirler bulan çoğu bilim adamları bir de deneysel çalışmalarda bulunmuşlardır. İlk ESR fikri, 1945 yılında Zavoisky'nin [14] $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ numunesinden radyofrekansı soğrulma çizgisi saptaması ile gerçekleşmiştir. 133 MHz frekansı için 4.46mT manyetik alanında bir rezonans bulmuş ve bu durumda g faktörünü yaklaşık 2 olarak gözlemlemiştir. Zavoisky'nin paramanyetik rezonans soğrulmalarını gözlemlerken bulduğu bu sonuçlar Frenkel [15] tarafından da yorumlanmıştır. Sonra 100-300mT manyetik alanı içinde daha yüksek frekanslar (mikrodalga) ile yapılan deneyler ile yüksek frekansların ve alanların kullanılmasının daha yararlı olduğunu saptanmıştır.

Deneysel çalışmalardaki hızlı ilerleme askeri laboratuarlarda bulunan mikrodalga teknolojisinin gelişmesinden dolayı 2. Dünya Savaşı'ndan sonra mümkün olmuştur. 2. Dünya Savaşı sırasında tamamlanmış mikrodalga sistemleri ile 1946'dan sonra tekrar paramanyetik rezonansın kullanımı kolaylaştırılmıştır. Hemen hemen eş zamanlı ESR çalışmaları Birleşik Devletler'de (Cummerow ve Halliday) [16] ve İngiltere'de (Bagguley ve Griffiths) [17] tarafından yapılmıştır. Çoğu kuramcı ESR spektrumunun açıklanmasına katkıda bulunmuştur. Bunlar; Abragam, Bleaney, Pryce ve Van Vleck önemli kişilerdir. Ramsey (Ramsey,1985) ise manyetik rezonansın tarihi gelişimini özetlemiştir.

İlerleyen yıllarda ESR spektroskopisi hızla geliştirilmiş fakat fizikçilerin ilgi alanı kristallerin içindeki metal iyonlarının değişim çalışmaları olmuştur. O yüzden Penrose [18] tarafından 1949 yılında $I = 3/2$ çekirdek spininden dolayı 4 ESR rezonans çizgisine yarılan Cu(II) iyonu ile ilk aşırı ince yapı gözlemlenmiştir. 1950 lerin ilk zamanlarında organik kimyacıların π -radikalleri çalışmaları ESR ile ilgili olmuştur. 1953'te Weissman böyle bir radikalın ESR spektrumunu ve aşırı ince yapı bağlamını [19] gözlemiştir. 1953'te IrCl_6^{2-} [20] içindeki elementten dolayı meydana gelen aşırı ince yapı gözlemlemiş olan Ower ve Stevens önemli bir gözlem yapmıştır.

Sonradan ESR, organik radikaller ve biradikaller, açık kabuk dönüşüm metal iyonları ve gaz fazındaki küçük inorganik radikaller veya sırasıyla matris ayırma teknikleri ile yapılan çalışmalar olarak adlandırılan üç grup içinde yavaş yavaş gelişmiştir. 1960 ve

1980 yılları arasında sürekli dalga (CW) ESR, birkaç şirket için kullanılan ticari spektrometreler ile paramanyetik moleküller üzerindeki çalışmalar için geliştirilmiştir.

ESR içindeki ilk spin yankılanması 1958 yılında Blume tarafından ortaya atılmış [21] ve 1960 'larda Mims'in [22-26] grubu içinde Bell laboratuvarlarında yapılmıştır. 1956'da ilk elektron-nükleer çift rezonans deneyi (ENDOR) ise Feher tarafından gerçekleştirilmiştir [27,28] , fakat bu tekniğin önemli gücüne rağmen, sürekli olarak kullanıma sahip olması uzun bir zaman almıştır. Asıl teknolojik ilerlemeler, 1980'lerin ilk zamanlarında başlamış, 1986'da [29] ilk 2D-ESR deneyi ile daha yüksek mikrodalga frekanslarının ve daha yüksek manyetik alanların [30-33] kullanıldığı spektrometrelerin yapımı, tıptaki gelişimine yardımcı olmuştur.

Başlangıçta Fizik ve Kimya gibi temel bilimlerde kullanım aracı olarak kullanılan ESR günümüzde tıp ve başka alanlarda da kullanılmasıyla önemli bir yere sahip olmuştur. Bugün bu teknikler oldukça hızlı adımla geliştirilmektedir. Bu gelişmelerden dolayı, farklı çözümler ile ESR spektrumu elde etmek ve farklı değerleri ölçmek mümkündür. Buna göre; çok küçük izotropik ve anizotropik aşırı ince yapı terimleri ölçülebilir. İkinci olarak, sistemlerin rezonansları ile önceden ESR teknikleri tarafından çalışılmamış oldukça geniş etkileşimler gözlemlemek mümkündür. Üçüncü olarak, yüksek alan spektrometrelerinin ortaya çıkmasından dolayı, g-tensörleri öncekine göre çok daha yüksek doğruluk ile ölçülebilir [34].

2.3.3 ESR'nin uygulama ve çalışma alanları

Elektron spin rezonans, paramanyetik moleküllerin, daha da genel olarak paramanyetik hallerin elektronik ve geometrik yapılarının tespitinde önemli bir yöntem olarak kullanılır. Böylece molekül fiziğinde, önemli bir teknik haline gelmiştir. Bu yapısal tespitler özellikle aşırı ince yapı ve ince yapının gözlenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Çizgi genişlikleri ve durulma zamanlarından spinlerin hareketleri, molekül grupları ve bütün moleküllerle birlikte molekül reaksiyonları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu yöntemin çiftlenmemiş spinlerin yoğunluklarının tam tespitinde ve böylece spin alınganlıklarının ölçümünde özellikle kullanıldığı ifade edilmektedir [10].

Radikalin bir ortamda var olup olmadığı bu teknikle kolayca anlaşılmaktadır. ESR;

1. Elektronun g faktörü ve jromanyetik oranın hassas tespitinde,
 2. Terim diyagramının analiz edilmesi amacıyla taban ve uyarılmış haldeki atomların g faktörünün ölçülmesinde,
 3. Katı hal fiziği ve kimyada paramanyetik hal ve merkezlerin çeşitlerinin çalışılmasında,
 4. İyonik ve metalik kristallerle renk merkezlerindeki paramanyetik iyonlar, moleküler radikaller ve iletim elektronlarının araştırılmasında kullanılmaktadır.
- [8]

ESR çalışmaya uygun atom ve moleküllerin özellikleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

1. Katı, sıvı veya gaz fazında bulunan serbest radikaller. (Serbest radikal burada atom, molekül veya iyon içeren eşleşmemiş elektron olarak tanımlanır.)
2. Aktinit iyonlarını içeren geçiş iyonları.(Bunlar düzenli olarak beş veya yedi eşleşmemiş elektrona sahiptir.)
3. Katılarda çeşitli nokta kusurları.(Bu sınıfta en iyi bilinen F merkezlidir. Kristal ve cam içindeki negatif iyon boşluğunda bir elektron tuzaklanır. Elektron eksikliğinde (pozitif boşluk) paramanyetiklik varlığını gösterecektir.)
4. Bir tane eşleşmemiş elektrondan daha fazlasının olduğu sistemler.
 - a) Üçlü- durum sistemler. (Burada iki eşleşmemiş elektron arasındaki etkileşme kuvvetlidir. Bu sistemlerin bazıları üçlü yer durumda kararlıdır fakat çoğunun yaratılışı kararsız, uyarılma gerektiren, ya ısı ya da genellikle optiktir.)
 - b) Çift radikaller. (Bu sistemler aralarındaki etkileşmenin çok zayıf olduğu birinden diğerine yeterli uzaklıkta bulunan iki eşleşmemiş elektron içerir. Böyle bir sistem iki güçsüz serbest radikal etkileşmesi gibi davranır.)
 - c) Çoklu radikaller. (İkiden daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip türleri mevcuttur.)
5. İletim elektronları ile ilgili sistemler [35].

ESR, tek kristallerde oluşan radikallerin analizlerinin yanı sıra;

Fizik'te; alınganlık, yarıiletkenler, kusur merkezleri, serbest radikal konsantrasyonlarının ölçülmesinde ve manyetik merkezler ile manyetik alanların etkileşme enerjilerinin ölçümünde,

Kimya'da; ET- reaksiyon kinetiği, kataliz, moleküler magnetler., madde analizinde, İyonlaştırıcı Radyasyon'da; alan radyasyon dozimetresi, radyasyon zararları, ışınlanmış gıdalarda,

Malzeme Araştırması'nda; polimerler, camlar, süperiletkenler, korozyon, yaş tayininde,

Biyoloji'de; enzim reaksiyonu, ET- reaksiyonu, metal merkezleri, DNA ve RNA'daki genetik bilgilerin ortaya çıkarılmasında ve biyoteknolojik ürünlerin üretilmesinde,

Tıp'da; antioksidan ve oksidantların radikalik özelliklerinin tespitinde önemli rol oynamaktadır.

Ayrıca ESR;

- Radikalik reaksiyonların kinetiğinde,
- Tek kristallerde kristal alanları ve farmasotiklerin incelenmesinde,
- Düşük sıcaklıklarda yeniden birleşimde,
- Canlı dokularda ve akışkanlardaki serbest radikallerde,
- Polimer özelliklerinin belirlenmesinde,
- Serbest radikallerin korozyon sırasındaki davranışlarında,
- Arkeolojik yaş tayininde,
- Kaza dozimetresinde, Işınlanmış gıdaların tespitinde,
- Radyasyonun etkileri ve zararları araştırmalarında.

uygulama alanı haline gelmiştir. Ölçüm sırasında ESR merkezleri bozulmadığı için istenilen sayıda aynı örneğin tekrarlanabilir olması, yüzeysel olaylara karşı daha az duyarlı olduğu için kullanılan taneciklerinin belirli bir büyüklükte olma şartının olmaması, örnek hazırlama ve oda sıcaklığında ölçü alma işlemlerinin daha kolay olması ve tekstil... vb gibi organik maddelerin incelenmesinde de başarı ile kullanılması ile de diğer spektroskopik yöntemlere göre üstünlüğe sahiptir.

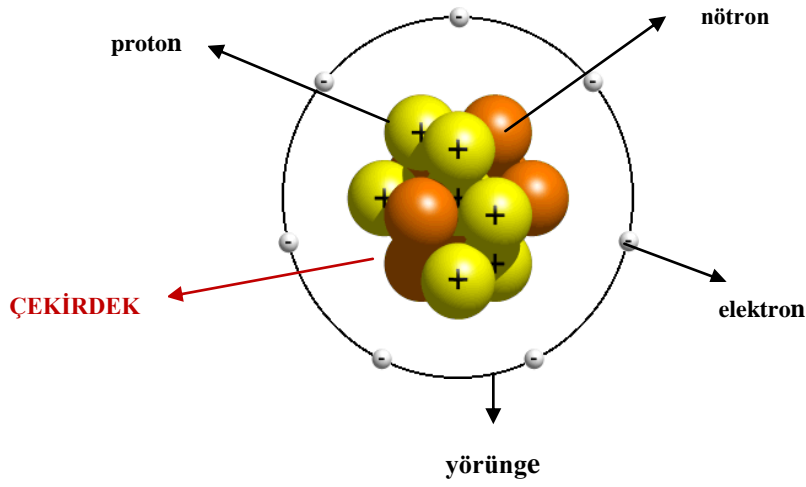
BÖLÜM III

ELEKTRON SPİN REZONANS İLE İLGİLİ TEMEL KAVRAMLAR

3.1 Atomun Yapısı ve Paramanyetik Madde

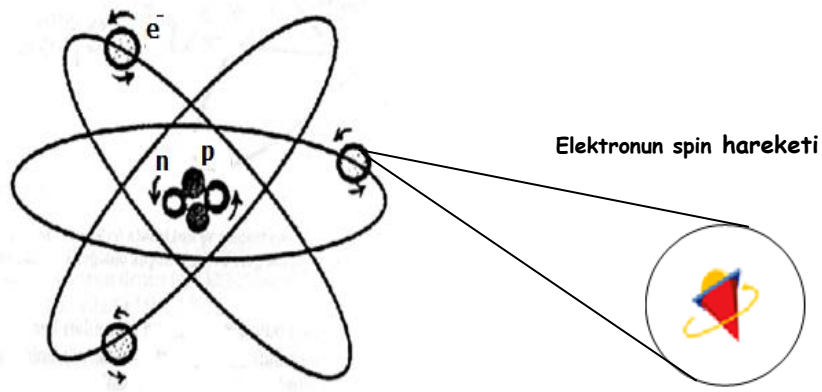
3.1.1 Maddenin yapısı

Maddeler, atomlardan meydana gelir. Atomlar ise; çekirdek (artı yüklü proton, yüksüz nötron) ve belli yörüngelerdeki eksi yüklü elektron diye adlandırılan parçacıklardan oluşur.



Şekil 3.1 Atomun yapısı [36]

Atomun çekirdeğinde bulunan proton ve nötronlar sadece kendi etraflarında dönerlerken, çekirdek çevresindeki yörüngelerde bulunan elektronlar hem kendi etraflarında, hem de belli yörüngelerde dönerler [37].



Şekil 3.2 Proton, elektron ve nötronun hareketi [37]

Modern atom teorisinin temel postulatlarından birisi de elektronun ve atom çekirdeğinde bulunan parçacıkların kendi eksenleri etrafında dönmeleridir. Bu harekete spin hareketi denir. Spin hareketi, atom bir manyetik alanın etkisinde değilse, rastgele yönelir. Bununla beraber, kuvvetli bir manyetik alan etkisinde, spin ekseninin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Çünkü spin hareketi yapan bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve kuvvetli manyetik alandan etkilenir.

Normalde elektronlar bağlı oldukları çekirdek etrafında dönerken kendi eksenleri etrafında da dönerler ve zıt yönde spin hareketi yapan elektron çiftleri şeklinde bulunurlar. Bunlardan birinin yerinden koparılması halinde geride tek bir elektron kalır. Buna çiftlenmemiş elektron denir. Bu elektron bir mıknatısçık gibi düşünülebilir. Gaz, sıvı ve katı bir maddenin ESR tekniği ile incelenmesinde; çiftlenmemiş elektronların, spinlerinin bir dış manyetik alanla etkileşmesi esas alınır. Diğer bir deyişle; atom veya molekülde çiftlenmemiş bir elektronun manyetik momentinin yön değiştirmesi söz konusudur. Burada temel nokta, incelenecek atom ya da molekülün paramanyetik özellik göstermesi gerektiğidir. Çünkü bir madde çiftlenmemiş bir veya bir kaç elektron içeriyorsa o madde paramanyetikdir. ESR sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir [10,37].

3.1.2 Paramanyetik madde

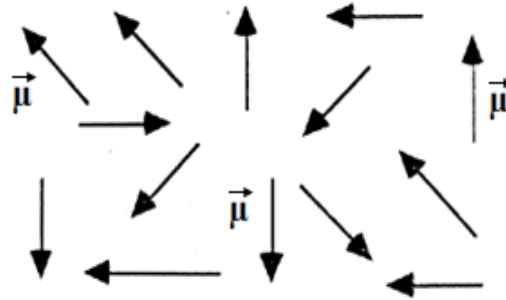
Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. Manyetik momentleri sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu yapı taşlarından meydana gelen maddeler mevcuttur. Birçok atomun son elektron çemberinde tek sayıda elektron vardır. Dolayısıyla bu atomda elektronlar birbirleri ile eşleştiklerinde geride çiftlenmemiş elektron kaldığından dolayı oluşturdukları manyetizmayı yok edemezler ve bu atom ortamda güçlü manyetik alan olmadan da manyetizma sebebi olur. Bu davranışı gösteren atomlar paramanyetik, bu özelliğe sahip maddeler ise paramanyetik madde olarak adlandırılır [38].

Maddeler manyetik alan içine koyulduğu zaman, manyetik alanda etkilenme özelliklerine göre; diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik maddeler olmak üzere üçe ayrılır. Paramanyetik ve ferromanyetik maddeler manyetik alana karşı duyarlıdır, fakat diyamanyetik maddeler son yörüngesinde çiftlenmiş elektron bulunduğu için

duyarsızdır. Ferromanyetik maddelerinde alınganlıkları paramanyetik maddelere oranla daha yüksek olduğu için yüksek enerjili etkileşme gözlenir [39].

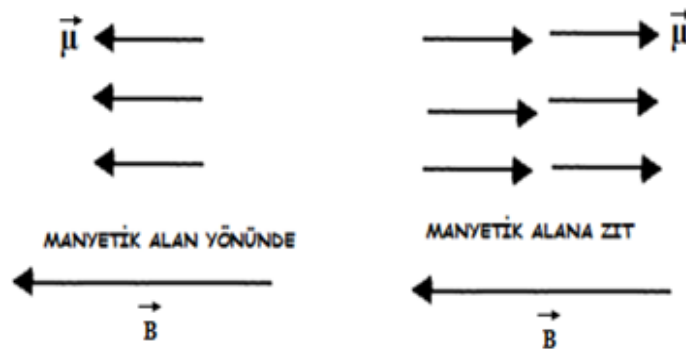
Paramanyetik maddeler mıknatıslanmaları çok zayıf ve bu mıknatıslanmaları da mıknatıslayıcı alan yönünde olan maddelerdir. Sıvı oksijen, ozon, krom... vb. maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Tabiatta doğal halleri ile bulunabildikleri gibi diyamanyetik maddelerde ışınlama yolu ile paramanyetik madde durumuna getirilebilir [39]. Bu tür maddeleri oluşturan atom ve iyonların büyük bir kısmında elektronların spin ve açılal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiler birbirini yok ederler.

Paramanyetik bir maddede; manyetik alan yokluğunda mıknatıslanma sıfırdır. Bu durumda dipol momentler geliş güzel yönlerde dağılırlar ve hepsi aynı enerjiye sahiptirler.



Şekil 3.3 Manyetik alanın sıfır olduğu durumdaki spinlerin yönelimi [37]

Madde, düşük sıcaklıkta çok yüksek dış etkili bir manyetik alana maruz kalırsa, bütün dipol momentler ya manyetik alan yönünde ya da buna zıt yönde yönelirler [37].



Şekil 3.4 Manyetik alanın sıfırdan farklı olduğu durumdaki spin yönelimi [37]

ESR, çiftlenmemiş elektronların spinlerinin bir dış manyetik alan ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkabilecek sonuçları incelediği ve bu özelliğe sahip maddeler de paramanyetik madde olarak adlandırıldığı için Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olarak da adlandırılmaktadır.

Paramanyetik özellik gösteren maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

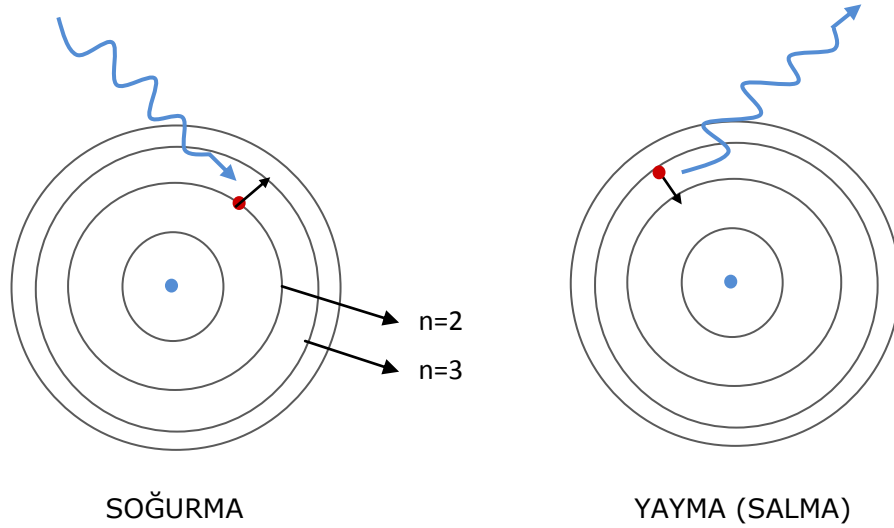
- Yapılarının bir parçasında paramanyetik atom içeren moleküller; özellikle nadir toprak elementleri ya da geçiş elementi atomu içeren atomlar durumunda paramanyetiklik iç elektronlardan kaynaklanmaktadır. Buna örnek olarak Fe^{3+} ya da $[Fe(CN_6)]^{3-}$ gösterilebilir.
- Çiftlenmemiş dış elektronu olan ve radikal olarak adlandırılan moleküller; bunlar kararlılırlar ve genelde iyi bilinen ve net bir şekilde ölçülebilen g çarpanı sebebiyle rezonans alanının kalibrasyonunda bir standart olarak kullanılırlar.
- O_2 , NO ya da NO_2 gibi taban veya naftalin gibi yarı kararlı uyarılmış üçlü halde olan, temelde üçlü halde bulunan moleküller; hayat süreleri 10^{-6} s ya da daha uzun olduğundan bu uyarılmış haller de geçici-hal ESR yöntemi kullanılarak çalışılabilmektedir.
- Diyamanyetik özelliğe sahip olan kimyasal bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda paramanyetik hale getirilen radikaller de olabilir [10,40].

3.2 Rezonans Kavramı

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelir. Klasik mekanikte sarkaç olayı ile bu açıklanabilir. Kuantum mekaniğinde ise, ışık ile maddenin etkileşmesi bu duruma örnektir.

Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen elektromanyetik ışığın frekansı da ayarlanabilir. Burada elektromanyetik ışığın frekansı atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman ya elektromanyetik dalgadan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır. Elektromanyetik ışık ile bir elektronu uyardığımızı düşünelim. Uyarılan elektron enerji kazanarak bir üst duruma geçer. Daha sonra kazandığı enerjiyi vererek taban durumuna geçer. Birinci durum enerji soğurulması, ikinci durum ise enerji salınması olarak

adlandırılır. Bu ikisi aynı ise rezonans durumu vardır. ESR sisteminde doğal frekans Larmor frekansı, dış etken ise mikrodalga (MD) 'dır. Rezonans olayı olduğu sıralarda enerji kaybı çok küçük olduğu için fark edilebilir durumdadır ve bu durumda incelenen örnek ile ilgili yapısal veriler elde edilir.



Şekil 3.5 Bir atomun enerji soğurması ya da salması [40]

Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir sistem üzerine \vec{B} manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin; spin kuantum sayısı $S = 1/2$ olan bir sistem düşünülürse manyetik momentler aralarında ΔE kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme kazanırlar. Eğer sistem üzerine ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga (MD) enerjisi uygulanırsa, sistem dış etkenden net bir enerji soğurur. İşte, net enerji soğurmasının oluşturan ve;

$$h\nu = \Delta E \quad (3.1)$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonansta rezonans koşulu denir.

Rezonans koşulu sağlandığında ESR uygun bir spin sisteminin soğurduğu enerjiyi gözlemler [2].

3.2.1 ESR'de rezonans koşulu

Bir atomdaki açısal momentum vektörleri kendilerini sadece özel bir eksene (kuantumlanma eksenine) göre belli bazı yönler doğru yönlendirebilirler. Yöne bağlı

kuantumlanma m manyetik kuantum sayısı ile tanımlanır. Uygulanan bir \vec{B} manyetik alanında bir atomdaki elektronların manyetik momentleri ve alan arasındaki etkileşme enerjisi, manyetik kuantum sayısının farklı mümkün değerleriyle tanımlanan enerji terimlerinin yarılmasına götürür [9].

Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan serbest bir elektronu ele alalım. Elektron manyetik alana koyulduğu zaman α ve β elektron spin durumları arasındaki enerji ayrılığına sahip olmak için manyetik momentin varlığı ile elektron spini bir nedendir. Değişmeyen manyetik alan \vec{B} 'yi z doğrultusunda elektron spini üzerine uyguladığımızı farz edelim. Manyetik momentin enerjisi, μ_z ve B_z arasındaki sayısal sonuç ile verilir, elektron spin enerjisi μ_z ile B 'nin yönelimine bağlı olarak [7];

$$E = \mu_z B_z \quad (3.2)$$

olacaktır. μ_z için daha önce bulunan değer yerine koyulursa;

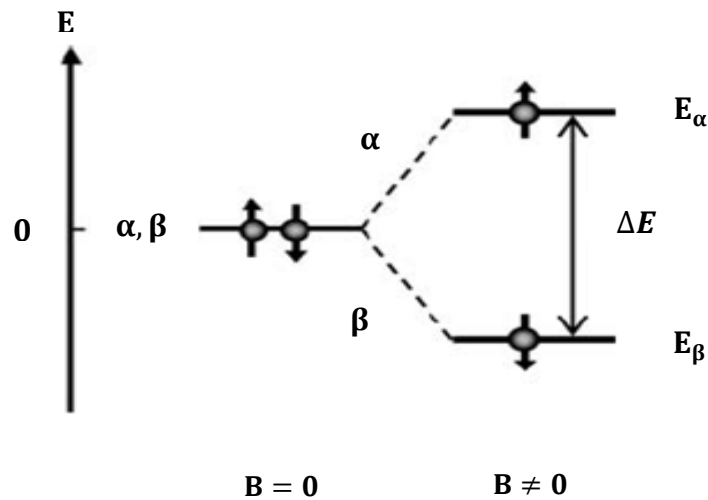
$$E = g\mu_B B_z S_z \quad (3.3)$$

Bulunur. $m_{S_z} = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer alacağı için bu değere karşılık gelen enerji değerleri;

$$E_\alpha = \frac{g\mu_B B_z}{2} \quad (3.4)$$

$$E_\beta = -\frac{g\mu_B B_z}{2} \quad (3.5)$$

gibi olur.



Şekil 3.6 ESR'de rezonans oluşumu [7]

Bundan dolayı elektronun manyetik momentinin manyetik alanda yönelmesi alan şiddetine bağlı olarak aşağıdaki gibi olur. Manyetik alan $B = B_0$ değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı (3.4) ve (3.5) bağıntılarından;

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B_0 \quad (3.6)$$

olacaktır. O halde;

$$h\nu_0 = g\mu_B B_0 \quad (3.7)$$

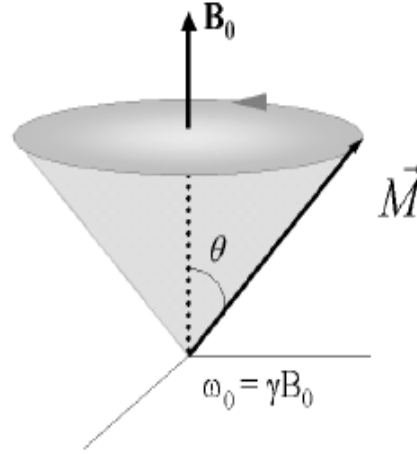
bağıntısı ile verilen ESR'de rezonans koşuludur.

Bu bağıntıya göre spin sisteminin soğurduğu net enerjinin gözlenmesi bir ESR spektrumu olarak bilinir. Bağıntıdaki B_0 'a rezonans alanı ve ν_0 'a da rezonans frekansı adı verilir.

Rezonans koşulu, manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile pratikte manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınırken manyetik alan rezonans koşulunu değiştirecek şekilde ayarlanır. ESR spektrometrelerinin çoğu ikinci özellikte planlanır [2].

3.3 Larmor Presesyonu

Bir topacın hareketi incelendiğinde, topacın kendi simetri eksenini etrafında bir spin hareketi yapmasının yanı sıra çekim alanı doğrultusunda (düşey) etrafında da bir presesyon hareketi yaptığı gözlenir. Bu hareketin aynısı bir dış manyetik alan içerisinde konan manyetik dipol momentlerinde de gözlenir. Manyetik dipol momentlerinin dış manyetik alan etrafındaki presesyon frekansına larmor frekansı denir. Buna atomun doğal frekansı da denir. Bu temel parçacıkların, atomların, moleküllerin dış manyetik alan içindeki davranışlarını açıklamada önemli yer tutar [40].



Şekil 3.7 Manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapan manyetik moment [6]

Paramanyetik bir madde durgun bir manyetik alan içine yerleştirildiğinde, manyetik momentler ω_0 (larmor frekansı) frekansıyla presesyon hareketi yaparak denge durumuna geçerler. Eğer durgun alana dik yönde ν frekansına sahip mikrodalga uygulandığı zaman, durgun alanın artması ile doğru orantılı olarak değişen ω_0 larmor frekansı ile aynı değeri alıyorsa bir enerji soğurması meydana gelir. Bu enerji her iki frekans değerlerinin birbirine yaklaşması ile artar ve frekanslar eşit olduğu zaman maksimum değere sahip olur. Bu olay manyetik rezonans olarak tanımlanır. Bu soğrulan enerji dış manyetik alanın yönü ve büyüklüğü dışında maddenin manyetik yapısına da bağlıdır. Sistem genellikle sonsuz bir manyetik alan bölgesinde değil sonlu bir alan bölgesinde rezonansa gelir.

Spinlerin larmor frekansı ω_0 ile B_0 (manyetik alan) arasında bir bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak; maddenin manyetik yapısını belirleyen etkileşme parametresi, spektroskopik yarılm faktörü, enerji yoğunluğu... vb. gibi parametreler elde edilir [6].

Presesyon hareketinin larmor frekansı spin dipol momenti için;

$$\omega_s = \frac{g_s \mu_B B_0}{h} = \gamma_s B_0 \quad (3.8)$$

Yörünge dipol momenti için;

$$\omega_l = \gamma_l B_0 \quad (3.9)$$

Elektronun toplam dipol momenti için;

$$\omega_j = \gamma_j B_0 \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir [40].

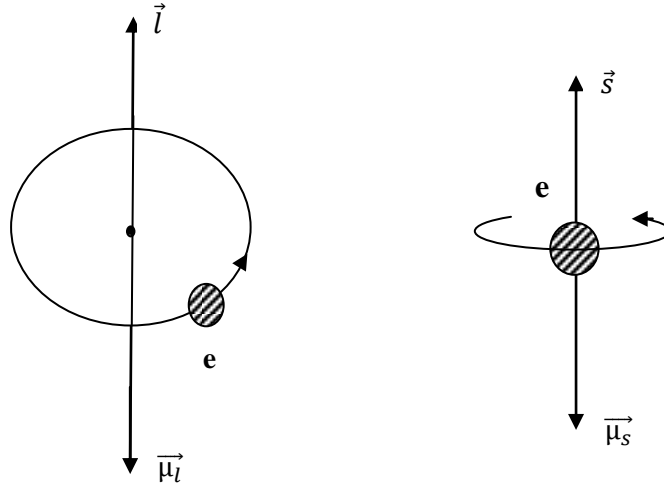
3.4 Manyetik Moment, Açısal Momentum ve Spin

Bir yörüngede hareket eden elektron, dairesel bir elektrik akımına eş değerdir. Elektrodinamikten dairesel bir elektrik akımının bir manyetik dipol alanı ürettiği bilinir. Dolanan elektronun da aynı şeyi yapacağı beklenir ve gerçekte de elektron böyle yapıp bir manyetik dipol momente sahip olmaktadır [9].

Klasik mekanik kuramına göre, alanı A olan bir dairesel alandan geçen i akımı, daire düzlemine dik doğrultuda ve akım şiddeti ile alanın büyüklüğüne bağlı olarak bir manyetik moment oluşturur. Yani;

$$\vec{\mu} = i A \hat{n} \quad (3.11)$$

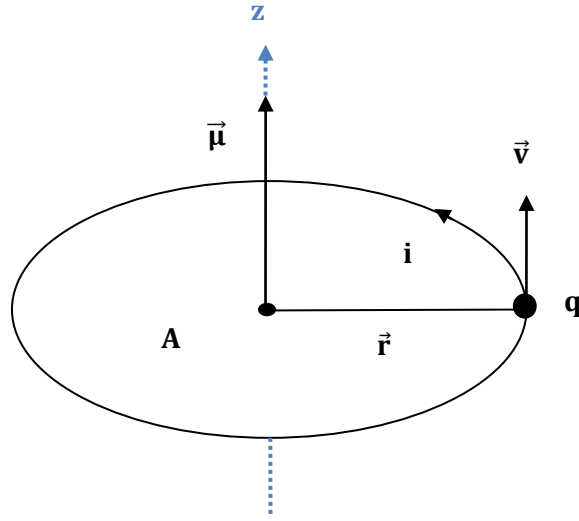
olarak ifade edilir.



Şekil 3.8 Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki [2]

O halde değişmez bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık, bu hareketinden dolayı bir manyetik momente sahiptir [2].

x-y düzleminde yarıçapı (dönme eksenine olan uzaklığı) r olan bir yörüngede sabit bir \vec{v} çizgisel hızıyla dolanan m kütleli, bir q parçacığını düşünülürse;



Şekil 3.9 q yüklü bir parçacığın r yarıçaplı çemberdeki dipol momenti [41]

Bu parçacık bir i akımı oluşturur.

$$i = \frac{qv}{2\pi r} \quad (3.12)$$

Parçacığın kapalı alanda oluşturduğu akım ve dolandığı kapalı yörüngenin alanı;

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (3.13)$$

(3.12) ve (3.13) denklemleri (3.11) denkleminde yerlerine yazılırsa;

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} qvr\hat{n} \quad (3.14)$$

elde edilir. Bu bağıntı m ile çarpılıp bölünürse;

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} mvr\hat{n} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Burada;

$$\vec{L} = mvr\hat{n} \quad (3.16)$$

ifadesi parçacığın dönme eksenine göre açısal momentumudur. Bu parçacığın açısal momentumu (\vec{L}) z yönündedir ve büyüklüğü;

$$L_z = mvr_z \quad (3.17)$$

olur. Parçacığın açısal momentumu ile dipol momenti birbirine paralel olduklarından, manyetik momentin büyüklüğü;

$$\mu_z = I \cdot A = \frac{q}{2m} m v r_z = \frac{q}{2m} L_z \quad (3.18)$$

olur. Parçacığın açısal momentumu ile manyetik momentleri arasında bir orantı vardır. Bu orantı katsayısına jromanyetik oran denir ve;

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (3.19)$$

ile gösterilir. (3.19) bağıntısına göre manyetik moment ile açısal momentum birbirine;

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (3.20)$$

ifadesi ile bağlıdır. Bir elektron yörünge ve spin hareketi olmak üzere iki dönme hareketine sahiptir. Yörünge hareketinden doğan yörünge açısal momentumu ile spin hareketinden doğan spin açısal momentumuna birer manyetik moment karşı gelir. (3.18) denklemini ($q=-e$, $m=m_e$) elektron spini için yeniden oluşturulduğunda;

$$\mu_z = -g \frac{e}{2m_e} S_z \quad (3.21)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre bir elektronda, spin açısal momentumuna daima zıt yönde bir manyetik moment karşı gelir. Benzer durum yörüngesel açısal momentumu içinde geçerlidir (Şekil 3.8).

Burada g elektron için spektroskopik yarıma faktörü olarak adlandırılır. g çarpanı çevresiyle ilişkili olmayan elektron (serbest elektron) için sadece spin açısal momentumu söz konusu ise;

$$g_s = 2,0023$$

dir. Göreceli Dirac denklemlerinin çözümü sonucu bu değer $g_s = 2,002319288$ olarak bulunmuştur [42]. Sadece yörünge açısal momentumu söz konusu ise;

$$g_L = 1$$

değerini alır. Fakat elektronun toplam manyetik momentine, hem yörünge hem de spin açısal momentumundan katkı geleceğinden g çarpanı her ikisinden gelen değerleri

içerir. Yukarıda elde edilen manyetik moment ifadesi elektron ve çekirdek spinleri için vektörel olarak;

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g_s \beta_e \vec{S} \quad (3.22)$$

$$\vec{\mu}_N = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdek ve elektronun yükleri zıt işaretlidir. Burada \vec{S} , elektronun spin açısal momentumu vektörünü, \vec{I} ise çekirdeğin spin açısal momentum vektörünü temsil etmektedir. g_s ve g_N sırasıyla elektron ve çekirdek için g-çarpanıdır. β_e ve β_N ise;

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2741 \times 10^{-21} \text{ erg. G}^{-1} = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ joule. T}^{-1}$$

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,0509 \times 10^{-24} \text{ erg. G}^{-1} = 5,0509 \times 10^{-27} \text{ joule. T}^{-1}$$

olmak üzere sırasıyla elektron ve çekirdeğin Bohr manyetronunu (β_e) ve Nükleer manyetronunu (β_N) ifade etmektedir. Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir parçacık, \vec{B} manyetik alanı içerisine yerleştirildiğinde, manyetik dipol moment $\vec{\mu}$ alanın eksenine etrafında presesyon hareketi yapar. Larmor presesyon frekansı ;

$$\omega = \frac{g\beta}{\hbar} B = \gamma_e B \quad (3.24)$$

dır. μ_s 'nin etkileşme enerjisi;

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_s B \cos\theta \quad (3.25)$$

dır. θ , manyetik dipolün eksenine ile uygulanan manyetik alan doğrultusu arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğinin sınırlamaları nedeniyle θ 'nın sadece belli değeri olur. Spini $S = 1/2$ olan bir elektron için θ 'nın mümkün iki değeri vardır. Bu durumlarda $\theta = 35^\circ 15'$ ve $\theta = 144^\circ 45'$ 'dir. Spin açısal momentumunun kuantumlanma eksenine üzerine izdüşümleri $1/2 \hbar$ ve $-1/2 \hbar$ verir.

Çiftlenmemiş bir elektronun alan doğrultusundaki bileşeni μ_B ise;

$$\cos\theta = \frac{\mu_B}{\mu_s} \quad (3.26)$$

dir. Buna göre denklem (3.25) ;

$$E = -\vec{\mu}_B \cdot \vec{B} \quad (3.27)$$

olur. Burada;

$$\mu_B = -g\beta m_s \quad (3.28)$$

dir. Eğer manyetik alan z-ekseni boyunca uygulanırsa ($\vec{B} = B_z \hat{k}$), elektron spini de z-ekseni boyunca kuantumlanacaktır.

Çizelge 3.1 $S = 1/2$ olan bir sistemin enerji değerleri [2]

S_z	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
E	$-\frac{1}{2}g\beta B$	$\frac{1}{2}g\beta B$

(3.28) denklemini (3.27)de yerine yerleştirilirse;

$$E = g\beta B_z m_s \quad (3.29)$$

olur. Elektronun spininin kuantumlanma koşullarına göre sahip olabileceği iki enerji düzeyi mevcuttur. Buna göre m_s 'nin alabileceği değerlere göre enerji ifadesi;

$$E_{m_s} = g\beta B_z S_z = g\beta B_z m_s \quad (3.30)$$

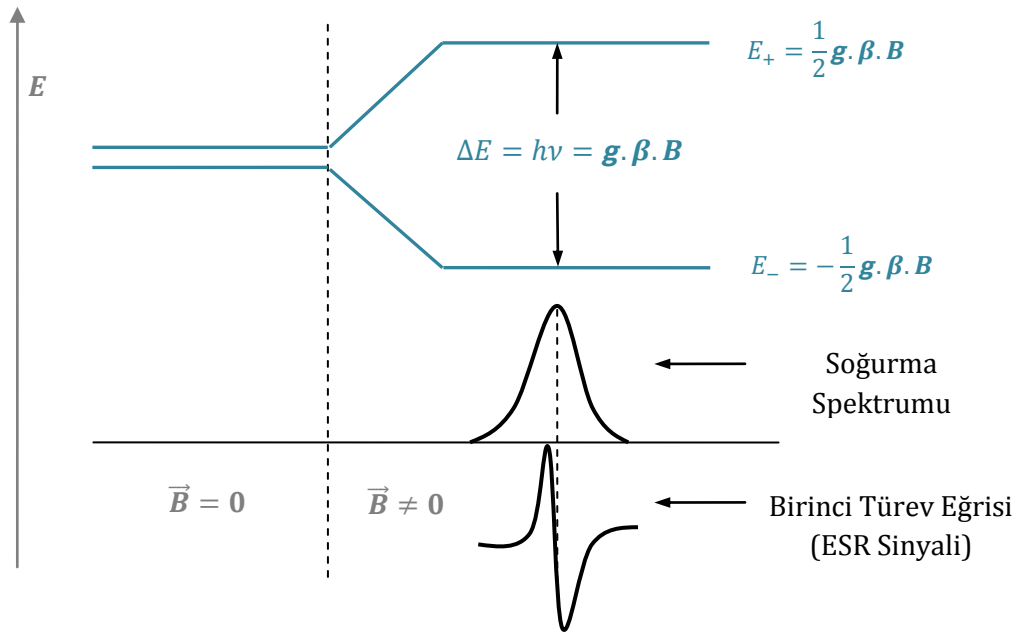
olacaktır. $m_s = \pm 1/2$ olduğuna göre, oluşan iki değer için enerji ve iki enerji düzeyi arasındaki fark $\Delta E = g\beta B_z$ kadar olur. Elektronu bu iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde Zeeman enerji düzeyleri arasındaki geçişler mümkündür.

Elektromanyetik dalganın frekansı ν ve h Planck sabiti olmak üzere;

$$\Delta E = h\nu \quad (3.31)$$

dir. Buna göre denklem eşitlendiğinde $h\nu = g\beta B_z$ olur ki elde edilen denklem, ESR için gerekli ve yeterli koşuldur [2,10].

Bu olay, ilk gözlemlendiği zaman sadece elektron spinini ile karşılaşıldığından adına ESR denmiştir, fakat sonraları açısal momentuma yörüngesel açısal momentumdan da katkı geldiği belirlendiği zaman da EPR demek daha doğru olmuştur [4,43].



Şekil 3.10 Tek elektronlu bir sistemin manyetik alana yerleştirildiğinde Zeeman enerji düzeyleri arasındaki yarıllama [41]

3.5 Atomik Hamiltoniyen Terimleri

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} + a\vec{I}\cdot\vec{J} - \vec{\mu}_J\vec{B}_0 - \vec{\mu}_I\vec{B}_0 - \dots \quad (3.32)$$

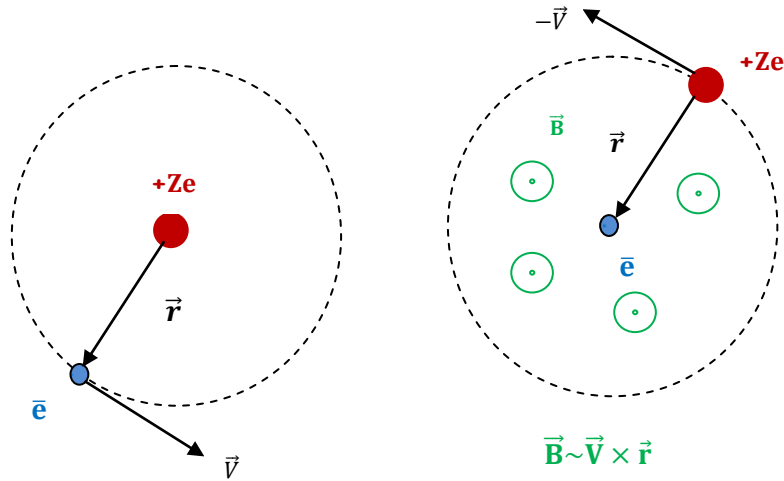
Yukarıda ifade edilen terimler atomik hamiltoniyenin sadece birkaç terimidir. İfade edilenler terimlerden ilk ikisi sırasıyla kinetik ve potansiyel enerji, üçüncüsü spin-yörünge etkileşme (ince yapı) terimi, dördüncüsü aşırı ince yapı (dipol-dipol) etkileşme terimi, beşincisi elektron Zeeman terimi ve altıncısı ise çekirdek Zeeman terimidir. ESR spektrometresinde bir spektrumu belirlemede bu dört terim etkili olmaktadır [1].

Bunlara ek olarak sıcaklığa bağlı spin-dönme ve kristal alan etkileri ile birçok terimi düşünmek mümkündür. Fakat bunların değeri diğerlerine oranla çok küçük olduğundan ihmal edilir [44]. ESR spektroskopisinde bir spektrumu belirleyen bu terimleri kısaca açıklayalım.

3.5.1 Spin-Yörünge (ince yapı) etkileşmesi

Spin-yörünge etkileşme terimi ESR spektroskopisinde farklı elektronların spin ve yörünge açısal momentleri arasındaki manyetik etkileşmeye uygulanır. Bu yüzden bununla sadece birden fazla çiftlenmemiş elektronu olan moleküller ya da moleküler hallerde karşılaşılır [39].

Bir atomun yörüngesinde bulunan elektron çekirdeğin oluşturduğu elektrik alan altında hareket etmektedir. Bu durum elektronun referans sisteminde bakıldığında sanki çekirdek elektronun etrafında dönüyormuş olacağından elektronun bulunduğu noktada bir etkin manyetik alan oluşacaktır.



Şekil 3.11 Elektronun çekirdek ve çekirdeğin elektron etrafındaki hareketi

Probleme Bohr modeli çerçevesinde yaklaşılacak olunursa, elektronun hissedeceği manyetik alan;

$$B = \frac{\mu_0}{2r} I \quad (3.33)$$

olacaktır. Burada r elektronun çekirdeğe uzaklığı, I ise görelî olarak dönen çekirdeğin oluşturduğu dairesel akımdır. Akımı birim zamanda geçen yük olarak yazılırsa;

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{Ze}{2\pi r/v} \quad (3.34)$$

bulunur. Buna göre manyetik alan;

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 Ze v}{4\pi r^2} \quad (3.35)$$

yazılabilir. Yörüngesel açısal momentumun $L = mvr$ olduğunun kullanılması ile (3.35) denklemi m ile çarpılıp bölünürse;

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m r^3} \vec{L} \quad (3.36)$$

elde edilir. Elektronun spin manyetik momenti bu manyetik alan ile etkileşecektir. Bu noktada spin manyetik momenti yazılacak olunursa;

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (3.37)$$

Buna göre spin-yörünge etkileşme enerjisi;

$$H_{s-y} = -\vec{\mu}_s \vec{B} \quad (3.38)$$

olur ve (3.36) ile (3.37) denklemleri yukarıda yerlerine yazılırsa;

$$H_{s-y} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \frac{\mu_0 Ze}{4\pi m r^3} \vec{L} \quad (3.39)$$

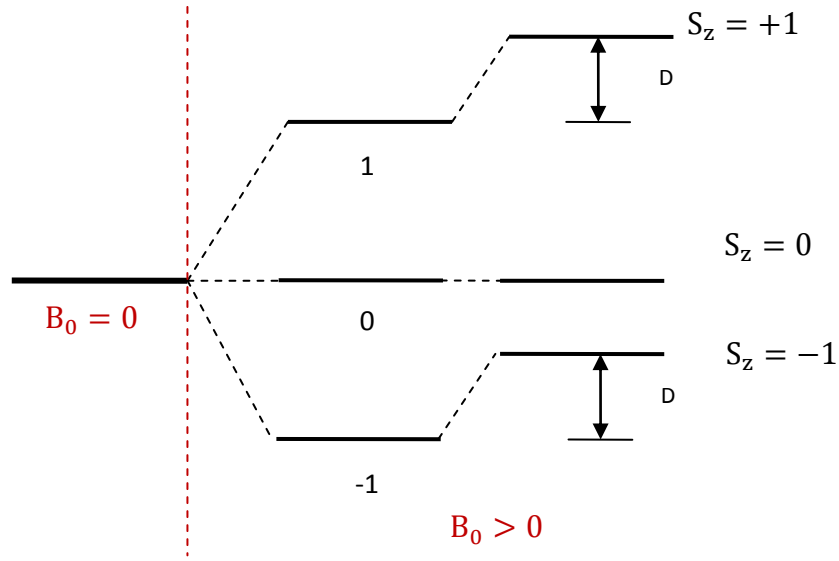
$$H_{s-y} = -\frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} \frac{g \mu_B \mu_0 Ze}{4\pi \hbar m} \quad (3.40)$$

olur. Burada $\frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3}$ ile orantılı olduğu açıktır [45].

Spin-yörünge etkileşmesi çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesiyle açıklanamaz. Bunun yerine, yörünge manyetik momenti ile elektron spin momenti arasındaki manyetik etkileşmeden kaynaklanır. Bu iki bileşenin paralel ya da anti paralel olmasına bağlı olarak enerji terimi bir miktar kayar. Yörünge momenti ve spin momentlerinin çiftlenimi iki açısal momentumun bir toplam açısal momentumu verecek şekilde eklenmesine götürür [9].

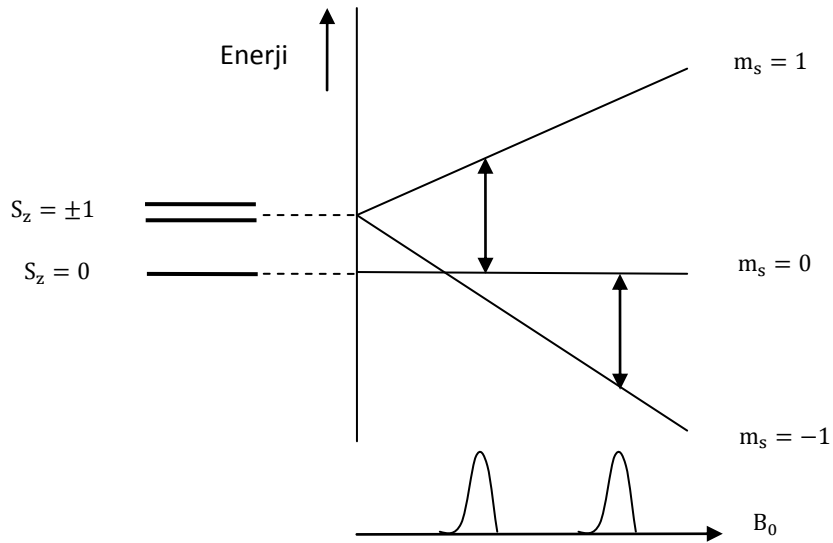
$S=1$ spinli bir parçacık ele alınırsa, $|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, uygulanan B_0 manyetik alanında böyle bir hal $m_s = 0$ ile ± 1 olan üç alt hale yarılar. Bu üç alt hal eş uzaklıdır ve $\Delta m = \pm 1$ olan geçişler için tek bir rezonans çizgisi gözlemenebilir. Bununla birlikte B_0 manyetik alanındaki yarılmaya ek olarak alt haller $S=1$ halini oluşturan iki elektronun

manyetik momentlerini dipol-dipol etkileşmesiyle kayarlar. Bu etkileşme sonucunda hissedilen fazlalık bir D manyetik alanına sebep olur.



Şekil 3.12 S=1 olan bir sistem üzerine uygulanan manyetik alan sonucu mümkün olan yönelimler [40]

$S_z = m_s \hbar = +1$ durumunda, fazlalık dipol alanı B_0 'a eklenir, $S_z = m_s \hbar = -1$ durumunda ise aynı miktarda çıkarılır. Bu, her iki durum için $m_s = 0$ durumuna göre enerjilerde bir artış anlamına gelir. $m_s = 0$ için dipolar alan B_0 'a dik yöneldiği için ortadaki ara seviye kaymadan kalır.



Şekil 3.13 $S_z = m_s = \pm 1$ ve 0 arasındaki yarılımlar ve uygulanan bir B_0 manyetik alanındaki yarılmasıyla izinli geçişleri [40]

Uygulanan B_0 alanı D dipolar alanından küçükse ve sıfıra gitme limit durumundaysa $S_z = \pm 1$ ve 0 olan alt haller arasındaki enerji farkı varlığını korur ve yukarıdaki grafiğin sol tarafı gibi olur. $B_0 \neq 0$ ise $\Delta m = \pm 1$ olan iki rezonans çizgisi beklenir ve bunlar spektrumda gözlenir. Bunların yarılmaları D dipolar alanın ve böylece de etkileşme enerjisinin belirlenmesine izin verir. İnce yapı böylece dış alan yokken bile üç izinli geçişle birlikte üçlü elektronik halin yarılmaya da sebep olacaktır. Uygulanan şiddetli bir alanda yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi sadece iki geçiş olacaktır [40].

Genellikle, serbest radikaller, zayıf bir spin-yörünge etkileşmesine sahip olmalarından dolayı, serbest elektronunkine yakın g-faktörü ile karakterize edilirler. Spin-yörünge etkileşmesi, paramanyetik merkezin g değerinin paramanyetik merkezin manyetik alan içindeki yönelmesine bağlı olmasına neden olur. Çünkü yörüngelerin belirli geometrik yapıları vardır ve manyetik alan yörüngelerin biçimini değiştirebilir [45,46].

3.5.2 g- çarpımı

$h\nu = g\beta B$ bağıntısı ile verilen rezonans koşulu, bir serbest elektronun manyetik momenti kullanılarak türetilmiştir. Eğer bir manyetik sistemde her çiftlenmemiş elektron ile uyuşan manyetik momentin büyüklüğü aynı ise, spektroskopide gözlenecek rezonansların tümü aynı rezonans alanında beklenir. Ancak birçok paramanyetik iyon ve yine birçok serbest radikallerde deneysel olarak gözlenen ESR spektrumları bu beklentinin yanlış olduğunu göstermiştir. ESR spektrumlarının rezonans alanlarının böyle bir değişim içinde olması, paramanyetik iyonların ve serbest radikallerin manyetik momentlerinin basitçe serbest elektron manyetik momentine eşit olmamasına bağlanabilir.

Gerçekte paramanyetik iyonlarda ve serbest radikallerde, manyetik momente daima yörüngesel hareketlerden bir katkı gelmektedir. Örnek olarak serbest bir elektronu ele alınırsa; (Bir atomun serbest olması demek, atomun içinde bulunduğu molekülse ya da kristal yapı tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmemesi demektir.) spin açısız momentumu ile yörünge açısız momentumu, toplam açısız momentum oluşturmak üzere değişik biçimde bağdaşırlar. En çok görülen bağlaşım biçimi Russel-Sounders'dir [47-49]. Buna göre toplam yörünge açısız momentumu;

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (3.41)$$

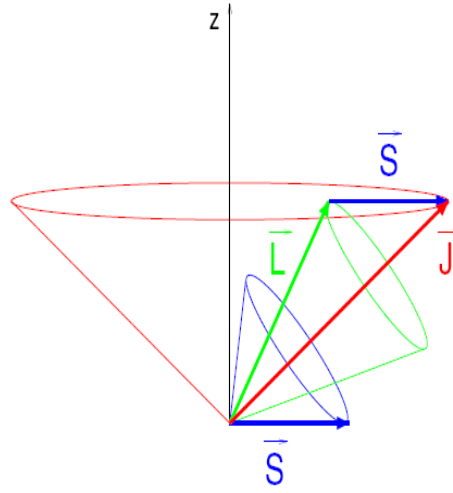
ve toplam spin açısal momentumu;

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (3.42)$$

ise toplam açısal momentumu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ olacaktır. \vec{J} toplam açısal momentumu ile uyuşan toplam $\vec{\mu}_j$ manyetik moment;

$$(\vec{\mu}_j)_z = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (3.43)$$

dır.



Şekil 3.14 Bir serbest atomun \vec{B}_0 alanı içindeki özellikleri

Eğer;

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \vec{J} \quad (3.44)$$

$$\vec{\mu}_L = -\beta \vec{L} \quad (3.45)$$

$$\vec{\mu}_S = -2\beta \vec{S} \quad (3.46)$$

ifadeleri (3.43) denklemde yerine yazılırsa;

$$g_j = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (3.47)$$

bulunur. Burada;

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = \frac{(J^2 + L^2 - S^2)}{2LJ} \quad (3.48)$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2SJ} \quad (3.49)$$

$$L^2 = l(l + 1) , \quad S^2 = s(s + 1) , \quad J^2 = j(j + 1) \quad (3.50)$$

bağıntılarından yararlanarak;

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.51)$$

Bu ifade spektroskopik yarılma çarpanıdır ve g ile ifade edilir. Katılardaki hareketler sıvılarda olduğu gibi düzgün olmadığından g bir tensördür. Genelde kristalde dik x , y , z eksenleri alınırsa bu eksen sisteminde g köşegen değildir, yani bu eksenler g 'nin esas eksenleri değildir. Bu yüzden g bir tensör olarak ele alınır [4].

Spektroskopik yarılma faktörü;

- Enerji seviyeleri hakkında,
- Moleküller arasında etkileşme,
- Moleküler dağılım,
- Yerel simetri,
- Komşu atomların yeri ve yapısı

hakkında bilgi verir [4].

3.5.3 Elektron Zeeman etkileşmesi

Elektron spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesinden kaynaklanan etkileşmedir.

$$\mathcal{H} = \beta g \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (3.52)$$

şeklinde ifade edilir. Birçok paramanyetik iyon ve serbest radikallerde manyetik moment vektörü etkin spin vektörüne paralel değildir. Bu nedenle, manyetik moment vektörü sistem üzerine uygulanan dış manyetik alanın yönelmesine bağlı olarak değişir. Bundan dolayı farklı g değerleri elde edilir. İncelenen örnek üzerine belirli açılarla manyetik alan uygulandığında elde edilen g -değeri değişmiyorsa izotropik denir ve bu durumda sistemin hamiltonyen ifadesi (3.52) denklemi ile ifade edilir. İncelenen örnek üzerine farklı açılarla manyetik alan uygulandığında yani açı değiştikçe farklı g -

değerleri elde ediliyorsa anizotropik denir. Örneğin anizotropik olması daha fazla bilgi elde edilmesini sağlar.

Genel de manyetik moment vektörü \vec{S} spin vektörüne bağlılığı;

$$\vec{\mu} = -\beta\vec{g}\cdot\vec{S} \quad (3.53)$$

ile verilir. Burada \vec{g} , gerçek, simetrik, ikinci dereceden (3x3) biçiminde bir tensördür. Böyle bir tensörün elemanları, seçilen koordinat sistemine bağlıdır. Örneğin bir (x,y,z) dik koordinat sistemine göre;

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

dir ve eksen takımının uygun biçimde seçilmesi ile kolayca köşegen duruma getirilebilir;

$$g_{ij} = g_{ij}\delta_{ij} \quad , \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{eğer } i \neq j \\ 1 & \text{eğer } i = j \end{cases} \quad (3.55)$$

(3.52) bağıntısı yardımı ile \vec{B} manyetik alanı içinde olan bir manyetik sistemi niteleyen enerji hamiltoniyenini yazılırsa;

$$\mathcal{H} = \beta\vec{B}\cdot\vec{g}\cdot\vec{S} \quad (3.56)$$

Bu denklemin daha açık ifadesi;

$$\mathcal{H} = [B_x \ B_y \ B_z] \cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

şeklindedir. Elektron spini doğrudan B ile etkileşmez. Enerji $\vec{B}\cdot\vec{g}$ 'nin büyüklüğüne ve doğrultusuna bağlıdır. $\vec{B}\cdot\vec{g}$ doğrultusunu \vec{h}^1 birim vektörü ve büyüklüğünü $B\cdot g^1$ ile gösterilirse;

$$\vec{h}^1 B g^1 = \vec{B}\cdot\vec{g} \quad (3.58)$$

olur. Burada g^1 sayısı molekülün etkin manyetik momentini tanımlar, spin ise \vec{h}^1 doğrultusunda kuantumlaşır. \vec{h}^1 doğrultusunda kuantumlaşmış iki durum vardır ve

enerjileri $\pm \frac{1}{2}g^1\beta B$ 'dir. Bu elektron spin düzeyleri arasındaki fark $\Delta E = g^1\beta B$ 'dir. Buna göre (3.58) denkleminde;

$$\Delta E^2 = g^{12}\beta^2 B^2 = \beta^2 (\vec{B} \cdot \vec{g}) (\vec{B} \cdot \vec{g}) \quad (3.59)$$

$$\Delta E^2 = \beta^2 \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} = \beta^2 \vec{B} \cdot \vec{g}^2 \cdot \vec{B} \quad (3.60)$$

olur. Burada \vec{g}^2 , g'nin karesi olan tensördür. Manyetik alanın yön kosinüsleri x, y, z eksenlerine göre l_x, l_y, l_z ise \vec{B} 'nin bileşenleri (Bl_x, Bl_y, Bl_z)'dir. Buna göre denklem (3.59) ve (3.60)'dan;

$$(g^1)^2 = [l_x, l_y, l_z] \cdot \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

g^1 'nün farklı yönelimlerinde ölçülmesi \vec{g}^2 'nin tensör elemanlarını verir. Örneğin xy düzleminde yön kosinüsleri ($\cos\theta, \sin\theta, 0$) olan bir durumdan ölçülmeye başlanırsa

$$g^{12} = g^{12}(\theta) = (g^2)_{xx}\cos^2\theta + 2(g^2)_{xy}\sin\theta\cos\theta + (g^2)_{yy}\sin^2\theta \quad (3.62)$$

yazılabilir. Bu deneylerden üç tensör elemanı ölçülür. Aynı tip ölçmeler xz ve yz düzlemleri için yapılırsa diğer elemanlar da elde edilir [4].

Bunlardan da anlaşılacağı gibi, \vec{g} yönelmeye bağlı olduğu için, bir spektrometrede gözlenen rezonans alan değerleri, örneğin manyetik alan içindeki yönelmesine bağlı olacaktır [4,39].

3.5.4 Çekirdek Zeeman etkileşmesi

Çekirdeğin spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesinden kaynaklanan etkileşmedir.

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B} \cdot \vec{I} \quad (3.63)$$

şeklinde ifade edilir. Elektron Zeeman etkileşmesi için tanımlanan ifadeler çekirdek Zeeman için de geçerlidir.

3.5.5 Aşırı İnce Yapı (dipol-dipol) etkileşmesi

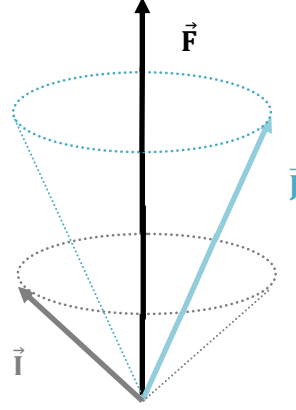
Bir sistemin ESR'de incelenebilmesi için çiftlenmemiş bir elektrona sahip olması gerekir. Çiftlenmemiş bir elektrona sahip paramanyetik merkez bir dış manyetik alana koyulduğunda tek bir ESR çizgisi veriyorsa, bu elektronun dış manyetik alanla etkileşmesinden kaynaklanır. Fakat deneysel olarak gözlenen ESR spektrumları birkaç çizgiden oluşur. Buna neden olan, elektronun yalnız dış manyetik alanla değil çevredeki diğer yerel manyetik alanlarla da etkileşmesidir. Çiftlenmemiş elektron, çevresindeki çekirdek spinini sıfırdan farklı olan çekirdeklerden dolayı oluşan manyetik alanın etkisinde kalır. ESR'de elektronun çevresindeki çekirdek spinini sıfırdan farklı olan çekirdeklerle etkileşmesiyle birden fazla spektrum çizgisi vermesi aşırı ince yapı olarak adlandırılır [42].

Aşırı ince yapı, eşleşmemiş elektronun yörüngesinde bulunan atomun çekirdek manyetik momenti ile eşleşmemiş elektronlar arasındaki etkileşme boyunca meydana gelir. Seçim kuralına göre ($\Delta M_I = 0$); sadece elektron geçişleri ile değişmeyen spin çekirdek yönelimi mümkündür. $I = \pm 1/2$ olduğu durumda sadece bu tür iki geçiş vardır. Dolayısıyla, ESR soğrulma çizgisi iki bileşene ayrılır. Çiftlenmemiş elektronlar birkaç atom içeren moleküler yörüngeler boyunca hareket ettiği zaman bulunan farklı atomlar ile elektronların etkileşmesi aşırı ince yapılarına sebep olur. Bu durumda spektral yapı oldukça karmaşıktır. Öyleyse genel olarak; çekirdek spinini I olan aşırı ince yapı bileşenlerinin etkileşmeleri $2nI + 1$ formülü ile tanımlanır [50].

Atom çekirdekleri $|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ kadarlık bir açısal momentuma sahiptirler. I çekirdek açısal momentumu en büyük ölçülebilir $I\hbar$ değerini alır. Bir μ_I manyetik momenti çekirdek açısal momentumuna bağlıdır. Bu ikisi $\mu_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} I$ ifadesiyle ilişkilidir. Çekirdek manyetik momenti ile çekirdek etrafındaki elektronun ürettiği manyetik alan arasında bir etkileşme enerjisi doğar. Çekirdeğin konumunda bir B_j manyetik alanı vardır. Bu, çekirdeğin manyetik momentini etkiler ve çekirdek spinini şekillendirir. Bu etkileşmenin sonucu, elektronları (J) açısal momentumlarıyla çekirdeğin (I) açısal momentini yeni bir F toplam açısal momentumuna bağlamaktadır.

$$F=J+I \quad (3.64)$$

Burada açısal momentumun mutlak değeri $|F| = \sqrt{f(f+1)}\hbar$ dır ve $F=J+I, J+I-1, \dots, J-I$ değerlerine sahiptir.



Şekil 3.15 Elektron açısal momentum vektörü (J) ile çekirdek açısal momentum vektörünün (I) toplam açısal momentumun vektörünü (F) verecek şekilde çiftlenmesi[9]

Vektör modelinde, I ve J vektörleri kuantumlu konumlarında F vektörü etrafında döner. Aşırı ince yapı seviyeleri J ve I kuantum sayılarıyla belirlenir. Aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı açığa çıkan fazlalık manyetik enerji;

$$E_{AİY} = -\mu_I B_J \quad (3.65)$$

dir. Burada B_J elektron kabuğu tarafından çekirdeğin konumunda üretilen manyetik alandır. B_J alanındaki çekirdek spinin her bir olası yönelimi belli bir potansiyel enerjiye karşılık gelir.

$$E_{AİY} = -\mu_I \cdot B_J \cos(\mu_I, B_J) \quad (3.66)$$

Yukarıdaki denklemde $|\mu_I|$ ifadesi iç $\mu_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} I$, $|\mu_I| = g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)}$ ifadesini yerine koyulursa;

$$E_{AİY} = -g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)} B_J \cos(I, J) \quad (3.67)$$

olur. Buradaki (-) işareti B_J ve J vektörlerinin antiparalel olması gerçeğinin bir sonucudur. Kosinüs teoremine göre;

$$\cos(I, J) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{I(I+1)}} \quad (3.68)$$

yazılabilir. Sonuç olarak aşırı ince yapı etkileşme enerjisi;

$$\Delta E_{\text{AİY}} = \frac{a}{2} [f(f + 1) - 1(1 + 1) - j(j + 1)] \quad (3.69)$$

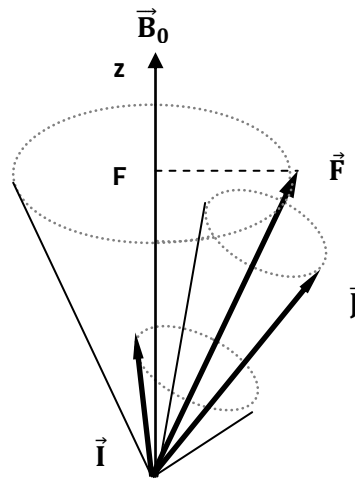
olur. Burada;

$$a = \frac{g_I \mu_N B_J}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (3.70)$$

dir. a aşırı ince yapı sabiti olarak adlandırılır [9].

3.5.5.1 Bir dış manyetik alanda Aşırı İnce Yapı ve ESR

Aşırı ince yapı etkileşmesinde önemli bir araç B_0 dış manyetik alanın varlığında optik spektrum çizgilerindeki yarılmamanın ölçülmesidir. Bu dış manyetik alan B_J iç alanına eklenir ve yarıma bu iki alanın büyüklüklerine bağlı olur. Eğer dış alan, içindeki atomun manyetik potansiyel enerjisi aşırı ince yapı terimlerinin enerji yarılmasıyla karşılaştırıldığında küçük kalıyorsa, aşırı ince yapının Zeeman etkisinden bahsedilir. Bu durumda J ve I açısal momentum vektörlerinin F' 'ye çiftlenmesi bozunmadan kalır. Eğer B_0 dış alanı yeterince kuvvetliyse, bu çiftlenim kalkar ve aşırı ince yapının küçük boyutu sebebiyle ince yapı durumundan çok daha küçük alanlarda sıkça meydana gelir. Aşırı ince yapıya göre 0.1 T genelde her zaman kuvvetli bir alandır.



Şekil 3.16 Bir manyetik alanda aşırı ince yapı [9]

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi F bileşke açısal momentumu B_0 etrafında döner. I ve J'nin dönme frekansı F'nin B_0 etrafında dönme frekansından oldukça büyüktür. Aşırı

ince yapı etkileşmesinde Zeeman etkisi $E_{Aiy} = -\mu_F B_0$ bağıntısı ile hesaplanabilir. Bir manyetik alanda aşırı ince yarılması sebebiyle atomik terimlerin kayması;

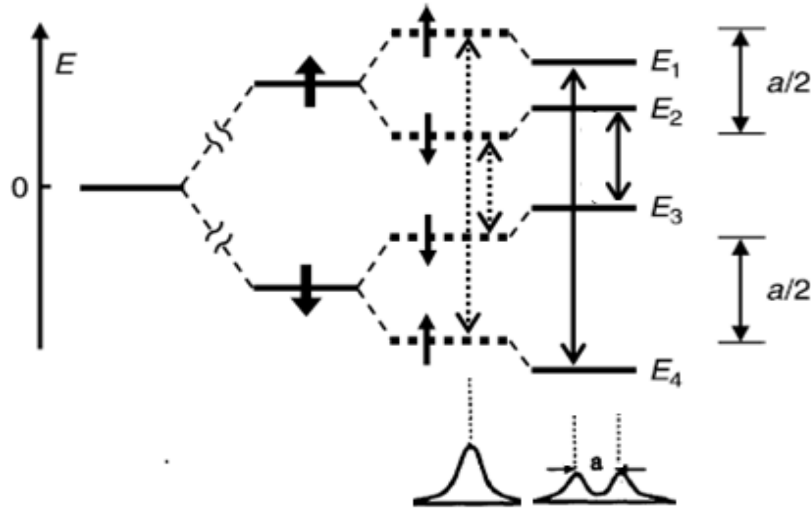
$$\Delta E_{Aiy} = g_F \mu_B B_0 m_F \quad (3.71)$$

ile verilir. Burada;

$$g_F = g_j \frac{F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{\mu_N}{\mu_B} \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \quad (3.72)$$

dir. $\frac{\mu_N}{\mu_B} = \frac{1}{1836}$ olduğu için birinci terime göre ikinci terim ihmal edilebilir. Zayıf bir alanda terim yarılması $2F+1$ eşit uzaklıklı bileşen verir [9].

I çekirdek spinli bir paramanyetik moleküler elektronun etkileşmesi için, bu çekirdek uygulanan alana ya da elektronun manyetik momentine göre $2I+1$ izinli yönelime sahip olacağından, aşırı ince yapı seviyelerinin sayısı $2I+1$ tanedir. Bu aşırı ince yapının mertebesi $10^{-3} - 10^{-4}$ civarındadır. $I=0$ (spinler sıfır) olan çok sayıda elektron vardır. Bu çekirdekler aşırı ince yapıya katkıda bulunmazlar. N tane eşdeğer çekirdek durumunda $N+1$ tane aşırı ince yapı bileşeniyle karşılaşılır. Bunların şiddet dağılımı, Pascal üçgeniyle verilir [41].



Şekil 3.17 Manyetik alan B_0 'ın var olduğu yerde elektron spini $S=1/2$ ile çekirdek spinin $I=\pm 1/2$ (örneğin, bir proton) birleştiği durum için enerji seviyesi şeması [7]

Şekil 3.17’de gösterilen kalın oklar manyetik alan yönü boyunca $S_z = \pm 1/2$ elektron spin bileşenlerini, ince oklar ise çekirdek spin bileşenlerini göstermektedir. Her bir elektron Zeeman spin seviyesi, aşırı ince yapı etkileşmesi ile çekirdek spini tarafından iki seviyeye yarılr. Aşırı ince yapı seviyeleri sonra çekirdek Zeeman etkileşme terimi tarafından değiştirilir (kalın çizgiler). Değişim $\pm 1/2 g_N \mu_N$ şeklindedir ve izinli ESR geçişleri tarafından birleştirilmiş seviyeler arasındaki enerji farkı üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. Elektron ve çekirdek Zeeman etkileşmeleri zıt işarete sahiptir. Bu örnekteki pozitif yüklü aşırı ince yapı sabiti a ’dır ve $a > g_N \mu_N B_0$ ’dır [7].

Bir elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi homojen ve homojen olmayan kısımdan oluşmaktadır. Homojen olmayan parça çekirdek ile elektron arasındaki etkileşmenin açığa bağlılığını ifade etmektedir ve aşırı ince yapı yarılmına neden olan dipol-dipol etkileşmesidir. Bu durumda elde edilen aşırı ince yapı anizotropik olarak da adlandırılır. Diğer taraftan homojen olan parça açıdan bağımsızdır ve aşırı ince yapı yarılmına neden olan Fermi etkileşmesidir. Bu durumda elde edilen aşırı ince yapı ise izotropik olarak da adlandırılır [40].

Katılarda moleküllerin hareketleri kısıtlı olduğu için aşırı ince yapı sabiti ve g çarpanı manyetik alanın doğrultusuna bağlıdır. Eğer özdeş atom içeren maddeler varsa, bunlarda aşırı ince yapı sabiti herhangi ardı ardına iki çizgi arasındaki uzaklığın ölçülmesiyle bulunabilir. Bunun için de $S=1/2$ olan ve buna benzer sistemler için pascal üçgeni kullanılır. Diğer durumlar için de üst üste yerleştirme yöntemi kullanılarak aşırı ince yapı sabiti ölçülebilir. Tabiki bu durum aşırı ince yapının büyüklüğünün orta ölçüde olması durumunda söz konusudur. Fakat aşırı ince yapı sabiti çok büyükse çizgiler düşük manyetik alana doğru kayar. Çok küçük olduğu durumda ise spin-iniş geçişleri gözlenir [4].

BÖLÜM IV

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROSKOPİSİ

4.1 ESR Spektroskopisi

Günümüzde ESR spektrometreleri birçok fizik ve kimya laboratuvarında standart spektroskopik aletlerden biri olarak kullanılmaktadır. Maddelerin manyetik özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmasında da önemli bir yere sahiptir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı da diğer spektroskopi aletlerine göre üstünlük göstermektedir [9].

ESR spektrometreleri $h\nu = g\beta B_z$ rezonans şartını sağlayacak şekilde planlanırlar. Bu denklemde ν ve B olmak üzere iki değişken vardır. Bundan dolayı ESR spektrometresi yapılırken iki şekilde yapılır. Birincisi manyetik alan (B) sabit tutulurken frekans (ν) değiştirilir. İkincisi frekans (ν) sabit tutulurken manyetik alan (B) değişken olacak şekilde planlanır. ESR spektrumlarının çoğu ikinci tipteki gibidir. Bunun nedeni manyetik alanı yüksek hassasiyette değiştirmek kolay olmasına rağmen, mikrodalga frekansını sürekli değiştirmek oldukça zordur. ESR spektrometresinde uygulanan alan homojen olmalıdır. Çünkü bunun aksi olduğunda elde edilen soğrulma spektrumu geniş olur. ESR spektrometreleri çeşitli frekans aralıklarında, farklı deneyler için kullanılırlar [39].

ESR deneyleri soğrulan enerji algılanarak yapılır. Algılamanın duyarlılığını arttırmak için düşük enerji durumundaki spinlerin sayısını mümkün olduğu kadar arttırmak gerekir. Bu da sıcaklığı düşürmek veya uygulanan manyetik alanı ya da her ikisini de yaparak arttırılır. Rezonans koşuluna göre B arttığında ν 'de artar, buna göre frekansın pratik olarak kolayca elde edilmesi deneyi sınırlar. Bundan dolayı 36000MHz'den daha büyük frekanslar elde etmek ve algılamak çok zordur [4].

ESR sisteminin temelinde rezonans kavramı yatmaktadır. Manyetik dipol momentlerin, manyetik alan ile etkileşmesi sonucu, her biri birer mıknatıs gibi davranır ve sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarırlar. Bu olaya elektron Zeeman etkisi veya Zeeman yarılması denir. Seviyeler arası mümkün geçişlere bağlı olarak bir ESR spektrumu gözlenir. Elektromanyetik dalga ile bir elektronun uyarıldığını düşünülürse, uyarılan elektron enerji kazanarak bir üst duruma geçer. Daha sonra kazandığı enerjiyi vererek taban durumuna geçer. Birinci durumdaki spektrum

çizgisi soğurulma, ikinci durumdaki spektrum çizgisi ise emisyon (salınım) çizgisi olarak adlandırılır. Bu iki çizgi aynı ise rezonans durumu vardır. ESR sisteminde doğal frekans larmor frekansı, dış etken ise mikrodalga (MD) dır. Rezonans olayı olduğu sıralarda enerji kaybı çok küçük olduğu için fark edilebilir durumdadır ve bu durumda incelenen örnek ile ilgili yapısal veriler elde edilir. Rezonans koşulu sağlandığında ESR uygun bir spin sisteminin soğurduğu enerjiyi gözlemler.

Çizelge 4.1 ESR spektrometrelerinin kullanıldığı bazı frekans aralıkları [51]

BAND ADI	FREKANS- ν (GHZ)	DALGABOYU - λ (mm)	ENERJİ - $h \nu$ (cm)	$g=2$ 'de REZONANS ALANI-B (tesla)
L-band	1	300	0.033	0.036
S-band	3	100	0.10	0.11
C-band	6	50	0.20	0.21
X-band	10	30	0.33	0.36
P-band	15	20	0.50	0.54
K-band	24	12.5	0.80	0.86
Q-band	35	8.6	1.2	1.25
U-band	50	6.0	1.7	1.78
V-band	65	4.6	2.2	2.32
E-band	75	4.0	2.5	2.68
W-band	90	3.3	3.0	3.22
F-band	110	2.7	3.7	3.93
D-band	130	2.3	4.3	4.64
G-band	180	1.67	6.0	6.43
J-band	270	1.11	9.0	9.64
İsim yok	600	0.50	20	21.4
İsim yok	1000	0.30	33	35.7

ESR spektrumu, manyetik alan şiddetinin mikrodalga frekansına karşı çizilen ışınımının soğrulma diyagramıdır. ESR spektrumunu elde etmek için iki yöntem kullanılır:

1. İlk geleneksel yöntem sürekli dalga metodu (CW) olarak adlandırılır. Düşük şiddetli mikrodalga radyasyonu sürekli olarak numune üzerine ışınlanır.
2. İkinci yöntemde yüksek güç mikrodalga radyasyonun kısa vuruşları numune üzerine gönderilir ve radyasyonun yokluğundaki tepki kaydedilir.

İlk yöntem daha sıklıkla tercih edilir. Burada soğrulmanın kendisi değil soğrulma eğrisinin türevi çizilir. O yüzden bir ESR spektrumu manyetik alan şiddeti yönü ile soğrulma çizgisinin türevidir.

ESR spektroskopisinde karşılaşılan durumların büyük çoğunluğunda, manyetik dipollerin % 99 'u spin açıl momentumdan dolayıdır, küçük bir kısmı yörüngesel katkıdır. ESR terimi spin açıl momentumun yanı sıra yörüngeden gelen katkıları da ifadeye katar [7].



Fotoğraf 4.1 Elektron Spin Rezonans spektrometresi [52]

ESR spektrometrelerinden, en yaygın olarak kullanılanı X – Band ESR Spektrometresidir. Bu spektrometrede uygulanan mikrodalga frekansı $\sim 9,5$ GHz'dir. Buna karşılık gelen manyetik alan değeri, spektroskopik yarımla çarpanı $g \cong 2$ olan örnekler için 0.33 Tesla'dır.



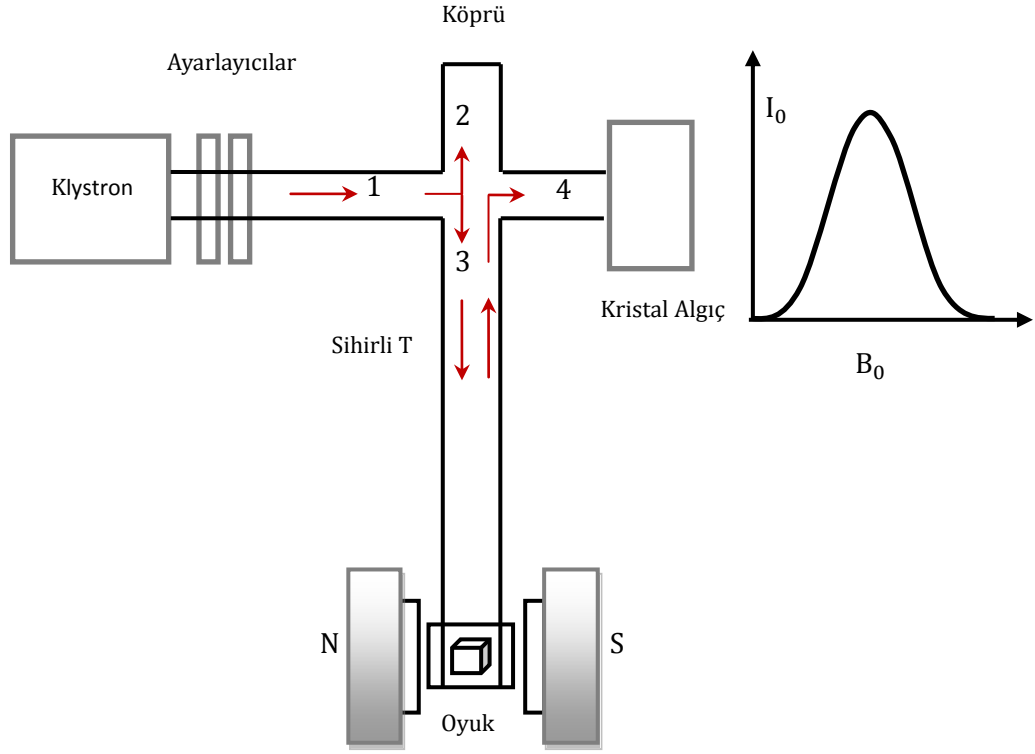
Fotoğraf 4.2 X-Band ESR sisteminin genel görünümü [52]

4.2 ESR Spektroskopisinin Genel Yapısı

ESR spektrometresi oluşturmak için dört temel sisteme ihtiyaç duyulur:

- Değişmez frekanslı, değişebilen genlikli monokromatik (tek renkli) mikrodalga kaynağı,
- Numuneye rehberlik eden mikrodalga gücünü örneğe uygulamaya yarayan dalga klavuzu ve numune ile gelen dalga arasındaki uygun eşleşmeyi sağlamak için tasarlanmış kavite,
- Homojen, ancak doğrusal olarak değişebilen bir dış manyetik alan oluşturacak mıknatıs,
- Mikrodalga ile ışınlanan numunenin tepkisini algılayan, mikrodalga alanından soğrulan enerjiyi ölçmek için dedektör [8].

4.3 ESR Spektroskopisinin Temel Elemanları ve Çalışma Prensipleri



Şekil 4.1 ESR Spektroskopisinin genel bir görünümü [2]

Spektroskopinin temel özellikleri; mikrodalga ışınım kaynağı (klystron), örnek konulan hücre (rezonans kavitesi-örnek oyuğu), örneğin bulunduğu yere elektromanyetik ışınımı taşıyan elemanlar, doğru akım manyetik alanı, algılayıcı veya osiloskoptur [4].

4.3.1 Mikrodalga kaynağı

Enerji düzeyleri arasında geçişler oluşturmak için gerekli enerjiyi sağlar. ESR spektrometrelerinde kullanılan frekans $\sim 9,5$ GHz 'dir. Mikrodalga kaynağı olarak klystron kullanılır. ESR'de bir oyuk içine konan spin sistemi üzerinde bir elektromanyetik alan oluşturacak bir klystron bulunur. Klystron tek renkli ışınımları üretir. Tespit duyarlılığını arttırmak için B_0 alanı modüle edilir. Mikrodalga enerjisinin gücü, evresi ve doğrultusu değişik ayarlayıcı ve evre kaydırıcı gibi araçlarla kontrol edilir [2].

4.3.2 Dalga klavuzu

Dalga klavuzu; mikrodalga iletim elemanıdır. Klstron tarafından üretilen ışınımları örneğin bulunduğu hücreye iletir. Dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan yapılmış, kenar uzunlukları ışınımların dalga boyuna uygundur. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın ya da gümüş kaplama yapılır. Bir dalga klavuzuna, klystrondan mikrodalga enerjisi yollandığı zaman dalga klavuzu içinde yayılmış elektrik ve manyetik alan gözlenir. ESR sistemlerinde manyetik alan etkileşimleri gözlenir ve bundan dolayı manyetik alan bileşeni maksimum, elektrik alan bileşeni minimum olmalıdır. Elektrik alan bileşeni daima dalga klavuzunun geniş yüzeyine diktir ve dalga klavuzu boyunca her yarı dalga boyunda en büyük ve en küçük değerini alır. Manyetik alan bileşeni geniş yüzeye paraleldir ve elektrik alan bileşeninin minimum olduğu yerde maksimum değer alır [2].

4.3.3 Kavite

Kavite; incelenecek olan örneğin koyulduğu yerdir. Görevi içinde mikrodalga enerjisini depolamaktır. Kavite içine numune ile birlikte mıknatısların arasındaki bölgeye yerleştirilir. Dikdörtgen prizması şeklindeki metal bir kutudur. X-band kavitesinin boyutları $1 \times 2 \times 3 \text{ cm}$ ebadındadır. Üzerinde ölçüm yapılacak örnek hacim bakımından küçük olmalıdır ve kavitenin alt ve üst yüzeyinde bulunan boşluklara dik biçimde yerleştirilmelidir. Kavitenin boyutlarına karşı gelen uzunluğun yarı genişliğindeki frekansa temel rezonans frekansı denir. Bu frekans kavitenin boyutunun artması ile azalır [2, 39].



Fotoğraf 4.3 Kavite [52]

Kavitede depolanan enerji Q kalite faktörü ile karakterize edilir. Q faktörünün artması demek spektrometrenin hassalığının artması demektir. Q kalite faktörü;

$$Q = \frac{2\pi (\text{Depolanan enerji})}{\text{Harcanan enerji}} \quad (4.1)$$

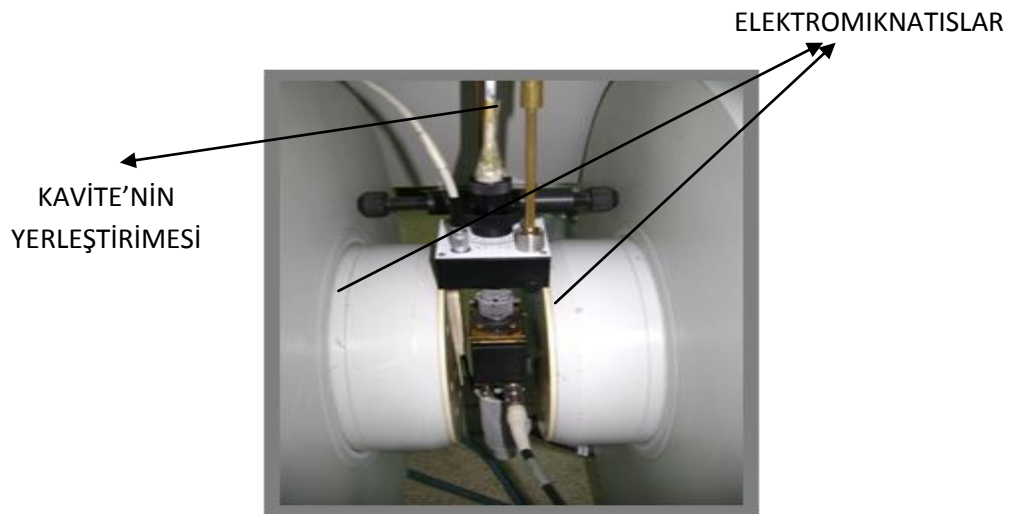
olarak ifade edilir. Burada harcanan enerji kavitenin duvarlarından harcanan enerjidir. Çünkü kavite içerisindeki mikrodalgalar, kavitenin duvarlarında elektrik akımı oluşmasına sebep olurlar ve bunun sonucunda da kavitenin duvarlarında ısınma meydana gelir. Bu kalite faktörü;

$$Q = \frac{\nu_{rez}}{\Delta\nu} \quad (4.2)$$

ifadesinden de deneysel olarak hesaplanabilir. Burada ν_{rez} rezonans frekansı, $\Delta\nu$ ise rezonans çizgisinin yarı genişliğidir [50].

4.3.4 Mıknatıs sistemi

Sistem üzerine uygulanacak olan şiddetli manyetik alanı oluşturan bir sistemdir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı elektromıknatıslardan yararlanır. Rezonans olayını gerçekleşmesi için gerekli olan manyetik alanı sağlar. Kavite mıknatıs kutuplarının arasında tam ortaya gelecek şekilde yerleştirilir ve mikrodalganın manyetik bileşenin dik olması sağlanır [2].



Fotoğraf 4.4 Kavitenin yerleştirilmesi ve elektromıknatıslar [52]

4.3.5 Dedektör

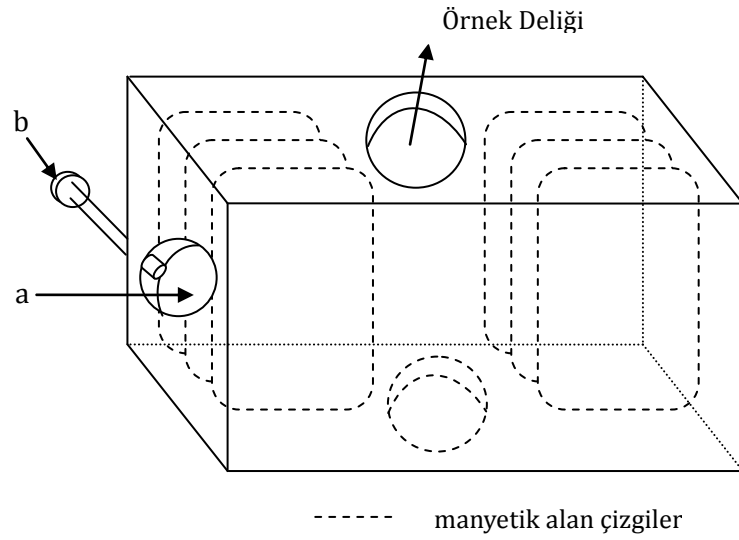
Manyetik sistem tarafından soğurulan enerjiyi algılayan bir sistemdir. İncelenen örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisinin gözlenmesi, B_0 manyetik alanını yavaş yavaş değiştirerek dedektörün kristal akımının gözlenmesine dayanır. Yani, manyetik alan rezonans değerine yaklaştıkça, örnek mikrodalga enerjisi soğuracağı için rezonans oyuğu aracılığı ile dedektör akımı düşecek ve tam rezonans durumunda en düşük değerine ulaşacaktır. Bu mikrodalga gücündeki değişimler bir kristal dedektör tarafından ölçülür ve bu dedektörün çıkış sinyali bir kaydediciyi içeren spektrometre ile kaydedilir [2].



Fotoğraf 4.5 Kristal dedektör ve kaydedici spektrometre [52]

3.3.6 Örnek oyuğu

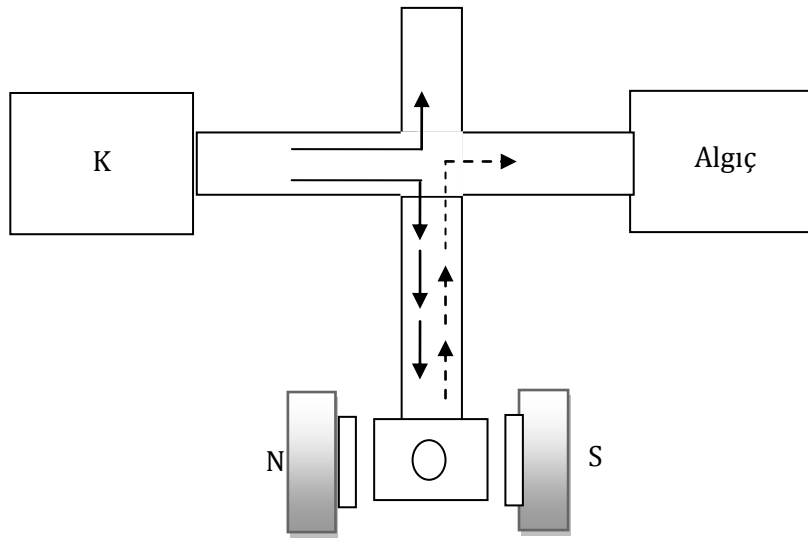
İncelenecek paramanyetik sistemin içine konduğu basit bir örnek oyuğu Şekil 3.3'de görülmektedir. Burada a ayarlama deliği, b ayarlama vidasıdır ve c deliği de örneğin oyuk içine yerleşmesi için ayrılmıştır. Elektromanyetik dalga, ayarlama deliğinin bulunduğu yüzeyden oyuk içine girer ve karşı yüzey kapalı olduğu için oyuk içinde yansyarak bir kararlı dalga deseni oluşturur. Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni, oyuğun geniş yüzeyine paralel ve oyuğun ortasında en büyük değerini alır [2].



Şekil 4.2 Basit bir örnek oyuğu ve \vec{B}_1 manyetik alan çizgileri. a) Ayarlama deliği, b) Ayarlama vidası, c) Örnek deliği [2]

4.3.7 Sihirli T

ESR spektrometrelerinde oyuğa gelen enerji ile oyuktan yansıyan enerjinin birbirinden bağımsız olarak ayarlanması köprü düzenekleri ile yapılmaktadır. Diğer bir adı dalga söndürücüdür. Klystrondan gelen mikrodalganın rezonans kavitesine yönelmesine ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalganın kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır. Şekil 3.4’de ki köprü genel olarak iki tane T biçimindeki dalga klavuzunun uygun biçimde birleştirilmesinden oluşmuş sihirli T’dir. Bugün için kullanılmakta olan daha farklı köprü düzenekler de mevcuttur [2].



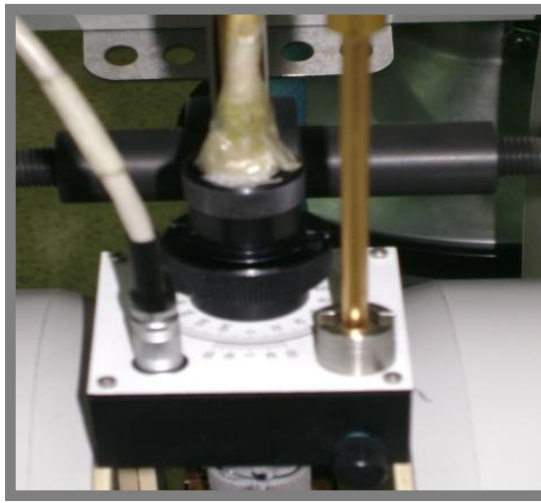
Şekil 4.3 ESR Spektroskopisinde kullanılan sihirli T (K=Klystron) [2]

4.3.8 Faz duyarlı dedektör (FFD)

İki girişli ve tek çıkışlı elektronik devredir. ESR spektromerelerinde birisi AFK sisteminde, diğeri de alan modülasyonu sistemine bağlı olan FDD çıkışı spektrometrenin çıkış birimine bağlıdır [49].

4.3.9 Ganyanometre

Kavitenin üzerinde bulunur. Kaviteye istenildiği zaman montaj edilebilecek şekilde dizayn edilmiştir. Bilgisayar tarafından otomatik olarak ya da elle çevrilir. Örnek ile manyetik alan arasındaki açı bu sistem sayesinde istenilen değere getirilir [49].



Fotoğraf 4.6 Ganyanometre [52]

4.4 Deneysel Yöntemler

4.4.1 ESR için numune hazırlanması

Çiftlenmemiş elektrona sahip paramanyetik özellik gösteren numuneler; genelde çapları 3-5 mm olan kuartz veya payreks tüplere konarak ESR spektrumları alınır. Bazı sıvı ve biyolojik örnekler için ise kuartz kılcal tüpler kullanılır. Eğer numune çiftlenmemiş elektrona sahip değilse yani paramanyetik özellik göstermiyorsa; numune bir radyasyon kaynağında ışınlanarak (örneğin ^{60}Co) veya numunenin yapısına göre; spin etiketi yöntemi (spin trapping, spin probe vs...) kullanılarak, numune “paramanyetik” hale getirilir ve ESR spektrumu alınır.



Fotoğraf 4.7 Kuartz kılcal tüpler [52]

ESR spektrometresinde katı örnekler için ölçüm almak isteniyorsa; çalışılacak maddenin önce çözücüsü belirlenir. Buharlaşmaya bırakılan çözelti doyum noktasını aştıktan sonra kristaller oluşmaya başlar. Kristaller gama (^{60}Co) kaynağında ışınlanır. Hazırlanan ve uygun kuartz tüplere koyulan örnekler spektrum almak için uygun demektir. Bundan sonraki aşama örnek parametrelerinin spektrometre koşullarında belirlenmesi gerekir. Bunun için ölçüm tüpü sistemde bulunan dikdörtgen kaviteye; kangalların sağladığı manyetik alan doğrultusu üzerinde olacak şekilde yerleştirilir. Eğer, kaviteye koyulan numunenin merkezi etkin alan diye tanımlanan bu doğrultuda olmazsa sonuç spektrum sonuçlarını etkileyecektir. Daha sonra yerleştirilen numunenin ESR spektrumu alınır.

4.4.1.1 Işınlamanın madde üzerindeki etkileri

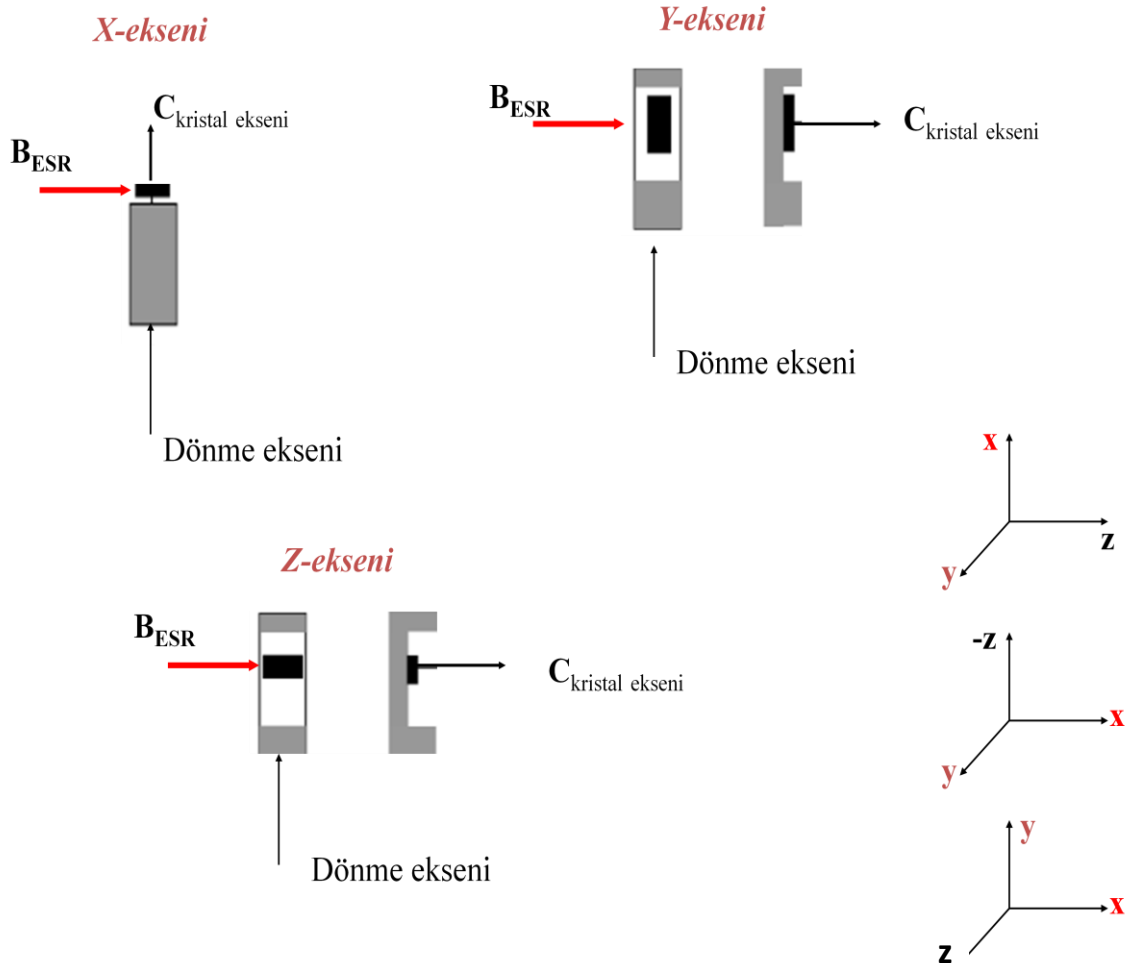
ESR ile inceleme yapılacak madde belli bir özelliğe sahip olmalıdır. Yani örnek ile manyetik dalga arasındaki etkileşmeyi sağlayacak manyetik momentlerin olması gerekir. Bu ise maddenin radikal olması ile sağlanır. Yapısı gereği bazı maddeler kendiliğinden bu özelliği gösterir. Bazıları ise radikal olmadığı yani çiftlenmemiş elektrona sahip olmadıkları için çeşitli yöntemlerle radikal hale getirilir. Işınlama da bu yöntemlerden biridir.

Maddeler yüksek enerjili parçacıklar (elektron, proton, α parçacığı...vb.) ile ışınlandıkları zaman, ışının enerjisine maddenin yapısına, katı, sıvı ve gaz halinde olmasına, çevre etkenlerine bağlı olarak çeşitli yapısal bozukluklar meydana gelir. Katı maddelerde ışınlamada; eğer ışınlama parçacıklar ile oluyorsa, parçacıklar maddenin

yüzeyinde durdurulduklarından bozukluklar maddenin yüzeyinde olur. Yüksek enerjili fotonlar ile ışınlama yapılırsa, fotonlar maddeden saçılır ve enerji kaybederler ya da şiddetlerini kaybederler. Bu yüzden yüksek enerjili fotonlar ile ışınlama özellikle tercih edilir. Işınlanan madde içindeki atom grupları ve molekül parçacıklarının bağları kopar. Kopan bağlar yüzünden çatlaklar oluşur ve çatlaklar arasında tek bir elektron veya atom tuzaklanabilir. Böylece madde paramanyetik hale getirilebilir. Bozuklukların yaşam süresi milisaniye mertebesinde olabileceği gibi yıllar mertebesinde de uzun sürebilir [49].

4.4.2 Deneysel eksen takımının seçimi

Paramanyetik iyon içeren tek kristal örnekleriyle çalışılırken temel amaç, g tensörü ile varsa, kuadrupol etkileşmelerinin incelenmesidir. Yani, tek kristallerde deneysel olarak ESR çalışmaları yapılması demek, daha önceki kesimlerde kuramsal olarak oluşturulan bağıntıların deneysel verilere uygulanarak g tensörünü incelemek demektir.

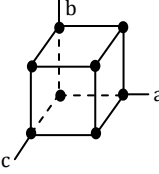
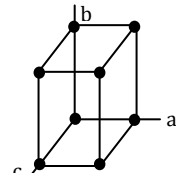
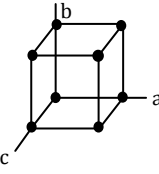
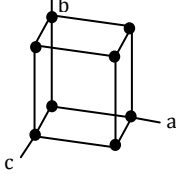
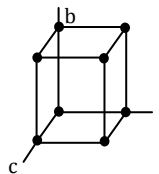
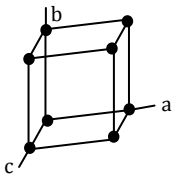
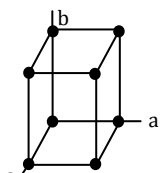


Şekil 4.4 ESR’de deneysel eksen seçimi [53]

g tensörünün deneysel olarak incelenmesi, deneysel eksen takımı ya da laboratuvar eksen takımı adı verilen sabit ve dik bir eksen takımının seçimini gerektirir. Deneysel eksen takımının seçimi, genellikle incelenen tek kristalin uyduğu kristal sistemine göre yapılır. Eğer incelenen kristalin, kristal sistemi önceden bilinmiyorsa, deneysel eksen takımının seçimi, kristalin düzgün yüzeyleri göz önünde tutularak yapılabilir.

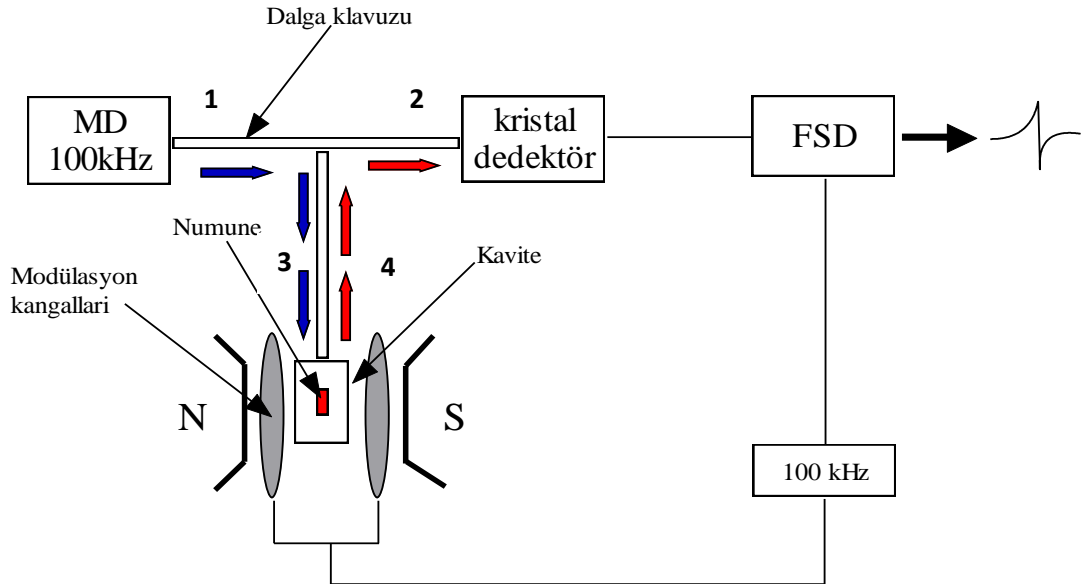
Bir kristalin iç yapısına bakılmaksızın yüzeyleri arasındaki açıların ölçülmesiyle elde edilebilen ve ESR spektroskopisinde yeterli sayılabilen kristal sistemleri çizelge 4.2’de görülmektedir. ESR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçiminde kullanılacak kristal sistemi sayısı yedidir. Yani, ESR ile incelenen tek kristallerin büyük çoğunluğunun uyabileceği kristal sistemleri bu yedi sistemden biridir [2].

Çizelge 4.2 ESR spektroskopisinde geçerli olan kristal sistemleri ve beklenen merkez sayıları [2]

 <p>Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>
 <p>Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>
 <p>Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$</p>
 <p>Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$</p>	

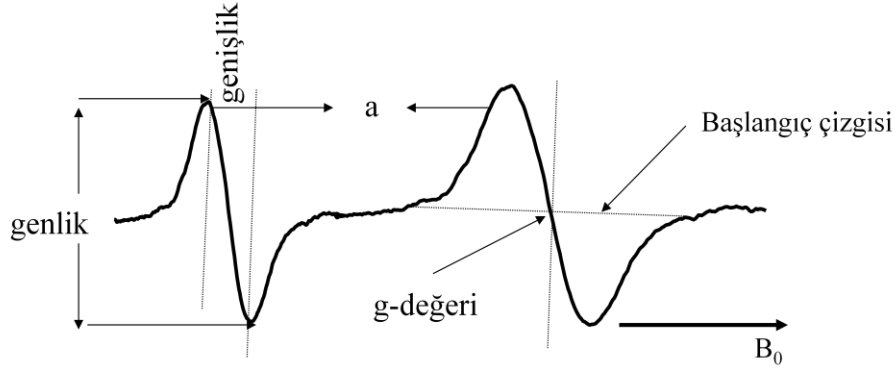
4.4.3 ESR'de spektrum oluşumu

ESR'de spektrum oluşturmak için, ilk olarak numune kaviteye konulur. Klystrondan elde edilen mikrodalga 1 koluna gelir. Uygun ayarlardan sonra 1 kolundan gelen mikrodalganın bir kısmı 2, diğer kısmı da 3 koluna gider. Bu durumda 4 koluna enerji ulaşmadığı için akım sıfırdır. 3. kolun sonunda bulunan oyuk içindeki spin sistemi rezonans durumunda mikrodalga enerjisinden soğuracağı için köprüde enerji yönünde denge bozulur ve böylece 4 koluna sıfırdan farklı bir sinyal ulaşır, yani akım artar. Bu durumda sistem üzerine uygulanan manyetik alanın rezonans değerine ulaşması için yavaş yavaş değiştirilmesine bağlı olarak kristal dedektörden oluşan akımın maksimum değeri okunur ve kayıt edilir. Mikrodalgaya duyarlı kristal dedektörlerde FSD ile uyumlu olarak bilgisayarda; bir Gaussien'in 1.türevi olarak bir ESR sinyali gözlenir.



Şekil 4.5 ESR spektrometresinin blok diyagramı

Toz ve kristal örneklerde spektrum farklı yönlerdeki spektrumların üst üste gelmesiyle oluşur ve çoğunlukla g faktörü ve aşırı ince yapı yarılmalarının esas eksen değerleri bu spektrumlarda gözlenebilir. Sinüsel değişim gösteren bu büyüklükler, eğrilerin dönüm noktaları etrafında fazlaca bulduklarından bu spektrumlar belirgin olarak gözlenebilir. Bu spektrumların çizgi şekli, ilk yaklaşıklıkla simülasyon yöntemiyle elde edilir [45].



Şekil 4.6 ESR spektrumundaki bazı parametreler [53]

4.4.4 Çizgi sayısı, genişliği ve şiddet dağılımları

ESR soğurma çizgileri, homojen ve homojen olmayan çizgiler olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen çizgiler aynı çevreye sahip spinlerden, homojen olmayanlar ise, farklı çevrelere sahip spinlerden kaynaklanır. Homojen olanlar genelde zarf olarak adlandırılan tek bir çizgi şeklinde görülürler. Homojen olmayan çizgi zarflarının içinde çok sayıda homojen olan çizgiler mevcuttur.

Homojen olan çizgilerin genişlikleri Heisenberg belirsizlik prensibiyle $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ tahmin edilebilir. Burada ΔE , enerjideki belirsizliği, Δt ise spin durumunun süresini ifade eder. Eğer spin, rezonansa sebep olan manyetik alanın tesirinde çok uzun süre kalırsa enerjideki belirsizlik çok az olur. Bunu sonucu olarak spin durumunun yaşam süresi artar ve spektrumda çok dar bir ESR sinyali gözlenir. ESR çizgi şekilleri genel olarak Lorentzian ve Gaussian olarak iki tiptir.

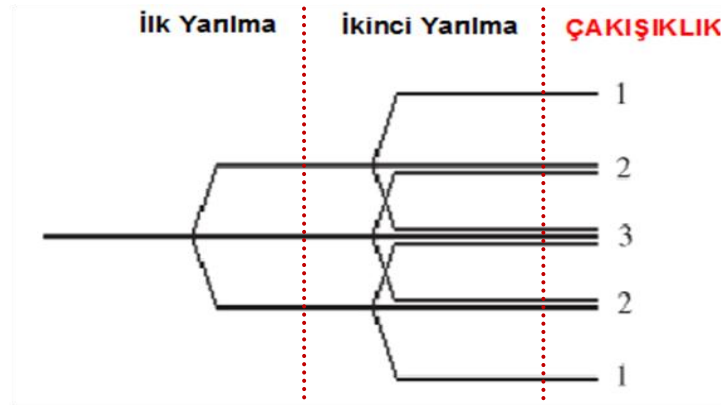
Düzeyler arasındaki geçişler $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_L = 0$ izinli geçiş kurallarına uyan çiftlenmemiş elektronlar arasındaki etkileşmenin şiddet dağılımı özdeş olarak $2S+1$ dir. Aynı şekilde çiftlenmemiş elektronun, çekirdek spinini I olan bir çekirdek ile etkileşmesi sonucu gözlenen izinli ESR geçişlerinin şiddet dağılımları özdeş olarak $2I+1$ dir. Elektronun etkileştiği özdeş çekirdek sayısı n ise şiddetleri özdeş olmayan $2nI+1$ tane çizgi oluşur [43].

				1						
				1		1				
			1		2		1			
		1		3		3		1		
	1		4		6		4		1	
	1	5		10		10		5	1	
	1	6	15		20		15	6	1	
	1	7	21	35		35	21	7	1	
	1	8	28	56	70		56	28	8	1

Şekil 4.7 Binom katsayılarının belirlenmesi için Pascal üçgeni [54]

Spini $1/2$ olan çekirdekler için; çok katlı şiddet oranları sadece Pascal üçgeninden binom katsayıları ile çok kolayca bulunur.

Daha büyük spinli çekirdekler için; yeni şiddet diyagramı yapılabilir. Örneğin; spini $I=1$ olan çekirdek için;



Şekil 4.8 Çekirdek spini $I=1$ olan bir sistemdeki yarılımlar [54]

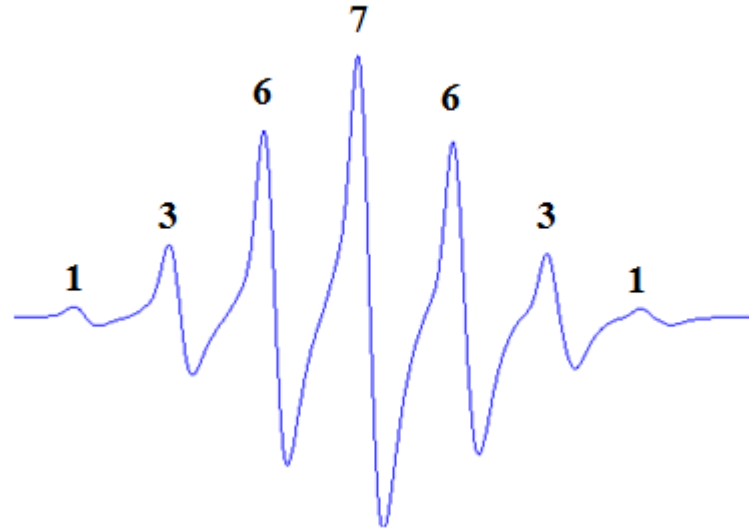
Bu işlem hızlı bir biçimde kolayca yapılabilir, ancak, daha yoğun simgeleme tercih edilir. Öyleyse, eğer spini 1 olan çekirdeğin ilk yarılmasında oluşan üç çizginin her birinin yarılma şiddetinin 1:1:1 olduğunu düşünülürse;

1	1	1			
	1	1	1		
		1	1	1	
Toplam:	1	2	3	2	1

Bu işlem, her bir çizgide 1:1:1 üçlü yarılmalarının düşünüldüğü spini 1 olan çekirdek için sürdürülebilir. 1:2:3:2:1 beşli yarılmada;

1	2	3	2	1			
	1	2	3	2	1		
		1	2	3	2	1	
Toplam:	1	3	6	7	6	3	1

Gerçekten karmaşık durumlar için; bu metot bilgisayar algoritması için temel olarak kullanılabilir [51].



Şekil 4.9 Dimetil malonik asidin ESR spektrumu ve şiddet dağılımı

Yukarıdaki incelen örnek için elde edilen ESR spektrumunda pikler incelendiğinde 7 tane yarıma görülmektedir. $2nI+1$ formülüne göre, çekirdek spini $I=1$ ve özdeş çekirdek sayısı $n=3$ durumundaki bir sistem için mümkündür. Tablodan da görüleceği gibi şiddetler (1 3 6 7 6 3 1) şeklinde olur.

ESR sinyalinin şiddeti çeşitli iç faktörlerden etkilenmez. Örneğin; deneyde kullanılan mikrodalga frekansı genellikle 9.5 GHz'dir. Bu değerın üstünde bir frekansla ölçüm alınırsa çizginin şiddeti artar. Ayrıca numundeki paramanyetik merkezlerin artması da çizgi şiddetinde bir artışa sebep olur. Mikrodalga gücü arttırıldığında belli bir değere kadar şiddette artma olur fakat doyum noktasına ulaştığında çizgi genişlemeye başlar ve şiddet azalır. Sinyal şiddeti, deneysel ESR eğrisinin altında kalan toplam alanı verir.

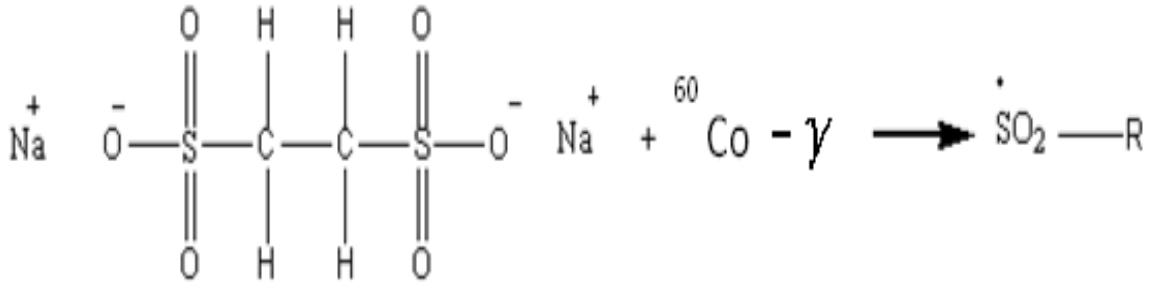
BÖLÜM V

ÜZERİNDE ESR ÇALIŞMASI YAPILAN MADDELER, BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum Tuzu ($C_2H_4Na_2O_6S_2$) Tek Kristalinin ESR Çalışması

5.1.1 Kristalin hazırlaması

Toz halindeki $C_2H_4Na_2O_6S_2$ maddesi, Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında oda sıcaklığında uygun çözücüler kullanılarak çözüldü. Daha sonra buharlaşma tekniği kullanılarak, çözücünün tam buharlaşması beklendi. Buharlaştığı zaman kristal elde edildi. Elde edilen bu kristallerden uygun büyüklüklerde alınarak Ankara Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ESR laboratuvarında belirli saat aralığında ^{60}Co gama kaynağı ile ışınlama yapıldı. Işınlandıktan sonra örnekler sıvı azot içerisine koyuldu. Buradaki amaç maddede oluşan radikallerin ömürlerini uzatmaktır. Kristaller sıvı azot tankından çıkarılabilir çıkarılmaz kaviteye yerleştirildi ve sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla istenilen sıcaklığa getirildikten sonra yine TAEK’de bu kristallerin spektrumları alındı.

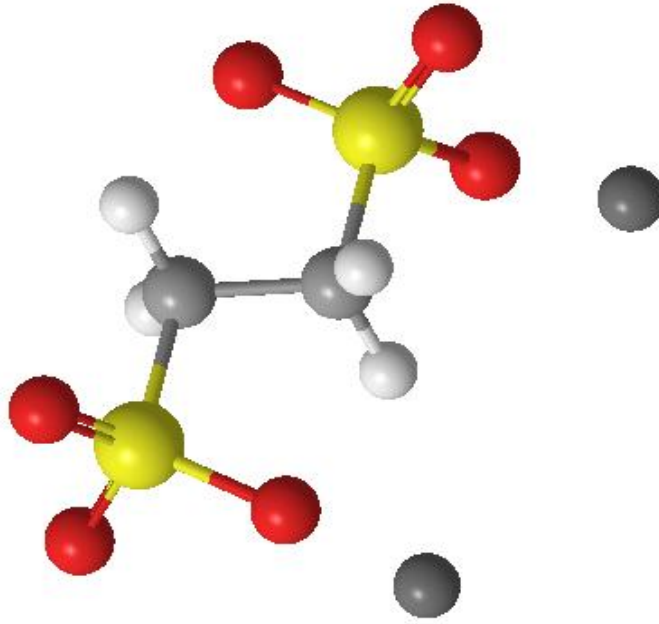


Şekil 5.1 ^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanan $C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristali ve ışınlama sonucu kristalde oluşturduğu radikal

5.1.2 Spektrumların alınması ve ölçülmesi

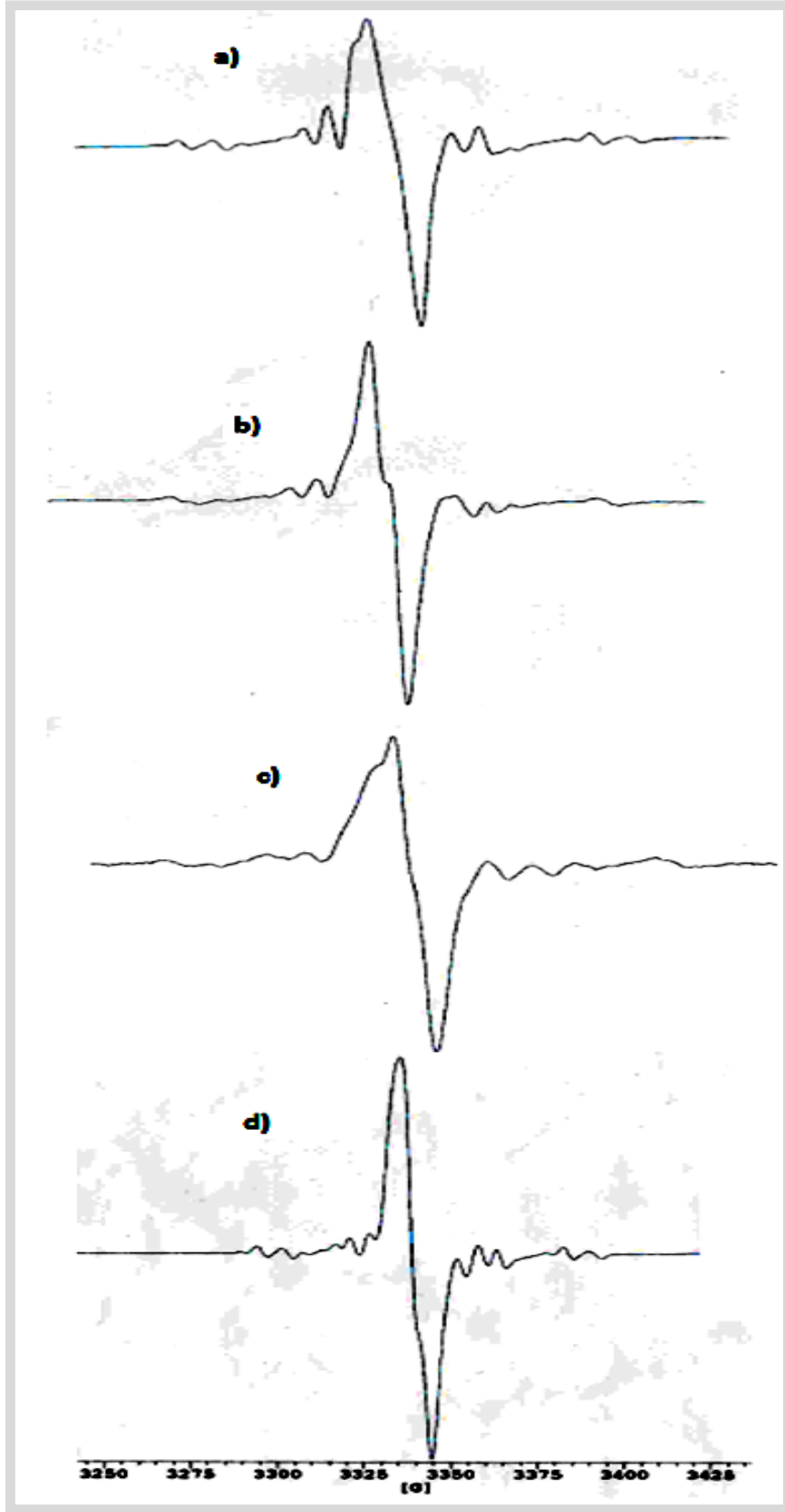
$C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristalli, 360° dönebilen ve 1° bölmeli bir ganyanometrenin diyamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırılarak kaviteye yerleştirildi. Spektrumlar 115-300 K sıcaklık aralığında, kristallerin birbirine dik olan üç eksen (x, y ve z eksenleri) etrafında 10° aralıklarla $0^\circ - 180^\circ$ arasında elde edildi.

Bütün spektrumlar belirli mikrodalga güçlerinde uygun modülasyon alan genişliği, uygun tarama aralığı ve hızları seçilerek uygun değer şartlarda alındı. $C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristalindeki spektrumlar, merkez alanı 3357 G, tarama alanı 150G baz alınarak, mikrodalga alanı 9.429-9.438 GHz olan değişik frekans aralıklarında elde edildi. Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki kaymalar $g = 2,0036$ referans alınarak düzeltildi.



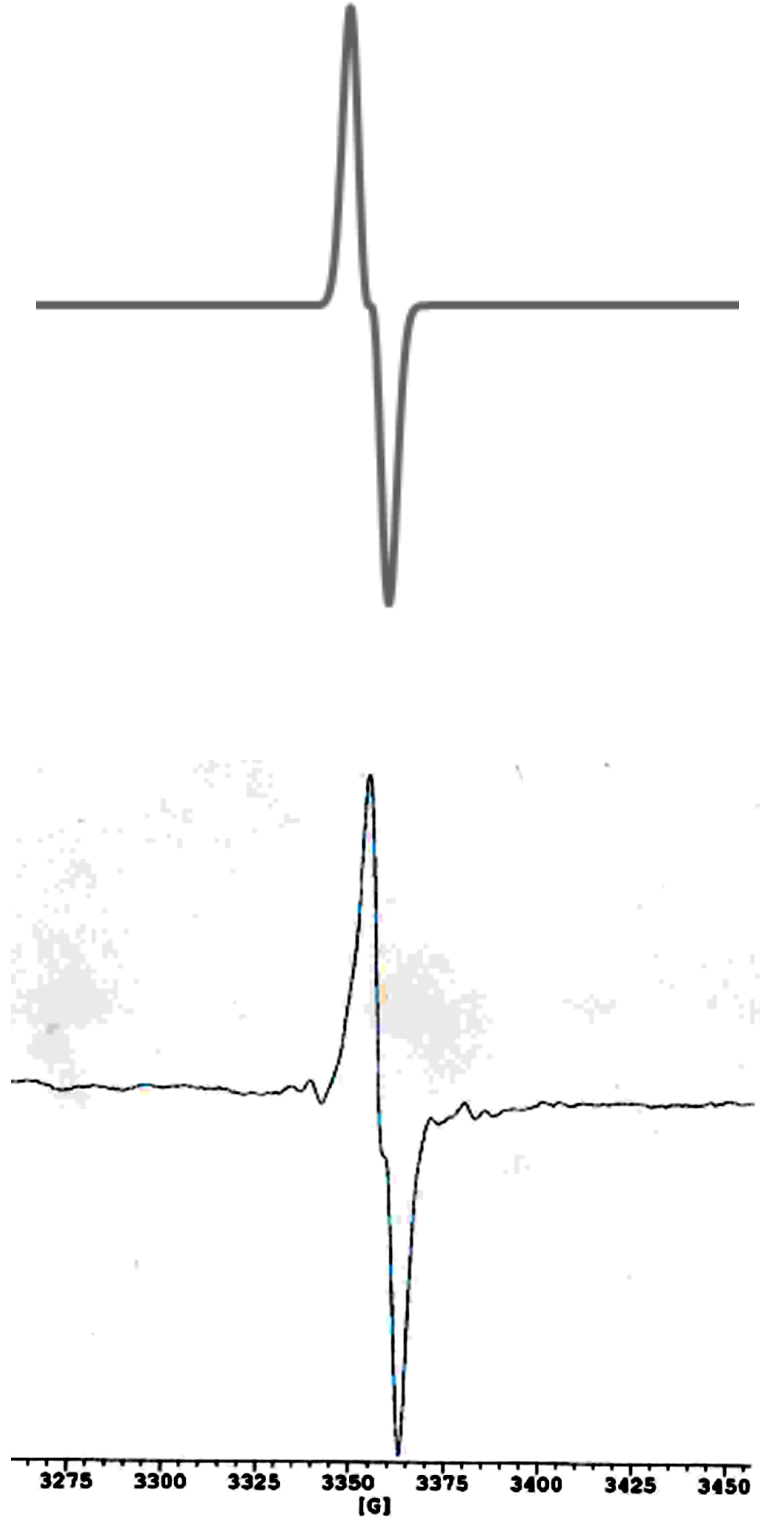
Şekil 5.2 $C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristalinin 3 boyutlu görünüşü

Spektrum çizgilerinin yönelime göre anizotropik olduğu ve çizgi genişliklerinin de değiştiği gözlemlendi. $C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristalinin kimyasal formülü göz önüne alındığında ^{60}Co gama kaynağında ışınlandığında SO_2 radikalinin oluştuğuna karar verildi. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olup olmadığına bakıldı.



Şekil 5.3 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin oda sıcaklığında ve 30°'deki spektrumu a) I. eksen b) II. eksen c) III. eksen d) yüksek sıcaklıktaki

Deneysel olarak gözlenen spektrumlar simülasyon programı yardımı ile de elde edildi. Bunun için Win EPR programı kullanıldı.

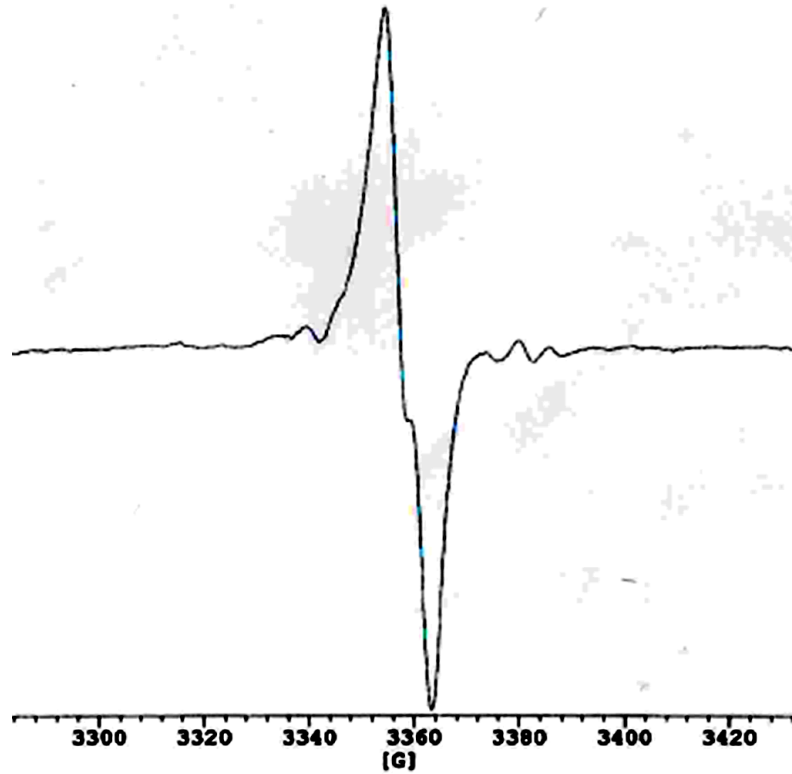


Şekil 5.4 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin I eksende, 0° 'deki spektrumunun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu

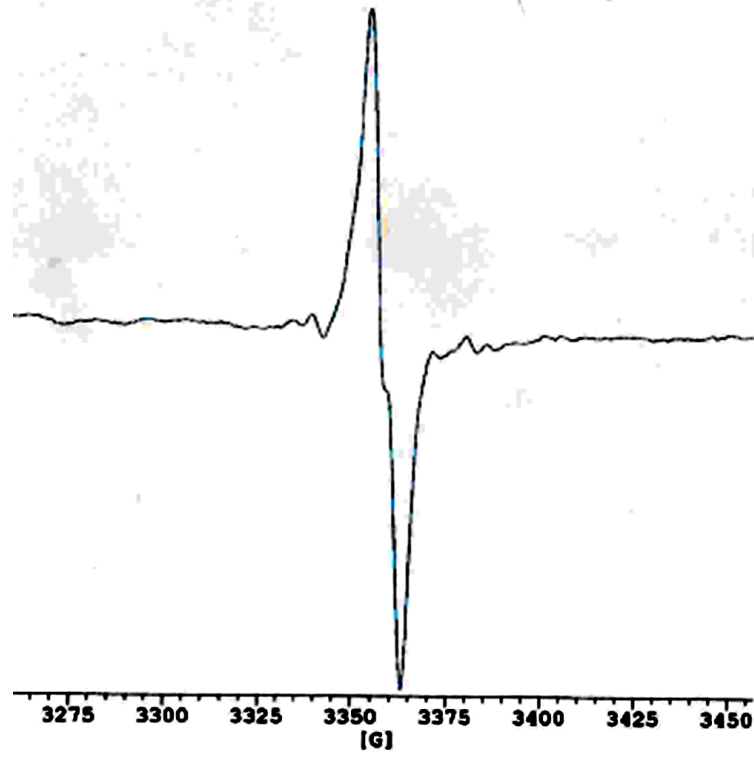
Spektrumda anizotropiklik gösteren tek şiddetli bir çizgi ve bunun yanında çeşitli yönelimlerde oldukça düzensizlik gösteren daha az şiddetli bazı çizgiler daha gözlemlendi. Birkaç tane çizginin üst-üste gelmesiyle oluşan bu çizgilerin çözülmesi yapıldı. Düzenli değişim gösteren şiddetli çizginin g değerlerinin değişimi elde edildi. Teorik değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler birbiri ile karşılaştırıldı ve ölçüm sonuçları çizelge 5.1 ile verildi.

Alınan spektrumda izotropik olmayan birçok çizgi olduğu için bu çizgilerin açılara göre değişimlerinin çözülmesi için uygun bir yöntemle, gözlenen bütün çizgilerin düzeltilmesi yapıldı ve g değerlerinin açılara göre grafikleri çizildi.

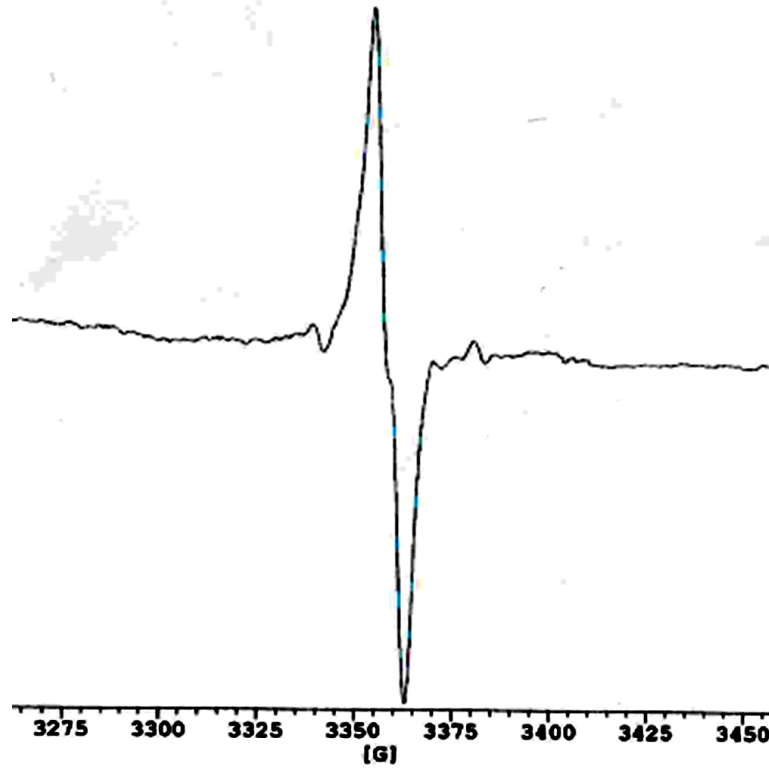
Şekil 5.3’da bu spektrumların x, y ve z eksenlerindeki 30° açısında elde edilen birkaç değeri gösterilmektedir. Bu spektrumlar üzerinde yapılan ölçümler ile $C_2H_4Na_2O_6S_2$ tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerlerinin θ açısına göre x, y ve z eksenlerinde ölçülen ve hesaplanan değerleri bulundu.



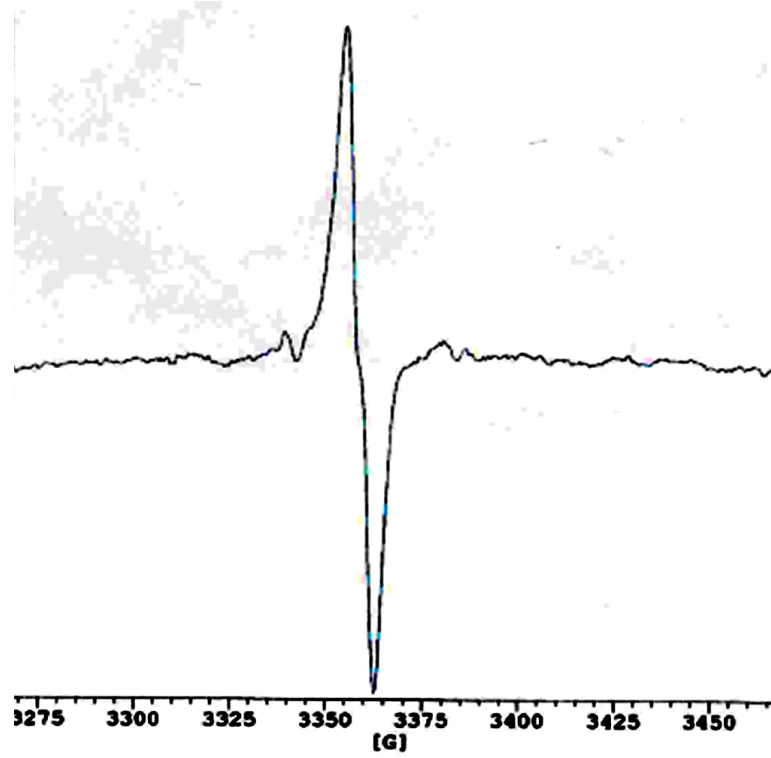
Şekil 5.5 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin 150K’de ve 0°’deki spektrumu I eksende



Şekil 5.6 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin 200K'de ve 0° 'deki spektrumu I eksende



Şekil 5.7 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin 250K'de ve 0° 'deki spektrumu I eksende



Şekil 5.8 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin 300K'de ve 0° 'deki spektrumu I eksende

Uygun koşullar sağlanması durumunda yüksek sıcaklıklara çıkılarak oluşan spektrumların sıcaklığa bağlı değişimleri gözlemlendi. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen spektrumlarda bir değişim gözlenemedi. Düşük sıcaklıklara inildiği zaman yarımla şiddetlerinin arttığı alınan spektrumlarda tespit edildi. Ayrıca çok küçük yarımların dışında dikkate değer bir değişim gözlenemedi. Bütün çabalara rağmen aşırı ince yapı yarımla çizgileri gözlenemedi.

5.1.3 Radikalin tanımlanması

Kükürt-oksijen, $S_mO_n^\pm$, radikallerinde, ^{32}S ve ^{16}O izotoplarının doğal bollukları sırasıyla %95 ve %99,96'dır. Her iki atomun da çekirdek spinleri $I=0$ sıfır olduğundan kükürt-oksijen radikalleri tek bir çizgi verirler ve radikaller hakkındaki bilgiler sadece g değerlerinden çıkarılır.

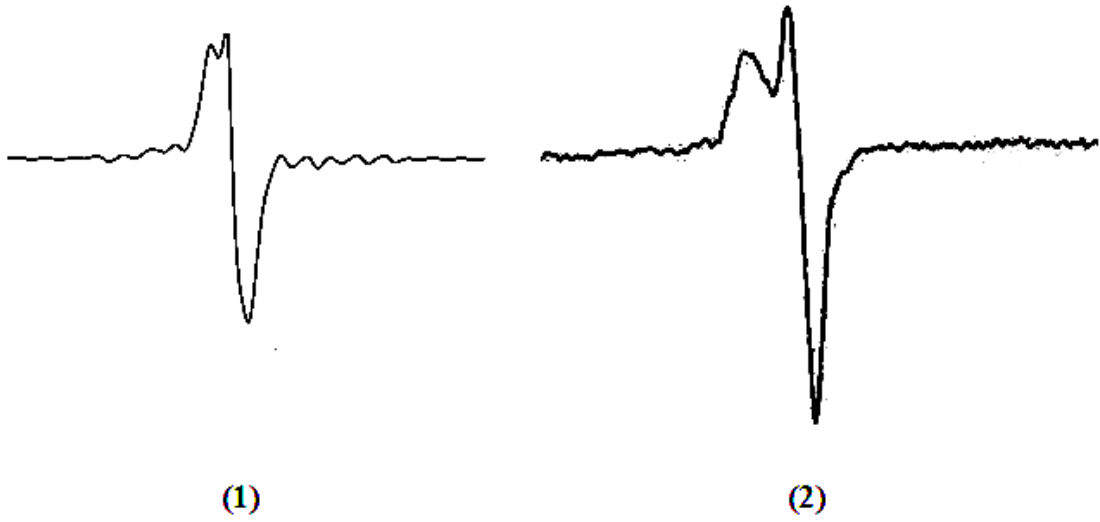
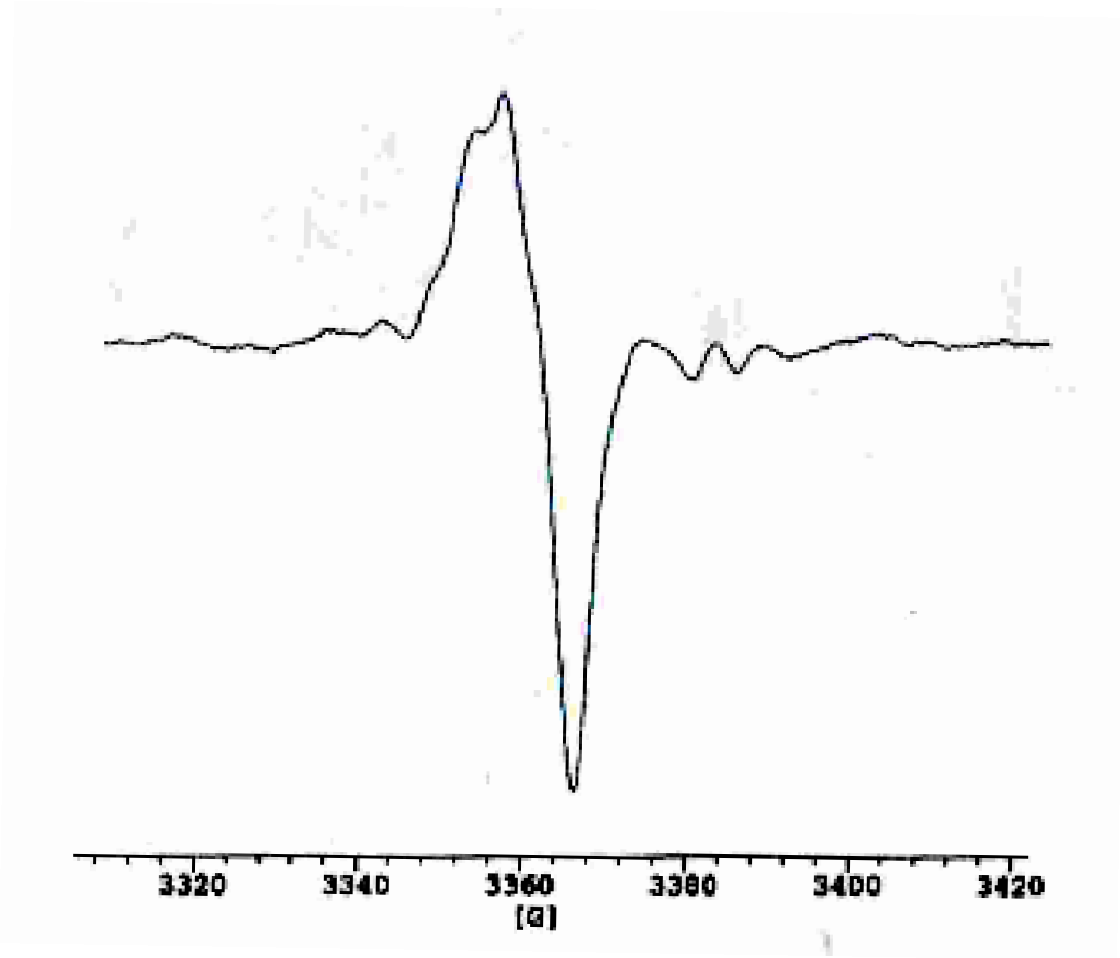
Diğer kararlı kükürt izotoplarından ^{34}S 'in doğal bolluğu %4,22'dir ve bunun da çekirdek spini $I=0$ sıfır olduğundan ^{32}S ve ^{34}S arasında manyetik olarak bir fark yoktur. ^{33}S kararlı izotopunun ise doğal bolluğu %0,76'dır ve çekirdek spini $I = 3/2$ 'dir. $2I+1$ formülüne göre 4 tane yarımla çizgisinin gözlenmesi beklenir. Ancak ^{32}S ve

^{34}S 'in doğal bollukları ^{33}S 'e oranla çok daha fazla olduğu için, ^{32}S ve ^{34}S 'in şiddet oranı ^{33}S 'in şiddet oranının ~ 130 katı olarak gözlemlenir. Bu yüzden, ^{33}S 'den kaynaklanan 4 tane yarımla çizgisi yerine ^{32}S ve ^{34}S 'den kaynaklanan tek çizgi spektrumda gözlenir.

^{16}O kararlı izotopunun doğal bolluğu %99,96 olmasına rağmen, çekirdek spin değeri $I=0$ olduğu için hiçbir yarımla gözlemlenmez. Fakat ^{17}O izotopunun doğal bolluğu %0.004'tür ve çekirdek spin değeri $I = 5/2$ 'dir. $2nI+1$ formülünden 6 tane yarımla gözlenmesi beklenir. Eğer örnek ^{17}O ile zenginleştirilmemişse yarımlar çoğunlukla gözlenemeyebilir. Bu yarımların şiddeti de bolluk oranlarından dolayı ^{32}S ve ^{34}S 'e oranla çok daha zayıf kalır. Bu yüzden bu yarımların varlığı spektrumda hissedilememektedir. Dolayısıyla spektrumda kükürten dolayı meydana gelen tek spektrum gözlenmiş oksijenden gelen yarımlar ise kapalı zarf olarak kalmıştır.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ışınlanması sonucu oluşabilecek kükürt-oksi radikalleri, SO_2 , SO_3 , S_2O_2 , S_2O_3 'tür. S_2O_2 , S_2O_3 radikallerinde iki ayrı aşırı ince yarımla olmalıdır. Bunlardan büyük olanlar merkez kükürt atomuna ($^{32}\text{S}^{33}\text{SO}_m^-$) ve küçük olanlar ligand kükürt atomuna ($^{33}\text{S}^{32}\text{SO}_m^-$) ($m=2,3$) aittirler [55-57]. Bu noktada açıklanması gereken bir durum ortaya çıkar. Hem S_2O_2 hem de S_2O_3 radikallerinde ikişer tane kükürt atomu olmasına rağmen merkez kükürt ve ligand kükürte ait aşırı ince yapı yarımları ayrı ayrı gözlemlenmiş, fakat ^{33}S 'ten kaynaklanan aşırı ince yapı yarımları gözlenememiştir. Bunun nedeni, doğal bolluğu %0.76 olan ^{33}S atomunun aynı radikalde bulunma olasılığı $5,6 \times 10^{-3}$ mertebesinde ve bu kadar az bulunma olasılığı olan $^{33}\text{S}^{33}\text{SO}_m^-$ ($m=2,3$) radikallerinin gözlenmesi olanaksızdır ve merkez kükürtle ligand kükürde ait ^{33}S yarımları ayrı ayrı ve birbirinden bağımsız gözlenir. Spektrumda böyle bir söz konusu olmadığı için S_2O_2 , S_2O_3 radikalleri elde etmemiz gereken radikaller değildir.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ 'in ışınlanması sonucu ortaya çıkabilecek diğer kükürt-oksi radikalleri ise SO_2 , SO_3 'dir. SO_2^- 'nin ortalama g değeri literatürde verilen esas eksen değerleri ile bir uyum içindeyken SO_3 iyonu eksensel simetriyi göstermemektedir. Bu yüzden $\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ tek kristalinde gözlenen radikal SO_2^- 'dir.



Şekil 5.9 γ ışınları ile ışınlanmış Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum tek kristalinin oda sıcaklığında ve III ekseninde 10° 'deki spektrumu ve daha önceki çalışmaların karşılaştırılması 1) [58], 2) [49]

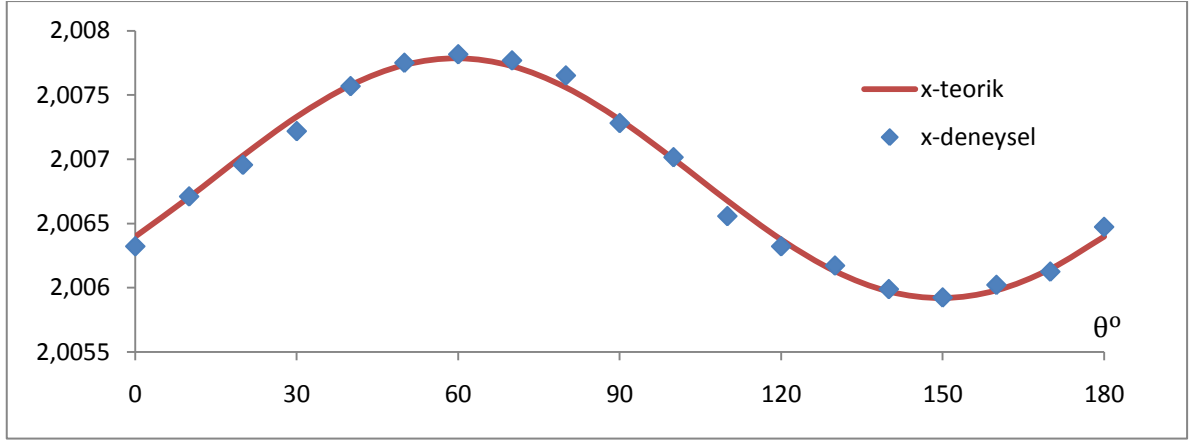
Çizelge 5.1 SO₂ radikaline ait g-değerinin θ⁰'na göre, x,y,z-eksenindeki değişiminin ölçülen ve fit edilen (teorik) değerleri

AÇILAR θ°	ÖLÇÜLEN DEĞER (x-ekseni)	FİT EDİLEN DEĞER (x-ekseni)	ÖLÇÜLEN DEĞER (y-ekseni)	FİT EDİLEN DEĞER (y-ekseni)	ÖLÇÜLEN DEĞER (z-ekseni)	FİT EDİLEN DEĞER (z-ekseni)
0	2,006323	2,006398	2,006026	2,006148	2,008701	2,008742
10	2,006711	2,006704	2,005925	2,005984	2,008714	2,00875
20	2,006957	2,007028	2,005912	2,005996	2,008742	2,008731
30	2,007219	2,007331	2,006222	2,006183	2,008722	2,008686
40	2,007569	2,007576	2,006622	2,006523	2,008671	2,00862
50	2,007751	2,007734	2,006998	2,006973	2,008579	2,008542
60	2,007817	2,007786	2,007492	2,007481	2,008501	2,008461
70	2,007769	2,007725	2,007964	2,007985	2,008399	2,008386
80	2,007652	2,007559	2,008399	2,008424	2,008297	2,008327
90	2,007282	2,007308	2,008814	2,008744	2,008237	2,008291
100	2,007016	2,007002	2,008916	2,008909	2,008224	2,008283
110	2,006558	2,006678	2,008815	2,008896	2,008294	2,008302
120	2,006323	2,006375	2,008565	2,008709	2,008336	2,008347
130	2,006173	2,006129	2,008316	2,00837	2,008421	2,008413
140	2,00599	2,005971	2,007986	2,007919	2,008445	2,008491
150	2,005925	2,00592	2,007519	2,007411	2,008536	2,008572
160	2,006023	2,00598	2,006921	2,006907	2,008622	2,008647
170	2,006126	2,006146	2,006522	2,006469	2,008698	2,008706
180	2,006474	2,006398	2,006323	2,006148	2,008737	2,008742

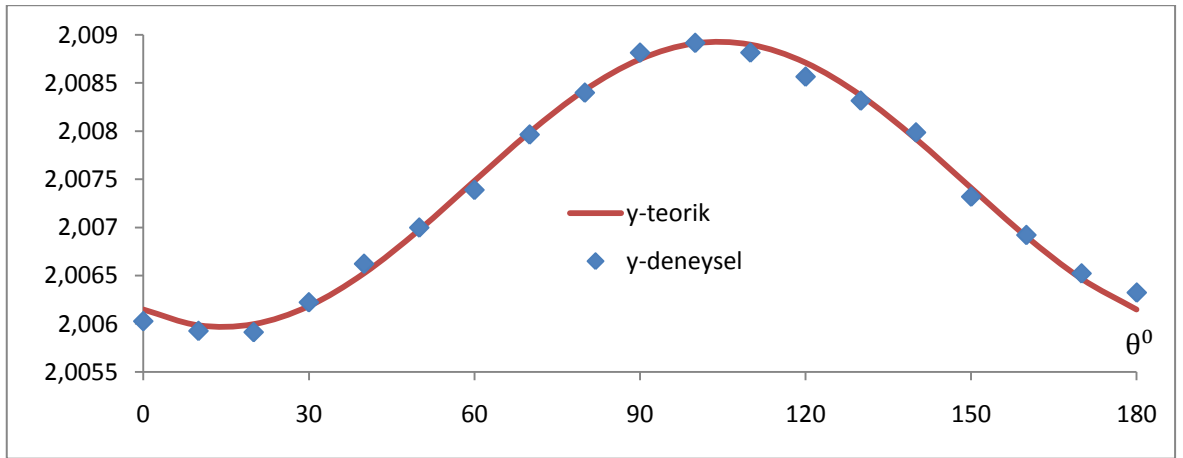
Çizelge 5.2 SO₂ radikaline ait g-değerinin deneysel ve literatür değerlerinin karşılaştırılması

RADİKAL	g _x	g _y	g _z	
³² SO ₂ ⁻	2,0047	2,0070	2,0095	(Referans) Golding ve arkadaşları
³² SO ₂ ⁻	2,0068	2,0073	2,0085	Deneyden elde edilen sonuçlar

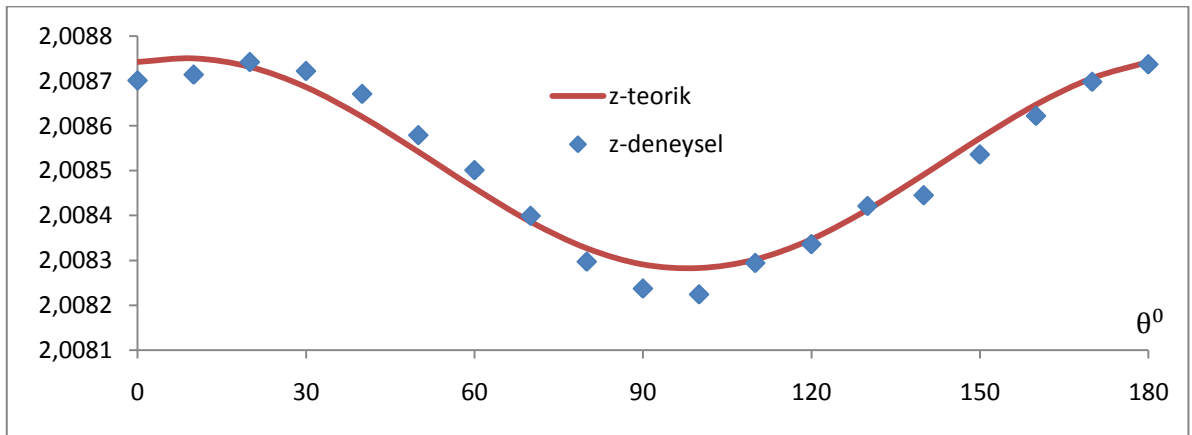
Şekil 5.10 SO₂ radikaline ait g-değerinin θ° 'na göre, eksenlerdeki değişiminin ölçülen ve fit edilen(teorik) değerlerine göre grafiği a)x-ekseni b)y-ekseni c)z-ekseni



(a)

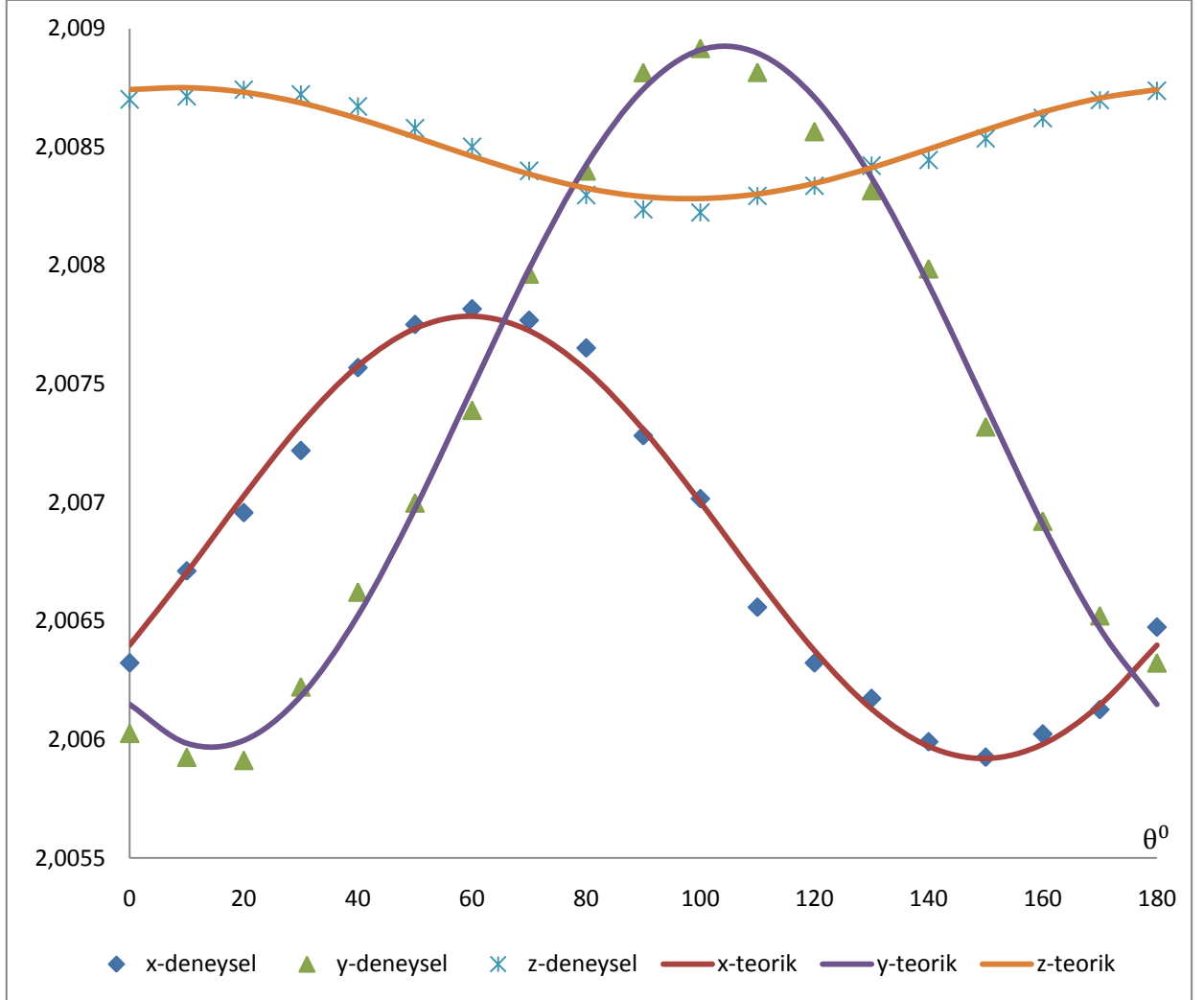


(b)



(c)

Şekil 5.11 SO₂ radikaline ait g-değerinin θ° 'na göre, x,y,z-eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerlerine göre grafiği

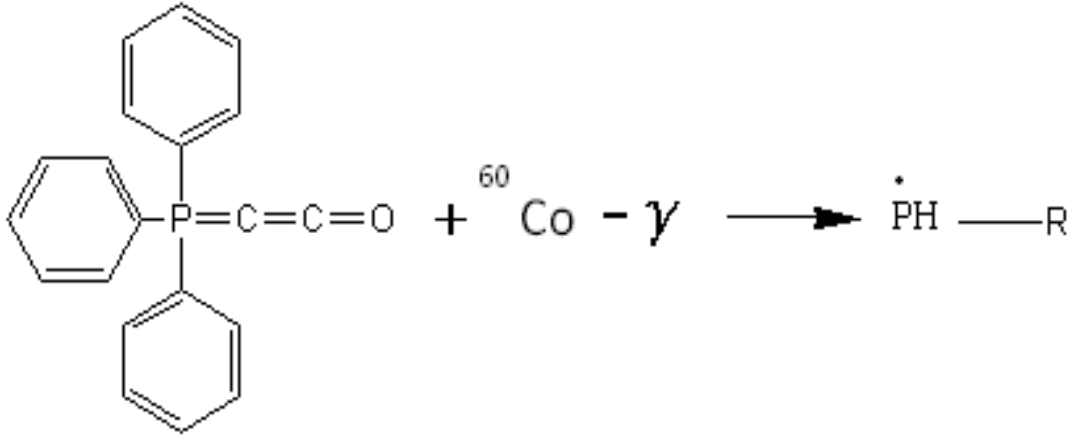


Bütün çabalara rağmen aşırı ince yapı yarılımları gözlenememiş ve bundan dolayı hesaplamaları yapılamamıştır.

5.2 Triphenylphosphorylidene Ethenol (C₂₀H₁₅OP)Tek Kristalinin ESR Çalışması

5.2.1 Kristalin hazırlaması

C₂H₄Na₂O₆S₂ tek kristali için yapılan işlemlerin aynısı C₂₀H₁₅OP kristali içinde yapıldı. Toz halindeki C₂₀H₁₅OP maddesi, Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında oda sıcaklığında uygun çözücüler kullanılarak çözüldü. Daha sonra buharlaşma tekniği kullanılarak, çözücünün tam buharlaşması beklendi. Buharlaştığı zaman kristal elde edildi. Elde edilen bu kristallerden uygun büyüklüklerde alınarak Ankara Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ESR laboratuvarında belirli saat aralığında ⁶⁰Co gama kaynağı ile ışınlama yapıldı. Işınlandıktan sonra örnekler sıvı azot içerisine koyuldu. Buradaki amaç maddede oluşan radikallerin ömürlerini uzatmaktır. Kristaller sıvı azot tankından çıkarılıp çıkarılmaz kaviteye yerleştirildi ve sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla istenilen sıcaklığa getirildikten sonra yine TAEK’de bu kristallerin spektrumları alındı.

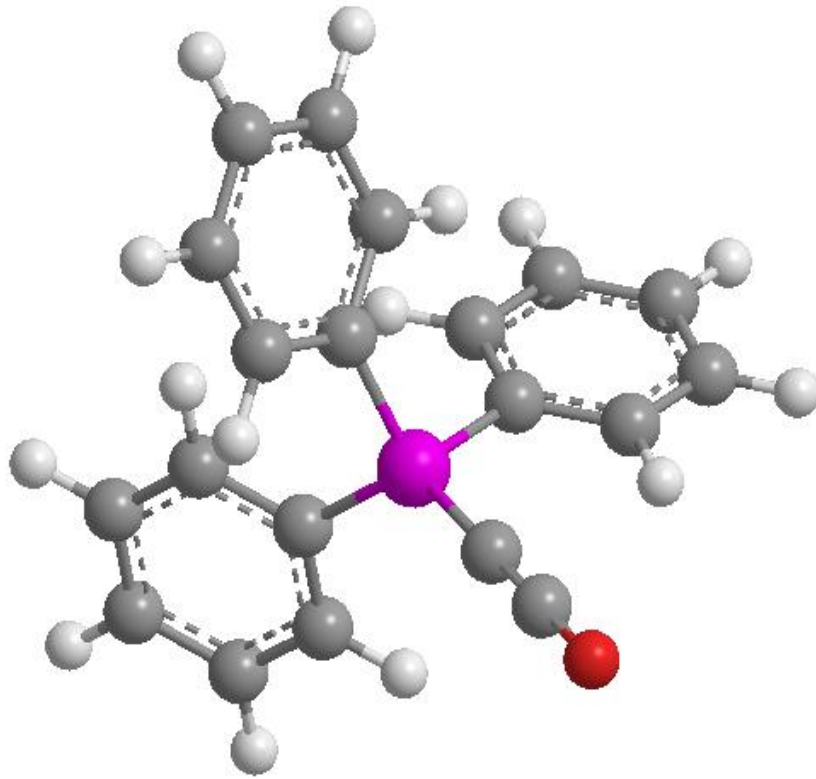


Şekil 5.12 ⁶⁰Co gama kaynağı ile ışınlanan C₂₀H₁₅OP tek kristali ve ışınlama sonucu kristalde oluşturduğu radikal

5.2.2 Spektrumların alınması ve ölçülmesi

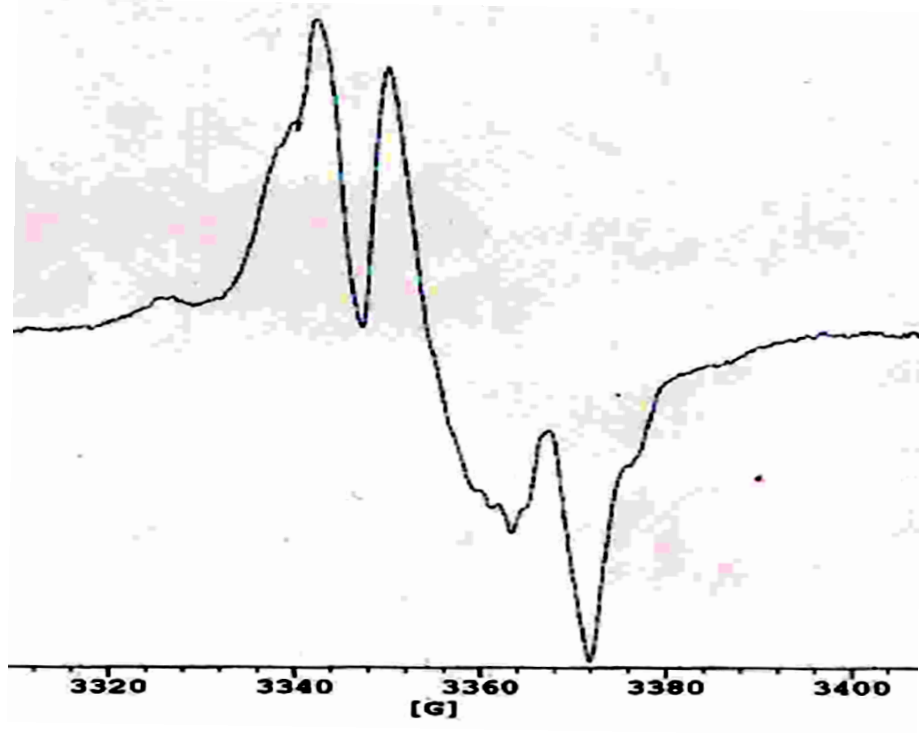
$C_{20}H_{15}OP$ tek kristalli, 360° dönebilen ve 1° bölmeli bir ganyanometrenin ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırılarak kaviteye yerleştirildi. Spektrumlar 115-300 K sıcaklık aralığında, x, y ve z eksenleri boyunca 10° 'ar derece aralıklarında $0^\circ - 180^\circ$ aralığında elde edildi. Spektrumlar, merkez alanı 3350 G alınarak, 9.4 GHz mikrodalga alanında elde edildi.

Bütün spektrumlar belirli mikrodalga güçlerinde uygun modülasyon alan genişliği, uygun tarama aralığı ve hızları seçilerek uygun değer şartlarda alındı.

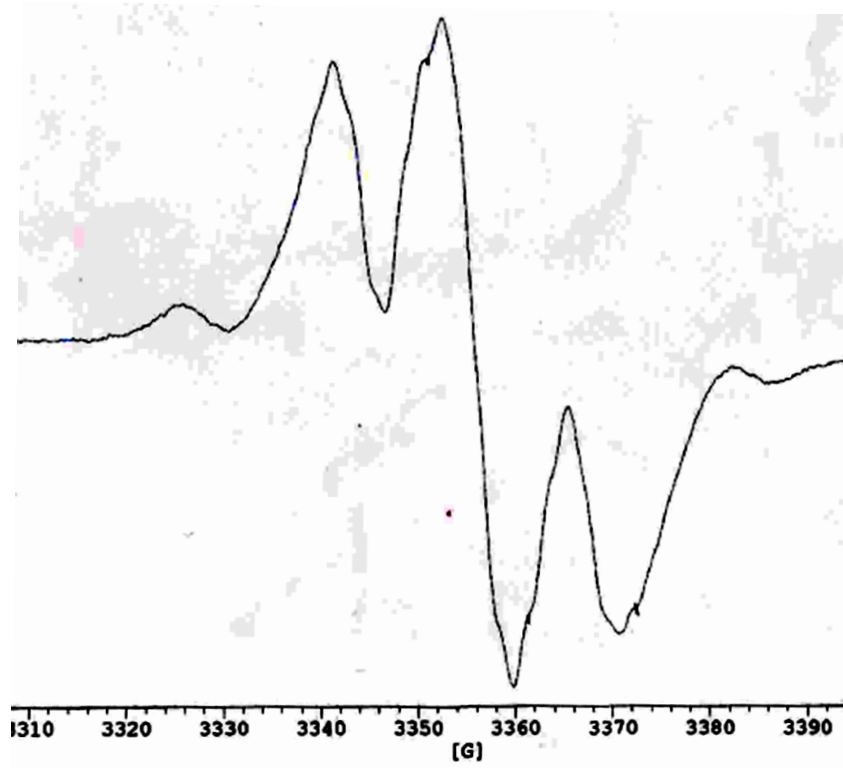


Şekil 5.13 $C_{20}H_{15}OP$ tek kristalinin 3 boyutlu görünüşü

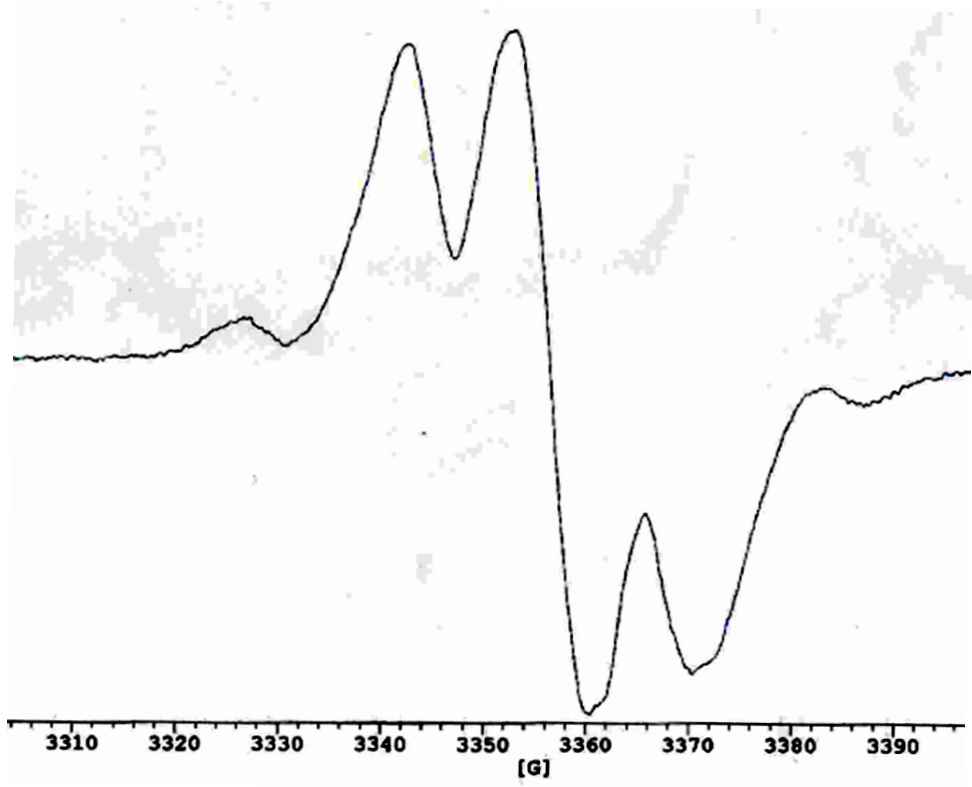
Spektrum çizgilerinin yönetime göre anizotropik olduğu ve çizgi genişliklerinin de değiştiği gözlemlendi. Birkaç tane çizginin üst-üste gelmesiyle oluşan çizgilerin çözümü yapıldı. $C_{20}H_{15}OP$ tek kristalinin kimyasal formülü göz önüne alındığında ^{60}Co gama kaynağında ışınlandığında PH radikalinin oluştuğuna karar verildi.



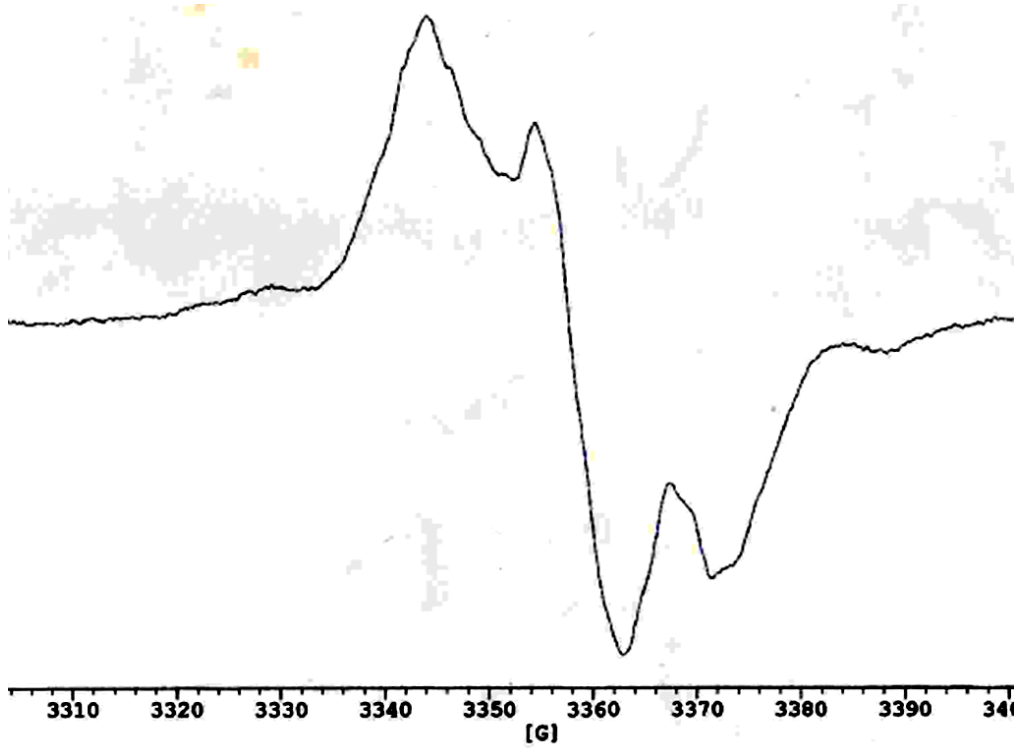
Şekil 5.14 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 0° 'deki spektrumu I eksende



Şekil 5.15 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 50° 'deki spektrumu I eksende

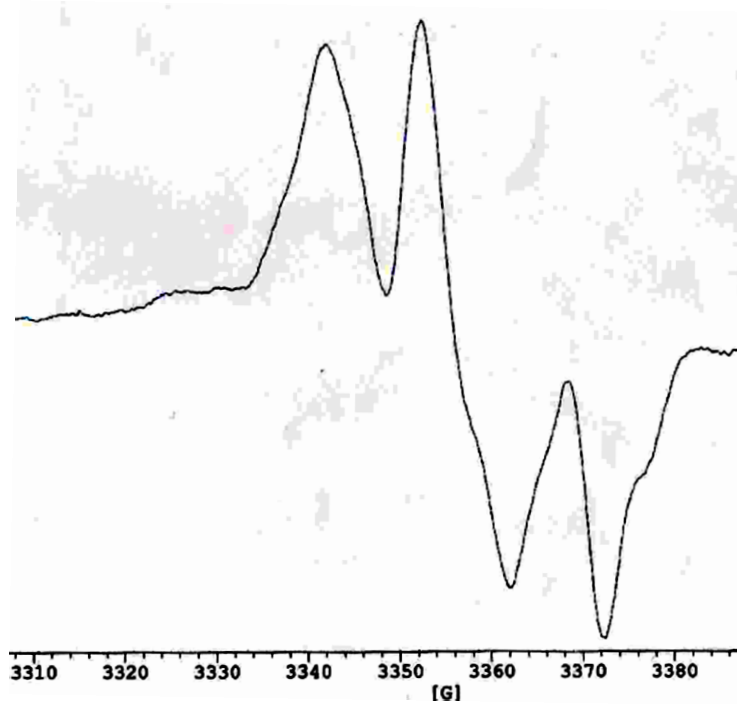
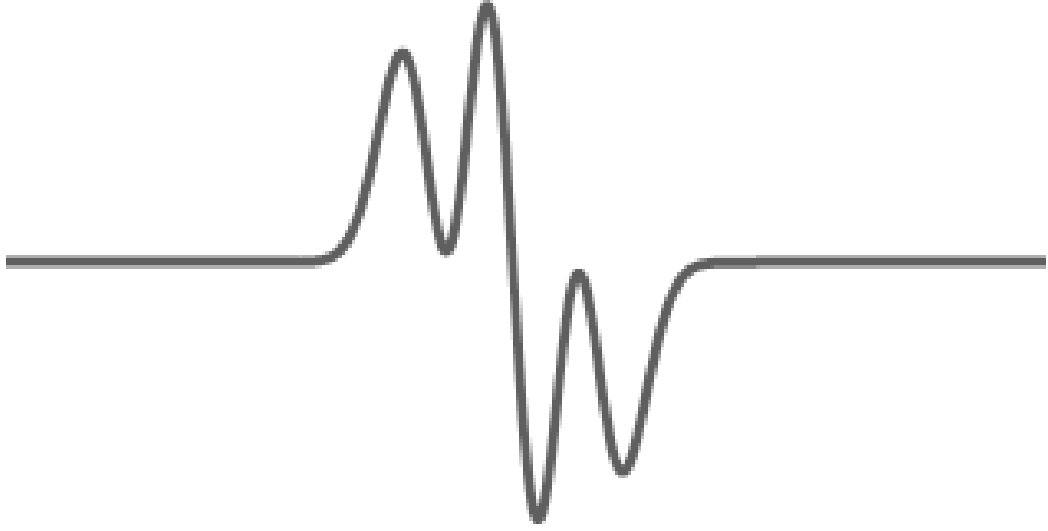


Şekil 5.16 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 70° 'deki spektrumu I ekseninde

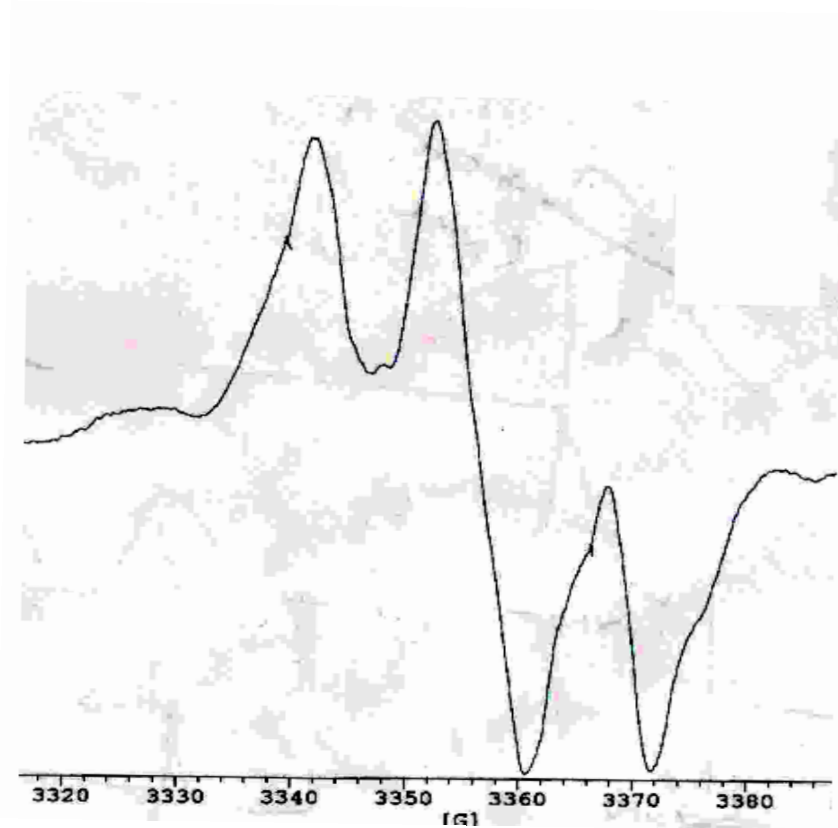


Şekil 5.17 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 90° 'deki spektrumu I ekseninde

Deneysel olarak gözlenen spektrumlar simülasyon programı yardımı ile de elde edildi. Bunun için Win EPR programı kullanıldı.

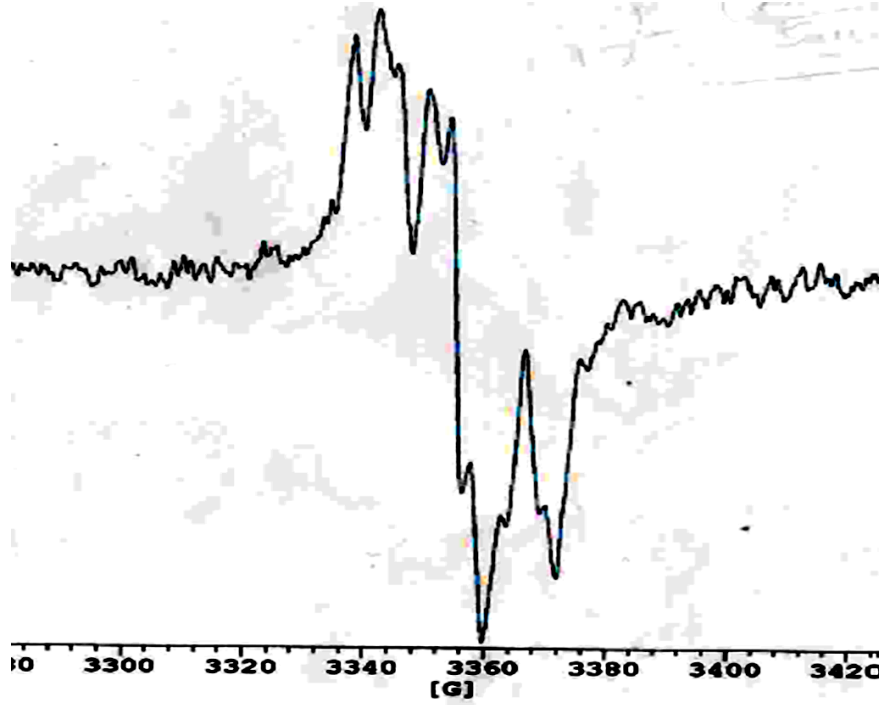


Şekil 5.18 γ ışınları ile ışınlanmış Triphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin I. Eksen 20° 'deki spektrumun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu

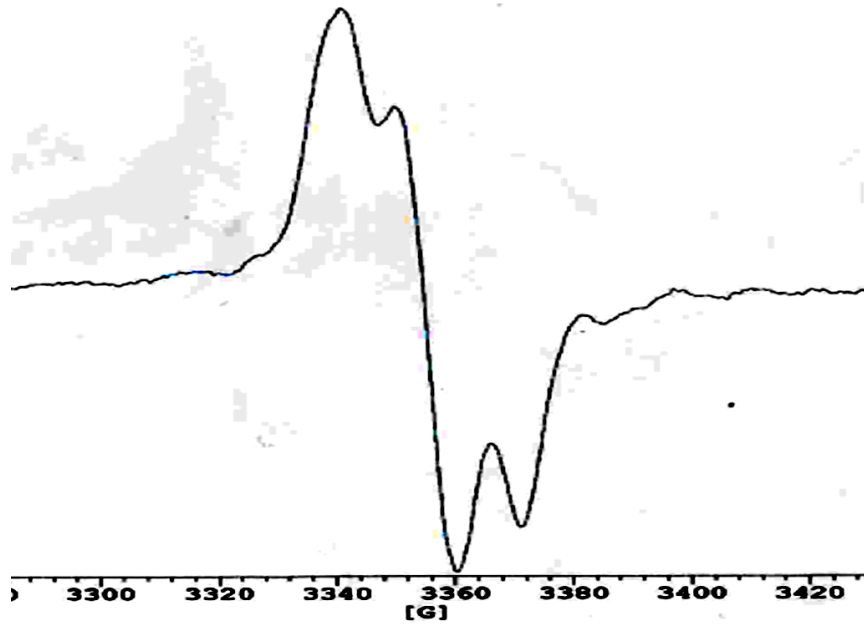


Şekil 5.19 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin I. Eksen 30° 'deki spektrumun WinEPR programı ile elde edilen simülasyonu

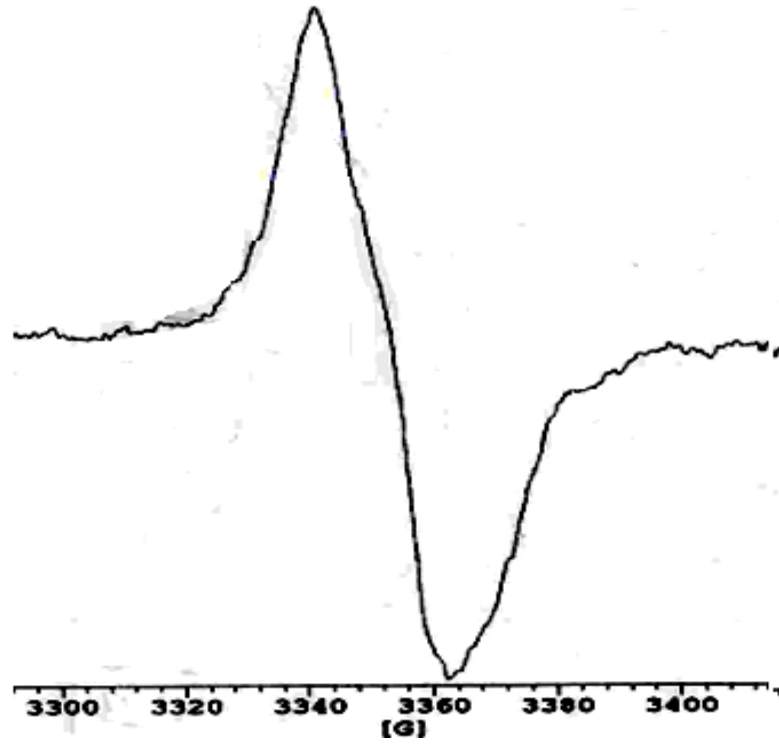
Uygun koşullar sağlanması durumunda yüksek sıcaklıklara çıkılarak oluşan spektrumların sıcaklığa bağlı değişimleri gözlemlendi. Düşük sıcaklıklara inildiği zaman yarıma şiddetlerinin arttığı alınan spektrumlarda tespit edildi.



Şekil 5.20 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 300K'deki spektrumu



Şekil 5.21 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 200K'deki spektrumu



Şekil 5.22 γ ışınları ile ışınlanmış Thriphenylphoranylidene Ethenol tek kristalinin 120K'deki spektrumu

6.2.3 Radikalın tanımlanması

Thriphenylphoranylidene Ethenol ($C_{20}H_{15}OP$) tek kristalinde, ^{60}Co gama kaynağında ışınlanması sonucu PH radikallinin oluştuğu tespit edilmiştir. $C_{20}H_{15}OP$ tek kristalinin kimyasal yapısına baktığımızda, bu yarılmaların ^{12}C , ^{17}O , ^{31}P ve 1H , 2H , 3H atomlarından kaynaklanabileceği gözlenmektedir. Bunun için her bir atomun doğal bolluğu ve çekirdek spin değeri ele alınarak analiz yapılırsa; ^{12}C atomunun çekirdek spin değerinin $I=0$ olduğu tespit edilmiş ve bundan dolayı spektruma hiçbir katkı sağlamayacağı gözlenmiştir.

1P kararlı izotopunun doğal bolluğu %100, çekirdek spin değeri $I=1/2$ 'dir. $2nI+1$ formülüne göre 2 tane yarıma çizgisi gözlenmiştir. Diğer yandan 2H ve 3H kararlı izotoplarının doğal bollukları sırasıyla %0,01 ve %0'dır. 1H kararlı izotopunun doğal bolluğu ise %99,9844'tür. Fakat 3H 'ün doğal bolluğunun sıfır olmasından dolayı bir yarıma gözlenemeyeceği için ya 2H ya da 1H den spektruma bir katkı gelecektir. Ancak 1H 'ün doğal bolluğunun daha yüksek olması ve spektrumda tekrar iki yarımanın gözlenmesi sonucu ikinci yarımanın 1H 'den geldiği tespit edilmiştir. Çünkü 1H kararlı

izotopunun çekirdek spin değeri $I=1/2$ 'dir ve $2nI+1$ formülüne göre 2 tane yarımla çizgisinin gözlenmesi beklenir. Spektrumda da bu yarımla çizgileri elde edilmiştir.

Diğer yandan ^{17}O karalı izotopunu incelersek, çekirdek spin değeri $I=5/2$ olmasına rağmen doğal bolluğunun %0,04 olmasından dolayı şiddetli yarımlar gözlenmemektedir. Eğer aksi olsaydı $2nI+1$ formülüne göre 6 tane yarımların gözlenmesi beklenirdi. Ancak spektrumda böyle bir durum söz konusu olmadığı için ^{17}O 'den dolayı meydana gelen yarımların çok az şiddetli ya da kapalı zarf olarak oluşması gerekir. Spektrumdaki değişimler incelendiği ve gerekli analizler yapıldığı zaman ^{17}O atomundan bir katkı gelmediği tespit edilmiştir.

Bütün bu tespitler ve gerekli analizler yapıldıktan sonra Triphenylphoranylidene Ethenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) tek kristalinin ^{60}Co gama kaynağında ışınlanması sonucu PH radikalinin oluştuğuna karar verilmiştir.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanan ve UV fotolizine maruz kalan kimyasal bileşiklerinden oluşan serbest radikaller elektron spin rezonans yöntemi ile incelendi.

^{60}Co gama kaynağı ile ışınlanan Ethan-1, 2-Disulfonik Asit Disodyum Tuzu ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) tek kristali ve Thriphenylphoranylidene Ethenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) tek kristallerinin 115-300K sıcaklık aralığında ESR spektrumu alındı. Spektrumlar alınırken uygulanan manyetik alanın değiştirilmesi ve mikrodalga frekansının sabit tutulması baz alındı. Spektrumlar üzerinde analizler yapıldı ve radikallerin neler olduğu tespit edildi. Bu maddelerin ESR spektrumları simülasyon spektrumları ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum içinde olduğu tespit edildi.

($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) tek kristali ^{60}Co gama kaynağında ışınlandığında elde edilen spektrumlar üzerinde yapılan incelemelerde SO_2 radikalinin oluştuğuna karar verildi. ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) tek kristalinde elde edilen radikal için spektroskopik yarıma faktörü g değeri hesaplandı. g değerleri ile spektrumdaki çizgi sayısının ve şiddetinin sıcaklıkla değişimi gözlemlendi. Alınan spektrumlar üzerinde yapılan hesaplamalara göre $g_x = 2,0068$, $g_y = 2,0073$ ve $g_z = 2,0085$ olarak bulundu ve bu sonuçlar literatür karşılıkları ile karşılaştırıldı. Çalışmalara ait elde edilen değerlerin doğruluğu benzetim yöntemi kullanılarak ve literatür ile karşılaştırılarak sağlandı. Aşırı ince yapı sabiti bütün çabalara rağmen elde edilemedi. Bunun sebebinin de kükürt-oksi radikallerine özgü bir durum olduğu yapılan literatür araştırmalarında tespit edildi.

($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$) tek kristali ^{60}Co gama kaynağında ışınlandığında ise PH radikalinin oluştuğuna yine elde edilen spektrumlar ile yapılan analizlerle karar verildi.

Her iki kristalinde spektrumlarının açığa bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Bundan dolayı ikisinin anizotropik özellik gösterdiği ve çizgi genişliklerinin değiştiği tespit edildi. Değişen çizgiler üzerinde analitik hesaplamalar yapıldı. Deneysel değerler yapılan hesaplamalarda, teorik değerler ise WinEPR simülasyon programı tarafından fit edilen değerler olarak alındı. Teorik ve deneysel olarak elde edilen değerler karşılaştırıldı ve yorumlandı.

Çalışılan örneklerde tespit edilen radikaller WinEPR simülasyon programı ile elde edildi ve elde edilen radikallerin doğruluğu karşılaştırıldı. Simülasyon yaparken program üzerinde alan modülasyonu, manyetik alan değerleri, frekans değerleri...vb. değerler üzerinde ayarlamalar yapıldı. Elde edilen radikallerin kimyasal formülleri de baz alınarak başarılı bir sonuç elde edildi.

KAYNAKLAR

- [1] Aygün E. ve Zengin M., Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayınları, 3. Baskı, 1995.
- [2] Apaydın F., Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 2. Baskı, 1996.
- [3] Ingram, D. J. E., Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butter Worths Publication., London,1967.
- [4] Köksal F., Köseoğlu R., Spektroskopi ve Lazerlere Giriş, Nobel Yayın ve Dağıtım, 1. Baskı, 2010.
- [5] <http://www.scienetech.blogspot.com>.
- [6] Yalçın O. , İnorganik Spin- Peierls Sistemlerde ESR Tekniği İle Faz Geçiş İncelemesi, Doktora Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
- [7] Brustolon M., Giamello E., Electron Paramagnetic Resonance, Wiley Publication, 2009.
- [8] Simovic B., Introduction to the Technique of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy, 2004.
- [9] Haken H. ve Wolf H. C. , Çeviri Okur İ. , Atom ve Kuantum Fiziği, Değişim Yayınları, 6. Baskı, 2000.
- [10] <http://www.edubilim.com>.
- [11] W.Gerlach, O. Stern, Z. Phys. , 8, 110 (1921); 9, 349, 353, 1922.
- [12] G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Naturwissenschaften, 13, 953,1925.
- [13] G. Breit, I. I. Rabi, Phys. Rev., 38, 2082, 1931.
- [14] E. Zavoisky, J. Phys. U. S. S. R., 9, 211, 245, 1945; ibid., 10, 170, 1946.
- [15] J. Frenkel, J. Phys. U. S. S. R., 9, 299, 1945.
- [16] R. L. Cumerow, D. Halliday, Phys. Rev. ,70, 433, 1946.
- [17] D. M. S. Bagguley, J. H. E. Griffiths, Nature (London, U. K.), 160, 532, 1947.
- [18] R. P. Penrose, Nature, 196, 992, 1949.
- [19] S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul et al. , J. Chem. Phys., 21, 2227, 1953.
- [20] J. Owen, K. H. W. Stevens, Nature (London), 171, 836, 1953.
- [21] R. J. Blume, Phys. Rev., 109, 1867, 1958.
- [22] W. B. Mims, K. Nassau, J. D. McGee, Phys. Rev. 1961, 123,2059.
- [23] W. B. Mims, Phys. Rev. A, 133, 853,1964.
- [24] W. B. Mims, Proc. R. Soc. London, 283, 452, 1965.

- [25] W. B. Mims, Phys. Rev. B, 5, 2409, 1972.
- [26] E. R. Davies, Phys. Lett. A, 47, 1, 1974.
- [27] G. Feher, Phys. Rev., 103, 834, 1956.
- [28] G. Feher, Phys. Rev., 114, 1219, 1959.
- [29] J. Gorcester, J. H. Free, J. Chem. Phys., 85, 5375, 1986.
- [30] O. A. Grinberg, A. A. Dubinski, Y. S. Lebedev, Russ. Chem. Rev., 52, 850, 1983.
- [31] E. Haindl, K. Möbius, H. Oloff, Z. Naturforsch. A, 40, 169, 1985.
- [32] D. E. Budil, K. A. Earle, W. B. Lynch et al., in Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry, ed. A. J. Hoff, Elsevier, Amsterdam, 307, 1989.
- [33] R. T. Weber, J. A. J. M. Disselhorst, L. J. OPrevo et al. , J. Magn. Reson. 81, 129, 1989.
- [34] Bühl M., Malkin V. G., Calculation of NMR and EPR Parameters-Theory and Applications, 2004.
- [35] Rieger P. H., Electron Spin Resonance Analysis and Interpretation, Brown University , USA, RSC Publishing, 2007.
- [36] <http://www.lisefizik.com>.
- [37] Konez O, Manyetik Rezonans Görüntüleme Temel Bilgiler, Nobel Tıp Kitapevleri, 1995.
- [38] <http://sciart.karaelmas.edu.tr>, [Maddenin](#) Manyetik Özellikleri, pdf.
- [39] Aşık B., Gamma ve UV Işınlarnının Katılarda Oluşturduğu Serbest Radikaller Hasarlarının ESR Tekniği ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, Eylül 2003.
- [40] Haken H. ve Wolf H. C., Çeviri Okur İ., Moleküler Fiziği ve Kimyası, Değişim Yayınları, 4. Baskı, 2004.
- [41] <http://www.zamandayolculuk.com>.
- [42] Aslantürk A., Çalış Ç., Sıvılardaki Paramanyetik İyonların EPR Tekniği ile İncelenmesi, Deney Raporu, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- [43] Harriman, J. E. , The Theoretical Foundation of Electron Spin Resonance, J. Phys. Chem., 1978.
- [44] Gordy W., Theory and Application of ESR, 624p., A Wiley-Interscience Publication, New York, 1979.
- [45] İleri İstatistik Mekanik ve Yoğun Madde Fiziğinde Uygulamaları Çalıştay Ders Notları, Marmaris Kuramsal ve Uygulamalı Fizik Araştırma Enstitüsü (ITAP), Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 13-29 Ağustos 2007.

- [46] [http:// www.polimerler.com](http://www.polimerler.com).
- [47] Mezbacher E. , Quantum Mechanics, John-Wiley and Sons, New York, 1970.
- [48] Atherton N. M. ,Electron Spin Resonance, Theory and Application, John-Wiley and Sons, New York, 1973.
- [49] Tapramaz R., Kükürt-oksi, Metil Sulfinik ve Arsenat Radikallerinin ESR Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 1991.
- [50] Saifutdinov R. G., Larina L. I., Vakul'skaya T. I., Voronkov M. G., Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine, Kluwer Academic Publishers, New York-Boston-Dortrecht-London-Moscow, 2002.
- [51] Hagen W. R., Biomolecular EPR Spectroscopy, 2009.
- [52] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), ANAEM Malzeme Araştırma Bölümü ESR Laboratuvarı.
- [53] Büyüm M., ESR Yöntemi ile Geriye Dönük Dozimetri Çalışmaları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [54] Weil J. A., Bolton J. R., Elementary Theory and Practical Applications, Wiley Publication, 2007.
- [55] Chantry G. W. , Horsfield A. , Morton J.R. , Rowlands J.R. and Whiffen, D.H. , The Optical and Electron Resonance Spectra of SO₃, Molecular Phys. , 1962.
- [56] Morton J. R. ,Electron Spin Resonance Spectra of S₂O₂ in Irradiated Thiosulfate Single Crystals, Canadian J. Chem., 1965.
- [57] Bishop D. M., Randic M. And Morton J.R. , Electronic Structure of Sulfate, Thiosulfate and Related Ions, Calculation of Molecular Enerji Levels, J. Chem. Phys. , 1966.
- [58] Yurus S., Özbey T., Korkmaz M., ESR Investigation of Gamma Irradiated Sulbactam Sodium, 2004.