

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**4-NİTROBENZALDEHİT TEK KRİSTALİNDE OLUŞAN
PARAMANYETİK MERKEZİN EPR PARAMETRELERİNİN
TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASİN KOÇ

DENİZLİ, HAZİRAN – 2022

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



4-NİTROBENZALDEHİT TEK KRİSTALİNDE OLUŞAN
PARAMANYETİK MERKEZİN EPR PARAMETRELERİNİN
TESPİTİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASİN KOÇ

DENİZLİ, HAZİRAN– 2022

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yasin KOÇ tarafından hazırlanan “**4-NİTROBENZALDEHİT TEK KRİSTALİNDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZİN EPR PARAMETRELERİNİN TESPİTİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27/06/2022 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Betül ÇALIŞKAN

.....

Üye
Prof. Dr. Muzaffer ADAK
Pamukkale Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Metin BİLGE
Ege Üniversitesi

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Yusuf ÖNER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

YASİN KOÇ
İMZA

ÖZET

4-NİTROBENZALDEHİT TEK KRİSTALİNDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZİN EPR PARAMETRELERİNİN TESPİTİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasin KOÇ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. Betül ÇALIŞKAN)

DENİZLİ, HAZİRAN- 2022

Bu çalışmada, 4-nitrobenzaldehit toz numunesinin benzol çözücüsü ile berrak çözeltisi oluşturularak yavaş yavaş buharlaştırma tekniği ile tek kristalleri elde edilmiştir.

Tek kristale $^{60}\text{Co} - \gamma$ kaynağı ile 142,5 saatte toplam 120 kGy'lik gama ışınlanması yapıldı. Serbest radikalın açığa bağlı EPR spektrumları $0^\circ - 180^\circ$ açı aralığında 10° 'lik aralıklarla elde edildi. Belli açı değerleri için 300 K sıcaklığında hem aşırı ince yapı sabitlerinin hem de spektroskopik yarıлма sabitinin açığa bağlı olarak değiştiği gözlemlendi.

Radikalın spektroskopik yarıлма sabitinin ve aşırı ince yapı yarıлма sabitlerinin açıyla anizotropik olarak değiştiği görülmüştür. Ayrıca aşırı ince yapı yarıлма sabitleri ve spektroskopik yarıлма sabitinin açıya bağlı değişim tabloları ve grafikleri elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Elektron Spin Rezonans (ESR), serbest radikal, aşırı-ince yapı sabiti, spektroskopik yarıлма faktörü

ABSTRACT

DETERMINATION OF EPR PARAMETERS OF PARAMAGNETIC CENTER OCCURRING IN 4- NITROBENZALDEHYDE SINGLE CRYSTAL

MSC THESIS

Yasin KOÇ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

(SUPERVISOR: Prof. Dr. Betül ÇALIŞKAN)

DENİZLİ, HAZİRAN- 2022

In this study, single crystals of 4-nitrobenzaldehyde powder sample were obtained by slow evaporation technique by forming a clear solution with benzol solvent.

A total of 120 kGy gamma irradiation was performed on the single crystal with $^{60}\text{Co} - \gamma$ source in 142.5 hours. Angle-dependent EPR spectra of the free radical were obtained at 10^0 intervals over the 0^0 - 180^0 angle range. It was observed that both the hyperfine coupling constants and the spectroscopic splitting constant changed depending on the angle at 300 K temperature for certain angle values.

The spectroscopic splitting constant of the radical and the hyperfine coupling constants were found to vary anisotropically with angle. In addition, tables and graphs of hyperfine coupling constants and spectroscopic splitting constant depending on the angle were obtained.

KEYWORDS: Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Electron Spin Resonance (ESR), free radical, hyperfine coupling constant, spectroscopic splitting factor

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
KISALTMALAR	vii
SEMBOLLER LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Spektroskopi.....	3
2.2 Manyetik Rezonans (MR)	4
2.3 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Tekniği	4
2.3.1 Manyetik Moment	9
2.3.2 Rezonans Koşulu	14
2.3.3 EPR Sinyal Şiddeti	15
2.3.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı	15
2.3.5 Çizgi Genişliği.....	17
2.3.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	19
2.3.7 g - Faktörü Karakteristiği.....	21
2.3.8 Paramanyetik Madde-Paramanyetizma.....	24
2.3.9 Kristal Eksen Sistemi	25
3. MATERYAL VE METOD.....	28
3.1 Basit Bir EPR Spektrometresi	28
3.2 Kristallerin Elde Edilmesi	30
3.3 Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi.....	31
4. DENEY VE BULGULAR	32
4.1 4-Nitrobenzaldehit Tek Kristalinin EPR ile incelenmesi.....	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	41
6. KAYNAKLAR	42
7. ÖZGEÇMİŞ.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Elektromanyetik tayf.....	3
Şekil 2.2: Manyetik rezonans gösterimi	8
Şekil 2.3: a) Dış manyetik alan etkisi ile elektronun enerji sevipleri arasındaki yaşanan yarıma b) Rezonans şartı yaratıldığında ortaya çıkan soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.....	9
Şekil 2.4: Çekirdeğin etrafında tur atan elektronun yörünge açısal momentumu ve bu bağlamda ortaya çıkan manyetik moment.....	10
Şekil 2.5: Elektronun sahip olduğu spin açısal momentum ve spin manyetik moment.....	12
Şekil 2.6: Elektron spin vektörünün $m_s = +\frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi.....	13
Şekil 2.7: Dış manyetik alanın paramanyetik sistemler içerisinde spin sistemi üzerine etkileri.....	14
Şekil 2.8: EPR’de soğurma eğrisinin ilk türevine denk gelen EPR spektrumu....	15
Şekil 2.9: Bağlı olmayacak bir biçimde hareket eden elektronun H manyetik alanı içerisinde a) spin, yörünge ve toplam açısal momentumları b) Bunların karşılığında olan manyetik moment vektörleri.....	22
Şekil 2.10: Eksenlerin gösterimi.....	26
Şekil 2.11: a, b, c eksenleri arasında bulunan açılar.....	26
Şekil 2.12: Kristal sistemler.....	27
Şekil 3.1: Basit bir EPR spektrometresinin gösterimi.....	29
Şekil 3.2: X – band Bruker EMX EPR spektrometresi.....	30
Şekil 4.1: 4-Nitrobenzaldehit kristalinin $^{60}\text{Co} - \gamma$ kaynağı ile ışınlanması sonucu oluşan anyon radikali.....	32
Şekil 4.2: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300K sıcaklığında x eksenine ile $\theta = 100^\circ$ de EPR spektrumu	33
Şekil 4.3: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300K sıcaklığında x eksenine ile $\theta = 110^\circ$ de EPR spektrumu.....	34
Şekil 4.4: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında x eksenine ile $\theta = 120^\circ$ de EPR spektrumu.....	34
Şekil 4.5: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında y eksenine ile $\theta = 20^\circ$ de EPR spektrumu.....	35
Şekil 4.6: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında y eksenine ile $\theta = 30^\circ$ de EPR spektrumu.....	35
Şekil 4.7: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında y eksenine ile $\theta = 110^\circ$ de EPR spektrumu.....	36
Şekil 4.8: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında z eksenine ile $\theta = 30^\circ$ de EPR spektrumu.....	36
Şekil 4.9: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin 300 K sıcaklığında z eksenine ile $\theta = 70^\circ$ de EPR spektrumu.....	37
Şekil 4.10: 300K’ de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin $A_\alpha = A_\beta$ değerinin θ açısına bağlı olarak değişimi	38

Şekil 4.11: 300K' de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin A_γ değerinin θ açısına bağlı olarak değişimi	39
Şekil 4.12: 300 K'de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin g-faktörünün θ açısına bağlı olarak değişimi.....	40

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Belirli paramanyetik maddeler için duyarlılık dereceleri	25
Tablo 3.1: Bant adı.....	28
Tablo 4.1: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin radikal parametreleri	37
Tablo 4.2: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin $A_{\alpha} = A_{\beta}$ aşırı ince yapı sabitlerinin a-, b- ve c*-eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu	38
Tablo 4.3: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin A_{γ} için aşırı ince yapı sabitinin a-, b- ve c*-eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu.....	39
Tablo 4.4: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin g -faktörünün, a-, b- ve c*-eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu.....	40

KISALTMALAR

- ESR** : Elektron Spin Rezonans
- EPR** : Elektron Paramanyetik Rezonans
- NMR** : Nükleer Manyetik Rezonans

SEMBOLLER LİSTESİ

g :	Spektroskopik Yarıлма Faktörü
A :	Anizotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıлма Sabiti
a :	İzotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıлма Sabiti
L :	Açısal Momentum
p :	Lineer Momentum
ψ :	Dalga Fonksiyonu
S :	Elektronun Spin Açısal Momentumu
e :	Elektronun Yüğü
m_e :	Elektronun Kütlesi
μ :	Manyetik Moment
β :	Bohr Magnetonu
H :	Manyetik Alan
E :	Enerji
\mathcal{H} :	Hamiltoniyen
ν :	Frekans

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamda bana bilimsel anlamda her türlü desteği ve hoşgörüyü gösteren, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, çok değerli hocam ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. Betül Çalışkan'a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca çalışmalarım boyunca bana göstermiş olduğu sabır ve destek için sevgili eşime tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Güncel anlamdaki atom kuramının başlıca hipotezlerinden biri atom çekirdeği ve elektronların spine sahip oldukları düşüncesidir. Bu bağlamda anlatılmak istenen parçacıkların kendi etraflarında dönme hareketi gerçekleştirdiğidir. Vektörel bir büyüklük olan spin, manyetik alanın etkisi altında olmadığı zamanlarda rastgele bir biçimde hareket etmektedir. Güçlü bir manyetik alanın etkisi altında bulunan elektronların spinleri kuvvete bağlı olarak sınırlandırılmaktadır. Bunun ana sebebi ise dış manyetik alan uygulanan elektronların spinlerini, mıknatıs görevi görerek manyetik alana doğru çekmeleridir. Manyetik alan uygulandığında elektronların spinleri, manyetik alanla aynı yönde ya da zıt yönde olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelmektedir.

Bir atom veya molekülün EPR aracılığı ile incelenebilmesi için içerisinde eşlenmemiş elektron bulundurması gerekmektedir. İçerisinde eşlenmemiş elektron bulunan maddeler paramanyetik madde olarak adlandırılmaktadır. Manyetik alanın olmadığı durumlarda rastgele bir biçimde faaliyet gösteren spinler, manyetik alanın uygulanması ile birlikte bu uygulanan alanla aynı ya da zıt yönde spin hareketlerinde bulunurlar. Sistemin bu şekilde iki farklı durumla karşı karşıya gelmesinin ana sebebi farklı iki enerji düzeyinin bulunmasıdır. Bu iki enerji seviyesi arasında bulunan fark derecesinde bir enerji sistem içerisine dahil olduğunda EPR'de spinler arasında geçiş yaşanmaktadır.

EPR, bu spinler arasında yaşanan geçiş durumları ile alakalı çalışmalar yapılan bir spektroskopi dalıdır. Bu geçişlere manyetik alanın uyguladığı baskının yanı sıra spinlerin kendilerinin de oluşturduğu yerel manyetik alan da etki edecektir. Bu anlamda spinler üzerinde hem iç manyetik alanın hem de dış manyetik alanın etkisi olacaktır. Yerel anlamda bulunan manyetik alanların kaynakları;

- Spini 0 olmayan çekirdekler,
- Elektronların sahip oldukları yörüngeleri,

- Çevrede bulunan paramanyetik merkezler,
- Kristal alanlar olarak sıralanmaktadır.

EPR, paramanyetik alanları ortaya çıkaran elektronun spini ile etkileşim kurulan çekirdek hakkında detaylı bilgi sağlamaktadır. EPR aracılığıyla her paramanyetik madde inceleme yapılabilir konumdadır ve bu incelemeler sayesinde içerikleri hakkında detaylı bilgilere ulaşılabilir. Ayrıca EPR spektrumunda rezonanslarda bulunan çizgilerin genişlikleri ve eşlenmemiş elektronların konumları tespit edilebilmektedir. EPR spektroskopisinde incelemeye alınacak maddeler;

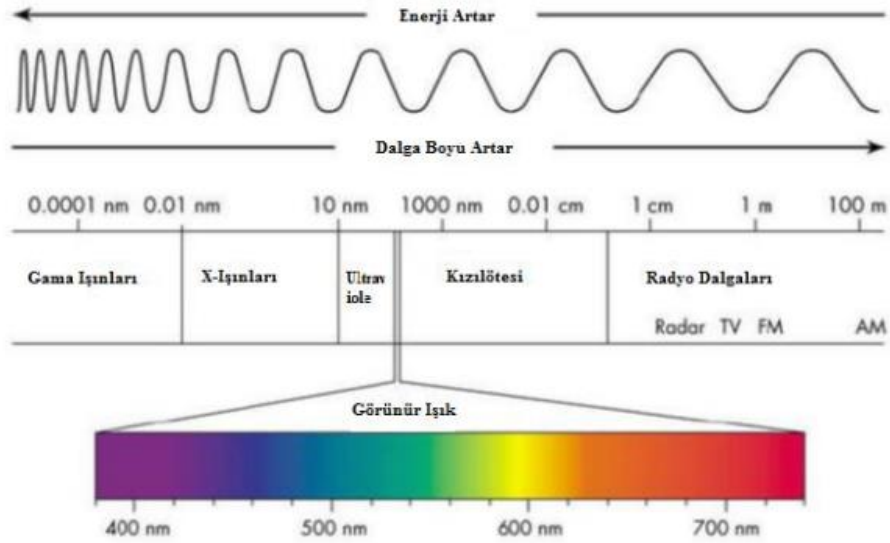
- Gaz,
- Sıvı,
- Toz,
- Polikristal,
- Tek kristal,
- Camsı yapılar

gibi birçok farklı yapıya sahip olabilmektedir. Tek kristal spektrumları yapı ve çevre simetrisi hakkında birçok detaylı bilgi sağladığı için önemli bir yere sahiptir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Spektroskopi

Molekül ya da atomların enerji seviyeleri spektroskopi sayesinde belirlenir. Bu işlem deneysel anlamda frekansların belirlenmesi ile yapılmaktadır. İki ayrı enerji düzeyi arasında yaşanan geçişlerde soğurma ve yayınlama enerjileri saptanmaya çalışılır. Bu saptanan enerjiler bir spektral çizgi ya da spektrum meydana getirmektedir. Moleküller ve atomlar birbirlerinden ayrı yapılara ve özelliklere sahip olduklarından dolayı enerji düzeylerinde de farklılıklar bulunmaktadır. Bu sebeple her madde kendi enerji seviyesine göre değerlendirilir ve ayrı spektroskopi yöntemleriyle incelenir. Elektromanyetik spektrumun ise Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Elektromanyetik tayf

Elektromanyetik tayf bölgeleri ve çalışma alanları şöyledir (Apaydın 1996):

- **Gama ışınları:** Burada spektruma karşılık gelen enerji yüksektir. Bu alan çekirdeğin enerjisi ile ilgili bilgi vermektedir. Dalga boyu küçük ancak enerjisi yüksektir.

- **X ışınları:** γ ışınlarının sağ tarafında bulunmaktadırlar. Çekirdeğe uzak olmayan elektronların ilişkilerini incelerler. γ ışınlarına göre daha az miktarda enerjiye sahiplerdir.
- **Mor ötesi ışınlar:** Dış elektronların arasındaki etkileşimi incelerler.
- **Kızılötesi:** Moleküllerin arasında yaşanan ilişkileri inceler. Moleküller arasında ortaya çıkan kimyasal bağlar hakkında bilgi sağlar.
- **Mikrodalga:** Kristal örgü etkileşimini katılar üzerinde incelemektedir.
- **Radyo Frekansı:** Çekirdek spinlerini ve bu spinlere uygulanan manyetik alan ile ortaya çıkan etkileşimi incelemektedir. Enerjisi düşüktür.

2.2 Manyetik Rezonans (MR)

Manyetik Rezonans, elektron ve çekirdeğin, manyetik alan ile etkileşimini inceleyen spektroskopi yöntemidir. Manyetik Rezonans ikiye ayrılmaktadır;

- Nükleer Manyetik Rezonans: Çekirdeğin manyetik alan ile etkileşimini inceler.
- Elektron Paramanyetik Rezonans: Eşleşmemiş elektronların manyetik alan ile etkileşimlerini inceler.

Manyetik Rezonans, dış uyarıcılar aracılığı ile güçlü bir manyetik alan içerisinde bulunan maddelerdeki enerji değişimlerini inceler.

2.3 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Tekniği

Spektroskopi kullanım olarak iyon, çekirdek ve moleküllerin 'kuantumlanmış enerji seviyelerini' ölçmeyi sağlayan bir tekniktir. Atomu ortaya çıkararak elektronların ve çekirdeğin üstüne uygulanan manyetik alan ile elektron ve

çekirdek arasında yaşanan ilişkinin nasıl olduğunu anlamlandırmaya uğraşan spektroskopiler, sıralı bir biçimde:

- Nükleer Manyetik Rezonans,
- Elektron Paramanyetik Rezonans veya Elektron Spin Rezonans

ismini almaktadırlar.

Rezonans kavramı aracılığı ile anlatılmak istenen dışarıdan gelen bir uyarıcının, manyetik sistemin yaydığı frekans ile olan ilişkisi ve uyumunu anlamlandırmaktır. NMR'da manyetik momentin ana kaynağı çekirdektir. EPR'da ise bu kaynak elektronlar olarak görülmektedir. Yani EPR'nin paramanyetik sistemleri incelerken dikkat ettiği nokta, atomların ya da moleküllerin, eşlenmemiş elektrona sahip olmalarıdır. Çekirdeğin çevresinde dönme hareketlerini yapan elektronlar, bu hareketi yaparken aynı zamanda kendi etraflarında dönmektedirler. Bu hareketi tamamlarken dönme hareketleri birbirlerinden farklı biçimde olan elektron çiftleri şeklinde bulunurlar. Bu çiftlerden bir tanesinin alınması durumunda yalnız kalan elektron eşlenmemiş elektron şeklinde tanımlanmaktadır. Bu durum elektrona küçük bir mıknatıs olma özelliği vermektedir. Bu niteliğe sahip elektronları olan maddelere paramanyetik maddeler denilmektedir. Spinler, manyetik alan etkisinde değilken dağınık bir halde bulunurlar. Manyetik bir alana girdiklerinde ise bazı elektronlar manyetik alanın yönünde hareket ederken diğerleri de bu alana ters yönde hareket etmektedirler. Birbirleri ile aynı seviyede olan enerjileri farklı düzeylerde yarılr. Genel anlamda EPR Spektroskopisi, bir çifti bulunmayan elektron, atom ya da moleküllerin manyetik bir alan içerisine girmesi ile birlikte, bu maddelere rezonans şartları sağlanarak üzerlerine uygulanan mikrodalga enerjisini emmeleri ile birlikte bu hareket sonrasında içlerindeki manyetik üniteler hakkında bilgilere ulaşılmasına yardımcı olan spektroskopi alanıdır (Ulusoy 1995).

EPR aracılığı ile incelemeye alınabilecek maddelerin buldukları genel özellikler şu şekildedir:

- Grup geçiş elementleri içermeleri,
- Kimyasal tepkimeler karşısında serbest radikal oluşan bileşikler olması,
- Işınlama ile birlikte serbest radikal oluşumu,
- İçerisinde eşlenmemiş elektronlar bulunduran maddeler,

‘Serbest elektronların sahip oldukları manyetik moment’ $\vec{\mu}$, ‘spin açısal momentumun vektörü’ \vec{S} olarak;

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

şeklinde açıklanmaktadır. Denkleminde bulunan γ ‘jiromanyetik oran’, β ‘Bohr magnetonu’, g ise ‘spektroskopik yarıma çarpanı’ olarak ifade edilir. g – değeri burada serbest halde dolaşan elektron için 2,0023 değerini almaktadır.

(2.1)’de verilen eşitliğe H dış manyetik alanın uygulanması ile manyetik alan ve $\vec{\mu}$ moment vektörünün ilişkisi sonucu oluşan enerji,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -|\mu| \cdot |H| \cos \theta \quad (2.2)$$

şeklinde açıklanmaktadır. Denklem içerisinde verilen θ , $\vec{\mu}$ ile \vec{H} arasındaki açı enerjiiyi ifade etmektedir. 1/2 spin kuantum sayısına sahip olan serbest elektrona z ekseninde dış manyetik alan uygulanırsa (2.2) eşitliği ile verilen enerji,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H_z \quad (2.3)$$

şekline gelir. Burada (2.1) eşitliğinde açıklanan manyetik momentin z yönlü bileşeni,

$$\mu_z = -g\beta S_z \quad (2.4)$$

(2.3) eşitliğinin yerine koyulursa,

$$E = g\beta H_z S_z \quad (2.5)$$

bulunmaktadır.

Serbest elektron $S_z = \pm \frac{1}{2}$ olarak iki ayrı değer alacağı için enerji ifadesi,

$$E_\alpha = + \frac{g\beta H}{2} \quad , \quad E_\beta = - \frac{g\beta H}{2} \quad (2.6)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, elektronun spini $S_z = \pm \frac{1}{2}$ dir ve elektrona dış manyetik alan uygulandığında enerji düzeyleri arasında ΔE kadar fark olan iki ayrı enerji düzeyine yarılmaktadır. Eğer bu sistemde ΔE enerji farkı ile eşit düzeyde bir enerjiye sahip olan mikrodalga ışınması buraya yönlendirilirse, sistem üzerine uygulanan mikrodalga ışınmasından enerji emilmektedir. Bu enerjinin emilmesi olayını ortaya çıkaran ve;

$$h\nu = \Delta E \quad (2.7)$$

eşitliği kurularak ortaya konulan ifade rezonans koşulu tanımlamasıdır. (2.7) eşitliğinde verilen, h 'Planck sabiti', ν ise 'mikrodalga ışınmasının frekansı' şeklinde tanımlanmaktadır. Manyetik alan H_0 değerini aldığı anda bu iki düzey arasında bulunan enerji farkı,

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0 \quad (2.8)$$

biçiminde karşılık bulmaktadır. (2.7)'de kurulan eşitliğin rezonans şartı ise,

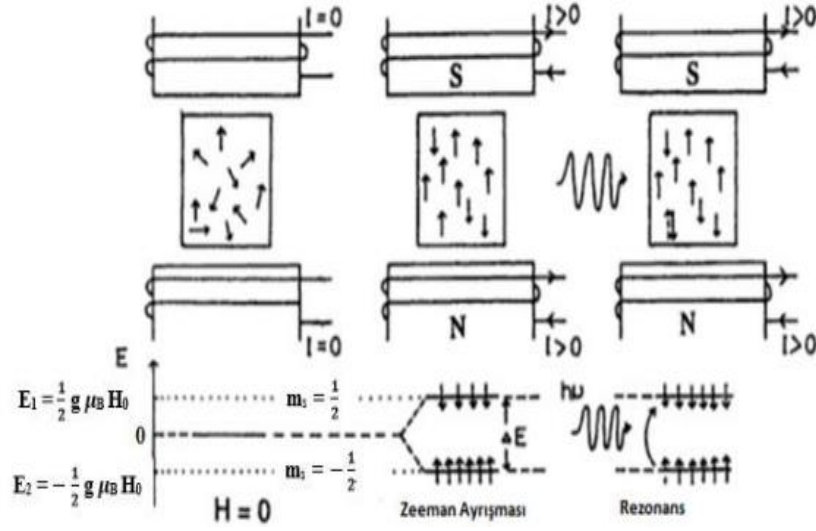
$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2.9)$$

şeklinde değer bulmaktadır. Spin sistemi üzerine uygulanan enerjinin gözlenmesi EPR değişimi olarak adlandırılmaktadır (Apaydın 1996).

Şekil 2.2'de manyetik alan uygulaması sonucu çiflenmemiş elektronlar üzerinde oluşan enerji yarılmaları görseldeki sırasıyla şu şekilde açıklanmaktadır (Ikeya 1993):

- Manyetik alan bulunmadığı için elektronlar dağınık biçimde bulunmaktadır.

- Manyetik alanın yaratılması sonucu elektron spinlerinin yönlendirilmesi,
- Mikrodalga fotonu aracılığıyla gelen enerjinin emilmesi ile birlikte elektronların spinlerinin birbirlerine zıt yönde yönelmeleri.



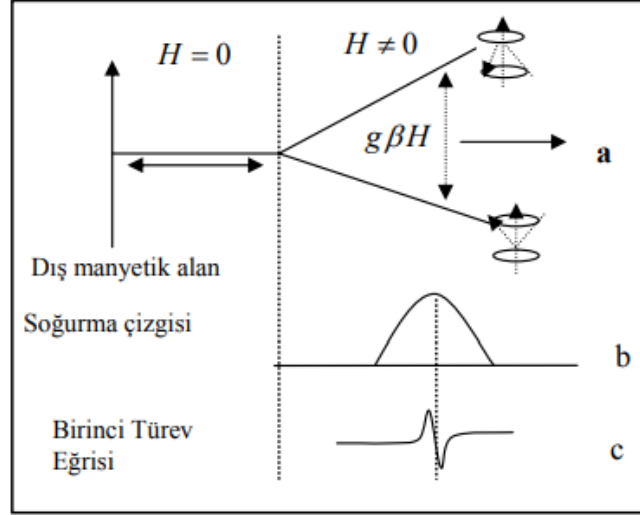
Şekil 2.2: Manyetik rezonans gösterimi

(2.9)'da verilen eşitliğe göre, rezonansın oluşma şartlarının gerçekleşmesi için manyetik alana uygulanan frekansta bir değişim olabilir veya frekans sabit tutularak manyetik alanda bir değişme yapılabilir. Rezonans şartının gerçekleşmesi sonucu enerji seviyeleri arasındaki geçiş, bir EPR spektrumu verir. Bu durum Şekil 2.3'de verilmiştir.

Rezonansın oluşturulması ile birlikte β enerji seviyesine sahip eşlenmemiş elektronlar mikrodalga fotonu aracılığı ile gelen enerjiyi emerek α enerji seviyesine yükselmektedir. Bu bağlamda, eşlenmemiş elektronların etkisi, ilk türev spektrumlarının tepeden tepeye olan yükseklik ölçüsü ile anlaşılır.

Elektrona iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar bir elektromanyetik dalga gönderilirse elektron üst yörüngeye geçer. Bu şekilde iki Zeeman enerji seviyesindeki spinlerin Boltzman dağılımına uygun olarak mikrodalga alanları geçişler yaptırır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal ortaya çıkar.

Teknik nedenlerden dolayı soğurmanın birinci ve ikinci türev eğrisi çizilir. Bu çizim Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

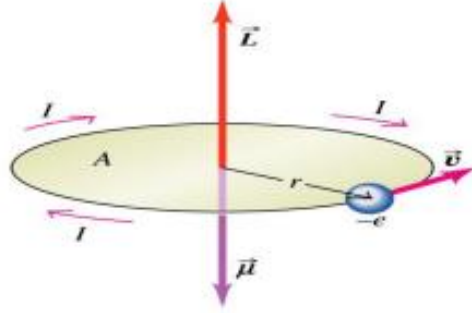


Şekil 2.3: a) Dış manyetik alan etkisi ile elektronun enerji seviyeleri arasında yaşanan yarıma b) Rezonans şartı yaratıldığında ortaya çıkan soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi

EPR yöntemi, iyon, atom ve moleküllerdeki eşlenmemiş elektronları saptamak için kullanılır. EPR, elektromanyetik dalga ile elektronun sahip olduğu manyetik momentin ilişkisini incelemektedir. Paramanyetik sistemler bu teknik aracılığı ile incelemeye tabi tutulur. Paramanyetik sistemler, içerisinde eşlenmemiş elektronları barındıran atomlara, moleküllere, iyonlara ve molekül parçacıklarına verilen genel addır. Bunların bir diğer ismi ise radikal olarak ifade edilir.

2.3.1 Manyetik Moment

A yüzey alanına sahip bir i elektrik akımı dairesel bir sarımdan geçerken, akımın geçtiği sarıma dik yönde ve akımın boyutuna bağlı bir manyetik moment oluşturur. Buna göre sabit bir eksen etrafında dolaşan bütün yüklü parçacıklar, bu dönme hareketleri sebebiyle bir manyetik momente sahip olmaktadır. Şekil 2.4’de manyetik momentin oluşumu açıkça gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Çekirdeğin etrafında tur atan elektronun yörünge açısal momentumu ve ortaya çıkan manyetik moment

Burada $\vec{\mu}$ manyetik dipol moment ve \vec{L} yörünge açısal momentumudur. Elektrik akımını taşıyan tel ile manyetik dipol moment arasındaki ilişki şu şekildedir;

$$\vec{\mu} = i A \hat{n} \quad (2.10)$$

Kütlesi m_e ve yükü e olan bir elektrondan dolayı meydana gelen akım;

$$i = -\frac{e v}{2 \pi r} \quad (2.11)$$

ve alan;

$$A = \pi r^2 \quad (2.12)$$

şeklindedir. Verilen değerler (2.10) denkleminde uygulanırsa;

$$\vec{\mu} = -\frac{1}{2} e v r \hat{n} \quad (2.13)$$

bağıntısı bulunmaktadır. Bu bağıntı;

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} m_e v r \hat{n} \quad (2.14)$$

şeklinde de ifade edilebilmektedir. Açısal momentumun;

$$\vec{L} = m v r \hat{n} \quad (2.15)$$

şeklindeki ifadesi, manyetik moment için verilen (2.14) eşitliğinde kullanıldığında;

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.16)$$

olacaktır. Manyetik moment ve yörünge açısal momentum arasında bulunan orantıya jromanyetik oran adı verilmektedir. Bu oran şu şekilde ifade edilmektedir;

$$\gamma = -\frac{e}{2m_e} \quad (2.17)$$

Elektron eksi yük değerine sahip olduğundan dolayı;

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. Bir elektron mutlak suretle yörünge açısal momentumuna ters yönde hareket eden bir manyetik dipol momente sahip olmaktadır.

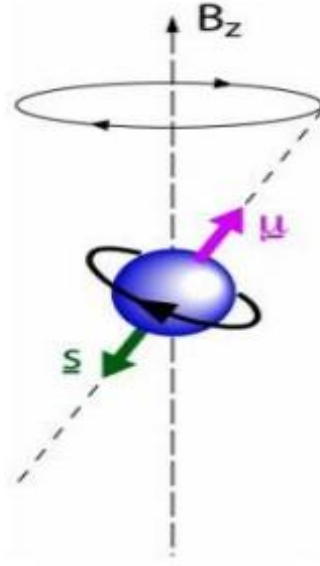
Bohr magnetonu;

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.19)$$

şeklinde tanımlanır. Bu değer değer, manyetik momentin temel ögesidir.

$$|\vec{\mu}| = \beta \quad (2.20)$$

Goudsmit ve Uhlenbeck, 1925 yılında, elektronların yalnızca çekirdek çevresinde değil kendi çevrelerinde de bir açısal harekette bulduklarını ortaya çıkarmışlardır. Elektronların kendi etraflarında dönmeleri ile beraber \vec{S} spin açısal momentumuna da sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Şekil 2.5'de spin açısal momentum gösterilmektedir. Eksi yüklü bir elektronun dönme hareketi sonucu kazanacağı $\vec{\mu}_S$ spin manyetik momenti, elektronun sahip olduğu spin açısal momentumu ile ters yönlüdür (Başar 2000).



Şekil 2.5: Elektronun sahip olduğu spin açısal momentum ve spin manyetik moment

Elektronların yük dağılımları sonucunda spin dipol momentler ortaya çıkmaktadır. Ancak yük dağılımları tam olarak saptanamadığından dolayı spine ait manyetik dipol momentin matematiksel anlamda hesabının yapılması kolay değildir. Bu sebeple elektronun spinine ait olan manyetik dipol momentini, yörüngesel dipol moment baz alınarak formüleştirmeye çalışılmaktadır.

Elektronun spin açısal momentum vektörü;

$$S = \sqrt{s(s + 1)} \hbar \quad (2.21)$$

ve spin kuantum sayısı;

$$s = \frac{1}{2} \quad (2.22)$$

değerini almaktadır.

Dış manyetik alan z yönünde uygulanırsa, spin açısal momentum vektörü de bu yönde bir harekete başlamakta ve Şekil 2.6'da görüldüğü gibi z yönünde bir bileşen meydana getirmektedir. Böylece oluşan bileşen, \vec{S}_z ;

$$-S, S + 1, \dots, S \quad (2.23)$$

şeklinde $(2S+1)$ tane değer almaktadır. Buna göre;

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (2.24)$$

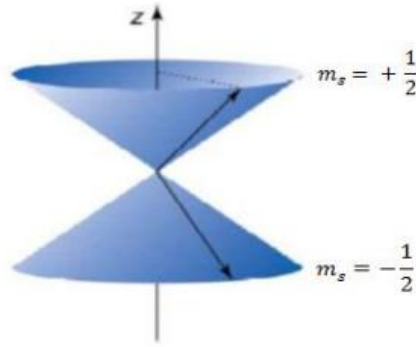
$$\vec{\mu}_z = -g\beta\vec{S}_z \quad (2.25)$$

olmaktadır.

Elektronun spin açısal momentumun z bileşeni;

$$S_z |s, m_s \rangle = \hbar m_s |s, m_s \rangle \quad (2.26)$$

değerine sahip olmaktadır. Elektronun manyetik spin kuantum sayısı $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ biçiminde iki ayrı değer alır ve Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

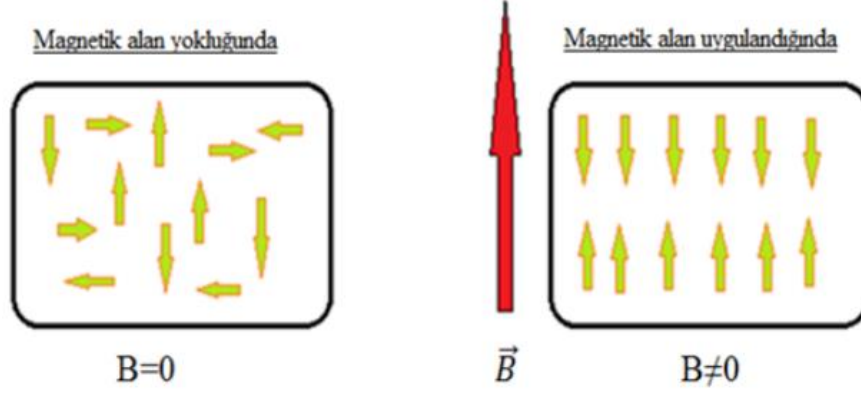


Şekil 2.6: Elektron spin vektörünün $m_s = +\frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi

Dış manyetik alan içerisinde olan manyetik momentler, manyetik alan ile etkileşirler. Etkileşim enerjisi E , manyetik moment vektörü ile manyetik alan vektörünün skaler çarpımına eşittir.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.27)$$

Etkileşim sonucu paramanyetik sistemlerde bulunan manyetik dipol momentler Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, dış manyetik alanla aynı yönde ya da ters yönde hareket göstermektedirler.

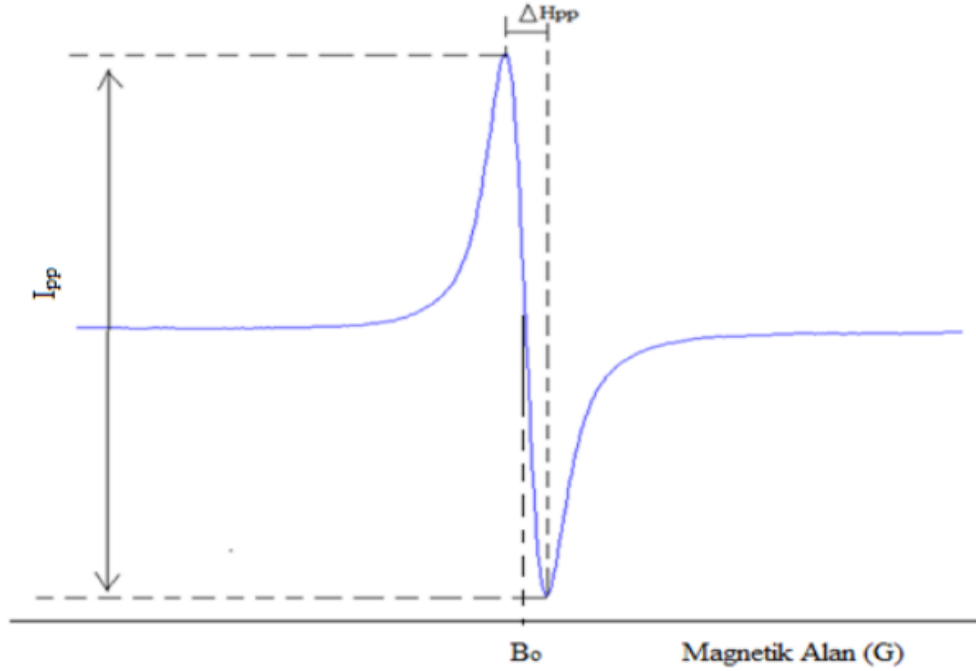


Şekil 2.7: Dış manyetik alanın paramanyetik sistemler içerisinde spin sistemi üzerine etkileri

2.3.2 Rezonans Koşulu

Dış manyetik alanın olmadığı durumlarda elektronun sahip olduğu spin enerji seviyeleri dejenere durumda kalmaktadır. Bu çakışık spin enerji seviyelerine sahip olan sisteme bir dış manyetik alan uygulaması yapıldığında enerji düzeyleri iki farklı enerji şeklinde yarılmaktadır. Bu yarılmalara ‘Zeeman yarılması’ adı verilmektedir.

H_z manyetik alanı, rezonans şartı sağlanıncaya kadar değişik değerler alır. Tam rezonans anındaki manyetik alan değerinde ise, enerji alış-verişi maksimum olur. Bu durumda, bir EPR sinyali kaydedilir. Birçok EPR spektrometrelerinde, gürültünün azaltılması, çözünürlüğün artması vs. gibi pek çok yararından dolayı soğurma eğrisinin birinci türevi çizdirilir. Çizdirilen bu eğri, Şekil 2.8’den de görüldüğü gibi, ΔH_{pp} pikten pike çizgi genişliği, I sinyalinin şiddeti ve H_0 rezonans alan değeri aracılığıyla bulunmaktadır.



Şekil 2.8: EPR’de soğurma eğrisinin ilk türevine denk gelen EPR spektrumu.

2.3.3 EPR Sinyal Şiddeti

EPR spektrumunun içerisinde bulunan sinyal şiddetinin ölçülmesi rezonansa dahil olan serbest radikal yoğunluğu hakkında bilgi sağlamaktadır (Anbar 2006). Soğurma spektrumunun altındaki alan eşlenmemiş elektronların sayısını tanımlamaktadır. EPR çizgi genişliğinin sabit olduğu durumlarda soğurma eğrisinin ilk türev eğrisinin tepeden tepeye yüksekliği, sahip olduğu eşlenmemiş elektronları tarif etmektedir (Poole 1967; Özgür 2003; Korkmaz 2010). Bu bağlamda rastgele bir standart örneğin spin yoğunluğu belirtilmiş ise, direkt karşılaştırma yapılarak incelenen örneğin spin yoğunluğu bulunabilir.

2.3.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı

Soğurma eğrisi içerisinde, eğrinin birinci türevinin sıfır çizgisini kestiği yer EPR sinyalinin bulunduğu nokta olarak belirtilmektedir. Simetrik olmayan EPR

spektrumlarında türevlerin en alt ve en yüksek noktaları da bu sinyalin belirtilmesi için kullanılabilir. Bu sinyalin bulunduğu alan Tesla ya da Gauss olarak ölçülmekte ve çoğunlukla spektroskopik yarıлма çarpanı adını alan ve ‘ g ’ ile ifade edilen bir değerle gösterilmektedir. Bu değer rezonansın bulunduğu manyetik alan ile frekansın arasında bulunan bir orantı sabiti olarak tanım bulmaktadır.

Çoğunlukla, molekülle bağ kuran eşlenmemiş elektronlar ile serbest elektronların g -değerleri arasında bir fark görülmektedir. Serbest elektron için g -değeri; $g=2,0023$ şeklindedir. Eşlenmemiş elektronun sahip olduğu g -değeri, serbest elektronun sahip olduğu g -değerinden farklılık göstermektedir. Eşlenmemiş elektronlar yörünge açısal momentumu etrafında bulunan kimyasal çevreyle bağ kurmaktadır.

Tüm bunların sonucunda g -değerleri arasında farklılık yaşanması, NMR’daki kimyasal kayma bağlamında değerlendirilebilmektedir. Bilinmez örneğin g_0 değeri çoğunlukla bir standart madde kullanılarak bulunmaktadır. Bu alanda en çok kullanılan standart madde ise ‘Difenil Pikril Hidrazil’ (DPPH) maddesidir ($g_s = 2,0036$).

Örneğe uygun şekilde DPPH eklenerek birlikte spektrum çekilmektedir. Örneğin spektroskopik yarıлма çarpanı g_0 , standart örneğin yarıлма çarpanı g_s ise;

$$g_0 = g_s \frac{H_s}{H_0} \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada verilen H_0 incelenen örneğin rezonans manyetik alan değerini verirken H_s ise ölçüm yapılan standartın değerini vermektedir. Bu araç yardımıyla g -değeri bilinmez olan bir örneğin g -değeri saptanmaktadır.

Rezonans alan değerleri değişen EPR spektrumlarında; bu değerlerin değişme sebebi eşleşmemiş elektronun manyetik momentinin serbest elektronun manyetik momenti ile eşit olmamasından dolayıdır. Çünkü bu durumda spin yörünge hareketi önemlidir. Eşleşmemiş elektronun kimyasal çevre ile etkileşimi,

g -değerinin sürekli değişme sebebini ortaya koymaktadır (Ikeya 1993; Korkmaz 2010).

Kristaller içerisindeki g -değeri, kristal eksenleri üzerine uygulanan dış manyetik alanın yönüyle ilişkilidir. Bu duruma ‘anizotropi’ adı verilmektedir. Anizotropi, spektrumlar içerisinde bir bozulmaya sebep olur ve asimetrik bir yapı ortaya çıkarır. Bu bağlamda, g spektroskopik yarıma çarpanı skaler bir sayı ile ifade edilmektedir.

2.3.5 Çizgi Genişliği

Temel olarak EPR spektrumlarının nasıl görüneceği her iki seviyede bulunan spinlerin ne kadar olacağına bağlıdır. Bu bağlılık çoğunlukla elektronun atom ya da molekül içinde bulunduğu çevre aracılığıyla etkilenir. Normal şartlarda, eşit ısıda her iki seviyedeki parçacık miktarı Boltzmann dağılımı ile saptanmaktadır.

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.29)$$

Bu bağıntıda verilen N yüksek seviyedeki parçacık miktarını, N_0 düşük enerji düzeyindeki parçacık miktarını, ΔE en alt ve en üst düzeyler arasındaki enerji farkını vermekte; k Boltzmann sabitini ifade ederken T ise sıcaklığı temsil etmektedir.

Boltzmann dağılımına bağlı olmak koşuluyla enerji seviyesi düşük olan parçacık sayısı yüksek olan parçacık sayısından daha fazladır. Rezonans durumunun varlığında ise kesin bir soğurma yaşanmaktadır. Yaşanan soğurma sonrasında Boltzmann dağılımında bir ayrışım yaşanır ve bozulma görülür. Parçacıklar enerjilerini harcayarak yeniden düşük enerji düzeyine dönerler. Bu duruma ‘durulma’ adı verilir. Eğer bu durulma durumu yaşanmazsa yüksek enerji seviyelerinde bulunan parçacık sayısında artış yaşanmakta ve zaman içerisinde bu artışa bağlı olarak alt ve üst seviyelerde bulunan parçacık sayısında bir eşitlik

durumu meydana gelmektedir. Bunun sonucunda kesin olarak bir soğurma yaşanmadığından dolayı da EPR sinyali gözlenmesi imkânı bulunmamaktadır. EPR sinyalinin gözlenemediği bu duruma 'EPR sinyalinin doyumu' adı verilmektedir.

Normal şartlarda yüksek enerjiye sahip olan parçacıklar, enerjilerini birtakım faaliyetler aracılığı ile tüketerek devamlı şekilde düşük enerji konumuna geçmektedirler. Bu durum iki farklı araç aracılığı ile olmaktadır. Bu araçlar, 'Spin-örgü durulma zamanı "T1" ve spin-spin durulma zamanı "T2"' olarak adlandırılmaktadırlar (Apaydın 1996; Pembegül 1996; Paksu 2013):

- **Spin-örgü durulma zamanı:** Miknatıslanma vektörünün H_0 dış manyetik alanı ile aynı yönde yaptığı hareket sonucunda sıcaklığın eşitlenmesi için H_0 yönünde kesin miknatıslanma vektörüne ulaşmaya çalışır. ΔE enerjisi çevresinde bulunan diğer atom ya da moleküllere aktarılmaktadır. Alt seviyede etki eden mikrodalga kuvveti ile birlikte çalıştığından spin-örgü durulmasının hızı ısı dengesini kurmaya yetecek seviyeye gelmektedir. Mikrodalga kuvveti yükseldikçe, düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine geçme hızı artmakta ve belirli bir zaman içerisinde spin-örgü durulması hızına erişilmektedir. Bu olay 'güç doyumu' olarak adlandırılmaktadır. Bu güç doyumu olayı EPR içerisinde çizginin şeklinde değişim olmasına sebebiyet vermektedir. Bu sebeple, EPR içerisinde olabildiğince doyum noktasına uzak bir biçimde mikrodalga gücü kullanılmalıdır.
- **Spin-spin durulma zamanı:** Miknatıslanma vektörünün B_0 dış manyetik alanı ile dik olan bileşenlerini takip etmekte ve ısı dengesi amacıyla 0 değerini yakalamaya çalışmaktadır. Bu durum spinlerin enerjilerinin sistem içerisinde yeniden düzenlenmesi şeklinde açıklanabilmektedir. ΔE enerjisinin yakında bulunan diğer elektronlara aktarılmasıyla 0 değerine ulaşmaya çalışılır. Bu durumun EPR içerisindeki çizgilerin genişliğine etkisi bulunmaktadır.

Çizgi genişliği kavramı genel bir ifade ile açıklanacak olursa, EPR soğurma spektrumunda bulunan yüksekliğin ortasına denk gelen genişlik olarak ifade edilebilir. Bu yer taramalı bir spektrometre atacılığı ile $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ olarak ifade edilmektedir.

Gauss ya da Lorentz tipi çizgi şekilleri kullanılarak yapılan karşılaştırmalar EPR spektrumlarının çizgilerinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir. Çoğunlukla;

- Katılarda Gauss tipi,
- Sıvılarda Lorentz tipi çizgiler bulunmaktadır.

Pek çok durum içerisinde ise bulunan çizgiler her iki tipin karışımı olarak belirmektedir.

2.3.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Sistem içerisinde bulunan serbest elektronların etkileşim kurabileceği sıfırdan farklı olmak koşuluyla çekirdek manyetik momentlerinin ortaya çıkması aşırı ince yapı etkileşimini ortaya çıkarır. Yaşanan bu durum serbest elektronların sistem içerisinde çekirdeğe ya da çevrede bulunan diğer çekirdeğe yerleşmesinin ardından etkileşim kurması ile olmaktadır. Bu çekirdek ya da komşu çekirdeklerde spin kuantum değeri sıfırdan farklı ise, elektronun sahip olduğu manyetik moment; dış manyetik alana maruz kalmasının yanı sıra çekirdek ve komşu çekirdeklerin manyetik alanlarına da maruz kalmaktadır. Yaşanan bu etkileşimlerden sonra enerji seviyelerinde bir yarıma durumu yaşanmakta ve yaşanan bu durum aşırı ince yapı etkileşimi olarak adlandırılmaktadır. Bu durum iki ayrı şekilde ele alınmaktadır (Paksu 2013; Pembegül 1996):

- **Anizotropik aşırı ince yapı etkileşimleri:** Çekirdek ve eşlenmemiş elektronlar arasında dipol-dipol etkileşiminin ortaya çıkması sonucu

dış manyetik alan ve çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açı ile bağ kurmaktadır.

- **İzotropik aşırı ince yapı etkileşimleri:** Çekirdek üzerinde elektronun bulunma ihtimalinin hesaplanması işlemidir.

Elektronik Zeeman teriminin bulunduğu sistem enerji hamiltoniyeni içerisine, ek olarak aşırı ince yapı etkileşimi girerse;

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}_0\vec{S} + A\vec{S}\vec{I} \quad (2.30)$$

olarak belirtilen bir biçim almaktadır. Bu bağıntı içerisinde bulunan ilk terim, Zeeman terimidir. İkinci terim ise aşırı ince yapı etkileşim terimidir. Bağıntı içerisinde bulunan A terimi ise aşırı ince yapının tensörüdür. Aşırı ince yapı tensörü, izotropik olduğunda, aşırı ince yapı sabiti adını alır ve rezonans çizgileri arasındaki uzaklık değerine göre ölçülür. I terimi, çekirdek spin açısal momentum vektörünü temsil eder.

Hamiltoniyenin enerji özdeğeri;

$$E = g\beta H_0 m_s + A m_s m_l \quad (2.31)$$

şeklinde açıklanmaktadır. Bağıntıda bulunan m_s elektronun manyetik spin kuantum sayısını ifade etmektedir. m_l terimi çekirdeğin manyetik spin kuantum sayısını belirtmektedir. Enerji seviyeleri arasında yaşanan geçişler $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0$ şartlarına uygun olarak gerçekleşir. Geçişler yaşanırken, elektronlarda bir yönelim değişimi yaşanır ancak çekirdek bakımından bir değişim yaşanmamaktadır.

Eşlenmemiş elektronların, spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan n adet manyetik olarak eşdeğer protonlar ile $2nI+1$ adet aşırı ince yapı çizgisi ortaya çıkmaktadır. Bu çizgiler tanımlanırken şiddet oranları ve sayıları Pascal üçgeni ile açıklanmaktadır (Apaydın 1996).

Atom ya da molekül yapıları EPR spektrumu içerisinde;

- Aşırı ince yapı çizgilerinin sayısından,
- Aşırı ince yapı çizgilerinin şiddet oranlarından,
- Molekül içerisindeki özdeş elektron sayısından,
- Molekül içerisindeki özdeş olmayan elektron sayısından

belirlenerek ayrı şekillerde tanımlanmaktadır. Genel anlamda sistem içerisinde bulunan atom çekirdeklerinin spin kuantum sayıları 0 değilse bu durum ortaya aşırı ince yapı etkileşimini çıkarmaktadır. Bu etkileşim ise EPR spektroskopisi ile incelenmektedir.

2.3.7 *g*- Faktörü Karakteristiği

Atom içerisinde eşlenik olmayan elektronların spin açısal momentumları ve yörünge açısal momentumları, toplam açısal momentumu verir. Spin açısal momentumu ve yörünge açısal momentumun birleşimine "Russell-Saunders" çiftlenimi adı verilir. Toplam spin açısal momentum;

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.32)$$

ve toplam yörünge açısal momentum;

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilirse toplam açısal momentum için;

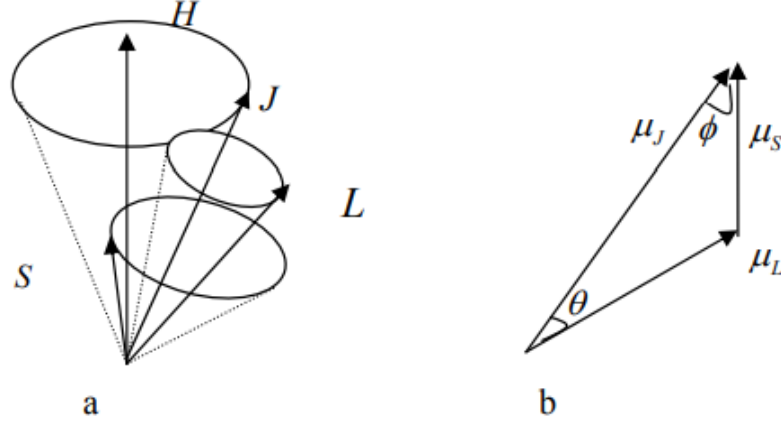
$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} \quad (2.34)$$

sonucuna ulaşılmaktadır. Toplam açısal momentumuna ait manyetik moment;

$$\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_L \cos(L, J) + \boldsymbol{\mu}_S \cos(S, J) \quad (2.35)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu bağıntı içerisindeki (\mathbf{L} , \mathbf{J}), \mathbf{L} ve \mathbf{J} arasında olan açıyı ifade ederken (\mathbf{S} , \mathbf{J}), \mathbf{S} ve \mathbf{J} arasında bulunan açıyı tanımlamaktadır.

Eşlenmemiş elektronun H manyetik alanı içerisindeki açısal momentum ve manyetik moment vektörlerinin çizimi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Bağılı olmayacak bir biçimde hareket eden elektronun H manyetik alanı içerisinde a) spin, yörünge ve toplam açısal momentumları b) Bunların karşılığında olan manyetik moment vektörleri

Elektronun yörüngesel açısal momentumuna bağlı manyetik moment;

$$\mu_L = -\beta L \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Elektronun spin açısal momentumuna bağlı manyetik moment;

$$\mu_S = -2\beta S \quad (2.37)$$

elektronun toplam açısal momentumuna bağlı manyetik moment;

$$\mu_J = -g_J \beta J \quad (2.38)$$

olarak verilmektedir. g_J değerini ve açıların kosinüs değerlerini aşağıdaki gibi yazarsak;

$$g_J = \frac{L \cos(L,J) + 2S \cos(S,J)}{J} \quad (2.39)$$

$$\cos(L, J) = \frac{(J^2 + L^2 - S^2)}{2LJ} \quad (2.40)$$

$$\cos(S, J) = \frac{(J^2 + S^2 - L^2)}{2SJ} \quad (2.41)$$

bağıntıları oluşturulmaktadır. Bu bağıntılar içerisinde bulunan J^2, L^2 ve S^2 'nin özdeğerleri \hbar biriminde;

$$J^2 = J(J + 1) \quad (2.42)$$

$$S^2 = S(S + 1) \quad (2.43)$$

$$L^2 = L(L + 1) \quad (2.44)$$

şeklinde değer bulmaktadır. Yukardaki formüller, (2.39) formülünde yazılır ise;

$$g_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.45)$$

bağıntısı elde edilmektedir. Bu bağıntı içerisinde bulunan g_J ya spektroskopik yarıлма çarpanını ya da Lande g faktörünü ifade etmektedir (Atherton 1973; Wertz ve Bolton 1972).

Bazı sistemler içerisinde g faktörü, paramanyetik türlerin tanımında ayırt edici özelliğe sahiptir. g faktörünün değeri, “sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alan doğrultusundan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir” (Tabner 1976). Anizotropik sistemler içerisinde, g , kristalin yönüne göre ayrı değerlere sahip olurken, izotropik değerler içerisinde yalnız bir değer almaktadır.

2.3.8 Paramanyetik Madde-Paramanyetizma

Paramanyetik maddeler, bağıl manyetik geçirgenlikleri 1'den büyük olan maddelerdir. Bu maddelerin mıknatıs gücü elektronların yaptığı spin manyetik moment hareketi sonrası ortaya çıkmaktadır. Paramanyetik maddelerin özünde olan bileşenlerin spin manyetik momentleri, maddenin sahip olduğu ısıdan kaynaklı meydana gelen titreşimlerden dolayı devamlı bir biçimde yön değiştirdikleri görülmektedir. Bu maddelere çok güçlü bir dış kuvvet uygulandığında paramanyetik madde içerisinde olan birkaç atomun içinde bulunan elektronları bu uygulanan dış kuvvetin yönüne doğru ilerleme çabası gösterirler ancak bu çaba çoğunlukla gerçekleşmez. Bu bağlamda uygulanan dış alan kuvveti sürdüğü sürece elektronlar bu alana doğru az miktarda da olsa bir mıknatıslanma hareketi içerisinde bulunurlar. Bu uygulanan kuvvetin ortadan kalkmasıyla madde mıknatıslanma gücünü kaybetmektedir. Bu maddelerin duyarlılık seviyeleri sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Bunun ana sebebi sıcaklığın artmasıyla birlikte atomların da titreşimlerinin artmasıdır. Bu anlamda sıcaklığa bağlı olarak dış alana doğru yönelmiş ve yönelme potansiyeline sahip spin manyetik momentlerin sayısı azalmaktadır. Tablo 2.1'de belirli paramanyetik maddelerin duyarlılık dereceleri verilmiştir. Bu verilere bakıldığında maddelerin duyarlılık seviyelerinin çok düşük miktarlarda olduğu görülmektedir. Paramanyetik maddelerin güçsüz alanlar içerisinde yaptıkları paramanyetik alanların algılanması çok zordur.

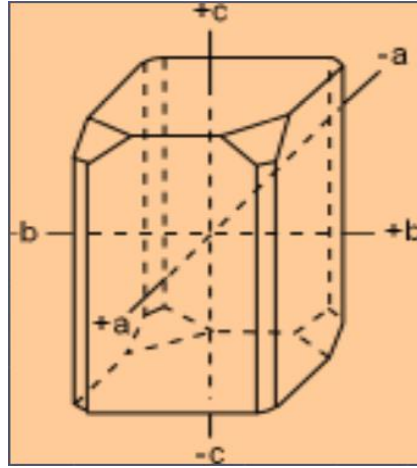
Tablo 2.1: Belirli paramanyetik maddeler için duyarlılık dereceleri

Bakır Oksit (CuO)	$3,25 \times 10^{-6}$ emu/gr
Amfiboller	$13-75 \times 10^{-6}$ emu/gr
Piroksen	73×10^{-6} emu/gr
Biyotit	$53-76 \times 10^{-6}$ emu/gr
Grona	$31-159 \times 10^{-6}$ emu/gr
Fayalit	100×10^{-6} emu/gr
Manganez Hidroksit	152×10^{-6} emu/gr
Manganez Karbonat	100×10^{-6} emu/gr
Manganez Sülfür	65×10^{-6} emu/gr
Manganez Oksit	50×10^{-6} emu/gr
Demir Karbonat	98×10^{-6} emu/gr
Nikel Sülfür	21×10^{-6} emu/gr
Titanyum Oksit	$0,87 \times 10^{-6}$ emu/gr

2.3.9 Kristal Eksen Sistemi

Kristal içerisinde belirli bir noktada a, b ve c doğrularının kesiştikleri varsayılmakta ve bu doğruların tümü 'kristal eksen' ismini almaktadır. Kristal türüne bağlı olarak, eksenler birbirleri ile eşit uzaklıkta olabileceği gibi, eşit olmayan uzaklıklarda da bulunabilirler. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, kristal eksen sistemi içerisinde geriden ileriye doğru uzayan eksen a, sol taraftan sağ tarafa doğru uzayan sistem b ve alttan üste doğru uzayan eksen ise c olarak ifade edilir. Aynı zamanda (Özcan 2021);

- a ön eksen,
- b yan eksen,
- c dik eksen adını almaktadır.

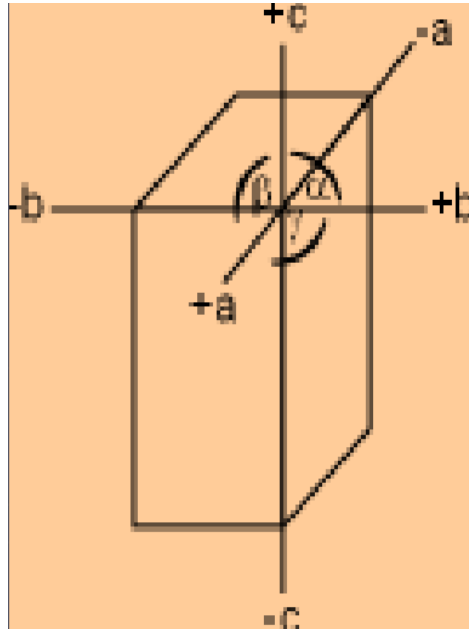


Şekil 2.10: Eksenlerin gösterimi

Kristal eksen sistemi içerisinde eksenler arasındaki açılar Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Şekil 2.11 incelendiğinde (Özcan 2021);

- b ve c eksenleri arasında bulunan açı α ’dır. (α)
- a ve c eksenleri arasında bulunan açı β ’dir. (β)
- a ve b eksenleri arasında bulunan açı γ ’dir. (γ)

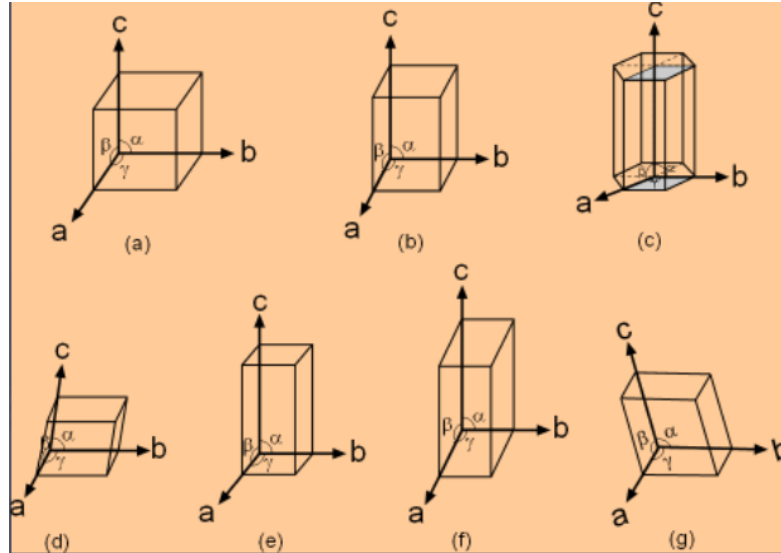
Bu açılar kristal eksen sistemi içerisinde birlikte bir eksen birliği oluşturmaktadırlar.



Şekil 2.11: a, b, c eksenleri arasında bulunan açılar

Kristaller belirli kristal sistemlerine dahildirler. Bunlar Şekil 12’de gösterilmiştir. Bunlar (Özcan 2021);

- Kübik sistem: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Şekil 12(a)’da gösterilmiştir.
- Hekzagonal sistem: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 120^\circ. a = b \neq c, a_1 = a_2 = a_3 \neq c, c > a$ Şekil 12(b)’de gösterilmiştir.
- Trigonal Sistem: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ, a = b = c (a_1 = a_2 = a_3), \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 120^\circ, a = b \neq c, a_1 = a_2 \neq c, c > a$ Şekil 12(c)’de gösterilmiştir.
- Tetragonal sistem: $a = b \neq c (c > a \text{ ya da } c < a), \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Şekil 12(d)’de gösterilmiştir.
- Ortorombik sistem: $a \neq b \neq c (b > a > c), \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Şekil 12(e)’de gösterilmiştir.
- Monoklinik sistem: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ (\beta > 90^\circ)$ Şekil 12(f)’de gösterilmiştir.
- Triklinik sistem: $a \neq b \neq c (b > a > c), \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ Şekil 12(g)’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Kristal sistemler

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Basit Bir EPR Spektrometresi

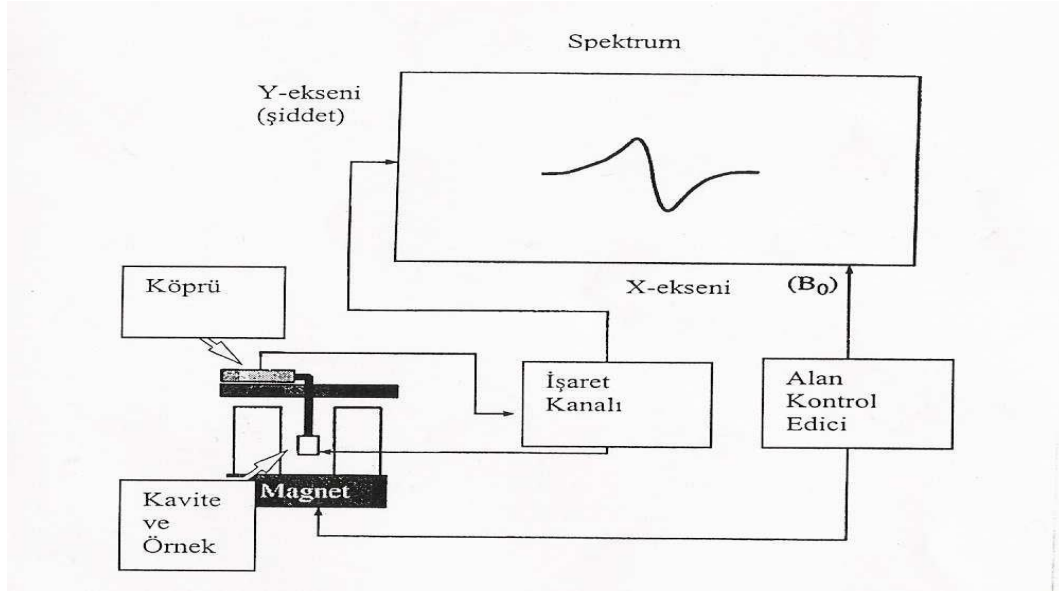
Manyetik alanının kullanımı sırasında spinlerin enerji seviyelerini alt enerji durumundan bir üst enerji durumuna çıkarmak için rezonans koşuluna uygun enerji gereklidir (Merdan 2005).

Deneysimizi yapabilmek amacıyla kullanacağımız EPR spektrometresi $h\nu=g\beta H$ rezonansına uygun olmalıdır. Manyetik alan hassasiyetle değiştirilirken buna karşılık gelen mikrodalga kaynağının frekansını ise düzgün olarak değiştirmek oldukça güçtür. Dolayısı ile EPR spektrometreleri belirli bir frekans aralığında sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir mikrodalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağına sahiptirler (Kartal 1996). EPR spektrometreleri belirli mikrodalga bantlarında yapılırlar. Bu bantlardan bazıları aşağıdaki Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

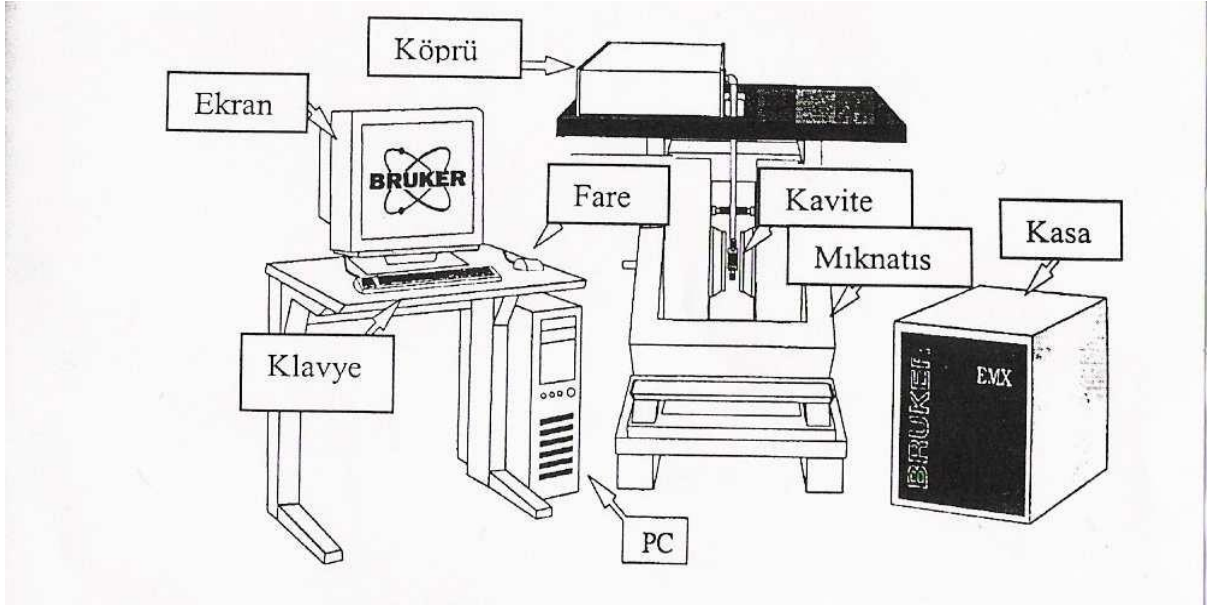
Tablo 3.1: Bant adı

Bant Adı	Tipik EPR Frekans Değeri (GHz)	Tipik EPR Manyetik Alan (G)
L	1,5	540
S	3,0	1100
C	6,0	2200
X	9,5	3400
K	23	8200
Q	36	13000
V	50	18000
W	95	34000

Tipik sabit frekanslı bir manyetik rezonans spektrometresinde ışık demeti ayırıcının rolünü manyetik alan ayarlayıcısı üstlenir. Bu birim statik manyetik alanı, kabul edilen bir değere taşımak için kullanılır. Sonuçta detektörde elde edilen değişken özellikteki sinyal dar bantlı bir yükselteç içerisinde güçlendirilir. Tipik olarak elde edilen son sinyal düzeltilmiştir ve manyetik alana bağlıdır. Bu bağımlılık soğurum çizgisinin birinci türevi ile benzerlik gösterir. Soğurum çizgisinin şekli ise genellikle alan bağımlılığı ya da frekans bağımlılığı ile Gauss veya Lorentz fonksiyonel formlarından birine uygun hale getirilir. Tipik bir EPR spektrometresi şeması ve spektrometrenin kendisi Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görülmektedir (Wertz and Bolton 1972).



Şekil 3.1: Basit bir EPR spektrometresinin gösterimi



Şekil 3.2: X – band Bruker EMX EPR spektrometresi

3.2 Kristallerin Elde Edilmesi:

EPR tekniğinde ölçümü yapılacak tek radikalın büyüklüğü yeterli olmalıdır. Madde çözücüsü belirlenmelidir. Çalışmamızda kristalin büyütülmesinde buharlaştırma yöntemi uygulanmış, çözücü olarak benzol kullanılmıştır. 4-Nitrobenzaldehit ile benzol arasında homojen çözelti oluşturulmuştur. Çözeltinin doyuma ulaşması için buharlaştırılmaya bırakılmıştır. Doymudan sonra istenilen tek kristaller oluşmuştur. Sıcaklığın değiştirilmesiyle doyuma ulaşma süresi ayarlanmıştır. Elde edilen kristaller istenilen büyüklükte olduğunda muhafaza altına alınmıştır. Kristal havadan etkilenmemesi için izole edilmiştir.

3.3 Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Deneysel eksen takımının seçerken ilk kriter kristalin özelliklerinin net olarak belirlenmesidir. Deneysel eksen takımı kullanılarak teorik olarak hesaplanan A ve g tensörlerinin incelenmesi yapılmıştır.

Bir kristalin iç yapısına bakılmaksızın yüzeyleri arasındaki açılar ölçülmesiyle elde edilebilen ve EPR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde başvurulabilecek kristal eksen sistemi sayısı yedidir. Bunlar; kübik, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik, trigonal ve hegzagonaldir (Morton ve Preston 1983). Bizim seçtiğimiz tek kristal 4-Nitrobenzaldehit ($C_7H_5NO_3$), monoklinik yapıdadır (Jackisch, Fronczek ve Butler 1989).

Monoklinik kristal eksen sisteminde deneysel eksen takımından sadece a ve b eksenleri oluşturulur. Bu eksenlere dik olacak şekilde de üçüncü bir eksen seçilir. Bu eksene de c^* ile ifade edilir. Monoklinik yapı olduğu için grafiklerde de (abc*) eksen takımı yazılmıştır.

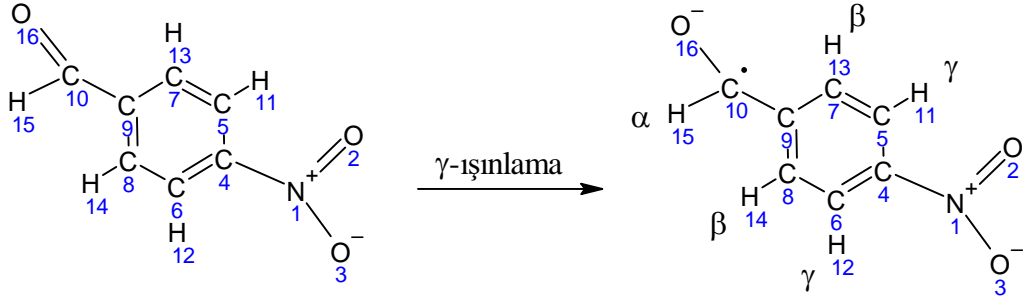
Radikal x, y, z doğrultuları etrafında teker teker döndürülerek manyetik alanın farklı değerlerindeki EPR spektrumları elde edildi.

4. DENEY VE BULGULAR

4.1 4-Nitrobenzaldehit(C₇H₅NO₃) Tek Kristalinin EPR ile incelenmesi:

4-Nitrobenzaldehit(C₇H₅NO₃) için çözücü olarak benzol kullanılmıştır. Oluşturulan çözeltinin yavaş yavaş buharlaşması beklenip, tek kristali elde edilmiştir. Elde edilen kristal yapı istenilen büyüklüğe ulaştığında ⁶⁰Co – γ kaynağı ile toplam olarak 120 kGy'lik absorblanan doz miktarına maruz bırakılmıştır. 4-Nitrobenzaldehit tek kristali, kristalin her bir eksenini etrafında 10⁰'lik açı aralıkları ile döndürülmüş ve spektrumları alınmıştır. Tek kristal, 300 K sıcaklığında incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda spektrumda değişiklikler olmadığından oda sıcaklığı tercih edilmiştir.

4-Nitrobenzaldehit kristalinin ⁶⁰Co – γ kaynağı ile ışınlanması sonucu elde edilen radikal Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



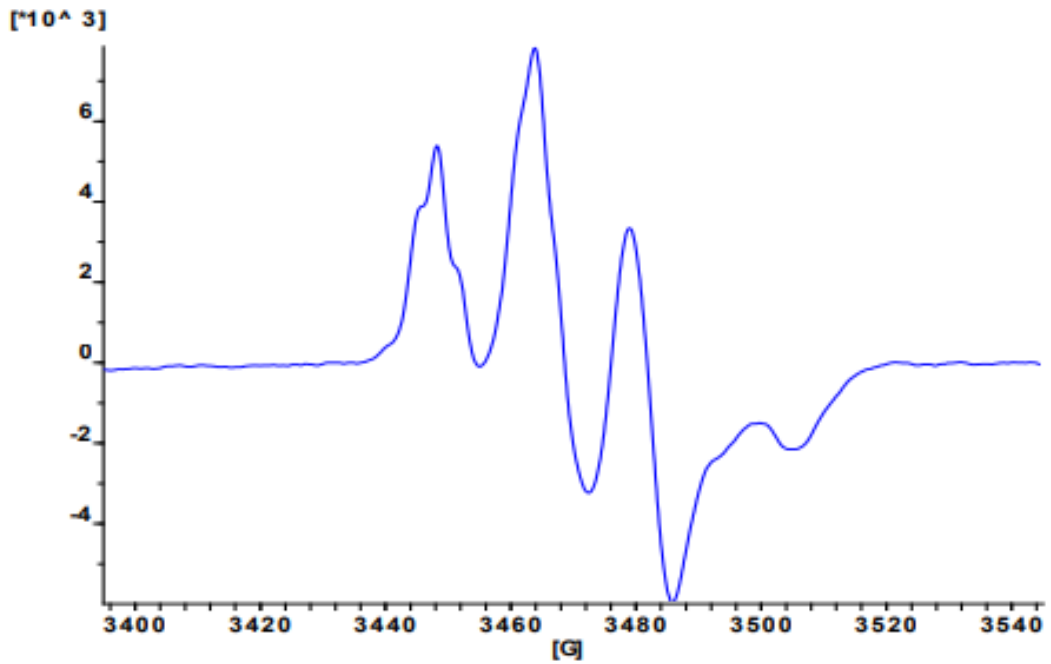
Şekil 4.1: 4-Nitrobenzaldehit kristalinin ⁶⁰Co – γ kaynağı ile ışınlanması sonucu oluşan anyon radikali

Toplamda 57 tane spektrum elde edilmiştir. Seçilen bazı spektrumlar Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Tablo 4.1'de bu radikalın ESR parametreleri verilmiştir. Aşırı ince-yapı sabitleri ve *g* spektroskopik yarıma faktörünün açısal değişimleri Şekil 4.10, Şekil 4.11, ve Şekil 4.12'de, bu parametrelerin açılara bağlı teorik ve ölçülen değerleri ise Tablo 4.2, Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir.

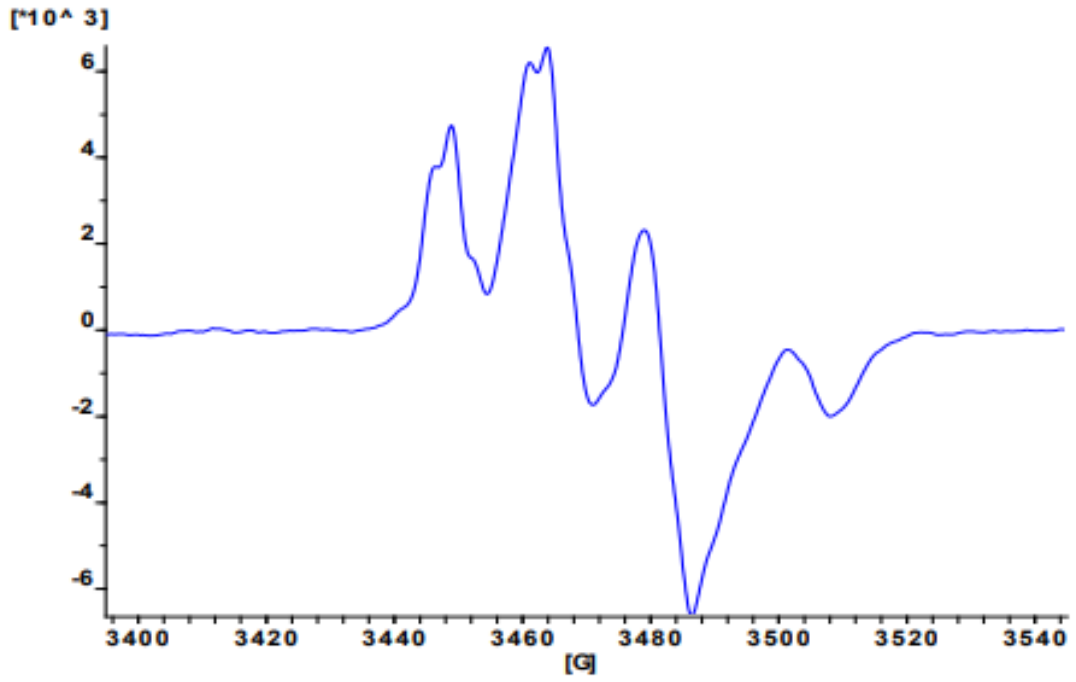
Spektruma genel olarak bakıldığında 1:2:1:3:6:3:3:6:3:1:2:1 şiddet oranında toplam 12 tane yarıma gözlenmiştir. Bu yarımlar α , β ve γ protonları tarafından meydana getirilmiştir. C10 atomuna bağlı H15 protonu α yarımlarını, C7 atomuna bağlı H13 protonu ile C8 atomuna bağlı H14 protonu β yarımlarını, C5 atomuna bağlı H11 ile C6 atomuna bağlı H12 protonu da γ yarımlarını oluşturmuştur. Burada H13 ve H14 protonları kendi aralarında manyetik eşdeğerdir. Aynı şekilde H11 ve H12 protonları da kendi aralarında manyetik eşdeğerdir.

α protonu, 1:1 şiddetinde yarıma gösterirken, β protonları her bir α yarımlarını 1:2:1 şiddet oranında yarımlar. Dolayısıyla β protonlarından 1:3:3:1 şiddet oranında yarımlar görülmüştür. γ protonları da β protonlarından dolayı oluşan 1:3:3:1 şiddet oranında yarımları 1:2:1 şiddet oranında yarararak spektrumda 1:2:1:3:6:3:3:6:3:1:2:1 şiddet oranında yarımlar meydana getirmiştir.

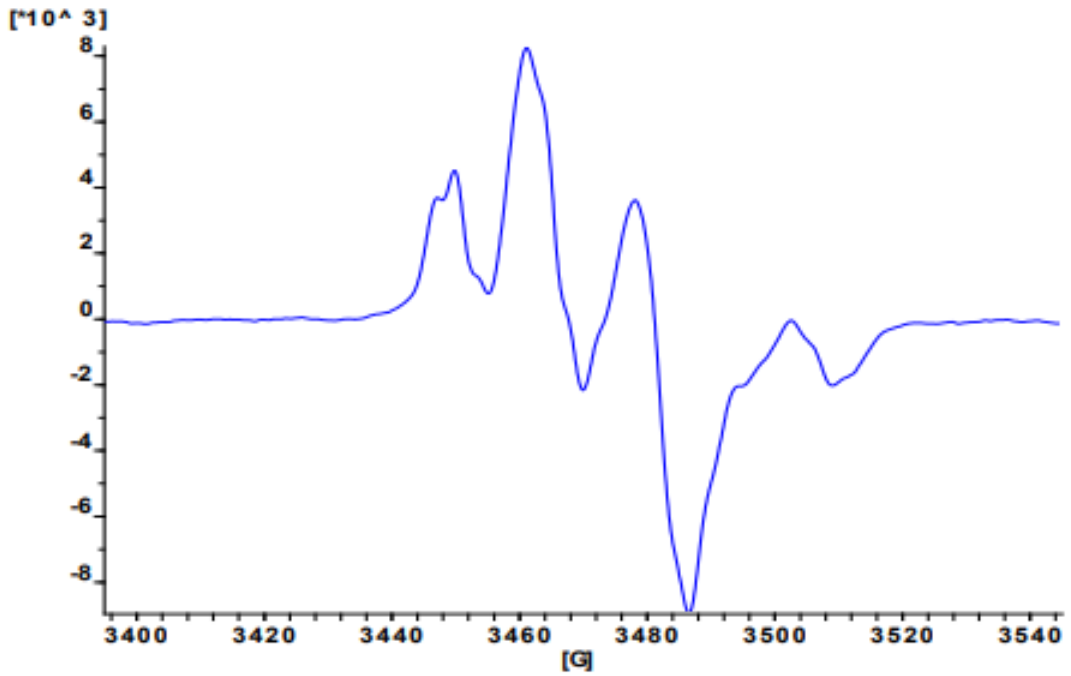
α ve β yarımları spektrumda çok yakın değerler aldığı için α ve β protonları kendi aralarında manyetik eşdeğerdir.



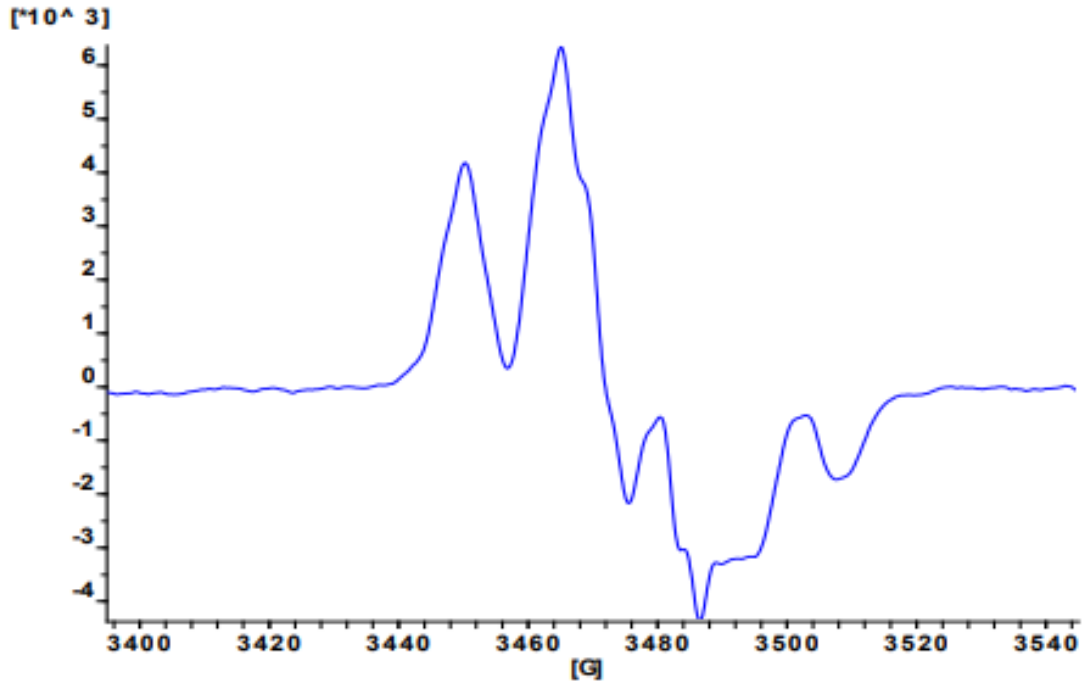
Şekil 4.2: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehyt tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında x eksenini $\theta = 100^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



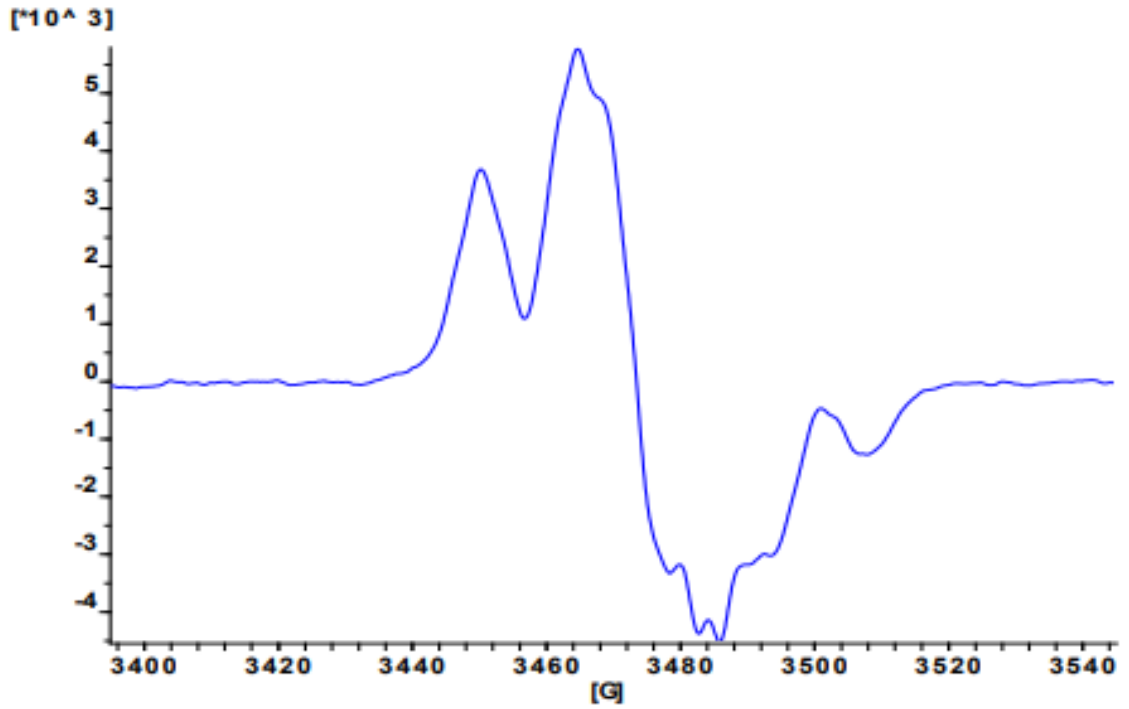
Şekil 4.3 : Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında x eksenini ile $\theta = 110^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



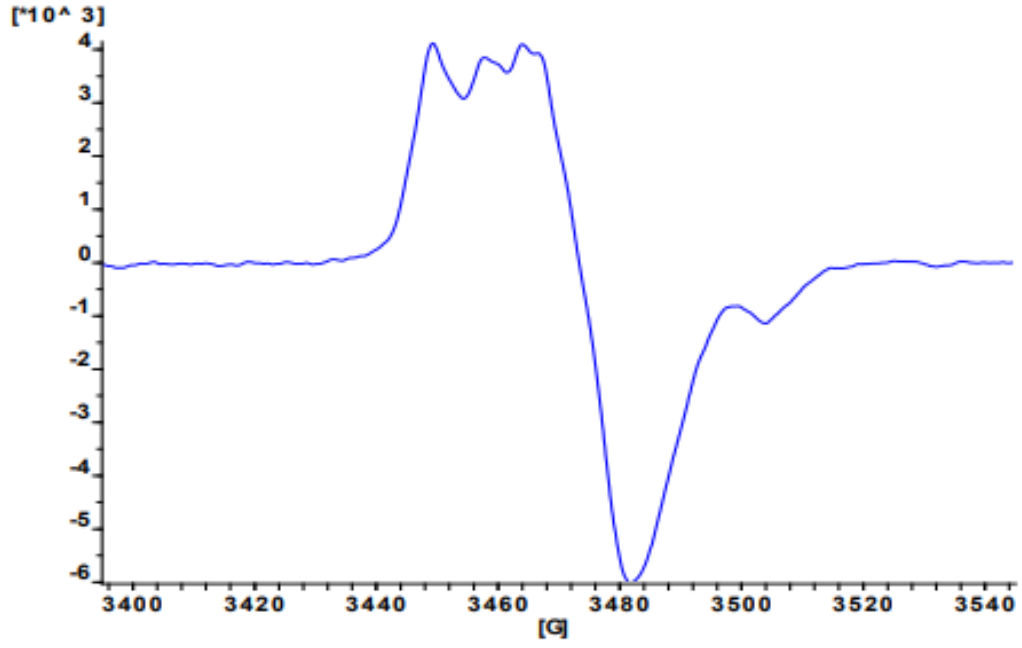
Şekil 4.4: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında x eksenini ile $\theta = 120^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



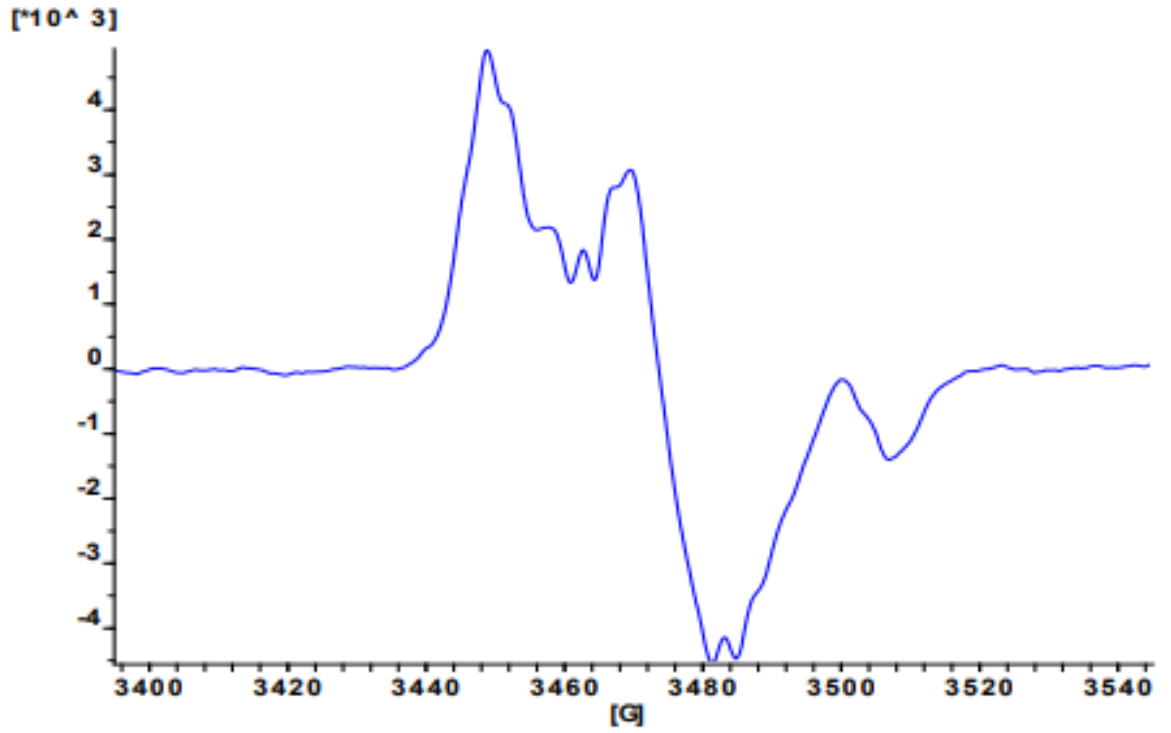
Şekil 4.5: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında y eksenine $\theta = 20^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



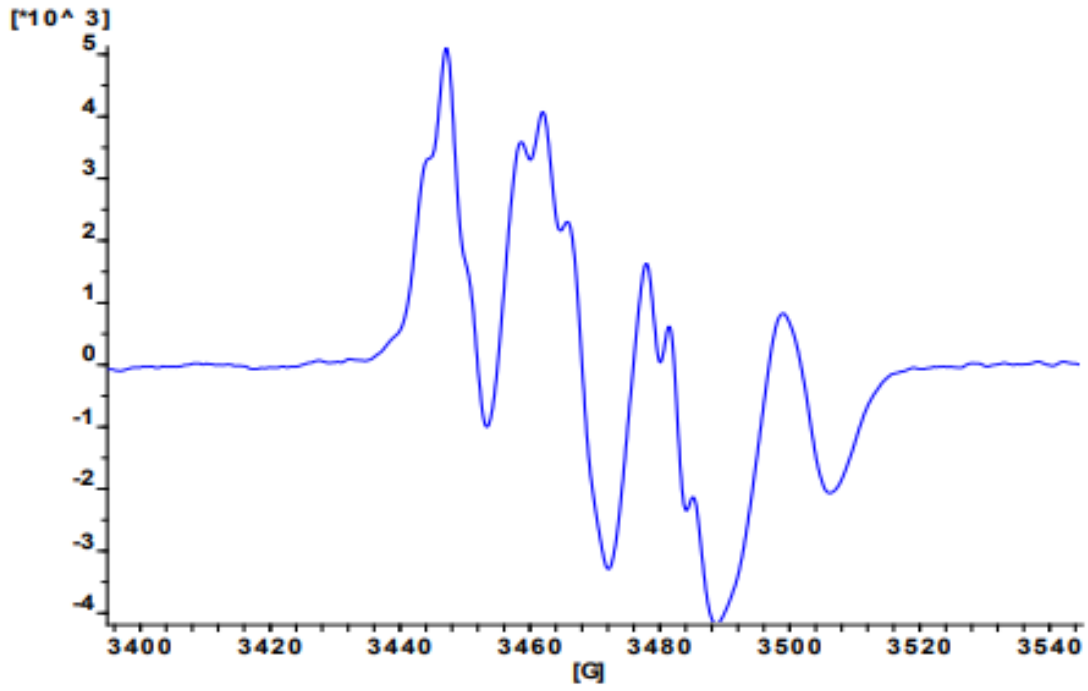
Şekil 4.6: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında y eksenine $\theta = 30^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



Şekil 4.7: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında y eksenini ile $\theta = 110^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



Şekil 4.8: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında z eksenini ile $\theta = 30^\circ$ 'de iken EPR spektrumu



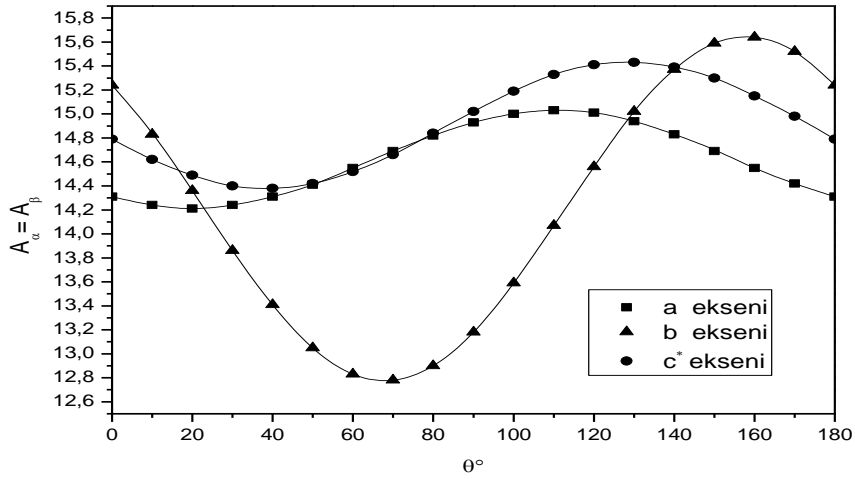
Şekil 4.9: Gama ışınıyla ışınlanan 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde oluşan anyon radikalinin 300 K sıcaklığında z eksenine $\theta = 70^\circ$ 'de iken EPR spektrumu

Tablo 4.1: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin radikal parametreleri

Radikal Parametreleri	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
$A_\alpha = A_\beta$ (Gauss)	$A_{xx} = 15,75$ $A_{yy} = 14,86$ $A_{zz} = 13,06$ $a_{ort} = 14,56$	$0,851108 \quad 0,218755 \quad 0,477244$ $-0,380474 \quad 0,883390 \quad 0,273610$ $-0,361739 \quad -0,414451 \quad 0,835090$
A_γ (Gauss)	$A_{xx} = 3,56$ $A_{yy} = 3,40$ $A_{zz} = 2,83$ $a_{ort} = 3,26$	$0,096483 \quad -0,713185 \quad -0,694304$ $0,751456 \quad 0,509617 \quad -0,419051$ $0,652690 \quad -0,481308 \quad 0,585097$
g	$g_{xx} = 2,00911$ $g_{yy} = 2,00851$ $g_{zz} = 2,00709$ $g_{ort} = 2,00824$	$0,119251 \quad -0,723115 \quad 0,680356$ $0,388302 \quad -0,596700 \quad -0,702261$ $0,913784 \quad 0,347928 \quad 0,209630$

Tablo 4.2: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin $A_{\alpha} = A_{\beta}$ aşırı ince yapı sabitlerinin a-, b- ve c*- eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu

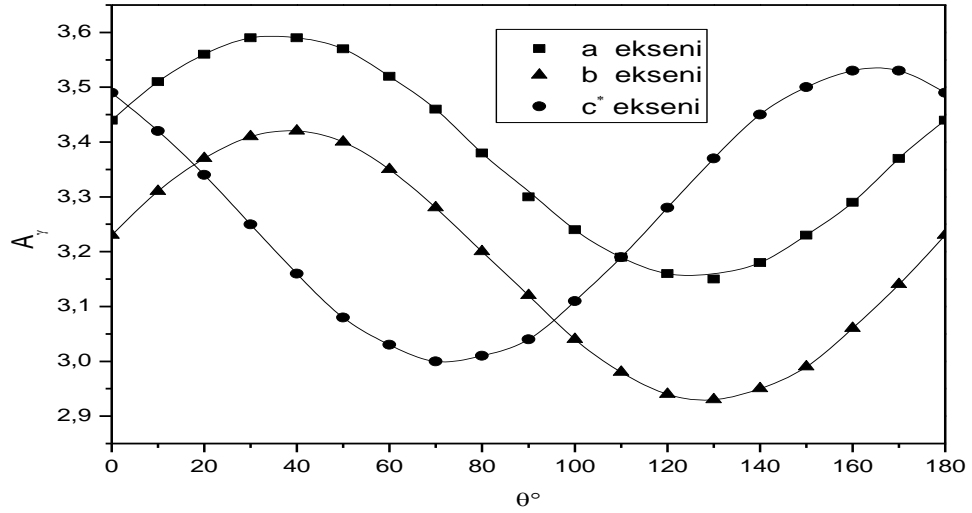
Açı	DeneySEL a eksenİ	TeorİK a eksenİ	DeneySEL b eksenİ	TeorİK b eksenİ	DeneySEL c* eksenİ	TeorİK c* eksenİ
0	14,31	14,31	15,24	15,24	14,79	14,79
10	14,24	14,24	14,83	14,84	14,62	14,62
20	14,21	14,21	14,36	14,36	14,49	14,49
30	14,24	14,24	13,86	13,86	14,4	14,4
40	14,31	14,31	13,41	13,41	14,38	14,38
50	14,41	14,41	13,05	13,05	14,42	14,42
60	14,55	14,55	12,83	12,83	14,52	14,52
70	14,69	14,69	12,78	12,78	14,66	14,66
80	14,82	14,82	12,9	12,9	14,84	14,84
90	14,93	14,93	13,18	13,18	15,02	15,02
100	15	15	13,59	13,59	15,19	15,19
110	15,03	15,03	14,07	14,07	15,33	15,33
120	15,01	15,01	14,56	14,56	15,41	15,41
130	14,94	14,94	15,02	15,02	15,43	15,43
140	14,83	14,83	15,37	15,37	15,39	15,39
150	14,69	14,7	15,59	15,59	15,3	15,3
160	14,55	14,55	15,64	15,64	15,15	15,15
170	14,42	14,42	15,52	15,52	14,98	14,98
180	14,31	14,31	15,24	15,24	14,79	14,79



Şekil 4.10: 300K' de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin $A_{\alpha} = A_{\beta}$ değerinin θ açısına bağlı olarak değişimi

Tablo 4.3: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin A_γ için aşırı ince yapı sabitinin a-, b- ve c*- eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu

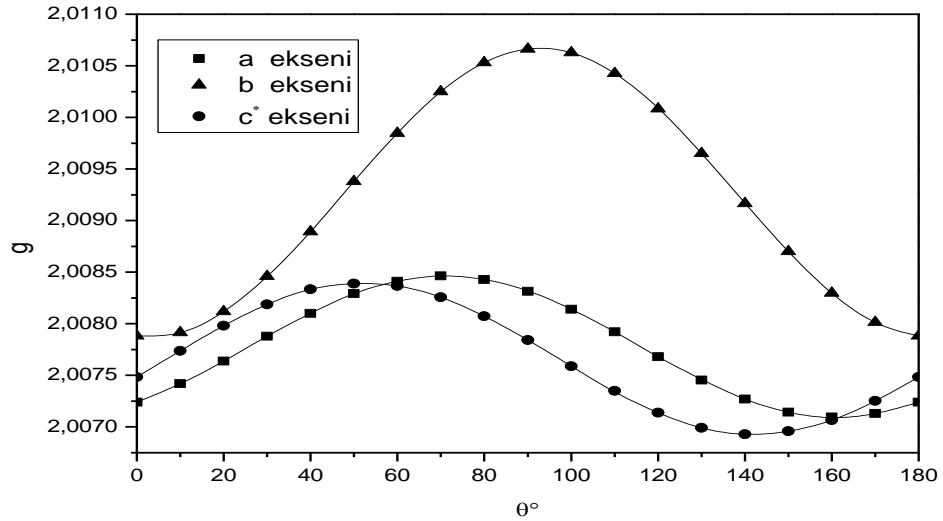
Açı	Deneysel a eksen	Teorik a eksen	Deneysel b eksen	Teorik b eksen	Deneysel c* eksen	Teorik c* eksen
0	3,44	3,44	3,23	3,23	3,49	3,49
10	3,51	3,51	3,31	3,31	3,42	3,42
20	3,56	3,56	3,37	3,37	3,34	3,34
30	3,59	3,59	3,41	3,41	3,25	3,25
40	3,59	3,59	3,42	3,42	3,16	3,16
50	3,57	3,57	3,4	3,4	3,08	3,08
60	3,52	3,52	3,35	3,35	3,03	3,03
70	3,46	3,46	3,28	3,28	3	3
80	3,38	3,38	3,2	3,2	3,01	3,01
90	3,3	3,31	3,12	3,12	3,04	3,04
100	3,24	3,24	3,04	3,04	3,11	3,11
110	3,19	3,19	2,98	2,98	3,19	3,19
120	3,16	3,16	2,94	2,94	3,28	3,28
130	3,15	3,16	2,93	2,93	3,37	3,37
140	3,18	3,18	2,95	2,95	3,45	3,45
150	3,23	3,23	2,99	2,99	3,5	3,5
160	3,29	3,29	3,06	3,06	3,53	3,53
170	3,37	3,37	3,14	3,14	3,53	3,53
180	3,44	3,44	3,23	3,23	3,49	3,49



Şekil 4.11: 300 K'de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin A_γ değerinin θ açısına bağlı olarak değişimi

Tablo 4.4: 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin g -faktörünün, a-, b- ve c*-eksenlerindeki değerlerinin açığa bağlı ölçülen ve teorik değerlerinin tablosu

Açı	DeneySEL a eksenİ	TeorİK a eksenİ	DeneySEL b eksenİ	TeorİK b eksenİ	DeneySEL c* eksenİ	TeorİK c* eksenİ
0	2,00724	2,00724	2,00788	2,00788	2,00748	2,00748
10	2,00742	2,00742	2,00792	2,00792	2,00774	2,00774
20	2,00764	2,00764	2,00812	2,00812	2,00798	2,00798
30	2,00788	2,00788	2,00846	2,00846	2,00819	2,00819
40	2,0081	2,0081	2,00889	2,00889	2,00833	2,00833
50	2,00829	2,00829	2,00938	2,00938	2,00839	2,00839
60	2,00841	2,00841	2,00985	2,00985	2,00837	2,00837
70	2,00846	2,00846	2,01025	2,01025	2,00826	2,00826
80	2,00843	2,00843	2,01053	2,01053	2,00807	2,00807
90	2,00831	2,00832	2,01066	2,01066	2,00784	2,00784
100	2,00814	2,00814	2,01063	2,01063	2,00759	2,00759
110	2,00792	2,00792	2,01043	2,01043	2,00735	2,00734
120	2,00768	2,00768	2,01008	2,01009	2,00714	2,00714
130	2,00745	2,00746	2,00965	2,00965	2,00699	2,00699
140	2,00727	2,00727	2,00916	2,00917	2,00693	2,00693
150	2,00714	2,00714	2,0087	2,0087	2,00696	2,00696
160	2,0071	2,00709	2,0083	2,0083	2,00707	2,00707
170	2,00713	2,00713	2,00801	2,00801	2,00725	2,00725
180	2,00724	2,00724	2,00788	2,00788	2,00748	2,00748



Şekil 4.12: 300 K'de 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinin g -faktörünün θ açısına bağlı olarak değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmamızda 4-Nitrobenzaldehit kristali kullanılmıştır. Bu numune için çözücü olarak benzol kullanılmış olup, çözelti zamanla uygun ortamda bekletilip istenilen tek kristaller oluşturulmuştur. Bu tek kristaller $^{60}\text{Co} - \gamma$ ışınları kullanılarak toplam 120 kGy'lik ışımaya maruz bırakılmıştır. 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde gama ışınlaması sonucu anyon radikali elde edilmiştir.

NO_2 'nin spektrumunda bir etkisi gözlemlenmemiştir. Sadece hidrojen yarılmaları gözlemlenmiştir. Radikal yapısı karbon-oksijen çift bağının kırılmasıyla oluşmuştur. Çift bağdan biri kırılarak C10 atomunun üzerine tek elektron yerleşmiş ve oksijen anyonu oluşmuştur(O^-). Gama ışınlaması sonucunda 4-Nitrobenzaldehit tek kristalinde anyon radikali meydana gelmiştir.

Gerekli ölçüm ve hesaplamalar sonucunda $A_\alpha = A_\beta$ için aşırı ince yarıлма sabitini $a_{\text{ort}} = 14,56 \text{ G}$, A_γ için ise $a_{\text{ort}} = 3,26 \text{ G}$ ve radikale ait spektroskopik yarıлма sabitinin değeri ise $g_{\text{ort}} = 2,00824$ bulunmuştur.

Radikalin spektroskopik yarıлма sabitinin ve aşırı ince yapı yarıлма sabitinin açıyla anizotropik olarak değiştiği görülmüştür. Ayrıca aşırı ince yapı yarıлма sabiti ve spektroskopik yarıлма sabitinin açıya bağlı değişim tabloları ve grafikleri elde edilmiştir. Literatürdeki değerler ile yapılan ölçümlerin uyumlu olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Anbar, G., “Mağara çökellerinin electron spin rezonans yöntemi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2006).
- Apaydın, F., *Manyetik rezonans*, Beytepe Ankara Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3: ISBN-975-491-019-7, (1996).
- Atherton, N. M., *Electron Spin Resonance Theory and Applications*, New York: JhonWiley and Sons, (1973).
- Başar, B. *Kuantum kimyası*. İstanbul: Birsen Yayınevi, (2000).
- Jackisch, M., Fronczek, F., & Butler, L., “Structure of 4-nitrobenzaldehyde”, Acta Crystallographica Section C45 (12), 2016-2018, (1989).
- Ikeya, M., *New Applications of EPR dating, dosimetry and microscopy*. (1.Baskı) London: World Scientific Publishing, (1993).
- Kartal, İ., “Cu⁺² ve VO⁺² Katkılandırılmış Cd(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O Tutton Tuzu, VO⁺² Katkılandırılmış CdK₂(SO₄)₂.2H₂O Tuzu; gama ile Işınlanan L-Valin ve L- Lösin Metil Ester Hidroklorür, (CH₃)₃NHBF₄ , [(CH₃)₄N]₂ZnCl₄ , [(CH₃)₄N]₂CaCl₄ Tuzlarının EPR ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Samsun, (1996).
- Korkmaz, G., “Potasyum tartarat ve potasyum sitrat örneklerinin Elektron Spin Rezonans (EPR) tekniği kullanılarak dozimetrik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- Merdan, M. A., “Paramanyetik merkezlerin ve spektroskopik parametrelerinin elektron paramanyetik rezonans (epr) yöntemiyle belirlenmesi”, Yüksek

- Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2005).
- Morton, J. R. and Preston, K. F., “ EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer”. Journal of Magnetic Resonance, Vol. 52, Issue 3, pp 457-474, (1983).
- Özcan K., “Kristalografik Eksenler Ve Kristal Sistemleri, [online]”(23 mart 2022),http://www.kursatozcan.com/ders_notlari/mineraloji/scu/4_kristalografik_eksenler_ve_kristal_sistemleri.pdf, (2021).
- Özgür, E., “Kontakt lenslerin sıvı geçirgenliğinin EPR tekniği ile incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2003).
- Paksu, U., “Gama ışınları ile ışınlanmış ihlamur örneklerinin Eleketron Spin Rezonans (EPR) ve Termolüminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İzmir, (2013).
- Pembegül, Ş., “Işınlarıyla ışınlanmış saç ve tırnağın Elektron Spin Rezonans ile incelenmesi”, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (1996).
- Poole, C. P., *Electron spin resonance*. New York: Interscience, (1967).
- Tabner, B. L., *Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Ed. By B.F. Straughan and S. Walkers, Chapman and Hall, London, 209, (1976).
- Ulusoy, U., “Kuvars minerallerinin EPR yöntemiyle incelenmesi ve tarihlenmesi”, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (1995).
- Wertz J. E. and Bolton J. R., *Electron Spin Resonance*, New York, (1972).