

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

**2-NİTROBENZOİK ASİT TEK KRİSTALİNİN EPR
SPEKTROSKOPİSİ İLE RADYASYON HASAR MERKEZİNİN
TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASEMİN TUTUŞ

DENİZLİ, OCAK - 2023

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



2-NİTROBENZOİK ASİT TEK KRİSTALİNİN EPR
SPEKTROSKOPİSİ İLE
RADYASYON HASAR MERKEZİNİN TESPİTİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASEMİN TUTUŞ

DENİZLİ, OCAK - 2023

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.

Yasemin TUTUŞ

İMZA

ÖZET

2-NİTROBENZOİK ASİT TEK KRİSTALİNİN EPR SPEKTROSKOPİSİ İLE RADYASYON HASAR MERKEZİNİN TESPİTİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YASEMİN TUTUŞ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BETÜL ÇALIŞKAN)

DENİZLİ, OCAK - 2023

Bu çalışmada 2-nitro benzoik asit numunesi, benzol çözücü içinde çözülmesiyle üretildi. Tek kristaller elde etmek için çözücü içerisinde kademeli olarak buharlaştırıldı.

2-nitro benzoik asit tek kristalinin $^{60}\text{C}_0$ - γ ışını ile ışınlanmasının 2 nitrobenzoik asit anyon radikali oluşumuyla sonuçlandığı belirlendi. Gerekli ölçümler, spektroskopik yarıлма sabitinin ve aşırı ince yapı sabitlerinin açığa bağli olarak anizotropik değışiklikler gösterdiğini ortaya çıkardı.

Anahtar kelimeler: Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Serbest Radikal, Aşırı-Ince Yapı Sabiti, Spektroskopik Yarıлма Faktörü, Spin Yoğunluğu

ABSTRACT
DETERMINATION OF RADIATION DAMAGE CENTER BY EPR
SPECTROSCOPY OF 2- NITROBENZOIC ACID SINGLE
CRYSTAL

MSC THESIS

Yasemin TUTUŞ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

(SUPERVISOR: Prof. Dr. Betül ÇALIŞKAN)

DENİZLİ, OCAK- 2023

In this study, a sample of 2-nitro benzoic acid was produced by dissolving in a benzole solvent. It was gradually evaporated in solvent to obtain single crystals.

It was determined that irradiation of 2-nitrobenzoic acid single crystal with ^{60}Co - γ ray resulted in the formation of 2 nitrobenzoic acid anion radical. The necessary measurements revealed that the spectroscopic splitting constant and the hyperfine structure constants showed anisotropic changes with respect to the angle.

Keywords: Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Free Radical, Hyperfine Structure Constant, Spectroscopic -Splitting Factor, Spin Density

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
KISALTMALAR	vi
SEMBOLLER LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1 Elektron Spin Rezonans Teorisi.....	3
2.1.1 Açısal Momentum ve manyetik moment.....	3
2.1.2 ESR' de Rezonans Koşulu.....	7
2.2 Spin Hamiltoniyeni.....	7
2.2.1 Elektron Zeeman ve Lande g Faktörü.....	12
2.2.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	20
2.3 Paramanyetik Maddeler.....	25
3.DENEYSEL YÖNTEMLER	26
3.1 Elektron Spin Rezonans Spektrometresi.....	27
3.1.1 Kaynak Sistemi.....	28
3.1.1.1 Klaystron.....	28
3.1.1.2 Dalga Klavuzu.....	28
3.1.1.3 Ferrit Yalıtıcı.....	28
3.1.1.4 Dalga Dönüştürücü (Sihirli T).....	28
3.1.2 Mıknatıs Sistemi.....	29
3.1.3 Kılavuz ve Kavite Sistemi.....	29
3.1.3.1 Rezonans Kavitesi.....	29
3.1.3.2 İris veya Vidalı Tuner.....	29
3.1.4 Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi.....	29
3.1.4.1 Manyetik Alan Modülasyonu.....	29
3.1.4.2 Kristal Dedektör.....	29
3.1.4.3 Faz Duyarlı Dedektör (FDD).....	30

3.1.5 Otomatik Frekans Kontrol Sistemi.....	30
3.1.6 Çıkış Birimleri.....	30
3.2 Kristallerin Elde Edilmesi.....	30
3.3 Spektrumların Alınması,Ölçülmesi ve Hesaplanması.....	31
3.4 Deneysel Eksen Takımının Seçimi.....	32
4.BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	33
4.1 2-Nitrobenzoik Asitin Tek Kristalinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi İle İncelenmesi.....	33
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
6.KAYNAKLAR.....	45
7.ÖZGEÇMİŞ.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum gösterimi.....	2
Şekil 2.1. r yarıçaplı yörüngede \mathcal{I} çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumunun ve yörüngesel manyetik momentinin gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $m_s = -1/2$ ve $m_s = +1/2$ için manyetik alanda yönelimi.....	8
Şekil 2.4. a) Dış manyetik alan içinde elektronun enerji seviyelerinin yarılması. b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali. c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.....	10
Şekil 2.5. Deneysel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.....	16
Şekil 3.1. Bir ESR spektrometresinin şeması.....	27
Şekil 4.1 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikal yapısı.....	33
Şekil 4.2. 125 K'de 2-nitro benzoik asit $(A_H)_\alpha$ (G) değerinin açısal değişimi.....	35
Şekil 4.3. 125 K'deki 2-nitro benzoik asitin $(A_H)_\beta$ (G) değerinin açısal değişimi.....	36
Şekil 4.4. 125 K'deki 2-Nitro benzoik asitin $(A_H)_\gamma$ (G) değerinin açısal değişimi.....	37
Şekil 4.5 125 K de 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(A_H)_\delta$ (G) değerinin açısal değişimi.....	38
Şekil 4.6 125 K'de 2-Nitro benzoik asit g değerinin açısal değişimi.....	39
Şekil 4.7 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ile ışınlanmış 2 nitro benzoik asit tek kristalinin 125K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 150 derece açı altında değişimi.....	39
Şekil 4.8 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2 nitro benzoik asit tek kristalinin 125K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 160 derece açı altında değişimi.....	40
Şekil 4.9 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asitin 125 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 170 derece açı altında değişimi.....	40
Şekil 4.10 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 0 derecelik açı altında değişim.....	41
Şekil 4.11 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 10 derecelik açı altında değişimi.....	41
Şekil 4.12 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 40 derecelik açı altında değişimi.....	42
Şekil 4.13 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 140 derecelik açı altında değişimi.....	42
Şekil 4.14 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 160 derecelik açı altında değişimi.....	43

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.....	18
Tablo 3.1: Bazı bantlarda ESR spektrometreleri.....	26
Tablo 4.1: 125 K'de 2 Nitro benzoik asitin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir).....	34
Tablo 4.2: 125 K de 2-Nitro benzoik asitin radikaline ait $(A_H)_\alpha$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	34
Tablo 4.3: 125 K'de 2-nitro benzoik asit $(A_H)_\beta$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	35
Tablo 4.4: 125 K'de 2-Nitro benzoik asitin $(A_H)_\gamma$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	36
Tablo 4.5: 125 K'de 2-Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(A_H)_\delta$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	37
Tablo 4.6: 125 K'de 2-Nitro benzoik asit g değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	38

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
M	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 ÇALIŞKAN' a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca çalışmalarım boyunca bana göstermiş olduğu sabır ve destek için sevgili eşime tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

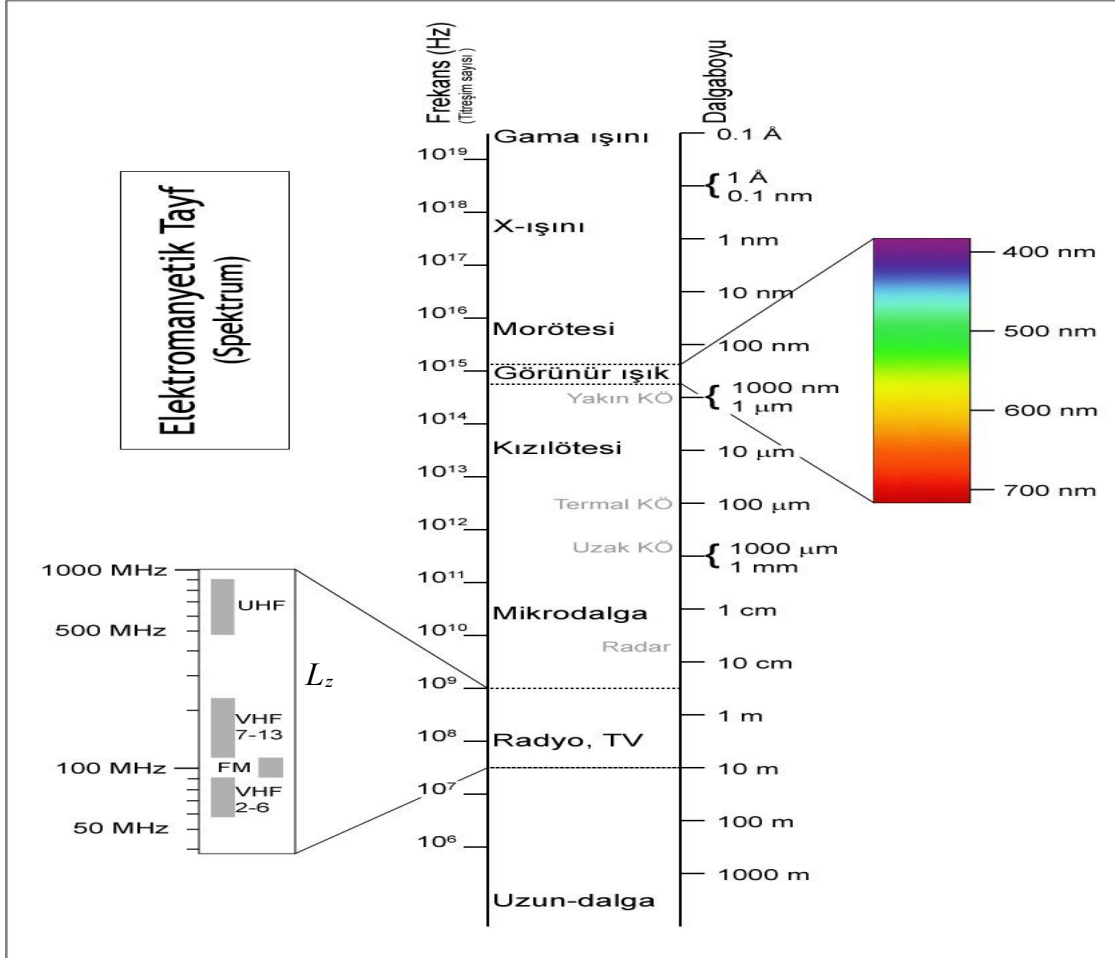
1. GİRİŞ

Atomların, çekirdeklerin ve moleküllerin enerji durumlarını incelemek için kullanılan tekniğe spektroskopi denir. Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonu, maddenin elektromanyetik radyasyon ile uyumluluğunu ve bu uyumluluğun sonuçlarını analiz eder.

Atomik spektroskopi, atomlar ve elektromanyetik radyasyon arasında meydana gelen enerji transferlerini inceleyen spektroskopi alanıdır. Atomik spektrumda görülebilen tek elektron geçişleri, farklı enerji seviyeleri arasındaki geçişlerdir.

Bir spektral çizgi veya spektrum, iki enerji seviyesi arasındaki geçişe karşılık gelir. Spektroskopide, iki enerji seviyesi arasındaki fark frekans olarak tanımlanır. Şekil 1.1 de elektromanyetik tayfında enerji seviye aralıkları belirtilmiştir.

Paramanyetik bileşikler, atomik veya moleküler orbitallerinden birinde eşleşmemiş elektronlara sahip olan bileşiklerdir. Bu bileşikler kimyasal radikaller veya geçiş metalleri olabilir. Elektron, modern atom teorisine uygun olarak atom çekirdeğinin etrafında dönmesinin yanı sıra kendi ekseni etrafında da dönüş yapmaktadır. Spin hareketi, elektronun kendi çevresindeki dönme hareketini ifade eder. Eşleşmemiş elektronların dönüşleri, bir manyetik alanın yokluğunda keyfi olarak yönlendirilir, ancak manyetik alanın varlığında alana paralel ya da anti paralel olarak yönlendirilir.



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum gösterimi.

Stern-Gerlach deneyi, elektron spin rezonans (EPR) spektroskopisi yönteminin temelini oluşturur. 1920'lerde iki tanınmış fizikçi Otto Stern ve Walther Gerlach manyetik alanla ilgili deneyler yapmıştır.

Gümüş atomunun elektronunun manyetik momentinin şaşırtıcı olarak farklı bir şekilde yönlendirildiğini keşfettiler. Rus fizikçi Zavoisky de 1945'te ilk ESR pillinde üretildi ve gama radyasyonuna maruz bırakıldı. Işınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezlere bakmak için ESR tekniği kullanıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Spin Rezonans Teorisi

2.1.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment

Klasik fiziğe göre, m kütleli ve V hızıyla dönen bir cismin açısal momentum vektörü her zaman dönme düzlemine dik olacaktır ve tüm ölçülebilir nicelikler gibi sürekli değerlere sahip olabilir. Öte yandan, kuantum fiziğine göre açısal momentum, yalnızca ayırık değerlere sahip olabilen bir vektör niceliğidir. Kuantum mekaniği ise açısal momentumun kuantumlu ve sadece kesikli değerler alabilen vektörel bir nicelik olduğunu söyler. Göreli olmayan ve xy-düzleminde bir V hızı ile dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|\vec{L}_z| = \left| \left(m\vec{r} \times \vec{v} \right) \right| = mvr \quad (2.1)$$

şeklinde belirtilmektedir. Parçacığın kütlesi, dönme yarıçapı ve hızı bu denklemde sırasıyla m, r ve V harfleriyle gösterilir. Söz konusu olan parçacığın e elektrik yüküne sahip olması halinde, parçacığın yörünge kapsamında gerçekleştirmiş olduğu hareketinden kaynaklı olarak ortaya çıkan genel akım,” (Bayrı vd., 2011).

$$I = -e/T = \frac{-e\vec{v}}{2\pi r} \quad (2.2)$$

olur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan meydana getirir, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir (Şekil 2.1). Parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı A ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

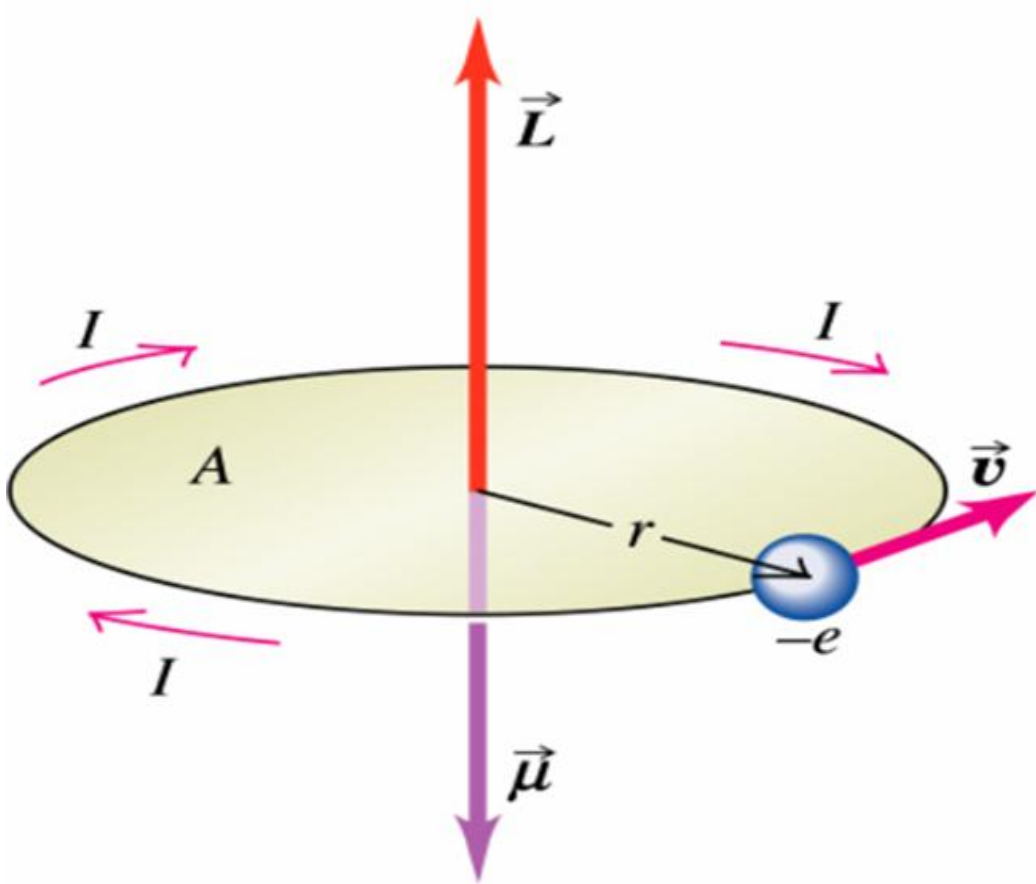
$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} \quad (2.3)$$

$$\mu_z = \frac{-e\vec{v}}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{-e\vec{v}r}{2} \quad (2.4)$$

olur. Denk. 2.4 m ile çarpılıp bölüldüğünde,

$$\mu_z = \frac{-em\vec{v}r}{2m} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.1. r yarıçaplı yörüngede \mathcal{Q} çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumunun ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentinin gösterimi.

Bu denklem ile Denk. 2.1 birlikte düzenlenirse,

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m} \vec{L} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \beta$ Bohr manyetonu tanımından yararlanarak Denk.

2.6,

$$\vec{\mu}_z = -g_l \beta \frac{\vec{L}_z}{\hbar} \quad (2.7)$$

biçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, L_z bileşeninin büyüklüğü,

$$|\vec{L}_z| = m_\ell \hbar \quad (2.8)$$

dır. Burada m_ℓ , $+\ell$ ' den $-\ell$ ' ye kadar $2\ell + 1$ tane değer alır ve yörüngesel manyetik açısal kuantum sayısı olarak bilinir. Denklem 2.8 ve denklem 2.7 de yerine yazılırsa ,

$$\mu_z = -g_\ell \beta m_\ell \quad (2.9)$$

olur. Elektronun spin dipol moment, kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Yörüngesel dipol moment yaklaşımı esas alınır ve spin kuantum sayısı $s=1/2$ deneysel sonucu kullanılırsa, spin açısal momentumunun büyüklüğü,

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (2.10)$$

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

$$|\vec{S}_z| = m_s \hbar \quad (2.11)$$

biçiminde tanımlanır. Spin manyetik moment ile spin açısal momentumu arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \beta \vec{S} \quad (2.12)$$

olur. Spin manyetik momentin z bileşeni ise,

$$\mu_{s_z} = -g_s \beta m_s \quad (2.13)$$

biçiminde olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup +s den -s ye kadar (2s+1) tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen; elektron spin açıl momentum durumunda $g_s = g_e = 2$ olup, boyutsuzdur (Bransden ve ark., 1989). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açıl momentumundan katkı gelir. Lande g faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen g, bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir.

Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Denk. 2.12, elektronun yükü $-e$ ve çekirdeğin yükü $+e$ olmak üzere,

$$\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_e = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g\beta \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.14.a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \frac{\vec{I}}{\hbar} = g_N \beta_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (2.14.b)$$

şeklinde yazılır.

Atomik birim sisteminde $\hbar=1$ olduğu gözönüne alınırsa yukarıdaki ifadeler $\vec{\mu}_s = -g_s \beta \vec{S}$ ve $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ haline gelir. Denk. 2.14 a ve 2.14 b eşitliklerinde, \vec{S} ve \vec{I} sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açıl momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N sırasıyla Bohr manyetonu ve nükleer manyeton olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve

$\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G' tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

2.1.2. ESR' de Rezonans Koşulu

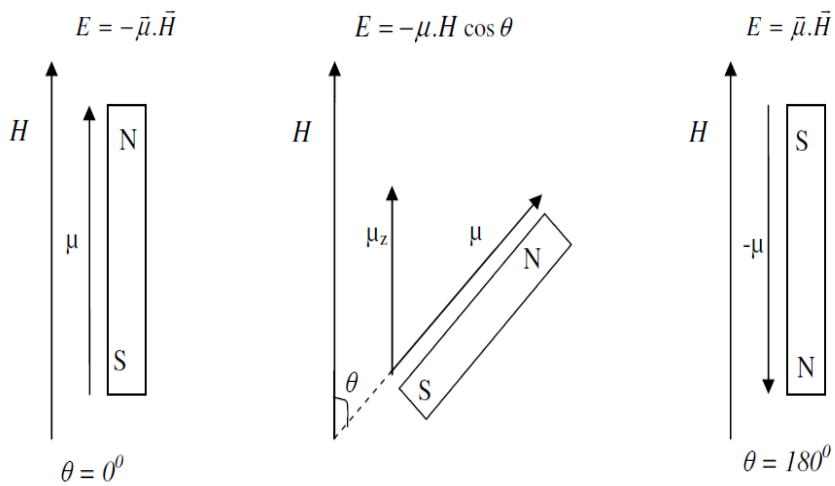
\vec{H} şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol moment $\vec{\mu}$ olan bir sistem konulduğunda, sisteme

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.15)$$

biçiminde bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentiyile alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.16)$$

şeklinindedir. Burada θ , manyetik alan vektörü \vec{H} ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. ESR'nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, \vec{H} manyetik alanına konulan ve $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Wertz ve ark., 1972). Bu durum Şekil 2.2.' de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi.

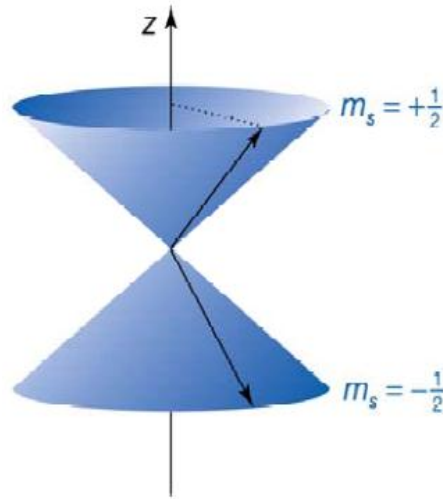
Denk. 2.16 daki manyetik moment elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 2.14 a kullanılarak enerji,

$$E = -(-g\beta\vec{S}) \cdot \vec{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.17)$$

olur. Manyetik alan +z yönünde seçilirse yani $\vec{H} = H_z \vec{k}$ durumunda, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $s = 1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile gösterilir ve $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, +s = 2s + 1$ olduğundan, enerji seviyesi sayısı çokluk ifadesinden $2(1/2) + 1 = 2$ bulunur, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır ve aşağıda Şekil 2.3. de gösterilmiştir. Bu durumda Denk. 2.17

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \hbar \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $m_s = -1/2$ ve $m_s = +1/2$ için manyetik alanda yönelimi.

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü,

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (2.19)$$

dır. Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre enerji, belirli iki değer alır;

$$E_{+1/2} = g_s \beta H_z \left(+\frac{1}{2} \right) = \left(+\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.20. a)$$

$$E_{-1/2} = g_s \beta H_z \left(-\frac{1}{2} \right) = \left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.20. b)$$

biçiminde elde edilir. Bu enerji seviyeleri manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. 2.20 a ve 2.20 b' deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

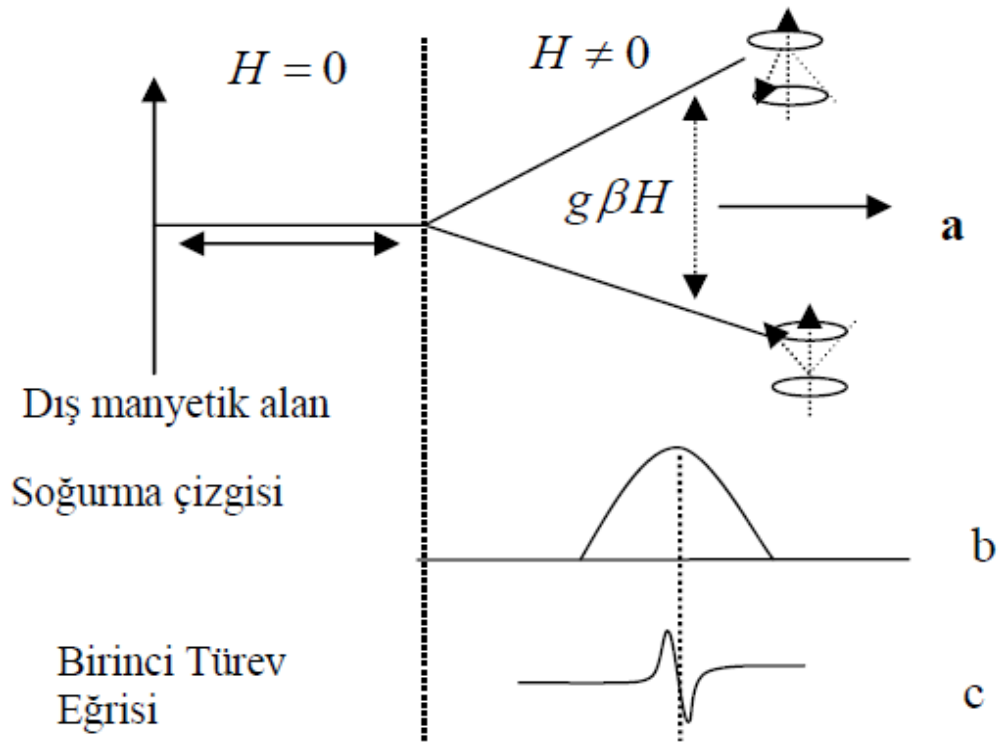
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \left(+\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z - \left(\left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \right) = g_s \beta H_z \quad (2.21)$$

olur (Atherton, 1973). Elektronu, bu seviyeler arası enerji farkına eşit, yani;

$$h\nu = g \beta H_z \quad (2.22)$$

kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderilirse, elektron üst enerji seviyesine uyarılır.

Böylece iki Zeeman enerji seviyesindeki spinlerin Boltzman dağılımına uygun olarak mikrodalga alanları geçişler yaptırır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir. İşte bu Elektron Spin Rezonans'ın gerekli ve yeterli şartıdır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir (Başkan, 2004). Bu çizim Şekil 2.4.' de gösterilmiştir. ESR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2,0023$ olup $\nu = 9,5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için ESR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir (Aydın, 2006).



Şekil 2.4. a) Dış manyetik alan içinde elektronun enerji seviyelerinin yarılması.
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali.
c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.

2.2. Spin Hamiltoniyeni

Spin Hamiltoniyeni, ilk olarak 1951 yılında Abraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır (Birey, 1989). Denk. 2.21.' de bulunan sonuç, sadece elektron-Zeeman etkileşmesi dikkate alınarak bulunmuştur. Ancak, kristal içindeki paramanyetik merkezin veya iyonun manyetik alan içindeki enerjisini ifade eden Hamiltoniyen, çeşitli terimlerden meydana gelmiştir. EPR için önemli olan Hamiltoniyen terimleri,

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} - \beta_N \bar{H} \cdot \bar{g}_N \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{D} \cdot \bar{S} + \bar{I} \cdot \bar{Q} \cdot \bar{I} + \lambda(r) \bar{L} \cdot \bar{S} + \dots \quad (2.23)$$

şeklindedir.

Denk. 2.23' deki birinci terim olan Elektron Zeeman terimi, elektron dönüşü ile dış manyetik alan arasındaki etkileşimi simgelemektedir. İkinci terim olan Nükleer Zeeman terimi, çekirdek spini ile dış manyetik alan arasındaki etkileşimi simgelemektedir. Aşırı ince yapı, üçüncü ifade, çekirdek ve elektron spini arasındaki etkileşimi gösterir. İki elektron arasındaki etkileşim, dördüncü terim olan ince yapı etkileşim enerjisi ile temsil edilir.

Yararlı bilgiler sağlayan en sık kullanılan değişkenler şunlardır: (Birey, 1989)”

- a) Çizginin yeri (g-çarpanı)
- b) Çizgiler arası uzaklık (aşırı ince yapı etkileşme sabiti)
- c) Çizgi sayısı (aşırı ince yapı veren çekirdek sayısı)
- d) Çizgi şiddeti (rezonans çizgisi altında kalan alan) gibi niceliklerdir.

Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir (Aydın, 2006).

2.2.1. Elektron Zeeman ve Lande g-Faktörü

Atomların çoğunda elektronların hareketinden kaynaklanan bir μ manyetik momentleri vardır. Bu durumda bir \vec{H} dış manyetik alanı uygulandığında, atomun enerji düzeylerinde $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ kadar bir değişme meydana gelir. Böylece bir dış manyetik alan yardımıyla atomların spektrum çizgilerinin yarılması olayına **Zeeman Olayı** denir (Karaoğlu, 1996). Elektron paramanyetik rezonansa g çarpanı, uygulanan \vec{H} manyetik alanı ile etkin alan arasındaki farkın bir göstergesidir. Bir serbest elektron için rezonans koşulu $h\nu = g_e \beta H_z$ 'dir. burada $g_e = 2$ 'dir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan \vec{H} alanından başka, yerel alanlardan da etkilenir. Uygulanan alan ile gerçek alan arasındaki fark g -çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yerleştirilir. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g = g_e$ ve elektron bir atoma aitse, $g = g_j$ yani Lande g çarpanı olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.24)$$

şeklinde verilir. Atomik bir yörüngedeki elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan g çarpanı hem spin hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin-yörünge çiftleniminin (Russel-Saunders çiftlenimi) göz önüne alınması ile bu çarpan,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.25)$$

şeklinde verilir. Eşlenmemiş elektronun yörüngeleri genel olarak homojen olmadığından ve uygulanan manyetik alanın değişik yönlerinde L farklı olduğundan,

farklı değerleri gözlenmektedir. Bu nedenle g çarpanı, ikinci mertebeden simetrik, gerçel bir tensördür ve

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilir. Paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektronun bir yörüngesi olduğundan g faktörüne hem spin hem de yörüngeden bir katkı gelir.

Hamiltoniyenin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak, yönelime bağlı bir tensöründe tüm etkileşmeleri içine alan denklem 2.24 yardımıyla bulunur. Kartezyen koordinat sisteminde

$$\vec{H} = H_x \vec{i} + H_y \vec{j} + H_z \vec{k} \quad (2.27)$$

$$\vec{S} = S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k} \quad (2.28)$$

ve \mathbf{g} 'de ikinci dereceden gerçek bir tensör olmak üzere denklem 2.26 biçiminde yazılır ise hamiltoniyen daha açık olarak

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{xx} & \mathbf{g}_{xy} & \mathbf{g}_{xz} \\ \mathbf{g}_{yx} & \mathbf{g}_{yy} & \mathbf{g}_{yz} \\ \mathbf{g}_{zx} & \mathbf{g}_{zy} & \mathbf{g}_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

biçiminde yazılır. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan $\overline{\mathbf{g}}$ tensörü ($\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}_{ji} : i, j = x, y, z$) uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür. \mathbf{g} tensörü kullanılarak,

$$H_{etkin} = \frac{1}{\mathbf{g}_e} \mathbf{g}^T \cdot H, \quad (2.30)$$

$$H_{etkin}^T = \frac{1}{\mathbf{g}_e} H^T \cdot \mathbf{g} \quad (2.31)$$

yazabiliriz. Buradan etkin alanın büyüklüğü,

$$H_{etkin} = \left[\left(H \cdot \vec{g}^T \right)^T \left(\vec{g}^T \cdot H \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{g_e} \quad (2.32)$$

biçiminde yazılır. İç çarpım yer değiştirmeden bağımsız olduğu için;

$$H_{etkin} = \frac{1}{g_e} \left[H^T \cdot \vec{g} \vec{g}^T \cdot H \right]^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{1}{g_e} \left[\vec{n}^T \cdot \left(\vec{g} \cdot \vec{g}^T \right) \cdot \vec{n} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} H \quad (2.33)$$

olarak yazılabilir. \vec{n} , H yönünde birim vektör olmak üzere ($\vec{H} = H\vec{n}$),

$$\vec{n} = \left(\cos \theta_x \vec{i} + \cos \theta_y \vec{j} + \cos \theta_z \vec{k} \right) = \left(c_x \vec{i} + c_y \vec{j} + c_z \vec{k} \right) \quad (2.34)$$

denklemini kullanarak

$$g^2 = \vec{n}^T \cdot \left(\vec{g} \cdot \vec{g}^T \right) \cdot \vec{n} \quad (2.35)$$

denklemini elde edilir. Burada;

$$\vec{n} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad \vec{n}^T = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

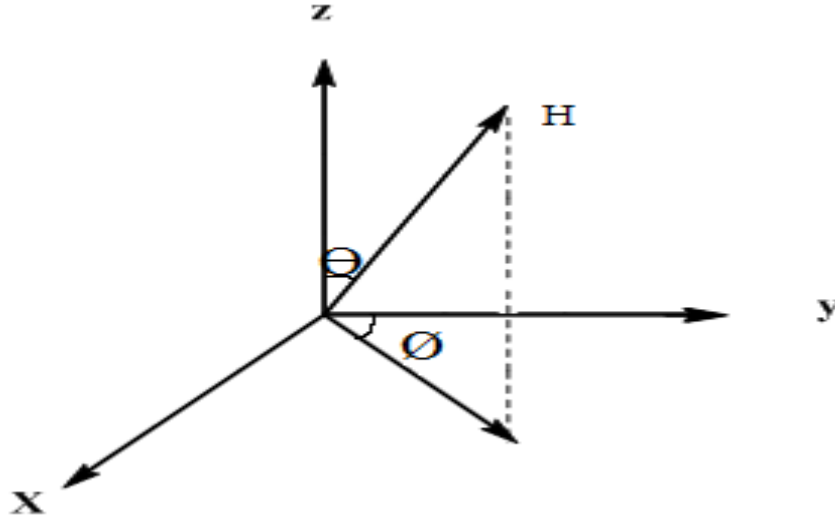
olmak üzere;

$$\mathbf{g}^2(\theta) = [c_x \ c_y \ c_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

olur. Bu durumda, $\mathbf{g}^2 = (\overline{\mathbf{g}} \cdot \overline{\mathbf{g}}^T)$ tensörü simetriktir ve gerçektir. Bu tensörün elemanları manyetik alan xy , xz ve yz düzlemleri içinde kalacak biçimde kristalin döndürülmesi ile bulunabilir. Yön kosinüsleri Şekil 2.5'e göre küresel koordinatlarda

$$c_x = \sin \theta \cos \phi; \ c_y = \sin \theta \sin \phi; \ c_z = \cos \theta \quad (2.38)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.5 Deneysel koordinat sisteminde \overline{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

H alanı xz düzlemi içinde $\phi = 0$, θ ise 0° ile 180° arasında değiştirildiğinden,

$$\begin{aligned}c_x &= \sin \theta \cos \phi = \sin \theta \\c_y &= \sin \theta \sin \phi = 0 \\c_z &= \cos \theta\end{aligned}\tag{2.39}$$

olur. Denk. 2.37'deki denklem takımında yerine yazılırsa,

$$\mathbf{g}^2(\theta) = \begin{bmatrix} c_x & 0 & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{xx}^2 & \mathbf{g}_{xy}^2 & \mathbf{g}_{xz}^2 \\ \mathbf{g}_{yx}^2 & \mathbf{g}_{yy}^2 & \mathbf{g}_{yz}^2 \\ \mathbf{g}_{zx}^2 & \mathbf{g}_{zy}^2 & \mathbf{g}_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ 0 \\ c_z \end{bmatrix}\tag{2.40}$$

burada y eksenini etrafında hareket edildiği için

$$\left(\mathbf{g}^2\right)_{yy}(\theta) = \left(\mathbf{g}^2\right)_{xx} \sin^2(\theta) + \left(\mathbf{g}^2\right)_{zz} \cos^2(\theta) + 2\left(\mathbf{g}^2\right)_{xz} \sin(\theta) \cos(\theta)\tag{2.41}$$

şeklinde yazılır.

Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak \mathbf{g}^2 'nin fonksiyonları, Tablo 2.1'de görüldüğü gibi elde edilir. $\vec{\mathbf{g}}$ tensörü gerçel, simetrik ($\mathbf{g}_{ij} = \mathbf{g}_{ji}; j = x, y, z$) ve ikinci dereceden bir tensördür.

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.

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

Deneysel veriler her üç düzlemde Tablo 2.1. denklemlerine uydurularak g^2 tensörü elde edilebilir. Bu simetrik ve gerçel tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü altında diagonal hale getirebiliriz. Benzerlik dönüşümü matrisine R , diagonal $\overline{\overline{g^2}}$ tensörüne

$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d$ dersek,

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = R \left(\overline{\overline{g^2}}\right) R^T \quad (2.42)$$

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

$$\left(\overline{\overline{g^2}}\right)_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

olur. Burada g_x , g_y ve g_z tensörünün esas eksen değerleridir. R^T ise R 'nin transpozesidir. Simetrik matrisler için $R^T = R^{-1}$ olacağı için doğrudan R^{-1} yerine R^T kullanılmıştır. \overline{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması g 'nin izotropik değerini verir ve

$$\overline{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.45)$$

olur. Tek kristallerde bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülürse bu $g_x = g_y = g_z$ olur. Bu durum \overline{g} tensörünün izotropik durumu olarak bilinir. Eğer $g_{//} = g_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$ ise bu durum seçilen \overline{g} tensörünün eksensel simetrik durumuna karşılık gelir ve bu durumda Denk. 2.47

$$\overline{g} = \frac{\overline{g}_{//} + 2g_{\perp}}{3} \quad (2.46)$$

biçiminde yazılabilir. Burada, manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerine $g_{//}$ ve dik doğrultuda ölçülene ise g_{\perp} denir. Eğer $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise rombik simetri durumuna karşılık gelir (Atherton, 1973).

2.2.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Dış manyetik alana ek olarak, paramanyetik bir merkezde eşlenmemiş bir elektrona yakın olan sıfır olmayan spinli çekirdek gruplarının veya bireysel çekirdeklerin manyetik dipol momentleri yerel bir manyetik alan oluşturur . Eşlenmemiş elektron da bu yerel manyetik alanla etkileşime girer. Aşırı ince yapısal etkileşim, bu etkileşime verilen addır. Bu durumda dış manyetik alan H ve çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan H_N olmak üzere eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan

$$H_e = H + H_N \quad (2.47)$$

olur. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir. Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı $m_l = l, (l-1), \dots, -l$ arasında toplam $2l+1$ tane değer alacağından çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan da $(2l+1)$ tane değer alır. Dolayısıyla kaydedilen ESR spektrumundaki çizgilerde de $(2l+1)$ tane çizgiye yarıma gözlenecektir. Elektron ile çekirdek spin sistemleri arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi bu iki spin sistemi arasındaki **dipol-dipol** etkileşmesi'dir. Dipol moment etkileşmesinden dolayı çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 &= g_N \beta_N \vec{I} \\ \vec{\mu}_2 &= -g_e \beta_e \vec{S} \end{aligned}, \quad \vec{H} = \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} \quad (2.48)$$

olarak ifade edilir. Burada \vec{r} elektron ile çekirdek arası uzaklık vektörü, I çekirdeğin spin vektörü, μ_1 çekirdeğin, μ_2 elektronun manyetik dipol moment vektörleri, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin spektroskopik yarıma faktörü ve

nükleer manyetondur. Elektronun dipol momentinin Denk. 2.48 ile verilen manyetik alanla etkileşme enerjisini veren hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{st} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (2.49)$$

$$\mathcal{H}_{st} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left[\frac{(\vec{I} \cdot \vec{S})}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.50)$$

ile ifade edilir. Burada β_e ve \vec{S} sırasıyla spektroskopik yarıma faktörü, Bohr manyetonu ve elektronun spin açısal momentum vektörüdür. Vektör çarpımları yapılarak Denk. 2.24

$$\mathcal{H}_{st} = g g_N \beta \beta_N \vec{I} \cdot \overleftrightarrow{A}_d \cdot \vec{S}$$

şeklinde tensör içeren bir ifadeye dönüşür. Burada \overleftrightarrow{A}_d tensörü dipolar etkileşme veya aşırı ince yapı tensörü olup

$$\overleftrightarrow{A}_d = \frac{1}{5} \begin{bmatrix} 3x^2 - y^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

şeklinde açık yazılır. Bu gerçek ve simetrik tensörün köşegen elemanlarından $\overleftrightarrow{A}_{d,iz} = 0$ olduğu görülür. Herhangi bir benzerlik dönüşümüyle tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfır olur. Bu yüzden sıvı ve gaz fazında rastgele dönmelerden dolayı ESR spektrumlarında ince yapı etkisinin gözlenmemesi gerekir. Oysa bu fazlarda da aşırı

ince yapı etkileşmesi olmaktadır. Bu durum elektron ve çekirdek spinleri arasındaki dipolar etkileşmeyle birlikte sabit bir etkileşmenin daha olduğunu gösterir. Eşlenmemiş bir elektron ile çekirdek arasındaki yönelime bağlı olmayan bu katkı **İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi** yada **Fermi Etkileşmesi** olarak adlandırılır.

Bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin,

$$E_{iso} = -\frac{8\pi}{3} \mu_n \mu_e |\psi_0|^2 \quad (2.52)$$

olduğu Fermi tarafından ifade edilmiştir. Burada $|\psi_0|^2 = 0$ elektronun, çekirdekte, yani $r=0$ daki olasılık yoğunluğunu verir. Denklem 2.14 a ve 2.14 b' de verilen elektron ve çekirdek spinleri için manyetik dipol moment vektörlerini Denk. 2.52' de yazarsak etkileşme enerjisini veren Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi_0|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.53)$$

olarak elde edilir. Sabitler a ile gösterilirse,

$$\mathcal{H}_{SI} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.54)$$

olarak yazılır. Burada a sabiti izotropik aşırı ince yapı sabiti olarak adlandırılıp elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı olan $|\psi_0|^2$ ile orantılıdır. Dolayısıyla **Fermi Etkileşmesi**'nin var olabilmesi için elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığının sıfırdan farklı olması şartı aranır. p, d, f.. atomik yörüngeleri çekirdekte düğüme sahip oldukları için çekirdekte bulunma olasılıkları sıfırdır ve bu şartı sağlamazlar. Küresel simetrik s atomik yörüngesinde elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı olup bu etkileşme enerjisinin ortaya çıkması

mümkündür. Aşırı ince yapı etkileşmesinin iki temel kaynağı vardır; Birincisi **Fermi Etkileşmesi** sonucu için $|\psi_0|^2 = 0$ olduğu durumlarda mümkün **İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi** veya başka bir ifadeyle belirtecek olursak; manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda **izotropik Aşırı İnce Yapı Yarılması** ortaya çıkar (Gordy, 1981).İkincisi durumunda **dipol-dipol etkileşmesiyle** oluşan yönelime bağlı yani anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesidir. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi her iki etkileşmenin toplamıyla elde edilir. Hem dipolar hem de Fermi etkileşmesini dikkate alarak manyetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini veren Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.55)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.55 daha açık biçimiyle

$$\mathcal{H}_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

şeklinde yazılabilir. A tensörü gerçek ve simetriktir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak oluşturulan bilgisayar programı yardımıyla $(\vec{A})^2$ tensörü elde edilebilir. Uygun benzerlik dönüşümleriyle tensör köşegenleştirilerek A faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunabilir. Esas eksen değerleri A_x , A_y ve A_z olmak üzere köşegen hale getirilen diyagonal $(\vec{A})^2$ tensörü,

$$\left(\overline{\overline{A}}\right)_d^2 = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

şeklinde elde edilir. Daha önce \overline{g} tensörü için yapılan işlemler $\overline{\overline{A}}$ aşırı ince yapı tensörü için de geçerlidir. $\overline{\overline{A}}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması A'nın izotropik değerini verir ve değeri,

$$a = \frac{(A_x + A_y + A_z)}{3} \quad (2.58)$$

olur.

- 1) Esas eksen değerlerinin $A_x = A_y = A_z$ olması durumu, $\overline{\overline{A}}$ tensörünün izotropik durumu olarak bilinir ve kristalde bütün yönelimlerde ölçülen A değeri aynıdır.
- 2) $\overline{\overline{A}}$ tensörünün eksensel simetrik durumunda ise $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{//}$ olur ve esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$A = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (2.59)$$

ifadesiyle hesaplanabilir.

- 3) $A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise anizotropik durumdur.

Sonuç olarak **Elektron-Zeeman, Çekirdek-Zeeman** ile birlikte **Aşırı Yapı Etkileşme Terimini'** de kullanarak elde edilen toplam Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.60)$$

şeklinde yazılabilir (Atherton, 1973).

2.3. Paramanyetik Maddeler

Atomların tüm kabukları dolu olan maddeler paramanyetik değildir. Bir çok molekül, bağları dolu olduğundan elektronik olarak paramagnetik özellik göstermezler. Elektronik paramanyetizma şu şekilde görülür.

1) Açısal momentumlarından dolayı tek sayıda elektrona sahip sistemler paramanyetiktir

2) Moleküller ve moleküler iyonlar: Dolu atomik kabuklar ve doymuş bağlar içerdiklerinden, kararlı moleküller tipik olarak diyamanyetiktir. Kimyasal reaksiyonların erken aşamalarında, elektron transferi ile oluşan radikaller paramanyetik özelliklere sahiptir.

3) Uyarılmış haller: Birçok molekülün temel halleri paramanyetik olmayan tekliler şekline alsa da, uyarılmış üçlü seviyeleri sayesinde paramanyetizma hala görülebilir.

4) Doldurulmamış enerji bantlarına sahip malzemelerdeki iletim elektronları, katılardaki yüksek oranda delokalize elektronların bir örneğidir.

Paramanyetizmayı mükemmel bir şekilde göstermeseler de, ferromanyetik, ferrimanyetik ve anti-ferromanyetik olan katılar bu kategoriye girer.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

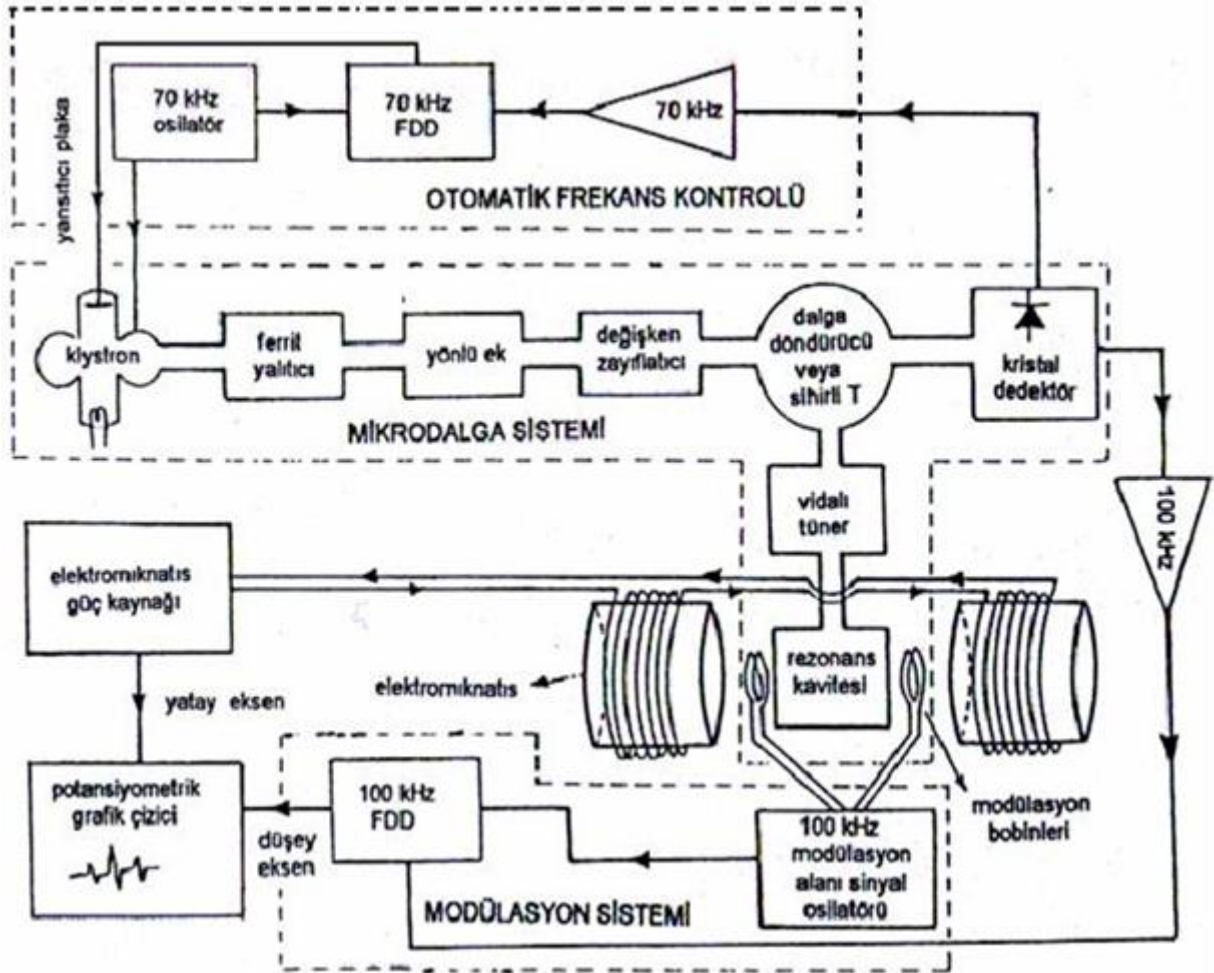
3.1. Elektron Spin Rezonans Spektrometresi

Deneysel amaçlar için bir ESR spektrometresi tasarlanırken spin geçişlerinin gözlenebileceği $h\nu = g\beta H_r$ rezonans şartının sağlanması dikkate alınır. Rezonans şartının sağlanabilmesi iki değişkene bağlıdır. Bunlardan ν , gönderilen elektromanyetik dalganın frekansı ve H manyetik alandır. ESR geçişleri mikrodalga aralığında gerçekleşmektedir. Bu sebeple manyetik alanın da rezonans şartını sağlayacak şekilde buna uygun seçilmesi gereklidir. Mikrodalganın frekansını değiştirmenin güç olması nedeniyle ESR spektrometreleri, deneysel amaçlara uygun olarak dar mikrodalga bant aralıklarında imal edilirler. Bu bantlardan bazıları Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı bantlarda ESR spektrometreleri

Bant Adı	Frekans Bölgesi (GHz)	ESR Manyetik Alan Bölgesi (G)
L	1,5	540
S	3	1100
C	6	2200
X	9,5	3400
K	23	8200
Q	36	13000
V	50	18000
E	70	25000
W	95	34000

Bir ESR spektrometresinin şeması Şekil 3.1 de görülmektedir. Bu spektrometre temel olarak; kaynak sistemi, mıknatıs sistemi, otomatik frekans kontrol sistemi, kılavuz ve kavite sistemi, modülasyon ve dedeksiyon sistemi ile çıkış birimlerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Bir ESR spektrometresinin şeması.

3.1.1. Kaynak Sistemi

Sabit frekansta mikrodalga üreten, mikrodalga'nın frekansını ve şiddetini ölçen sistem olan kaynak sistemini oluşturan elemanlar ve görevleri şunlardır;

3.1.1.1. Klaystron

Bir elektron tüpü tarafından yapılan bir mikrodalga kaynağıdır. ESR spektrometreleri tarafından üretilen mikrodalgalar, sınırlı bir bant aralığına sahiptir ve kararlıdır. Mikrodalga frekanslı elektromanyetik dalgaların, bir potansiyel tarafından hızlandırılmış elektronların modüle edilmesiyle üretildiği fikrine göre  alır.

3.1.1.2. Dalga Kılavuzu

Mikrodalğanın yoğunluğunu kaybetmeden ESR spektrometresinden geçmesini sağlayan bileşendir. Mikrodalga dalgalar iletken devrelerden geçerken, iletkenin akım taşıyan yüzeyini daraltan ve direnci artıran yüzey etkisi nedeniyle enerji kayıpları meydana gelir. Bu nedenle dalga kılavuzları oluşturulur.

3.1.1.3. Ferrit Yalıtıcı

Klaystron mikrodalga iletim elemanına giden tek yönlü bir dalga kılavuzudur. Klaystron, kılavuzdan ve boşluk sisteminden geri yansıyan mikrodalğanın bir sonucu olarak düzensiz  alır(Carrington, 1974).

3.1.1.4. Dalga Döndürücü (Sihirli T)

Rezonans kavitesindeki numune üzerine gelen mikrodalğanın etkileştikten sonra geri dönüşü sırasında kristal dedektöre yönlenmesini sağlayan elemandır.

3.1.2. Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan meydana getiren ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır.

3.1.3. Kılavuz ve Kavite Sistemi

Kutupları arasındaki homojen, doğrusal ve sabit manyetik alan, ferromanyetik çekirdeklerin etrafına sarılan bir çift bobin tarafından üretilir.

3.1.3.1. Rezonans Kavitesi

Numuneyi tutan rezonans boşluğu ve mikrodalganın numuneye gelişini ve numuneden çıkışını kontrol edebilen iris (vidalı ayarlayıcı) kılavuz ve boşluk sistemini oluşturur.

3.1.3.2. İris veya Vidalı Tuner

Numune üzerindeki mikrodalga enerjisini modüle ederek vida, dalga kılavuzu ile boşluk arasında empedans uyumu oluşturur. İris, bu hizalamayı gerçekleştirmek için kılavuz ile boşluk arasındaki boşluğa uygun şekilde daldırılır.

3.1.4. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Mikrodalga sinyalinin algılayarak sinyali kontrol eden sistemdir. Üç kısımdan oluşur.

3.1.4.1. Manyetik Alan Modülasyonu

Boşluğun her iki yanında konumlandırılmış iki küçük bobin, mıknatıs sisteminin sabit manyetik alanına paralel uzanan ve modülasyona izin veren alternatif bir manyetik alan sağlar. Düşük frekanslı ve 25 ile 100 kHz arasında değişken genlikli akımlar üreten bir osilatörün sağladığı bobinlerin oluşturduğu bu alan, düşük yoğunluğa sahip olabilir ve zamanla değişebilir.

3.1.4.2. Kristal Dedektör

Üzerine düşen mikrodalgayı elektrik akımına dönüştürebilen, katkılı yarı iletken kristalden yapılmış tek yönlü iletme sahip elemandır.

3.1.4.3. Faz Duyarlı Dedektör (FDD)

İki girişi ve bir çıkışı olan bir devredeki bileşendir. Aynı frekanstaki giriş sinyalleri arasındaki faz farkına yanıt olarak tek bir DC çıkış gerilimi üretir.

3.1.5. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi (OFK)

Klaystronun belirli bir frekansta bir mikrodalga üretmesini sağlayan kapalı bir devredir.

Klaystronun hızlandırıcı plakası, 70 Hz frekansında bir sinyal alır ve bu, onun bu frekansta modüle olmasına neden olur.

3.1.6. Çıkış Birimleri

Çıkış sinyallerinin spektrum olarak çizdirildiği veya gözlemlendiği bilgisayar, osiloskop ya da potansiyometrik grafik çizici gibi birimlerdir (Kolukısa, 2006).

3.2 Kristallerin Elde Edilmesi

ESR spektrometresinde bir şeyi ölçmek için yeterince büyük tek bir kristal kullanılmalıdır. Tek bir kristal büyütmenin birkaç yolu vardır. Bu çalışmada, buharlaştırma tekniği kullanılarak tek kristaller büyütüldü. Bunun için öncelikle numuneyi çözmek için kullanılması gereken çözücü tipinin belirlenmesi gerekmektedir. Malzeme ve çözücü karışımı tamamen homojen olmalıdır. Üretilen homojen çözeltilerin yavaşça buharlaşmasına izin verilir. Numune, bu çözeltinin doyma noktasına ulaşıldığında kristalleşmeye başlayacaktır.

3.3. Spektrumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplanması

Tek kristaller, 10 bölmesi bulunan ve 360 derece dönebilen bir gonyometrenin diyamanyetik teflon çubuğu ucuna, paramanyetik olmayan bir yapıştırıcıyla kaviteye konulur.

2-nitrobenzoik asit toz örneği, benzol çözücüsünde çözünmüştür. Elde edilen bu çözeltiler yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir.

Tek kristaller, 298 K'de 162 saat boyunca $0,854 \text{ kGyh}^{-1}$ 'lik ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristallerin spektrumları, Bruker EMX 081 ESR spektrometresinde 2 mW mikrodalga gücünde iken Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumları kaydedilmiştir.

Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 4 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 125 K sıcaklığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmıştır.

Spektrumlar, tek kristalin birbirine dik üç eksenine etrafında, 0° - 180° arasında döndürülerek alınmıştır. Bu spektrumlardan ölçüm yapılarak yarılmaya çarpanı (g) ve aşırı ince yapı sabiti (A) hesaplanmıştır.

3.4. Deneysel Eksen Takımı Seçimi

g ve A tensörlerinin ve varsa kuadrupolün etkileşimlerinin incelenmesi, paramanyetik iyonlar içeren veya ışınlamayla paramanyetik bir merkezin üretildiği tek kristal numunelerle yapılan araştırmaların ana hedefidir. ESR çalışmalarını deneysel olarak gerçekleştirirken, deneysel verilere formüller uygulanarak g ve A tensörleri incelenir. g ve A tensörlerini deneysel olarak değerlendirmek için deneysel eksen takımı veya laboratuvar eksen takımı olarak da bilinen sabit ve dikey bir eksen koleksiyonu seçilmelidir.

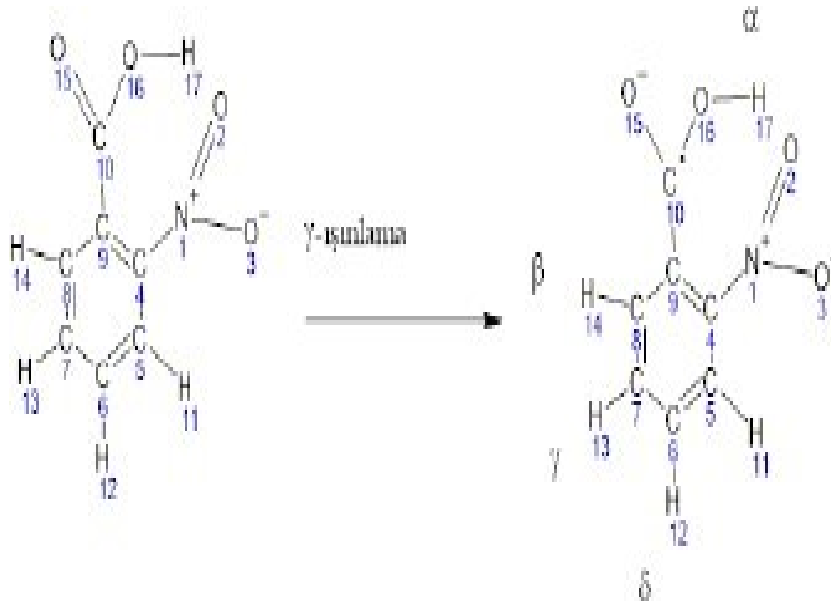
Deneysel eksenleri seçmek için EPR spektroskopisinde tek kristallerle uğraşırken yedi farklı kristal sistemi kullanılabilir. Bu sistemler kübik, tetragonal, monoklinik, triklinik, rombohedral, ortorombik, hekzagonal olarak sıralanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 2-Nitro Benzoik Asit Tek Kristalinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR) ile İncelenmesi

2 nitro benzoik asit toz örneği benzol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 298 K’de 162 saat boyunca 0,854 kGy⁶⁰Co Co-γ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristaller, Bruker EMX 081 EPR spektrometresinde 2 mW mikrodalga gücünde iken elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 4 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 120 ve 350K aralığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

2 nitro benzoik asit tek kristal⁶⁰Co'n Co-γ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan anyon Şekil 4.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikal yapısı

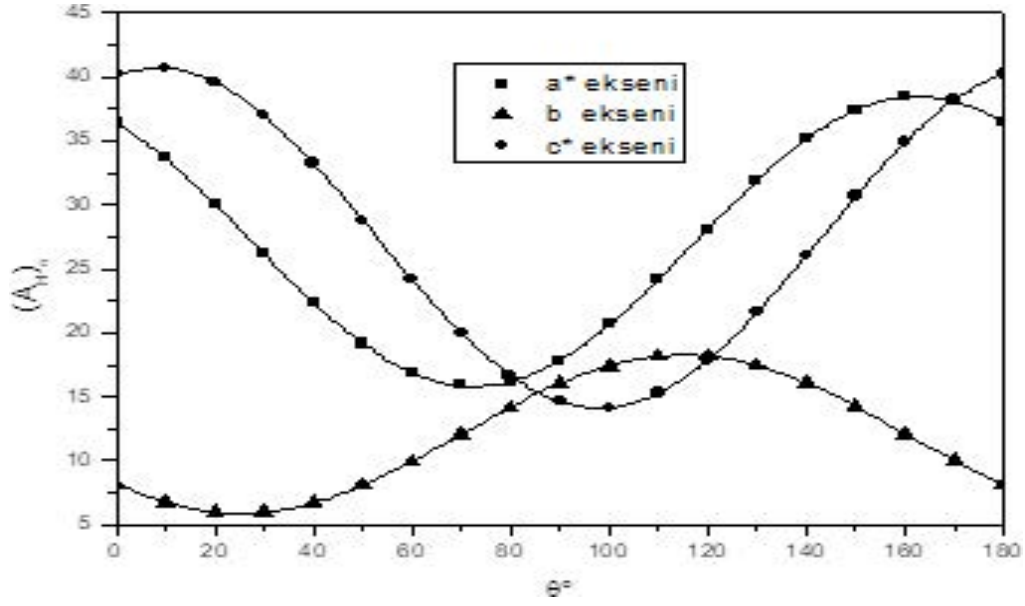
2-nitro benzoik asit tek kristalleri, triklinik simetride ve $P\bar{1}$ uzay grubundadır. Hücre boyutları ise $a=5,0147(15)$ Å, $b=7,527(2)$ Å, $c=10,620(2)$ Å, $\beta = 86,07(2)^\circ$ A, $\gamma = 71,01(3)^\circ$ A , $\alpha=69,41(2)^\circ$ A dır. Birim hücreinde 2 molekül vardır

Tablo 4.1 125 K'de 2 Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,00005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir)

Radikal Parametreleri	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
$(A_H)_\alpha$ (Gauss)	$A_{xx} = 35,48$ $A_{yy} = 22,34$ $A_{zz} = 7,37$ $a_{izo} = 21,73$	0,193639	-0,080606	-0,977756
$(A_H)_\beta$ (Gauss)	$A_{xx} = 16,60$ $A_{yy} = 12,96$ $A_{zz} = 8,22$ $a_{izo} = 12,59$	0,296293	-0,013247	0,955005
$(A_H)_\gamma$ (Gauss)	$A_{xx} = 7,63$ $A_{yy} = 7,30$ $A_{zz} = 5,03$ $a_{izo} = 6,65$	0,876791	0,400287	-0,266474
$(A_H)_\delta$ (Gauss)	$A_{xx} = 3,30$ $A_{yy} = 2,90$ $A_{zz} = 2,46$ $a_{izo} = 2,89$	-0,378746	0,916294	0,130217
g	$g_{xx} = 2,00952$ $g_{yy} = 2,00636$ $g_{zz} = 2,00439$ $g_{izo} = 2,00676$	0,611795	-0,204459	0,764136
		0,541012	0,812897	-0,215649
		-0,577073	0,545339	0,607941
		0,024338	-0,791694	0,610433
		0,887006	0,298749	0,352093
		-0,461116	0,532889	0,709508
		0,873069	0,465512	0,145084
		-0,206146	0,622045	-0,755357
		-0,441876	0,629570	0,639052

Tablo 4.2 125 K de 2-Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin $(A_H)_\alpha$ (G) değerinin açıya bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

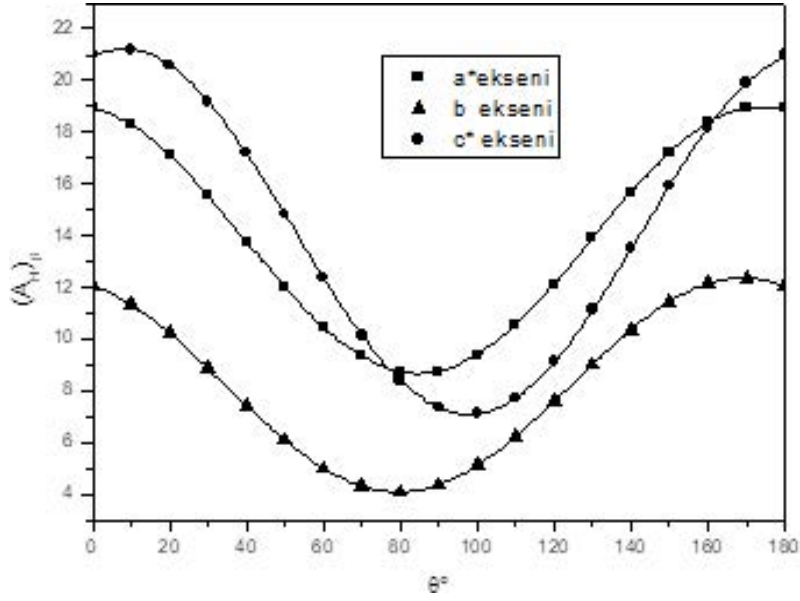
Açı	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
0	36,43	36,43	8,14	8,14	40,23	40,23
10	33,65	33,65	6,75	6,75	40,71	40,71
20	30,09	30,09	6	6	39,58	39,58
30	26,18	26,18	5,99	5,99	36,99	36,99
40	22,38	22,38	6,72	6,72	33,25	33,25
50	19,16	19,16	8,09	8,09	28,81	28,81
60	16,9	16,9	9,94	9,95	24,2	24,2
70	15,88	15,88	12,06	12,06	19,98	19,98
80	16,22	16,22	14,18	14,18	16,66	16,66
90	17,87	17,87	16,04	16,04	14,64	14,64
100	20,65	20,65	17,43	17,43	14,16	14,16
110	24,21	24,21	18,18	18,18	15,29	15,29
120	28,12	28,12	18,19	18,19	17,88	17,88
130	31,92	31,92	17,46	17,46	21,62	21,62
140	35,14	35,14	16,09	16,09	26,06	26,06
150	37,4	37,4	14,24	14,24	30,67	30,67
160	38,42	38,42	12,12	12,12	34,89	34,89
170	38,08	38,08	10	10	38,21	38,21
180	36,43	36,43	8,14	8,14	40,23	40,23



Şekil 4.2 125 K'de 2-nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin $(A_H)_\alpha$ (G) değerlerinin açısal değişimi

Tablo 4.3 125 K'de 2-nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin $(A_H)_\beta$ (G) değerinin açıya bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

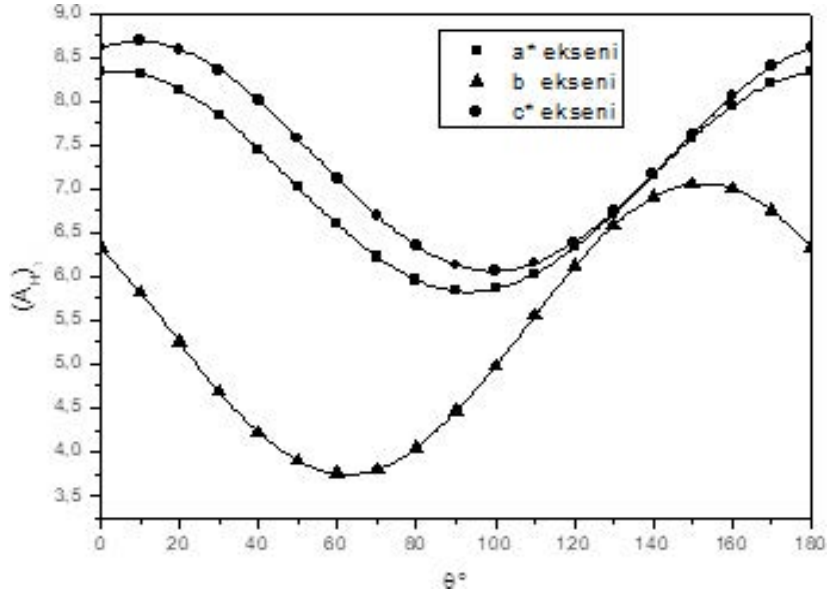
Açı	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
0	18,93	18,93	12,07	12,07	20,97	20,97
10	18,29	18,29	11,33	11,33	21,21	21,21
20	17,12	17,12	10,21	10,21	20,59	20,59
30	15,55	15,55	8,85	8,85	19,2	19,2
40	13,78	13,78	7,42	7,42	17,2	17,2
50	12,01	12,01	6,08	6,08	14,83	14,83
60	10,46	10,46	5	5	12,38	12,38
70	9,33	9,33	4,3	4,31	10,15	10,15
80	8,73	8,73	4,08	4,09	8,4	8,4
90	8,76	8,76	4,36	4,36	7,34	7,34
100	9,39	9,39	5,11	5,11	7,11	7,11
110	10,57	10,57	6,23	6,23	7,72	7,72
120	12,13	12,14	7,58	7,58	9,11	9,11
130	13,91	13,91	9,02	9,02	11,11	11,11
140	15,68	15,68	10,36	10,36	13,48	13,48
150	17,22	17,22	11,44	11,44	15,93	15,93
160	18,36	18,36	12,13	12,13	18,16	18,16
170	18,95	18,95	12,35	12,35	19,91	19,91
180	18,93	18,93	12,07	12,07	20,97	20,97



Şekil 4.3 125 K'deki 2-nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(AH)_\beta$ (G) değerinin açığa bağlı değişimi

Tablo 4.4 125 K de 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(AH)_\gamma$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

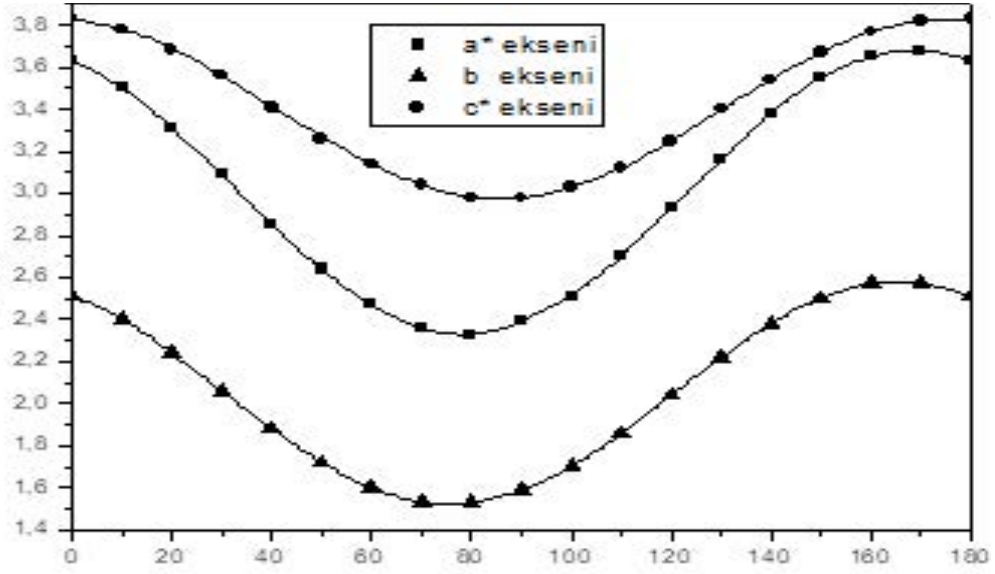
Açı	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
0	8,33	8,33	6,34	6,34	8,61	8,61
10	8,31	8,31	5,82	5,82	8,68	8,68
20	8,13	8,13	5,25	5,25	8,59	8,59
30	7,84	7,84	4,69	4,69	8,35	8,36
40	7,45	7,45	4,22	4,22	8	8
50	7,01	7,01	3,9	3,9	7,57	7,57
60	6,59	6,59	3,75	3,75	7,12	7,12
70	6,22	6,22	3,8	3,8	6,7	6,69
80	5,96	5,96	4,05	4,05	6,35	6,35
90	5,83	5,83	4,46	4,46	6,13	6,13
100	5,86	5,86	4,98	4,98	6,06	6,06
110	6,03	6,03	5,55	5,55	6,15	6,15
120	6,33	6,33	6,11	6,11	6,39	6,39
130	6,72	6,72	6,58	6,58	6,74	6,74
140	7,15	7,15	6,9	6,9	7,17	7,17
150	7,57	7,58	7,05	7,05	7,62	7,62
160	7,94	7,94	7	7	8,05	8,05
170	8,2	8,2	6,75	6,75	8,39	8,39
180	8,33	8,33	6,34	6,34	8,61	8,61



Şekil 4.4 125 K de 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(AH)_\gamma$ (G) değerlerinin açısal değişimi

Tablo 4.5 125 K'de 2-Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalın $(AH)_\delta$ (G) değerinin açığa bağlı değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

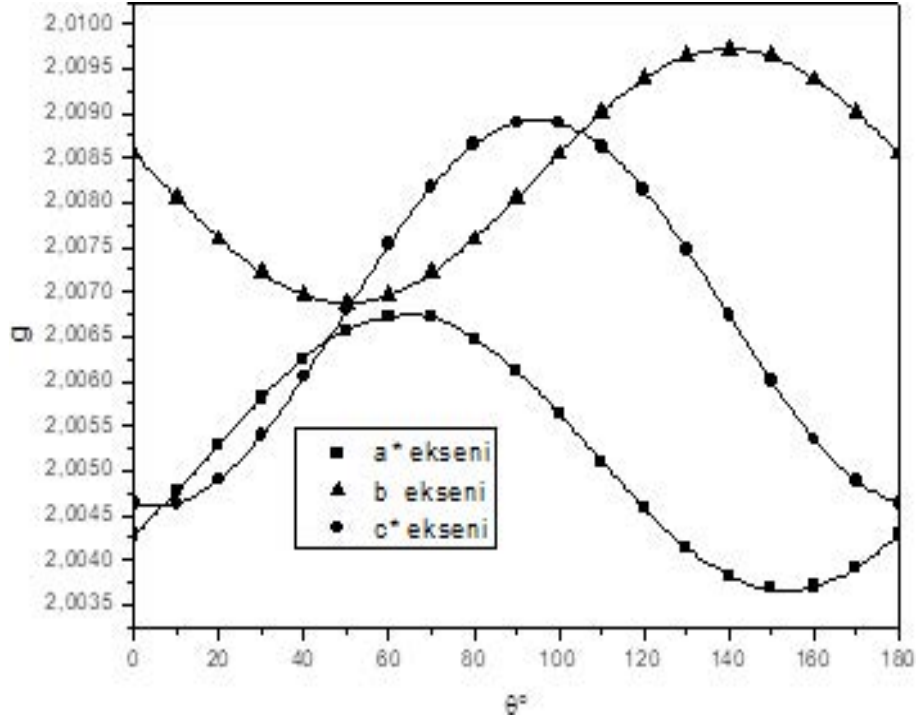
Açı	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
0	3,63	3,63	2,51	2,51	3,83	3,83
10	3,5	3,5	2,4	2,4	3,78	3,78
20	3,31	3,31	2,24	2,24	3,68	3,69
30	3,09	3,09	2,06	2,06	3,56	3,56
40	2,85	2,85	1,88	1,88	3,41	3,41
50	2,64	2,64	1,72	1,72	3,26	3,27
60	2,47	2,47	1,6	1,6	3,14	3,14
70	2,36	2,36	1,53	1,53	3,04	3,04
80	2,33	2,33	1,53	1,53	2,98	2,98
90	2,39	2,39	1,59	1,59	2,98	2,98
100	2,51	2,52	1,7	1,7	3,03	3,03
110	2,7	2,7	1,86	1,86	3,12	3,12
120	2,93	2,93	2,04	2,04	3,25	3,25
130	3,16	3,16	2,22	2,22	3,4	3,4
140	3,38	3,38	2,38	2,38	3,54	3,54
150	3,55	3,55	2,5	2,5	3,67	3,67
160	3,65	3,65	2,57	2,57	3,77	3,77
170	3,68	3,68	2,57	2,57	3,82	3,82
180	3,63	3,63	2,51	2,51	3,83	3,83



Şekil 4.5 125 K' de 2-nitrobenzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin $(A_H)_\delta$ (G) değerlerinin açısız değışimi

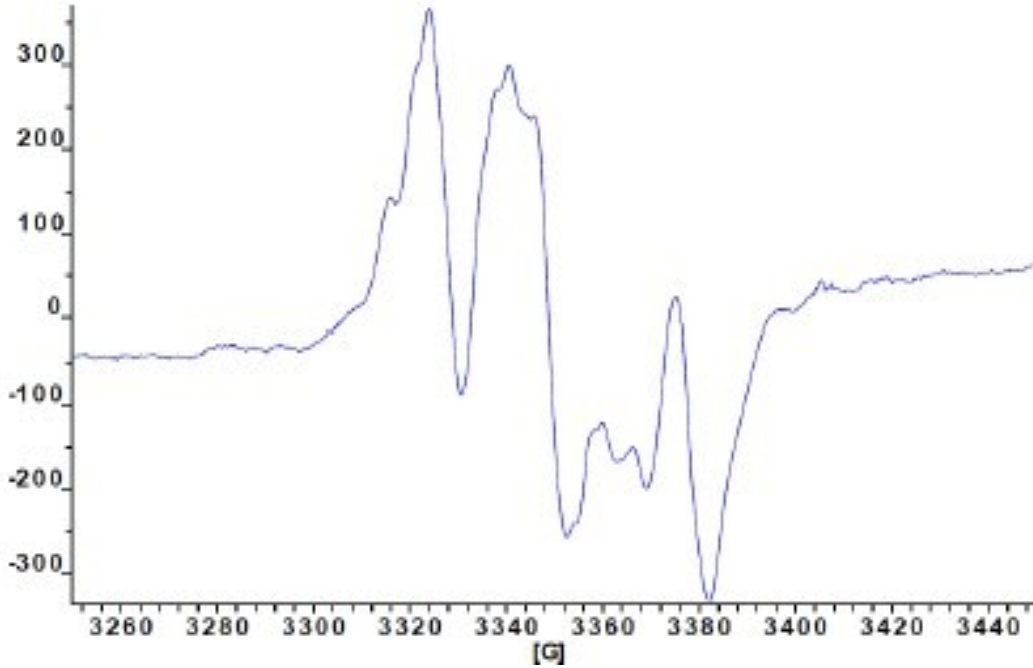
Tablo 4.6 125 K' de 2-Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin g değeri nin açiya bağılı değışiminin ölçülen ve teorik değeri

Açı	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
0	2,00428	2,00428	2,00855	2,00855	2,00463	2,00463
10	2,00476	2,00476	2,00805	2,00805	2,00463	2,00464
20	2,00529	2,00529	2,00759	2,00759	2,0049	2,0049
30	2,00581	2,00581	2,00721	2,00721	2,00539	2,00539
40	2,00625	2,00626	2,00696	2,00696	2,00605	2,00605
50	2,00657	2,00657	2,00688	2,00688	2,00678	2,00679
60	2,00672	2,00672	2,00696	2,00696	2,00753	2,00753
70	2,00672	2,00672	2,00722	2,00721	2,00817	2,00817
80	2,00647	2,00648	2,00759	2,00759	2,00865	2,00865
90	2,0061	2,00611	2,00805	2,00806	2,0089	2,0089
100	2,00562	2,00563	2,00855	2,00855	2,0089	2,00889
110	2,00509	2,0051	2,00902	2,00901	2,00863	2,00863
120	2,00458	2,00458	2,00939	2,00939	2,00814	2,00814
130	2,00413	2,00413	2,00964	2,00964	2,00748	2,00748
140	2,00382	2,00382	2,00972	2,00972	2,00674	2,00674
150	2,00367	2,00366	2,00964	2,00964	2,006	2,006
160	2,0037	2,0037	2,00938	2,00938	2,00535	2,00535
170	2,00391	2,00391	2,00901	2,00901	2,00488	2,00488
180	2,00428	2,00428	2,00855	2,00855	2,00463	2,00463

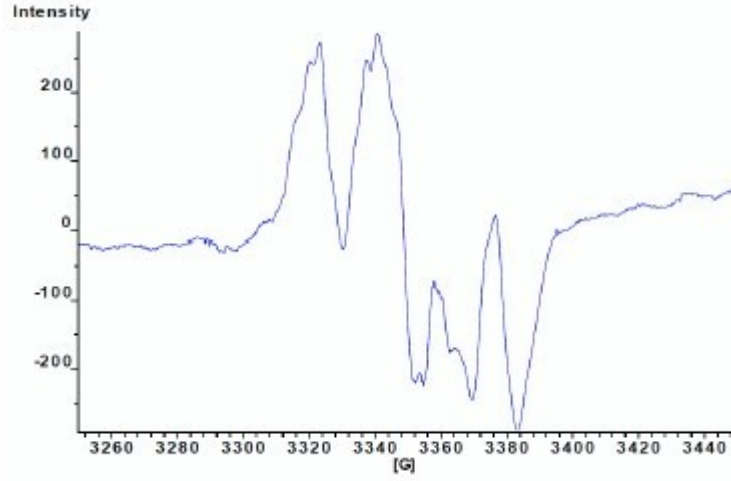


Şekil 4.6 125 K'de 2-Nitro benzoik asit tek kristalinde oluşan radikalin g değerlerinin değişimi

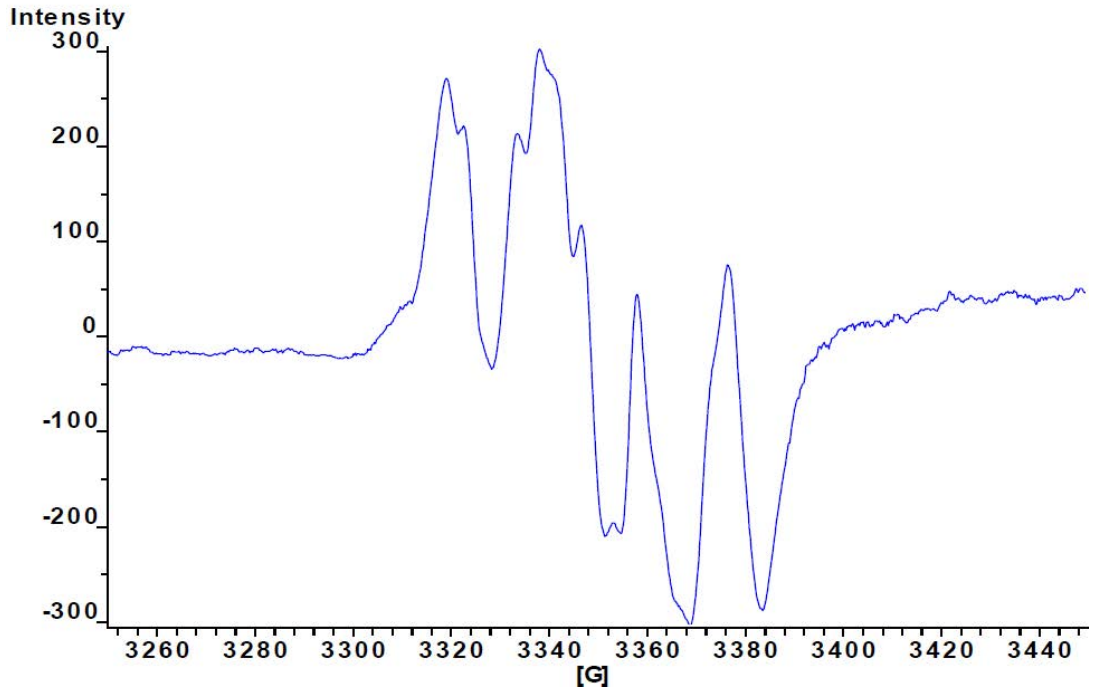
Seçilmiş spektrumlardan bazıları, Şekil 4.7-4.14 de gösterilmiştir.



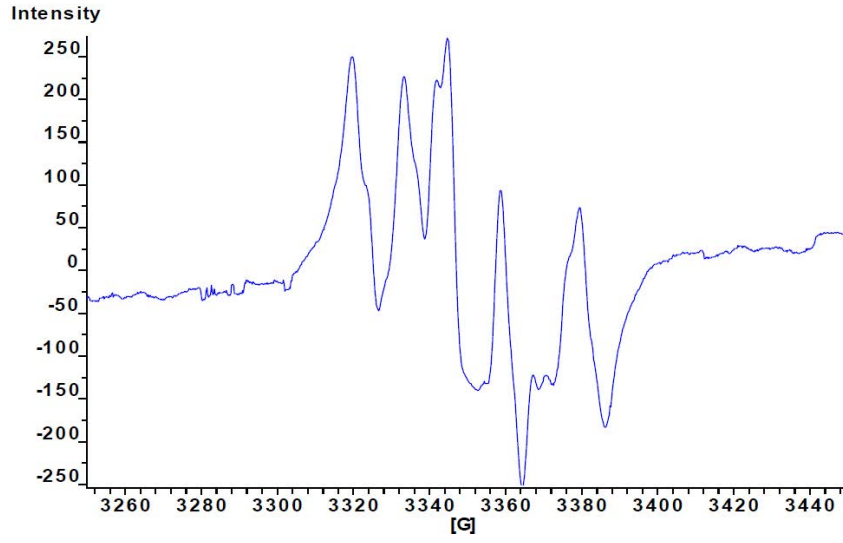
Şekil 4.7 ^{60}Co - γ ile ışınlanmış 2 nitro benzoik asit tek kristalinin 125' K de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 150 derece açı altında değişimi



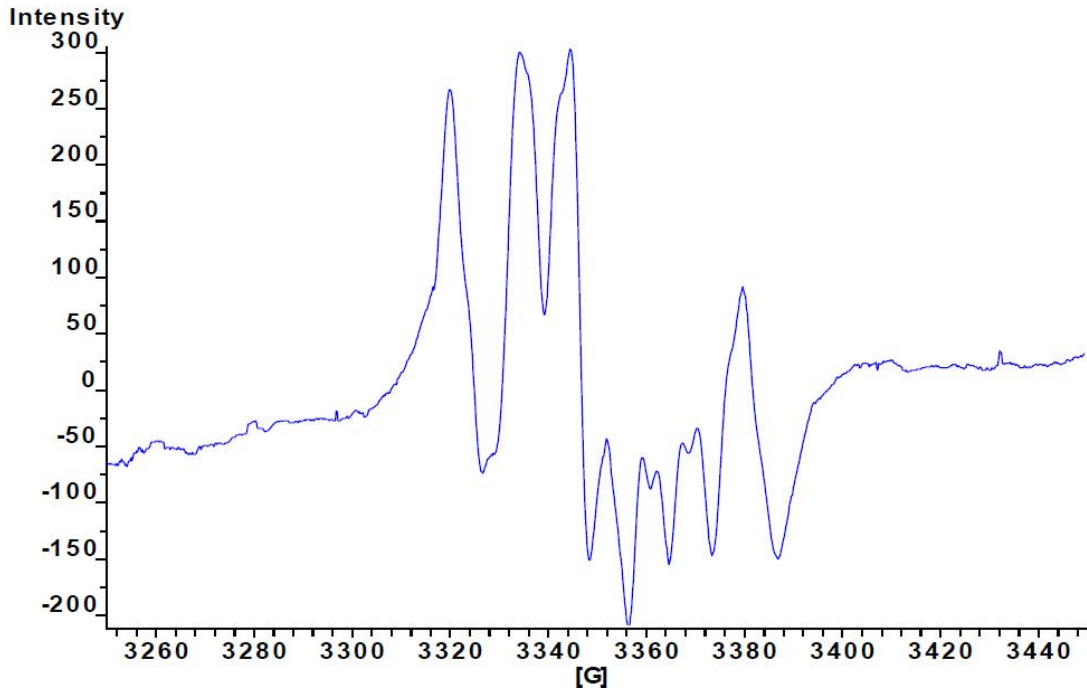
Şekil 4.8 ^{60}Co – γ ışını ile ışınlanmış 2 nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K' de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 160 derece açı altında değişimi



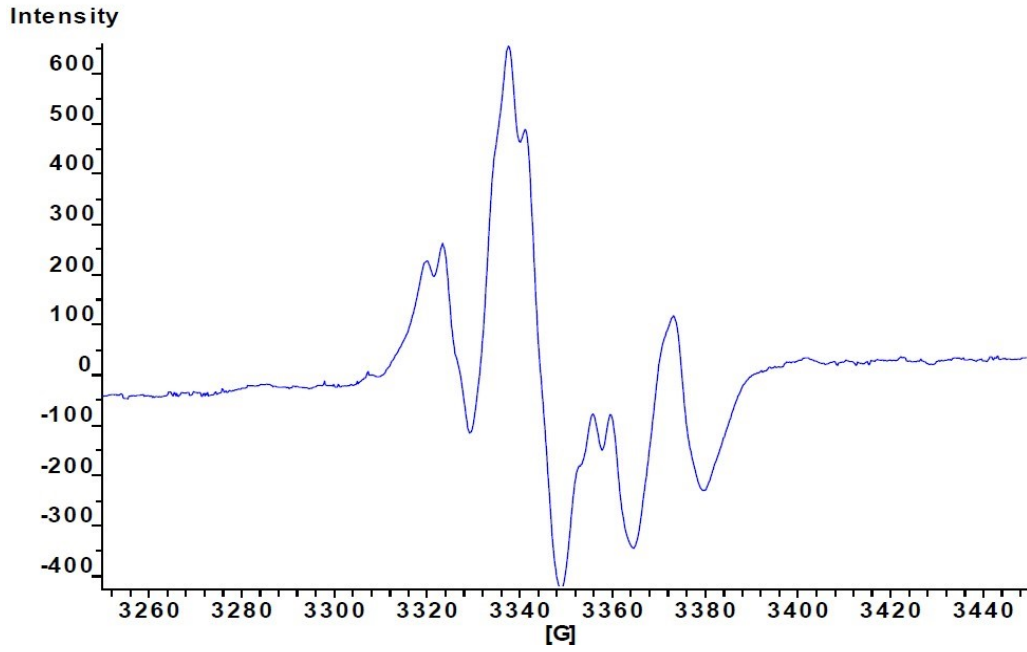
Şekil 4.9 ^{60}Co – γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asitin 125 K' de iken EPR spektrumu; manyetik alan x eksen ile 170 derece açı altında değişimi



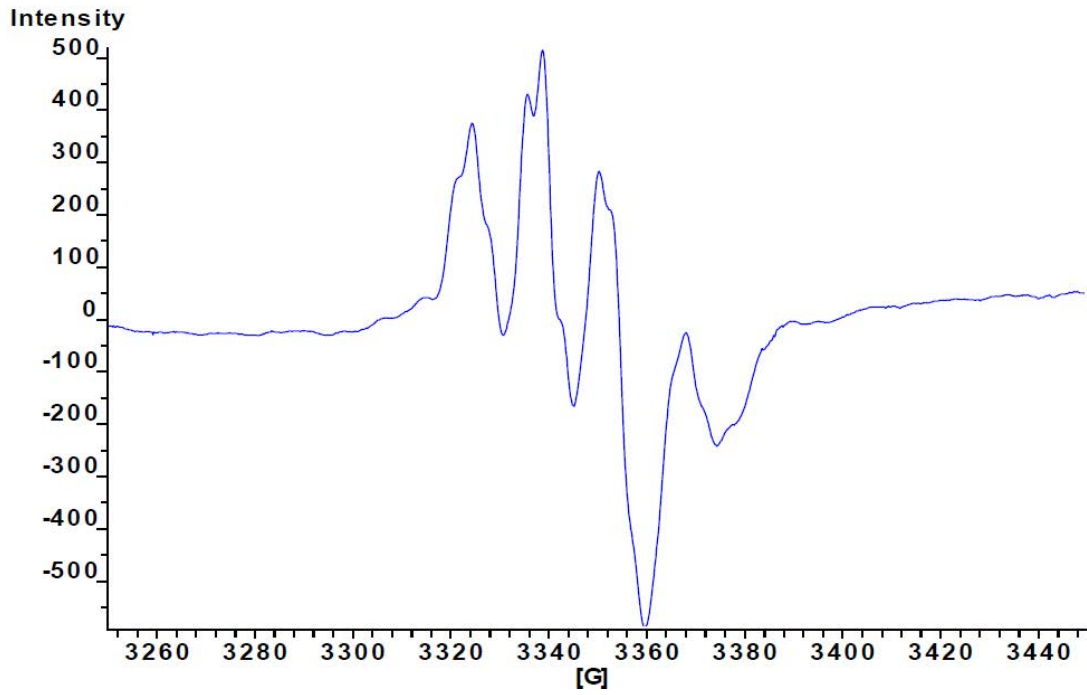
Şekil 4.10 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K de iken EPR spektrumu; manyetik alan z ekseninde 0 derecelik açı altında değişimi



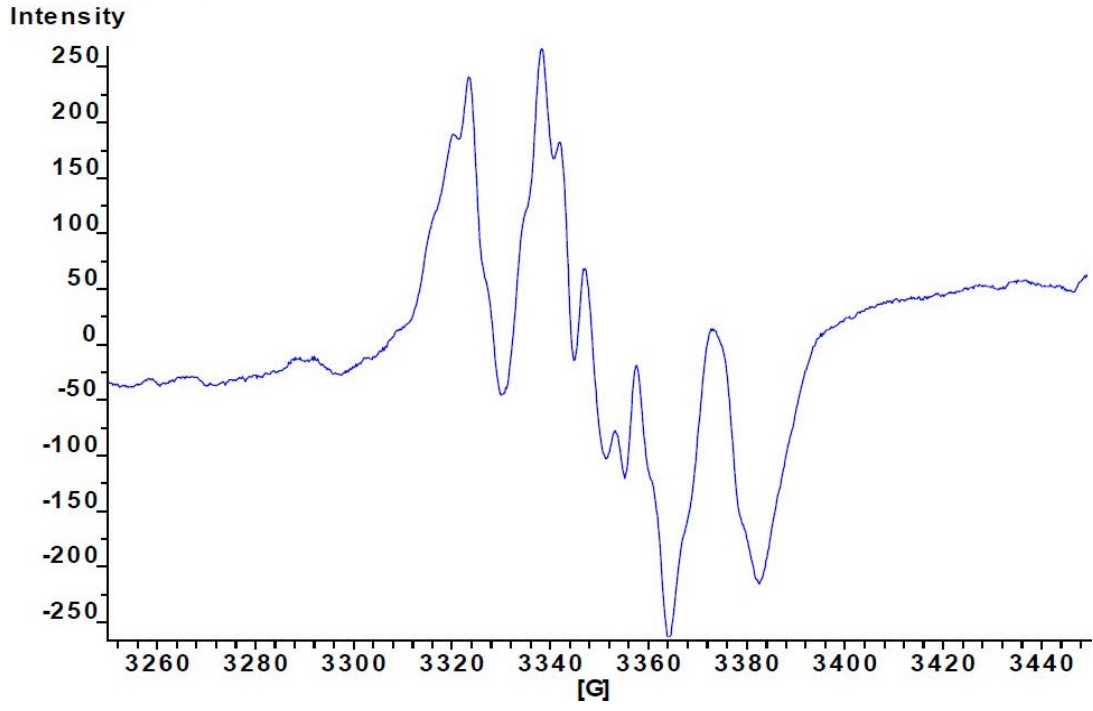
Şekil 4.11 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan z ekseninde 10 derecelik açı altında değişimi



Şekil 4.12 ^{60}Co – γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan z ekseninde 40 derecelik açı altında değişimi



Şekil 4.13 ^{60}Co – γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K’de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 140 derecelik açı altında değişimi



Şekil 4.14 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 2-nitro benzoik asit tek kristalinin 125 K' de iken EPR spektrumu manyetik alan z ekseninde 160 derecelik açı altında değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde kullandığımız kimyasal 2-Nitro benzoik asittir. Bu kimyasal için uygun bir çözücünün bulunması, ilk önce bir çözeltinin oluşturulmasına yol açtı. Numune benzol çözücüsünde çözünerek yavaş buharlaştırma tekniği ile tek kristali elde edildi. Ortaya çıkan tek kristallere ^{60}Co - γ radyasyonu uygulandıktan sonra ESR spektrumları kaydedildi. ESR parametrelerinin manyetik alana bağlı olarak değişim gösterdiği anlaşıldı.

2 nitrobenzoik asit tek kristalin ışını ^{60}Co - γ ile ışınlanması sonucu anyon radikali oluşmuştur. Yapılan detaylı incelemeler ve ölçümler sonucunda, C (10)-O(15) arasındaki çift bağın koptuğu anlaşılmıştır. C(10) atomunun üzerine eşleşmemiş elektron yerleşmiştir. H(17) protonu, H(14) protonu, H(13) protonu ve H(12) protonu yarımla oluşturmuşlardır. H(17) protonu, α grubu yarılmayı oluşturur ve 1:1 şiddetinde bir yarımla verir. H(14) protonu β grup yarılmayı oluşturur ve 1:1 şiddetinde yarımla oluşturur. H(17)'deki 1:1 şiddetindeki yarımla, H(14) protonundan dolayı tekrar 1:1 şiddetinde yarıldığından bu durumda şiddet 1:1:1:1 olur. 1:1:1:1 şiddetindeki yarımla H(13) protonu ile γ grubu yarılmaya uğrar; yani tekrar 1:1 şiddetinde yarımla oluşur. Böyle 1:1:1:1 şiddetindeki yarımla protonundan dolayı 1:1:1:1:1:1:1:1 şiddetinde 8 yarımla oluşturur. H(12) protonun da oluşan bu yarılmayı 1:1 şiddetinde tekrar yarararak, 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1 şiddetinde 16 yarımla meydana getirir.

Gerekli hesaplamalar yapılarak $A\alpha = 21,73$ G, $A\beta = 12,59$ G, $A\gamma = 6,65$ G ve δ protonu için $a_{ort} = 2,89$ G olarak bulunmuştur. Spektroskopik yarımla sabitinin değeri ise $g_{ort} = 2,00676$ olarak elde edilmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle de uyumludur.

6. KAYNAKLAR

- Bayri, A., Sabaner, M. A., & KARAMAN, N. G. (2011). Orbital açısai momentumun manyetik momente katkısının önemi: önemli bir örnek olarak Oktahedral Macrocyclic Co (II) kompleksleri. Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 1(1), 9-16.
- Birey, M., 1989. "Organik ve inorganik Maddelerde - irradıyosyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi." (Doktora Tezi), G. Ü. Fen Bil. Enst., Ankara.
- Bransden B. H., Joachain C. J., 1989. "Atom ve Molekül Fiziği." Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın no 43, 273, Samsun.
- Alan Carrington 1974 . "Introduction to magnetic resonance."15-26.
- Karaoğlu, B., 1996. "Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik" Bilgi Tek Yayıncılık, 204, İstanbul.
- Kolukısa, H., 2006. ' K₄LiH₃(SO₄)₄ ve (NH₄)₄LiH₃(SO₄)₄ Karışık Tuzlarının EPR Tekniği ile İncelenmesi'. (Yüksek Lisans), 74, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Neil Manning Atherton 1973; Electron Spin Resonance: Theory and Applications,65
- Wertz, J. E. and Bolton, J. R. 1972. "Electron Spin Resonance" New York.
- Gordy, J.E., 1981. "The Theory of Electron Spin Resonance." John-Wiley and Sons Inc., London.
- Aydın, M., 2006. "İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin ESR ile İncelenmesi". (Doktora Tezi), 120, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Başkan, M. H., 2004. " -Işınları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik Asit Türevlerinin EPR İle İncelenmesi". D.Ü. Fen Bil. Enst., (Doktora Tezi), Diyarbakır.