

EPR SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopcinin El Kitabı

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, SAMSUN
(Dizgi: L^AT_EX)

Ağustos 2019

Bölüm 1

TEMEL ETKİLEŞMELER

Eşlenmemiş elektronun bir EPR spektrumunda baskın olarak gözlenen iki etkileşmesi elektron Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşmeleridir. Elektron Zeeman etkileşmesi Bölüm ??’de ele alındığından bu bölüm ağırlıklı olarak aşırı ince yapı etkileşmesine ayrılmıştır. Bu etkileşmenin örnekleri izotropik spektrumlardan ve tek kristal spektrumunun bir yönelimde alınan spektrumlarından verilecektir. Her iki haldeki spektrumlar da konunun anlaşılması için uygun yapıdadır.

İzotropik, yani yönelimden bağımsız EPR spektrumları öncelikle iyi akışkan sıvı çözeltilerde gözlenen spektrumlar olarak bilinir. İyi akışkan sıvı çözeltiler içinde radikal yönelime bağlı da olsa moleküllerin sürekli hareketleri ve engellenmiş dönmeleri nedeniyle anizotropik bileşenler gözlenemez ve sadece izotropik bileşen gözlenir. Bunun yanında, eğer radikal ya da paramanyetik merkezde bulunan eşlenmemiş elektron küresel simetriye sahip bir yörüngede ise yine spektrum izotropik olacaktır. Tek kristal spektrumları konusu Bölüm ??’de ele alınacaktır, ancak kristalin manyetik alan içindeki bir yöneliminde alınan spektrum görünüm olarak izotropik spektrumlara benzemektedir.

Elektron Zeeman ve çekirdek Zeeman etkileşmeleri gerçekte izotropik iken, g faktörünü içeren bu terimlere eşlenmemiş elektronun bulunduğu yörüngesindeki durumu, kısaca spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle anizotrop olabilecektir; eğer eşlenmemiş elektronun bulunduğu yörüngesi s yörüngesinde ise etkileşme izotropik, fakat eğer p veya d yörüngesinde ise anizotropik olacaktır, ya da olması beklenir. Bu konu anizotropik etkileşmeler konusunda, ??’de ele alınacaktır.

İzotropik spektrumlar, eşlenmemiş elektronun etkileştiği çekirdekler hakkında bilgi vermesi bakımından önemlidir, ancak geometrileri hakkında fazlaca bilgi vermez. Geometrilere hakkında bilgi almak için kısmen toz veya polikristal spektrumları, esasta tek kristal spektrumlarının yönelime bağlı spektrumları öne çıkar. Bir sonraki bölümde bu konuda ayrıntılı bilgi verilmiştir. Bu bölümde temel Hamiltonian terimi olan elektron Zeeman etkileşme terimi yanında yine temel etkileşmelerden olan birinci mertebeden aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşmesi, aşırı ince yapı yarılmasının büyük olduğu ikinci ve daha yüksek mertebelerden aşırı ince yapı etkileşmeleri ile aşırı ince yapı yarılmasının çok küçük olduğu etkileşmeler ele alınacaktır.

1.1 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşmesi, eşlenmemiş elektron spini ile etrafındaki çekirdek spini veya spinleri arasındaki dipolar etkileşmedir, çünkü her iki spin de, daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere birer manyetik dipoldür. Klasik elektromanyetik teoriden dipolar etkileşme terimi ödünç alınırsa;

$$\hat{\mathcal{H}}_D(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_n}{r^3} - \frac{3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \mathbf{r})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_n \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (1.1)$$

İfadede μ_0 uzayın manyetik geçirgenliği, r dipoller arası uzaklıktır. $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ ve $\hat{\boldsymbol{\mu}}_n$ sırasıyla elektronun ve çekirdeğin manyetik dipolleridir, Bölüm ??'de açıklandığı gibi elektron ve çekirdek spinleri cinsinden yazılabilir. g_e ve β_e ile g_n ve β_n sırasıyla elektron ve çekirdeğin g faktörleri ile Bohr magnetonları olmak üzere manyetik dipoller

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_e = g_e \beta_e \hat{\mathbf{S}}, \quad \hat{\boldsymbol{\mu}}_n = g_n \beta_n \hat{\mathbf{I}}$$

olarak tanımlanırlar. Sabit olan Bohr magnetonlarının değerleri $\beta_e = 9.2740 \times 10^{-24}$ J/T ve $\beta_n = 5.05078 \times 10^{-27}$ J/T alınacaktır. Bu tanımlamalarla dipolar etkileşme Hamiltonianı elektronun oluşturduğu yerel manyetik alanla etkileşen çekirdek spininin oluşturduğu dipol momentin etkileşmesinden oluşturulur;

$$\hat{\mathcal{H}}_D(r) = -\mu_I \cdot \mathbf{B}_S \quad (1.2)$$

Dipol moment ve yerel manyetik alan

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g_e \beta_e \hat{\mathbf{S}} \quad \text{ve} \quad \mathbf{B}_D = -\frac{\mu_0 g_n \beta_n}{4\pi} \left[\frac{\hat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_2 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} \right] \quad (1.3)$$

olacağından dipolar etkileşme enerjisi

$$\hat{\mathcal{H}}_D(r) = -\frac{\mu_0 g_e g_n \beta_e \beta_n}{4\pi} \left[\frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{S}}_e \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}}_n \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (1.4)$$

olarak yazılır. Spin vektörleri $\hat{\mathbf{S}}$, $\hat{\mathbf{I}}$ ve konum vektörü \mathbf{r} bileşenler cinsinden açık yazılır ve gerekli cebirsel işlemler yapılırsa sonuçta dipolar Hamiltonian bileşenleri cinsinden elde edilecektir;

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_D(r) = & -\frac{\mu_0 g_e g_n \beta_e \beta_n}{4\pi} \times \left[\frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \hat{S}_x \hat{I}_x + \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \hat{S}_y \hat{I}_y \right. \\ & + \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \hat{S}_z \hat{I}_z - \frac{3xy}{r^5} (\hat{S}_x \hat{I}_y + \hat{S}_y \hat{I}_x) \\ & \left. - \frac{3xz}{r^5} (\hat{S}_x \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_x) - \frac{3yz}{r^5} (\hat{S}_y \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_y) \right] \end{aligned} \quad (1.5)$$

Şimdi Hamiltoniannın uzay koordinatları üzerinden beklenen değerlerini alalım ve beklenen değerleri bilinen sembolik ifadelerle

$$\left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle, \quad \left\langle -\frac{3xy}{r^5} \right\rangle \quad \text{vb.}$$

biçiminde gösterelim; Hamiltonian ifadesi 3×3 boyutlu bir tensör ifadesi olarak bulunacaktır.

$$\hat{\mathcal{H}}_D(r) = -\frac{\mu_0 g_e g_n \beta_e \beta_n}{4\pi} \times \left[\begin{array}{ccc} \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3xz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle -\frac{3xy}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3yz}{r^5} \right\rangle \\ \left\langle -\frac{3xz}{r^5} \right\rangle & \left\langle -\frac{3yz}{r^5} \right\rangle & \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{array} \right] \quad (1.6)$$

İfade, $\bar{\mathbf{T}}$ beklenen değer tensörünü göstermek üzere daha derli toplu biçimde

$$\hat{\mathcal{H}}_D(r) = \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.7)$$

yazılabilir. Elde edilen beklenen değer tensörünün izi alınrsa, yani köşegen elemanların toplamı alınrsa

$$\text{İz}(\bar{\mathbf{T}}) = \left\langle \frac{3r^2 - 3(x^2 + y^2 + z^2)}{r^5} \right\rangle = \left\langle \frac{3r^2 - 3r^2}{r^5} \right\rangle = 0 \quad (1.8)$$

bulunacaktır. Bir matrisin izinin ortogonal dönüşüm altında değişmez olduğu da dikkate alınrsa, beklenen değer tensörünün temsil ettiği dipolar etkileşmenin ortalama değerinin sıfır olduğunu göstermektedir. Bunun fiziksel anlamı, sabit durmayıp hızlı dönen radikal-lerde aşırı ince yapı yarılımlarının dipolar kısmının ortalama değerinin sıfır olduğudur. Ancak EPR spektroskopisinde aşırı ince yapı yarılmasının bir ortalama değeri gözlenmektedir. Radikale özgü bu sabit değerın kaynağı Enrico Fermi tarafından açıklanmıştır ve Fermi etkileşmesi olarak bilinir. Fermi etkileşmesi elektron ve çekirdek manyetik dipollerinin küresel bir simetride ortalama çiftlenimini öngören klasik bir yaklaşımdır ve σ bir düzeltme çarpanı olmak üzere, (değeri genellikle 1 alınır), [?, ?],

$$E_F = \frac{8\pi\sigma}{3} \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_n = \frac{8\pi\sigma}{3} g_e g_n \beta_e \beta_n |\psi(0)|^2 \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.9)$$

olarak verilir. İfadede sabitler enerji biriminde aşırı ince yapı sabitidir,

$$a' = \frac{8\pi\sigma}{3} g_e g_n \beta_e \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (1.10)$$

ve bu sabiti manyetik alan birimine çevirmek için $g\beta_e$ ile bölmek gerekir, (burada $g = 2.0023$ alınacaktır);

$$a = \frac{8\pi\sigma}{3g\beta_e} g_e g_n \beta_e \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (1.11)$$

Sonuçta, Fermi etkileşmesini, manyetik alan biriminde

$$\hat{\mathcal{H}}_F = a \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.12)$$

olarak alınacaktır. Bu etkileşmenin fiziksel ve quantum mekanik temelleri tartışılmakla birlikte ifade doğrudur. İfadede elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığını gösteren $|\psi(0)|^2$ atomik yörüngemsilerde sadece s yörüngemsileri için sıfırdan farklıdır, çünkü p ve d yörüngemsilerinde dalga fonksiyonları $r = 0$ için sıfır değerini alırlar. Öte yanda, radikallerde eşlenmemiş elektron σ veya π tipi moleküler yörüngemsilerde olsa bile Fermi etkileşmesi hiç bir zaman sıfır olmaz. Bunun en büyük nedeni molekül oluşturmada hibritleşen atomik yörüngemsilerdir.

Fermi etkileşmesi gerçekte eşlenmemiş elektronun çevresindeki atomların çekirdekleriyle ne ölçüde etkileştiğini, ya da çevresindeki atomlar üzerinde bulunma olasılıklarını gösteren önemli bir parametredir. Bunu bir örnekle açıklayalım. Oda sıcaklığında metanol-hidrojen peroksit çözeltisinde fotolizle oluşturulan CH_2OH radikalinin karbon atomuna bağlı iki hidrojenin aşırı ince yapı yarılması 1.74 mT ve oksijen atomuna bağlı hidrojenin yarılması da 0.115 mT olarak ölçülmüştür. Daha sonra göreceğimiz yalıtılmış hidrojen atomunun aşırı ince yapı yarılması 52 mT olarak ölçülmüş ve hesaplanmıştır. Buna göre karbon atomuna bağlı her bir hidrojen üzerindeki elektron un bulunma olasılığı ya da yoğunluğu $\rho_1 = 1.74/52 = 0.0335$ ve oksijen atomuna bağlı hidrojen üzerindeki elektron yoğunluğu da $\rho_2 = 0.115/52 = 0.0022$ olarak hesaplanır. Buna göre hidrojen atomları üzerindeki toplam elektron yoğunluğu $\rho = 2\rho_1 + \rho_2 = 0.0692$ olarak bulunur. Radikal üzerindeki toplam elektron yoğunluğu 1 birim olacağından geriye kalan 0.9308 yoğunluk karbon ve oksijen atomları üzerindedir. Bu iki atomun, yani bol bulunan ^{12}C ve ^{16}O izotoplarının çekirdek spinleri sıfır olduğundan aşırı ince yapı yarılmaları ve dolayısıyla üzerlerindeki elektron yoğunlukları doğrudan bulunamaz, bu yüzden incelenen maddelerin, çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan ^{13}C ve/veya ^{17}O ile zenginleştirilmesi gerekir.

Fermi etkileşmesi tanımlandıktan sonra $\bar{\mathbf{A}}$ toplam aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşme tensörü ve $\bar{\mathbf{I}}$ aynı boyutlu birim tensör olmak üzere

$$\bar{\mathbf{A}} = (a\bar{\mathbf{I}} + \bar{\mathbf{T}}) \quad \text{ve} \quad \hat{\mathcal{H}}_{hf} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.13)$$

olacaktır.

Bu bölümde, genel bir yaklaşım olmak üzere sadece sabit aşırı ince yapı yarılması $\hat{\mathcal{H}}_F = a \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ incelenecektir.

1.2 Atomlar ve Manyetik Özelliler

EPR spektroskopisi eşlenmemiş elektronun çevresindeki atomlarla manyetik etkileşmelerini gösteren bir teknik olduğundan ve manyetik etkileşmelerin atomların çekirdek spinleri yoluyla olduğundan atom çekirdeklerinin, ya da kısaca çekirdeklerin, spinlerinin bilinmesi gerekmektedir. Çünkü spektrumlar spinler yoluyla çözümlenir. Spini sıfır olan atom çekirdekleri manyetik özellik göstermezler. Eşlenmemiş elektronun çevresinde sadece sıfır spinli atomlar varsa spektrumda tek bir çizgi vardır. Çekirdeklerin spinlerinin sıfırdan farklı olması durumunda ise çizgi sayısı, aralıkları, dağılımı ve şiddetleri spinlere bağlı olarak

spektrumda görünür. Takip eden kesimlerde ve bölümlerde spektrumları oluşumu ve çözümlenmesi ele alınmaktadır. Bu kesimde EPR spektrumları için öncelikle önemli olan bazı çekirdek spinleri ile gerekli olan diğer parametreleri verilecektir, Tablo ???. Organik molekülleri oluşturan atomlardan ^{12}C , ^{16}O ve ^3S izotoplarının çekirdekl spinleri sıfırdır, fakat diğer izotoplarının spinleri sıfırdan farklıdır. Tablo ???’de çok karşılaşsa da çekirdek spinleri sıfır olan izotoplar verilmemiştir. Bunun dışındaki izotoplar için kaynaklara müracaat edilebilir.

1.3 1/2 Spinli Çekirdeklerle Etkileşme

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektronun spini 1/2 olan bir çekirdekle yaptığı aşırı ince yapı etkileşmesi EPR spektroskopisinde en basit aşırı ince yapı etkileşmesi olması yanında konunun anlaşılması bakımından da en yalın etkileşmedir. Denklem ???’de verilen aşırı ince yapı yarılmaları yanında temel etkileşme olan elektron Zeeman etkileşmeleri birlikte Hamiltonian,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{eZ} + \hat{\mathcal{H}}_{nZ} + \hat{\mathcal{H}}_{hf} = g_e\beta_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + g_n\beta_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} + a \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.14)$$

olarak alınacaktır. İfadede eZ , nZ ve hf indisleri sırayla *elektron Zeeman*, *çekirdek Zeeman* ve *hyperfine-aşırı ince yapı* terimlerini göstermektedir. Dış manyetik alan \mathbf{B} ’nin sadece z doğrultusunda, yani kuantumlanma doğrultusunda alınması gerektiğinden $B_x = B_y = 0$ ve $B_z = B$ olarak alınabilir. Bu durumda son Hamiltonian,

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e\beta_e B\hat{S}_z + g_n\beta_n B\hat{I}_z + a(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y + \hat{S}_z\hat{I}_z) \cdot (\hat{I}_x\hat{I}_x + \hat{I}_y\hat{I}_y + \hat{I}_z\hat{I}_z) \quad (1.15)$$

ya da açık biçimde

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e\beta_e B\hat{S}_z + g_n\beta_n B\hat{I}_z + a(\hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y + \hat{S}_z\hat{I}_z) \quad (1.16)$$

olarak alınacaktır. Bu noktada, özdeğerleri tam tanımlı olan \hat{S}_z ve \hat{I}_z işlemcileri yanında özdeğer işlemleri karmaşık olan \hat{S}_x , \hat{S}_y ve \hat{I}_x , \hat{I}_y işlemcilerinin etkilerinin bu haliyle kullanılması yerine Denklem ???’de tanımlanan \hat{S}_+ , \hat{S}_- ile \hat{I}_+ , \hat{I}_- işlemcilerini kullanmak daha uygun ve işlem açısından daha ekonomiktir. İşlemcileri merdiven işlemciler cinsinden yeniden yazalım;

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-), \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \quad (1.17)$$

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-), \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-)$$

Mümkün bütün kuantum durumlar için elektron ve çekirdek spin öz durumları

$$\psi = |S, m_S; I, m_I\rangle$$

Tablo 1.1: EPR spektroskopisinde öncelikle gerekli olan atomların gerekli özellikleri.

İzotop	Bolluk	Spin I	g_N	a_0 (mT)	b_0 (mT)
n	...	$\frac{1}{2}$	-3.816085
^1H	99.985	$\frac{1}{2}$	5.585694	50.68	...
^2H	0.015	1	0.857444	7.78	...
^6Li	7.500	1	0.822047	14.34	...
^7Li	92.500	$\frac{3}{2}$	2.170975	14.34	...
^{13}C	1.070	$\frac{1}{2}$	1.404824	134.77	3.83
^{14}N	99.632	1	0.403561	64.62	1.98
^{15}N	0.368	$\frac{1}{2}$	-0.566377	-90.65	-2.78
^{17}O	0.038	$\frac{5}{2}$	-0.757516	-187.80	-6.01
^{19}F	100.000	$\frac{1}{2}$	5.257736	1886.53	62.80
^{23}Na	100.000	$\frac{3}{2}$	1.478437	31.61	...
^{25}Al	100.000	$\frac{5}{2}$	1.456603	139.55	2.96
^{29}Si	4.690	$\frac{1}{2}$	-1.110600	-163.93	4.07
^{31}P	100.000	$\frac{1}{2}$	2.263200	474.39	13.09
^{33}S	0.760	$\frac{3}{2}$	0.429214	123.57	3.59
^{35}Cl	100.000	$\frac{3}{2}$	0.547916	204.21	6.26
^{39}K	93.2580	$\frac{3}{2}$	0.261005	8.24	...
^{41}K	6.730	$\frac{3}{2}$	0.143262	4.52	...
^{51}V	99.750	$\frac{7}{2}$	1.471058	148.62	6.25
^{53}Cr	9.500	$\frac{3}{2}$	-0.316360	-26.60	-1.47
^{55}Mn	100	$\frac{5}{2}$	1.387487	179.70	-8.88
^{57}Fe	2.117	$\frac{1}{2}$	0.181246	26.66	1.39
^{63}Cu	69.170	$\frac{3}{2}$	1.484897	213.92	17.08
^{65}Cu	30.830	$\frac{3}{2}$	1.587700	228.92	18.28
^{67}Zn	4.100	$\frac{5}{2}$	0.350082	74.47	5.02
^{75}As	100.000	$\frac{3}{2}$	0.959653	523.11	11.91
^{77}Se	7.630	$\frac{1}{2}$	1.070147	717.93	17.54

Bolluk : Elementin yüzde olarak doğal bolluğu, Spin I : Çekirdek spini, g_N : Çekirdeğin g değeri, a_0 : İzotropik simetrik aşırı ince yapı yarılmaya değeri, b_0 : Eksensel aşırı ince yapı yarılmaya değeri.

Bu tanımlamayla spin işlemcilerinin öz durumları \hbar cinsinden

$$\begin{aligned}\hat{S}_z | S, m_S; I, m_I \rangle &= m_S | S, m_S; I, m_I \rangle \\ \hat{I}_z | S, m_S; I, m_I \rangle &= m_I | S, m_S; I, m_I \rangle \\ \hat{S}_{\pm} | S, m_S; I, m_I \rangle &= \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S \pm 1)} | S, m_S \pm 1; I, m_I \rangle \\ \hat{I}_{\pm} | S, m_S; I, m_I \rangle &= \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)} | S, m_S; I, m_I \pm 1 \rangle\end{aligned}\tag{1.18}$$

olacaktır. Bu tanımlamalarla $\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y$ işlemcileri

$$\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)\tag{1.19}$$

halinde olacaktır. Hamiltonian bu son tanımlamalarla yeniden yazılabilir; (sonuçta mutlak değerler alınacağından terimlerin işaretleri bu aşamada önemsiz olduğundan bütün terimler pozitif alınmıştır);

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e \beta_e B \hat{S}_z + g_n \beta_n B \hat{I}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} a (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+)\tag{1.20}$$

Hamiltonianın düzenlenmesinden sonra, spin sisteminin bütün mümkün durumları için hamiltonianın beklenen değerleri bulunacaktır;

$$E_{m_S, m_I} = \langle S, m'_S; I, m'_I | \hat{\mathcal{H}} | S, m_S; I, m_I \rangle$$

Beklenen değerleri bütün mümkün spin durumları için topluca matris biçiminde yazılırsa Tablo ??'deki matris elde edilecektir. Elde edilen matris gerçekte bir özdeğer problemidir. Köşegen elemanların değerleri yanında köşegendışı elemanlar, yani aşırı ince yapı yarılmaları karşılaştırıldığında ihmal edilebilir ölçüde küçük ise sadece matrisin köşegen elemanlarının alınması iyi bir yaklaşım olacaktır. Bu durum aşağıda ele alınmıştır ve köşegen dışı elemanların ihmal edilemeyecek kadar büyük olmaları durumu Kesim ??'de ele alınmıştır. Elde ettiğimiz beklenen değer matrisin köşegen olmadığından köşegen olduğu sisteme dönüştürülmesi, yani özdeğerlerinin bulunması gerekir. Dikkat edilirse matris, 1×1 , 2×2 ve tekrar 1×1 boyutlu alt blok matrislerden oluşmaktadır. Özdeğer teorisinde her bir blok matrisin ayrı ayrı özdeğerleri ve öz durumları hesaplanabileceğinden, işlem buna göre yapılmıştır. İki adet 1×1 boyutlu alt blok matrislerin özdeğerleri kendileridir. Ortadaki 2×2 boyutlu alt blok matrisin özdeğerleri de aşağıda kısaca hesaplanmıştır;

$$\begin{vmatrix} \frac{h_e}{2} - \frac{h_n}{2} - \frac{a}{4} - E & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{h_e}{2} + \frac{h_n}{2} - \frac{a}{4} - E \end{vmatrix} = 0\tag{1.21}$$

Determinant sadeleştirerek hesaplanırsa

$$\left(h_e - h_n - \frac{1}{2}a - E \right) \cdot \left(-h_e + h_n - \frac{1}{2}a - E \right) - \frac{1}{2}a^2 = 0$$

Tablo 1.2: Eşlenmemiş elektron spininin tek bir 1/2 spinli çekirdekle etkileşmesi durumunda oluşan beklenen değer matrisi. Matris elemanları $h_e = g_e \beta_e B$ ve $h_n = g_n \beta_n B$ olarak tanımlanmıştır.

$(S, m_S; I, m_I)$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$\frac{h_e}{2} + \frac{h_n}{2} + \frac{a}{4}$	0	0	0
$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	0	$\frac{h_e}{2} - \frac{h_n}{2} - \frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$	0
$\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	0	$\frac{a}{2}$	$-\frac{h_e}{2} + \frac{h_n}{2} - \frac{a}{4}$	0
$\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	0	0	0	$-\frac{h_e}{2} - \frac{h_n}{2} + \frac{a}{4}$

ve çarpım işlemi sonucunda

$$E^2 + aE - (h_e - h_n)^2 - \frac{1}{2}a^2 = 0$$

Elde edilen ikinci derece denklemin kökleri, yani enerji özdeğerleri,

$$E_{2,3} = -\frac{1}{2}a \pm \sqrt{(h_e - h_n)^2 + \frac{1}{2}a^2}$$

veya yeniden düzenlenirse ve karekök içi;

$$E_{2,3} = -\frac{1}{2}a \pm (h_e - h_n) \sqrt{1 + \frac{a^2}{2(h_e - h_n)^2}}$$

karekök içindeki ifade $\sqrt{1+x}$ olarak yazılırsa

$$E_{2,3} = -\frac{1}{2}a \pm (h_e - h_n) \sqrt{1+x}$$

sonucu bulunur. Karekök ifadesi n tam veya rasyonel bir sayı olmak üzere Binom serisine açılırsa;

$$(1+x)^n = 1 + \frac{n}{1!}x + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{4!}x^4 \dots \quad (1.22)$$

Mevcut problem için $n = 1/2$ alınarak;

$$E_{2,3} = -\frac{1}{2}a \pm (h_e - h_n) + \frac{a^2}{4(h_e - h_n)} - \frac{a^4}{32(h_e - h_n)^3} \dots \quad (1.23)$$

seri açılımına ulaşılır. Bu arada bu kesimin konusu ile ilgili bir sayısal örnek verelim: X-bant EPR spektrometresinde rezonans manyetik alanı $B = 339$ mT ve aşırı ince yapı

yarılması manyetik alan biriminde $a = 2.5$ mT olsun. Bu değer çok sayıda radikal için kabul edilebilecek bir değerdir. Elektron Zeeman teriminin değeri manyetik alan biriminde $h_e = g_e \beta_e B / g_e \beta_e = 339$ mT, çekirdek Zeeman teriminin değeri $h_n \simeq g_n \beta_n B / g_e \beta_e = 0.44$ mT ve aşırı ince yapı yarılması $a = 2.5$ mT olur. Bu değerlerle, çekirdek Zeeman terimi h_n çok küçük olduğundan gözardı edilebilir. Denklem ??'de elektron Zeeman ve aşırı ince yapı yarılma terimleri dikkate alınırken, üçüncü terim olan $a^2/4h_e \simeq 0.005$ mT ve dördüncü terim $a^4/32h_e^3 \simeq 3 \times 10^{-3}$ mT olarak bulunur. Sonraki terimler çok daha küçük olacaktır. Bu mertebedeki bir aşırı ince yapı yarılması için üçüncü, dördüncü ve sonraki terimler ihmal edilerek sadece elektron Zeeman ve aşırı ince yapı yarılma terimleri esas alınabilir ve sonuç büyük oranda doğrudur;

$$E_{2,3} \simeq h_e - \frac{1}{2} a \quad \text{ve} \quad E_{2,3} \simeq -h_e - \frac{1}{2} a \quad (1.24)$$

Özdeğerler bulunduktan sonra karşılık gelen öz durumların da E_2 ve E_3 için ayrı ayrı bulunması gerekecektir;

$$\begin{bmatrix} \frac{h_e}{2} - \frac{a}{4} - E_{2,3} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{h_e}{2} - \frac{a}{4} - E_{2,3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{2a,3a} \\ c_{2b,3b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -h_e + \frac{a}{4} & a \\ a & h_e + \frac{a}{4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{2a,3a} \\ c_{2b,3b} \end{bmatrix} = 0$$

Özvektör işlemlerinin sonucunda, E_2 enerjisi için

$$\left(\frac{h_e}{2} + \frac{a}{4} \right) c_{2a} + \frac{a}{2} c_{2b} = 0$$

$$c_{2a}^2 + c_{2b}^2 = 1$$

denklemlerinin ortak çözümü yapılırsa, ara işlemlerden sonra her bir enerji özdeğerine karşılık gelen öz durumlar

$$c_{2a} = \frac{2a}{\sqrt{4a^2 + (2h_e - a)^2}}, \quad c_{2b} = \frac{2h_e - a}{\sqrt{4a^2 + (2h_e - a)^2}} \quad (1.25)$$

Aynı işlemler E_3 için yapılırsa öz durumlar

$$c_{3a} = -\frac{2h_e - a}{\sqrt{4a^2 + (2h_e - a)^2}}, \quad c_{3b} = \frac{2a}{\sqrt{4a^2 + (2h_e - a)^2}} \quad (1.26)$$

olarak bulunur. Elde edilen sonuçlarla tek bir Spin-1/2 çekirdekle etkileşme sonunda enerji özdeğerleri ve karşılık gelen öz durumlar Tablo ??'de topluca verilmiştir.

Enerji özdeğerleri bulunduktan sonra, rezonans durumunda hangi durumlar arasında geçiş yapacakları Kesim ??'da ele alınan ve Denklem ??'de verilen seçim kuralı ile belirlenir;

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad \text{ve} \quad \Delta m_I = 0.$$

Tablo 1.3: Tek bir Spin-1/2 çekirdekle etkileşen elektron spininin oluşturacağı özdeğerler ve karşılık gelen öz durumlar.

Enerji özdeğerleri	Öz durumlar
$E_1 = \frac{h_e}{2} + \frac{a}{4}$	$\psi_1 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$E_2 = \frac{h_e}{2} - \frac{a}{4}$	$\psi_2 = c_{2a} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + c_{2b} \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$E_3 = -\frac{h_e}{2} - \frac{a}{4}$	$\psi_3 = c_{3a} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + c_{3b} \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$E_4 = -\frac{h_e}{2} + \frac{a}{4}$	$\psi_4 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Buna göre izinli geçişler $E_1 \rightarrow E_3$ ile $E_2 \rightarrow E_4$ arasında olacaktır;

$$\Delta E_{13} = |E_1 - E_3| = h_e + \frac{a}{2}, \quad \Delta E_{24} = |E_2 - E_4| = h_e - \frac{a}{2} \quad (1.27)$$

İzinli görünen diğer geçişlerin olasılıkları çok küçük olduğundan ve ayrıca oldukça düşük alanda olacağından gözardı edilecektir.

Geçiş ifadeleri, enerji biriminde olan aşırı ince yapı yarılmaya değerini manyetik alan birimine dönüştürerek, $a' = a/g_e\beta_e$, yeniden açık biçimde yazılırsa

$$h\nu = g_e\beta_e B + \frac{1}{2} g_e\beta_e a', \quad h\nu = g_e\beta_e B - \frac{1}{2} g_e\beta_e a' \quad (1.28)$$

olacaktır. Denklemler, spektroskopiye uygun olarak manyetik alan için $B_0 = h\nu/g_e\beta_e$ alınarak yeniden düzenlenirse

$$B_{\text{sol}} = \frac{h\nu}{g_e\beta_e} - \frac{1}{2} a' = B_0 - \frac{1}{2} a' \quad B_{\text{sağ}} = \frac{h\nu}{g_e\beta_e} + \frac{1}{2} a' = B_0 + \frac{1}{2} a'$$

sonuç ifadeleri bulunacaktır. B_0 spektrumlarında rezonansın olduğu merkez manyetik alandır ve g değeri bundan bulunacaktır. B_{sol} ve $B_{\text{sağ}}$ değerleri aşırı ince yapı etkileşmesi nedeniyle oluşan geçiş çizgileridir; indislerinden de anlaşılacağı üzere bu geçişler rezonans alanının, B_0 , sol ve sağ taraflarında $a'/2$ kadar uzakta ve eşit şiddettedirler. Aşırı ince yapı yarılması bu iki geçiş çizgisi arasındır, Şekil ??.

Şiddetli olan izinli geçiş çizgileri yanında spektrumlarda bu iki çizgi arasında zayıf şiddette yasak geçiş çizgileri de gözlenebilir. Yasak olarak nitelendirilen bu geçişler gerçekte düşük olasılıklı geçişlerdir ve $\Delta m_S \pm 1$ ve $\Delta m_I \pm 1$ seçim kuralını sağlarlar. Örneğin tek bir 1/2 spinli çekirdekle etkileşme durumunda birbirine yakın veya çakışık iki yasak geçiş

çizgisi gözlenebilir. Rezonans alanına, ya da elektron Zeeman terimine göre küçük olan aşırı ince yapı yarılmalarında yasak geçiş çizgileri çakışık iken aşırı ince yapı yarılması büyük olduğunda yüksek mertebeden etkileşmeler nedeniyle yasak geçiş çizgileri ayrılır. Yasak geçiş çizgileri Tablo ??'de verilen enerji özdurumları için $E_1 - E_4$ ve $E_2 - E_3$ enerji durumları arasında olacaktır ki her iki geçiş de $h_e = g_e \beta_e B$ rezonans alanında çakışık olacaktır, bkz Kesim ??.

1.3.1 Özdeş Atomlar

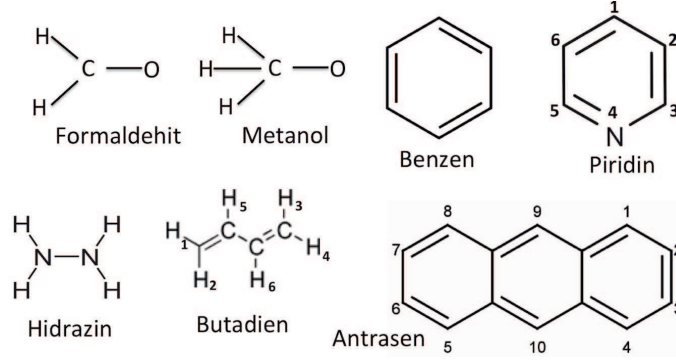
Hem NMR ve hem de EPR spektroskopilerinde, incelenen moleküllerde ve radikallerde ve özellikle de organik meleküllerde özdeş atomlar spektrumlarda ve dolayısıyla yapının çözümlenmesinde belirleyici unsurlarındandır. Özdeş atomlar bir radikalde aynı spine sahip olup simetrik konumlarda bulunur ve ortak spektroskopik özellik gösterirler yani esit parametreler sergilerler; tesadüfi eşdeğerlik istisnadır.

Özdeş atomları bazı özel örnekler üzerinde göstermek daha uygun olacaktır. Şekil ?? özdeş atomlar içeren bazı organik molekülleri göstermektedir. Şekildeki moleküllerdeki örnek özdeş atomlar aşağıda verilmiştir.

- 1- Formaldehit molekülündeki iki hidroje atomu özdeşirler.
- 2- Metanol molekülündeki üç hidrojen atomu özdeşirler.
- 3- Benzen molekülünün altı karbonu ve karbonlara bağlı altı hidrojen atomu özdeşir. Ancak ^{12}C izotopunun çekirdek spini sıfır olduğundan spektruma ilave katkı getirmezler.
- 4- Piridin molekülünde durum farklıdır: 1, 2 ve 6 numaralı hidrojenler kendi aralarında özdeş, 3 ve 5 numaralı hidrojenler kendi aralarında özdeş ve azot atomu ve bunna bağlı tek hidrojen diğerlerinden farklıdır.
- 5- Hidrazin molekülünde iki azot özdeş ve bu özdeş azotlara bağlı 4 hidrojenin hepsi özdeşir.
- 6- Butadien molekülünde her iki uçtaki özdeş iki karbon atomuna bağlı 1,2, 3 ve 4 numaralı dört hidrojen atomu özdeş, ortadaki iki özdeş karbon atomuna bağlı 5 ve 6 numaralı hidrojenler ayrıca özdeşir.
- 7- Antrasen molekülünde 2, 3, 6 ve 7 numaralı dört hidrojen özdeş, 1, 4, 5 ve 8 numaralı dört hidrojen özdeş, 9 ve 10 numaralı iki hidrojen atomu özdeşir.

1.3.2 Özdeş 1/2 Spinli Atomlar

Bir radikalde özdeş 1/2 spinli atomların spektrumlarının yapısının nasıl olacağını önce iki özdeş atomla gösterlim. Kuantum mekanikte spin çiftlenim kuralına, $F = I_1 + I_2$, $I_1 + I_2 - 1, \dots |I_1 - I_2|$, uygun olarak iki $I_1 = I_2 = 1/2$ spin $F = 1$ ve $F = 0$ değerlerini alır. Kesim ??'de eşlenmemiş elektronun tek bir spin 1/2 çekirdekle etkileşmesi ayrıntılı incelenmiştir.



Şekil 1.1: Özdeş atomlar için bazı örnek moleküller (açıklama için metne bakınız).

Elektron Zeeman terimi ile kıyaslama sonunda küçük olan aşırı ince yapı yarıлма değeri için Denklem ?? ve ?? Hamiltonianının mümkün bütün spin durumları olan

$$E_i = \langle S, m'_S; F, m'_F | g_e \beta_e B \hat{S}_z + a m_S m_F | S, m_S; F, m_F \rangle$$

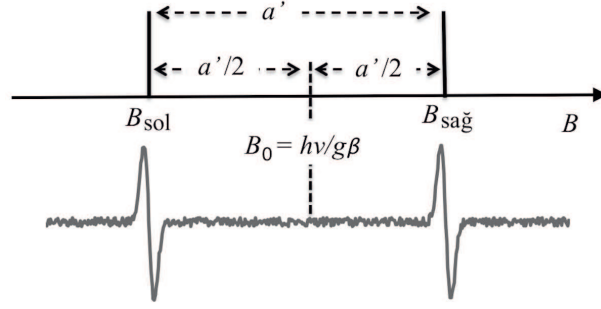
beklenen değerleri için 8×8 boyutlu matrisin elemanları oluşturulur ve köşegen dışı elemanlar gözardı edilirse matrisin baskın köşegen elemanları, yani çok yaklaşık özdeğerler Denklem ??'de öz durumlarla birlikte verilmiştir.

S	m_S	F	m_F	$E = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$	$\psi = S, m_S; F, m_F \rangle$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	$E_1 = \frac{1}{2} g_e \beta_e B + \frac{1}{2} a$	$\psi_1 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, +1 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	$E_2 \simeq \frac{1}{2} g_e \beta_e B$	$\psi_2 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	-1	$E_3 \simeq \frac{1}{2} g_e \beta_e B - \frac{1}{2} a$	$\psi_3 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$E_4 \simeq -\frac{1}{2} g_e \beta_e B - \frac{1}{2} a$	$\psi_4 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 1, +1 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	$E_5 \simeq -\frac{1}{2} g_e \beta_e B$	$\psi_5 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 1, 0 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$E_6 = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B + \frac{1}{2} a$	$\psi_6 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 1, -1 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$E_7 \simeq \frac{1}{2} g_e \beta_e B$	$\psi_7 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0 \rangle$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$E_8 = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B$	$\psi_8 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, 0 \rangle$

(1.29)

Küçük aşırı ince yapı yarıлması için elde edilen enerji öz durumları arasında rezonans anındaki geçişler Kesim ??'da verilen seçim kuralları ile belirlenir;

$$\Delta m_S = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0$$



Şekil 1.2: Bir radikalde eşlenmemiş elektron spininin spini 1/2 olan bir çekirdek ile etkileşmesi sonunda ortaya çıkan geçişler ve CF₂ kristalinin gama ile ışınlanması sonucunda tuzaklanan atomik hidrojen radikalının verdiği örnek bir EPR spektrumu.

Bu kurallara göre izinli geçişler

$$\begin{aligned}
 |E_1 - E_4| &= \left| \frac{1}{2}g_e\beta_e B + \frac{1}{2}a - \left(-\frac{1}{2}g_e\beta_e B - \frac{1}{2}a\right) \right| = g_e\beta_e B + a = h\nu \\
 |E_2 - E_5| &= \left| \frac{1}{2}g_e\beta_e B - \left(-\frac{1}{2}g_e\beta_e B\right) \right| = g_e\beta_e B = h\nu \\
 |E_3 - E_6| &= \left| \frac{1}{2}g_e\beta_e B - \frac{1}{2}a - \left(-\frac{1}{2}g_e\beta_e B + \frac{1}{2}a\right) \right| = g_e\beta_e B - a = h\nu \\
 |E_7 - E_8| &= \left| \frac{1}{2}g_e\beta_e B - \left(-\frac{1}{2}g_e\beta_e B\right) \right| = g_e\beta_e B = h\nu
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

Spektrometre çıktısı EPR spektrumlarına uygun olarak geçişlerin manyetik alan değerleri $B_0 = h\nu/g_e\beta_e$ ve enerji biriminde olan aşırı ince yapı yarılmasını da $a' = a/g_e\beta_e$ alınarak yeniden düzenlenirse;

$$B_1 = B_0 + a', \quad B_2 = B_0, \quad B_3 = B_0 - a' \quad \text{ve} \quad B_4 = B_0 \tag{1.31}$$

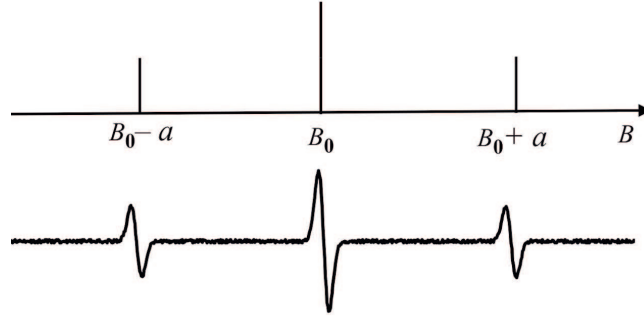
değerleri bilinacaktır. Geçişlerden ikisi, B_2 ve B_4 aynı B_0 alanında olurken diğer iki geçiş bu alanın iki yanında a' kadar mesafede olmaktadır. Bu geçişlerin çubuk diyagram gösterimi ve örnek spektrumları Şekil ??'de verilmiştir. Spektrumda B_0 alanında iki geçişin üst üste gelmesi sonucu şiddet dağılımları 1 : 2 : 1 olacaktır.

Özdeş üç elektron

Eşlenmemiş elektronun özdeş spin-1/2 çekirdeklerle etkileşme mekanizmasının pekişmesi için bir örnek de 3 özdeş çekirdekle etkileşmeyi ele alalım. Üç özdeş çekirdek spininin çiftlenimi iki ayrı yoldan yapılabilir.

Birinci yol

Birinci yolda üç tane 1/2 spinin oluşturacağı bütün permutasyon alınır. Sadelik için durum fonksiyonlarında (ketlerde) sadece spin kuantum durumlarını $|m_S; m_{I1}, m_{I2}, m_{I3}\rangle$ biçiminde gösterelim. Üç çekirdek spini 8 farklı durum oluşturacaktır. Buna bir de elektron spininin iki durumunu ilave edersek toplamda 16 durum oluşacaktır. Elektron spininin her



Şekil 1.3: Bir radikalde eşlenmemiş elektronun çekirdek spini 1/2 olan iki özdeş iki çekirdekle etkileşmesi sonunda ortaya çıkan 1 : 2 : 1 şiddet dağılımındaki geçişlerin çubuk diyagram gösterimi ve örnek spektrum. Spektrum, 1.8 mT asırı ince yapı yarılması ile $\dot{C}H_2OH$ radikaline aittir. -OH grubunun hidrojen yarılması çok küçük olduğundan ayırtedilememektedir.

iki durumunu $\pm\frac{1}{2}$ ile göstererek

$$\psi_{1,9} = |\pm\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{5,13} = |\pm\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

$$\psi_{2,10} = |\pm\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{6,14} = |\pm\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$\psi_{3,11} = |\pm\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{7,15} = |\pm\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

$$\psi_{4,12} = |\pm\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad \psi_{8,16} = |\pm\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

durumları bulunur. Bu yaklaşım için Hamiltonian ve beklenen değer ifadesi Denklem ??'de verilmiştir.

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e\beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \left(\hat{I}_{z1} + \hat{I}_{z2} + \hat{I}_{z3} \right) \quad (1.32)$$

$$E_i = \langle m'_S; m'_{I1}, m'_{I2}, m'_{I3} | \hat{\mathcal{H}} | m_S; m_{I1}, m_{I2}, m_{I3} \rangle, \quad (i = 1, 2, \dots, 16)$$

Hamiltonianın 16 durum için beklenen değer matris elemanları yazılır ve köşegendışı elemanlar küçük olduğu için ihmal edilirse elde edilen 16 enerji durumunun açık ifadesi bulunabilir;

$$E_{1,9} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad E_{5,13} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{2,10} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad E_{6,14} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{3,11} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad E_{7,15} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{4,12} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad E_{8,16} = \pm\frac{1}{2}g_e\beta_e B \pm \frac{1}{2}a \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

izlenen bu yol için EPR seçim kuralları, Kesim ??'da verilen bilgilerden hareketle

$$\Delta m_S = \pm 1; \quad \Delta m_{I1} = 0, \quad \Delta m_{I2} = 0, \quad \Delta m_{I3} = 0 \quad (1.33)$$

İzinli geçişler seçim kurallarına göre aşağıdaki gibi bulunacaktır:

$$\begin{aligned}
|E_1 - E_9| &= g_e \beta_e B + \frac{3}{2} a = h\nu & |E_5 - E_{13}| &= g_e \beta_e B + \frac{1}{2} a = h\nu \\
|E_2 - E_{10}| &= g_e \beta_e B + \frac{1}{2} a = h\nu & |E_6 - E_{14}| &= g_e \beta_e B - \frac{1}{2} a = h\nu \\
|E_3 - E_{11}| &= g_e \beta_e B + \frac{1}{2} a = h\nu & |E_7 - E_{15}| &= g_e \beta_e B - \frac{1}{2} a = h\nu \\
|E_4 - E_{12}| &= g_e \beta_e B - \frac{1}{2} a = h\nu & |E_8 - E_{16}| &= g_e \beta_e B - \frac{3}{2} a = h\nu
\end{aligned} \tag{1.34}$$

Elde edilen 8 geçiş manyetik alan için çözülürse $B_{-3/2} = B_0 - \frac{3}{2} a$ alanında bir geçiş, $B_{-1/2} = B_0 - \frac{1}{2} a$ alanında üst üste gelmiş üç geçiş, $B_{+1/2} = B_0 + \frac{1}{2} a$ alanında üst üste gelmiş üç geçiş ve $B_{+3/2} = B_0 + \frac{3}{2} a$ alanında bir geçiş ile 1 : 3 : 3 : 1 şiddet dağılımında geçişler oluşacaktır. Geçişlerin çubuk diyagram gösterimi ve örnek bir spektrum ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$ radikali) Şekil ??'de verilmiştir.

İkinci yol

İkinci yolda üç özdeş spinden, I_1, I_2, I_3), önce ikisi toplanarak $F = I_1 + I_2 \cdots |I_1 - I_2| = 1$ ve 0 spinlerini oluşturur. Sonra üçüncü spin I_3 önce $F = 1$ ile toplanarak $F_a = 1 + 1/2 = 3/2$ ve $F_a = |3/2 - 1/2| = 1/2$ toplam spinlerini, sonra $F = 0$ ile toplanarak $F_b = 0 + 1/2 = 1/2$ toplam spinini oluşturacaktır. Buna göre spin durum fonksiyonları, ya da ketler, sabit olan elektron spinini, S , yazmadan $|m_S; F_{a,b}, F, m_F\rangle$ biçiminde dört argümanla gösterilebilir;

$$\begin{aligned}
\psi_{1,9} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle & \psi_{5,13} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\
\psi_{2,10} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle & \psi_{6,14} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\
\psi_{3,11} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & \psi_{7,15} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\
\psi_{4,12} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle & \psi_{8,16} &= |\pm \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle
\end{aligned}$$

Bu ikinci yaklaşım için de Hamiltonian ve beklenen değer ifadesi Denklem ??'de verilmiştir.

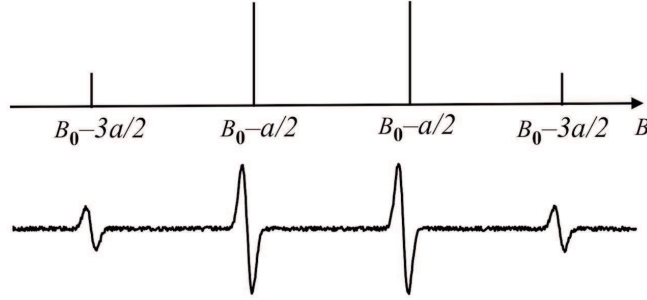
$$\hat{\mathcal{H}} = g_e \beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{F}_z \tag{1.35}$$

$$E_i = \langle m'_S; F_{a,b}, F, m'_F | \hat{\mathcal{H}} | m_S; F_{a,b}, F, m_F \rangle, \quad (i = 1, 2, \dots 16)$$

Enerji özdeğerleri buna göre

$$\begin{aligned}
E_{1,9} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \frac{3}{4} a & E_{5,13} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \frac{1}{4} a \\
E_{2,10} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \frac{1}{4} a & E_{6,14} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \left(-\frac{1}{4} a\right) \\
E_{3,11} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \left(-\frac{1}{4} a\right) & E_{7,15} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \frac{1}{4} a \\
E_{4,12} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \left(-\frac{3}{4} a\right) & E_{8,16} &= \pm \frac{1}{2} g_e \beta_e B \pm \left(-\frac{1}{4} a\right)
\end{aligned}$$

olacaktır. EPR seçim kurallarına göre izinli geçişler sırayla $|E_1 - E_9|$, $|E_2 - E_{10}|$, $|E_3 - E_{11}|$, $|E_4 - E_{12}|$, $|E_5 - E_{13}|$, $|E_6 - E_{14}|$, $|E_7 - E_{15}|$, $|E_8 - E_{16}|$ arasında olacaktır.



Şekil 1.4: Bir radikalde eşlenmemiş elektronun çekirdek spini $1/2$ olan iki özdeş üç çekirdekle etkileşmesi sonunda ortaya çıkan $1 : 3 : 3 : 1$ şiddet dağılımındaki geçişlerin çubuk diyagram gösterimi ve örnek EPR spektrumu: 2.3 mT aşırı ince yapı yarılması ile $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ radikali.

Gerekli işlemler yapılır ve geçişlerin manyetik alan değerleri hesaplanırsa yukarıda bulunan değerlerin aynısı, $1 : 3 : 3 : 1$ şiddet dağılımına sahip bir spektrum elde edilecektir, Şekil ??.

1.3.3 Özdeş $1/2$ spinli atom çekirdekleriyle etkileşme için genelleme

Bir önceki kesimde ele alınan, eşlenmemiş elektronun $1/2$ spinli iki ve üç özdeş çekirdekle yaptığı aşırı ince yapı etkileşmesinden hareketle herhangi bir sayıda $1/2$ spinli özdeş çekirdeklerle etkileşme genellenebilir. EPR seçim kurallarına uygun olarak izinli geçiş yapan iki enerji E_k ve E_l sırayla

$$E_k = \frac{1}{2} g_e \beta_e B + \frac{1}{2} m_F a \quad \text{ve} \quad E_l = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B - \frac{1}{2} m_F a, \quad (k \neq l) \quad (1.36)$$

olacaktır. m_F çekirdek spinlerinin toplamının kuantum değerleridir. İzinli bu iki enerji arasındaki geçiş enerjisi

$$|E_k - E_l| = \left| \frac{1}{2} g_e \beta_e B + \frac{1}{2} m_F a - \left(-\frac{1}{2} g_e \beta_e B - \frac{1}{2} m_F a \right) \right|$$

$$|E_k - E_l| = g_e \beta_e B + m_F a = h\nu \quad (k \neq l)$$

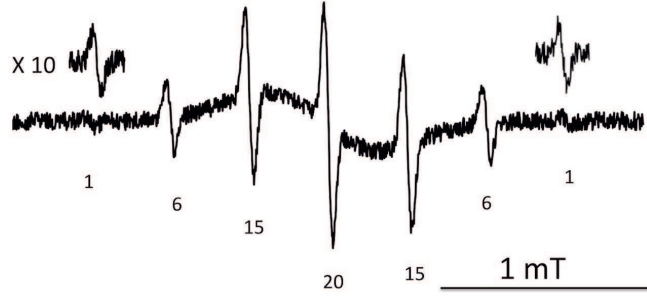
olur ve bu geçiş enerjisi manyetik alan için çözümlürse, $B_0 = h\nu / g_e \beta_e$ ve aşırı ince yapı yarılması a manyetik alan biriminde olmak üzere

$$B_{m_F} = B_0 + m_F a, \quad (F = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1 \cdots | I_1 - I_2 |) \quad (1.37)$$

$$(m_F = -F, -F + 1, -F + 2 \cdots F - 1, F)$$

olacaktır.

Özdeş $1/2$ spinli çekirdeklerin geçişlerinin bir kısmının aynı manyetik alanda olması nedeniyle oluşan şiddet dağılımları, verilen iki örnekten hareketle ve Şekil ??'de verilen



Şekil 1.6: Benzenin fotolizi sonucunda oluşan radikali. Kenar ve orta çizgilerin oranlarına dikkat edilmesi gereği açıkça görülmektedir.

Özdeş çekirdek sayısı dört ve beş olduğunda, bir sonraki işlem basamakları aşağıdaki sonuçları verecektir.

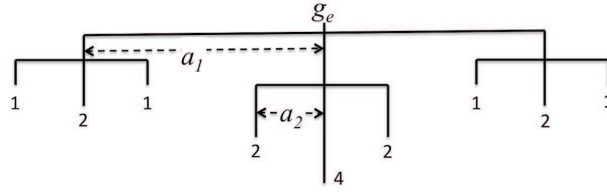
Dört özdeş 1/2 spinli çekirdek					Beş özdeş 1/2 spinli çekirdek							
	1	3	3	1		1	4	6	4	1		
+		1	3	3	1	+		1	4	6	4	1
	1	4	6	4	1		1	5	10	10	5	1

Çekirdek sayısı daha fazla olduğunda bir sonraki işlem basamakları silsile yoluyla bir önceki sayı sonucunu izleyerek bulunacaktır.

Özdeş 1/2 spinli atomlarla etkileşmeye başka örnek olarak benzenin fotolizi sonucu elde edilen benzen aniyon radikali ile dikkat gerektirdiği için özellikle *tert*-butil radikalini vermek yerinde olacaktır. Şekil ??’da gösterilen benzen aniyon radikal spektrumunda 6 özdeş hidrojen 0.37 mT aşırı ince yapı yarılmaları 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 şiddet dağılımında bir spektrum vermektedir. Bu spektrumda ortadaki 20 şiddetindeki çizgi ile kenarlardaki 1 şiddetindeki çizginin oranlarına dikkat edilmesi gerekmektedir. Şiddetli orta çizgi yanında kenarlardaki çizgiler spektrumun gürültü sinyallerine karışarak çizgiler gözden kaçabilir ve yanlış sonuçlara yol açabilir. Bu durum *tert*-butil ve benzeri radikallerin spektrumlarında kenarlardaki 1, hatta 9 şiddetindeki çizgiler, ortadaki 126 şiddetindeki çizgilerle kıyaslandığında gürültü içinde fark edilmeyeceğinden daha fazla dikkat gerektirir, Şekil ?? . Bunun için bu tür spektrumlar, hatta bütün spektrumların kaydedilmesi esnasında kenarların büyütülerek incelenmesinin gereğini ortaya koymaktadır.

1.3.4 Farklı özdeş gruplarla etkileşme

Radikaller her zaman tek bir özdeş atom grubuna sahip olmazlar, radikalde farklı özdeş atom grupları olabilir. Bu radikallerin g_e değeri tek olacaktır fakat dogal olarak her bir özdeş grup diğer özdeş grupları kendi aşırı ince yapı yarılmaları ile önceki kesimlerde ele alınan şiddet dağılımına sahip olacak biçimde yarar. Örneğin aşırı ince yapı yarılmaları a_1 ve a_2 olan her birisi iki özdeş atomdan oluşan bir radikali ele alalım. Önce a_1 yarılmasına sahip grup spektrumu 1 : 2 : 1 şiddetinde üçe yaracak, peşinden a_2 yarılmasına sahip ikinci özdeş grup bu üç çizginin her birisini tekrar 1 : 2 : 1 şiddetinde üçe yaracaktır; sonuçta



Şekil 1.7: Kendi aralarında ikişer özdeş atoma sahip $a_1 > a_2$ yarılmasına sahip iki gruptan oluşan bir radikalin yarılmaları ve şiddetleri.

spektrum 1 : 2 : 1 : 2 : 4 : 2 : 1 : 2 : 1 şiddetine sahip dokuz geçiş çizgisine yaracaktır, Şekil refseki32a.

Farklı özdeş grupların geçiş çizgilerini veren ifade Denklem ??'in uyarlanması ile yeniden oluşturulabilir;

$$B_n = B_0 + \sum_{q=1}^Q a^{(q)} m_F^{(q)}, \quad (n = 1, 2, 3 \dots N), \quad (q = 1, 2, 3 \dots Q) \quad (1.40)$$

İfadede Q radikal sayısı, $F^{(q)} = n_q I_q, n_q I_q - 1, n_q I_q - 2 \dots 0$ veya $\frac{1}{2}$ ve $m_F^{(q)} = -F^{(q)}, -F^{(q)} + 1, -F^{(q)} + 2 \dots F^{(q)} - 1, F^{(q)}$ daha önce verildiği gibi çiftlenen spin sayılarıdır ve K toplam çizgi sayısı olup

$$N = \prod_{q=1}^Q (2n_q I_q + 1) = (2I_1 n_1 + 1)(2I_2 n_2 + 1)(2I_3 n_3 + 1) \dots$$

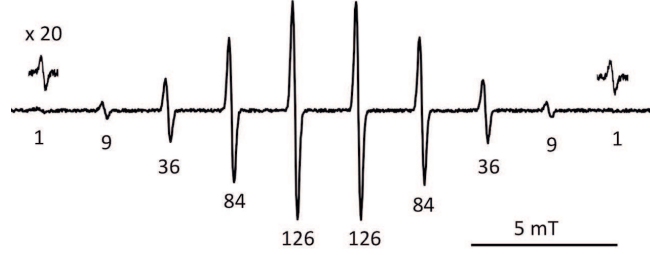
ifadesiyle verilir. Çizgi şiddet dağılımı ise 1/2 spinli çekirdekler için paskal üçgeni ile belirlenir. Her bir özdeş grubun şiddeti bir sonraki özdeş grubun çizgi şiddetlerinin çarpımı ile belirlenir. Bir önceki paragrafta iki özdeş grup için kısaca verilen dağılımı buna basit bir örnek olarak gösterebiliriz. Bir başka örneği çekirdek sayıları 2 ve 3 olan (aşırı ince yapı yarılmaları farklı) iki özdeş grup için tekrarlayabiliriz. İki çekirdekli grup önce geçişleri 1 : 2 : 1 şiddetinde yara; üç çekirdekli ikinci özdeş grup her bir çizgiyi tekrar 1 : 3 : 3 : 1 - 3 : 9 : 9 : 3 - 1 : 3 : 3 : 1 şiddet dağılımında yarar.

Bu tür yarılmaları örnek spektrumlar üzerinde incelemekte yarar vardır. Farklı N tane özdeş atom grupları için toplam çizgi sayısı, I_1, I_2, I_3, \dots her bir özdeş grubun çekirdek spini ile $n_1, n_2, n_3 \dots$ her bir özdeş gruptaki atom sayısı olmak üzere

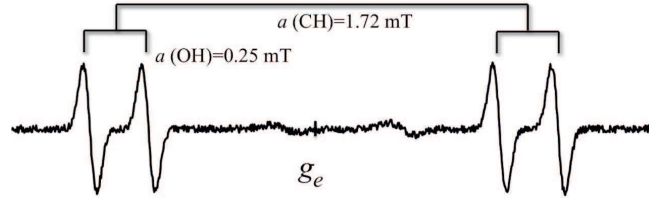
$$N = \prod_{k=1}^N (2n_k I_k + 1) = (2n_1 I_1 + 1) \cdot (2n_2 I_2 + 1) \cdot (2n_3 I_3 + 1) \dots (2n_N I_N + 1) \quad (1.41)$$

olarak verilir. Aşağıda verilen örneklerde bu sayılar bulunacaktır.

En basit örnek, hidroksi etanolik asitin, (glikolik asit), seyreltik sulu çözeltisinin *in situ* fotolizi ile oluşan nötral $\dot{\text{C}}\text{HOH-COOH}$ radikalinin aşırı ince yapı yarılmaları, CH hidrojeni için 1.72 mT ve komşu OH hidrojeni için 0.25 mT ölçülmüştür. Radikalın diğer grubu olan COOH hidrojeninin yarılması çok küçük olduğundan ölçülememiştir. Radikalın spektrumu Şekil ??'de çözümlemeyle birlikte verilmiştir. Büyük olan CH hidrojeninin yarılması önce



Şekil 1.8: *tert*-bütil içeren bazı moleküllerin radyolizi sonunda oluşan *tert*-bütil radikali. Bu örnekte kenar ve orta çizgilerin oranlarının büyüklüğü spektrum alınmasında ve incelenmesinde dikkat edilmesi gereğini açıkça göstermektedir. Spektrumda kenar çizgiler ayrıca görünebilir ölçülere büyütülmüştür.

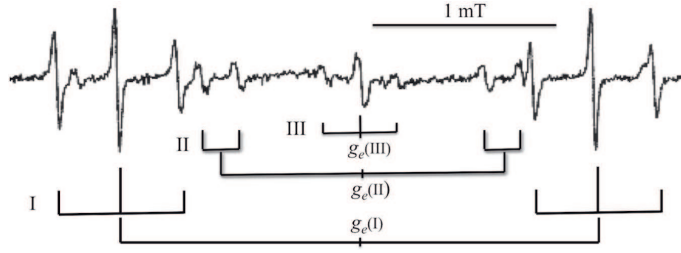


Şekil 1.9: Hidroksi etanolik asidin sulu çözeltisinin *in situ* fotolizi ile oluşan nötral $\dot{\text{C}}\text{HOH-COOH}$ radikalinin EPR spektrumu.

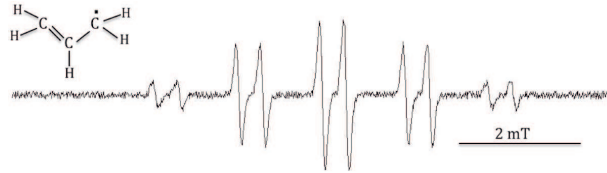
spektrumu 1.72 mT ile 1 : 1 çışgisine yarar, OH hidrojeni bu 1 : 1 yarılımlarının her birisini 0.25 mT ile 1 : 1 ve 1 : 1 şiddet dağılımında dört çizgiye yarar. Ya da Denklem ?? ile verilen ifadeden $N = (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2 \cdot 2 = 4$ olarak bulunacaktır.

Bir başka örnek *tri*-metoksifenol aldoksinin sulu çözeltisinin *in situ* fotolizi ile elde edilen EPR spektrumu Şekil ??'da verilmiştir. spektrumda üç ayrı radikal oluştuğu görülmektedir. Bunlardan (I) işaretli radikal en şiddetli olanıdır; diğer (II) ve (II) iki radikal zayıftır ve yan üründür. (I) isaretli radikalde önce CH grubunun hidrojeni 2.5 mT aşırı ince yapı yarılması ile 1 : 1 şiddetinde ikiye yarar; sonra CH_2 grubuna ait iki özdeş hidrojen her bir yarılmayı 0.3 mT aşırı ince yapı yarılması ile 1 : 2 : 1 şiddetinde üçe yarar. Bu spektrum $\dot{\text{C}}\text{H-CH}_2\text{-R}$ allilik radikaline aittir. R olarak gösterilen grup manyetik olarak etkisiz olan bir gruptur. (II) isaretli spektrum benzer şekilde $\dot{\text{C}}\text{H-OH-R}$ radikaline aittir. Spektrum önce $\dot{\text{C}}\text{H}$ hidrojeninden 1.47 mT yarılma ile 1 : 1 şiddetinde ikiye, sonra OH hidrojeninden 0.2 mT aşırı ince yapı ile tekrar ikiye yarılmaktadır. (III) isaretli spektrum $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-R}$ radikaline aittir. Spektrum çizgileri radikalın iki özdeş hidrojeninden 1 : 2 : 1 şiddetinde 0.14 mT ile üçe yarılmaktadır. R manyetik olarak etkisiz gruptur. $\dot{\text{C}}\text{H-CH}_2\text{-R}$ allilik radikali için çizgi sayısı Denklem ??'den $N = (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2 \cdot 3 = 6$ olarak bulunur. Spektrumdaki diğer iki farklı ve zayıf radikalın çizgi sayıları da bu ifade ile, sırasıyla 4 ve 3 olarak bulunacaktır.

Şekil ?? fotolizle elde edilen allil radikalini göstermektedir. Radikaldeki dört özdeş hidrojen spektrumu 1 : 4 : 6 : 4 : 1 şiddetinde beş çizgiye yarar, ortadaki karbon atomuna bağlı tek hidrojen her bir çizgiyi tekrar ikiye yarar; toplamda $(2 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 10$ çizgiden oluşan bir spektrum elde edilir.



Şekil 1.10: *Tri*-metoksifenol aldoksinin sulu çözeltisinin *in situ* fotolizi ile oluşan bitbirinde bağımsız üç ayrı radikaliden oluşan EPR spektrumu. (I) işaretli spektrum $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{-R}$ allilik radikaline aittir, aşırı ince yapı yarılımları, $a_I(\text{CH})=25$ mT, $a_I(\text{CH}_2)=0.3$ mT; (II) işaretli spektrum $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}-\text{R}$ radikaline aittir, aşırı ince yapı yarılımları $a_{II}(\text{CH})=1.47$ mT, $a_{II}(\text{OH})=0.2$ mT olarak ölçülmüştür. (III) işaretli spektrum $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-R}$ radikaline aittir, aşırı ince yapı yarılması $a_{III}(\text{CH}_2\text{-R})=0.14$ mT olarak ölçülmüştür. R manyetik olarak etkisiz gruptur.



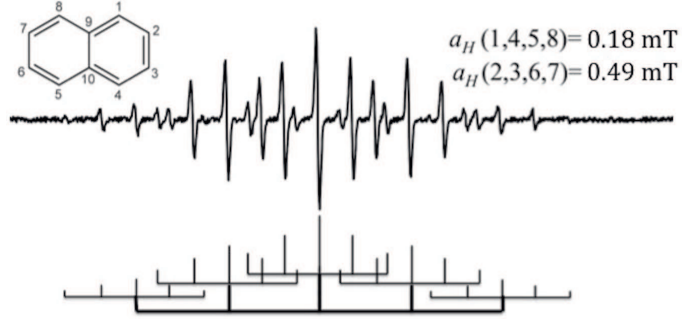
Şekil 1.11: Allil radikalinin fotolizle elde edilen EPR spektrumu.

Çok çizgili spektruma bir örnek Şekil ??'de verilen naftalin radikalidir. Naftalin radikalinde 0.18 mT yarılma ile 1, 4, 5, 8 numaralı dört hidrojen özdeş, 0.49 mT yarılma ile 2, 3, 6, 7 numaralı diğer dört hidrojen ayrıca özdeşdir. Yarılımların değerleri nedeniyle çizgiler iç içe geçmiştir. Çubuk diyagramı çözümlemeyi göstermektedir. Özdeş dört hidrojen önce 1: 4: 6: 4: 1 şiddetinde beş çizgiye yarar; ikinci özdeş grup her bir çizgiyi tekrar beş çizgiye yarar. Sonuçta spektrum 25 çizgiden oluşmaktadır.

Şekil ??'de verilen bifenil aniyon radikali tetrahedrafuran çözeltisinde yüksek vakumda Li atomu ile indirgeme reaksiyonu sonunda oluşmaktadır, [?]. Radikal simetrik yapıdadır, her iki halkanın 2 ve 6 numaralı karbon atomlarına bağlı dört hidrojen 0.04 mT yarılma ile özdeş grup oluşturmakta, 3, 4, 5 numaralı karbon atomlarına bağlı altı hidrojen atomu 0.29 mT yarılma ile diğer özdeş grubu oluşturmaktadır. Bu radikalde iki özdeş grubun aşırı ince yapı yarılımları birbirlerinden çok farklı olduğundan çözüm basittir. Spektrumu önce 0.29 mT ile altı hidrojen 1: 6: 15: 20: 15: 6: 1 şiddetlerinde yedi çizgiye yarar; diğer grubu oluşturan dört hidrojen her bir çizgiyi tekrar 1: 4: 6: 4: 1 şiddetinde yarar. Sonuçta spektrumda 35 çizgi bulunmaktadır.

1.4 Spinlerin Toplanması

Kesim ??'de ele alınan 1/2 spinli ve merkez manyetik alanla kıyaslandığı zaman küçük aşırı ince yapı yarılmasına sahip özdeş çekirdek gruplarının vereceği EPR spektrumlarının şiddet dağılımlarının Binom dağılımına uyduğu hususu işlenmiş ve spektrumların oluşumu



Şekil 1.12: Naftalin radikalının fotolizle elde edilen EPR spektrumu.



Şekil 1.13: Yüksek vakum altında indirgeme reaksiyonu ile elde edilen bifenil aniyon radikalının EPR spektrumu.

ele alınmıştır. Bu kesimde işlemler özdeş atom gruplarının çekirdek spinlerinin çiftlenimi üzerinden yapılmış ve dolayısıyla spin çiftlenimleri teorik olarak Hamiltonian üzerinde gösterilmiştir. Bu kesimde ve ilerleyen bölümlerde ve kesimlerde işlemler eşlenmemiş elektronun spini özdeş veya farklı, değişik sayıda çekirdek spinleriyle etkileştiği temeli üzerinden yapılacaktır. Gerçekte bu tür özdeş veya farklı çekirdek gruplarıyla etkileşmelerde çekirdek spinleri çiftlenerek yeni durumlar oluşturmaktadır. Bu çiftlenimler aşırı ince yapı yarılmalarının merkez manyetik alanla kıyasla küçük olduğu radikallerde gözlenemez, ancak aşırı ince yapı yarılmalarının merkez manyetik alanla kıyaslanabilir ölçekte olduğu durumlar için, ya da orta büyüklükteki aşırı ince yapı yarılmaları için çizgi genişliğinin oldukça dar olduğu durumlarda gözlenebilmektedir. Bu nedenle uygulamalarda gözlenen spektrumlar için spinlerin toplanmasının ya da çiftleniminin irdelenmesi yararlı olacaktır. Bölüm ??'de ele alındığı üzere spinlerin açısal momentumla orantılı olduğunu, yani açısal momentum için geçerli tüm işlemlerin spinler için de geçerli olduğunu hatırlayalım.

Manyetik rezonans spektroskopisi söz konusu olduğunda çekirdek spinlerinin toplanması, Clebsch-Gordan serileri ile yapılabilirse de EPR spektroskopisi açısından vektör toplama yöntemiyle yapılması daha anlaşılır olacaktır [?]. Spin toplama işlemine, I_1, I_2, I_3, \dots spinleri toplanarak yapılabilir. Bu işlem, aşağıda yapıldığı gibi önce tek bir spinden başlanarak ilerleyen rekürsif (tekrarlama) işlemidir.

$$F_{11} = I_1, \quad M_{F_{11}} = F_{11}, \quad -F_{11} + 1, \dots, +F_{11} - 1, \quad +F_{11} \quad (1.42)$$

Bu spin sistemine I_2 spini eklenirse çiftlenmiş spinler;

$$\begin{aligned} F_{21} &= F_{11} + I_2, & M_{F_{21}} &= -F_{21}, -F_{21} + 1, \dots + F_{21} - 1, +F_{21} \\ F_{22} &= F_{11} + I_2 - 1, & M_{F_{22}} &= -F_{22}, -F_{22} + 1, \dots + F_{22} - 1, +F_{22} \\ &\dots & &\dots \end{aligned} \quad (1.43)$$

$$F_{2N_2} = F_{11} - I_2, \quad M_{F_{2N_2}} = -F_{2N_1}, -F_{2N_1} + 1, \dots + F_{2N_1} - 1, +F_{2N_1}$$

olarak bulunacaktır. Devamında bu çiftlenmiş spinlere I_3 spini eklenirse yeni çiftlenimler,

$$\begin{aligned} F_{31} &= F_{21} + I_3, & M_{F_{31}} &= -F_{31}, -F_{31} + 1, \dots + F_{31} - 1, +F_{31} \\ F_{32} &= F_{21} + I_3 - 1, & M_{F_{32}} &= -F_{32}, -F_{32} + 1, \dots + F_{32} - 1, +F_{32} \\ &\dots & &\dots \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$F_{3N_3} = F_{21} - I_3, \quad M_{F_{3N_3}} = -F_{3N_1}, -F_{3N_1} + 1, \dots + F_{3N_1} - 1, +F_{3N_1}$$

olarak bulunacaktır. Bu işlem aynı biçimde spin sistemine eklenecek $I_4, I_5 \dots$ spinleri için sürdürülebilir. İfadelerdeki N_2, N_3 vb. spinlerin toplanması sonunda ortaya çıkan yeni durum sayısıdır. Aşağıda verilen sayısal örneklerde Denklem ?? ile verilen ifadelerle açıklık getirecektir.

Önce spini $1/2$ olan çekirdek spinlerinin toplanmasına örnek verelim, yani $I_1 = I_2 = I_3 = \dots I_N = \frac{1}{2}$ alalım;

$$F_{11} = I_1 = \frac{1}{2} \quad M_{F_{11}} = -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

sonucu bulunacaktır. Manyetik kuantum durumları olan $-\frac{1}{2}$ ve $\frac{1}{2}$ değerleri spektrumda $1:1$ şiddetinde iki çizgi verecektir. Bu spinsistemine ikinci bir $I_2 = \frac{1}{2}$ spini ekleyelim;

$$F_{21} = F_{11} + I_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad M_{F_{21}} = -1 \quad 0 \quad +1$$

$$F_{22} = F_{11} - I_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad M_{F_{22}} = 0$$

Ortaya çıkan durumlar olan 1, 0, 1 ve tekrar 0 durumları sonuçta $1:2:1$ şiddetinde bir spektrum oluşturacaktır. Bu spin sistemine tekrar $I_3 = \frac{1}{2}$ spinini ekleyelim;

$$F_{31} = F_{21} + I_3 = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad M_{F_{31}} = -\frac{3}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2} \quad +\frac{3}{2}$$

$$F_{32} = F_{21} - I_3 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad M_{F_{32}} = -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

$$F_{33} = F_{22} + I_3 = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad M_{F_{33}} = -\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}$$

Ortaya çıkan durumlar olan $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$, tekrar $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ ve tekrar $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ durumları sonuçta 1: 3: 3: 1 şiddetinde bir spektrum oluşturacaktır. Eğer bu spin sistemine tekrar $I_4 = \frac{1}{2}$ spinini eklenirse, aynı işlemler sonunda,

$$F_{41} = F_{31} + I_4 = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 \quad M_{F_{41}} = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{matrix}$$

$$F_{42} = F_{31} - I_4 = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} = 1 \quad M_{F_{42}} = \begin{matrix} & -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{43} = F_{32} + I_4 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad M_{F_{43}} = \begin{matrix} & -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{44} = F_{32} - I_4 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad M_{F_{44}} = \begin{matrix} & & & & 0 \end{matrix}$$

$$F_{45} = F_{33} + I_4 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad M_{F_{45}} = \begin{matrix} & -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{46} = F_{33} - I_4 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad M_{F_{46}} = \begin{matrix} & & & & 0 \end{matrix}$$

Yukarıda yapılan işlemlere benzer olarak M_{ij} durumları toplanırsa sonuçta 1: 4: 6: 4: 1 şiddet dağılımına sahip spektrum elde edilecektir. Küçük ya da orta değerlerde aşırı ince yapı yarılmaları için bu işlemler, önceden de ele alındığı gibi Binom dağılımı verirken büyük aşırı ince yapı yarılmaları için farklı durumlar ortaya çıkacaktır. Bu durum Kesim ??'de incelenmiştir.

Çekirdek spinini $1/2$ olan atomlar dışında daha büyük spinli atomlarda çiftlenim yapma olasılığı oldukça azdır. Spini 1 olan ^{14}N atomunun çekirdek spinleri bazı bileşiklerde ve spini $3/2$ olan bazı iki Cu(II) iyonu içeren komplekslerde çiftlenim yapmaktadır. Buna rağmen, bilinen çiftlenimlerden hareketle daha büyük spinlerin çiftlenimlerinin oluşturacağı durumlar belirlenebilir. Diğer örneği ^{14}N azot çekirdeklerinin çiftlenimleri için oluşturabiliriz. Tek bir azot atom çekirdeği

$$F_1 1 = I_1 = 1, \quad M_{F_{11}} = \begin{matrix} -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

olacaktır. Buna ikinci bir azot spinini $I_2 = 1$ eklenirse çiftlenmiş durumlar $F_{11} + I_2 = 1 + 1 = 2$ ve $F_{11} - I_2 = 1 - 1 = 0$ değerleri için $F_{21} = 2$, $F_{22} = 1$ ve $F_{23} = 0$ durumları oluşacaktır.

$$F_{21} = 2, \quad M_{F_{21}} = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{matrix}$$

$$F_{22} = 1, \quad M_{F_{22}} = \begin{matrix} & -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{23} = 0, \quad M_{F_{23}} = \begin{matrix} & & & & 0 \end{matrix}$$

Olusan durumlar 1: 2: 3: 2: 1 şiddetinde spektrum verecektir. Bu spin sistemine tekrar $I_3 = 1$ spinini eklenirse olusan yeni durumlar maksimum ve minimum arasında kalan

1.5. SPİNİ 1 VEYA BÜYÜK ÇEKİRDEKLER VE ÖZDEŞ GRUPLARLA ETKİLEŞME25

durumlar dikkate alınarak;

$$F_{31} = F_{21} + I_3 = 2 + 1 = 3, \quad M_{F_{31}} = \begin{matrix} -3 & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & +3 \end{matrix}$$

$$F_{32} = 2, \quad M_{F_{32}} = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{matrix}$$

$$F_{33} = F_{21} - I_3 = 2 - 1 = 1, \quad M_{F_{33}} = \begin{matrix} -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{34} = F_{22} + I_3 = 1 + 1 = 2, \quad M_{F_{34}} = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{matrix}$$

$$F_{35} = 1, \quad M_{F_{35}} = \begin{matrix} -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{36} = F_{22} - I_3 = 1 - 1 = 0, \quad M_{F_{36}} = \begin{matrix} 0 \end{matrix}$$

$$F_{37} = F_{23} + I_3 = 0 + 1 = 1, \quad M_{F_{37}} = \begin{matrix} -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

durumları bulunur. Oluşan manyetik kuantum durumlar toplanırsa 1: 3: 6: 7: 6: 3: 1 şiddet dağılımına sahip spektrum elde edilecektir. Daha fazla 1 spinli çekirdek eklenmesi durumunda işlemler aynı biçimde yapılacaktır.

Bir örnek de 3/4 spinli çekirdeklerden verelim. Tek bir 3/2 spin

$$F_{11} = I_1 = \frac{3}{2}, \quad M_{F_{11}} = \begin{matrix} -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} \end{matrix}$$

durumlarını verir. Bu sisteme ikinci bir 3/2 spini ekleyelim. $\frac{3}{2} + \frac{3}{2} = 3$ ile $\frac{3}{2} - \frac{3}{2} = 0$ arasındaki 2, 1 durumlarını da dikkate alarak oluşan durumları bulabiliriz.

$$F_{21} = F_{11} + I_4 = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} = 3, \quad M_{F_{21}} = \begin{matrix} -3 & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & +3 \end{matrix}$$

$$F_{22} = 2, \quad M_{F_{22}} = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{matrix}$$

$$F_{23} = 1, \quad M_{F_{23}} = \begin{matrix} -1 & 0 & +1 \end{matrix}$$

$$F_{24} = F_{11} + I_4 = \frac{3}{2} - \frac{3}{2} = 0, \quad M_{F_{24}} = \begin{matrix} 0 \end{matrix}$$

Oluşan manyetik kuantum durumları toplanırsa iki tane 3/2 spinli çekirdeğin çiftleniminden 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1 şiddet dağılımında spektrum elde edilecektir.

Bu kesimde ele alınan spin çiftlenim ya da spin toplama işlemi başka spinlere ve sayılara da uygulanabilir. Kesim ??'de anlatılan merkez manyetik alanla kıyaslanabilecek büyüklükte aşırı ince yapı yarılmalari incelemelerinde spin çiftlenimleri konusunun uygulamaları tekrar yapılacaktır.

1.5 Spini 1 veya Büyük Çekirdekler ve Özdeş Gruplarla Etkileşme

Buraya kadar eşlenmemiş elektronun 1/2 spinli ve küçük aşırı ince yapı yarılmasına sahip çekirdeklerle etkileşmesi durumunda irdelenen hususlar spini 1, 3/2, 2, 5/2 ... olan

çekirdek veya çekirdek gruplarıyla etkileşme için genelleştirilebilir. Konuya bir başlangıç olarak eşlenmemiş elektron spininin spini $I = 1$ olan bir çekirdek spinin ile, (^{14}N), etkileşmeyi alarak başlayalım. Denklem ?? ile verilen Hamiltonian işlemcisinin özdeğerlerini $|S, m_S; I, m_I\rangle$ durumları için oluşturalım. Köşegendışı elemanlar küçük olmaları nedeniyle ihmal edilmiştir.

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{1}{2}g_e\beta_e B + 1 g_N \beta_N + \frac{1}{2} 1 a & \psi_1 &= | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \rangle \\
E_2 &= -\frac{1}{2}g_e\beta_e B + 1 g_N \beta_N - \frac{1}{2} 1 a & \psi_2 &= | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \rangle \\
E_3 &= \frac{1}{2}g_e\beta_e B + 0 g_N \beta_N + \frac{1}{2} 0 a & \psi_3 &= | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \rangle \\
E_4 &= -\frac{1}{2}g_e\beta_e B - 0 g_N \beta_N - \frac{1}{2} 0 a & \psi_4 &= | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \rangle \\
E_5 &= \frac{1}{2}g_e\beta_e B - 1 g_N \beta_N - \frac{1}{2} 1 a & \psi_5 &= | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1 \rangle \\
E_6 &= -\frac{1}{2}g_e\beta_e B - 1 g_N \beta_N + \frac{1}{2} 1 a & \psi_6 &= | -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1 \rangle
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Seçim kurallarına göre izinli geçişler $E_1 - E_2$, $E_3 - E_4$ ve $E_5 - E_6$ arasında olacaktır. Buna göre geçiş enerjileri bulunarak manyetik alan değerleri için düzenlenirse, (bunun için $h\nu/g_e$ $beta_e = B_0$ ve enerji biriminde olan aşırı ince yapı yarılmasını a/g_e $beta_e = a'$ olarak B_{M_I} değerlerinde 1 : 1 : 1 şiddetlerinde bir spektrum verecektir.

$$B_{-1} = B_0 - a, \quad B_0 \quad \text{ve} \quad B_1 = B_0 + a$$

Bu işlemleri spini 1 olan iki özdeş çekirdeklerle etkileşme için genelleştirebiliriz. Kesim ??'de konu edinilen spinlerin toplanmasında yapılan işlemler dikkate alınarak spini 1 olan iki özdeş çekirdek spininin toplamı $F = 2, 1, 0$ olacaktır. $F = 2$ için manyetik kuantum değerleri $M_F = -2, -1, 0, 1, 2$ olacaktır. $F = 1$ için $M_F = -1, 0, 1$ ve $F = 0$ için $M_F = 0$ durumları için geçiş manyetik alan değerleri B_{M_F} aşağıdaki gibi olacaktır:

$$F = 2; \quad B_{-2} = B_0 - 2 a, \quad B_{-1} = B_0 - a, \quad B_0 \quad B_1 = B_0 + a, \quad B_2 = B_0 + 2 a$$

$$F = 1 : \quad B_{-1} = B_0 - a, \quad B_0, \quad B_1 = B_0 + a$$

$$F = 0 : \quad B_0$$

Sonuçta s yarılma değerine sahip 1 : 2 : 3 : 2 : 1 şiddet dağılımına sahip spektrum elde edilecektir.

Benzer işlemler spini 1 olan üç özdeş çekirdek için yapılırsa sonuçta aralarında a yarılması olan 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 şiddet dağılımına sahip spektrum, dört özdeş çekirdek için 1 : 3 : 6 : 9 : 10 : 9 : 6 : 2 : 1 şiddet dağılımında a aralıklı spektrum bulunacaktır.

Spini daha büyük olan çekirdeklerle etkileşme için aynı işlemler Kesim ??'de verilen spin çiftlenim veya toplama işlemleri ile, aşırı ince yapı yarılmasının merkez manyetik alan olan B_0 değeriyle kıyaslandığında küçük olduğu durumlarda yüksek mertebeden katkıları

1.5. SPİNİ 1 VEYA BÜYÜK ÇEKİRDEKLER VE ÖZDEŞ GRUPLARLA ETKİLEŞME 27

gözardı ederek Kesim ??'de ele alınan $F = 0, 1, 2 \dots$ ve $M_F = -F \dots + F$ kuantum değerleri için genel ifade ile verilir:

$$B_{M_F} = B_0 + M_F a \quad (1.46)$$

Çizgi konumları bulunduktan sonra şiddet dağılımları için aşağıdaki kesimde ele alınan herhangi bir spin ve özdeş çekirdek sayısı için şiddet dağılımları bulunabilir.

1.5.1 Herhangi bir Spine Sahip Özdeş Çekirdek Grupları İçin Çizgi Şiddetleri

Spini 1/2 olan özdeş çekirdek spinlerinin eşlenmemiş elektron spini ile etkileşmeleri sonunda oluşan çizgi şiddetleri Kesim ??'de tartışılmış ve Binom dağılımına uyduğu sonucu ortaya konulmuştur. Spini 1 veya daha büyük olan özdeş çekirdek gruplarının oluşturacağı çizgi şiddetleri farklı bir dağılım sergiler. Kesim ??'de verilen spini 1 olan iki ve üç özdeş grubun oluşturacağı çizgi şiddet dağılımından ve Kesim ??'de verilen bilgilerden hareketle kolayca hesaplanabilecek bir yöntem geliştirilebilir. İki ve üç özdeş spin için şiddet dağılımı

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 1 & 1 & & & & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & & & & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 \\ + & & & 1 & 1 & 1 & & + & & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 \\ \hline & 1 & 2 & 3 & 2 & 1 & & 1 & 3 & 6 & 7 & 6 & 3 & 1 \end{array}$$

Özdeş çekirdek sayısının dört olması durumunda aynı işleme devam edilirse şiddet dağılımı

$$\begin{array}{cccccccc} & 1 & 3 & 6 & 7 & 6 & 3 & 1 \\ & & 1 & 3 & 6 & 7 & 6 & 3 & 1 \\ + & & & 1 & 3 & 6 & 7 & 6 & 3 & 1 \\ \hline & 1 & 4 & 10 & 16 & 19 & 16 & 10 & 4 & 1 \end{array}$$

Çekirdek spinin 3/2 olması durumunda iki ve üç özdeş spinin oluşturacağı şiddet dağılımı aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\begin{array}{cccccccc} & 1 & 1 & 1 & 1 & & & & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & & 1 & 1 & 1 & 1 & & & & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & & & 1 & 1 & 1 & 1 & & & & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ + & & & & 1 & 1 & 1 & 1 & & + & & & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \hline & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 2 & 1 & & 1 & 3 & 6 & 10 & 12 & 12 & 10 & 6 & 3 & 1 \end{array}$$

Yapılan örneklerden hareketle herhangi bir spin ve herhangi bir özdeş grup için çizgi şiddet dağılımı hesaplanabilmektedir. Burada geliştirilen yönteme ilave olarak çizgi şiddet dağılımları matematik bir ifade ile de hesaplanabilir. Spini I olan n sayıda özdeş çekirdek

için bu ifade;

$$R = nI$$

$$F = R, R - 1, R - 2 \dots 0 \text{ veya } \frac{1}{2}$$

$$N = \text{Tamsayı} \left(\frac{R - m_F}{2I + 1} \right) \text{ olmak üzere} \quad (1.47)$$

$$S_{M_F}^F(I, n) = \sum_{r=0}^N (-1)^r \binom{n}{r} \binom{n(I+1) - m_F - 1 - (2I+1)r}{n-1}$$

olarak verilir, [?, ?, ?]. İfadede parantezler Binom dağılımını vermektedir. Bu ifade ile özdeş çekirdek sayısı ve spin için bütün yarılmalara hesaplanabilmektedir.

Kesim ??konusu olan büyük aşırı ince yapı yarılımlarında bu konu tekrar ele alınacaktır. Ancak aşırı ince yapı yarılımlarının büyük olması nedeniyle her bir F değeri için yarılmalara farklı olacaktır.

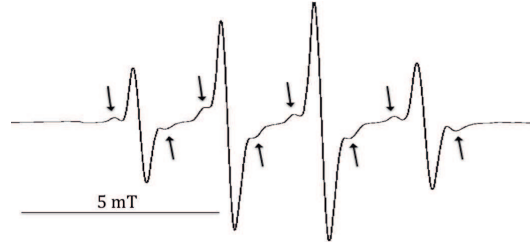
1.6 Uydu Çizgiler ve Çok Küçük Aşırı İnce Yapı Yarılması

Çok sayıda EPR spektrumunda geçiş çizgilerinin iki yanında asıl çizgi ile kıyaslandığında oldukça zayıf fakat gözlenebilir ölekte çizgiler gözlenebilir. Örneğin 4 K sıcaklıkta dondurulan metan üzerine, CH_4 , deşarj yapılmış gaz akışı sağlanarak elde edilen $\dot{\text{C}}\text{H}$ radikal spektrumunda metil radikali çizgilerinin her iki yanında gözlenen spektrum verilebilir. Uydu çizgiler oklarla işaretlenmiştir.[?] Spektrumun bütün bileşenleri incelenen yapı hakkında bilgi verdiğinden, uydu çizgiler de bazen önemli bilgiler verebilir.

Uydu çizgiler farklı nedenlerden ortaya çıkabilir. Bu nedenlerden birisi tek görünen ilgili geçiş çizgisinin ayırt edilemeyecek kadar küçük bir aşırı ince yapı yarılması sergilediğidir. Bu konu aşağıda ele alınacaktır. İkinci neden ilgili çizginin kaynağı çekirdeğin izotopu olabilir.

Bir başka neden de tesadüfi olabilir, yani zayıf bir çizgi tesadüfen asıl çizgilerden birisinin yanında tesadüfen bulunabilir. Bu tür çizgileri belirlemek için yapılabilecek işlemlerden birisi mikrodalga gücünü değiştirmektir. Güç değişimine uydu çizgi asıl çizgi ile aynı biçimde davranıyorsa uydu olabilir; farklı davranıyorsa tesadüfi olabilir.

Asıl çizgi sıfırdan farklı spine sahip izotopu olan bir çekirdekten kaynaklanıyorsa uydu çizgilerin izotoptan kaynaklanma ihtimali dikkate alınmalıdır. Tablo ??'de çokça karşılaşılan atomların çekirdek spinlerini ve doğal bolluklarını vermektedir. Örneğin Şekil ??'de verilen metil radikal spektrumunda gözlenen uydu çizgiler döteryum izotopundan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç bilgi, uydu çizgilerin asıl çizgi ile aynı biçimde davranması ve ayrıca yarılma değerinin uygunluğundan çıkarılmaktadır. Örneğin Şekil ?? spektrumunda metil hidrojenlerinin aşırı ince yapı yarılması 2.3 mT olarak ölçülmüştür. Hidrojenin doğal bolluğu %99.985, spini 1/2 ve atomik aşırı ince yapı yarılması 50.7 mT iken döteryumun doğal bolluğu yaklaşık % 0.015 kadardır. Ancak bu numunede metan belirli bir oranda döter-



Şekil 1.14: Metanın 4 K sıcaklıkta dondurulduktan sonra üzerine değersiz yapılan gaz akışı uygulanarak elde edilen CH radikal spektrumu. Oklar uydu çizgileri işaret etmektedir.

yumla zenginleştirilmiştir, yani bazı hidrojen atomları yerine döteryum atomu geçmiştir. Bu yüzden uydu çizgiler hatırı sayılır genlikte gözlenebilmektedir. döteryumun çekirdek spini 1 ve atomik aşırı ince yapı yarılmaları 7.78 mT değerindedir. Uydu çizgilerden döteryumun yarılmaları yaklaşık 0.45 mT ölçülmüştür. Hidrojen için 2.3/50.7 oranı 0.045 iken döteryum için 0.5/7.78=0.05 civarındadır ki oranlar birbirleriyle uyumludur. Bu tür izotoptan kaynaklanan uydu çizgiler nitroksit radikal spektrumlarında sıkça görülmektedir.

Eğer spektrumun asıl şiddetli çizgileri, çizgi genişliği nedeniyle ayırt edilemeyecek kadar küçük yarılamaya sahip iki çizgiden oluşuyorsa aşağıda gösterileceği gibi uydu çizgiler ortaya çıkmaktadır. yarılmaların çekirdek Zeeman mertebesinde olduğu durumlarda ortaya çıkan uydu çizgilerin oluşumunu işlem basitliği nedeniyle eşlenmemiş elektronun tek bir 1/2 spinli çekirdek (hidrojen) ile etkileşmesi örneği üzerinden vermek uygun olacaktır. Bunun için manyetik alanın laboratuvar koordinat sisteminde $x - y$ düzleminde olduğunu ve z ekseninin manyetik alana dik olduğunu varsayalım. Rezonanslar (geçişlerin) $x - y$ düzleminde manyetik alanın doğrultu kosinüsleri ile belirlenecektir. Doğrultu kosinüsleri, θ_x ve θ_y manyetik alanın x ve y eksenleri ile yaptığı açılar olmak üzere $k = B \cos \theta_x$ ve $l = B \cos \theta_y$ olacaktır. Bu tanımla Hamiltonian $H = g_e \beta_e B$ ve $H' = g_N \beta_N B$ olmak üzere;

$$\hat{\mathcal{H}} = H \hat{S}_z + k(a_1 \hat{S}_z - H')\hat{I}_x + l(a_2 \hat{S}_z - H')\hat{I}_y \quad (1.48)$$

İfadeye $\hat{I}_x = \frac{1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)$ ve $\hat{I}_y = \frac{1}{2i} (\hat{I}_+ - \hat{I}_-)$ tanımlarını kullanarak ifadeyi yeniden

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & H \hat{S}_z + \frac{1}{2} \left[k(a_1 \hat{S}_z - H') - il(a_2 \hat{S}_z - H') \right] \hat{I}_+ \\ & + \frac{1}{2} \left[k(a_1 \hat{S}_z + H') + il(a_2 \hat{S}_z + H') \right] \hat{I}_- \end{aligned} \quad (1.49)$$

olarak düzenleyelim. Bu Hamiltonianın $|m_S, m_I\rangle$ bazında matrisi, $S = 1/2$ ve $I = 1/2$

için oluşturulabilir:

	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$\frac{1}{2} H$	X	0	0
$\langle\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	X^*	$\frac{1}{2} H$	0	0
$\langle-\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	0	0	$-\frac{1}{2} H$	Y
$\langle-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	0	0	Y^*	$-\frac{1}{2} H$

(1.50)

$$X = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} a_1 - H' \right) k + \frac{i}{2} \left(\frac{1}{2} a_2 - H' \right) l$$

$$Y = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} a_1 + H' \right) k + \frac{i}{2} \left(\frac{1}{2} a_2 + H' \right) l$$

Matris iki tane 2×2 boyutlu alt blok matristen oluşmaktadır. Her bir matrisin özdeğerleri ve özvektörleri ayrı ayrı hesaplanarak aşağıda verilmiştir;

$$E_1 = \frac{1}{2} H + Z \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} H - Z \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$$

$$E_3 = \frac{1}{2} H + W \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$$

$$E_4 = \frac{1}{2} H + W \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle)$$

$$Z = XX^* = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{2} a_1 - H' \right)^2 k^2 + \left(\frac{1}{2} a_2 - H' \right)^2 l^2}$$

$$W = YY^* = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{2} a_1 + H' \right)^2 k^2 + \left(\frac{1}{2} a_2 + H' \right)^2 l^2}$$

Enerji durumları arasındaki $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 0$ seçim kurallarına uyan izinli geçişlerin $E_1 - E_3$ ve $E_2 - E_4$ ile yasak olarak nitelendirilen ve $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 1$ kuralına uyan fakat özvektör katsayılarından görüleceği üzere şiddetleri gözardı edilemeyen geçişler de $E_1 - E_2$ ve $E_3 - E_4$ arasındadır. Seçim kuralına uyan geçişler, enerji, Z ve W ifadelerinde $H = g_e \beta_e B$ ve $H' = g_N \beta_N B$ alındıktan sonra izinli geçiş ifadeleri olan enerji farkları $g_e \beta_e$ ile bölünerek yazılabilir;

$$E_1 - E_3 = B + Z' - W' = B_0; \quad E_2 - E_4 = B - Z' + W' = B_0$$

ve seçim kuralına uymayan geçişler de

$$E_1 - E_1 = B + Z' + W' = B_0; \quad E_3 - E_4 = B - Z' - W' = B_0$$

olarak bulunacaktır. İfadelerde enerji biriminde olan $a_{1,2}$, Z ve W ifadeleri manyetik alan biriminde aşağıda tanımlanmıştır;

$$B_0 = \frac{h\nu}{g_e\beta_e}, \quad a'_{1,2} = \frac{a_{1,2}}{g_e\beta_e} \quad \text{ve} \quad \alpha = \frac{g_N\beta_N}{g_e\beta_e}$$

$$Z' = \frac{Z}{g_e\beta_e} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{2}a'_1 - \alpha B\right)^2 k^2 + \left(\frac{1}{2}a'_2 - \alpha B\right)^2 l^2}$$

$$W' = \frac{W}{g_e\beta_e} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{2}a'_1 + \alpha B\right)^2 k^2 + \left(\frac{1}{2}a'_2 + \alpha B\right)^2 l^2}$$

İfadelerde çekirdek Zeeman terimi, dolayısıyla α değeri ihmal edilmemiştir, çünkü aşırı ince yapı yarılması çekirdek Zeeman terimi mertebesinde olabilecektir. Secim kuralına uyan ifadeler yeniden düzenlenerek

$$B + Z' - W' - B_0 = 0 \quad \text{ve} \quad B - Z' + W' - B_0 = 0$$

ve seçim kuralına uymayan geçişler

$$B + Z' + W' - B_0 = 0 \quad \text{ve} \quad B - Z' - W' - B_0 = 0$$

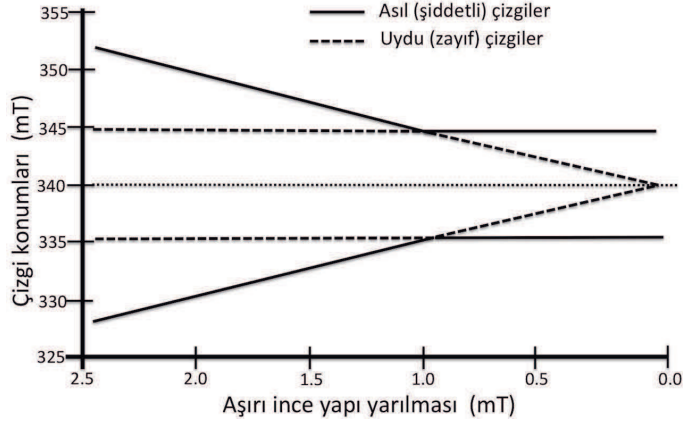
yazılır. Çekirdek Zeeman terimi ihmal edilemediği için ifadeler biraz işlem sonunda geçiş manyetik alan değerleri B için düzenlenebilir, ya da bu denklemler Sekant gibi bir tekrarlama yöntemi ile sayısal olarak çözülebilir. Aşırı ince yapı yarılma değerinin büyük değerlerden çekirdek Zeeman terim değerine doğru azaltılarak yapılan bir dizi çözümleme sonunda bulunan geçiş manyetik alan değerleri X-bant EPR için Şekil ??'de verilmiştir.

Şekilde sürekli çizgiler spektrumda gözlenen şiddetli ve asıl çizgilerin değişimini ve kesikli çizgiler de zayıf uydu çizgilerin konumlarını göstermektedir. Dikkat edilirse uydu çizgiler, aşırı ince yapı yarılmasının çekirdek Zeeman terimine göre büyük olduğu durumlarda asıl çizgilerin arasında iken, aşırı ince yapı değeri azaldıkça şiddetli çizgilerin dışına çıkmaktadır. Ayrıca seçim kuralına uyan ve uymayan geçiş çizgil konumlarının eşit olduğu manyetik alan değerinde yerlerini değiştirmektedirler. Bu davranışa bakılarak spin flip ya da spin alt-üst olma işlemi denilmektedir.

X-bandı EPR için yapılan ve Şekil ??'de verilen örnek diğer bantlar için genelleştirilebilir. Uydu çizgilerin hangi aşırı ince yapı yarılma değerinin altında gözleneceği X-bandı için bulunan değerden hareketle hesaplanabilir. Herhangi bir ν_B bant EPR spektroskopisi için geçiş aşırı ince yapı değeri,

$$a_B = \frac{\nu_B}{\nu_X} a_X \quad (1.51)$$

bağıntısından bulunabilir. Örneğin L bandı için uydu çizgiler $a_L = (\nu_S/\nu_X)a_X = (3/9.5)1 = 0.3158$ mT ve daha küçük aşırı ince yapı değerlerinde ortaya çıkar. Benzer biçimde Q-bandı için $a_Q = (35/9.5)1 = 3.63.6842$ mT olacaktır. Bu işlemlerde X-bandı için aşırı ince yapı yarılmasının yaklaşık 1 mT altında uydu çizgilerin gözleneceği kabulü ile yapılmıştır.



Şekil 1.15: Aşırı ince yapı yarılmama değerinin büyük değerlerden çekirdek Zeeman terim değerine doğru azaltılarak elde edilen geçiş çizgilerinin manyetik alanlarının değişimi. Bu değerler X-bant EPR için yapılmıştır.

1.7 Büyük Aşırı İnce Yapı Yarılmaması

Aşırı ince yapı yarılmama değerinin çekirdek Zeeman enerji değerine göre çok büyük ve elektron Zeeman terimi ile kıyaslanabilir olması durumunda EPR spektrumları farklı gözlenir. Bunun başlıca nedeni, büyük aşırı ince yapı yarılmaması nedeniyle çekirdek spinlerindeki güçlü çiftlenimdir ve bu etki Hamiltonian matrisinde köşegen dışı elemanların ihmal edilemeyecek kadar büyük olmasıdır. Büyük yarılmama gözlenen spektrumlarda doğrudan yapılan ölçümler hatalı olacaktır, çünkü aşağıda görüleceği üzere geçiş çizgileri farklı ölçülerde aşağı alana doğru kayacaktır. [?, ?]

Büyük aşırı ince yapı yarılmamasının etkisini görebilmek için Denklem ?? ile verilen Hamiltonian işlemcisinde sadece elektron Zeeman ve aşırı ince yapı yarılmama terimlerini alarak ve çekirdek Zeeman terimini çok küçük olması nedeniyle ihmal ederek yeniden yazılın;

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e \beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} a (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \quad (1.52)$$

Hamiltonianda \hat{S}_\pm ve \hat{I}_\pm işlemcileri Denklem ?? ve ?? ile tanımlanmıştır.

Kesim ??'de incelenen spin toplamı esas alınarak N tane özdeş çekirdeğin spinlerinin toplamını ya da çiftlenimini burada esas alacağız. Spin çiftleniminde herhangi bir çiftlenmiş F spinini ve bu spinin manyetik kuantum değerleri olan $m_F = -F, -F + 1, \dots, +F = m_1, m_2, m_3, \dots, m_N$ alarak $|m_S, m_F\rangle$ bazında genel bir hamiltonian matrisi Tablo ??'de verilmiştir.

Hamiltonian matrisindeki 2×2 boyutlu alt blok matrislerin her birisi köşegenleştirilerek enerji özdeğer ve özvektörleri bulunarak Tablo ??'de verilmiştir. Enerji düzeyleri arasında seçim kurallarına uygun geçişler verilen Hamiltonian matrisi ve özdeğerleri için $\Delta E_1 = |E_1 - E_2|$, $\Delta E_2 = |E_3 - E_4|$ ve genel ifade ile $\Delta E_i = |E_i - E_{i+1}|$, $i = -m_F, -m_F + 1, \dots, m_F$ arasında olacaktır. Buna göre geçişler her bir çekirdek spin kuantum sayısı m_F için

Tablo 1.4: Denklem ?? ile verilen Hamiltonianın $|m_S, m_F\rangle$ bazında oluşturulan matrisi.

$$\langle m'_S, m'_F | g_e \beta_e B \hat{S}_z + a \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{1}{2} a (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) | m'_S, m'_F \rangle$$

	$ \frac{1}{2}, m_1\rangle$	$ \frac{-1}{2}, m_1\rangle$	$ \frac{1}{2}, m_2\rangle$	$ \frac{-1}{2}, m_2\rangle$	$ \frac{1}{2}, m_3\rangle$	$\dots\dots\dots$	$ \frac{-1}{2}, m_k\rangle$
$\langle \frac{1}{2}, m_1 $	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}am_1$	0	0	0	0	$\dots\dots\dots$	0
$\langle \frac{-1}{2}, m_1 $	0	$-\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}am_1$	$\frac{1}{2}aJ_1$	0	0	$\dots\dots\dots$	0
$\langle \frac{1}{2}, m_2 $	0	$\frac{1}{2}aJ_2$	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}am_2$	0	0	$\dots\dots\dots$	0
$\langle \frac{-1}{2}, m_2 $	0	0	0	$-\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}am_2$	$\frac{1}{2}aJ_3$	$\dots\dots\dots$	0
$\langle \frac{1}{2}, m_3 $	0	0	0	$\frac{1}{2}aJ_4$	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}am_3$	$\dots\dots\dots$	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\langle \frac{-1}{2}, m_k $	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}am_k$

$$H = g_e \beta_e B \quad m_{i+1} = m_i - 1, \quad (i = 1, 2, 3, \dots k)$$

$$J_1 = \sqrt{F(F+1) - m_2(m_2+1)}, \quad J_2 = \sqrt{F(F+1) - m_1(m_1-1)}, \quad m_2 = m_1 - 1 \text{ olduğundan } J_1 = J_2$$

$$J_3 = \sqrt{F(F+1) - m_3(m_3+1)}, \quad J_4 = \sqrt{F(F+1) - m_2(m_2-1)}, \quad m_3 = m_2 - 1 \text{ olduğundan } J_3 = J_4$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{m_F} = h\nu = & \frac{1}{2} \sqrt{g_e^2 \beta_e^2 B^2 + (2m_F + 1)g_e \beta_e a B + \left[F(F+1) + \frac{1}{4}\right] a^2} \\ & + \frac{1}{2} \sqrt{g_e^2 \beta_e^2 B^2 + (2m_F - 1)g_e \beta_e a B + \left[F(F+1) + \frac{1}{4}\right] a^2} \end{aligned} \quad (1.53)$$

olarak bulunacaktır. Bu ifade geçiş manyetik alan değerleri B için sayısal tekraralama yöntemleri ile çözülebilir, ya da bir hayli matematik işlem sonunda her bir m_F için ifade bulunabilir;

$$B_{m_F} = \frac{4B_0^2}{4B_0^2 - a^2} \left\{ am_F + B_0 \sqrt{1 - \left[4 \left(F + \frac{1}{2} \right)^2 - 4m_F^2 + 1 \right] \frac{a^2}{4B_0^2} + \left(F + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{a^4}{4B_0^4}} \right\} \quad (1.54)$$

Ifadede enerji birimindeki parametreler $B_0 = h\nu/g_e \beta_e$ ve $a/g_e \beta_e \rightarrow a$ olarak manyetik alan birimine dönüştürülmüştür, [?].

Geçiş çizgi manyetik alan değerleri B_0 Denklem ?? denklemiyle bulunabileceği gibi küçük aşırı ince yapı değerleri için yaklaşık ifade türetilebilir. Bunun için ihmal edilebilir mertebede olan katsayı yaklaşık 1 alınarak ve karekök içindeki dördüncü dereceden terim ile diğer küçük terimler ihmal edilerek ifade yeniden düzenlenirse;

Tablo 1.5: Tablo ??’de verilen Hamiltonian matrisinin özdeğer ve özfonksiyonlarından bazıları.

$E_1 = \frac{1}{2} H + \frac{1}{2} m_1 a$	$\psi_1 = \left \frac{1}{2}, m_1 \right\rangle$
$E_2 = -\frac{1}{4} a - \frac{1}{2} \sqrt{H^2 + (2m_1 - 1)Ha + \left[\frac{1}{4} + F(F+1) \right] a^2}$	$\psi_2 = \frac{J_1}{\sqrt{J_1^2 + (K_1 + E_2)^2}} \left -\frac{1}{2}, m_1 \right\rangle + \frac{K_1 + E_2}{\sqrt{J_1^2 + (K_1 + E_2)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle$
$E_3 = -\frac{1}{4} a + \frac{1}{2} \sqrt{H^2 + (2m_1 - 1)Ha + \left[\frac{1}{4} + F(F+1) \right] a^2}$	$\psi_2 = \frac{J_1}{\sqrt{J_1^2 + (K_1 + E_3)^2}} \left -\frac{1}{2}, m_1 \right\rangle - \frac{K_1 + E_3}{\sqrt{J_1^2 + (K_1 + E_3)^2}} \left \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle$
$E_4 = -\frac{1}{4} a - \frac{1}{2} \sqrt{H^2 + (2m_1 - 1)Ha + \left[\frac{1}{4} + F(F+1) \right] a^2}$	$\psi_2 = \frac{J_2}{\sqrt{J_2^2 + (K_2 + E_4)^2}} \left -\frac{1}{2}, m_2 \right\rangle + \frac{K_2 + E_4}{\sqrt{J_2^2 + (K_2 + E_4)^2}} \left \frac{1}{2}, m_3 \right\rangle$
$E_5 = -\frac{1}{4} a + \frac{1}{2} \sqrt{H^2 + (2m_1 - 1)Ha + \left[\frac{1}{4} + F(F+1) \right] a^2}$	$\psi_2 = \frac{J_2}{\sqrt{J_2^2 + (K_2 + E_5)^2}} \left -\frac{1}{2}, m_2 \right\rangle - \frac{K_2 + E_5}{\sqrt{J_2^2 + (K_2 + E_5)^2}} \left \frac{1}{2}, m_3 \right\rangle$
\vdots	\vdots
\vdots	\vdots
$E_N = -\frac{1}{2} H - \frac{1}{2} m_k a$	$\psi_N = \left -\frac{1}{2}, m_k \right\rangle$

$$H = g_e \beta_e B$$

$$m_1, m_2 \cdots m_k = -m_F, m_F + 1, \cdots m_F - 1, m_F \quad k = 2F + 2, \quad N = 2k$$

$$J_i = \frac{1}{2} a \sqrt{F(F+1) - m_i(m_i - 1)}, \quad K_i = \frac{1}{2} H + \frac{1}{2} a m_i \quad (i = 1, 2, 3, \cdots k)$$

$$B_0 \approx a m_F + B_0 \sqrt{1 - [F(F+1) - m_F^2] \frac{a^2}{B_0^2}} \quad (1.55)$$

yaklaşık ifade bulunur. Binom seri açılımı

$$(1-x)^r = 1 - rx + \frac{r(r-1)}{2!}x^2 - \frac{r(r-1)(r-2)}{3!}x^3 + \dots \quad (1.56)$$

alınarak Denklem ?? ifadesi

$$B_{m_F} \approx B_0 + a m_F - \frac{a^2 [F(F+1) - m_F^2]}{2B_0} - \frac{a^4 [F(F+1) - m_F^2]^2}{8B_0^3} \dots \quad (1.57)$$

olarak seri açılım olarak yazılabilir. Ancak bu yaklaşımın yapılmasında aşağıda ele alınan nedenlerden ötürü dikkatli olunmalıdır.

Aşırı ince yapı yarılmasının büyüklüğü mikrodalga bandına bağlı olarak değişir. Örneğin S-bandı EPR spektrometresi için $a = 10mT$ büyük kabul edilebilir, çünkü rezonans alanı yaklaşık 100 mT civarındadır ve 10 mT buna göre küçük sayılamaz. X-bandı için 10 mT rezonans alanı olan yaklaşık 390 mT ile kıyaslandığında dikkate alınacak büyüklükte sayılabilir. Diğer bir bant olan Q-bandı için 10 mT ihmal edilebilir ölçüdedir, zira rezonans alanı 1200 mT civarındadır.

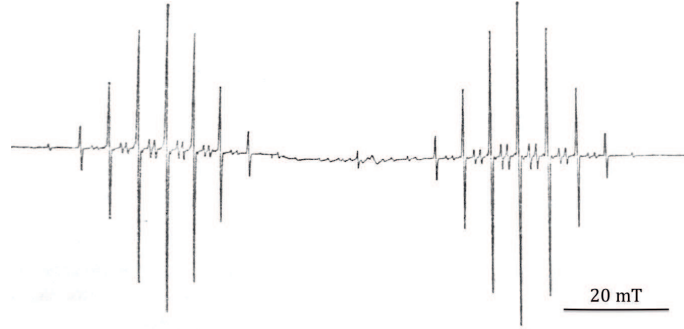
Aşırı ince yapı yarılmasının etkisini dikkate almamak hem yarılmanın ve hem de rezonans alanının, dolayısıyla g değerinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Aşağıdaki iki örnek bu duruma açıklık getirmektedir.

Denklem ?? ve ?? ile verilen çizgi konum ifadelerinin geçerlik mertebelerini yaygın bant olan X-bandı üzerinden örneklerle incelemekte yarar olacaktır. Şekil ?? CaF_2 kristali içine kimyasal işlemlerle hapsedilen H^+ iyonunun X-band EPR spektrumunu vermektedir. Spektrum büyük H^+ yarılması ve onu çevreleyen 8 adet F atomundan kaynaklanan süper-aşırı ince yapı yarılmalarını göstermektedir. Merkezdeki tek zayıf çizgi başka bir safsızlıktan veya büyük ihtimalle büyük yarılmadan kaynaklanan yasak geçişten kaynaklanmaktadır, Kesim ??; F çizgileri arasındaki zayıf çift çizgiler de (dubletler) yasak geçişlerden kaynaklanmaktadır. H^+ iyonu herhangi bir bağ yapmadığı için serbest haldedir ve dolayısı ile aşırı ince yapı yarılması atomik hidrojen yarılmasına yaklaşık eşittir, [?]. Hidrojen aşırı ince yapı yarılması spektrum üzerinden doğrudan ölçüldüğünde 51.5 mT bulunur. Denklem ?? yaklaşık ifadesi de bu değeri öngörmektedir. Ancak hidrojen yarılması Denklem ?? esas alındığında farklı bir değer bulunacaktır. Bunun içi hidrojenin $m_F = -\frac{1}{2}$ çizgisinin manyetik alan değeri 307.5 mT ve $m_F = \frac{1}{2}$ çizgisinin manyetik alan değeri 359 mT alınırsa iki çizgi arası manyetik alan farkı $|\Delta B| = 51.5mT$ bulunur. Denklem ?? ifadesinde $m_F = \pm\frac{1}{2}$ çizgileri arası fark ifadesi

$$\Delta B = \frac{4B_0^2}{4B_0^2 - a^2} a$$

olarak bulunur. İfadede iki bilinmeyen vardır: B_0 ve a . Bu denklemi a için düzenlersek

$$a = \frac{2(-B_0^2 + B_0\sqrt{B_0^2 + (\Delta B)^2})}{\Delta B}$$



Şekil 1.16: CaF₂ içinde kimyasal yöntemlerle tuzaklanan H⁺ iyonunun EPR spektrumu. Spektrum önce hidrojenden dolayı ikiye yarılmakta, sonra her bir hidrojen çizgisi, hidrojeni çevreleyen ve çekirdek spini 1/2 olan 8 özdeş F atomundan dolayı 1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1 şiddet dağılımına sahip 9 çizgi vermektedir, [?]. Ortada görülen zayıf ve tek geçiş çizgisi büyük ihtimalle yasak geçişten kaynaklanmaktadır.

ifadesi bulunur. Çözüm için ikinci bir denkleme daha gerek vardır; ikinci denkleme örneğin $B_{m_F} = B_{-1/2} = 3075$ mT alınabilir. İki denklemin beraber çözümü doğru aşırı ince yapı yarılmaları a ve rezonans alanını g değerlerini verecektir. Çözüm için sayısal tekrarlar yöntemleri kullanılabilir. Şekil ?? spektrumu için yapılan çözüm $B_0 = 335.2$ mT ve $a = 51.2$ mT bulunacaktır. Büyük aşırı ince yapı etkisi dikkate alınmayıp spektrum üzerinden yapılan doğrudan ölçüm iki çizgi ortası $B_0 = 333.25$ mT ve aşırı ince yapı yarılmaları a iki çizgi arası olan 51.5 mT kabul edilseydi g değerinde $\Delta g = 0.0119$ kadar bir fark olacaktı ki bu değer radikalin tanımlanması bakımından oldukça önemli bir farktır. Aşırı ince yapı yarılmaları 0.3 mT belki deney hatası içinde kabul edilebilirse de B_0 ve dolayısıyla g değerinin hesaplanmasında doğru sonuç için dikkate alınmalıdır. Flor yarılmaları küçük olduğundan doğrudan ölçüm yapılabilir.

Büyük aşırı ince yapı yarılmalarının etkisi daha büyük yarılmalarda belirgin biçimde artmaktadır. Örneğin KH₂AsO₄ tek kristalinin gama radyasyonuna maruz bırakılması sonunda oluşan tetrahedral yapıdaki AsO₄⁴⁻ radikali 100 mT üzerinde yarılmaları vermektedir. Çekirdek spini $F = I = 3/2$ olan As dört eşit şiddette çizgi verecektir. Şekil ??'da tek kristalin bir yöneliminde alınan EPR spektrumu verilmiştir. Spektrumda görüleceği üzere geçiş çizgileri arası eşit değildir ve sola doğru farklı ölçülerde kaymıştır, [?, ?, ?].

Bu tür büyük yarılmaya sahip spektrumlar için genel bir çözüm olarak Denklem ?? ile spektrumun belirgin herhangi iki çizgi manyetik alan değeri alınarak, yani m_{F_1} için B_1 ve m_{F_2} için B_2 alınarak Denklem ??'dan

$$\Delta B = B_2 - B_1 = \frac{4B_0^2}{4B_0^2 - a^2}(\Delta m) a$$

bulunur ve bunun a için çözümünden

$$a = \frac{-2B_0^2\Delta m + 2B_0\sqrt{B_0^2(\Delta m)^2 + (\Delta B)^2}}{\Delta B} \quad (1.58)$$

elde edilir. Denklem ?? ile bu son denklemin ortak çözümü aşırı ince yapı yarılmaları ile B_0 ve dolayısı ile g değerini verecektir. Bu iki denklemin çözümü sayısal tekrarlar yöntemleri ile yapılabilir.



Şekil 1.17: KH_2AsO_4 tek kristalinin gama radyasyonuna maruz bırakılması sonunda oluşan tetrahedral yapıdaki AsO_4^{4-} radikalının bir yönelimdeki EPR spektrumu. farklı iki yerde yerleşen radikaller site yarılmaları nedeniyle bazı çizgileri ikiye yarmakta (daha sonra tartışılacak) ve tetrahedral yapıda As atomuna bağlı hidrojenlerden ikisi yakın, diğer ikisi uzaktır; iki yakın hidrojen her bir çizgiyi çok küçük değerlerde tekrar üçe yarmaktadır. Uzak hidrojenlerin yarılmaları çok küçük olduğundan çizgilerin iki yanındaki zayıf uydu çizgileri oluşturmaktadır, Kesim ??.

1.7.1 Büyük Yarılmaya Sahip Özdeş Atomlar

Eşlenmemiş elektronun özdeş atomlarla etkileşmesi Kesim ??, spinlerin çiftlenimi Kesim ?? ve büyük aşırı ince yapı yarılmaları ??'de ve incelenmiştir. Aşırı ince yapı yarılmalarının elektron Zeeman terimine göre büyük olduğu özdeş atom grupları için çizgi şiddet dağılımları adı geçen kesimlerde ele alınan durumlardan farklı olmaktadır. Özdeş 1- 6 arası sayıdaki spinlerin çiftlenimi, Kesim ??, ve Denklem ??'da verilen çizgi manyetik alan değerleri birlikte değerlendirilerek büyük yarıma için çizgi konumları n adet $1/2$ spinli çekirdekler için Tablo ??'da ve grafik gösterimi Şekil ??'de verilmiştir. Tabloda çizgi konumlarının manyetik alan değerleri yaklaşık ölçekli olarak çizgilerle verilmiştir. Birbirine yakın çizgilerin toplamaları alınırsa $1/2$ spinli çekirdek spinleri için Binom dağılımına uyduğu görülmektedir, konumlardaki farklılıklar büyük yarılmadan kaynaklanmaktadır, [?, ?].

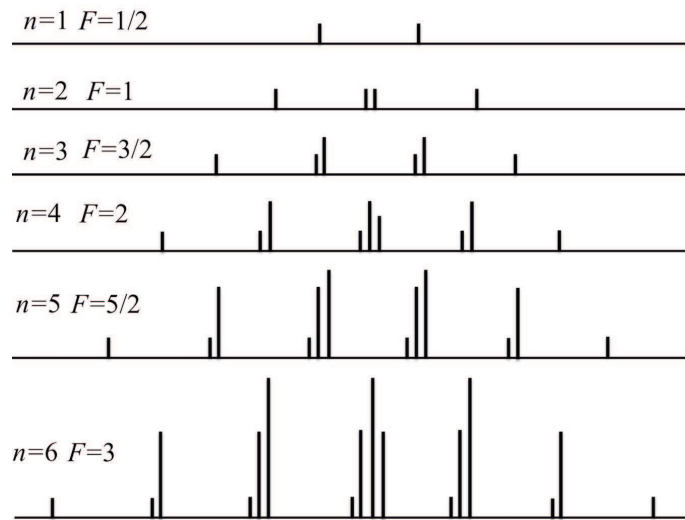
Büyük aşırı ince yapı yarılmaları durumundaki çizgi şiddet dağılımları yukarıda ele alınan yöntemin yanında Denklem ??'da verilen kombinasyon toplam ifadesi ile de bulunabilir. İfade ardışık F değerleri için uygun bir sıralama ile

$$(\Delta S)_{m_F}^{(F)} = S_{m_F}^{(F)} - S_{m_F}^{(F+1)} \quad (1.59)$$

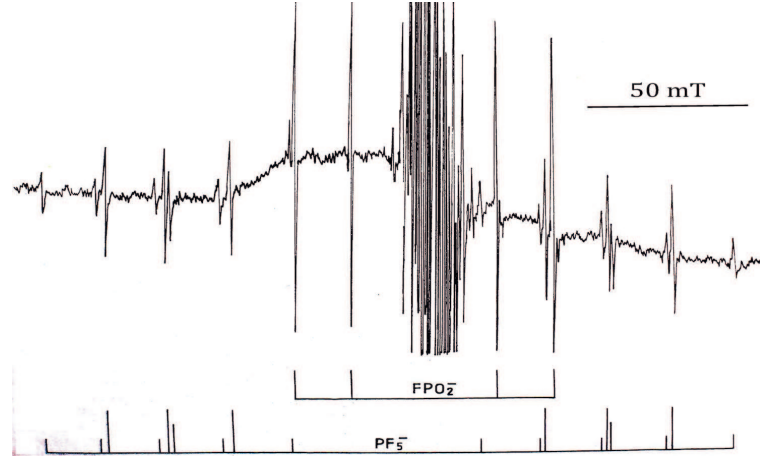
farkı yazılabilir ve değerlendirilebilir. İfadede $F = nI, nI - 1, nI - 2, \dots 0$ veya $\frac{1}{2}$ alınacaktır. Şekil ??'de gama ile ışınlanmış $(\text{CH}_3)_4\text{NPF}_6$ tek kristali içinde oluşan radikaller görülmektedir, [?]. Ortadaki yoğun ve şiddetli çizgiler bir organik radikale aittir. Diğer 4 çizgi FPO_2^- radikale aittir. Kısmen büyük P yarılmaları $1/2$ spin ile önce iki çizgi vermekte, sonra yine $1/2$ spinli F çekirdeği her bir çizgiyi ikiye yarmaktadır. Bu kesimin konusunu olan çok büyük aşırı ince yapı yarılmaları PFF_4^- radikalinden kaynaklanmaktadır. Radikalde dört F atomu özdeş iken birisi farklıdır. Spektrum önce $1/2$ spinli P çekirdek spininden 137.6 mT değeriyle ikiye yarılmakta, sonra her bir P çizgisi $1/2$ spinli özdeş dört F çekirdek spininden beş çizgi vermektir. yarılmının büyük olması nedeniyle Tablo ??'de verilen

Tablo 1.6: Spini $1/2$ olan n adet özdeş çekirdek spininin büyük aşırı ince yapı yarılması durumunda çizgilerin bağıl konumları.

n	F													
1	$\frac{1}{2}$						1		1					
2	1, 0					1		1 : 1		1				
3	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$				1		1 : 2		1 : 2		1			
4	2, 1, 0			1		1 : 3		1 : 3 : 2		1 : 3		1		
5	$\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$		1		1 : 4		1 : 4 : 5		1 : 4 : 5		1, 4		1	
6	3, 2, 1, 0	1		1 : 5		1 : 5 : 9		1 : 5 : 9 : 5		1 : 5 : 9		1 : 5		1



Şekil 1.18: Tablo ??’de sayı olarak verilen bağıl çizgi şiddet dağılımlarının grafik gösterimi.



Şekil 1.19: Gama ile ışınlanmış $(\text{CH}_3)_4\text{NPF}_6$ tek kristali içinde oluşan radikaller. Spekttrumda dört özdeş F atomundan kaynaklanan büyük yarılmının etkisi görülmektedir.

çizgi şiddet dağılımına uymaktadır: $1 : (1, 3) : (1, 3, 2) : (1, 3) : 1$.

1.7.2 Yasak Geçişler

Tarihi nedene dayanan yasak yasak geçiş terimi gerçekte tümüyle *yasak olmayan* fakat olasılığı çok küçük olan geçiş olarak algılanmalıdır. Bu terim, seçim kuralına uyan geçişlerin şiddetli olması fakat yasak olarak nitelendirilen geçişlerin çoğu zaman spektrumlarda gözlenememesi nedeniyle ortaya çıkmıştır. Bu terimi ve isimlendirmeyi, genel kabul gördüğü için kullanmayı sürdüreceğiz. İzinli geçişler için EPR seçim kuralı $\Delta m_S = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$, EPR rezonans şartını sağlayan mikrodalganın manyetik alan bileşeninin sadece elektron manyetik dipol momentinin (spininin) kuantum durumları arasında geçiş yaptırdığı, fakat çekirdek manyetik dipol momentinin (spininin) kuantum durumları arasında geçiş yaptıramadığı kabulüne göre belirlenir. Buna rağmen çekirdek dipol geçiş olasılığı da göz önüne alınarak dipol geçişleri z doğrultusundaki manyetik alana dik yönde olacağından, izinli geçiş olasılığı;

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= \langle m'_S, m'_I | (S_x + I_x) | m_S, m_I \rangle \\ &= \langle m'_S, m'_I | S_x | m_S, m_I \rangle + \langle m'_S, m'_I | I_x | m_S, m_I \rangle \end{aligned} \quad (1.60)$$

olacaktır. Bu olasılık ancak $m'_S - m_S = \pm 1$ olması durumunda bir birime yakın olur, yani sadece sağdaki birinci terim büyüktür ve ikinci terim ihmal edilecek kadar küçüktür. Ancak, özel tasarlanmış bir mikrodalga kavitesi ile mikrodalganın manyetik alan bileşeni, dış manyetik alanla $0-90^\circ$ arası açı yapacak şekilde düzenlenirse denklemin sağındaki birinci terim azalırken ikinci terim de artmaya başlar. Bu düzenekte manyetik alan ve modülasyon alanı aynı kalmalıdır.

Aşırı ince yapı yarılmalarının çok büyük olduğu durumlarda, kuvvetli çiftlenim nedeniyle yerel manyetik alanda ortaya çıkan küçük ölçekli homojensizlik yasak geçişlere izin verebilir. Şekil ?? ve ?? spektrumlarında ortada görünen zayıf çizgi bu yolla ortaya çıkan yasak geçişten kaynaklanmaktadır.

Tablo ??’de verilen enerji özdeğerleri arasında izinli geçişler Denklem ?? ve ??’da geçiş manyetik alanları için düzenlenmiştir. Tablo ??’de verilen enerji özdeğerleri arasında $\Delta M_S = \pm 1$ ve $\Delta m_F = \pm 1$ seçim kurallarına uyan $E_1 - E_4$, $E_2 - E_3$, $E_5 - E_8$, $E_6 - E_7$ vb. geçişler yasak geçişleri oluşturur. Herhangi bir m_F ile m_{F+1} arası geçiş için enerji farkı,

$$H = g_e \beta_e B_{m_F} \text{ olmak üzere} \quad (1.61)$$

$$|E_{m_F} - E_{m_{F+1}}| = h\nu = \left| \sqrt{H^2 + (2m_F - 1)aH + [I(I + 1) + \frac{1}{4}]a^2} \right|$$

olarak bulunur. Bu ifade $B_0 = h\nu/g_e\beta_e$ ve $a \rightarrow a/g_e\beta_e$ alınarak B_{m_F} için çözülebilir;

$$B_{m_F} = \left| -\frac{(2m - 1)a}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4B_0^2 + [(2m_F - 1)^2 - 4I(I + 1) - 1]a^2} \right|. \quad (1.62)$$

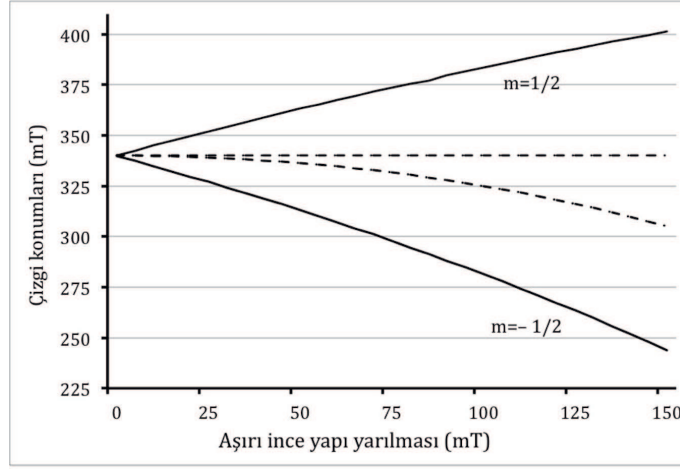
Yasak geçiş çizgilerinin izinli geçişlerle kıyaslandığında oldukça zayıf görümümde ve her iki izinli geçiş çizgisi arasında ortaya yakın bir yerde görünmesi beklenir. Bunun için bazen mikrodalga gücünü yükseltmek gerekebilir, Şekil ?? ve ?. Şekil ??’de hidrojen yarılmasını tekrar dokuz çizgiye yaran özdeş sekiz F çekirdeğinin çizgileri arasında yasak geçiş çizgileri de açıkça görülmektedir. Büyük asırı ince yapı yarılmasının neden olduğu kuvvetli çiftlenim yasak geçişleri güçlendirmektedir.

Çekirdek spin durumları arasındaki $\Delta m_I = \pm 1$ (ya da $\Delta m_F \pm 1$) geçişleri gerçekte Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) seçim kurallarını oluşturur. Bu nedenle EPR için yasak geçişler gerçekte ENDOR spektroskopisi ile açıkça gözlenecektir, yani EPR spektrumlarında zayıf gözlenen yasak geçiş çizgileri ENDOR spektroskopisinin konusudur. Bu konu ENDOR başlığı altında ele alınacaktır. Şekil ??’da örnek olarak tek bir 1/2 spinli çekirdek için izinli (sürekli çizgiler) ve muhtemel yasak geçiş çizgilerinin (kesikli çizgiler) aşırı ince yapı yarılmasına göre değişimleri verilmiştir. Hem izinli ve hem de yasak geçiş çizgilerinin konumları görüldüğü gibi çizgisel değildir ve düşük alana doğru kaymaktadır.

Radikal çiftleri (biradikaller) durumunda eşlenmemiş iki elektron spinini çiftlenerek singlet ve triplet durumları oluşur ve izinli $\Delta m_S = \pm 1$ geçişleri yanında $\Delta m_S = \pm 2$ yasak geçişleri de oluşacaktır. Bu husus radikal çiftleri konusunda ele alınacaktır.

1.8 İzotop Etkisi

Atom ağırlıkları farklı, atom numaraları aynı olan izotoplar kimyasal olarak aynı davranırlar; bu denklemlerle moleküllerde bir atomun izotopları birbirleri yerine geçebilirler. Doğal yollarla elde edilen ya da doğal bileşikler kullanılarak sentezlenen moleküllerde izotoplar doğal bollukları oranında bulunurlar. Tablo ?? spini sıfırdan farklı olan ve en fazla karşılaşılan izotopların doğal bolluklarını vermektedir. Örneğin ^1H izotopunun doğal bolluğu %99.985 iken ^2H izotopunun (D, döteryum) doğal bolluğu %0.015 olarak belirlenmiştir. Bunun anlamı, bizim vücudumuzda, içtiğimiz suda, denizlerde vb. bulunan her 2000 hidrojenin 2 tanesi ^2H izotopudur. EPR spektroskopisi için bu oran düşük görünse de, eğer hidrojen içeren radikal konsantrasyonu yeterince yüksek ise ^2H izotopunun spektrumda gözlenme ihtimali vardır. ^{12}C izotopunun doğal bolluğu %98.93 ve ^{13}C izotopunun doğal bolluğu da %1.07 gibi dikkate değer ölçüdedir. Proton-NMR spektroskopisinde hidrojen

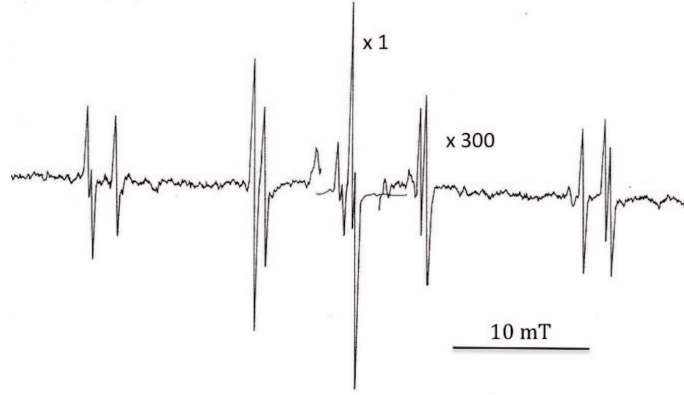


Şekil 1.20: Tek bir 1/2 spinli çekirdekle etkileşme durumunda izinli ve yasak geçiş çizgilerinin X-bandında aşırı ince yapı yarılmasına göre değişimi. Sürekli çizgiler izinli geçişlerin, kesikli çizgiler muhtemel yasak geçişlerin konumlarını göstermektedir. Çizgilerin konumlarının aşağı alana doğru kaymaları ve doğrusallıktan sapmaları bu değişimde gözlenmektedir.

yanında ^{13}C spektrumunun da alınmasına bu ölçüdeki bolluk yol açmaktadır. Benzer şekilde EPR spektroskopisinde de yeteri yoğunlukta karbon atomu içeren radikaller içinde ^{13}C yarımalarının da gözlenebilmektedir. ^{12}C izotopunun spini sıfır olduğundan aşırı ince yapı yarılması göstermezken ^{13}C izotopunun aşırı ince yapı yarılması vardır. Bu özellik radikalın tanımlanmasında oldukça iyi bilgi vermektedir. Benzer durum %99.75 bolluktaki sıfır spinli ^{16}O izotopu ile 5/2 spinli ^{17}O ve %94.93 bolluktaki sıfır spinli ^{32}S ve %0.76 bolluktaki 3/2 spinli ^{33}S izotopları için de doğrudur. Öte yanda doğal bolluğu %99.63 olan ve spini 1 olan ^{14}N ile doğal bolluğu %0.368 olan ^{15}N izotopları aşırı ince yapı yarılmasına sahipse de yarılma değerleri farklı olduğundan izotopların spektrumları daha fazla bilgi verecektir.

İzotop spektrumlarının gözlenmesi radikalın tanımlanması, eşlenmemiş elektronun olasılık dağılımının belirlenmesi gibi oldukça değerli bilgiler verir. Şekil ??'da $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ tek kristalinde gama ışınlaması ile oluşan SO_3^- radikalının EPR spektrumunu vermektedir. Bu çizgi açıkça çekirdek spini sıfır olan atom veya atomlardan oluşan bir radikale aittir. Bu spektrumda sadece g değeri ölçülebilir. Spektrometre kazancı 200 ile 300 kat artırıldığında spektrumun iki kenarında 3/2 spinli ^{33}S izotopunun aşırı ince yapı çizgileri gözlenmektedir. Bu spektrum radikalın yapısı ile türü ve elektron yoğunluğunun dağılımı hakkında çok daha ayrıntılı bilgi vermektedir. Spektrumun incelenmesi sonunda SO_3^- radikaline ait olduğu belirlenmiştir. Çizgilerin ikiye yarılması, kristal simetrisine bağlı olarak gözlenen kristal yeri (site) nedeniyledir. Aynı radikalın kristal içinde farklı yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer işlemler diğer çekirdeklerin izotopları için de yapılabilir. Ancak aşırı ince yapı yarılması büyük olan izotoplar belirgin olarak ayrılırken, küçük yarılmaya sahip izotoplar şiddetli çizginin altında kalabileceğinden gözlenemeyebilir ya da uydu çizgi olarak görünebilir. [?, ?]

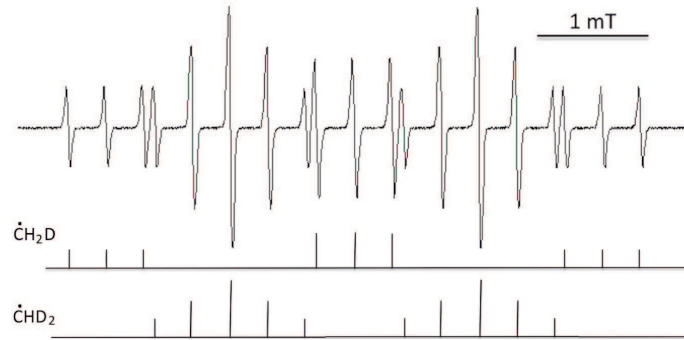
Doğal bollukta izotoplar hususunda bir molekülde izotopun hangi konumda ya da konumlarda olduğu belirlenerek çözümleme buna dayanarak yapılacaktır. Örneğin Şekil



Şekil 1.21: $K_2S_2O_5$ tek kristalinde gama ışınlaması ile oluşan SO_3^- radikalinin EPR spektrumu. Spektrometre kazancı düşük tutulduğunda merkezdeki şiddetli tek çizgi gözlenmektedir. Fakat spektrometre kazancı 300 kat arttırıldığında kenardaki dört çizgiden oluşan spektrum gözlenmektedir. Bu çizgiler spini $3/2$ olan ve doğal bolluğu %0.76 olan ^{33}S izotopundan kaynaklanmaktadır. Her bir ^{33}S çizgisinin ikiyeşerli olması kristal simetrisine bağlı olan *site* yarılmasıdır.

??'de verilen bazı organik moleküllerden benzende bütün C atomları özdeş olduğundan hangi ^{12}C atomunun ^{13}C izotopu ile değiştiğinin önemi yoktur, fakat pridim molekülünde durum farklıdır. Şekilde 1, 2 ve 6 numaralı C atomları özdeş, 3 ile 5 numaralı C atomları ayrıca özdeştir. Doğal süreçte her iki grupta da ^{13}C izotopu yer değiştirilir. Dolayısıyla eğer ^{13}C spektrumu ile ilgilenilecekse her iki özdeş grupta da bu izotopun bulunabileceği, yalnız 1, 2 ve 6 grubunda bulunma ihtimalinin diğer gruba göre 1.5 kat daha fazla olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Aşağıda bu durumu gösteren bir örnek üzerinde durulacaktır.

Izotoplar kimyasal reaksiyonlarla değiştirilebilir. İzotop değiştirme işlemi bazı çözüm zorluğu olan radikaller için gerekli olmaktadır. Böylece izotoplar doğal bolluklarından çok daha sayıda olacağından EPR spektrumlarında izotop spektrumu yeteri şiddette olacaktır. Örnek olarak Kripton matrisi içinde 85 K sıcaklıkta tuzaklanan %50 oranında D, (2H),



Şekil 1.22: Dötere metanın, CH_2D_2 , donmuş Kripton matrisi içinde gama radyasyonu sonunda oluşturduğu $\dot{C}H_2D$ ve $\dot{C}HD_2$ radikallerinin EPR spektrumunun deneysel verilerden yeniden üretilen spektrumu.

izotopu içeren döttere metanın, CH_2D_2 , gama radyasyonuna maruz bırakılması sonunda oluşan iki ihtimal radikal olan $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{D}$ ve $\dot{\text{C}}\text{HD}_2$ radikallerini verebiliriz, [?]. Molekülde H ve D izotopları eşit sayıda olduğundan spektrumunda çizgi şiddetlerinin eşit olması beklenir. Öte yanda tablo ??'de verilen bilgilerden H izotopunun çekirdek spini $1/2$ ve atomik aşırı ince yapı yarılmaması 50.68 mT, D izotopunun çekirdek spini 1 ve atomik aşırı ince yapı yarılmaması 7.78 mT olarak verilmiştir. Radikaller kimyasal olarak aynı olduğundan g değeri her tür radikal için aynı, ancak aşırı ince yapı yarılmaları farklı olacaktır. Doğal metil radikalinde, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, hidrojenin aşırı ince yapı yarılmaması 2.3 mT olarak ölçülmüştür. Atomik yarılmalarla ile oranlanırsa D atomunun yarılmaması 0.35 mT olarak bulunur ve gerçekten de spektrumlarda bu değer ölçülmüştür. Şekil ?? deneysel verilerden alınan aşırı ince yapı yarıлма değerleri ile yeniden üretilen bu iki tür radikalın spektrumunu ve çözümünü vermektedir. Aşırı ince yapı yarılmaması büyük olan ^1H izotopu, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{D}$ her iki radikalde önce 2.3 mT ile spektrumu 1 : 2 : 1 şiddet dağılımında üçe yarmakta, sonra spini 1 olan D izotopu her bir çizgiyi eşit şiddette üçe yarmaktadır. Diğer radikal olan $\dot{\text{C}}\text{HD}_2$ spektrumunda ^1H izotopu spektrumu eşit şiddette ikiye yarmakta, sonra D izotopu her bir çizgiyi 1 : 2 : 3 : 2 : 1 şiddet dağılımında beşe yarmaktadır, [?].

Benzer bir örnek olarak hidrojenlerden birisi D ile değiştirilen amonyum sülfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tek kristali içinde x-ışını ile oluşturulan amonyak, NH_2D^+ , radikali verilebilir. Bu radikalde ortalama aşırı ince yapı yarıлма değerleri $a_H = 25$ mT, $a_N = 19.4$ mT ve $a_D = 8.4$ mT olarak bulunmuştur. Bu radikalde önce iki özdeş hidrojen spektrumu 1 : 2 : 1 şiddetinde üçe, peşinden azot bu çizgileri 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 1 : 1 : 1 şiddetinde dokuz ve D izotopu bu dokuz çizginin her birisini tekrar üçe yaracaktır; sonuçta 27 çizgiden oluşan bir spektrum elde edilecektir, [?].

Doğal bolluktaki izotopların yanında moleküllerde izotop zenginleştirme işlemi, EPR spektroskopisi açısından spini sıfırdan farklı olan izotoplarla yapılır. Tablo ?? verileri dik-kate alınarak ve molekülün hangi konumundaki izotopun veya izotopların ne oranda değiştirildiklerinin bilinmesi ya da spektrumdan belirlenmesi sağlıklı bilgi ve çözümleme için gereklidir.