

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Cu^{+2} ve Co^{+2} İLE KATKILI RUTİLE (TiO_2)
TEK KRİSTALİNİN EPR TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Ali ZERENTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Cu^{+2} ve Co^{+2} İLE KATKILI RUTİLE (TiO_2)
TEK KRİSTALİNİN EPR TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Ali ZERENTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Cu^{+2} ve Co^{+2} İle Katkılı Rutile (TiO_2) Tek Kristalinin EPR

Tekniği İle İncelenmesi

YAZAR ADI : Ali ZERENTÜRK

Bu çalışmada iyon ekme tekniği kullanılarak, Cu^{+2} ve Co^{+2} iyonlarıyla katkılanmış rutile (TiO_2) örneklerinin düşük sıcaklıklarda (7-13 K) elde edilmiş EPR spektrumları incelendi. Her iki iyonun efektif spini $\frac{1}{2}$ ve çekirdek spinleri sırasıyla $\frac{3}{2}$ ve $\frac{7}{2}$ olduğu için, sadece Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşim terimi içeren bir spin hamiltonyeni kullanılarak deneysel veriler analiz edildi. Teorik analizlerde 2 farklı metot kullanıldı. Öncelikle efektif alan yaklaşımı benimsenerek lineer regresyon analizi ile her iki iyonun ait G ve A tensörünün özdeğer ve eksenleri bulundu. Her iki iyonun da örgü içerisinde Ti^{+4} iyonlarının yerine oturduğu sonucuna varıldı. Regresyon analizinin Cu^{+2} iyonları için güzel sonuçlar vermesine rağmen, Co^{+2} iyonları için yeterli kalmadığı görüldü. Bunun üzerine spin hamiltonyeninin tam diagonalizasyonu metoduna başvuruldu. Optimizasyon teknikleri ile deney sonuçlarını sağlayan en iyi parametre setlerine ulaşıldı. Bu uygulama sonucunda da katkılanılan iyonların Ti^{+4} iyonları yerine oturduğu teyit edildi. Deneysel spektrumlarda (101) ve $(10\bar{1})$ düzlemlerine ait verilerde merkezlerin birbirinden ayrışmasının, bu düzlemlerden yapılan 2^0 'lık kayma sonucunda oluştuğu teorik analizlerle ispatlandı. Elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

Kristalografik Eksenler	$[101]$	$[010]$	$[10\bar{1}]$
Kobalt			
G	2.1112	3.7217	5.8890
A (cm^{-1})	0.0040	0.0025	0.0142
^{63}Cu			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm^{-1})	0.0028	0.0032	0.0087
^{65}Cu			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm^{-1})	0.0031	0.0034	0.0092

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: EPR Analysis of Cu^{+2} and Co^{+2} doped Rutile (TiO_2)

Single Crystal

AUTHOR: Ali ZERENTÜRK

X band EPR spectra of Cu^{+2} and Co^{+2} doped rutile (TiO_2) with ion implantation was obtained at liquid helium (7-13 K) temperatures. Since both of the ions have $\frac{1}{2}$ effective spin and their nuclear spin $3/2$ and $7/2$ respectively, a relatively simple spin hamiltonian containing only electronic Zeeman and hyperfine terms was observed to be enough. Two different methods were used in theoretical analysis. Firstly, a linear regression analysis of spectra based on effective field approach was studied. Eigenvalues of G and A tensors of both ions were obtained. Eigenaxes of these tensors were estimated to align parallel to each other. By obtained symmetry of these tensors, it was concluded that both ions substitute for Ti^{+4} ion in lattice. It was realised that linear regression analysis based on effective field approach is not enough for analysing Co^{+2} spectra. Therefore all spectra were analysed again with exact diagonalization of spin hamiltonien and high accuracy results were reached. These results proved that both ions substitute for Ti^{+4} . Lastly, it was shown that the observed decomposition of paramagnetic centers in (101) and $(10\bar{1})$ planes of experimental spectra was due to a small misorientation of sample (2°) from the exact crystallographic planes. Obtained results are as follows:

Crystallographic axes	[101]	[010]	$[10\bar{1}]$
Co^{+2}			
G	2.1112	3.7217	5.8890
A (cm^{-1})	0.0040	0.0025	0.0142
$^{63}\text{Cu}^{+2}$			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm^{-1})	0.0028	0.0032	0.0087
$^{65}\text{Cu}^{+2}$			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm^{-1})	0.0031	0.0034	0.0092

TEŞEKKÜR

Merakla başlayan, inatla devam eden ve şimdilerde mutlu sona ulaştığını düşündüğüm bu tez çalışmamda, sürekli yanımda olan, daha önce – n , tez zamanına bağlı olarak monoton artan bir sayı olmak üzere- n kere sorulmuş bir soruya, $(n+1)$.kez yine sabırla cevap veren, ısrar ettiğim hatalı düşüncelerimi bıkmadan usanmadan tashih eden, takıldığım noktaları aşabilmem için, ıssız denizlerde kutup yıldızının denizcilere yol göstermesi gibi, bana sürekli yol gösteren değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ’a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

EPR konusundaki bilgi birikimini, verdiği ESR dersiyle istifademize sunan Sayın Doç. Dr. Bulat RAMEEV’e, tez çalışmama olan büyük katkılarından dolayı Sayın Dr. Fikret YILDIZ’a ve Sayın Arş. Gör. Sinan KAZAN’a, oluşturdukları arkadaşça ortam için GYTE Fizik Bölümünün tüm personeline, bu günlere gelesiye kadar maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen anne ve babama ve gösterdiği özveriden ötürü eşim Saadet Hanım’a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. EPR’NİN KUANTUM TEORİSİ	5
2.1 Yörünge Açısal Momentum	6
2.2 Spin Açısal Momentum	8
2.3 LS Çiftlenimi	10
2.4 Zeeman Etkileşimi	11
2.5 Aşırı İnce Yapı Etkileşimi	15
2.6 Spin Hamiltonyeni	17
3. DENEYSEL ALTYAPI	19
3.1 Deneysel Metod	20
3.2 İncelenen Örnekler	23
3.3 Deneysel Sonuçlar	24
3.3.1 Birinci Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar	24
3.3.2 İkinci Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar	28
3.3.3 Üçüncü Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar	32
4. EPR SPEKTRUMLARININ ANALİZİ	35
4.1 Regresyon Analizi	35
4.2 Efektif g ve A Değerlerinin Bulunması	37
4.3 g ve A Tensörlerinin Oluşturulması	39
4.4 Spin Hamiltonyeninin Tam Diagonalizasyonu	42
4.4.1 Rodrigue’nin Dönüşüm Formülü	43
4.4.2 Tam Diagonalizasyon Algoritması	43
5. REGRESYON ANALİZİ UYGULAMALARI	45

5.1 Cu Spektrumunun Regresyon Analizi	48
5.2 Co Spektrumunun Regresyon Analizi	55
5.3 Sonuçların Yorumlanması	58
6. TAM DİAGONALİZASYON ANALİZİ	59
6.1 Cu^{+2} Spektrumunun Tam Diagonalizasyon ile Analizi	66
6.2 Co^{+2} Spektrumunun Tam Diagonalizasyon ile Analizi	73
7. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	79
EK.1 Regresyon Analizi Program Kodları	80
EK.2 Tam Diagonalizasyon Program Kodları	82

SİMGELER DİZİNİ

E	Elektrik Alan
B	Manyetik Alan
ν	Frekans
r	Konum Vektörü
p	Lineer Momentum
L	Açısal Momentum
$\hbar$	Planck Sabiti
L_+	Yükseltgeme Operatörü
L_-	İndirgeme Operatörü
F	Kuvvet
$\vec{\mu}$	Manyetik Moment
S	Spin Açısal Momentumu
E_{so}	Spin-Orbit Etkileşim Enerjisi
$\hat{H}_{so}$	Spin-Orbit Etkileşim Hamiltoniyeni
ξ	Spin-Orbit Etkileşim Çarpanı
V	Elektrostatik Potansiyel
J	Toplam Açısal Momentum
g	Lande-g Faktörü
B_ç	Çekirdeğin Manyetik Alanı
B_{dış}	Dışarıdan uygulanan manyetik alan
$\vec{A}$	Vektör potansiyel
A^0	Dipolar etkileşim tensörü
a	İzotropik aşırı ince etkileşim tensörü
A	Toplam aşırı ince yapı etkileşim tensörü
$\vec{\sigma}$	Pauli spin operatörleri
γ	Jiromanyetik oran
ω	Açısal frekans
GG	G Kare tensörü
AA	A Kare tensörü
g_{eff}	Efektif g
A_{eff}	Efektif A (cm^{-1} biriminde aşırı ince yapı etkileşim sabiti)

T_{eff}	Efektif T (Gauss biriminde aşırı ince yapı etkileşim sabiti)
R	Rodrigue Dönüşüm matrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2-1 EPR deneylerinde enerjinin yayılımı	6
2-2 Stern-Gerlach deneyinin şematik gösterimi	9
2-3 Açısal momentumun vektör modeli	14
3-1 EPR Spektroskopisinde kullanılan statik (DC) manyetik alan ile mikrodalga radyasyonunun birbirine göre yönelimini	22
3-2 Rutile kristalinin yapısı	23
3-3 1. düzlemde merkezlerin birbirinden en çok ayrıldığı yönelimde elde edilen spektrum	24
3-4 1. düzlemde ölçüm alınan yönelimler içerisinde merkezlerin birbirine en çok yaklaştığı spektrum.	25
3-5 1. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonlarına ait piklerin merkezlere göre sınıflandırılması	25
3-6 1. düzlemde elde edilmiş kobalt iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları	26
3-7 1. düzlemde elde edilmiş bakır iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları	27
3-8 2. düzlemde merkezlerin üst üste düştüğü yönelimde alınan spektrum	29
3-9 2. düzlemde alınmış örnek bir spektrum	29
3-10 2. düzlemde elde edilmiş kobalt iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları	30
3-11 2. düzlemde elde edilmiş bakır iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları	31
3-12 3. düzlemde alınmış, Cu^{+2} iyonlarına ait nükleer kuadrupol piklerinin gözlendiği spektrum örneği.	32
3.13 3. düzlemde film geometrisinin ve dönme ekseninin gösterimi	32
3-14 3. düzlemde kobalt spektrumları	33
3-15 3. düzlemde spektrumları	34
4-1 Regresyon Analizinin grafiksel gösterimi	36
4-2 Örnek bir spektrum üzerinde g_{eff} ve T_{eff} 'in bulunuşunun gösterilmesi	39
5-1 (a-b) 1. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki	

merkezi için elde edilen teorik ve deneysel g-kare değerleri	49
5-2 (a-b) 2. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik ve deneysel g-kare değerleri	50
5-3 (a-b) 3. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik ve deneysel g-kare değerleri	51
5-4 (a-b) 1. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik ve deneysel A-kare değerleri	52
5-5 (a-b) 2. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik ve deneysel A-kare değerleri	53
5-6 (a-b) 3. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik ve deneysel A-kare değerleri	54
5.7 (a-f) Rutile (TiO_2) kristali içindeki Co atomlarının 3 düzlemde elde edilmiş deneysel G-Kare (gg) değerleriyle, regresyon analizi ile elde edilmiş teorik değerlerin grafikleri.	56
5.8 (a-f) Rutile (TiO_2) kristali içindeki Co atomlarının 3 düzlemde elde edilmiş deneysel T-Kare değerleriyle, regresyon analizi ile elde edilmiş teorik değerlerin grafikleri.	57
6-1 Teorik simülasyon ile elde edilmiş, kobalt atomuna ait enerji seviyelerinin manyetik alan ile değişimi.	61
6-2 İzinli geçiş enerjilerinin manyetik alanla değişimi	62
6-3 1. düzlemde manyetik alana karşılık izinli geçiş enerjilerinin değişimini ve 2 farklı merkeze ait piklerin iç içe girişini gösteren grafik	62
6-4-a: 1. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini	63
6-4-b: 1. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini	63
6-5-a: 2. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini	64
6-5-b: 2. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini	64
6-6-a: 3. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini	65

6-6-b: 3. düzlemde Co^{+2} iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini	65
6.7 (a-b): 1. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	67
6.8 (a-b): 1. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	68
6.9 (a-b): 2. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	69
6.10 (a-b): 2. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	70
6.11 (a-b): 3. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	71
6.12 (a-b): 3. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıyla değişimi	72
6.13 (a-b): 1. düzlemde Co^{+2} iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi	74
6.14 (a-b): 2. düzlemde Co^{+2} iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi	75
6.15 (a-b): 3. düzlemde Co^{+2} iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi	76

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
3.1: Deneylerin yapıldığı kristallografik düzlemler	24
7.1: Co^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarına ait 2 farklı merkez için elde edilen G ve A tensörünün kristallografik eksenlerde elde edilen özdeğerleri	77

1. GİRİŞ

Bilim tarihine farklı bir bakış açısıyla, çözülmeyi bekleyen ve çözülen fizik problemleri perspektifinden bakarsak görürüz ki, bilime en büyük katkı, bir çözüm ürettiği halde çözülmeyi bekleyen problem sayısını bir azaltan çalışmalardan değil, bunun yerine bu sayıyı onlarca arttıran çalışmalardan gelmiştir. Fizikte çözülmeyi bekleyen problemlerin sayısı 19. yy.'da ikiye kadar düşmüştü. Öyle ki, bu iki problem çözüldüğünde artık fizikçilere ihtiyaç kalmayacağı dahi düşünülüyordu. Hemen söylemek gerekirse, 19. yy. fizikçileri, kendilerine gerek kalmayacağını düşünmekte yanılmışlardı, zira çözecekleri iki problemin önlerine çözülmeyi bekleyen bir problem denizini çıkaracağını bilmiyorlardı. O gün bugündür, fiziğin çözmek zorunda olduğu problem sayısı bir daha hiç ikiye düşmemiştir. Çünkü çözülen her bir problem, çözülmeyi bekleyen problem sayısını bir azaltmak yerine, onlarca arttırmıştır.

19.yy. fiziğinin çözmek isteği iki problem kara cisim ışıması ve fotoelektrik etki idi. Bunların çözümü, bizim maddeyi ve davranışlarını anlayış tarzımızı temelinden sarsmış, alışılmadık bir dünyayı karşımıza çıkarmıştır. Maddeyi bu yeni anlayış tarzımız, bir çok zaman klasik anlayışımızdan o kadar farklıdır ki, deneylerle mükemmel uyuşan sonuçlar üretmesine rağmen, konuyu yeni öğrenen üniversite öğrencilerinden tutunda, oldukça saygın Feynman gibi fizikçilere kadar, tam olarak anlaşıldığı hiçbir zaman düşünülmemiş, saçma olarak nitelenmiş, fakat deneyleri analiz edebilmek için alternatifi bulunmadığından olduğu gibi kabul edilip, kullanılmış bir teoriye -Kuantum Mekaniğine- yollarımızı çıkarmıştır. 20 yy.'ın hemen başlarında spinin keşfi ile, bu genç teori eski ve yeni diye iki kısıma ayrılmıştır. Bütün maddelerin temel taşı olan atomların, atomların alt parçaları olan çekirdek ve elektronların davranışını anlayabilmek, ancak bu yeni kuantum teorisi ile mümkün olmasına rağmen, aradan geçen 70 yıllık sürede, hiç kimse ne yeni kuantum teorisini ne de spini tam olarak anladığını iddia etmiştir. Bu konu 20 yy. fizikçilerini o kadar çok uğraştırmıştır ki, çok rahatlıkla iddia edebiliriz, eğer 19.yy. fizikçilerinin yanılığısından ders almasalardı, 20 yy. fizikçilerinin birçoğu, spini ve kuantum mekaniğini anladığımız zaman evrenin bütün gizemini çözmüş olacağız diye iddiada bulunacaklardı.

Teorik olarak 1930'lu yıllarda Van Vleck tarafından öngörülen, deneysel olarak 1943 yılında Zaviovski tarafından gerçekleştirilen Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), önemini maddenin spininden kaynaklanan manyetik özelliklerini inceleyen bir metot olmasından alır. Katı hal fiziğinin en önemli spektroskopi metotlarından olan bu saha, her geçen gün bilimde meydana gelen gelişmelerle, daha büyük önem kazanmaktadır. Bu gelişmelerin başında spintronik çalışmalarını sayabiliriz.

Spintronik, elektronun yükünün yanında, sahip olduğu spin özelliğini de kullanarak, farklı uygulamalara sahip olabilecek cihazlar yapmak isteyen bir sahadır. Şu ana kadar elektronun yarı iletkenler içinde hep yük özelliğinden yararlanıldı. Örneğin, klasik bir mantık devresi tasarımında, akımın olup olmamasına göre, devre yalnızca iki farklı değer - 1 veya 0- değerleri almaktadır. Böylece devre başına 1 bitlik bilgi saklanabilmektedir. Buna karşılık olarak, bir kuantum mantık devresinde ise akımın olup olmamasının yanında, akımı oluşturan elektronların ne kadarının yukarı spin ve ne kadarının aşağı spin durumunda oluşuna bağlı olarak 0 ve 1 arasında birçok farklı değer alabilen, dolayısıyla çok daha fazla veri depolayan kubit denilen yapılar tasarlanmaktadır. Diyebiliriz ki, kubitlerin teknolojiye tam entegrasyonu ile, bilgisayarlar klasik elektronik tasarımla hayal dahi edilemeyecek hızlara kavuşacağı için, kırılamaz denilen birçok güvenlik algoritması kırılacak, askeri ve ekonomik birçok saha derinden sarsılacak ve dünya üzerinde yeni bir dönem başlayacaktır.

Spintronik temelli bir cihaz yapabilmek için 2 şey gerekmektedir: Birincisi, polarize olmuş spinlerden oluşan bir akım üretebilmek, ikincisi bu polarize olmuş spin akımına duyarlı bir sistem yapabilmektir. Birçok cihaz bunlara ek olarak spin polarizasyonuna bağlı olarak akımın büyüklüğünü değiştiren bir birime de sahiptir.

Polarize olmuş spin akımlarına duyarlı sistemler ferromanyetik malzemeler kullanılarak elde edilebilirler. GMR (dev manyetodirenç) temelli bir cihaz en basit şekliyle, 2 ferromanyetik tabaka ve bu tabakaları birbirinden ayıran başka bir tabakadan oluşur. Ferromanyetik tabakaların mıknatıslanmaları aynı yönde iken, orta tabakada ilerleyen bir akım daha rahat akarken, mıknatıslanmaların zıt yönde olması durumunda bu akımın göreceği direnç büyüyeceği için daha zor akacaktır. Bu iki durum arasındaki akım farkı oranı bazı cihazlarda %200'lere kadar çıkabilmektedir

ki, bu yapılar veri depolama teknolojisinde yeni bir çığır açmıştır. Bu prensibe göre çalışan bir aygıtla, 2002 yılında IBM 1.5 Gbit/mm² veri yoğunluğuna ulaşmıştır.

Spintroniğin yeni hedefi, spin temelli bir transistör yapmaktır ki bunun için oda sıcaklığında ferromanyetizma gösteren manyetik yarı iletken malzemeler gerekmektedir. Hali hazırda kullanılmakta olan bazı manyetik malzemeler yarı iletken özellik taşımasına rağmen, bu malzemelerin özellikleri kullanımda olan yarı iletkenlerden çok farklı olduğu için cihazlara entegre olmaları mümkün gözükmemiştir. Bu yüzden bilimsel araştırmaların yönü, manyetik olmayan malzemelere az miktarda manyetik iyon ekerek, manyetik yarı iletken malzemeler elde etmeye çevrilmiştir. Bu tip malzemelere, katkı iyonların miktarı az olduğu için seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (SMY) denmektedir. SMY’lerde ferromanyetizma ilk olarak Tohoku niversitesinden Hideo Ohno’nun hazırladığı Mn:GaAs rneğinde gözlenmiş, fakat Curie sıcaklığı çok düşük çıkmıştır. İlerleyen yıllarda bu konudaki araştırmalar güzel sonuçlar vermiş ve oda sıcaklığında ferromanyetizma gösteren birçok SMY malzeme bulunmuştur.

2003’te Moodera ve çalışma arkadaşları tarafından kobalt katkılı rutile örneklerinde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlendiği bildirilmiştir. Kısa sürede fizik dünyasının ilgisini çeken bu örnek üzerine, geçtiğimiz 4 yıl boyunca yüzlerce makale yayınlanmıştır. Bir kısmı teorik, bir kısmı deneysel olan bu çalışmalar, gözlenen ferromanyetizmanın mekanizmasını tespit üzerine yoğunlaşmıştır. Bu noktada araştırmacıların en büyük ihtiyaı, katkılandırma sonrasında örneklerin sahip olduğu kristal yapının net bir resmi olmuştur.

Bu tez çalışmasının konusu, bilim dünyasının ilgiyle takip ettiği, geçiş metal iyonlarıyla katkılandırılan rutile(TiO₂) rneklerinin, katkılandırma sonunda sahip olduğu kristal simetrisinin EPR tekniği ile araştırılmasıdır. İncelenen rnekte Co⁺² ve Cu⁺² iyonları bulunmaktadır. Bu çalışmanın sonucu, bu örneklerde oda sıcaklığında gözlenen ferromanyetizmanın teorik olarak çalışılmasında araştırmacılara büyük kolaylık sağlayacaktır.

Elinizdeki bu eserde, 7 bölüm bulunmaktadır. Okumuş olduğunuz bu bölümü takip eden 2. Bölüm’de EPR’nin kuantum teorisini, 3. Bölüm’de deneysel çalışmalarımızı, 4. Bölüm’de EPR spektrumlarının analiz metodlarını, 5. Bölüm’de

regresyon analizinin genişçe anlatımını ve deney sonuçlarının bu metodla analizini, 6. Bölüm’de ise spin hamiltonyeninin tam diagonalizasyonu ile elde edilmiş teorik simülasyonu, 7. Bölüm’de ise sonuçların yorumlanmasını bulacaksınız. 5. kısımda kullandığımız kodlar, Ek.1’de, 6. kısımda kullandığımız kodlar Ek.2’de verilmiştir.

2. EPR'NİN KUANTUM TEORİSİ

EPR manyetik momentlerin, elektromanyetik radyasyonlarla etkileşimininden faydalanarak, maddenin yapısı hakkında bilgi edinmeye çalışan bir spektroskopi çeşididir. Kuantum mekaniğinin prensipleri yoğun olarak kullanıldığı için, EPR'yi kuantum mekanik laboratuvarı olarak değerlendirmek te mümkündür.

Moleküllerin yapısı hakkındaki bilginin büyük çoğunluğu, moleküler emilim spektrumlarının incelenmesi ile elde edilmiştir. Bu spektrumlar, moleküller tarafından dalgaların hangi frekansta ve ne kadar emildiği incelenerek elde edilmiştir. Bu spektrumlardaki çizgiler (ya da diğer bir ifade ile bantlar), incelenen malzemenin enerji seviyeleri arasındaki geçişlere karşılık gelmektedir. Her çizgi veya bantın frekansı iki farklı durumun enerji farkına karşılık gelmektedir. Enerji seviyeleri diagramını çizdiğimizde görürüz ki, sadece belirli seviyeler arasında geçişler vardır, bu geçişler seçim kuralları dediğimiz bazı prensiplere uygun davranış gösterirler.

Bilindiği gibi, elektromanyetik dalgalar elektrik (E) ve manyetik (B) diye adlandırılan birbirine dik iki alandan oluşur: Bu alanlar aynı ν frekansı ile salınım yaparlar. Bu frekans dalgaının sahip olduğu özellikleri belirleyen en önemli faktördür. EPR'de kullanılan dalgaların frekansı 1-100 GHz. aralığında değişmektedir.

Elektromanyetik ışıının fotonlardan oluşmuşlardır ve serbest uzayda belirli bir ilerleme yönünde ışık hızıyla yayılırlar. Fotonlar hem enerji hem de momentum taşırlar. Dolayısıyla etkileştikleri sistemlerin sadece enerjisini değil momentumunu da değiştirirler. EPR tekniği ile gözlenen olayların birçoğu anizotropik özellik gösterir ve temelde fotonların momentum taşımalarıyla yakından alakalıdır. Çünkü fotonun malzemeye etkileşimi sırasında eğer sadece enerji emilimi olsaydı, enerjinin skaler bir nicelik olması açısından, yönelimden bağımsız bir spektrum elde ederdik. Fakat, gerçek hayatta bu şekilde değildir. Fotonların malzemeye etkileşmesinden elde ettiğimiz spektrumlar yönelime bağlıdır. Dolayısıyla, fotonların momentum taşıdıkları gerçeği, anizotropik EPR spektrumları ile de desteklenmektedir.

EPR’de genellikle anizotropik sistemler karşımıza çıkar. Bu sistemlerin herhangi bir özelliğini (örneğin spektroskopik yarıma faktörü, aşırı ince yapı etkileşim faktörü, vb....) matematiksel olarak tanımlayabilmek için 6 bağımsız parametre lazımdır. Bu 6 parametreden oluşturulacak 3×3 ’lük simetrik bir matrisin köşegenleştirilmesiyle (diagonalize edilmesiyle), ilgilenilen fiziksel değişkenlerin özeksen ve özdeğer takımı bulunabilir. Aşağıdaki şekilde EPR deneylerinde meydana gelen enerji akışının şeması görülmektedir.



Şekil 2.1. EPR deneylerinde enerjinin yayılımı

2.1 Yörünge Açısal Momentum

Klasik fizikte $\mathbf{r}$ konum vektörüne ve $\mathbf{p}$ lineer momentumuna sahip bir parçacığın sahip olduğu açısal momentum,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (2.1)$$

ile verilir. Dolayısıyla açısal momentumun bileşenleri,

$$L_x = yp_z - zp_y \quad (2.2)$$

$$L_y = zp_x - xp_z \quad (2.3)$$

$$L_z = xp_y - yp_x \quad (2.4)$$

şeklindedir. Kuantum mekaniksel olarak, bir maddenin sahip olduğu açısal momentumu da benzer şekilde, fakat bu sefer fiziksel büyüklüklere karşılık gelen operatörler cinsinden tanımlayabiliriz.

Uzay ve momentum bileşenleri arasındaki temel sıra değişme (comutation) bağıntıları şöyledir:

$$[x_i, x_j] = 0 \quad (2.5)$$

$$[p_i, p_j] = 0 \quad (2.6)$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (2.7)$$

Burada i,j,k indeksleri x, y, z bileşenlerini kastetmektedir. Diğer yandan temel sıra değiştirme bağıntılarını kullanarak açısal momentum bileşenlerini temsil eden operatörler arasındaki sıra değiştirme bağıntılarını çıkartırsak şu şekilde olduğunu görürüz:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k \quad (2.8)$$

Yukarıdaki şekilde yazılabilecek tüm farklı bağıntılar sembolik olarak tek bir eşitlikte özetlenebilir:

$$\vec{L} \times \vec{L} = i\hbar\vec{L} \quad (2.9)$$

Eğer fiziksel sistemimiz N tane parçacıktan oluşuyorsa, yukarıdaki bağıntılar her bir parçacık için ayrı ayrı geçerlidir. Açısal momentum operatörleri için sıra değiştirme bağıntıları en genel haliyle,

$$[\vec{L}_i^n, \vec{L}_j^m] = \begin{cases} 0 & \text{eger } n \neq m \text{ ise} \\ i\hbar L_k \epsilon_{ijk} & \text{eger } n = m \text{ ise} \end{cases} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir.

Açısal momentumun bileşenlerine ait sıra değiştirme bağıntılarının sıfır olmaması bize bu bileşenlerin aynı anda ölçülemeyeceğini söylemektedir. Dolayısıyla bir sistem ancak, açısal momentumun kendisi ve belirli bir yöndeki bileşeni ile tanımlanabilir. Bu yön genellikle z yönü olarak seçilir. Dikkat edilirse

$$[L^2, L_z] = 0 \quad (2.11)$$

olduğu için L^2 ve L_z aynı anda ölçülebilir. Aynı bağıntıyı L_x ve L_y bileşenleri içinde yazabiliriz.

Açısal momentum operatörünün kendisinin ve bileşenlerinin özdeğerlerini bulabilmek için basamak operatörlerinden faydalanırız. Bu operatörler

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlıdır. Bu operatörlere ait sıra değiştirme bağıntıları ise aşağıdaki gibidir:

$$[L_{\mp}, L_z] = \pm \hbar L_{\mp} \quad (2.13)$$

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z \quad (2.14)$$

$$[L^2, L_{\pm}] = 0 \quad (2.15)$$

Aynı anda ölçülebilen L^2 ve L_z operatörlerinin öz durumları Dirac notasyonu kullanılarak $|\ell, m\rangle$ keti ile temsil edilebilir. L_z operatörü bu kete etkidiği zaman

$$L_z |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle \quad (2.16)$$

ifadesine varılır. Burada, dikkat edilirse, $\hbar$, açısal momentum birimindedir ve L_z hermityen olduğu için, özdeğeri temsil eden m , reel bir sayıdır. Benzer şekilde L^2 operatörü $|\ell, m\rangle$ ketine etkidiğinde

$$L^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle \quad (2.17)$$

denklemi elde edilir. Basamak operatörlerinin etkisi ise aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.

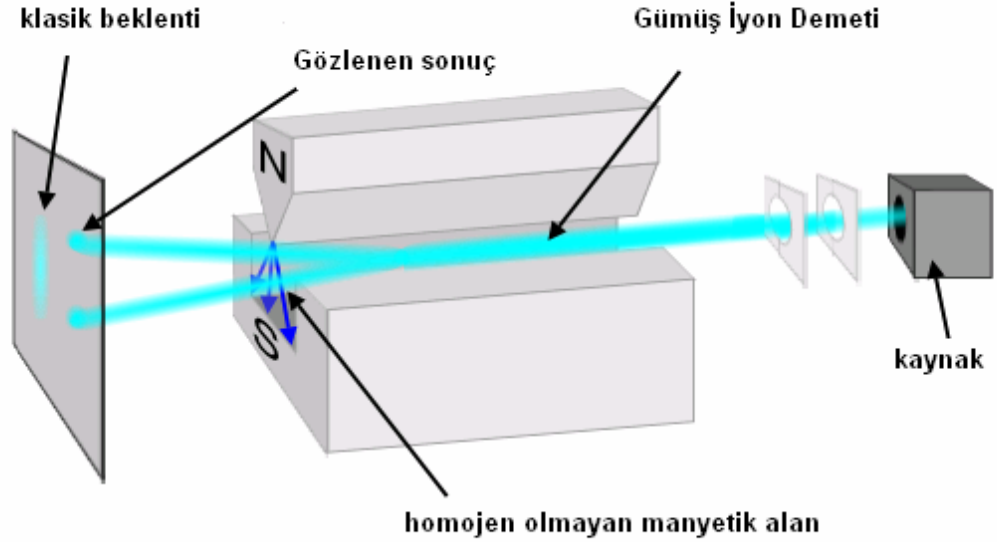
$$L_+ |\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\hbar |\ell, m+1\rangle \quad (2.18)$$

$$L_- |\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}\hbar |\ell, m-1\rangle \quad (2.19)$$

2.2 Spin Açısal Momentum

Yeni kuantum teorisi üzerine yazılmış hemen her kitap, elektronların spin dediğimiz bir açısal momentum taşıdığını gösteren Stern-Gerlach deneyiyle konuya giriş yapar. Bu deney, kuantum teorilerinin eski ve yeni diye iki kısma ayrılmasındaki en önemli etkidir. Spin açısal momentumunun keşfi, daha önceden anlaşılamayan birçok olayı, teorik olarak anlaşılır kılmıştır. Spinin klasik

karşılığının bulunmaması, bir diğer deyişle uzay ve momentum koordinatları cinsinden yazılamaması, anlaşılmasını zorlaştırmakta diğer taraftan da yeni araştırmalar ve yeni teoriler için bir merak noktası oluşturmaktadır.



Şekil 2.2: Stern-Gerlach deneyinin şematik gösterimi

Stern-Gerlach deneyi temel enerji seviyesinde bulunan gümüş iyonlarının sıcak bir kaynaktan fırlatıldıktan sonra, homojen olmayan bir manyetik alan ile yörüngesinden saptırılması esasına dayanır. Klasik beklentilerimize göre, her birisi, manyetik alana göre rastgele bir yönetime sahip olan iyonlar, ekranda sürekli bir çizgi oluşturmalıdır. Çünkü,

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \quad (2.20)$$

olduğundan dolayı, eğer alanı z-ekseni yönünde alırsak,

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} = \mu \cos \theta \frac{\partial B}{\partial z} \quad (2.21)$$

burada θ , alan ile manyetik moment arasındaki açıyı temsil etmektedir. İyonlar kaynaktan rasgele salındığı için, θ rasgele bir değere sahip olacak ve dolayısıyla ekranda bir çizgi görecektik. Fakat deney sonuçları bize devamlı bir çizgi değil de, iyonların ikiye ayrıldığı sonucunu vermektedir. Bu durum eski kuantum teorisiyle açıklanabilecek bir olay değildi. Birkaç yıl süren arayışlar, elektronun da spin

dediğimiz bir iç açısal momentuma sahip olduğu noktasında neticelendi. Bu yeni tip açısal momentumun, yörünge açısal momentumundan iki büyük farklılığı bulunmaktadır: Birincisi, yörünge açısal momentumu, tıpkı klasik mekanikte olduğu gibi uzay ve momentum değişkenleri cinsinden ifade edilebilirken, spin açısal momentumu için benzer bir model sıkıntılara sebep olmaktadır. Elektronu dönen homojen yüklü bir küre olarak düşündüğümüzde, gözlenen manyetik momente sahip olması için, kendi etrafındaki dönüş hızının ışık hızının iki katı civarında olması gerektiği iddia edilmiştir. Dolayısıyla bu modelden vazgeçilerek, spinin klasik bir karşılığının olmadığı yaklaşımı benimsenmiştir. Yörünge açısal momentumu ile spin açısal momentumu arasındaki ikinci fark, ilkinin kuantum sayıları tamsayı iken, ikincinin kuantum sayılarının buçuklu olmasıdır. Diğer taraftan bu farklılığın sonucu, yörünge açısal momentumu için $g = 1$ iken spin için $g \approx 2$ olmaktadır.

Bu farklılıkların dışında iki açısal momentum arasında çok büyük benzerlikler de vardır. Yörünge açısal momentumunun sağladığı bütün operatör eşitliklerini, spin açısal momentumu da sağlamaktadır. Bunları şu şekilde özetleyebiliriz.

$$[\vec{S}_i, \vec{S}_j] = \begin{cases} 0 & \text{eger } i \neq j \text{ ise} \\ i\hbar S_k \epsilon_{ijk} & \text{eger } i = j \text{ ise} \end{cases} \quad (2.22)$$

$$[S^2, S_z] = 0 \quad (2.23)$$

$$[S_{\pm}, S_z] = \pm \hbar S_{\pm} \quad (2.24)$$

$$[S_+, S_-] = 2\hbar S_z \quad (2.25)$$

$$[S^2, S_{\pm}] = 0 \quad (2.26)$$

$$S_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (2.27)$$

$$S^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \quad (2.28)$$

$$S_+ |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)}\hbar |s, m_s+1\rangle \quad (2.29)$$

$$S_- |s, m_s\rangle = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}\hbar |s, m_s-1\rangle \quad (2.30)$$

2.3 LS Çiftlenimi

Bilindiği üzere iki manyetik moment arasında bir etkileşim meydana gelir. Spin ve yörünge açısal momentumlarına da birer manyetik moment eşlik ettiği için,

bunlar arasında bir etkileşim meydana gelecektir. Bir çok durumda oldukça büyük olabilen bu etkiye, spin-yörünge çiftlenimi adı verilir. EPR’de sıkça karşımıza çıkan anizotropik olayların temelinde, bu etkileşim yatmaktadır. Matematiksel olarak, bu etkileşime karşılık gelen enerjiyi ve hamiltonyen terimini

$$E_{so} \approx \langle \psi | \xi \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi \rangle \quad (2.31)$$

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \hat{L} \cdot \hat{S} = \xi \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.32)$$

şeklinde gösteririz. Burada V , atomdan kaynaklanan elektrostatik alanın, elektrona uygulamış olduğu Coulomb potansiyelidir. Bir kristal için veya birçok atomun oluşturduğu bir sistem için, toplam etkiyi hesap etmek gerektiğinde, her bir elektronun gördüğü efektif potansiyeli kullanarak, bütün elektronlar üzerinden toplam alınır.

$$\hat{H}_{so} \approx \frac{1}{2m_e c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right) L_i S_i = \sum_i \xi_i L_i S_i \quad (2.33)$$

Özdurumların ve özdeğerlerin spin-yörünge çiftleniminin önemli olduğu durumlarda hesaplanması genellikle pertürbasyon teorileriyle yapılır. Böyle durumlarda, önce spin-yörünge etkileşimi olmadan, sistemin özfonksiyonları ve özdeğerleri bulunur. Ardından spin-yörünge çiftlenimi bir pertürbasyon olarak ilave edilir. Kolayca görülebileceği üzere $\vec{L} \cdot \vec{S}$ terimi için

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (2.34)$$

eşitliği yazılırsa,

$$\vec{L} \cdot \vec{S} | \ell m_s \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - m_s(m_s+1) \} | \ell m_s \rangle \quad (2.35)$$

sonucunu verir.

2.4 Zeeman Etkileşimi

Klasik olarak düşündüğümüzde, bir manyetik momentin, içinde bulunduğu dış manyetik alanla aynı yönlü yönelmesi, zıt yönlü yönelmesinden daha kolay

olduğu için, iki durumun potansiyel enerjileri arasında bir fark bulunur. Kuantum mekaniğin bakış açısından da durum farklı değildir. Açıklamak gerekirse, dış manyetik alan olmadığı zaman dejenere olan spinin iki farklı durumu, dış manyetik alan uygulanması ile farklı enerjilere sahip olurlar ve bu enerjilerin farkına eşit enerjide bir foton ile iki enerji seviyesi arasında geçişler uyarılabilir. Bu tip etkileşimler Zeeman etkileşimleri olarak anılırlar. Bu konuda yazılmış kitaplar incelendiğinde görülür ki, bu etkileşim, normal Zeeman etkileşimi ve anormal Zeeman etkileşimi şeklinde iki kısımda incelenir. Bu ayırım elektronun spininin henüz keşfedilmediği zamanlara dayanmaktadır ki, aslına bakılırsa, elektronun da bir spini olduğu ve dolayısıyla manyetik moment taşıdığı düşünüldüğü zaman, aynı fiziksel prensiplerle iki etki de anlaşılabilir. (Dereli, 2000, s:158)

Bir manyetik momentin, dış alan ile etkileşimin ifadesi

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{dış} \quad (2.36)$$

ile verilir. Buradaki manyetik moment,

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \sum_i (\mu_i^L + \mu_i^S) \\ \mu_i^L &= -\frac{e}{2m} \ell_i \\ \mu_i^S &= -\frac{e}{m} S_i \end{aligned} \quad (2.37)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu ifadeleri yukarıdaki eşitlikte yerine yazarsak,

$$V = \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.38)$$

ifadesine ulaşırız. Birçok alanlar için bu ifade spin-orbit etkileşiminin yanında çok küçük kalır. Dolayısıyla dış alanın sistem üzerine etkisini, zayıf alanlarda bir pertürbasyon olarak alıp inceleyebiliriz. Sistem üzerine etkiyen dış alan - $\mu_B B \ll \xi \hat{L} \cdot \hat{S}$ şartını sağlıyorsa, zayıf alan yaklaşımını geçerlidir. Bu şart gerçekleştiğinde sistem neredeyse $\hat{L} \cdot \hat{S}$ 'in öz durumlarında bulunur. Dolayısıyla $\hat{H} + \xi \hat{L} \cdot \hat{S}$ şeklindeki hamiltonyenin öz durumları başlangıç noktamızı teşkil eder. Toplam açısal momentum için,

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (2.39)$$

ve buradan da toplam açısal momentumun karesi için,

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.40)$$

ifadeleri yazılabileceğinden dolayı, spin-orbit etkileşim teriminin eşdeğeri

$$\xi \hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} \xi (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (2.41)$$

olarak bulunulur. Buradan anlaşılır ki sistemin içinde bulunduğu durum $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$ ve $\hat{J}_z$ in öz durumları ile tam olarak temsil edilebilir. Sistemin orbital açısal momentumu ℓ ve spin açısal momentumu s ise toplam açısal momentum

$$J: \ell+s, \ell+s-1, \dots, |\ell-s| \quad (2.42)$$

değerlerini alabilir.

Sistemin içinde bulunduğu j durumunun enerjisinde, spin-orbit etkileşiminden ötürü meydana gelen değişim şu şekilde bulunur:

$$\Delta E_{s-o} = \xi \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - s(s+1) - \ell(\ell+1)] \quad (2.43)$$

Spektroskopik amaçlar için kullanılan manyetik alanlar, birçok durumda zayıf alan şartını oldukça iyi sağlarlar. Bu yüzden, manyetik alan terimini pertürbasyon olarak inceleyebiliriz. Alan yönündeki manyetik momentin beklenen değeri

$$\langle \mu_z \rangle = -\langle J, m_j | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | J, m_j \rangle \mu_B / \hbar = -g m_j \mu_B \quad (2.44)$$

olur ki burada g Lande-g faktörüdür.

L ve **S**, **J** etrafında presesyon hareketi yaparken, aynı anda **J**'de dış manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapar. **L** ve **S** in **J** etrafındaki hareketi çok hızlıdır, dolayısıyla zaman içinde ortalamasını alırsak **J**'ye dik bileşenleri birbirini götürür ve geriye sadece **J** yönündeki bileşenler kalır. Denklem ile ifade edersek,

$$\hat{n} = \hat{J} / |\hat{J}| \quad (2.45)$$

olmak üzere,

$$\langle \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \rangle = -(\vec{L} \cdot \hat{n} + 2\vec{S} \cdot \hat{n}) \cdot \hat{n} \mu_B / \hbar \quad (2.46)$$

olur. Manyetik momentin z-bileşeni,

$$\langle \mu_z \rangle = -g \mu_B m_j = -g \mu_B J_z / \hbar \quad (2.47)$$

olduğu yazılırsa ve yukarıdaki denklemden,

$$g = \frac{\vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} = \frac{(\vec{J} - \vec{S}) \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|^2} = 1 + \frac{\vec{J} \cdot \vec{S}}{|\vec{J}|^2} \quad (2.48)$$

$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ olduğundan

$$|\vec{L}|^2 = |\vec{J} - \vec{S}|^2 = |\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S} \quad (2.49)$$

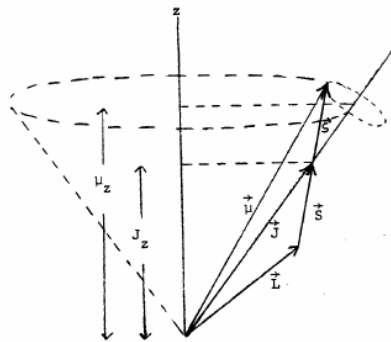
olur. $|\vec{J}|^2 = j(j+1)\hbar^2$ olduğu ve diğer operatörler için ilgili değerler yerine yazılırsa

$$\vec{J} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] \quad (2.50)$$

olarak bulunur. Bu değer Lande g-faktöründe yerine yazılırsa,

$$g = 1 + \frac{\vec{J} \cdot \vec{S}}{|\vec{J}|^2} = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.51)$$

sonucuna ulaşılır. Aşağıdaki şekilde açılal momentumun vektör modeli görülmektedir.



Şekil 2.3. Açılal momentumun vektör modeli

2.5 Aşırı İnce Yapı Etkileşimi

Çekirdek spini sıfırdan farklı olan atomların bulunduğu sistemlerde, Zeeman etkileşimiyle yarılan enerji seviyelerinin tekrar yarıldığı görülür. Bunun sebebi elektron spini ile çekirdeğin spini arasında meydana gelen dipolar etkileşim ve Fermi-kontak etkileşimi dediğimiz iki farklı sebebe bağlı olan etkileşimlerdir. Spini olan çekirdeklerin etrafında manyetik alan oluştuğunu söyleyerek bu konudaki incelemelerimize başlayabiliriz. Dolayısıyla rezonans şartı değişerek,

$$h\nu = g\mu_B(B_{dış} + B_{\check{c}}) \quad (2.52)$$

şekline dönüşür. Burada $B_{\check{c}}$ çekirdeğin sebep olduğu manyetik alanı temsil etmektedir. $B_{\check{c}}$ değiştikçe rezonansın meydana geldiği B_0 değeri değişmektedir. Burada önemli olan nokta $B_{\check{c}}$ nin kaç farklı değer alabileceğidir. Deneyler göstermiştir ki, çekirdek spininin her farklı durumunda $B_{\check{c}}$ farklı bir değer almaktadır. I spinine sahip bir çekirdeğin $2I+1$ tane farklı durumu olduğu için, ESR spektrumlarında, her enerji seviyesinin bu etkileşimlerle $2I+1$ farklı enerji seviyesine yarıldığı görülür. Yukarıda bu yarılmaların iki farklı kaynağı olduğunu söylemiştik. Şimdi ilk önce dipolar etkileşimi inceleyelim.

Orjinde bulunan bir manyetik momentin kendisinden r kadar uzakta sebep olduğu vektör potansiyel,

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_1 \times \vec{r}}{r^3} \right) \quad (2.53)$$

ve

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} \right) \quad (2.54)$$

bu alandaki ikinci bir momentin enerjisi klasik olarak,

$$E = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} \right) \quad (2.55)$$

şeklinde verilmiştir. Kuantum mekaniğinde de benzer bir ifade ile bu etkileşimi temsil edebiliriz. Tek fark enerji yerine hamiltonyeni ve momentler yerine onlara karşılık gelen operatörleri kullanmamızdır.

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B \gamma \left(\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right) \quad (2.56)$$

Bu ifadeyi uzay bağımlılığından kurtarmak için integral aldığımızda, $\ell \neq 0$ olan orbitaller için sorunsuzca,

$$\mathcal{H} = A_{xx}I_xS_x + A_{yy}I_yS_y + A_{zz}I_zS_z + A_{xy}(I_xS_y + I_yS_x) + A_{yz}(I_yS_z + I_zS_y) + A_{zx}(I_zS_x + I_xS_z) \quad (2.57)$$

ifadesine ulaşılır. Yukarıda geçen katsayıların açık şekli,

$$A_{\alpha\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B \gamma \left\langle \frac{3\alpha^2 - r^2}{r^5} \right\rangle \quad (2.58)$$

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B \gamma \left\langle \frac{3\alpha\beta}{r^5} \right\rangle \quad (2.59)$$

ile verilmektedir. Burada parantezler, integralleri temsil etmektedir. Dikkat edilirse yukarıdaki ifade tensörel bir şekilde daha kolay yazılabilir.

$$\mathcal{H} = \vec{I} \cdot A^0 \cdot \vec{S} \quad (2.60)$$

Dipolar etkileşimi temsil eden A^0 tensörü, simetrik ve izi sıfır olan bir matrisdir. Bu matrise, dipolar aşırı-ince etkileşim tensörü denilir. Simetrik olduğu için her zaman için diagonal formda ifade edilebilecek olan bu tensörün özdeğerleri sistemin anizotropik karakterini yansıtır.

Aşırı ince yapı etkileşimlerinin bir diğer türü, Fermi kontak etkileşimleridir. Açısal momentumun sıfır olduğu s orbitallerinde bulunan elektronlarda görülen aşırı ince yapı etkileşimleri bu türdendir. Kısaca açıklamak gerekirse, s orbitallerindeki yükler küresel simetrik bir dağılım gösterdiklerinden dipolar etkileşimler gösteremezler. Diğer taraftan kuantum mekaniksel yaklaşım ile elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı olduğu için, elektron ömrünün bir kısmını çekirdek içinde geçirir. İşte bu sırada Fermi kontak etkileşimleri meydana gelir. Diğer bir deyişle bu etkileşimlerin kaynağı, elektronun dalga fonksiyonu ile çekirdeğin dalga fonksiyonunun örtüşmesidir. Dolayısıyla kontak etkileşimi denilmiştir. Uygun hamiltonyen

$$\mathcal{H} = a \cdot \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.61)$$

şeklindedir. Burada,

$$a = \frac{2\mu_0}{3} g_e \mu_B \gamma |\psi(0)|^2 \quad (2.62)$$

dır. Dikkat edileceği üzere $a \propto |\psi(0)|^2$ olduğundan dolayı, sadece s elektronları için bu tip etkileşimler meydana gelebilir. Çünkü $\ell > 0$ olduğu durumlarda

$|\psi(0)|^2$ doğrudan sıfır olmaktadır. Dipolar ve kontak etkileşimlerini bir tek tensörle ifade edebiliriz:

$$A = A^0 + a \quad (2.63)$$

olmak üzere, aşırı ince yapı etkileşimine karşılık gelen hamiltonyen terimi,

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot A \cdot \vec{I} \quad (2.64)$$

şeklinde ifade edilir. A^0 izi sıfır olan bir tensör olduğu için

$$a = \frac{1}{3} \text{Tr}(A) \quad (2.65)$$

ifadesi ile isotropik aşırı ince yapı etkileşim sabiti elde edilebilir.

2.6 Spin Hamiltonyeni

Genel olarak baktığımızda, EPR spektrumları oldukça karmaşıktır. Bunun sebebi çok farklı fiziksel kaynağı olan elektronik geçişler olabileceği gibi, çekirdeğin manyetik momentiyile elektron spininin etkileşimi de olabilir. Spektrum çizgilerinin oluştuğu rezonans alanları, uygulanan mikrodalganın frekansı ile değişebileceği gibi, eğer sistem anisotropik bir yapıya sahip ise yönelime bağlı olarak da değişebilir. Bu karmaşık verilerin bir anlam ifade edebilmesi ancak temelde yatan fiziksel etkilerin iyi bir teorisiyle mümkündür. Enerji seviyelerimizi sadece kaydıran ve manyetik alan uygulanmasıyla değişmeyen etkileri, atomik hamiltonyen içinde bırakarak, sadece spin ile alakalı terimlerin bir araya toplandığı ifadeye spin hamiltonyeni denir. Bu matematiksel yapı, EPR spektrumlarını incelemek için mükemmel bir başlangıç noktasıdır.

Spin hamiltonyeninin hangi yapıda olacağı eğer teorik olarak ortaya konamıyorsa, sistemin sahip olduğu simetriden tahmin edilebilir. Bu yaklaşımın en büyük avantajı, nispeten daha az terim ihtiva etmesidir. Uygun katsayıların ve özeksen takımının bulunmasıyla, deneysel sonuçların çok büyük bir doğrulukla teorik olarak elde edilmesi mümkündür. Kristal geometrisi ve paramanyetik iyonların bu geometride nerede oturduğu bilinen sistemlerde gayet kolaylıkla teorik bir simülasyon yapılabilir. Fakat genelde elde var olan bilgiler yetersiz kalabilir. Bu durumlarda katsayıların ancak kabaca bir tahminini yapabiliriz. Her iki durumda da deneysel spektrumu uygun bir spin hamiltonyeni ile ilişkilendirmeye çalışırız.

Bir kristal içinde bulunan paramanyetik iyonların temel enerji seviyeleri, yakın komşuluğundaki diamanyetik atom veya iyonlardan kaynaklanan ve Ligand Alanı diye adlandırılan etkileşimlerinden dolayı, birbirine yakın bir grup elektronik seviyeden oluşurken diğer enerji seviyeleri bunlara göre oldukça yukarıdadır. Eğer bu grupta $2S+1$ tane enerji seviyesi var ise bunların davranışını “etkin spin” olarak tanımlayacağımız S ile açıklayabiliriz. Spin hamiltonyeni tarafından tanımlanan tüm farklı durumlar bu etkin spine bağlı bir davranış sergiliyorsa sistem sadece bu etkin spin ve çekirdek spini ile tanımlanabilir. Etkin spini göstermek için literatürde genellikle S sembolü kullanılmıştır. Etkin spin, sistemin gerçek spini olmayabilir. Yani malzemenin mıknatıslanması kullanılarak, Einstein-De Hass deneyinden hesaplanan spin ile etkin spin farklılık gösterebilir.

En genel haliyle spin hamiltonyeni içerisinde şu terimler yer alır:

1. Elektronik Zeeman Etkileşimi
2. Aşırı ince yapı etkileşimi
3. ince yapı etkileşimi
4. Çekirdek Zeeman Etkileşimi
5. Çekirdek Kuadrupole Etkileşimi

Bu etkileşimleri temsil eden fiziksel nicelikler tensörlerle ifade edilir. En genel haliyle ikinci dereceden bir tensörün 9 tane farklı elemanı olabilir. Fakat özeksen takımını belirleyebilirsek o zaman sadece 3 terimle etkileşimi ifade edebiliriz.

3. DENEYSEL ALTYAPI

EPR, ilk kez Zaviovski tarafından 1945 yılında gözlemlenmesinden sonra, teknik olarak kısa sürede kendisine geniş uygulama sahası bulmuş ve 1960'lara gelindiğinde EPR spektrometreleri ticari olarak pazarlanmaya başlamıştır. (Atherton, 1993) Şüphesiz ki bunda, maddenin en alt birimlerinden olan atom ve moleküller hakkında EPR tekniği ile elde edilebilecek bilgilerin, diğer tekniklerle elde edilememesinin büyük yeri vardır. Dolayısıyla konusu içine herhangi bir şekilde eşlenmemiş elektronlar giren başta biyoloji, fizik ve kimya olmak üzere, her saha EPR ile yakından ilgilenmiş ve ayrı ayrı birer uzmanlık sahası olarak gelişerek günümüze kadar gelinmiştir.

Manyetik rezonans dışındaki hemen hemen bütün spektroskopi yöntemlerinde, malzemeye etkileşime giren, elektromanyetik dalgaların elektrik alan bileşeni iken, manyetik rezonansa ise malzemeye etkileşime giren manyetik alandır. Dolayısıyla manyetik rezonans spektroskopisiyle, diğer yöntemlerle elde edemeyeceğimiz bilgiler elde ederiz.

Manyetik rezonans deneylerinde statik bir B alanı uygulanarak, malzemenin manyetik momentleri yönlendirilir ve enerji seviyelerinin arası açılır. Manyetik rezonans spektroskopisinde bir geçiş meydana gelebilmesi için örnek üzerine gönderdiğimiz mikrodalga radyasyonunun manyetik kısmı, örneğin manyetik momenti ile etkileşimi girebilmelidir. Diğer taraftan dış statik manyetik alan ile enerji seviyeleri açılan durumların, bu enerji seviyeleri arasındaki farka eşit enerji taşıyan bir foton ile uyarılmaları gerekir. Yani $hf = \Delta E$ olmalıdır.

Katı malzeme içindeki atomların elektronik yörünge açısal momentumunun, manyetik momentine katkısı çok küçüktür. Bu durumlarda manyetik momente ağırlıklı katkı spin açısal momentumundan kaynaklanır. Klasik bir benzetme ile elektronların spin manyetik momentlerini küçük bir mıknatıs gibi düşünebiliriz. Atomda bulunan elektronlar ve çekirdek, sahip oldukları net spin miktarınca, bir manyetik momente sahiptir. Söz konusu olan momentler elektronlardan kaynaklanıyorsa, birçok sistemde (dolu tabakalarda) elektronların spinleri zıt yönde

eşlendiği için, bu momentler birbirini götürür ve net manyetik moment sıfır olur. Dolayısıyla sadece eşlenmemiş (dolmamış tabakaya sahip) elektron barındıran örnekler, EPR ile incelenebilirler.

EPR’de kullanılan fotonların enerjileri çok küçüktür. Dolayısıyla sadece temel enerji seviyesinde bulunan ya da daha başka bir radyasyonla temel enerji seviyesine uyarılan malzemeleri inceleyebiliriz. Bu malzemelerin çeşitlerini ise şöyle özetleyebiliriz:

1. Katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller,
 2. Geçiş iyonları, aktanit iyonları,
 3. Katı, kristal veya cam yapılarda negatif iyon boşluğuna hapsedilmiş elektronlar, ya da elektron kopartılıp pozitif duruma getirilen iyonlar,
 4. Birden fazla eşlenmemiş elektron barındıran sistemler,
 5. İletkenlik elektronu barındıran sistemler, yarı iletkenler ve metaller.
- (Weil, 1994)

EPR spektrumlarının analizi, büyük miktarda, yükleri çevreleyen ortam hakkında bilgi sahibi olmayı, malzemenin sahip olduğu kimyasal yapıyı bilmeyi gerektirmektedir. Aslında bir başka bakış açısıyla, EPR spektrumu ile maddenin içinde bulunduğu ortam ve kimyasal yapısı hakkında bilgi etmek mümkündür. Bu iki analiz arasında kesin bir çizgi bulunmamaktadır. Yani birisi hakkındaki bilgi, öteki hakkındaki incelemeyi büyük ölçüde kolaylaştırmaktadır.

3.1 Deneysel Metod

Manyetik rezonans, kuantum mekanik prensipleriyle, tam olarak çözümü yapılabilen nadir problemlerden biridir. Bu kısımda, statik manyetik alan etkisindeki spin sistemlerinin farklı enerji durumları arasındaki geçişlerin, bu statik alana dik ve belirli bir frekansa sahip mikrodalga radyasyonu ile, uyarılabileceği gösterilecektir.

Bilindiği üzere zamana bağlı bir manyetik alan etkisinde bulunan bir manyetik momentin enerjisi,

$$\mathcal{H}(t) = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada manyetik moment, $\vec{\sigma}$, Pauli spin operatörleri cinsinden

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \gamma \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma} \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Farklı spin durumlarına ait enerji seviyelerinin $\hat{z}$ yönündeki statik bir manyetik alanla açıldığını düşünürsek,

$$\mathcal{H}_o = -\frac{1}{2} \gamma \hbar \vec{\sigma}_z \cdot \vec{B}_o \quad (3.3)$$

dolayısıyla,

$$\mathcal{H}_o = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_o \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

olur ki, açıkça görüldüğü üzere sistem farklı enerjilere sahip iki farklı spin durumunda bulunur. Yukarı spin ve aşağı spin durumları diye adlandırılan bu durumlar matematiksel olarak,

$$|\alpha\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ve } |\beta\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilmektedirler. Bu durumların sahip olduğu enerjiler,

$$E_{\uparrow} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_o \text{ ve } E_{\downarrow} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_o \quad (3.6)$$

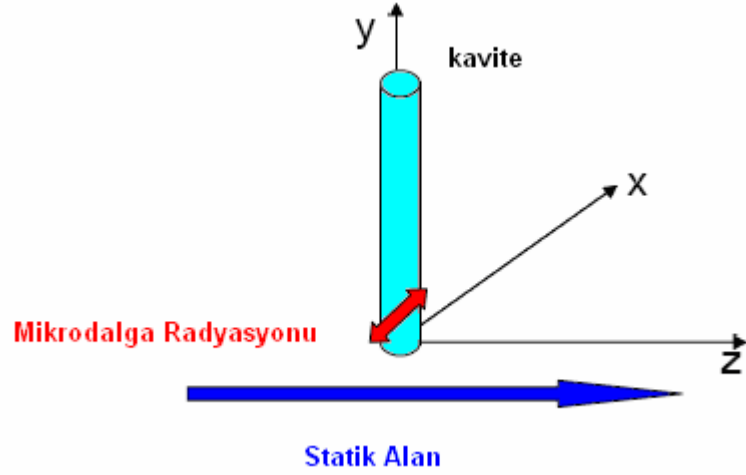
olarak bulunur.

Enerji seviyelerinin yarılmış olduğu bu durumda, statik alana göre oldukça zayıf zamana bağlı bir manyetik alanın statik alana dik olarak uygulandığını düşünelim. Bu alanın matematiksel ifadesi,

$$\vec{B}_1(t) = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, 0) \quad (3.7)$$

şeklindedir. Dolayısıyla spin sisteminin içinde bulunduğu tüm manyetik alan,

$$\vec{B}(t) = \vec{B}_o + \vec{B}_1(t) \quad (3.8)$$



Şekil 3.1: EPR Spektroskopisinde kullanılan statik (DC) manyetik alan ile mikrodalga radyasyonunun birbirine göre yönelimini

olur. Bu alanın eşitlik (3.1) yerine yazılması sonucu toplam hamiltonyen elde edilmiş olur. Zamana bağlı Schrödinger denklemi, bu hamiltonyen için tam olarak çözüme sahiptir. Bu çözüm aşağıdaki gibi

$$|\psi\rangle = c_1(t)|\alpha\rangle e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + c_2(t)|\beta\rangle e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \quad (3.9)$$

ifade edilebilir. Gösterilebileceği üzere, başlangıçta,

$$c_1(0) = 0 \text{ ve } c_2(0) = 1 \quad (3.10)$$

durumunda bulunan bir sistemin, herhangi bir t anında yukarı spin durumunda bulunma ihtimali,

$$P_1(t) = \frac{(\gamma B_1)^2}{[(\gamma B_1)^2 + (\omega + \gamma B_0)^2]} \sin^2 \left\{ \frac{1}{2} [(\gamma B_1)^2 + (\omega + \gamma B_0)^2]^{1/2} t \right\} \quad (3.11)$$

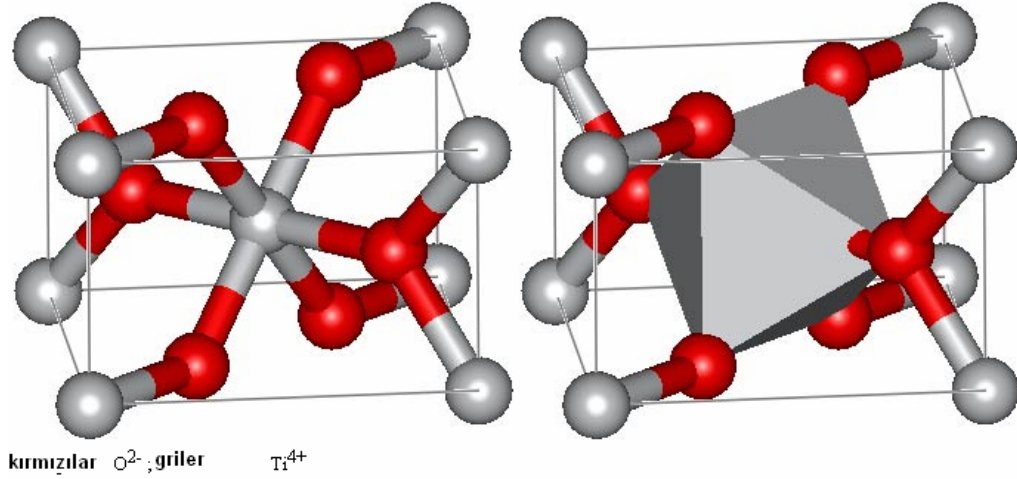
şeklindedir. (Mandl,1992) Hatırlanacağı üzere, $B_1 \ll B_0$ olduğu için, çoğunlukla bu ihtimal çok küçüktür, dolayısıyla durumlar arasında geçiş görülmez. Ancak,

$$\omega = -\gamma B_0 = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} \quad (3.12)$$

olduğu zaman, Eşitlik (3.11) deki payda iyice küçülür, geçiş ihtimali oldukça büyür ve farklı spin durumları arasında geçişler meydana gelir. Bu durum bilindiği gibi bir rezonans olayıdır. EPR spektroskopisinde bu rezonans olayından yararlanarak, incelenen örneklerin enerji seviyeleri, dolayısıyla manyetik parametreleri hakkında bilgi edinilir.

3.2 İncelenen Örnekler

Bu tez çalışmasında iyon ekme tekniği ile Co^{+2} ve Cu^{+2} iyonları ile katkılanmış rutile yapıdaki TiO_2 örnekleri kullanılmıştır. Örnek, (100) düzleminde kesilmiştir. Elde edilen EPR spektrumlarını analiz edebilmek için, Şekil 3. 2 de gösterilen rutile kristalinin yapısını bilmek gerekmektedir.



Şekil 3.2: Rutile kristalinin yapısı. Kırmızı küreler oksijen atomlarını, gri olanlar ise Ti atomlarını temsil etmektedir. Açıkça görüldüğü üzere birim hücrede 2 tane Ti atomu bulunmaktadır.

Yukarıdaki şekil incelendiğinde görülür ki, her bir Ti atomunun en yakın komşuluğunda, 6 tane oksijen atomu bulunmaktadır. Birim hücrede 2 tane Ti atomu yer almakta ve +4 değerlik taşımaktadırlar. Ti+4 iyonunun yarıçapı bulunduğu bileşiğe göre değişmekle beraber, en yakın komşuluğunda 6 atom bulunduğu zaman yaklaşık 0.75 Å olarak verilmektedir. Örnek içine katkılandırığımız iyonlar ise 0.79 Å (Co^{+2}) ve 0.87 Å (Cu^{+2}) yarıçaplarına sahiptir.

Rutile kristalinde katkılanırılan iyonların oturabileceği iki farklı örgü noktası bulunmaktadır. Bu ihtimallerden birisi katkılanırılan iyonun Ti+4 iyonunun yerine oturması (substitutional), diğeri ise arada bir yere (interstitial) oturmasıdır. Elde edeceğimiz örneğin fiziksel yapısı ve meydana gelen fiziksel etkileşimler bu iki durumda birbirinden farklı olacağı için, katkılanırılan iyonun örgü içerisinde nereye oturduğunun bilinmesi büyük önem taşımaktadır. EPR tekniği, araştırmacılara örneğin kristal simetrisinden faydalanarak, katkılanırılan iyonların tercih ettiği örgü

noktalarını tespit etme imkânı tanımaktadır ki, bu çalışmanın en önemli amaçlarından birisini teşkil etmektedir.

3.3 Deneysel Sonuçlar

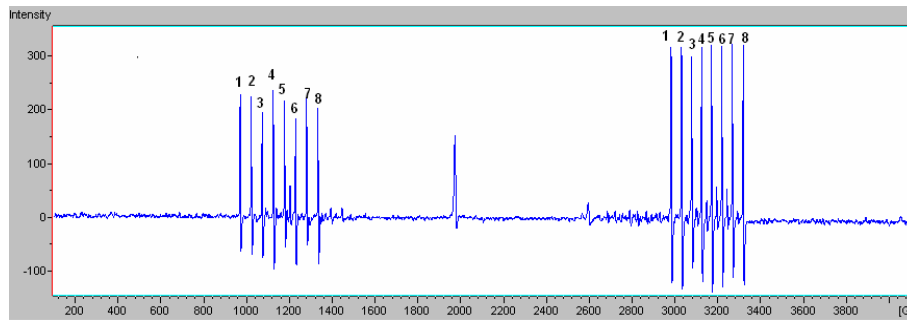
Bu çalışmada iyon ekme tekniği ile Co ve Cu ile katkılanırılmış TiO_2 (rutile) kristalinin düşük sıcaklıklarda (7-13 K), birbirine dik üç düzlemde EPR spektrumları kaydedildi. Düzlemler için kullanılan isimlendirme aşağıdaki Tablo 3.1’de görölmektedir.

Tablo 3.1: Deneylerin yapıldığı kristallografik düzlemler ve bu düzlemlere verilen isimler

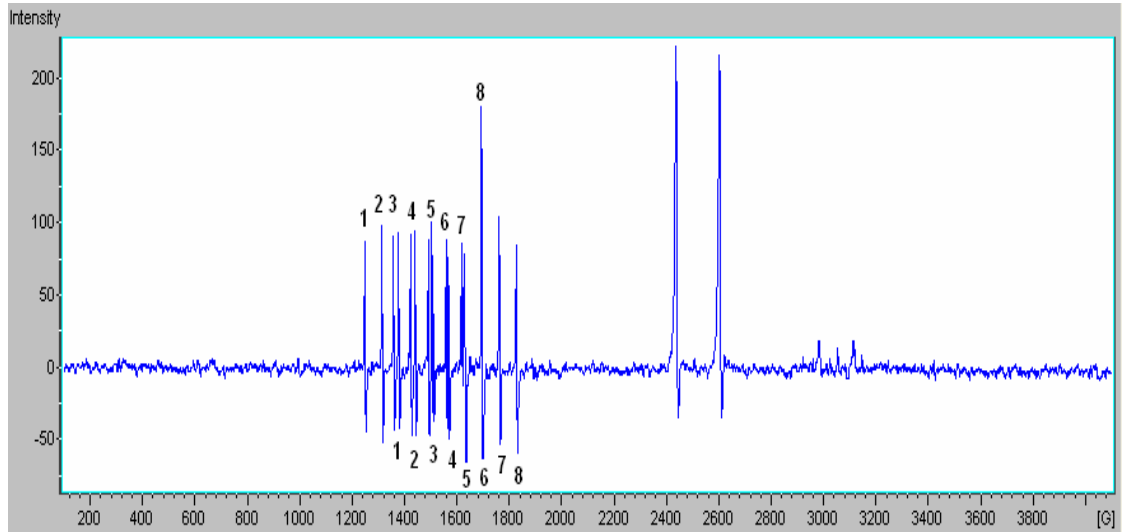
İsimlendirme	Kristallografik Düzlem
1. Düzlem	(010)
2. Düzlem	(101)
3. Düzlem	(10 $\bar{1}$)

3.3.1. Birinci Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar

Aşağıda Şekil3.3 ve Şekil3.4 sırasıyla birinci düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı iki merkeze ait piklerin birbirinden en çok uzaklaştığı ve birbirine en çok yaklaştığı durumlardaki spektrumlar ve bunlar üzerinde piklerin işaretlenmesi görölmektedir.

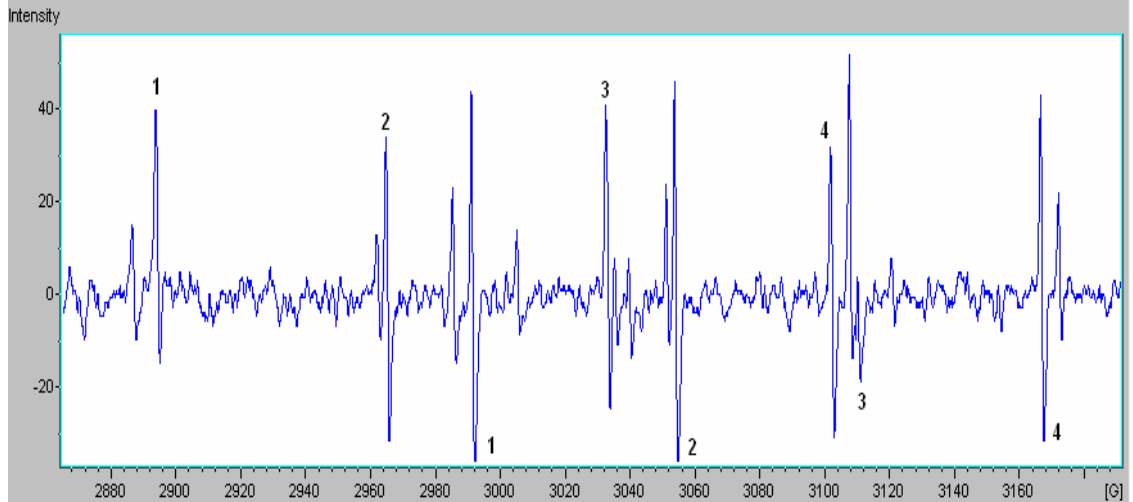


Şekil3.3: 1. düzlemde merkezlerin birbirinden en çok ayrıldığı yönelimde elde edilen spektrum. Spektrumun sol tarafında görölen pikler 1. merkeze, spektrumun sağ tarafında gözüken pikler ise 2. merkeze ait piklerdir. Beklenildiği üzere Co+2 iyonlarına ait 8 adet aşırı ince yarıma piki rahatça görölmektedir. Piklerin üzerindeki sayılar pik numaralarını göstermektedir.



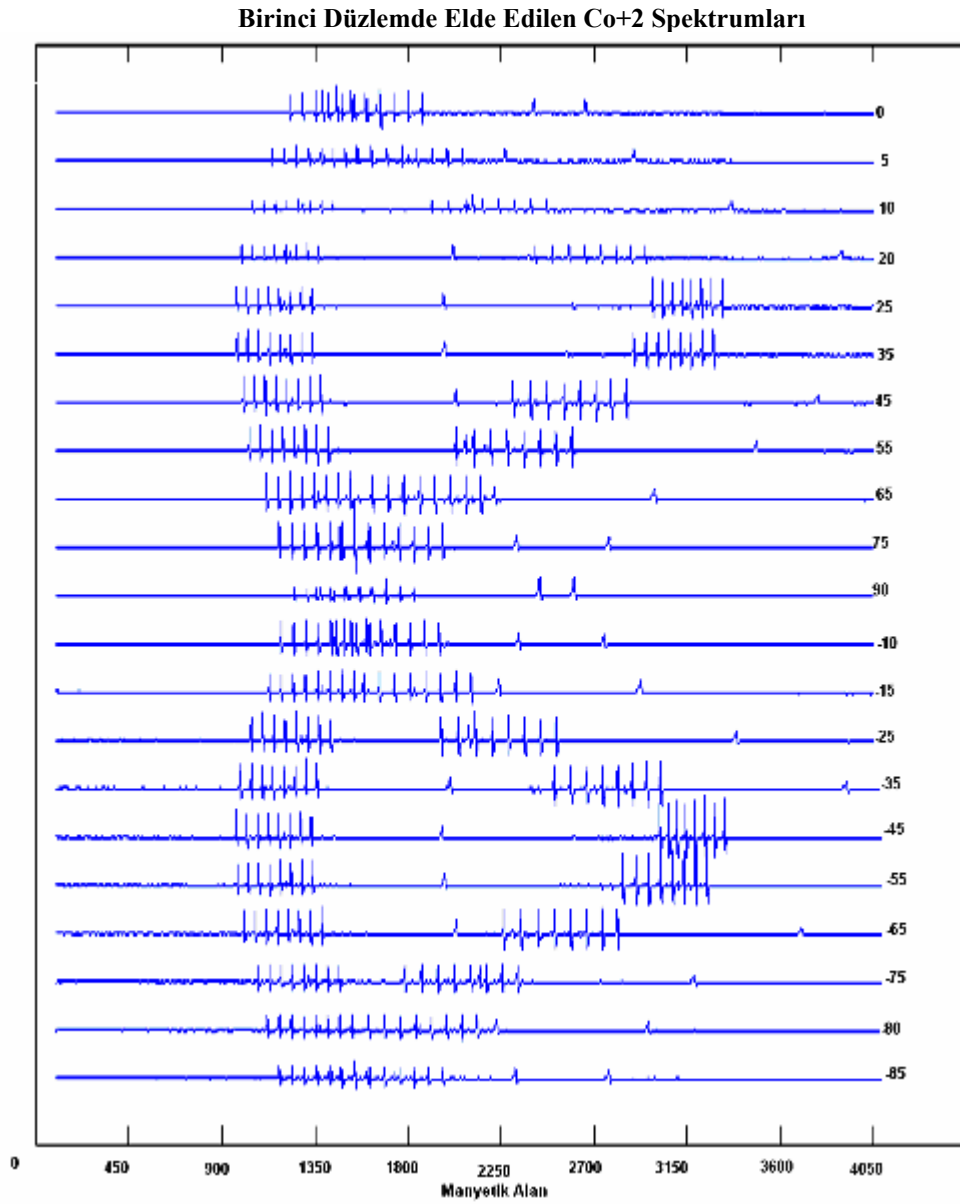
Şekil 3.4: 1. düzlemde ölçüm alınan yönelimler içerisinde merkezlerin birbirine en çok yaklaştığı spektrum. Açıkça görüldüğü üzere her bir merkeze ait en dıştaki iki pik (birinci merkez için 1 ve 2 numaralı pikler, 2. merkez için 7 ve 8 numaralı pikler) hariç, diğer pikler üst üste düşmüştür. Yapılan incelemeler sonucunda bu yönelimden 3^0 ileride merkezlerin bütün piklerinin tam üst üste düşeceği tespit edildi.

Şekil 3.5 de birinci düzlemde elde edilen Cu^{+2} piklerinin merkezlere göre sınıflandırılıp, numaralandırılması görülmektedir.

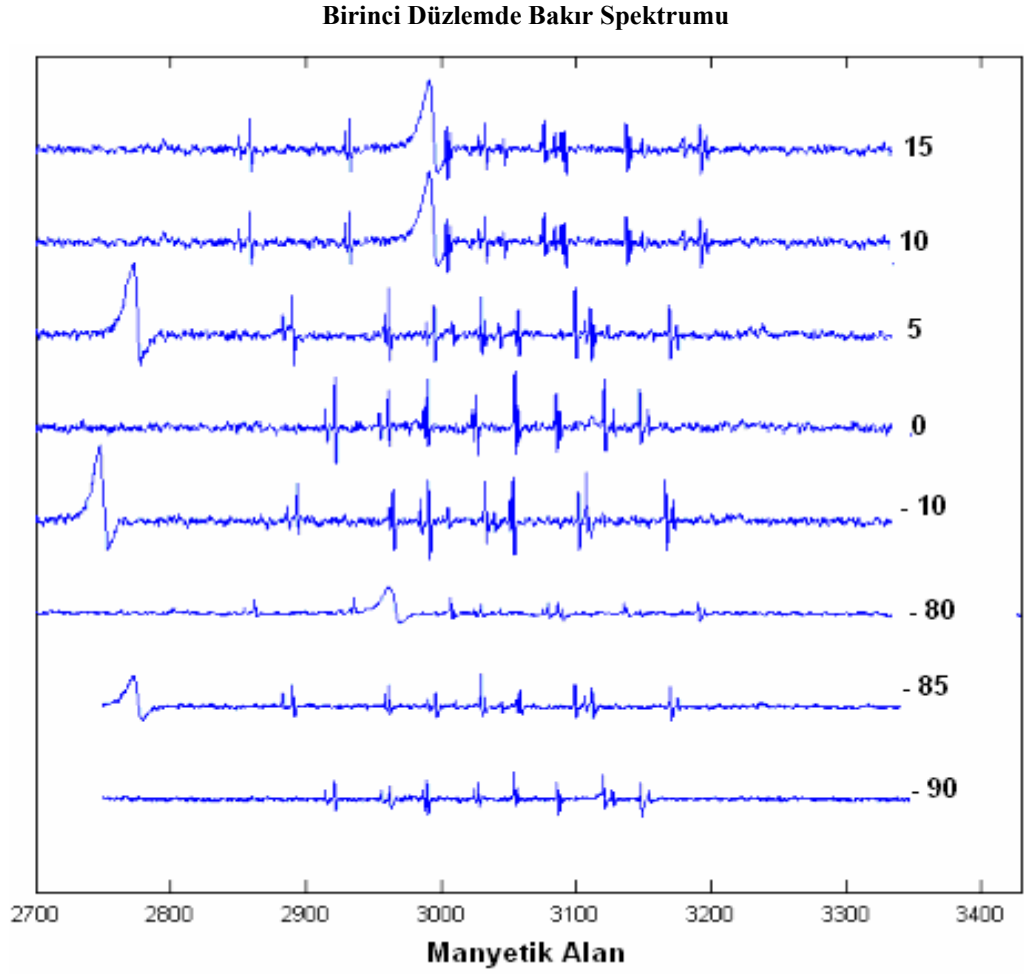


Şekil 3.5. 1. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonlarına ait piklerin merkezlere göre sınıflandırılması. 1 ve 2 numaralı piklerin solunda, 3 ve 4 numaralı piklerin sağında $^{65}\text{Cu}^{+2}$ izotop iyonuna ait pikler görülmektedir. Buradan anlaşıldığı üzere ^{65}Cu atomunun aşırı ince yarılmaya etkileşimi, ^{63}Cu atomunun aşırı ince yarılmaya etkileşiminden az miktarda daha büyüktür.

Aşağıdaki Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 de sırasıyla, birici düzlemde elde edilen tüm Co+2 spektrumları ve Cu+2 spektrumları görülmektedir.



Şekil.3.6. 1. düzlemde elde edilmiş kobalt iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları. Spektrumların kaydedildiği açı her spektrumun sağındaki rakamla belirtilmiştir. Düşey eksen soğrulan enerjinin magnetik alana göre türevi olup keyfi birimde verilmiştir. 2 farklı merkez olduğu ve merkezlerin arasında 90^0 açısı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7. 1. düzlemde elde edilmiş bakır iyonundan kaynaklanan EPR spektrumları. Spektrumların kaydedildiği açı her spektrumun sağındaki rakamla belirtilmiştir. Düşey eksen soğrulan enerjinin magnetik alana göre türevi olup keyfi birimde verilmiştir.

Şekil 3.6 dan da görüldüğü gibi kobalt iyonunun EPR spektrumları temelde sekizer pikli iki grup olarak ortaya çıkmaktadır. Bu piklerin eğri genişliği oldukça küçük olduğundan bu temel pikler arasında şiddetleri çok daha küçük olan ikincil pikler de birçok açıda ortaya çıkmaktadır. Açı değiştirildikçe bu iki temel grup içindeki pikler beraberce statik manyetik alan ekseninde kaymaktadırlar. Ancak iki grup farklı istikamette kaymaktadır. Diğer taraftan her bir grubu oluşturan sekiz pikin kendi aralarındaki mesafeler de açıyla birlikte değişmektedir. Bu şekle dikkat edilirse açı doksan derece ötelendiğinde gruplardan birinin yerini diğeri, öbürünün yerini de beriki almaktadır. Yani grupların rezonans alanları arasında doksan derecelik bir faz farkı var gibi gözükmemektedir. Her iki grubun şiddetinin birbirlerine

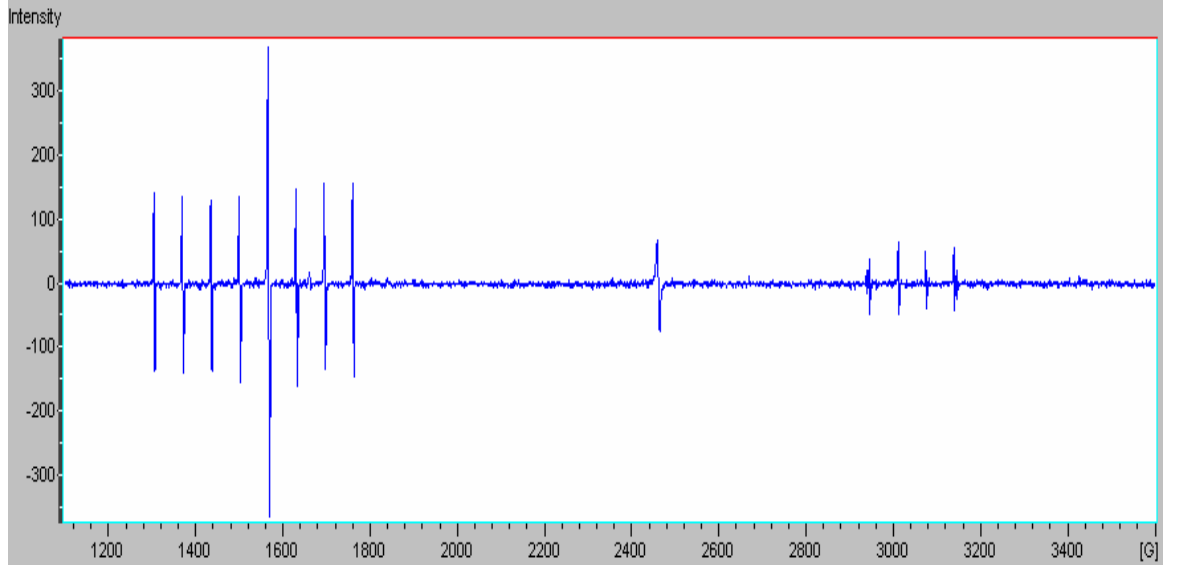
eşit olduğu da dikkat çeken bir diğer noktadır. Bu tür davranış sekizli grupların fiziksel olarak özdeş olmakla birlikte bu düzlemde birbirlerine göre doksan derece farklı olarak yönelmiş iki farklı merkezde oturan Co^{2+} iyonundan kaynaklanan EPR spektrumu davranışıdır.

Şekil 3.6'nın 2700-3500 G bölgesi incelendiğinde çok zayıf ve çok sayıda soğurma çizgisinin bulunduğu da farkedilir. O nedenle spektrometrenin elektronik kazancını yükselterek bu dar alan bölgesini daha yakından taradık. Sonuçlar Şekil 3.7 de verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi her hangi bir açıdaki spektrumlar çok ince sekiz adet şiddetli (göreceli olarak eşit şiddette) geçişler yanında bunların hemen yakınında ve bu şiddetli piklere oranla yaklaşık 1/3 şiddetinde ikinci sekiz geçiş grubundan oluşmaktadır. Bilindiği gibi Cu^{2+} iyonu genelde katı maddeler içinde 2 değerine yakın bir spektroskopik yarıлма faktörüne ve 3/2 olan çekirdek spinine sahip olduğundan 3000 G civarında ve birbirinden yaklaşık (maksimum) 100 G a kadar ayrılmış dört adet aşırı ince yapıli soğurma pikleri verir. Ancak Cu atomunun iki izotopu vardır ve bunlar ^{63}Cu ve ^{65}Cu olarak bilinir. ^{65}Cu 'ın doğal bulunma oranı ^{63}Cu ün üçte biri oranındadır. ^{65}Cu izotopu da gene yaklaşık ^{63}Cu izotopu gibi aynı g faktörü ve çok az farklı aşırı ince yapı etkileşmesi olmakla birlikte aynı çekirdek spini dolayısıyla birinci dörütlü aşırı ince yapı piklerine çok benzer ve 1/3 oranında spektrum verir. Bu durum Şekil 3.7 deki spektrumlarla uyum içindedir. Ancak burada da tıpkı Co spektrumunda olduğu gibi, fiziksel olarak özdeş olmakla birlikte geometrik olarak 90 derece farklı doğrultuda yönelmiş farklı iki merkezden gelmiş spektrumlar görünmektedir.

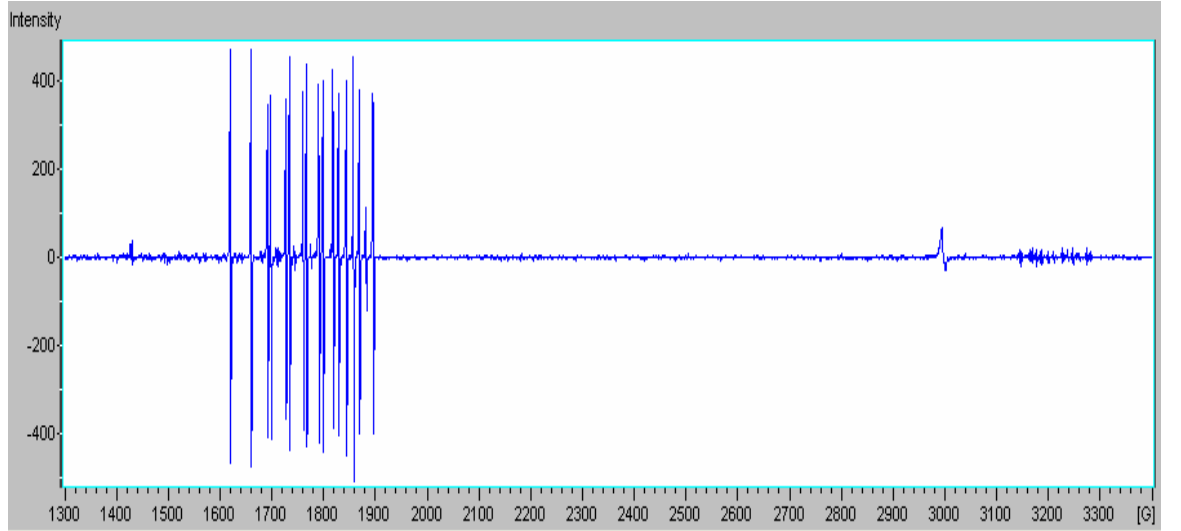
3.3.2. İkinci Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar

Bu düzlemde de Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanan EPR pikleri net bir şekilde takip edilebilmektedir. Birinci düzlemde merkezler arasında görülen 90° faz farkı, katkı iyonlarının Ti^{4+} atomlarının yerine oturduğunu düşündürmüştü. Dolayısıyla rutil kristalinin yapısı gereği, bu düzlemdeki bütün yönelimlerde merkezlerin üst üste düşmesi bekleniyordu. Fakat aşağıdaki spektrumlardan da görüleceği üzere merkezler birbirinden az miktarda ayrılmıştır. Bu ayrışmanın sebebi, kristal eksenleriyle eşit açı yapan bir düzlemde ölçüm almak yerine, bu

düzlemle birkaç derecelik açı ile kesişen başka bir düzlemde ölçüm almamızdır. Bu iki düzlemin kesişiminde bulunan yönelimlerde (Şekil 3.8) merkezlerin üst üste düştüğü gözlenmiştir. Bu yönelimlerden uzak açılarda (Şekil 3.9) genellikle birinci merkezin 3. piki ile 2. merkezin 1. pikinin örtüştüğü gözlenmiştir.

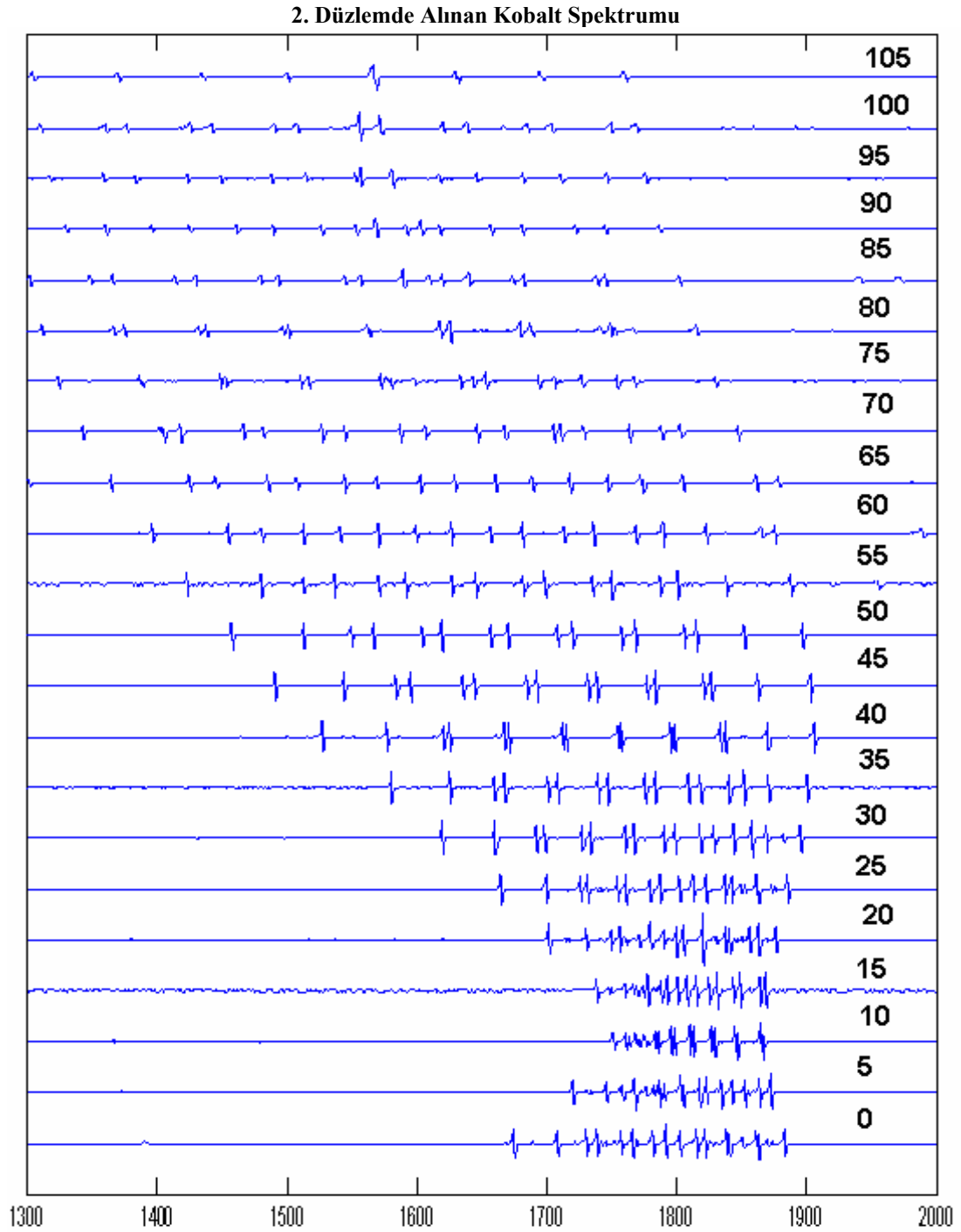


Şekil 3.8: 2. düzlemde merkezlerin üst üste düştüğü yönelimde alınan spektrum.



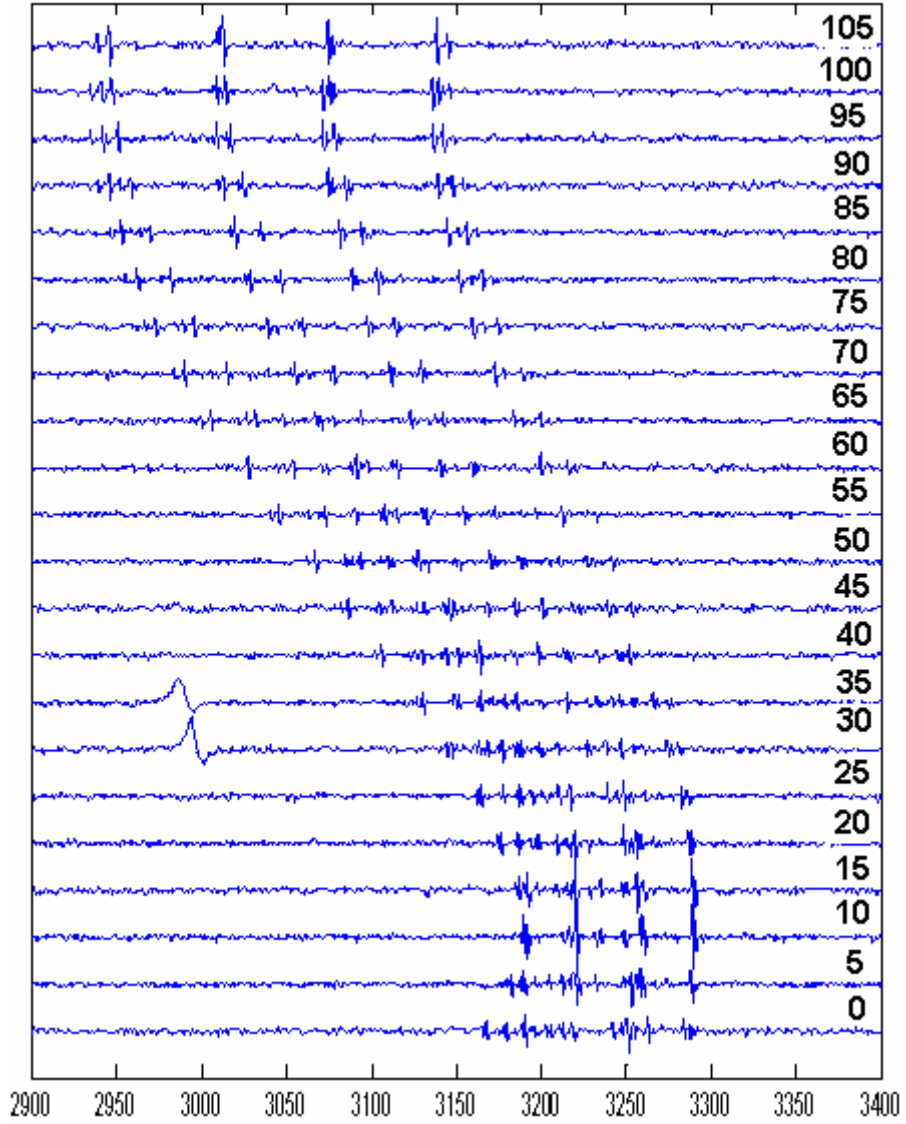
Şekil 3.9: 2. düzlemde alınmış örnek bir spektrum. Birinci merkezin 3. piki ile ikinci merkezin 1. piki neredeyse üst üste düşmüştür. Bu düzlemdeki hemen hemen bütün yönelimlerde benzer durum gözlenmiştir. Sol tarafta kobalt, sağ tarafta ise bakır pikleri görülmektedir.

Aşağıdaki Şekil 3.10 ve Şekil 3.11 de sırasıyla, ikinci düzlemde elde edilen tüm Co+2 spektrumları ve Cu+2 spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.10: 2. düzlemde 0° - 105° arasında 5° lik aralıklarla alınmış Co+2 iyonlarına ait spektrumlar. 105° yöneliminde merkezlerin üst üste düştüğü görülmektedir. Diğer açılarda birbirine özdeş 2 merkezin bulunduğu, bu iki merkezin birbirine paralel gittiği ve genelde 1. merkezin 3. piki ile 2. merkezin birinci pikinin üst üste düştüğü gözlenmektedir.

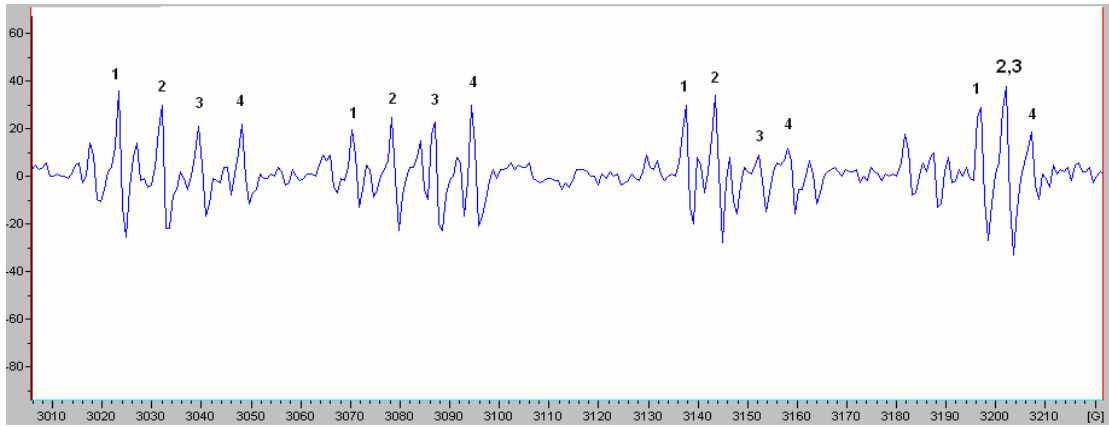
2. Düzlemde Alınan Bakır Spektrumu



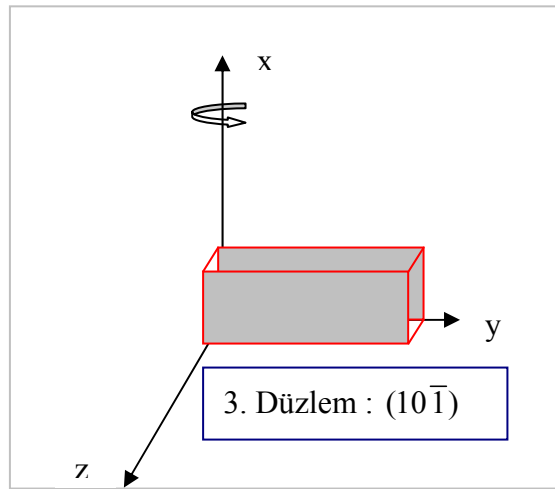
Şekil 3.11. 2. düzlemde 0° - 105° arasında 5° lik aralıklarla alınmış Cu^{+2} iyonlarına ait spektrumlar. 105° yöneliminde merkezlerin üst üste düştüğü görülmektedir. Diğer açılarda 2 merkezin bulunduğu, bu iki merkezin birbirine paralel gittiği ve birbirinden sadece 10 G civarında ayrıştığı gözlemlenmektedir. Dolayısıyla bu ayrışmanın açı kaymasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3.3. Üçüncü Düzlemde Elde Edilen Spektrumlar

İkinci düzlemde söylediğimiz her şey bu düzlem içinde geçerlidir. Üstüste düşmesini beklediğimiz iki farklı merkeze ait pikler az miktarda ayrılmıştır. Bu ayrışmanın sebebi, kristalin iki özekseniyle 45° açı yapan, diğer özekseni ise tamamen içine alan bir düzlemde (Şekil 3.13) dönmek isterken yine bu düzlemle birkaç derecelik açı ile kesişen, başka bir düzlemde ölçüm alınmış olmasıdır. Merkezler bu düzlemde de birbirine paralel gitmektedir. Bazı açılarda bakırın nükleer kuadrupole geçişleri gözlemlenebilmektedir. (Şekil 3.12)



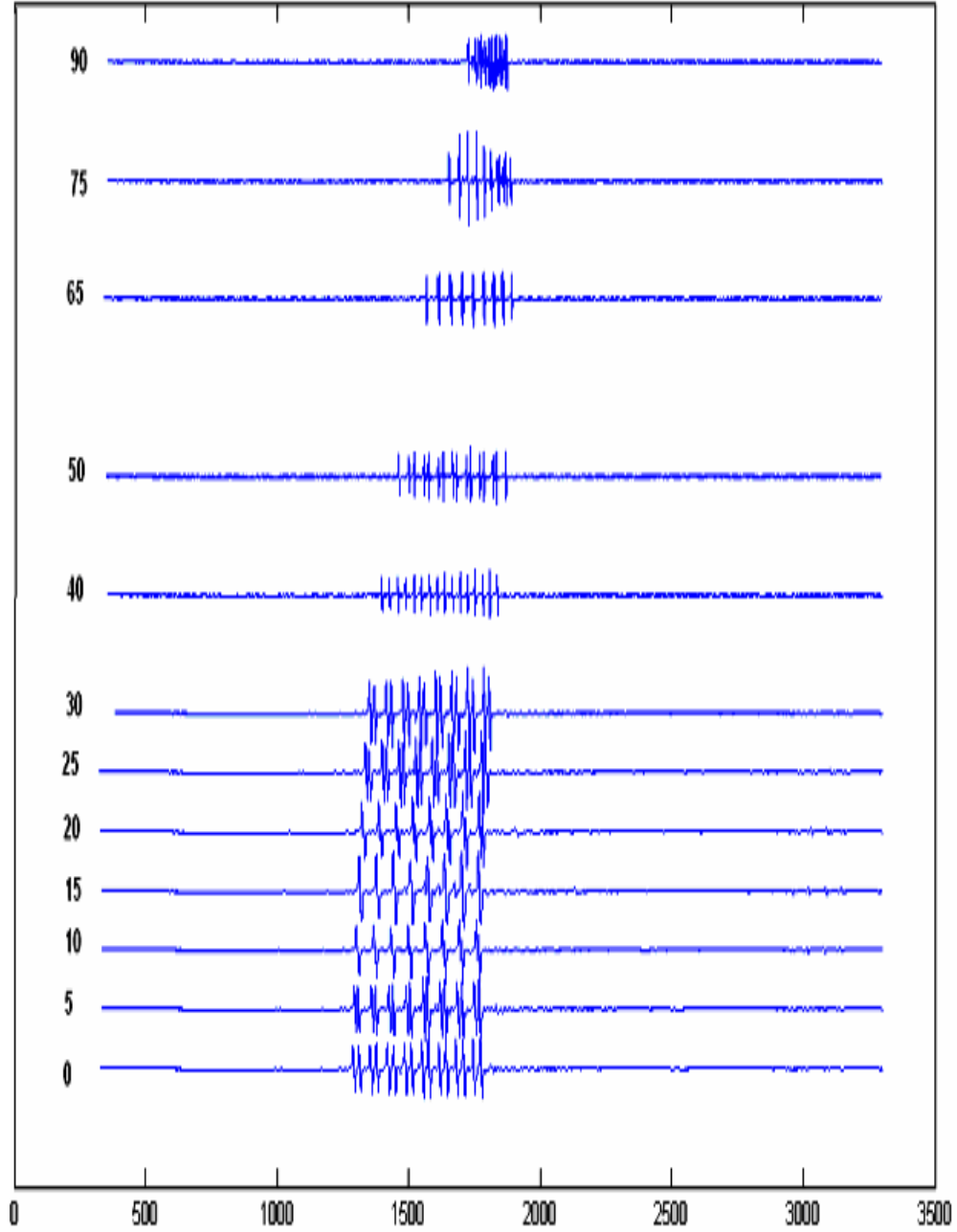
Şekil 3.12. 3. düzlemde alınmış, Cu^{+2} iyonlarına ait nükleer kuadrupol piklerinin gözlemlendiği spektrum örneği.



Şekil 3.13: 3. düzlemde film geometrisinin ve dönme ekseninin gösterimi

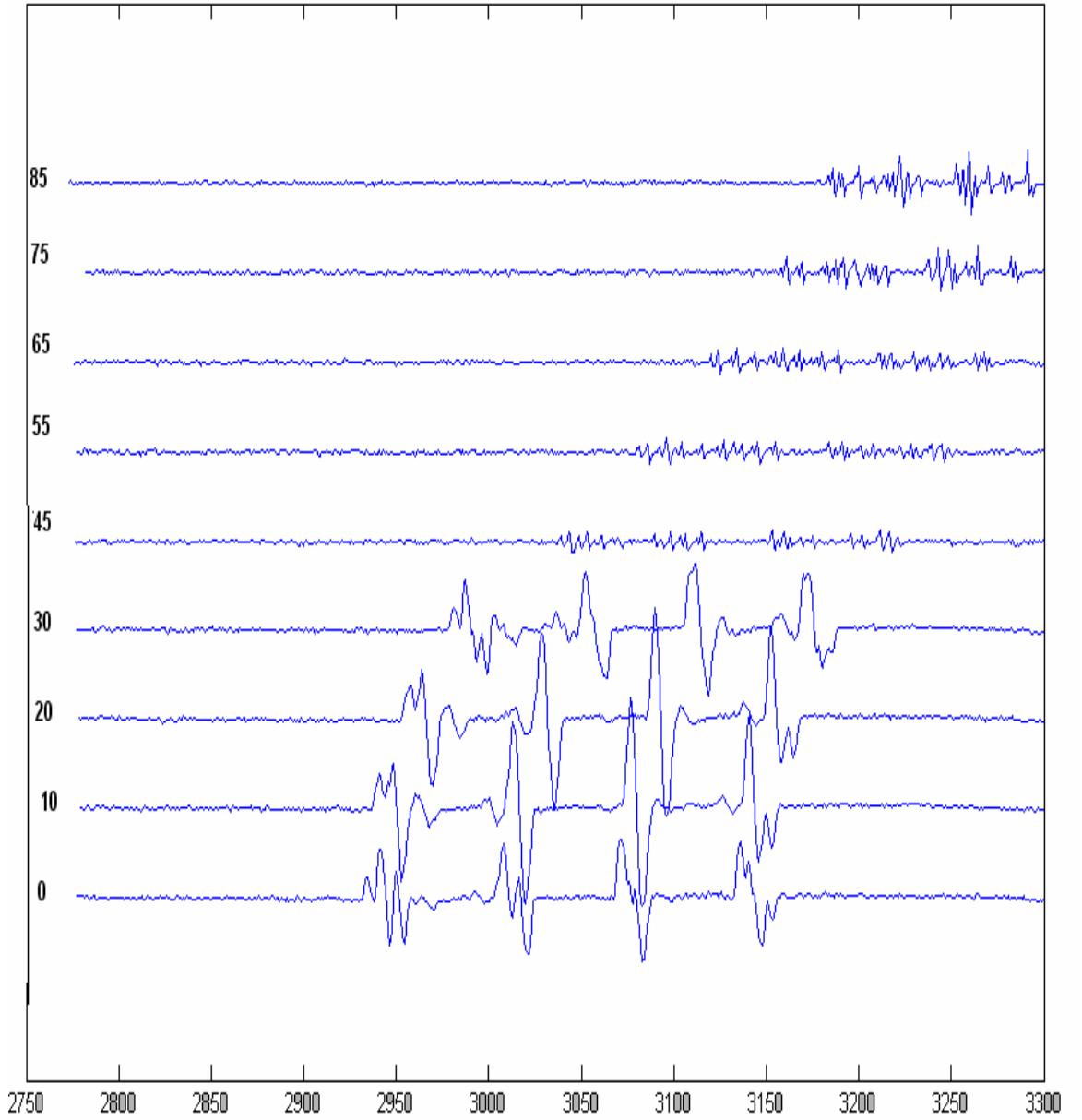
Aşağıdaki Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te sırasıyla üçüncü düzlemde alınan Co+2 ve Cu+2 iyonlarının EPR spektrumları görülmektedir.

Üçüncü Düzlemde Alınan Co+2 Spektrumları



Şekil 3.14: 3. düzlemde alınmış Co spektrumu. Tıpkı 2. düzlemdeki gibi 2 farklı merkezin birbirine paralel gittiği ve bazı açılarda üst üste çakıştığını görmekteyiz.

3. Düzlemde Alınan Cu Spektrumu



Şekil 3.15. 3. düzlemde alınmış Cu spektrumu. ^{63}Cu ve ^{65}Cu 'a ait pikler gözükmemektedir. 0° - 30° arası hızlı tarandığı için merkezlerin ayrıışmadığı ve dolayısıyla pik şiddetlerinin artmış olduğu gözlenmektedir. Birçok yönelimde 4 merkeze ait piklerin bulunduğu gözlemlenmektedir.

4. EPR SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

EPR spektrumları, incelenen malzemeye bağlı olarak, oldukça karmaşık olabilir. Özellikle aşırı-ince yapı, ince-yapı veya kuadropol etkileşimlerinin beraberce görüldüğü durumlarda, iyi bir analiz için, malzemenin yapısı hakkında detaylı bir bilginin yanında, ileri dereceden istatistik metotlar kullanmak gereklidir. Bu ise ancak bir bilgisayar programı ile mümkün olabilir. Bu kısımda bütün deneysel bilimlerde çok büyük bir öneme sahip bulunan regresyon analizinin ya da diğer ismiyle en küçük kareler metodunun EPR deneylerinde nasıl kullanıldığı ve spin hamiltonyeninin tam köşegenleştirilmesi ile EPR deneylerinin analizi anlatılacaktır.

4.1. Regresyon Analizi

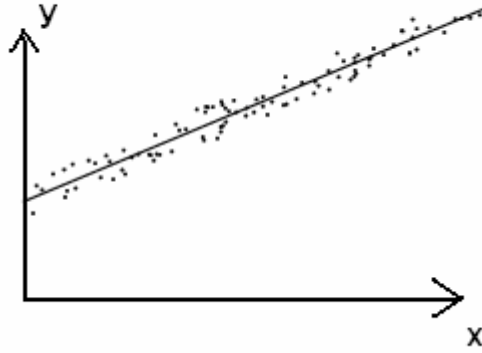
Bilindiği üzere n tane bilinmeyen içeren bir denklem sistemini çözebilmek için birbiriyle lineer bağımlı olmayan n tane denkleme ihtiyaç vardır. Bilinmeyen sayısı n 'den fazla sayıda denkleme sahip olduğumuzda ise, sistemin çözümünün olabilmesi için bu denklemlerin bir kısmının birbiriyle lineer bağımlı olması gerekir. Eğer bütün denklemler lineer bağımsız ise denklem sisteminin çözümü, n tane değişkenle n 'den fazla bağımsız denklem sağlanamayacağı için boş küme olur.

Şimdi deneysel çalışmaların analizinde sıkça karşımıza çıkan şu durumu düşünelim: Bir deney yapıyoruz ve sonucunda n tane parametreyi bulmayı hedefliyoruz. Sıfır hata ile deney yapmak imkânsız olduğu için, mümkün olduğunca çok deney yaparak, rasgele deney hatalarının etkisini azaltmak istiyoruz. Bu ise, n tane parametreyi içeren n 'den çok fazla sayıda denklem elde etmemize sebep olur. Dolayısıyla, bu denklemlerin tam çözümü imkansız olacaktır. Çünkü rasgele yapılan deney hataları denklemlerin birbiriyle lineer bağımsız hale gelmesine sebep olacaktır. Eğer sistematik bir hata yapmıyorsak, denklem sisteminin çözümünü bulabilmek için deney hatalarının rasgele olmasından faydalanarak, Şekil 4.1'den de görüleceği üzere, deney hatalarını minimize eden bir grafik çizerek sonuca ulaşırız. Bu ise en küçük kareler metodu da dediğimiz, regresyon analizi ile yapılır. Bu metot

bize bütün denklemlerle en uyumlu olan n tane parametreyi verir. Denklemlerimize yakından bakarsak,

$$\begin{aligned} y_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \\ y_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n \\ &\dots \\ y_m &= a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n \end{aligned} \quad (4.1)$$

şeklindedir. Burada n , aranılan parametre sayısını, m deneylerin tekrarlanış sayısını, x_i , aranılan i . parametreyi, y_i , deneyde gözlenen i numaralı fiziksel büyüklüğü temsil etmektedir. Dikkat edilirse bu denklemler matrisler kullanılarak tek bir denklem halinde ifade edilebilir.



Şekil.4.1: Deney sonucunda elde edilen verilerle (noktalar) , bunların en küçük kareler metodu ile işlenmesinden elde edilen bağıntının grafiği (sürekli çizgi)

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

Yukarıdaki matris değişkenleri ile denklem (4.1)'deki bağıntılar

$$Y = AX \quad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $m > n$, ve dolayısıyla $m \neq n$ olduğundan dolayı A matrisinin tersi yoktur. Fakat eğer eşitliğin her iki tarafını soldan A^T ile çarparsak,

$$A^T Y = A^T A X \quad (4.3)$$

eşitliğine ulaşırız. Buradaki $A^T A$ matrisi $n \times n$ boyutlu kare bir matris olduğundan dolayı eğer $\det(A^T A) \neq 0$ ise tersi vardır. Bu özellikten yararlanarak aradığımız X parametreler sütununu, MATLAB programında

$$X = \text{inv}(A^T * A) * A^T * Y \quad (4.4)$$

komutuyla buluruz. Burada $\text{inv}()$, MATLAB'da matrislerin tersini bulmak için kullanılan komuttur. Bu şekilde bulduğumuz X parametreleri, denklemleri aynı anda en az hata ile sağlayan settir. (Aktaş, B. 1978)

4.2. Efektif g ve A Değerlerinin Bulunması

Bilindiği üzere, g tensörü ve A tensörü genellikle anizotropik yapıdadır. Dolayısıyla farklı yönelimlerde elde edilen spektrumlar, birbirlerinden farklılık gösterirler. Her yönelimde farklı efektif g ve A değerleriyle karşılaşırız. Bu değerleri bilmek, bunlardan tekrar tensör ifadelerini oluşturabilmek için gereklidir.

Tek kristal örneklerine ait EPR spektrumlarında doğru bir analiz için mutlaka incelenen malzemenin kristal ve kimyasal yapısı hakkında bilgiye sahip olmalıyız. Ancak bu şekilde elde ettiğimiz spektrumdaki piklerin orijinini tahmin edebiliriz. Örneğin efektif spini S olan bir sistemde, Zeeman yarımalarından kaynaklanan $2S$ adet izinli EPR piki görülür. Diğer taraftan birim hücrede bulunan atom sayısı da önemlidir. Eğer kristalimizde, birbirinden farklı m tane paramanyetik merkez var ise görülecek pik sayısı (sadece Zeeman etkileşimleri göz önünde bulundurulduğunda) $m \times 2S$ tane olur. Bu piklerin bir kısmı aynı magnetik alanda rezonansa gelip üst üste düşebilir. Bu tip durumlarda spektrum iyice karmaşılaşır. Yapılması gereken en önemli işlerden biri, farklı merkezlere ait pikleri birbirinden ayırt etmektir.

Bütün spektrum incelenerek, kristal yapı içerisinde bulunan paramanyetik merkez sayısına ve efektif spin değerine, örnek hakkındaki bilgilerimiz ışığında, karar verilir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta incelediğimiz örnekte hangi tip etkileşimlerin var olduğudur. Örneğin Zeeman etkileşimleri ile yarılan enerji seviyeleri, $S > 1$ olan sistemlerde ince-yapı etkileşimleriyle, $I \neq 0$ olan sistemlerde ise aşırı ince yapı etkileşimleri ile tekrar yarırlırlar. Örneğin, $S_{\text{eff}} = 1/2$ ise ve merkez

sayısı 1 ise Zeeman enerji yarılımları arasındaki geçişlerden kaynaklanan 1 tane pik görülür. Eğer, $I=3/2$ ise, görülmesi gereken bu tek pik yerine, aşırı ince yapı etkileşmelerinden ötürü $2 \times 3/2 + 1 = 4$ adet pik görülür.

Enerji seviyelerinin tekrar tekrar yarıldığı durumlarda, tersten giderek, g_{eff} hesaplanabilir. Örneğin bizim incelediğimiz farklı metal atomları ile katkılanmış rutile örneğinin ESR spektrumunun bir bölgesinde 16 ana pik görülmektedir. Bunun hangi atomdan kaynaklandığını analiz edebilmek için ilk önce Rutile kristalinin yapısını bilmemiz gerekmektedir. Bu bilgi, bize her bir atom için 2 merkez bulunacağı konusunda kuvvetli bir tahmin yapmamızı sağlar. Dolayısıyla gördüğümüz 16 pikin sadece 8'i bir merkeze aittir. 8'e yarıma ise çekirdek spini $7/2$, elektronik spini $1/2$ olan bir atomun aşırı ince yapı etkileşimlerini işaret eder. Bütün bu bilgiler ışığında gördüğümüz piklerin spini ve çekirdek spini yukarıda anılan değerler olan Co atomuna ait olduğunu söyleriz.

Spektrumun hangi atoma ait olduğunu ve hangi etkileşimler sonucunda oluştuğunu tespit ettikten sonra asıl merakımız olan deneysel g_{eff} değerlerini artık hesap edebiliriz. Eğer efektif değer yaklaşımının geçerli olduğunu kabul edersek, enerji seviyeleri için

$$E_{m_S, m_I} = g_{eff} \beta H_z m_S + A_{eff} m_S m_I \quad (4.5)$$

eşitliğini yazıp, buradan da izinli geçişler için, ($\Delta m_S = \mp 1$, $\Delta m_I = 0$)

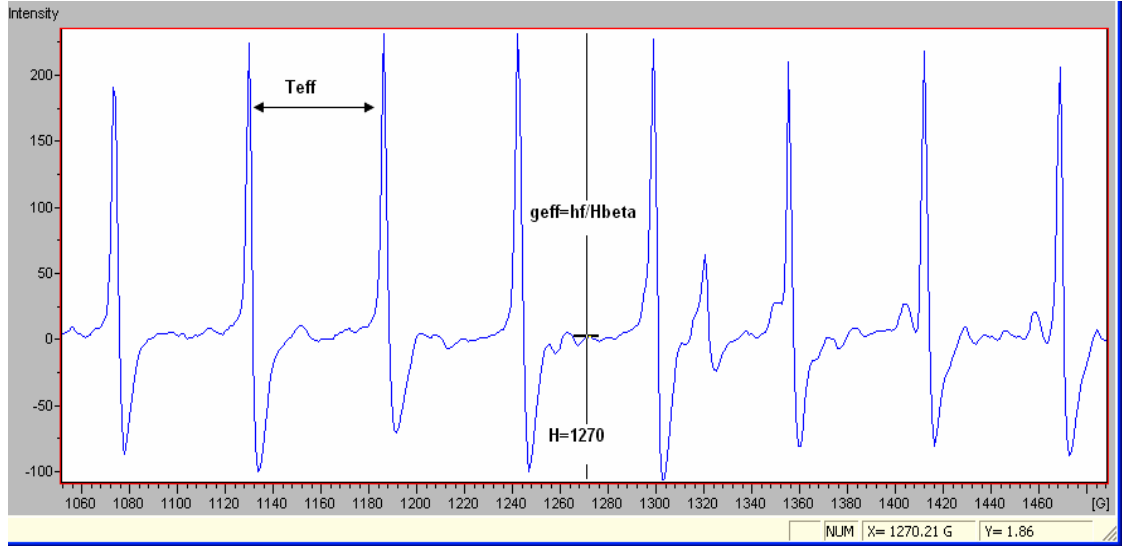
$$hf = g_{eff} \beta H_z + A_{eff} m_I \quad (4.6)$$

ifadesini elde ederiz. Bu denklem iki bilinmeyen içermekte, fakat elimizde 8 pikten gelen 8 denklem olduğu için lineer regresyon analizi kullanarak aradığımız değerleri doğruya en yakın şekilde elde edebiliriz. Bu metodu kullanarak, her bir yönelimdeki efektif g ve A değerlerini bulan MATLAB kodu Ek.1'de verilmiştir.

A_{eff} ve g_{eff} değerlerini hesaplamamanın bir diğer yolu ise, spektrumdan doğrudan hesaplamaktır. Şekil 4.2'den de görülebileceği üzere piklerin orta noktasının rezonans alanından g_{eff} hesaplanabilir. Bu Eşitlik (4.6)'nın bir sonucudur. Aynı şekilde iki pik arasındaki mesafe de bize T_{eff} değerini verir. Buradan da,

$$A_{eff} = g_{eff} \times T_{eff} \quad (4.7)$$

eşitliğinden A_{eff} hesaplanabilir. Fakat lineer regresyon analizi ile hesapladığımız değerler gerçeğe daha yakındır.



Şekil 4.2: Örnek bir spektrum üzerinde g_{eff} ve T_{eff} 'in bulunuşunun gösterilmesi

4.3. g ve A Tensörlerinin Oluşturulması

Elektronun manyetik momenti $\mu = -\beta_e \hat{g} \hat{S}$ olduğundan en genel şekliyle Zeeman etkileşiminin ifadesi

$$\mathcal{H} = \beta_e \tilde{g} H^T \hat{S} \quad (4.8)$$

olarak gösterilebilir. Burada $\tilde{g}$ nin bir tensör olduğunu vurgulamak gerekmektedir.

Farklı bir bakış açısıyla, $\tilde{g} \cdot H / g_e$ ifadesine efektif alan dersek,

$$\vec{H}_{\text{eff}}^T = \vec{H}^T \cdot \tilde{g}^T / g_e \quad (4.9)$$

olur. Buradan da efektif alanın büyüklüğünü

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{(\tilde{g}^T \vec{H})^T (\tilde{g}^T \vec{H})}}{g_e} \quad (4.10)$$

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\hat{n}^T (\tilde{g} \tilde{g}^T) \hat{n}}}{g_e} \vec{H} \quad (4.11)$$

olarak bulunur. Burada $\hat{n} = \vec{H} / H$ olarak tanımlanmıştır. Benzer şekilde efektif g için

$$g_{\text{eff}}^2 = \hat{n}^T (\tilde{g} \tilde{g}^T) \hat{n} \quad (4.12)$$

ifadesini elde ederiz. Bu ifade bize $\vec{g}$ 'nin $\vec{H}$ 'ın büyüklüğüne bağlı olmadığını fakat yönüne bağlı olduğunu söylemektedir. Dolayısıyla $\vec{H}$ 'ın kristalin özeksenleriyle yaptığı açı değiştikçe, efektif g değeri de buna bağlı olarak değişir. Aynı şekilde $\vec{H}_{eff}$ 'a ait bağının da bize söylediği çok önemli bir gerçek vardır. Spin açısal momentum $\vec{H}_{eff}$ yönünde kuantize olmuştur. Dolayısıyla $\vec{H}_{eff}^T \cdot \hat{S}$ ifadesi bize $m_s - S$ ten S'e değişmek üzere $H_{eff} m_s$ değerlerini verir. Yine dikkate değer bir nokta ise $\vec{g}$ tensörünün değil, $\vec{g}\vec{g}^T$ ifadesinin ölçülebilir değişken olarak karşımıza çıkmasıdır. Bir başka deyişle EPR tekniği ile $\vec{g}$ tensörünü değil ancak $\vec{g}^2$ tensörünü ölçebiliriz. Buradan karekök alarak bulacağımız tensör ise $\vec{g}$ değil $(\vec{g} + \vec{g}^T)/2$ tensörüdür. Maalesef literatürde bu farka yeterince vurgu yapılmamış ve bulunan değerler sanki $\vec{g}$ tensörüne aitmiş gibi aktarılmıştır. İki tensör arasındaki en önemli fark teoride bulunan $\vec{g}$ tensörünün simetrik olması zorunlu değilken, $(\vec{g} + \vec{g}^T)/2$ tensörünün daima simetrik olmasıdır. (Weil, 1994) Bu noktayı bir yana bırakarak işlemlerimize devam edersek, rastgele seçilmiş kartezyen bir koordinat sisteminde $\vec{g}^2$ tensörünün efektif değerleri aşağıdaki ifadeden bulunur.

$$\vec{g}^2 = \begin{bmatrix} n_x & n_y & n_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} gg_{xx} & gg_{xy} & gg_{xz} \\ gg_{yx} & gg_{yy} & gg_{yz} \\ gg_{zx} & gg_{zy} & gg_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Burada n_x, n_y, n_z seçtiğimiz koordinat sisteminde, manyetik alanın doğrultman kosinüslerini temsil etmektedir. Dolayısıyla birim vektörü tanımlamaktadır. $\vec{g}^2$ tensörünün bileşenlerinin fiziksel karşılığı ise şu şekildedir: Örneğin gg_{xy} , manyetik alan y yönünde iken tensörün x yönündeki katkısını temsil etmektedir.

$\vec{g}^2$ tensörünü doğru bir şekilde oluşturabilmek için, birbirinden farklı üç düzlemde mümkün olduğunca çok ölçüm yapılmalıdır. Deney hatalarının istatistiksel olarak rastgele dağıldığını kabul ederek, tensörümüzde bulunan birbirinden bağımsız 6 parametreyi lineer en küçük kareler metodunu uygulayarak bulabiliriz. Böylece deneyimize en iyi uyan parametre setini bulmuş oluruz.

Üzerinde durulması gereken noktalardan birisi, ölçüm yaptığımız düzlemlerin birbirine dik olma zorunluluğunun olmamasıdır. Birbirine paralel olmamak kaydıyla üç farklı düzlemde yapılan ölçümler gg tensörünü bulmak için yeterlidir. Öte taraftan genellikle EPR deneyleri birbirine dik üç düzlemde ölçüm yaparak gerçekleştirilir. Bu pratik bir zorunluluktan kaynaklanmaktadır. Film boyutlarını düşündüğümüz zaman, o boyutlarda 90° yi ölçmek herhangi bir dar açıyı ölçmekten daha kolaydır ve bu ölçüm daha doğru yapılabileceği için deneyimizi birbirine dik üç düzlemde gerçekleştirmekteyiz.

Burada karşımıza çıkan bir diğer nokta şudur: Gerçekten birbirine tam dik üç düzlemde ölçüm yapabildik mi, yoksa birkaç derecelik hatalı düzlemlerde mi ölçüm aldık? Birçok durumda 1-2 derecelik açı kaymalarından kaynaklanan hatalar küçük olmakla birlikte ne kadar hataya sebep olduğunu bilmekte de fayda vardır. EPR teorisinin ortaya çıktığı yıllar için çok lüks, dolayısıyla gereksiz bir tartışma olarak görülebilecek bu nokta, günümüzün iyice hızlanan bilgisayarlarıyla hesaplanabilir duruma gelmiştir.

GG tensörü bulunduktan sonra diagonalize edilmesiyle, bu tensörün özeksenerleri ve özdeğerleri bulunur. Bulunan özeksenerler, $(g+g^T)/2$ tensörünün özeksenerleri ile aynıdır. Fakat teorideki g tensörünün özeksenerleri, g 'nin asimetrik olduğu durumda, bizim bulduklarımızdan farklılık gösterebilir. Bizim bulduğumuz değerler spektrumu teorik olarak elde etse bile bunların gerçek g tensörünün elemanları olmayabileceği ihtimalini bilmekte fayda vardır. Yine de bu değerlerle örneğimizin kristal yapısı hakkında fikir sahibi olabiliriz.

Bir kristal içinde farklı örgü noktalarında bulunan atomların içinde bulundukları kristal alanların, dış manyetik alanla yapacakları açı farklı olacağından dolayı herbirisi farklı spektrum verir. Bunların hepsi aynı gg özdeğerlerine sahiptirler, fakat özeksenerleri farklılık gösterir. Merkez sayısının artması spektrumları oldukça karmaşıklştırabilir. Özellikle iç içe girmiş spektrumlarda hangi pikin hangi merkeze ait olduğunu söylemek ve bir düzlemdeki herhangi bir merkezin diğer düzlemde hangi merkeze karşılık geldiğini söylemek hiçte kolay değildir. Farklı kombinasyonlar deneyerek, hataları en aza indiren eşleşme alınabilir.

GG tensörü için söylediğimiz her şey benzer matematiksel ifadelerden dolayı AA tensörü için de geçerlidir. Kısaca özetlemek gerekirse, teorideki A tensörü EPR deneyleriyle bulunamaz, çünkü asıl ölçülebilir nicelik olarak karşımıza $A \cdot A^T$ tensörü çıkmaktadır. Bu tensörün özdeğerleri bulunarak karekökü alındığında $A + A^T/2$ simetrik tensörünün özdeğerleri bulunur. Mutlak değerlerini bulduğumuz özdeğerlerin işaretini bulabilmek için yüksek frekanslarda (35 GHz) deneyi tekrarlamamız gerekir. Yüksek simetri içeren örneklerde GG ve AA tensörü genellikle aynı özeksenlere sahiptir. Fakat düşük simetri içeren sistemlerde böyle bir kabul hatalı olur.

4.4 Spin Hamiltonyeninin Tam Diagonalizasyonu

Spin hamiltonyenindeki diagonal-dışı elemanların etkisi çok büyük olduğu zaman EPR spektrumlarını incelemek için pertürbasyon teorisi veya spin hamiltonyeninin tam diagonalizasyonu metodu kullanılır. Bazı sistemlerde 2. derece pertürbasyon yaklaşımının yetersiz kalmasından dolayı, spin hamiltonyeninin tam diagonalizasyonu daha çok başvurulan, daha güvenilir bir metottur.

Tez çalışmamızda elde ettiğimiz spektrumları incelediğimizde gördük ki sistemimizde yer alan en belirgin etkileşimlerimiz, Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşimleridir. Dolayısıyla diğer terimlerin katkısını ihmal ederek, öz eksen takımında spin hamiltonyenimizi

$$\mathcal{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) \quad (4.14)$$

şeklinde yazdık. Bu ifadeyi yazarken g ve A tensörlerinin özeksenlerinin çakışık olduğu yaklaşımını kullandık. Dolayısıyla aynı eksen takımında hem A tensörünü, hem de g tensörünü diagonalize edebileceğimizi düşündük. Yukarıdaki ifadede geçen S_x , S_y , I_x ve I_y operatörlerini basamak operatörleri cinsinden yazarak, $|m_s m_l\rangle$ keti üzerine etkidiği zaman verdiği sonuçları bulabiliriz. Diğer taraftan burada karşılaştığımız en önemli problemlerden bir tanesi, her bir açıda manyetik alanın x, y ve z bileşenlerinin bulunmasıdır ki, biz bunun için aşağıdaki oldukça faydalı dönüşüm formülünü kullanacağız.

4.4.1 Rodrigue'nin Dönüşüm Formülü

Bu formül, herhangi bir eksen etrafında, belli bir açı kadar dönülmesi durumunda, kullanılması gereken rotasyon matrisini oluşturur. Burada θ dönme açısı ve $\hat{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ etrafında dönülen eksenin birim vektörü olmak üzere, dönüşüm matrisi R şu şekilde verilmektedir: (Weisstein, MathWorld)

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta + \omega_x^2(1-\cos\theta) & \omega_x\omega_y(1-\cos\theta) - \omega_z\sin\theta & \omega_y\sin\theta + \omega_x\omega_z(1-\cos\theta) \\ \omega_z\sin\theta + \omega_x\omega_y(1-\cos\theta) & \cos\theta + \omega_y^2(1-\cos\theta) & -\omega_x\sin\theta + \omega_y\omega_z(1-\cos\theta) \\ -\omega_y\sin\theta + \omega_x\omega_z(1-\cos\theta) & \omega_x\sin\theta + \omega_y\omega_z(1-\cos\theta) & \cos\theta + \omega_z^2(1-\cos\theta) \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

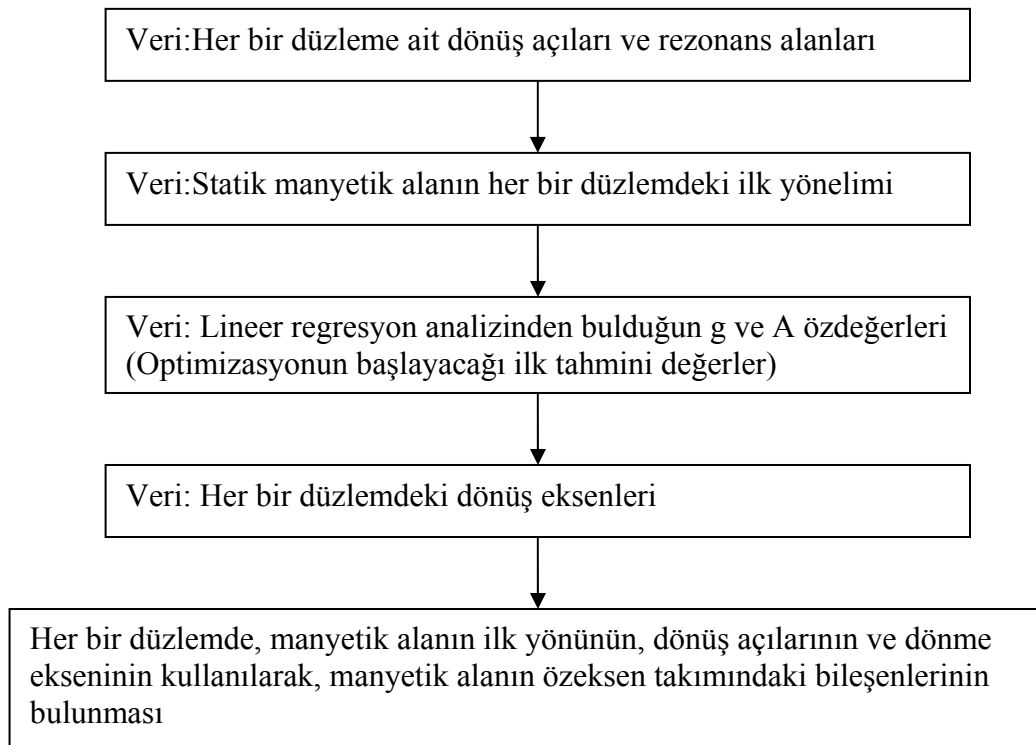
R dönüşüm matrisinin, bir vektöre uygulanması ile, o vektörün, ilgili eksen etrafında belirli bir açı kadar dönmesi durumunda oluşan yeni vektörü verir.

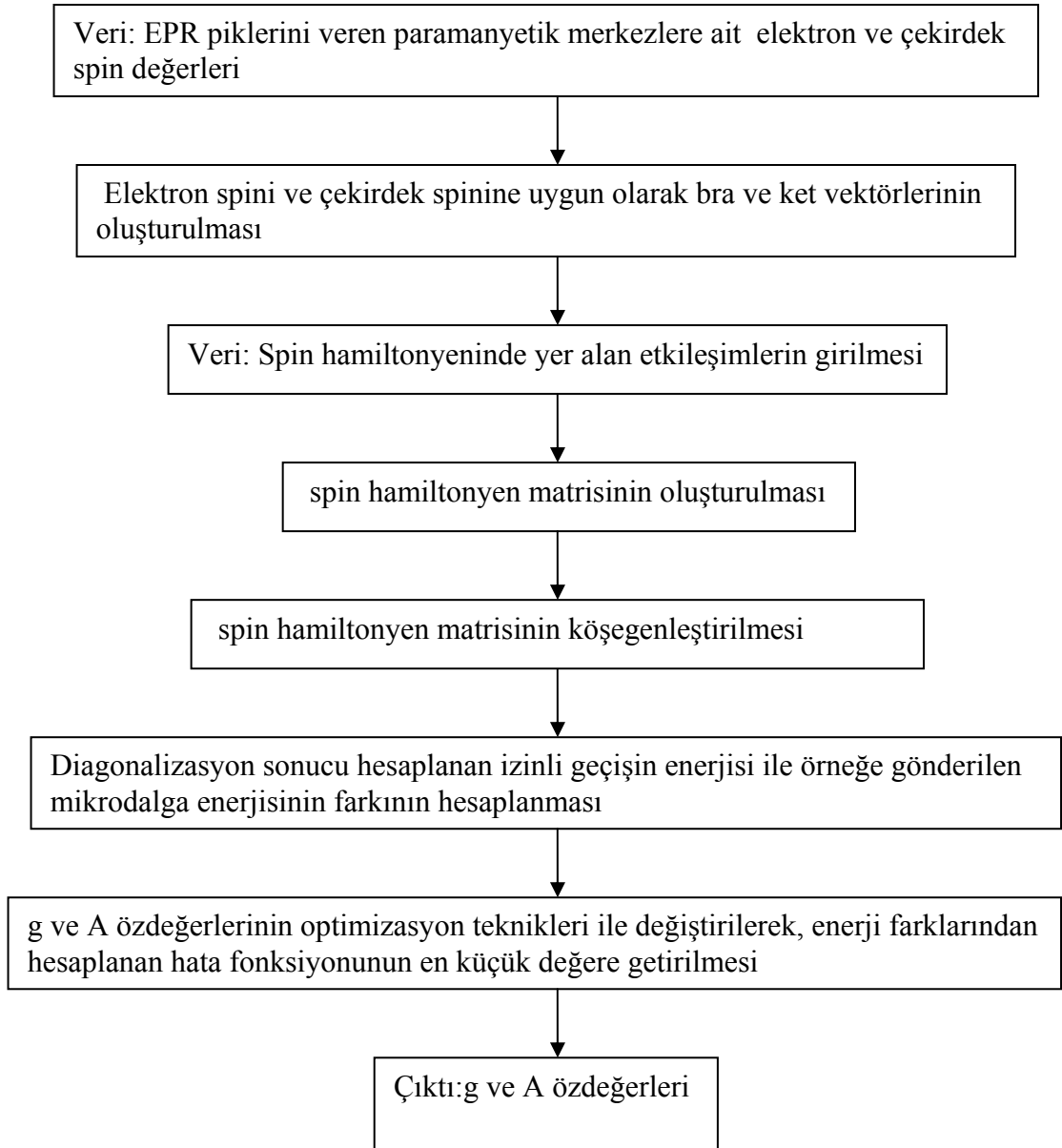
$$\vec{V}' = R\vec{V} \quad (4.16)$$

Burada $\vec{V}$ vektörü R dönüşümü altında $\vec{V}'$ vektörüne dönüşmüştür.

4.4.2. Tam Diagonalizasyon Algoritması

Aşağıdaki şemada spin hamiltonyenini diagonalize etmek için kullandığımız algoritma akışı görülmektedir.





5. REGRESYON ANALİZİ UYGULAMALARI

Bir önceki bölümde değinildiği üzere, EPR spektrumlarından, G ve A tensörlerinin özdeğer ve özeksenlerini regresyon analizi ile bulmak mümkündür. Hatırlanacağı üzere n tane parametrenin çözümü için elimizde, n'den fazla (m) sayıda lineer bağımsız denklem olduğu zaman, bütün denklemleri aynı anda sağlayan bir set bulamayacağımızı söylemiştik. Ancak, lineer bağımsızlık sadece deney hatalarının sebep olduğu küçük farklılıklardan kaynaklanıyorsa, en küçük kareler metodu veya regresyon analizi olarak adlandırabileceğimiz oldukça kullanışlı bir istatistiksel metodu kullanabiliriz. Metodumuzun temelinde birkaç yaklaşım bulunmaktadır. Dolayısıyla bu metod ile bulacağımız sonuçların doğruluğu, yaklaşımlarımızın incelediğimiz sistemde ne derece geçerli olduğuna bağlıdır.

Sadece Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşimlerinin görüldüğü bir sistemde spin hamiltonyeninin en genel biçimi

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (5.1)$$

şeklindedir. Bu ifadeyi özeksen takımında yazdığımızda,

$$\mathcal{H} = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z) + A_{xx} I_x S_x + A_{yy} I_y S_y + A_{zz} I_z S_z \quad (5.2)$$

olur. Eğer manyetik alan z eksenine yönünde ise bu ifade oldukça sadeleşir:

$$\mathcal{H} = \beta g_{zz} H_z S_z + A_{xx} I_x S_x + A_{yy} I_y S_y + A_{zz} I_z S_z \quad (5.3)$$

Diğer yandan uygun bir eksen dönüşümü ile 5.2 ifadesi 5.3'e benzeyecek şekilde sokulabilir. Ayrıca köşegen dışı elemanları çok küçük kabul edersek, 5.1 ifadesi yerine

$$\mathcal{H} = \beta g_{eff} H S_z + A_{eff} I_z S_z \quad (5.4)$$

bağıntısına ulaşırız . Burada g_{eff} ve A_{eff} değerleri

$$g_{eff}^2 = \begin{bmatrix} n_x & n_y & n_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} gg_{xx} & gg_{xy} & gg_{xz} \\ gg_{yx} & gg_{yy} & gg_{yz} \\ gg_{zx} & gg_{zy} & gg_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

$$A_{eff}^2 = \begin{bmatrix} n_x & n_y & n_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} AA_{xx} & AA_{xy} & AA_{xz} \\ AA_{yx} & AA_{yy} & AA_{yz} \\ AA_{zx} & AA_{zy} & AA_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

şeklindedir tanımlanmıştır. Burada $\hat{n}$, manyetik alan yönündeki birim vektörü temsil etmektedir. AA ve gg tensörleri sırasıyla aşırı ince yapı etkileşim ve g tensörlerinin karelerini temsil etmektedir.

Hatırlanacağı üzere, EPR deneylerinde g ve A tensörlerini bulabilmek için, birbirinden farklı üç düzlemde açısal çalışma yapılıyordu. Pratik olarak büyük kolaylık sağladığından dolayı, bu düzlemler birbirine dik olarak seçilmektedir. Bu düzlemlerin herbirinde, manyetik alan yönü, doğrultman kosinüsleri ile tanımlanabilir. Eğer her bir düzlemdeki manyetik alana paralel olan birim vektörlerimiz

$$\hat{n}_1 = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{bmatrix}, \hat{n}_2 = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ 0 \\ \sin \theta \end{bmatrix}, \hat{n}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

şeklinde ise, denklem (5.5) her bir düzlem için aşağıdaki ifadelerle dönüşür:

$$g_{eff_1}^2 = gg_{xx} \cos^2 \theta + gg_{yy} \sin^2 \theta + gg_{xy} \cos \theta \sin \theta + gg_{xy} \cos \theta \sin \theta \quad (5.8)$$

$$g_{eff_2}^2 = gg_{xx} \cos^2 \theta + gg_{zz} \sin^2 \theta + gg_{xz} \cos \theta \sin \theta + gg_{xz} \cos \theta \sin \theta \quad (5.9)$$

$$g_{eff_3}^2 = gg_{yy} \cos^2 \theta + gg_{zz} \sin^2 \theta + gg_{zy} \cos \theta \sin \theta + gg_{yz} \cos \theta \sin \theta \quad (5.10)$$

gg tensörü simetrik bir tensör olduğundan dolayı, $gg_{xy} = gg_{yx}$, $gg_{xz} = gg_{zx}$, $gg_{yz} = gg_{zy}$ eşitlikleri yerine yazılırsa,

$$g_{eff_1}^2 = gg_{xx} \cos^2 \theta + gg_{yy} \sin^2 \theta + 2gg_{xy} \cos \theta \sin \theta \quad (5.11)$$

$$g_{eff_2}^2 = gg_{xx} \cos^2 \theta + gg_{zz} \sin^2 \theta + 2gg_{xz} \cos \theta \sin \theta \quad (5.12)$$

$$g_{eff_3}^2 = gg_{yy} \cos^2 \theta + gg_{zz} \sin^2 \theta + 2gg_{zy} \cos \theta \sin \theta \quad (5.13)$$

sonuçlarına ulaşılır. Dikkat edilirse gg tensörü simetrik bir tensör olduğundan 6 tane bağımsız değişken içermektedir. Elimizde ise bu 6 parametreyi birbirine bağlayan, kendisinde ölçüm alınan açı sayısınınca (bizim durumumuzda 52 adet) denklem bulunmaktadır. Dolayısıyla problemin bundan sonrasına regresyon analizini uygulayabiliriz. Çözmemiz gereken ve aşağıda açık şekli yazılmış bulunan (5.14) nolu denkleme dikkat edilirse, denklem (4.2) tipinde olduğu görülür. Dolayısıyla aradığımız gg tensörünün parametrelerini bulmak için, denklem (4.4) den faydalanabiliriz. Parametrelerimizi bulduktan sonra gg tensörünü oluşturup diagonalize ederek gg tensörünün özdeğerlerini bulabiliriz. Buradan da karekök alarak $(g+g^T)/2$ simetrik tensörünün özdeğerlerini ve özvektör setini bulabiliriz. Daha önce de değindiğimiz üzere bulunan bu değerler teorideki g tensörünün özdeğerleri

değildir. Fakat yine de problemin çözümü için bir fikir verdiği için literatürde sıklıkla (üstelik bu farklılığa işarette etmeden!) kullanılmaktadır. Ek-1’de regresyon analizi ile EPR parametrelerinin bulunması için kullanılabilecek örnek bir MATLAB kodu verilmiştir. Bu metod kullanıldığı zaman, açılar net bir şekilde tanımlanmış olması gerekmektedir. Diğer taraftan her bir düzlemde ölçüm alırken, hangi eksen etrafında döndüğümüzü ve θ açısının hangi eksenle yapılan açı olduğunu ve dönme yönümüzü net bir şekilde belirlemiş olmalıyız. Örneğin aşağıdaki denklem (5.14)’ün geçerli olabilmesi için dönüş yönümüz saat yönünün tersine olması gerekmektedir. Diğer taraftan 1. ve 2. düzlemde θ x ekseninden, 3. düzlemde y ekseninden ölçülmüş olmalıdır. Denklem (5.14)’e benzer şekilde efektif A^2 değerleri için de bir denklem yazabiliriz. Efektif g ve A değerlerinin nasıl bulunacağı 4. Bölümde anlatılmıştı.

$$\begin{bmatrix} g_{eff_{11}}^2 \\ g_{eff_{12}}^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ g_{eff_{1N_1}}^2 \\ \text{---} \\ g_{eff_{21}}^2 \\ g_{eff_{22}}^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ g_{eff_{2N_2}}^2 \\ \text{---} \\ g_{eff_{31}}^2 \\ g_{eff_{32}}^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ g_{eff_{3N_3}}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta_{11} & \sin^2 \theta_{11} & 0 & 2 \sin \theta_{11} & 0 & 0 \\ \cos^2 \theta_{12} & \sin^2 \theta_{12} & 0 & 2 \sin \theta_{12} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cos^2 \theta_{1N_1} & \sin^2 \theta_{1N_1} & 0 & 2 \sin \theta_{1N_1} & 0 & 0 \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \cos^2 \theta_{21} & 0 & \sin^2 \theta_{21} & 0 & 2 \sin \theta_{21} & 0 \\ \cos^2 \theta_{22} & 0 & \sin^2 \theta_{22} & 0 & 2 \sin \theta_{22} & 0 \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cos^2 \theta_{2N_2} & 0 & \sin^2 \theta_{2N_2} & 0 & 2 \sin \theta_{2N_2} & 0 \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ 0 & \cos^2 \theta_{31} & \sin^2 \theta_{31} & 0 & 0 & 2 \sin \theta_{31} \\ 0 & \cos^2 \theta_{32} & \sin^2 \theta_{32} & 0 & 0 & 2 \sin \theta_{32} \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ \cdot & \cdot & & & & \\ 0 & \cos^2 \theta_{3N_3} & \sin^2 \theta_{3N_3} & 0 & 0 & 2 \sin \theta_{3N_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} gg_{xx} \\ gg_{yy} \\ gg_{zz} \\ gg_{xy} \\ gg_{xz} \\ gg_{yz} \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

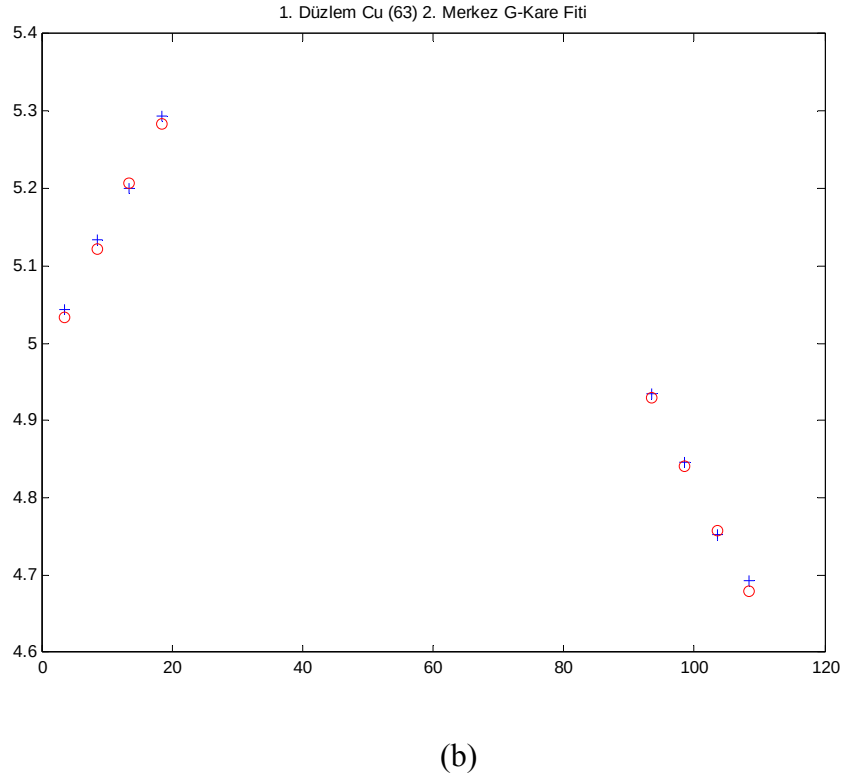
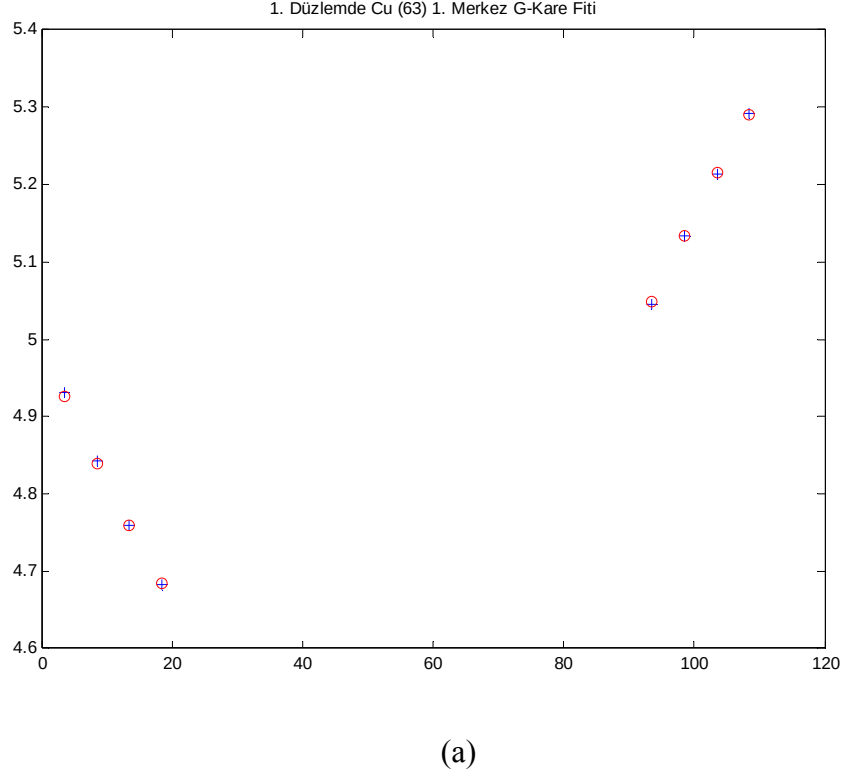
5.1. Cu Atomları için Regresyon Analizi Sonuçları

Bakır (63) 1. Merkez	Bakır (63) 2. Merkez
$G_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 2.0933 & 0 & 0 \\ 0 & 2.1176 & 0 \\ 0 & 0 & 2.3431 \end{bmatrix}$	$G_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 2.0861 & 0 & 0 \\ 0 & 2.1211 & 0 \\ 0 & 0 & 2.3451 \end{bmatrix}$
$GK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} 0.9957 & -0.0923 & -0.0028 \\ 0.0673 & 0.7041 & 0.7069 \\ -0.0632 & -0.7041 & 0.7073 \end{bmatrix}$	$GK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} 0.8745 & 0.4845 & 0.0240 \\ -0.3245 & 0.6211 & -0.7134 \\ -0.3605 & 0.6161 & 0.7003 \end{bmatrix}$
$T_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 83.2038 & 0 & 0 \\ 0 & 34.3146 & 0 \\ 0 & 0 & 26.9643 \end{bmatrix}$	$T_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 80.9440 & 0 & 0 \\ 0 & 33.3498 & 0 \\ 0 & 0 & 33.0362 \end{bmatrix}$
$OZV_{TK} =$ $\begin{bmatrix} -0.0550 & 0.9423 & -0.3302 \\ 0.6971 & -0.2005 & -0.6883 \\ 0.7148 & 0.2681 & 0.6459 \end{bmatrix}$	$OZV_{TK} =$ $\begin{bmatrix} -0.0440 & 0.9299 & -0.3652 \\ 0.7016 & 0.2890 & 0.6514 \\ -0.7112 & 0.2276 & 0.6651 \end{bmatrix}$

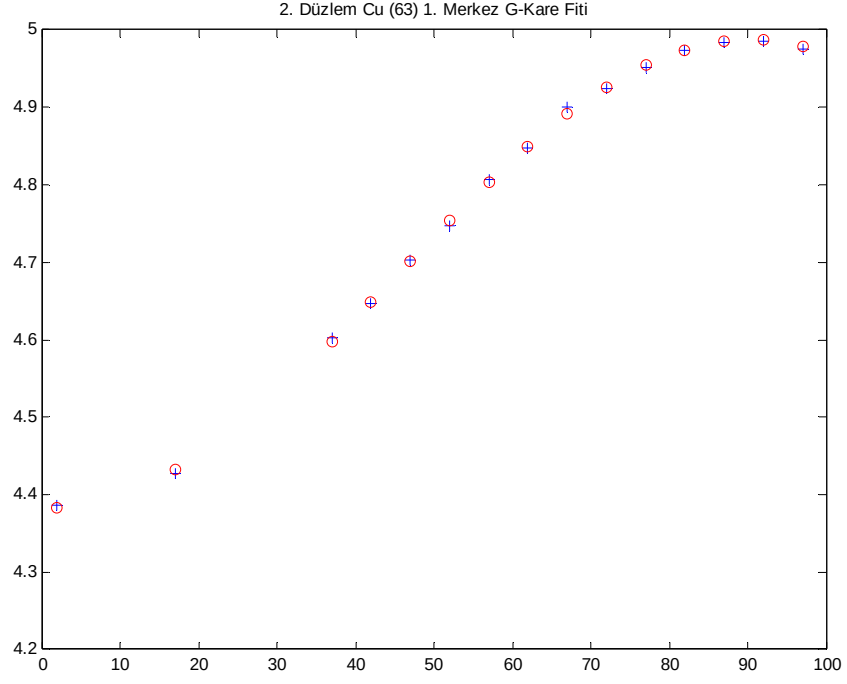
Yukarıda $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonunun her iki merkezi için regresyon analizi ile bulunan sonuçlar görülmektedir. Her iki merkezin hem g tensörü özdeğerleri, hem de A tensörü özdeğerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Yine özeksenlerinin de beklentilere uygun çıktığı gözlenmiştir. Üç eksenden biri, her iki merkez için ortak iken, diğerleri birbirine göre 90° dönmüş durumdadır. Yukarıdaki sonuçlardan görüleceği üzere, G ve A tensörünün öz eksenleri çakışıktır. Öz eksenleri aynı olan G ve A özdeğerleri birbiriyle eşleştirilmelidir. Bu şarta dikkat ederek bulunan sonuçları 1. merkez için tekrar yazarsak,

$$G = \begin{bmatrix} 2.0933 & 0 & 0 \\ 0 & 2.1176 & 0 \\ 0 & 0 & 2.3431 \end{bmatrix} \quad A = \begin{bmatrix} 34.3146 & 0 & 0 \\ 0 & 26.9643 & 0 \\ 0 & 0 & 83.2038 \end{bmatrix}$$

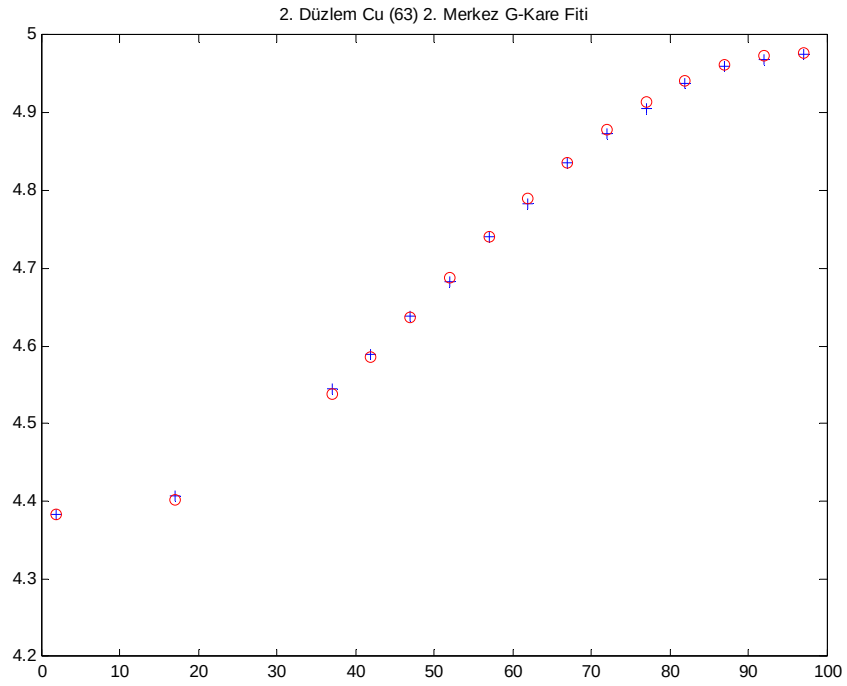
olduğunu görürüz. Aşağıdaki grafiklerde, bu parametrelerle elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlarla kıyaslanması görülmektedir.



Şekil 5.1 (a-b): 1. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik g-kare değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.

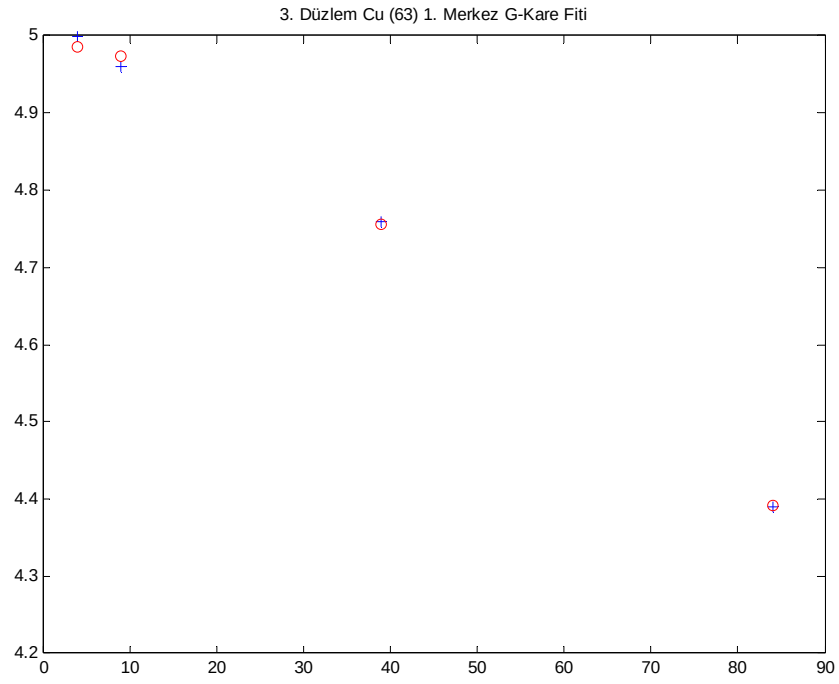


(a)

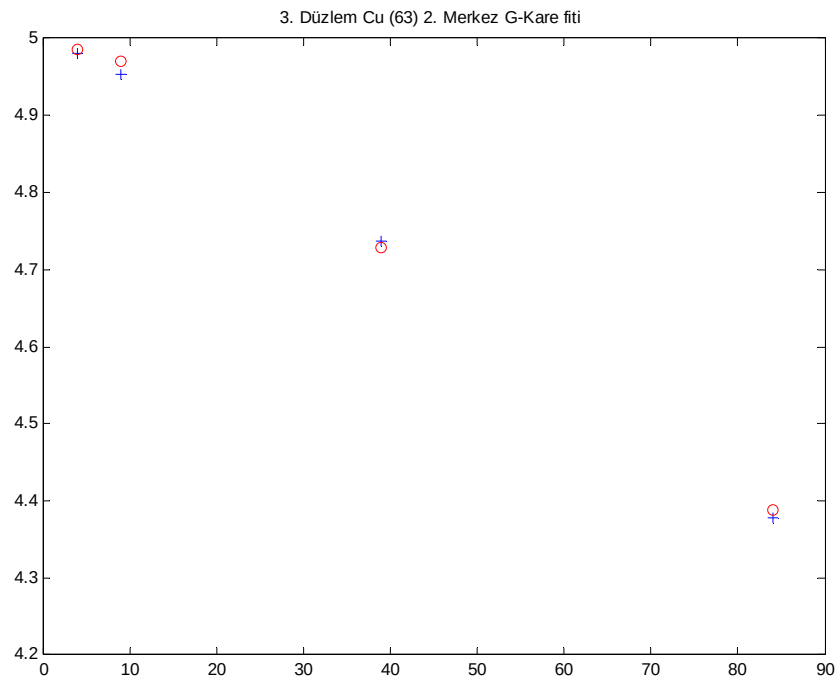


(b)

Şekil 5.2 (a-b): 2. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik g-kare değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.)

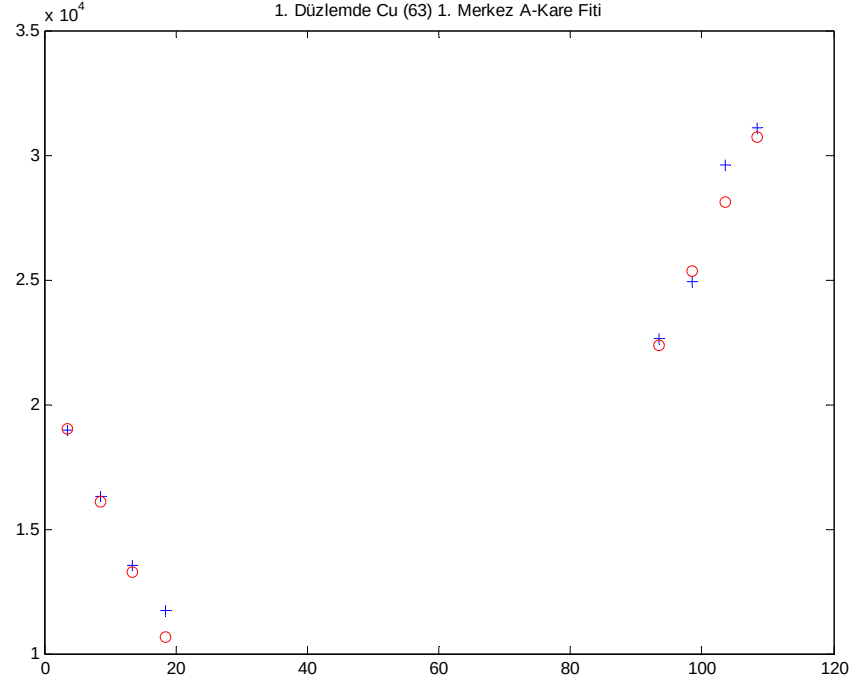


(a)

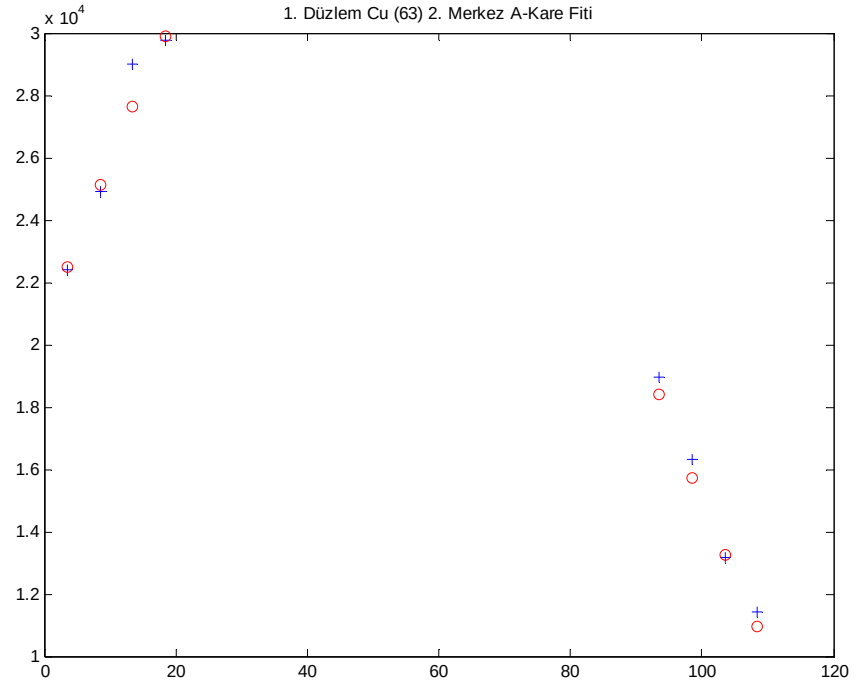


(b)

Şekil 5.3 (a-b): 3. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik g-kare değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.

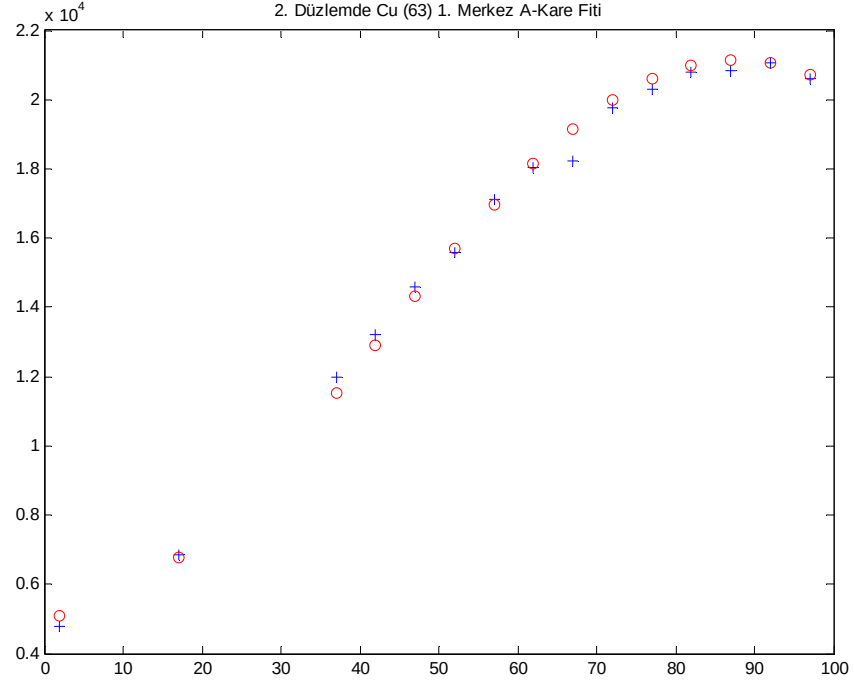


(a)

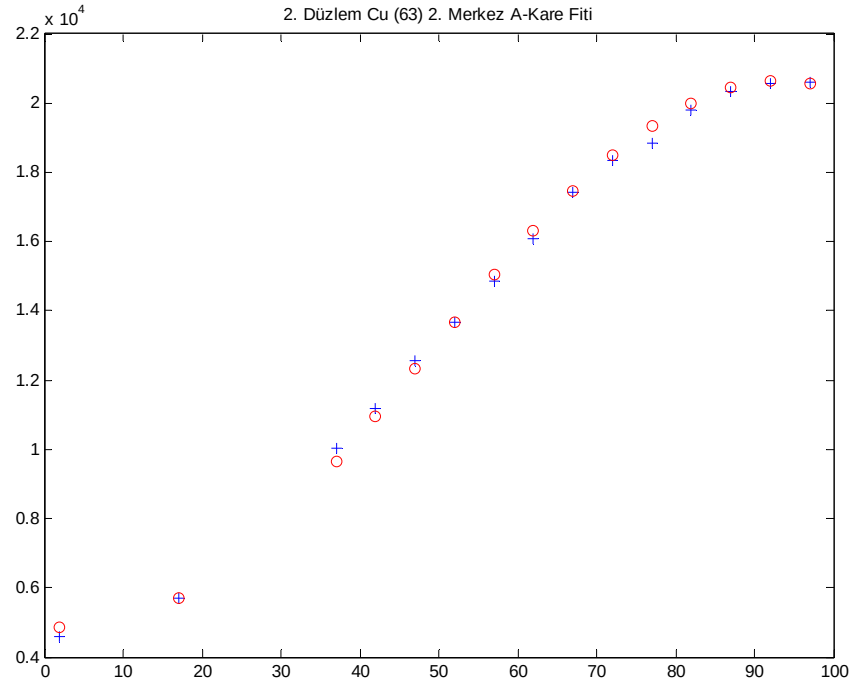


(b)

Şekil 5.4 (a-b): 1. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik A-kare (gauss² biriminde) değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.)

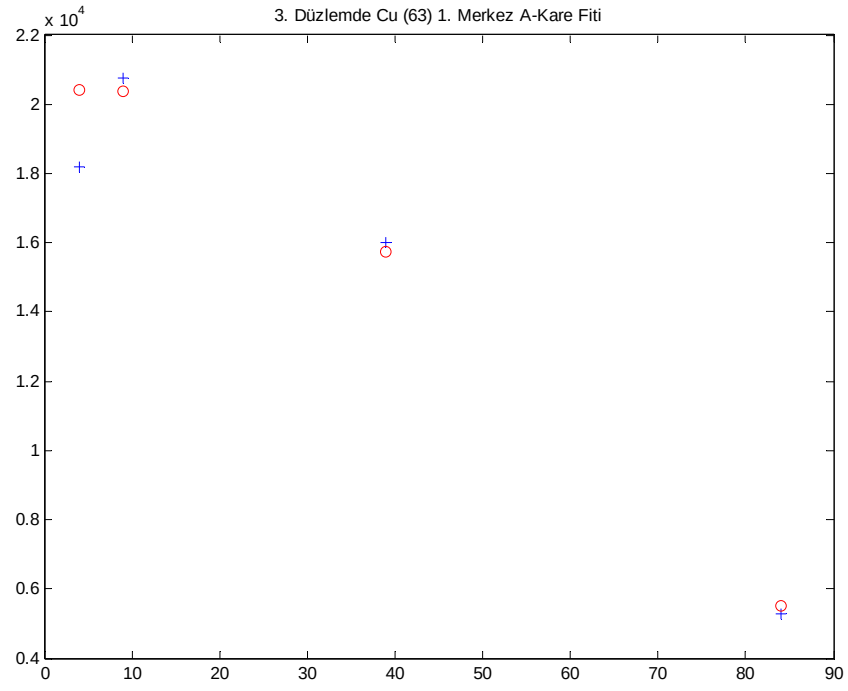


(a)

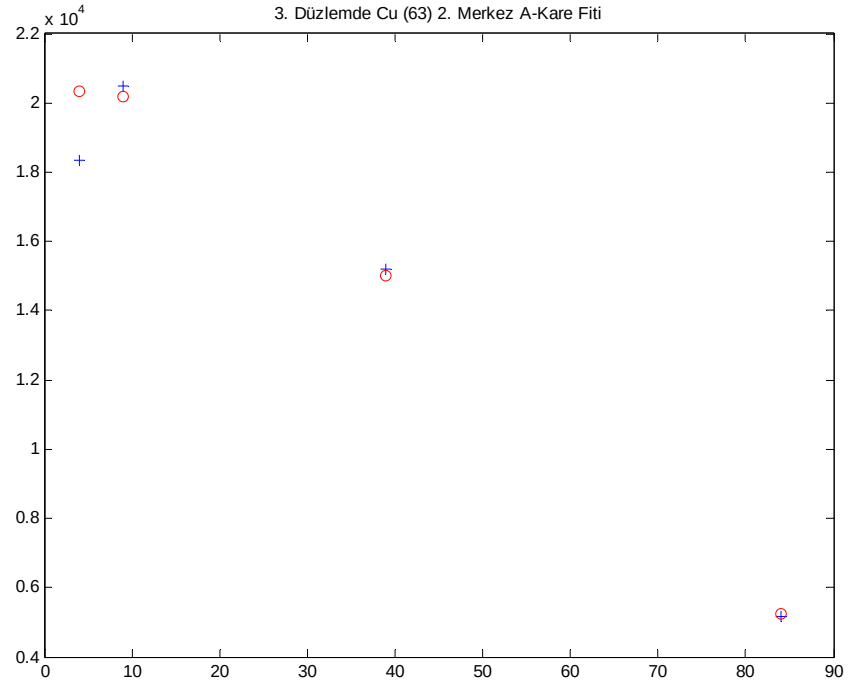


(b)

Şekil 5.5 (a-b): 2. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik A-kare (gauss² biriminde) değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.)



(a)



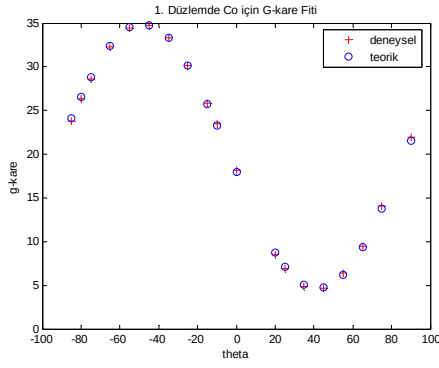
(b)

Şekil 5.6 (a-b): 3. düzlemde regresyon analizi ile bakır iyonlarının her iki merkezi için elde edilen teorik A-kare (gauss² biriminde) değerlerinin, deneysel sonuçlarla kıyaslanması. (o:teorik, +:deneysel değerleri temsil etmektedir.)

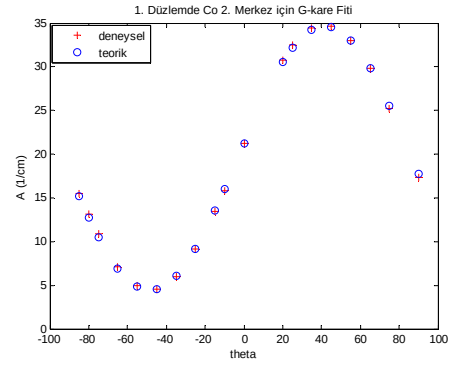
5.2. Co Spektrumunun Regresyon Analizi

Co 1. Merkez	Co 2. Merkez
$G_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 2.1472 & 0 & 0 \\ 0 & 3.7597 & 0 \\ 0 & 0 & 5.9101 \end{bmatrix}$	$G_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 2.0945 & 0 & 0 \\ 0 & 3.7560 & 0 \\ 0 & 0 & 5.8869 \end{bmatrix}$
$GK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} 0.0403 & 0.9984 & 0.0398 \\ 0.7114 & -0.0007 & -0.7028 \\ 0.7017 & -0.0566 & 0.7103 \end{bmatrix}$	$GK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} -0.0683 & 0.9968 & -0.0425 \\ 0.6999 & 0.0782 & 0.7100 \\ -0.7110 & -0.0187 & 0.7029 \end{bmatrix}$
$A_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 0 + 0.0036i & 0 & 0 \\ 0 & 0.0097 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0156 \end{bmatrix}$	$A_{OZ} =$ $\begin{bmatrix} 0 + 0.0040i & 0 & 0 \\ 0 & 0.0103 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0154 \end{bmatrix}$
$AK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} 0.9441 & -0.2602 & 0.2024 \\ 0.3265 & 0.6535 & -0.6829 \\ 0.0454 & 0.7108 & 0.7019 \end{bmatrix}$	$AK_{ozvect} =$ $\begin{bmatrix} 0.9353 & -0.3284 & -0.1316 \\ 0.3231 & 0.6415 & 0.6958 \\ -0.1441 & -0.6933 & 0.7061 \end{bmatrix}$

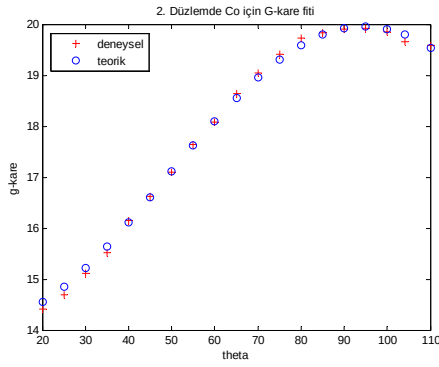
Yukarıda Co^{+2} iyonunun her iki merkezi için regresyon analizi ile bulunan sonuçlar görünmektedir. Bulunan sonuçlardan ve aşağıdaki grafiklerden, regresyon analizinin Co^{+2} iyonlarının g tensörünü bulmakta yeterli olduğu, fakat A tensörünü hesaplamakta yetersiz kaldığı görülmektedir. Diğer taraftan özeksenlerin tıpkı Cu^{+2} analizinde olduğu gibi, beklentilere uygun çıktığı ve iki iyonun da aynı öz eksenlere sahip olduğu gözlenmiştir. Aşağıdaki grafiklerde bu sonuçlar kullanılarak elde edilen teorik sonuçların, deneysel sonuçlarla kıyaslanması görülmektedir.



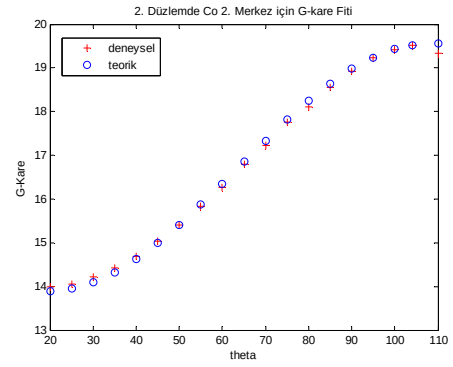
(a)



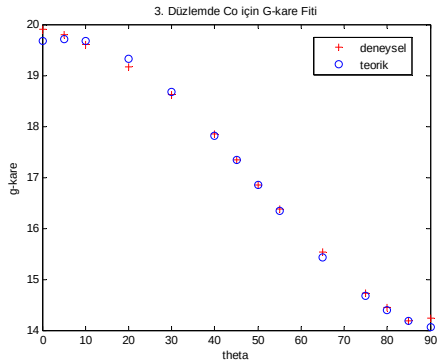
(b)



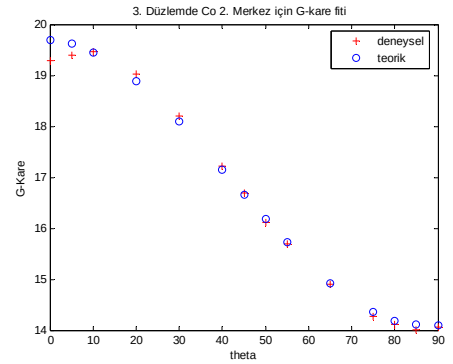
(c)



(d)

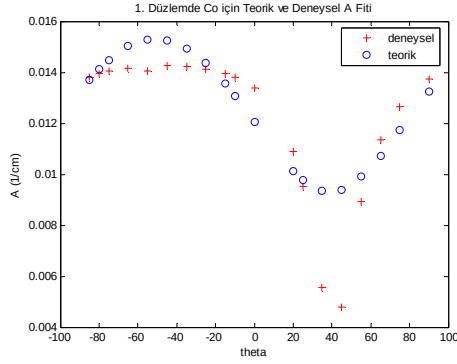


(e)

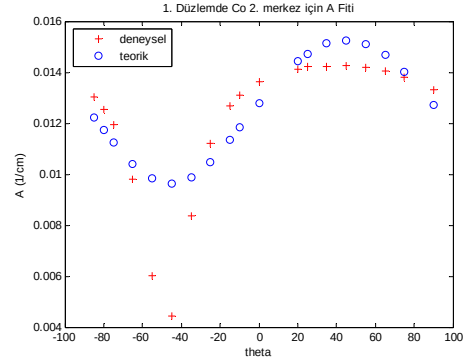


(f)

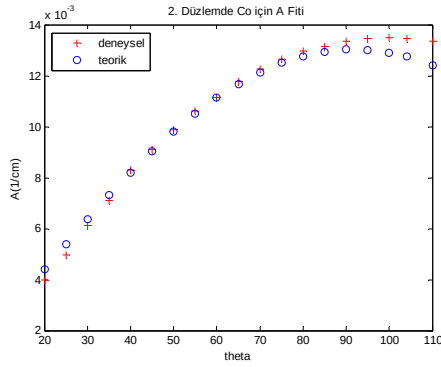
Şekil 5.7 (a-f): Rutile (TiO_2) kristali içindeki Co atomlarının 3 düzlemde elde edilmiş deneysel G-Kare (gg) değerleriyle, regresyon analizi ile elde edilmiş teorik değerlerin grafikleri. Sol tarafta 1. merkez, sağ tarafta 2. merkezin sonuçları görülmektedir. Dikkat edilirse, 1.düzlemde merkezlerin iç alanları birbirlerini 90° lik bir farkla takip etmektedirler, Diğer düzlemlerde merkezler paralel gitmektedir. Ayrıca teorik ve deneysel sonuçlar arasında gayet güzel bir uyum olduğu açıkça görülmektedir.



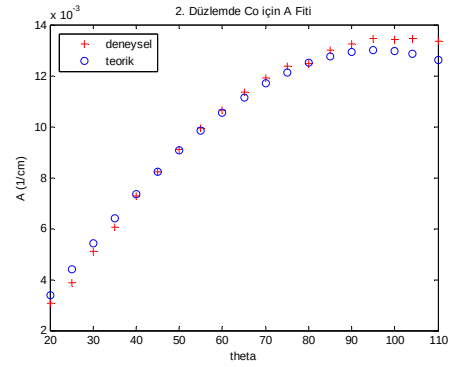
(a)



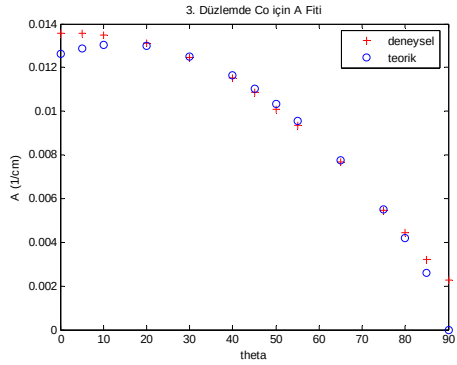
(b)



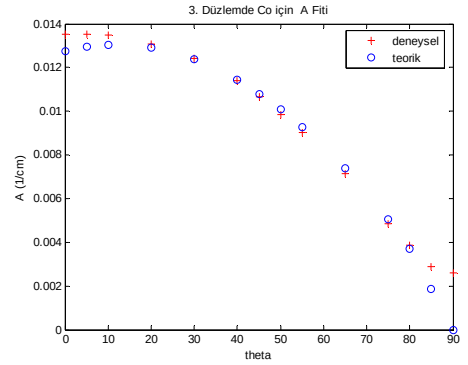
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 5.8 (a-f): Rutile (TiO_2) kristali içindeki Co atomlarının 3 düzlemde elde edilmiş deneysel T-Kare değerleriyle, regresyon analizi ile elde edilmiş teorik değerlerin grafikleri. Sol tarafta 1. merkez, sağ tarafta 2. merkezin sonuçları görülmektedir. Dikkat edilirse, 1.düzlemde teorik sonuçlarla, deneysel sonuçlar arasında ciddi bir uyumsuzluk görülmektedir. Bunun sebebi efektif değer yaklaşımının, çok büyük miktarda anizotropi gösteren Co atomu için yetersiz kalmasıdır.

5.3. Sonuçların Yorumlanması

Cu spektrumunun regresyon analizi ile deney sonuçlarını oldukça iyi fit eden parametrelere ulaştığımızı söyleyebiliriz. İki merkezin beklendiği üzere, 1. düzlemde g ve A özdeğerlerinin 90^0 dönmüş olduğunu gördük. Diğer düzlemlerde, merkezler birbirine paralel gitmektedir. Kristal yapının simetrisinden eğer Cu atomlarının, Ti atomları yerine oturduğu kabul edilirse 2. ve 3. düzlemlerde merkezlerin üst üste çakışması kaçınılmaz olur. Fakat deney sırasında örneğin çok küçük de olsa hatalı yöneliminden kaynaklanan bir ayrışma söz konusudur. Bulduğumuz özdeğerleri ve öz eksenleri incelediğimizde, Cu atomlarının Ti atomlarının yerine oturduğunu ve ortorombik bir anizotropi sergilediğini söyleyebiliriz. İki merkezin özdeğerleri arasındaki farkın çok küçük olması, iki farklı merkezin kristal içerisinde benzer simetriye sahip örgü noktalarına oturduğu fikrini desteklemektedir.

Co spektrumunun regresyon analizi ise oldukça enterasan gözükmektedir. G-kare tensörünün fitinde yeteri kadar iyi sonuç alınmasına rağmen, A-kare tensörünün fitinde ciddi problemler bulunduğu görülmektedir. Gerek grafiklerin incelenmesinden, gerekse bulunan özdeğerlerin bir kısmının sanal olmasından ötürü, efektif değer yaklaşımına dayalı regresyon analizinin bu spektrumu incelemekte yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. 2. derece pertürbasyon teorisinden gelen terimleri ekleyerek analizi tekrarladığımızda bu yaklaşımın da yeterli olmadığını gördük. Bütün bunlar, bizi spin hamiltonyenini tam diagonalize etme metoduna yönlendirdi. Diğer taraftan g-kare tensörünün fitindeki uyumdan bazı bilgiler elde edilebileceğini söyleyebiliriz. Öncelikle iki merkezin fiziksel yapı olarak birbirine eşdeğer olduğu anlaşılmaktadır. Merkezlerin geometrik yönelimlerinin 1. düzlemdeki izdüşümleri arasında 90^0 'lık fark bulunmasından ve diğer düzlemlerde birbirini takip etmesinden Co⁺² iyonlarının Ti⁺⁴ atomları yerine oturduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Elde edebileceğimiz bir diğer sonuç ise, özdeğerlerin birbirinden oldukça farklı olduğudur ki, bu sistemin anizotropisinin oldukça büyük olduğu anlamına gelir.

6. TAM DİAGONALİZASYON ANALİZİ

Bir önceki kısımda, yaptığımız bazı yaklaşımların özellikle de efektif değer yaklaşımının, bazı durumlarda geçerliliğini yitirdiğini, dolayısıyla da EPR parametrelerini regresyon analizi ile bulamadığımızı gördük. Bu tip durumlarda başvurulması gereken metot spin hamiltonyeninin tam diagonalizasyonu metodudur. Bu metodun regresyon analizine bir çok üstünlüğü bulunmaktadır. Bu üstünlüklerden ilk sırada, çok daha büyük bir hassasiyet ile aradığımız parametreleri bulabilmemizi sayabiliriz. Ayrıca, tek kristal EPR spektrumlarında gördüğümüz her piki, kendisinden bilgi toplayabileceğimiz bir veriye dönüştürmek ancak tam diagonalizasyon ile mümkün olmaktadır.

4. Bölüm'de kısaca bir giriş yaptığımız bu metodun temelinde, spin hamiltonyenin sistemimizde etkili olan bütün terimlerinin ilave edilerek oluşturulması ve diagonalize edilerek, enerji özdeğerlerinin, her bir kuantum durumu için yönelime ve manyetik alana bağlı olarak bulunması yatar. Bir kere bu değerleri bulduktan sonra ise, kuantum durumları arasındaki izinli geçişler için enerji farkının gönderdiğimiz fotonun enerjisine eşit olması gerektiği şartını koşarak, spektrumumuzu teorik olarak sınavabileceğimiz bir modele sahip oluruz.

Bu anlattıklarımızı kendi problemimize uygularsak, Cu atomları için çekirdek spini $3/2$ ve efektif elektronik spin $1/2$ olduğundan dolayı 8×8 boyutlarında bir hamiltonyen matrisine sahip oluruz. Co atomları için ise çekirdek spini $7/2$ ve efektif elektronik spin yine $1/2$ olduğundan dolayı hamiltonyenimiz bu sefer 16×16 boyutlarında olur.

Sistemimizde $S < 1$ olduğundan dolayı kristal alan yarılması görülmemektedir. Çekirdek Zeeman etkileşiminin spektruma etkisinin sadece 1-2 Gauss civarında olduğunu düşünerek ihmal edersek, sadece elektronik Zeeman ve aşırı ince yapı terimleriyle oluşturacağımız bir hamiltonyen ile sistemimizi tarif edebiliriz. Dolayısıyla daha önce de yazıldığı üzere özeksen takımında hamiltonyemiz,

$$\mathcal{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) \quad (6.1)$$

şeklinde olur. 2. kısımda ayrıntılı olarak yazılan operatör eşitliklerini kullanarak Cu ve Co için gereken hamiltonyenleri elde ederiz. Aşağıda Cu için yazılmış olan hamiltonyen matrisi görülmektedir. Bu hamiltonyene ait MATLAB kodu ise Co atomuna ait hamiltonyen için yazılmış kod ile birlikte EK2’de verilmiştir.

$$M = \begin{bmatrix} M_1 & M_2 \\ M_3 & M_4 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

$$M_1 = \begin{bmatrix} -1/2*Hz*gz+3/4*Az & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2*Hz*gz+1/4*Az & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2*Hz*gz-1/4*Az & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2*Hz*gz-3/4*Az \end{bmatrix}$$

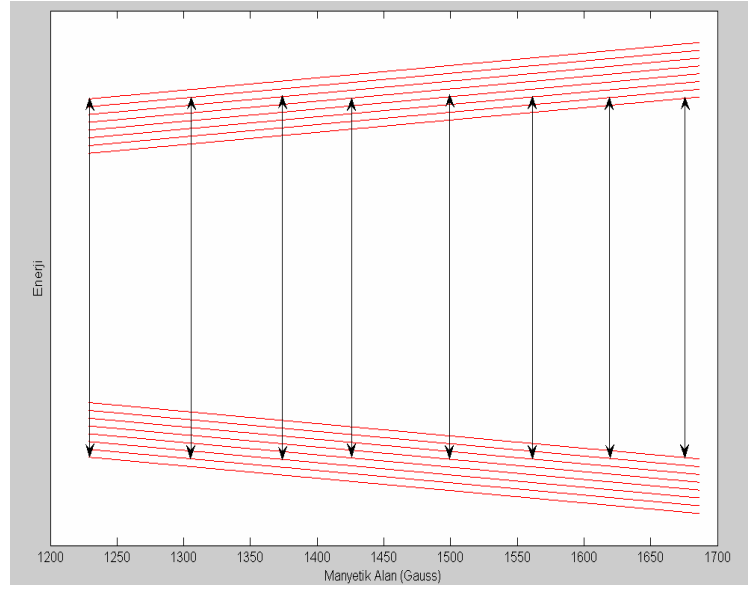
$$M_2 = \begin{bmatrix} 1/2*Hx*gx+1/2*i*Hy*gy & 1/4*Ax*\sqrt{3}-1/4*Ay*\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 1/4*Ax*\sqrt{3}+1/4*Ay*\sqrt{3} & 1/2*Hx*gx+1/2*i*Hy*gy & 1/2*Ax-1/2*Ay & 0 \\ 0 & 1/2*Ax+1/2*Ay & 1/2*Hx*gx+1/2*i*Hy*gy & 1/4*Ax*\sqrt{3}-1/4*Ay*\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 1/4*Ax*\sqrt{3}+1/4*Ay*\sqrt{3} & 1/2*Hx*gx+1/2*i*Hy*gy \end{bmatrix}$$

$$M_3 = \begin{bmatrix} 1/2*Hx*gx-1/2*i*Hy*gy & 1/4*Ax*\sqrt{3}-1/4*Ay*\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 1/4*Ax*\sqrt{3}+1/4*Ay*\sqrt{3} & 1/2*Hx*gx-1/2*i*Hy*gy & 1/2*Ax-1/2*Ay & 0 \\ 0 & 1/2*Ax+1/2*Ay & 1/2*Hx*gx-1/2*i*Hy*gy & 1/4*Ax*\sqrt{3}-1/4*Ay*\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 1/4*Ax*\sqrt{3}+1/4*Ay*\sqrt{3} & 1/2*Hx*gx-1/2*i*Hy*gy \end{bmatrix}$$

$$M_4 = \begin{bmatrix} 1/2*Hz*gz-3/4*Az & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2*Hz*gz-1/4*Az & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2*Hz*gz+1/4*Az & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2*Hz*gz+3/4*Az \end{bmatrix}$$

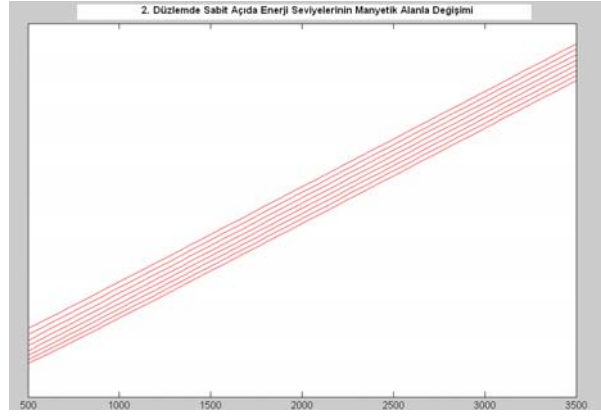
Bakır atomlarına ait hamiltonyenin diagonalize edilmesiyle, her bir kuantum durumu için ayrı ayrı olmak üzere 8 tane enerji özdeğeri bulunur. Kobalt için ise bu sayı 16 olmaktadır. Bu durumlar arasında hangi geçişlerin olabileceği, kuantum seçim kurallarıyla belirlenir. Hatırlanacağı üzere, seçim kuralları $\Delta m_s = \mp 1$, $\Delta m_l = 0$

şeklinde verilmektedir. Bu şartlara ek olarak, aralarında geçiş meydana gelecek enerji seviyeleri arasındaki fark, sisteme gönderdiğimiz fotonların enerjisine eşit olmalıdır. X band deneylerinde, frekansı 9 GHz civarında olan mikrodalgalar kullanılmaktadır. Buna karşılık olarak, serbest elektron piki 3000 Gauss civarında çıkmaktadır. Aşağıda kobalt atomu için belli bir açıda, teorik simülasyon programı kullanılarak elde edilmiş, enerji özdeğerlerine ait grafik görülmektedir. Bu seviyeler arasında meydana gelebilecek izinli geçişler ise çift yönlü oklarla işaretlenmiştir. Okların uzunluğu, fotonların sahip olduğu enerji miktarını temsil etmektedir.



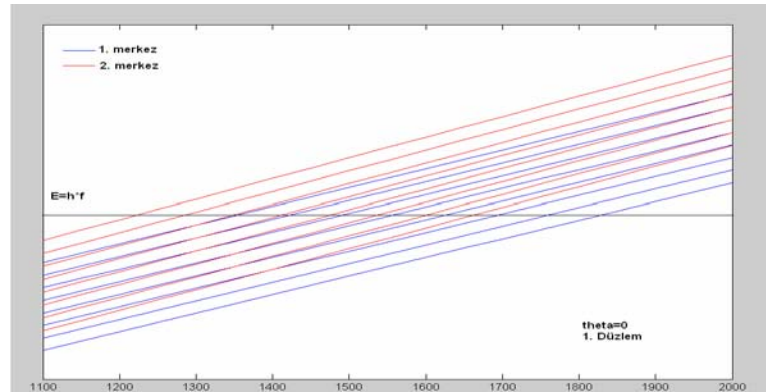
Şekil 6.1: Teorik simülasyon ile elde edilmiş, kobalt atomuna ait enerji seviyelerinin manyetik alan ile değişimi. Dikkat edileceği üzere toplam 16 enerji seviyesi, 8'erli iki gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan biri $S = 1/2$ durumuna, diğeri $S = -1/2$ durumuna aittir. Hangi grubun hangi S değerine ait olduğunu söylemek için yeterli deneysel veri bulunmamaktadır.

Yukarıdaki Şekil 6.1'de görüleceği üzere kuantum durumlarının enerji özdeğerleri bizim çalıştığımız manyetik alan aralığında, manyetik alanla lineer bir değişim göstermektedir. Bu durumun doğrudan bir sonucu olarak, izinli geçişlerin enerji farkı da, manyetik alan ile lineer değişmektedir. Aşağıdaki Şekil 6.2'de bu durum görülmektedir.



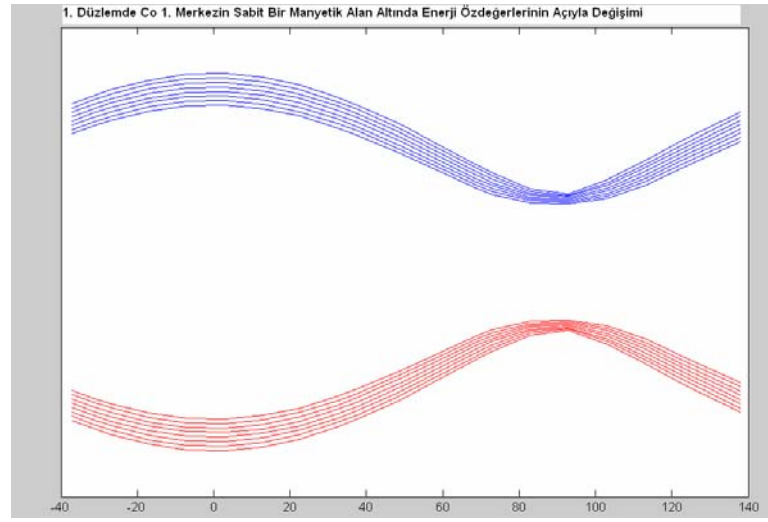
Şekil 6.2: İzinli geçişlerin enerjilerinin, sabit bir açıda, manyetik alanla lineer değiştiğini gösteren grafik. Bu grafik 2. düzlem için elde edilmiş olmasına rağmen diğer düzlemlerde de aynı davranış göze çarpmaktadır.

Tek kristal örneklerin EPR analizlerinde sıklıkla karşılaştığımız bir durum, kristal yapıya bağlı olarak birkaç paramanyetik merkezin piklerinin aynı anda gözlemlenmesidir. Bu durum spektrumları oldukça karmaşık hale çevirebilir. Özellikle de farklı merkezlere ait piklerin iç içe girdiği durumlarda, hangi pikin hangi merkeze ait olduğunu söylemek oldukça zorlaşabilir. Bizim incelediğimiz Co piklerinde de benzer bir durum söz konusudur. Bu zorluğu aşmak için aşırı ince yapı yarılmalarının kaç Gauss mertebesinde olacağını tahmin ederek, pikleri gruplandırdık. Aşağıdaki Şekil 6.3'te iki Co merkezine ait piklerin iç içe girdiği spektrumlardan birisinin tam diagonalizasyon ile analizi görülmektedir.

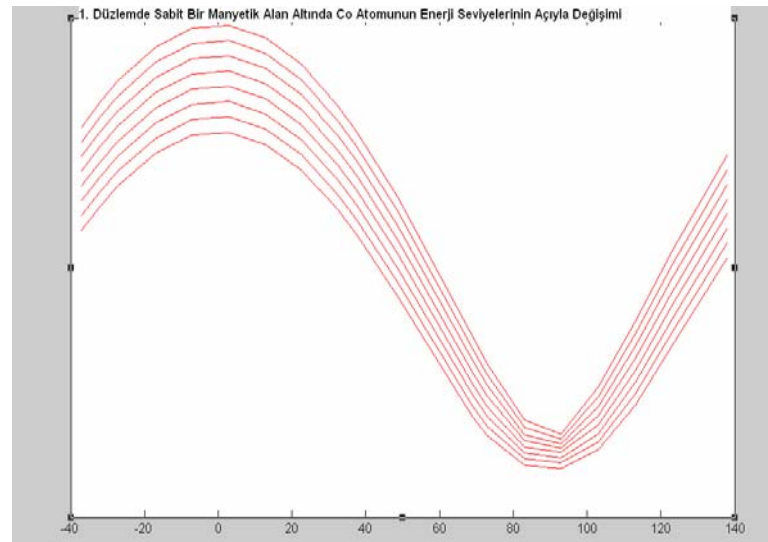


Şekil 6.3. 1. düzlemde manyetik alana karşılık izinli geçiş enerjilerinin değişimini ve 2 farklı merkeze ait piklerin iç içe girişini gösteren grafik. Yatay çizgi gönderilen mikrodalga radyasyonunun enerjisini temsil etmektedir. Bu çizginin geçiş enerjilerini kestiği yerlerde pikler gözlenir. Açıkça görüldüğü üzere 1. merkezin 3. ila 8. pikleri arası, 2. merkezin 1. ila 6. pikleri arası üst üste düşmüştür.

Tek kristal EPR deneylerinin en önemli araştırma konularından birisi anizotropik sistemlerdir. Anizotropik sistemlerde elde edilen spektrum yönetime bağlı olarak değişir. Buradan anlaşılacağı üzere, kuantum durumlarının enerji özdeğerleri de açıya bağlı olarak değişim göstermiş olmalıdır. Aşağıdaki Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da sırasıyla 1., 2. ve 3. düzlemlerde, açıya bağlı olarak enerji özdeğerlerinin değişiminin ve bu enerjiler arasındaki izinli geçişlerin enerji değerlerinin simülasyon yoluyla elde edilmiş grafikleri görülmektedir.



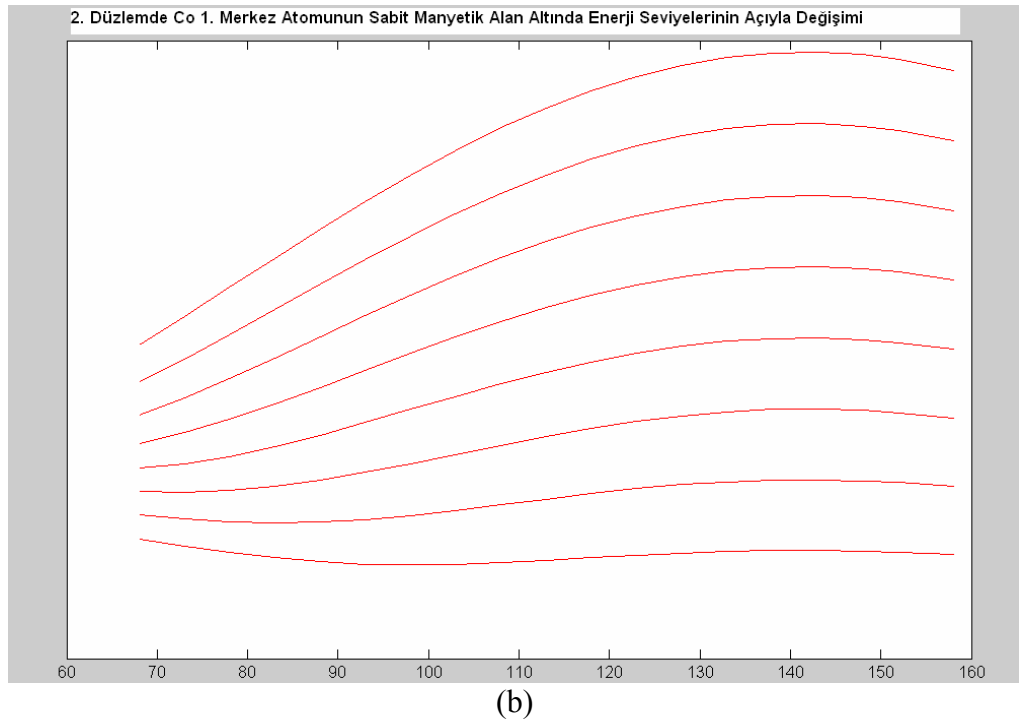
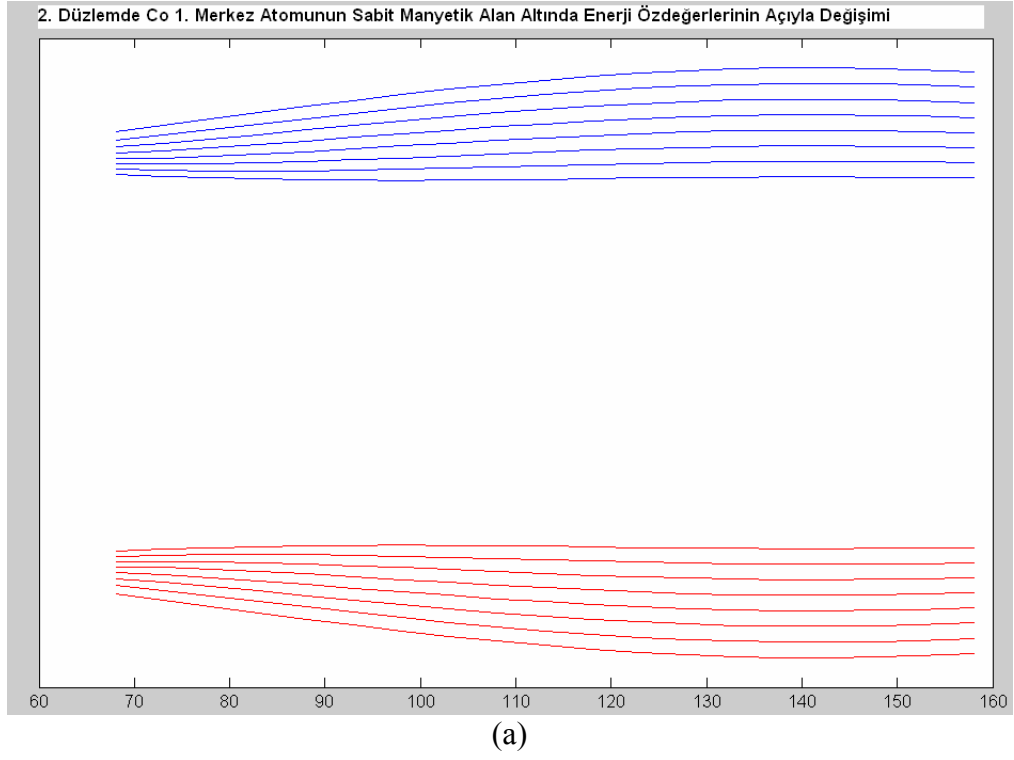
(a)



(b)

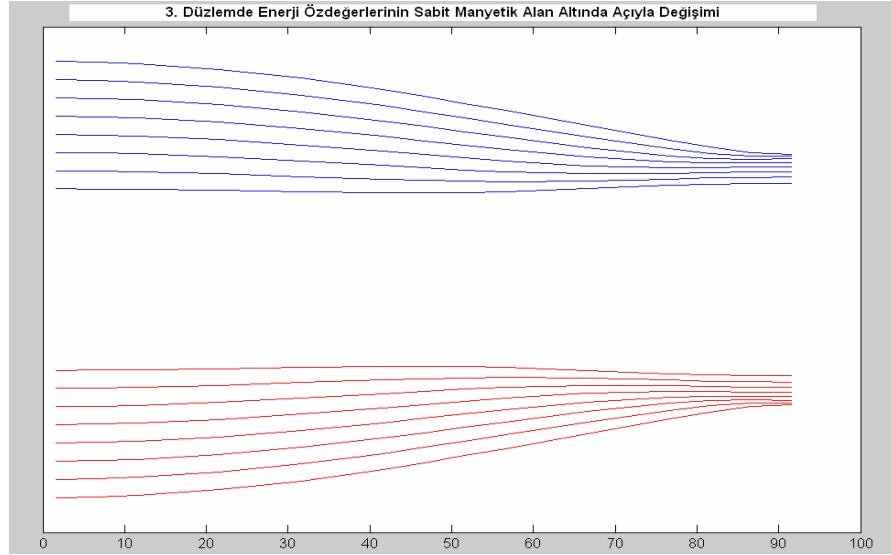
Şekil 6.4-a: 1. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik.

Şekil 6.4-b: 1. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik

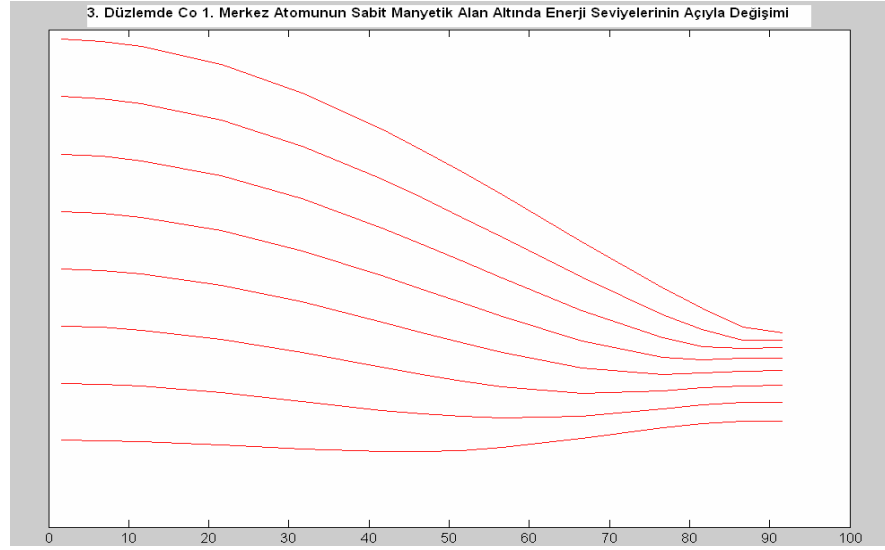


Şekil 6.5-a: 2. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik.

Şekil 6.5-b: 2. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik



(a)



(b)

Şekil6.6-a: 3. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumlarının enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik.

Şekil6.6-b: 3. düzlemde Co+2 iyonlarına ait farklı kuantum durumları arasındaki izinli geçişlerin enerjilerinin açıyla değişimini gösteren grafik

Tam diagonalizasyon metodu, teorik spektrum elde edip, deneysel spektrumla kıyaslamak için oldukça elverişli bir araçtır. Eğer deneylerde sadece rastgele olan deney hataları yapıyorsak, bu hatalar dışında başka hata yoksa, teorik spektrumla, deneysel spektrum arasındaki farkları en aza indiren parametre setini deney sonucu olarak kabul edilebilir. Bu metoda ait algoritma Bölüm 4.'te verilmişti. Bu algoritmaya dayanarak yazılan program kodları ise EK.2'de verilmiştir.

6.1. Cu⁺² Spektrumunun Tam Diagonalizasyon ile Analizi

Bakır spektrumunun, bütün düzlemlerde takip edilebilen 2 güçlü merkezi için tam diagonalizasyon analizi ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Bakır 1. Merkez için:

$${}^{63}\text{G} = {}^{65}\text{G} = \begin{bmatrix} 2.0880 & 0 & 0 \\ 0 & 2.1152 & 0 \\ 0 & 0 & 2.3378 \end{bmatrix}$$

$${}^{63}\text{A} = \begin{bmatrix} 0.0032 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0028 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0087 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

$${}^{65}\text{A} = \begin{bmatrix} 0.0034 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0031 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0092 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

Bakır 2. merkez için:

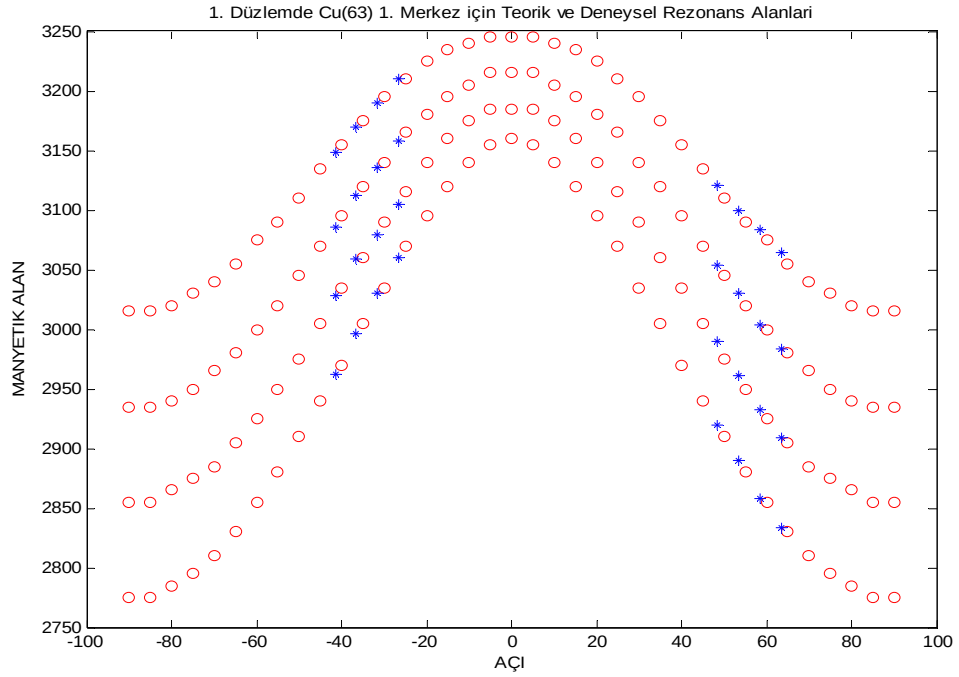
$${}^{63}\text{G} = {}^{65}\text{G} = \begin{bmatrix} 2.0880 & 0 & 0 \\ 0 & 2.3378 & 0 \\ 0 & 0 & 2.1152 \end{bmatrix}$$

$${}^{63}\text{A} = \begin{bmatrix} 0.0032 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0087 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0028 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

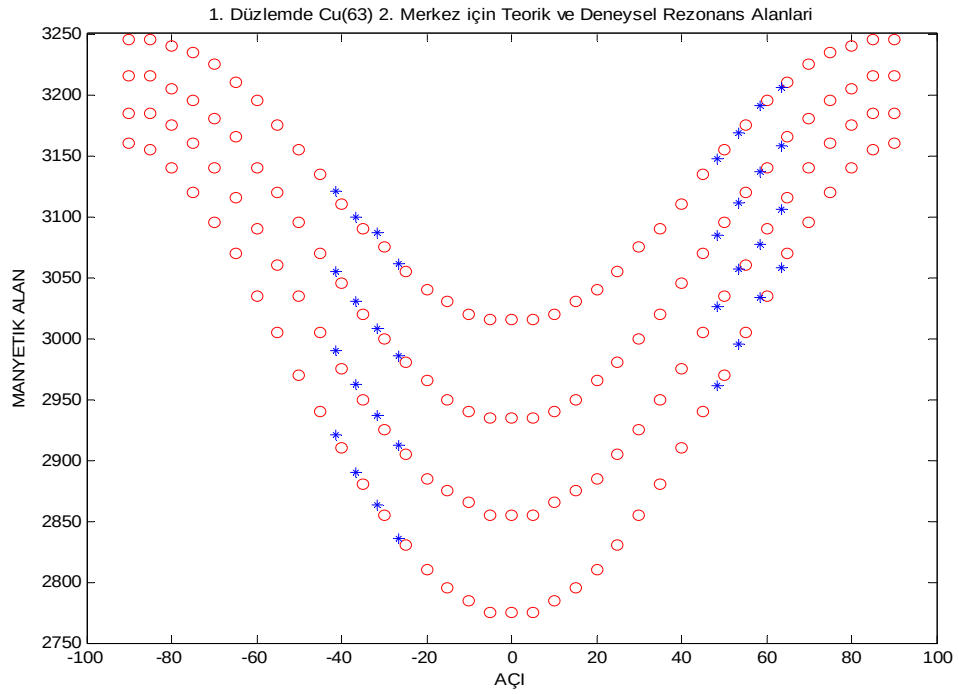
$${}^{65}\text{A} = \begin{bmatrix} 0.0034 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0092 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0031 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

Bu sonuçlar, iki merkezin 1. düzlemde birbirini neden 90° farkla izlediğini, diğer düzlemlerde ise beraber hareket ettiğini açıklamaktadır. Diğer taraftan eğer gerçekten Tablo 3.1'de tanımlanan kristallografik düzlemlerde dönülseydi, 2. ve 3. düzlemlerde merkezler üst üste düşmeliydi. Deneysel spektrumlarda gözlenen az miktardaki ayrışmanın dönme düzlemlerinde yapılan küçük hatalardan kaynaklandığı görüldü. Gerçekten de deney sonuçları en küçük hata ile elde edilmek istendiğinde, 2. düzlemde dönülmesi gereken düzlemden 2°'lik, 3. düzlemde yaklaşık 0.5°'lik bir kayma meydana geldiği sonucu elde edilmektedir. Dikkat çeken bir diğer nokta ise, ⁶⁵Cu izotopunun, ⁶³Cu izotopundan biraz daha büyük A tensörüne sahip olmasıdır.

Bu değerlerle elde edilen teorik spektrumların, deneysel spektrumlara karşı grafikleri 3 farklı düzlem için ayrı ayrı aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

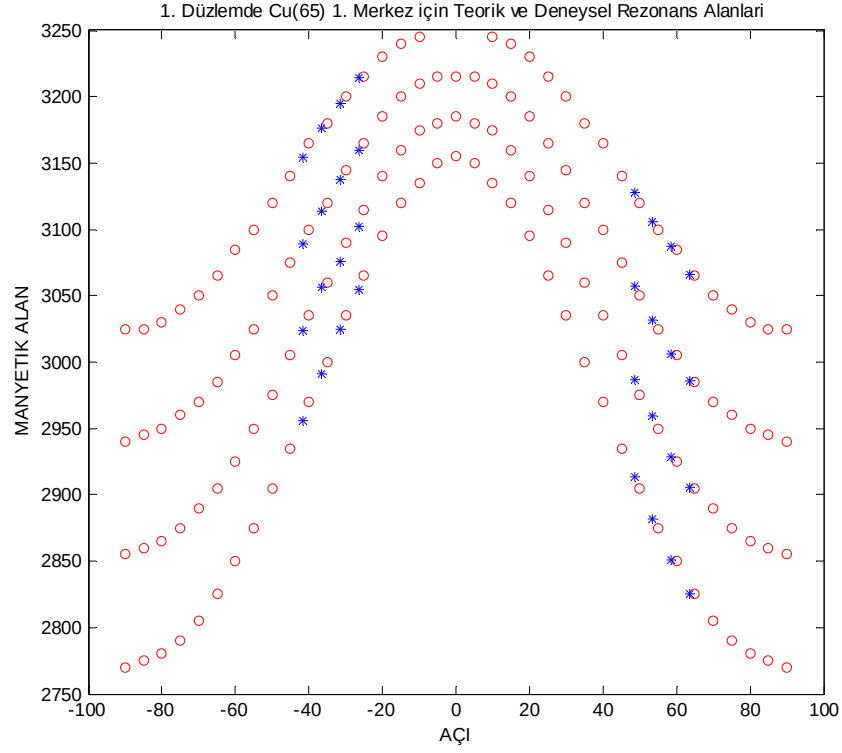


(a)

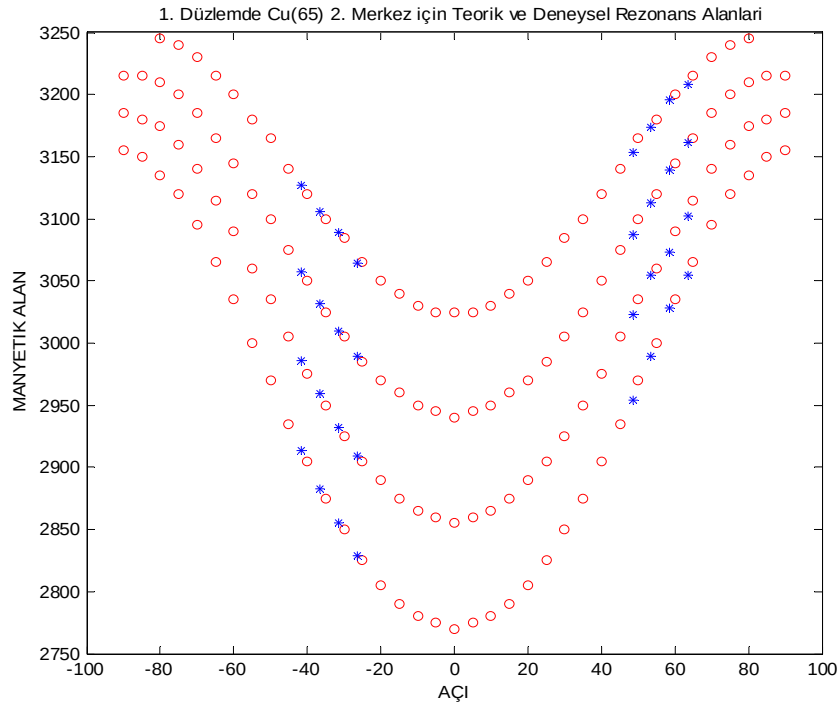


(b)

Şekil 6.7 (a-b): 1. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıya bağlı grafikleri (o: teorik, *:deneysel)

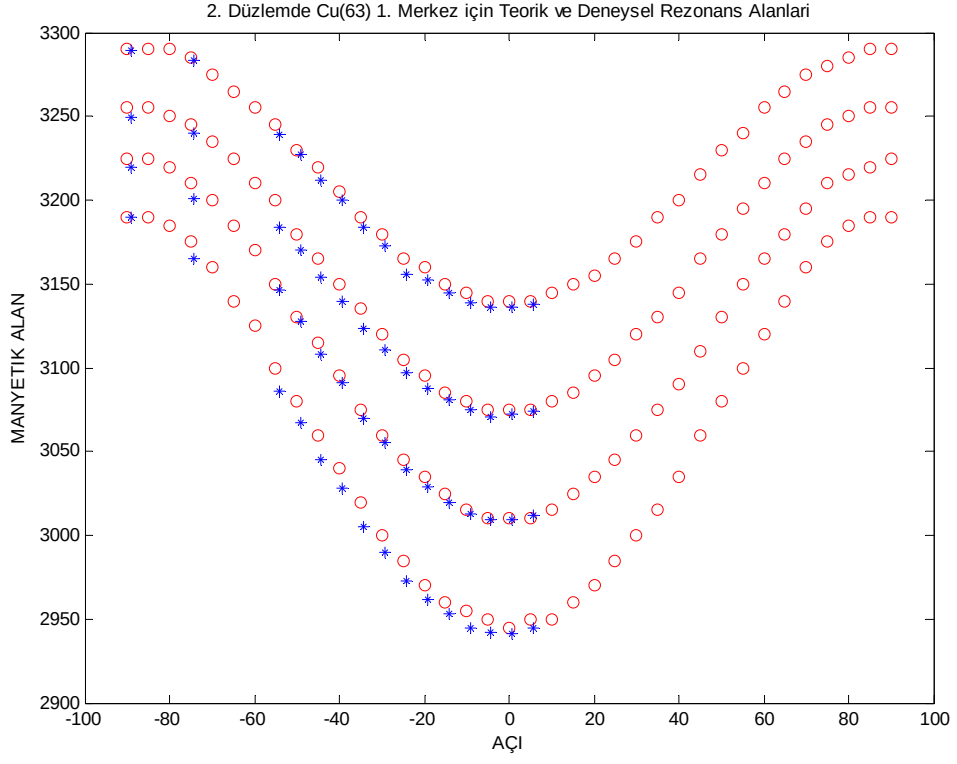


(a)

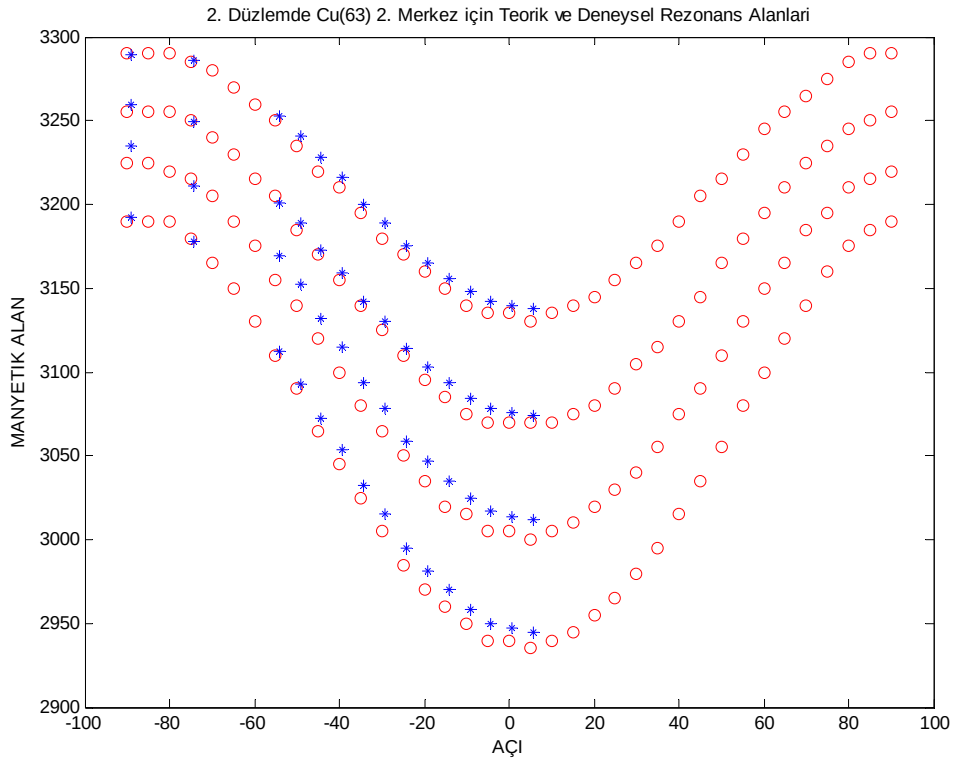


(b)

Şekil 6.8 (a-b): 1. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıya bağlı grafikleri (o: teorik, *:deneysel)

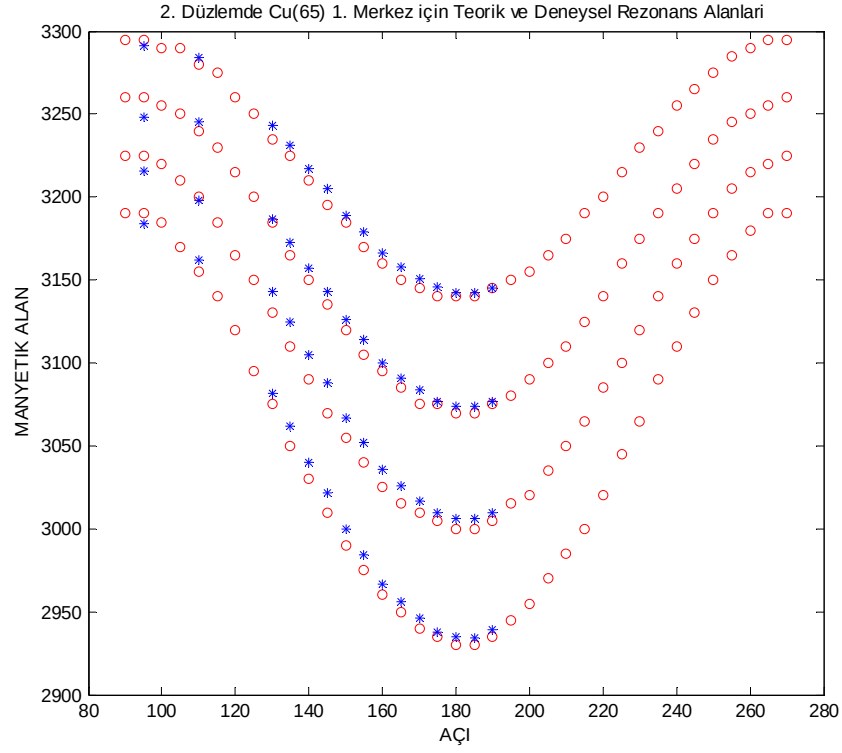


(a)

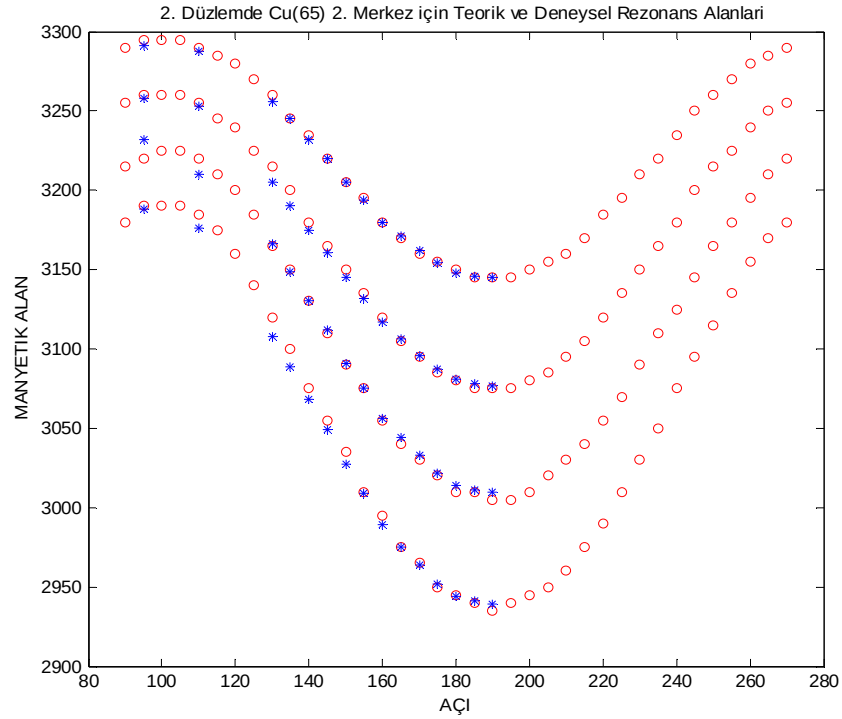


(b)

Şekil 6.9 (a-b): 2. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açığa bağlı grafikleri (o: teorik, * :deneysel)

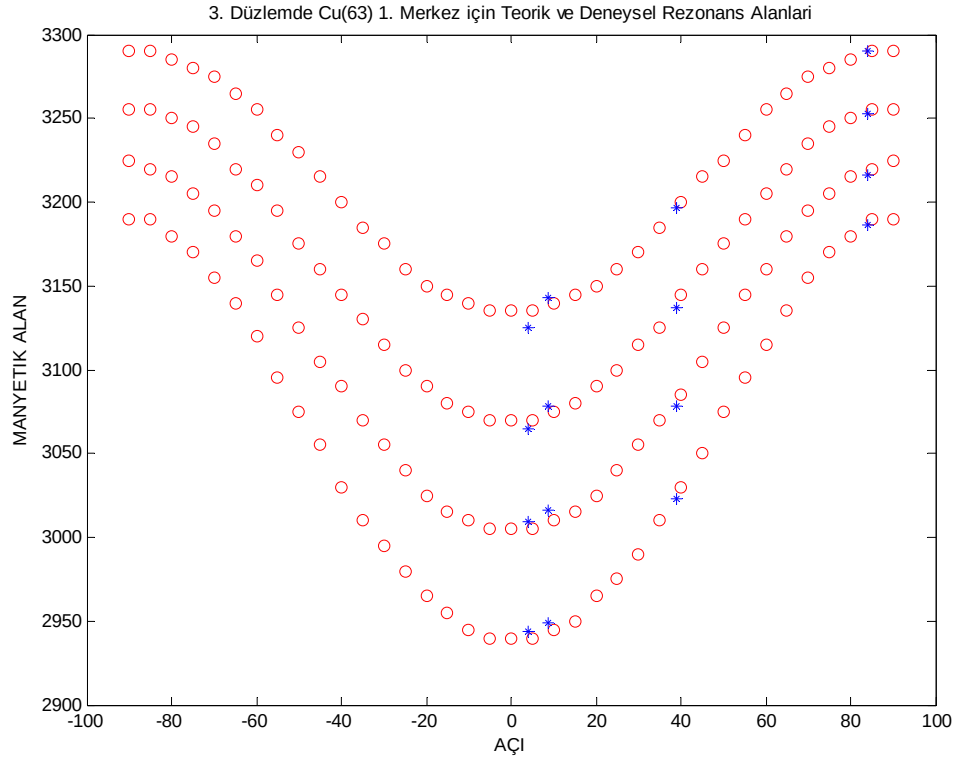


(a)

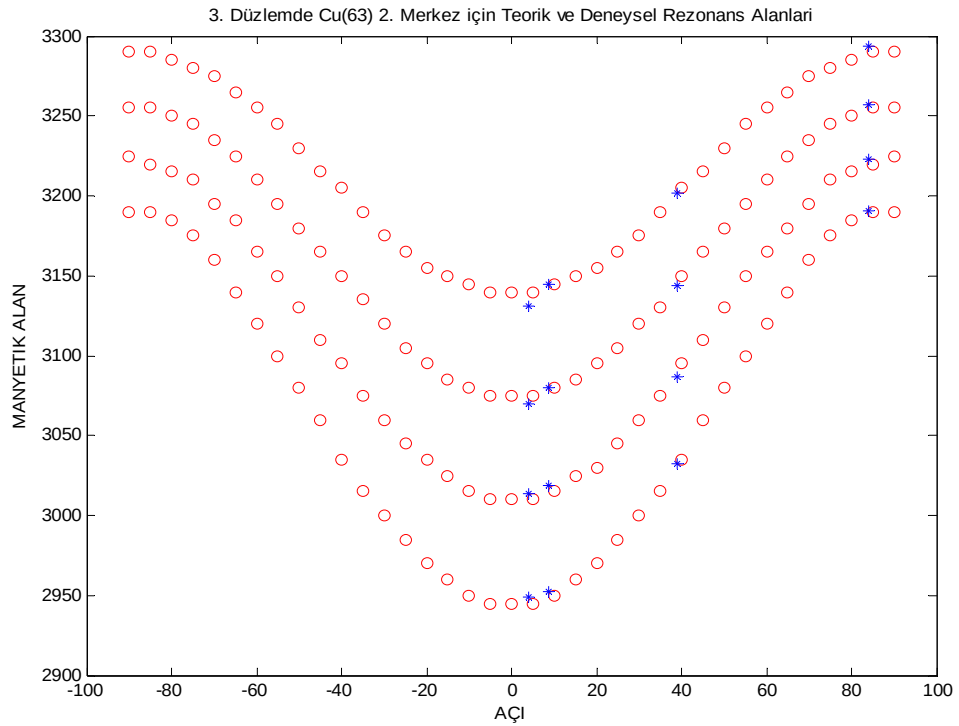


(b)

Şekil 6.10 (a-b): 2. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıya bağlı grafikleri (o: teorik, *:deneysel)

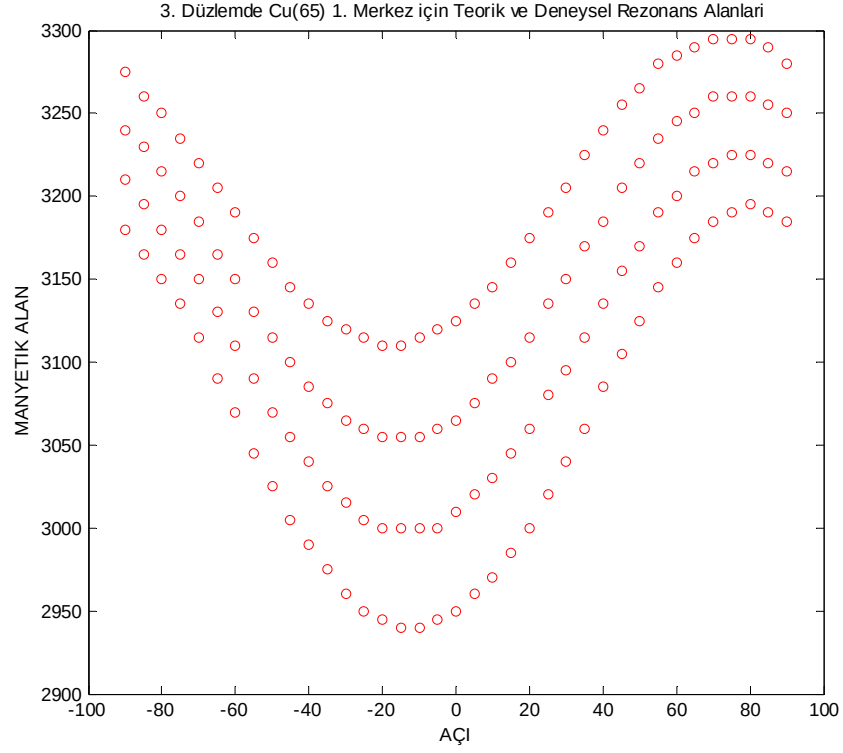


(a)

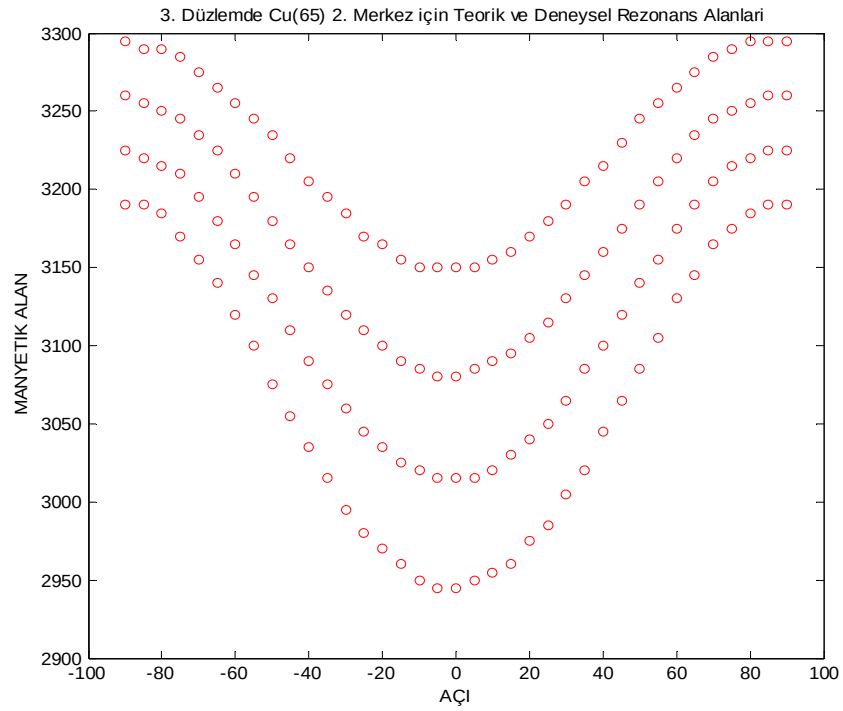


(b)

Şekil 6.11 (a-b): 3. düzlemde $^{63}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik ve deneysel rezonans alanlarının açıya bağlı grafikleri. (o: teorik, *:deneysel)



(a)



(b)

Şekil 6.12 (a-b): 3. düzlemde $^{65}\text{Cu}^{+2}$ iyonuna ait iki merkezin teorik rezonans alanlarının açıya bağlı grafikleri. (o: teorik)

6.2. Co^{+2} Spektrumunun Tam Diagonalizasyon ile Analizi

Rutile (TiO_2) kristali içerisindeki Co^{+2} iyonlarının her iki merkezi, optimizasyon ile güçlendirilmiş tam diagonalizasyon metodunun kullanılması ile aynı parametrelerle fit edilebildiği görülmüştür. Aşağıda bulunan sonuçlar ve bu sonuçlarla elde edilen teorik spektrumların grafikleri bulunmaktadır.

Co^{+2} 1. Merkezi için:

$$G = \begin{bmatrix} 3.7167 & 0 & 0 \\ 0 & 2.1121 & 0 \\ 0 & 0 & 5.8916 \end{bmatrix}$$

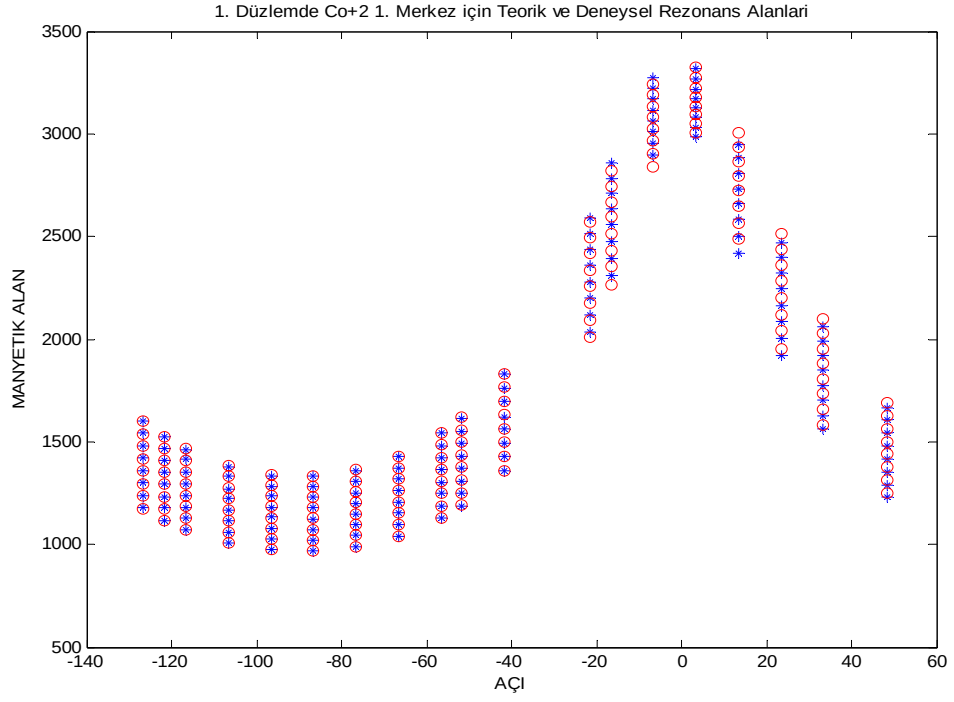
$$A = \begin{bmatrix} 0.0025 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0040 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0142 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

Co^{+2} 2. Merkezi için:

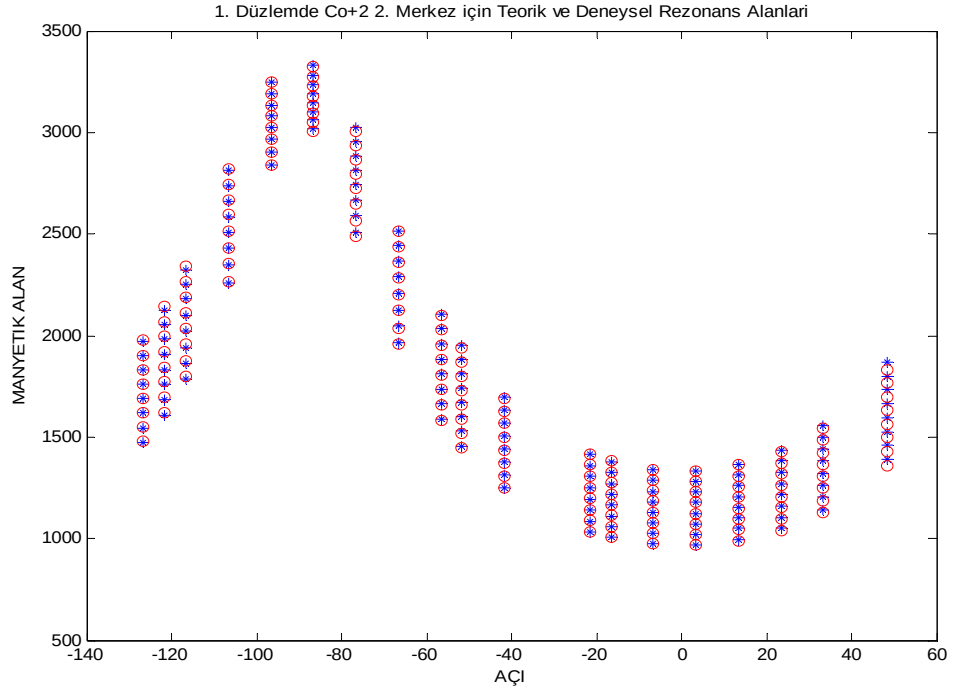
$$G = \begin{bmatrix} 3.7167 & 0 & 0 \\ 0 & 5.8916 & 0 \\ 0 & 0 & 2.1121 \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} 0.0025 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0142 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0040 \end{bmatrix} \text{ cm}^{-1}$$

Bu sonuçlar, tıpkı bakır spektrumunda olduğu gibi, iki merkezin 1. düzlemde birbirini 90° farkla izlediğini, diğer düzlemlerde ise çakıştığını söylemektedir. Yine tıpkı bakır spektrumunda olduğu gibi deneysel spektrumlarda gözlenen az miktardaki ayrışmanın dönme düzlemlerinde yapılan küçük hatalardan kaynaklandığı görüldü. Dikkati çeken bir diğer nokta ise, Co^{+2} iyonların sahip olduğu ortorombik simetredeki büyük anizotropidir. Aşağıdaki grafiklerde her bir düzlem için elde edilen teorik spektrumlar, deneysel spektrumlarla birlikte görülmektedir.

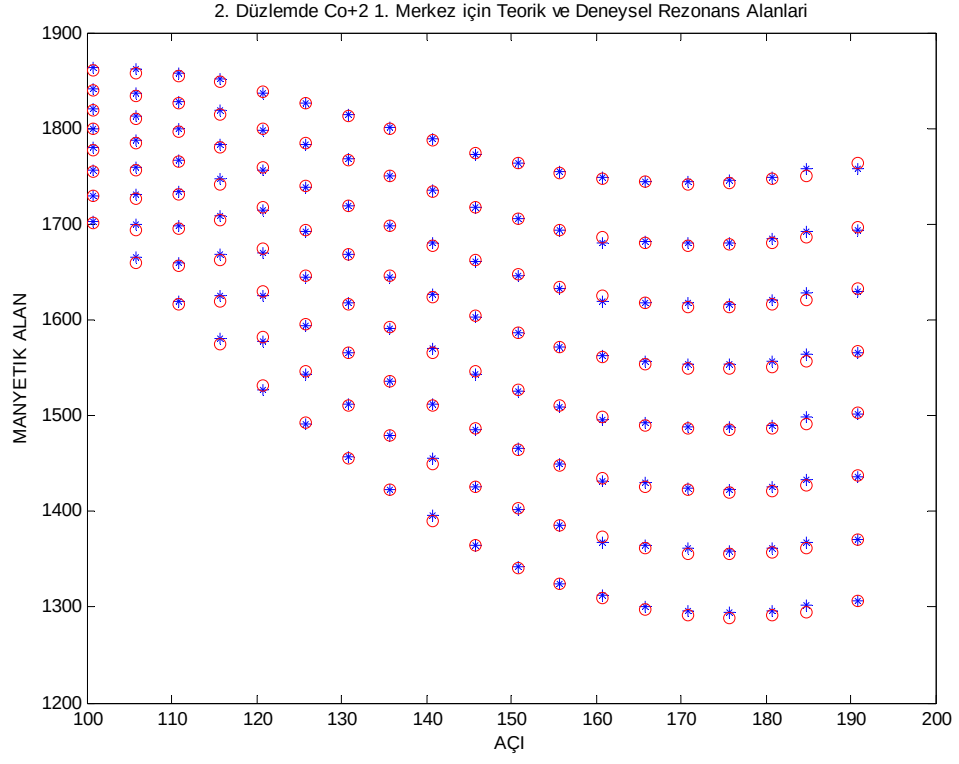


(a)

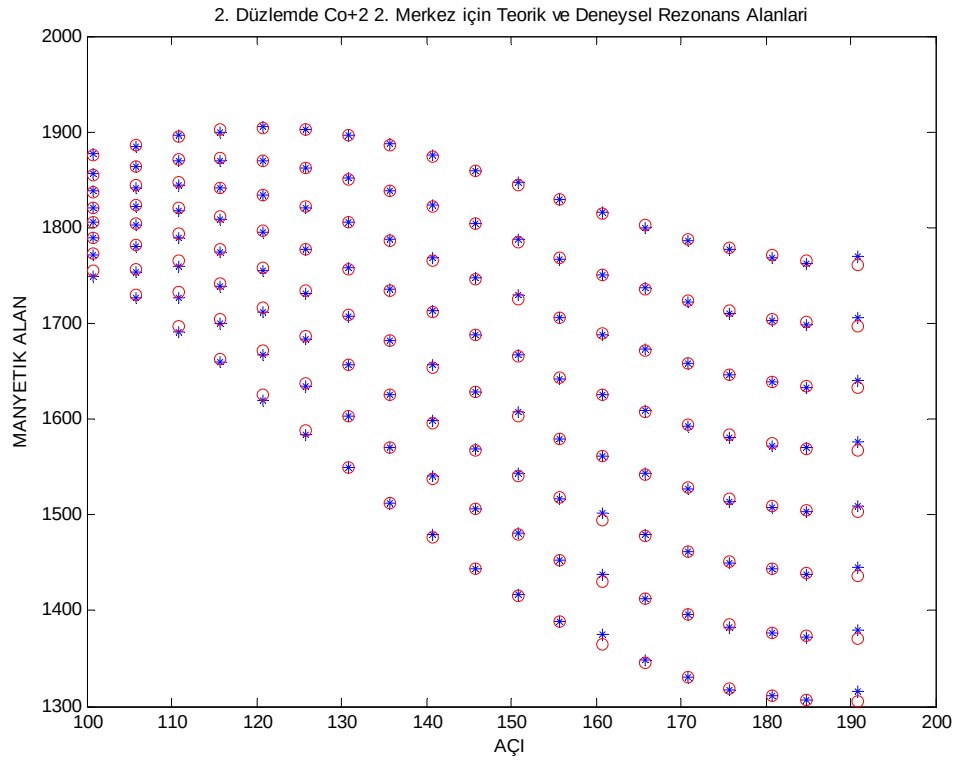


(b)

Şekil 6.13 (a-b): 1. düzlemde Co^{+2} iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi (o: teorik, *: deneysel)

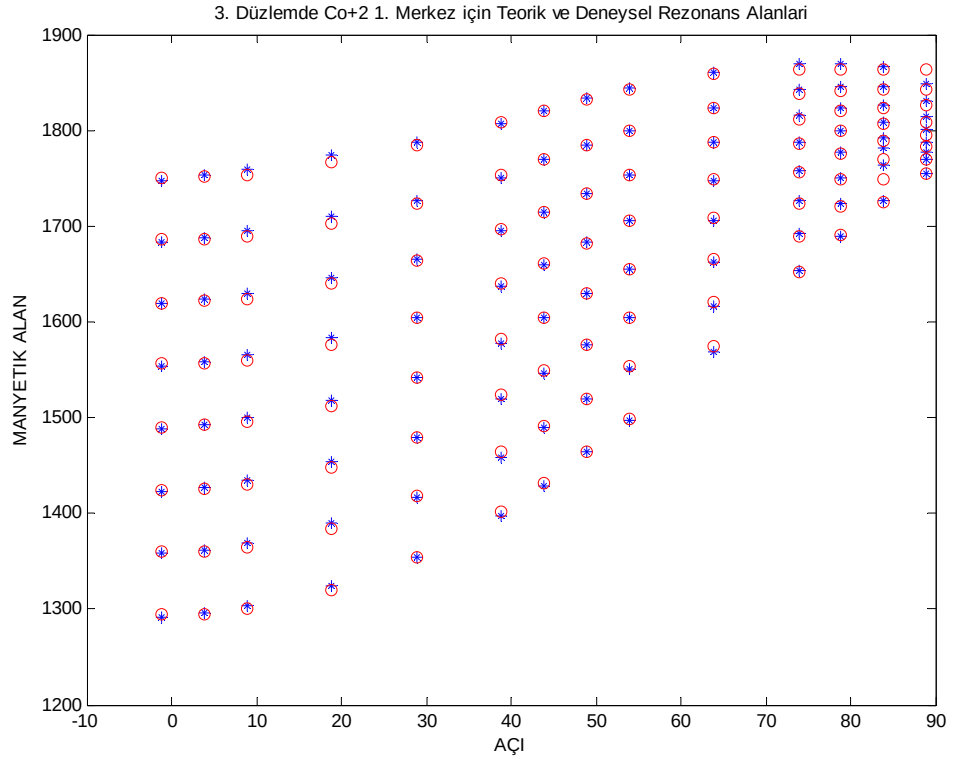


(a)

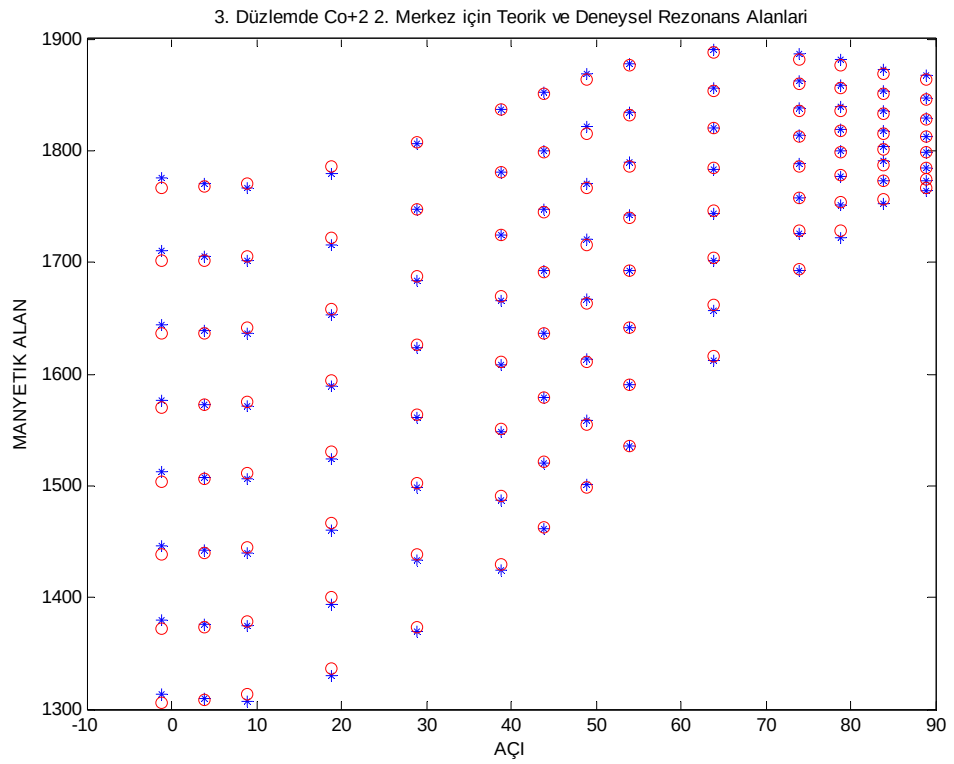


(b)

Şekil 6.14 (a-b): 2. düzlemde Co²⁺ iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi (o: teorik, *: deneysel)



(a)



(b)

Şekil 6.15 (a-b): 3. düzlemde Co⁺² iyonunun iki farklı merkezine ait teorik ve deneysel rezonans alanların açıyla değişimi (o: teorik, *: deneysel)

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Cu+2 ve Co+2 iyonlarıyla katkılanırılmış rutile (TiO₂) kristalinin EPR spektrumu incelendi. Her iki iyonun da Ti+4 iyonunun yerine oturduğu anlaşıldı. Bu yargıya, 1. düzlemde merkezlerin birbirini 90⁰'lık farkla takip ederken diğer düzlemlerde beraber hareket etmelerinden varıldı. Deneysel spektrumlarda 2. ve 3. düzlemlerde merkezlerin ayrışmasının, dönölmek istenen kristalografik düzlemden çok küçük miktarda (2⁰) kaymanın sebep olduğu, bilgisayar simölasyonuıla ispatlandı. Cu+2 ve Co+2 iyonlarına ait G ve A tensörlerinin aynı özeksenlere sahip olduğu bulundu. Her iki iyonu ait spektrumun aynı açı setiyle elde edilebilmesi, iki iyonun aynı simetriye sahip örgü noktalarına oturduğu bulgusunu kuvvetlendirdi. Bu iyonlara ait bulunan G ve A tensörlerinin özdeğerleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 7.1: Co+2 ve Cu+2 iyonlarına ait 2 farklı merkez için elde edilen G ve A tensörünün kristalografik eksenlerde elde edilen özdeğerleri

Kristalografik Eksenler	[101]	[010]	[10 $\bar{1}$]
Kobalt 1. Merkez			
G	2.1112	3.7217	5.8890
A (cm ⁻¹)	0.0040	0.0025	0.0142
Kobalt 2. Merkez			
G	5.8890	3.7217	2.1112
A (cm ⁻¹)	0.0142	0.0025	0.0040
⁶³Cu 1. Merkez			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm ⁻¹)	0.0028	0.0032	0.0087
⁶³Cu 2. Merkez			
G	2.3395	2.0898	2.1139
A (cm ⁻¹)	0.0087	0.0032	0.0028
⁶⁵Cu 1. Merkez			
G	2.1139	2.0898	2.3395
A (cm ⁻¹)	0.0031	0.0034	0.0092
⁶⁵Cu 2. Merkez			
G	2.3395	2.0898	2.1139
A (cm ⁻¹)	0.0092	0.0034	0.0031

KAYNAKLAR

- 1.) Abragam A., and Bleaney B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" 1986
- 2.) Poole, C.P., Horacio, Jr., Farach, A.. Theory of Magnetic Resonance, Wiley. 1986
- 3.) Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E.,. Electron Paramagnetic Resonance, Wiley. 1994
- 4.) Atherton, N. M., Principles of Electron Spin Resonance, 1993
- 5.) Dereli, T. "Kuantum Mekanîği 1-2" 2000
- 6.) Mandl, F. "Quantum Mechanics" 1992
- 7.) Ensign T.C., Chang T., Kahn A. H., "Hyperfine and Nuclear Quadrupole Interactions in Copper-Doped TiO₂" Physical Review, Vol:188 No:2 1969
- 8.) E. Yamaka, R. G. Barnes "Paramagnetic Resonance of the Cobalt Ion in rutile single Crystal" Phys. Rev. vol:125 (1962)
- 9.) L. A. Errico and M. Rentería "Theoretical study of magnetism in transition-metal-doped TiO₂ and TiO_{2-x}" Phys Rev B 72 (2005)
- 10.) M Aono, RR Hasiguti "Interaction and ordering of lattice defects in oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}" - Physical Review B, 1993 – APS
- 11.) A Punnoose, MS Seehra, WK Park, JS Moodera "On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO films" Journal of Applied Physics, 2003
- 12.) S. Duhalde et. al. "Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO_{2-x} films" Phys. Rev. 72 2005
- 13.) P. A. Stampe et al. " Investigation of cobalt distribution in the room temperature ferromagnet TiO₂:Co" Jour. of Applied Physics Vol:93 2003
- 14.) Belongie, Serge. "Rodrigues' Rotation Formula." From *MathWorld*--A Wolfram Web Resource, created by Eric W. Weisstein.
<http://mathworld.wolfram.com/RodriguesRotationFormula.html>
- 15.) Wan Kyu Park, Ricardo J. Ortega-Hertogs, and Jagadeesh S. Moodera "Semiconducting and ferromagnetic behavior of sputtered Co-doped TiO₂ thin films above room temperature" Jour. of Applied Physics Vol:91 2002

ÖZGEÇMİŞ

1976 doğumlu olan Ali ZERENTÜRK, ilk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında ODTÜ Fizik Bölümü'nden şeref öğrencisi olarak lisans derecesini aldı. Halen GYTE Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. İlgi sahalarının başında, katı hal fiziğinin özel problemlerinin bilgisayar simülasyonları ile çözülmesi ve kuantum bilgi işleme gelmektedir. Bunun dışında merak seviyesinde, teorik fizikte zaman kavramının yeni yorumları üzerine çalışmaları da bulunmaktadır.

EK1**Lineer Regresyon Analizi ile GG ve AA Tensörlerinin Özdeğerlerini ve Özeksenlerini Bulan MATLAB Kodu**

Regresyon Analizi Kullanarak EPR Parametrelerini Bulan MATLAB Kodu
 %Aşağıdaki program rutile kristali içindeki Co atomlarının EPR parametrelerini
 %regresyon analizi kullanarak bulur.

```

h=(6.62e-27);
c=3e10;
f=9.5e9;
beta=9.27e-21;
load data1.txt; % Birinci düzlemin verileri
load data2.txt; % İkinci düzlemin verileri
load data3.txt; % Üçüncü düzlemin verileri

[Nd1,Md1]=size(data1);
[Nd2,Md2]=size(data2);
[Nd3,Md3]=size(data3);

ga11=paramanyetik(data1,10,17); % Birinci merkez için paramanyetik(data1,2,9)
ga21=paramanyetik(data2,10,17); % Birinci merkez için paramanyetik(data2,2,9)
ga31=paramanyetik(data3,10,17); % Birinci merkez için paramanyetik(data3,2,9)

gk11=ga11(:,1);
ak11=ga11(:,2);
gk21=ga21(:,1);

ak21=ga21(:,2);
gk31=ga31(:,1);
ak31=ga31(:,2);
%Açı kaymaları deneme yanılma yöntemi ile bulundu

theta1_rad=(data1(:,1)+93)*pi/180;
theta2_rad=-(data2(:,1)-7.5)*pi/180;
theta3_rad=(data3(:,1)+4)*pi/180;

g_kare=[gk11; gk21; gk31];
a_kare=[ak11; ak21; ak31];

A3=zeros(Nd3,6);
A2=zeros(Nd2,6);
A1=zeros(Nd1,6);
sira=1;
for n=1:Nd1
    A1(n,1)=(cos(theta1_rad(n)))^2;
    A1(n,3)=(sin(theta1_rad(n)))^2;
    A1(n,4)=-2*sin(theta1_rad(n))*cos(theta1_rad(n));
end
for n=1:Nd2

```

```

A2(n,1)=(sin(theta2_rad(n)))^2;
A2(n,2)=(cos(theta2_rad(n)))^2;
A2(n,5)=-2*sin(theta2_rad(n))*cos(theta2_rad(n));
end
for n=1:Nd3
    A3(n,2)=(sin(theta3_rad(n)))^2;
    A3(n,3)=(cos(theta3_rad(n)))^2;
    A3(n,6)=-2*sin(theta3_rad(n))*cos(theta3_rad(n));
end
A=[A1;A2; A3];
S=A'*A;
X=inv(S)*A'*g_kare;
Z=pinv(A)*a_kare;
g_kare_teorik=A*X;
a_kare_teorik=A*Z;

```

```

GK(1,1)=X(2);
GK(1,2)=X(6);
GK(1,3)=X(5);
GK(2,1)=X(6);
GK(2,2)=X(3);
GK(2,3)=X(4);
GK(3,1)=X(5);
GK(3,2)=X(4);
GK(3,3)=X(1);
AK(1,1)=Z(2);
AK(1,2)=Z(6);
AK(1,3)=Z(5);
AK(2,1)=Z(6);
AK(2,2)=Z(3);
AK(2,3)=Z(4);
AK(3,1)=Z(5);
AK(3,2)=Z(4);
AK(3,3)=Z(1);

```

```

[GK_ozvect,GK_ozdeg]=eig(GK);
GK
G_OZ=sqrt(GK_ozdeg)
GK_ozvect

```

```

[AK_ozvect,AK_ozdeg]=eig(AK);
AK
A_OZ=(beta/h/c)*sqrt(AK_ozdeg)
AK_ozvect

```

EK2:TAM DİAGONALİZASYON PROGRAM KODLARI

OPTİMİZASYON

% bütün fonksiyonların ortak kullanacağı global değişkenlerin belirlenmesi

global Nd1

global Nd2

global Nd3

global donme_ekseni11 donme_ekseni21 donme_ekseni31

global donme_ekseni12 donme_ekseni22 donme_ekseni32

global data1 data2 data3

%verilerin girilmesi

load data1.txt;

load data2.txt;

load data3.txt;

% Ölçüm sayılarının belirlenmesi

[Nd1,Md1]=size(data1);

[Nd2,Md2]=size(data2);

[Nd3,Md3]=size(data3);

% dönme eksenlerini tanımlanıyor.

donme_ekseni11=[1; 0; 0];

donme_ekseni21=[0; cos(pi/4); sin(pi/4)];

donme_ekseni31=[0; cos(pi/4); -sin(pi/4)];

donme_ekseni12=[1; 0; 0];

donme_ekseni22=[0; cos(pi/4); sin(pi/4)];

donme_ekseni32=[0; cos(pi/4); -sin(pi/4)];

%Tahmini ilk değer giriliyor.

K0=[3.7207 2.1179 5.8902 58.7944 85.9850 304.8716 90 90 90 90 70 -3];

%Hatayı temsil eden fark_beraber fonksiyonunun minimum olduğu nokta bulunarak,

%deneylerle en uyumlu parametre seti elde ediliyor.

exitflag=0;

```
while(exitflag==0)

    [K,fval,exitflag] = fminsearch(@fark_beraber,K0)
end
```

```

function y=fark_beraber(K)
global Nd1
global Nd2
global Nd3
global donme_ekseni11 donme_ekseni21 donme_ekseni31
global donme_ekseni12 donme_ekseni22 donme_ekseni32
global data1 data2 data3
ilk11=dondur_z(K(1,7)*pi/180,donme_ekseni11);
ilk21=dondur_x(K(1,8)*pi/180,donme_ekseni21);
ilk31=dondur_x(K(1,9)*pi/180,donme_ekseni31);
ilk12=dondur_z(K(1,10)*pi/180,donme_ekseni12);
ilk22=dondur_x(K(1,11)*pi/180,donme_ekseni22);
ilk32=dondur_x(K(1,12)*pi/180,donme_ekseni32);
theta1_rad1=(data1(:,1)-41)*pi/180;
theta2_rad1=(data2(:,1)+85.5)*pi/180;
theta3_rad1=(data3(:,1)-3)*pi/180;
theta1_rad2=(data1(:,1)+48)*pi/180;
theta2_rad2=(data2(:,1)+K(1,13))*pi/180;
theta3_rad2=(data3(:,1)+K(1,14))*pi/180;
G=[K(1,1) 0 0; 0 K(1,2) 0; 0 0 K(1,3)];
A=[K(1,4) 0 0; 0 K(1,5) 0; 0 0 K(1,6)];
hata=0;
for i=1:Nd1
    x=rodrique(theta1_rad1(i,1),donme_ekseni11)*ilk11;

    for pik=2:9
        h_rez=data1(i,pik);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18-pik,18-pik));
        hata=hata+ ((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end
end

```

```

for i=1:Nd2
    x=rodrique(theta2_rad1(i,1),donme_ekseni21)*ilk21;

    for pik=2:9
        h_rez=data2(i,pik);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18- pik,18-pik));
        hata=hata+((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end

```

```

for i=1:Nd3
    x=rodrique(theta3_rad1(i,1),donme_ekseni31)*ilk31;

    for pik=2:9
        h_rez=data3(i,pik);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18- pik,18-pik));
        hata=hata+ ((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end

```

```

for i=1:Nd1
    x=rodrique(theta1_rad2(i,1),donme_ekseni12)*ilk12;

    for pik=2:9
        h_rez=data1(i,pik+8);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18- pik,18-pik));
    end
end

```

```

        hata=hata+ ((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end
for i=1:Nd2
    x=rodrique(theta2_rad2(i,1),donme_ekseni22)*ilk22;

    for pik=2:9
        h_rez=data2(i,pik+8);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18- pik,18-pik));
        hata=hata+((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end

for i=1:Nd3
    x=rodrique(theta3_rad2(i,1),donme_ekseni32)*ilk32;

    for pik=2:9
        h_rez=data3(i,pik+8);
        H=h_rez*x;
        enerji=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(enerji);
        delta=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18- pik,18-pik));
        hata=hata+ ((delta-6778.4)/6778.4)^2;
    end
end

y=hata;

```

```

function x=hmltnyn(H,G,A)
Hx=H(1,1);
Hy=H(2,1);
Hz=H(3,1);
gx=G(1,1);
gy=G(2,2);
gz=G(3,3);
Ax=A(1,1);
Ay=A(2,2);
Az=A(3,3);
Hamiltonyen=zeros(16,16);
aa=1/2*Hx*gx+1/2*i*Hy*gy;
bb=1/2*Hx*gx-1/2*i*Hy*gy;
Hamiltonyen(1,1)=-1/2*Hz*gz+7/4*Az;
Hamiltonyen(1,9)=aa;
Hamiltonyen(1,10)=1/4*Ax*7^(1/2)-1/4*Ay*7^(1/2);
Hamiltonyen(2,2)=-1/2*Hz*gz+5/4*Az;
Hamiltonyen(2,9)=1/4*Ax*7^(1/2)+1/4*Ay*7^(1/2);
Hamiltonyen(2,10)=aa;
Hamiltonyen(2,11)=1/2*Ax*3^(1/2)-1/2*Ay*3^(1/2);
Hamiltonyen(3,3)=-1/2*Hz*gz+3/4*Az;
Hamiltonyen(3,10)=1/2*Ax*3^(1/2)+1/2*Ay*3^(1/2);
Hamiltonyen(3,11)=aa;
Hamiltonyen(3,12)=1/4*Ax*15^(1/2)-1/4*Ay*15^(1/2);
Hamiltonyen(4,4)=-1/2*Hz*gz+1/4*Az;
Hamiltonyen(4,11)=1/4*Ax*15^(1/2)+1/4*Ay*15^(1/2);
Hamiltonyen(4,12)=aa;
Hamiltonyen(4,13)=Ax-Ay;
Hamiltonyen(5,5)=-1/2*Hz*gz-1/4*Az;
Hamiltonyen(5,12)=Ax+Ay;
Hamiltonyen(5,13)=aa;
Hamiltonyen(5,14)=Hamiltonyen(3,12);
Hamiltonyen(6,6)=-1/2*Hz*gz-3/4*Az;
Hamiltonyen(6,13)=Hamiltonyen(4,11);

```

Hamiltonyen(6,14)=aa;
 Hamiltonyen(6,15)=Hamiltonyen(2,11);
 Hamiltonyen(7,7)=-1/2*Hz*gz-5/4*Az;
 Hamiltonyen(7,14)=Hamiltonyen(3,10);
 Hamiltonyen(7,15)=aa;
 Hamiltonyen(7,16)=Hamiltonyen(1,10);
 Hamiltonyen(8,8)=-1/2*Hz*gz-7/4*Az;
 Hamiltonyen(8,15)=Hamiltonyen(2,9);
 Hamiltonyen(8,16)=aa;
 Hamiltonyen(9,1)=bb;
 Hamiltonyen(9,2)=Hamiltonyen(2,9);
 Hamiltonyen(9,9)=1/2*Hz*gz-7/4*Az;
 Hamiltonyen(10,1)=Hamiltonyen(1,10);
 Hamiltonyen(10,2)=bb;
 Hamiltonyen(10,3)=Hamiltonyen(3,10);
 Hamiltonyen(10,10)=1/2*Hz*gz-5/4*Az;
 Hamiltonyen(11,2)=Hamiltonyen(2,11);
 Hamiltonyen(11,3)=bb;
 Hamiltonyen(11,4)=Hamiltonyen(4,11);
 Hamiltonyen(11,11)=1/2*Hz*gz-3/4*Az;
 Hamiltonyen(12,3)=Hamiltonyen(3,12);
 Hamiltonyen(12,4)=bb;
 Hamiltonyen(12,5)=Hamiltonyen(5,12);
 Hamiltonyen(12,12)=1/2*Hz*gz-1/4*Az;
 Hamiltonyen(13,4)=Hamiltonyen(4,13);
 Hamiltonyen(13,5)=bb;
 Hamiltonyen(13,6)=Hamiltonyen(6,13);
 Hamiltonyen(13,13)=1/2*Hz*gz+1/4*Az;
 Hamiltonyen(14,5)=Hamiltonyen(5,14);
 Hamiltonyen(14,6)=bb;
 Hamiltonyen(14,7)=Hamiltonyen(7,14);
 Hamiltonyen(14,14)=1/2*Hz*gz+3/4*Az;
 Hamiltonyen(15,6)=Hamiltonyen(6,15);
 Hamiltonyen(15,7)=bb;

```
Hamiltonyen(15,8)=Hamiltonyen(8,15);  
Hamiltonyen(15,15)=1/2*Hz*gz+5/4*Az;  
Hamiltonyen(16,7)=Hamiltonyen(7,16);  
Hamiltonyen(16,8)=bb;  
Hamiltonyen(16,16)=1/2*Hz*gz+7/4*Az;  
x=Hamiltonyen;
```

TEORİK SİMÜLASYON

```

global ilk11 ilk21 ilk31 ilk12 ilk22 ilk32
global donme_ekseni11 donme_ekseni21 donme_ekseni31
global donme_ekseni12 donme_ekseni22 donme_ekseni32
global theta1_rad1 theta2_rad1 theta3_rad1
global theta1_rad2 theta2_rad2 theta3_rad2
global G A
global Nd1
global Nd2
global Nd3
global data1 data2 data3
clear teorik
sira=1;
for p=1:Nd1
    k=rodrique(theta1_rad1(p,1),donme_ekseni11)*ilk11;
    teorik(p,1)=data1(p,1);
    pik=2;
    for h_rez=data1(p,2)-100:2:data1(p,9)+100
        H=h_rez*k;
        matris=hmltnyn(H,G,A);
        [E_ozvect,E_ozdeg]=eig(matris);
        delta(sira,1)=abs(E_ozdeg(pik-1,pik-1)-E_ozdeg(18-pik,18-pik));
        if (abs((delta(sira,1)-6778.4)/6778.4)<0.001)&(pik<10)
            teorik(sira,pik)=h_rez;
            pik=pik+1;
        end
    end
    end
    sira=sira+1;
end
plot(data1(:,1),data1(:,2:9),'r*')
hold on
plot(teorik(:,1),teorik(:,2:9),'ro')

```