

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Cr-KATKILANDIRILMIŞ CdIn_2S_4 SPİNEL
KRİSTALİNİN ESR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Güleray KOYUN
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

GEBZE
2001

ÖZET

Cr katkılanırılmış tiospinel CdIn_2S_4 tek kristalleri Elektron Spin Rezonans tekniği (ESR) ile araştırılmıştır ve bu ölçümler $X(\nu = 9.5 \text{ GHz})$ ve $Q(\nu = 36 \text{ GHz})$ frekans aralığında yapılmıştır. Oktahedral merkezlere yerleşmiş eksenel simetrik dört eř krom merkezli spinel yapıdan ESR spektrumu gözlenmiştir. $S=3/2$ olan Cr^{3+} taban durumunun aşırı ince yapı yarılmasının gözlenmesi, krom iyonlarının etrafındaki kübik yapının bozulmasından kaynaklanır. X ve Q bandının her ikisi için de ESR spektrumunun bilgisayar simülasyonu açıkça eksenel simetrik elektrik alan (CEF) olduğunu göstermiştir ve yarılma sabiti $D \approx 2000 \text{ G}$ olarak belirlenmiştir, izotropik g tensörü de yaklaşık olarak $g \approx 2$ olarak gözlenmiştir.

SUMMARY

The single crystals of CdIn_2S_4 tiospinel doped by Cr ions have been investigated by Electron Spin Resonance (ESR) technique. ESR measurements have been carried out on the as-grown samples in the X($\nu = 9.5$ GHz) and Q($\nu = 36$ GHz) frequency band. It has been established that the observed ESR spectra result from a set of four equivalent Cr^{3+} centers localized at the octahedral sites of the spinel structure. The observation of the fine structure splitting of Cr^{3+} ground state with $S=3/2$ indicate a distortion of the cubic surrounding of the chromium ions. Computer simulations of ESR spectra for both bands (X and Q) clearly showed the nearly axial symmetry of Crystal Electric Field (CEF) and allowed determine the splitting constant $D \approx 2000$ G and the orientation of z-principal axis of CEF (along [111] direction). Approximately isotropic g-tensor with $g \approx 2$ have been observed.

TEŞEKKÜR

Bölüm başkanım ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, çalışmamın tüm safhasında sürekli olarak destek ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Bulat Rameev'e ve çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm fizik bölümü araştırma görevlisi Fikret Yıldız'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca lisans öğrenimimde çok büyük emeği olan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. İsmet Şenel'e teşekkürü bir borç bilirim. Tüm yaşamım boyunca zor anlarımda yanımda olan ve beni destekleyen anneme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ESR SPEKTROMETRESİNİN TEMEL PRENSİPLERİ	3
2.1. Magnetik Rezonans ve Spektroskopi Prensipleri	3
2.1.1. Zeeman Etkisi	4
2.2. ESR de Deneysel Teknikler	5
2.2.1. Magnetik Alan Kaynağı	6
2.2.2. Mikrodalga Alan Kaynağı	7
2.2.2.1. Klystron	7
2.2.2.2. Gun Diyodu	8
2.2.3. EPR Kavitesi	8
2.2.4. Dalga Klavuzu	11
2.2.5. Dalga Biçimleri-Modlar	11
2.2.6. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi	12
2.2.7. EPR Spektrometrelerindeki Bilgisayar Elemanı	14
3. PARAMAGNETİZMA	15
3.1. Geçiş- Gurubu İyonları	16
3.2. Nadir Toprak İyonları (Lantanitler)	17
3.3. Demir Gurubu İyonları	18
3.4. (Demir Gurubu) Geçiş Metal İyonlarının Özellikleri	18

3.4.1.Orbital Moment Quenching	18
3.4.2. Kristal Alan Etkileri	19
3.5. Demir Gurubu İyonlarının Kristal Alanda Enerji Düzenleri	20
3.5.1. d-Elektron Türünün Elektronik Taban Durumları	20
3.5.2. Spin-Orbit Çiftlenmesi ve Λ Matrisi	23
3.5.3. d-Tip Elektronların EPR Parametreleri	27
3.6. Bir Oktahedral Kristal Alanda $3d^3$. V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} (^4F , $L=3$, $S=3/2$)	
. İyonu	32
4. SPİNEL KRİSTALLERİN YAPISI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	34
4.1. Spinel Minerali	34
4.2. Normal ve Ters Spinellerin Yapısı	35
5. DENEY SONUÇLARI VE BUNLARIN TARTIŞILMASI	36
5.1. Deneysel	36
5.2. X-Band Deneysel Adımlar	36
5.3. Q-Band Deneysel Adımlar	36
5.4. Örnekler	38
5.5. Ölçüm Sonuçları ve Tartışma	38
5.6. X-Band Sonuçları	38
5.7. Q-Band Sonuçları	39
5.8. Tartışma	39
6. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	48
EKLER	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

	Sayfa
2.1. Elektromagnetik Enerji Absorbsiyonu Sonucu Oluşan Geçiş	3
2.2. Spektrum	4
2.3. EPR Spektrometresinin Şematik Olarak Gösterimi	6
2.4. TE_{102} Modunda Çalışan Bir Dikdörtgen Kavite	10
2.5. Dört Kollu Mikrodalga Sirkülatörü	10
2.6. TE_{10} Modlu Dikdörtgen Dalga Klavuzu Duvarlarında Alan Dağılımı	12
3.1. Bir Pozitif Merkez İyonundan Bir d Mesafesindeki Altı Negatif İyonun Oktahedral Düzeni. Bir Tetragonal Dağılım, z Eksen Yönünde $(R + \epsilon)$ Kadarlık Bir Yükseltmeyle Oluşturulur ve Bunlar Boş Dairelerle Gösterilmiştir.	21
3.2. x, y, z Eksenlerindeki d Orbitallerinin Gösterimi.	21
3.3. Negatif Yükler Tarafından Oluşturulan İki Tip Elektrik Alanındaki d^1 veya d^6 İyonlarının Orbital Seviyelerinin Yarılması ve Dejenerasyonu	22
3.4. Bir Alandaki F Durumlu Bir İyonun Enerji Seviyelerinin Yarılması	29
3.5. İlave Bir Magnetik Alanda Taban Durum İçin ve Bir Oktahedral Alanda d^8 Durumlu İyonun Enerji Yarılması. Burada Sıfır Alan Yarılması İhmal Edildi. Aynı Çizim Bir Tetrahedral Alanda d^2 İyonuna da Uygulanır.	31

3.6. Bir Kübik ve Tetragonal Alanda F Teriminin İkinci ve Dördüncü Dereceden Yarılması.	33
4.1. XY_2O_4 Spinel Yapısı	35
5.1. Statik Magnetik Alanın (110) Dönme Düzleminin, Mikrodalga Magnetik Alanının Yönü ve Simulasyonda Kullanılan Koordinat Sisteminin Yönleri	37
5.2. $CdIn_2S_4$ Spinelin Kübik Yapısı. Tetrahedral Yerler A ile ve Oktahedral Yerler B ile İşaretlenmiştir.	41
6.1. X Bantda $CdIn_2S_4$ deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgiler Deneysel Alttaki Çizgiler ise Simulasyon Sonuçlarıdır).	43
6.2. [100]- Q bantda $CdIn_2S_4$ deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi Deneysel Alttaki Çizgi ise Simulasyon Sonucudur).	44
6.3. [111]- Q bantda $CdIn_2S_4$ deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi Deneysel Alttaki Çizgi İse Simulasyon Sonucudur).	45
6.4. [110]- Q bantda $CdIn_2S_4$ deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi Deneysel Alttaki Çizgi İse Simulasyon Sonucudur).	46
(ek.1.). Bilgisayar Simulasyonunda Kristal Aalın Potansiyel Terimleri (x,y,z) Eksenel Sisteminde Yazılmıştır. Radyal Dalga Yönü Bu Koordinat Sisteminde φ ve θ Açıları ile Belirlenmiştir.	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
3.1. Demir Gurubu İyonlarının p Etkin Magneton Sayıları	18
3.2. Serbest d^n İyonlarının Taban Durumunun Özellikleri	20
3.3. D İyonları İçin Seçilmiş Kristal Alan Parametre İşaretleri	23

1. GİRİŞ

Spinel yapılı kristallerin tanınması pratikte büyük öneme sahiptir. Örneğin elektronikte pratik uygulamaları olan ferrite materyallerin bazı çeşitleri, yüksek frekans ve mikrodalga devreleri, magnetik materyaller vb. spinel kristal yapıya sahiptir. Mümkün olan spinel uygulamalarının diğer bir çeşidi kristal lazer materyalleridir. Satış mağazalarındaki hesap ödeme sayaçlarındaki fiyat tarayıcılarının bir lazer uygulaması olduğu herkes tarafından çok iyi bilinir. Bundan başka değişik cerrahi işlemler, bugünkü iletişimimizin temeli olan fiber optikler, compact diskler için okuma yazma devresi vb. lazer uygulamalarına örnek gösterilebilir.

Her ne kadar bazı farklı tip lazerler bugünkü uygulamalarda kullanılıyorsa da, kristal lazerler daima öncelikle tercih edilir. Lazer sisteminin dayanıklı olması, fazla teknik servise ihtiyaç olmaması, az yer kaplaması arzu edilir ve kristal lazerler genellikle bu kategorilerin gaz ve sıvı durumlarından daha iyidir. Böylece, yeni gelişen ve kendine özgü işlem karakteristikleri olan daha iyi kristal lazerler genellikle bilimsel çalışma alanlarının en önemli olanlarından biridir.

Bu master çalışmasında incelenecek örnek, Cr^{3+} iyonu katkılanmış $\text{Cd In}_2 \text{S}_4$ spineldir. İlk lazer çalışmalarının yakut-lazer ile olduğu bilinir ve bu yakut-lazer, optik olarak aktif materyali safir (yani Cr^{3+} katkılanmış Al_2O_3) olan kristal lazerdir. Bunun için, lazer materyallerde optik olarak aktif merkezli Cr^{3+} kullanımı ilk lazerlerle başlamıştır. Daha sonra lazer üretimi diğer doğal kristallerin bir çoğunda gözlendi. Onların arasında doğal kristallerin bir çeşidi olan $\text{Mg O}_{3.5} \text{AlO}_3$ materyali de vardır. Böylece, günümüzde kullanılan lazer kristalleri arasında spinel yapılı bir materyal örnek gösterilebilir.

Yeni lazer sistemlerinin meydana gelişinde Cr^{3+} katkılanmış $\text{Cd In}_2 \text{S}_4$ spineli kullanılması mümkün olacak materyallerden biridir. Yeni lazerlerin gelişmesi için bu matris materyalinde optik olarak aktif merkezlerin (bu durumda Cr^{3+} iyonları) tüm parametreleri hakkında bilgi sahibi olmaya ihtiyaç duyulur. Şu ana kadar $\text{CdIn}_2\text{S}_4:\text{Cr}$

spinelde bazı optik spektroskopi deneyleri ve enerji seviyelerinin hesaplamaları yapıldı. Bu çalışmalar enerji seviyelerinin bazı ince karakteristikleri olmaksızın tamamlanmış olmaz. Bu sonlu karakteristikler kristal alan potansiyelindeki küçük terimlerle belirlenir. O terimlerin oluşma sebebi spinel yapıdaki Cr^{3+} iyonunun en yakın komşularının yaklaşık kübik simetrilerinin dağılımının bozulmasıdır. Onlar, sadece ESR spektroskopik teknikleri ile çalışılabilir çünkü bu yarılmaların büyüklüğü diğer tekniklerle yapılan çalışmalardan (örneğin; optik spektroskopi metodu) daha küçüktür.

Bunun için bu master çalışmasının hedefi, ESR teknikleri ile $\text{Cd In}_2 \text{S}_4$ spinel kristalinde krom iyonlarının enerji seviyelerinin ve kristal alan potansiyel parametrelerinin araştırılması olmuştur. Elde edilen sonuçların analizinin, deneysel ESR spektrum şekillerinin bilgisayarla yapılması ve sonuçlarla karşılaştırılması, diğer tekniklerle de gözlemlerin yapılması (örneğin; optik spektroskopi ve enerji düzeylerinin hesapları) öngörülmektedir.

2. ESR SPEKTROSKOPİSİNİN PRENSİPLERİ

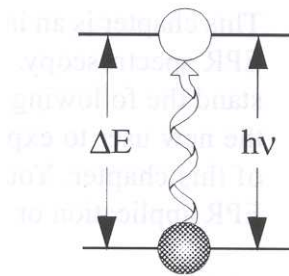
Bu yüzyılın başlarından bu yana, bilim adamları atom veya molekülleri ifade etmek için kuantum mekanik prensiplerini uygulamaya başladıkları zaman, bir molekül yada atomun her birinin bir enerji bileşeni olan yarılmış durumlara sahip olduğunu buldular. Spektroskopi, ölçümlerin ve atomik veya moleküler durumlar arasındaki enerji farklılığının yorumudur. Bu enerji farklılığının bilinmesi ile, çalışılan numunenin dinamiğinin, yapısının ve içersindeki olayların iç yüzünün kavranmasını geliştirir.

2.1. *Magnetik Rezonans ve Spektroskopi Prensipleri*

Biz bu ΔE enerji farklarını ölçebiliriz, çünkü bu enerji farkı ve elektromagnetik ışınının absorpsiyonu arasında önemli bir bağıntı vardır. Planck yasasına göre, elektromagnetik radyasyonu absorbe edebilmesi için;

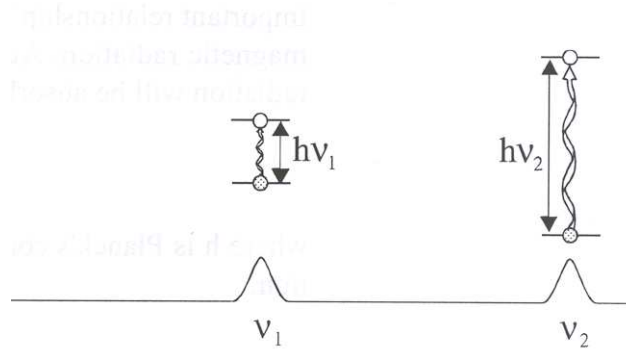
$$E = h\nu \quad (2.1)$$

olmalı, burada h , Planck sabiti ve ν radyasyonun frekansıdır.



ŞEKİL.2.1. Elektromagnetik Enerji Absorpsiyonu Sonucu Oluşan Geçiş

Absorbsiyon, enerjisi düşük bir enerji seviyesinden yüksek bir enerji seviyesine geçişte oluşur. Spektroskopide frekans değişkendir ve absorbsiyon frekansı seviyelerin enerji farkı uygun olduğunda oluşur. Gigahertz aralığındaki radyasyon EPR deneyleri için kullanılır.



ŞEKİL.2.2. Bir Spektrum

2.1.1. Zeeman Etkisi

EPR spektroskopisi çalışmalarında magnetik alan ile örnekteki çiftlenmemiş elektronların etkileşmesinden dolayı oluşan enerji farkları incelenir. Bu etki Zeeman etkisi olarak adlandırılır. Çünkü elektronlar bir magnetik momente sahiptirler ve bir magnetik alana yerleştirildikleri zaman magnetik alana bağlı ve sınırlı hareket yaparlar. μ , elektronların magnetik momentleri en düşük enerji durumunda magnetik alanla aynı yönde dizilirler ve en yüksek enerji durumunda magnetik alana ters olarak dizilirler. İki durum, magnetik alan yönündeki elektron spininin izdüşüm momentumu M_s ile nitelendirilir. Çünkü elektronlar $\frac{1}{2}$ spinli parçacıklardır, paralel durum $M_s = 1/2$ ve antiparalel durum $M_s = -1/2$ olarak yarılr. Kuantum mekaniğinde, EPR nin temel denklemlerini gözlemledik:

$$E = g \mu_B H_0 M_s = \pm 1/2 g \mu_B H_0 , \quad (2.2)$$

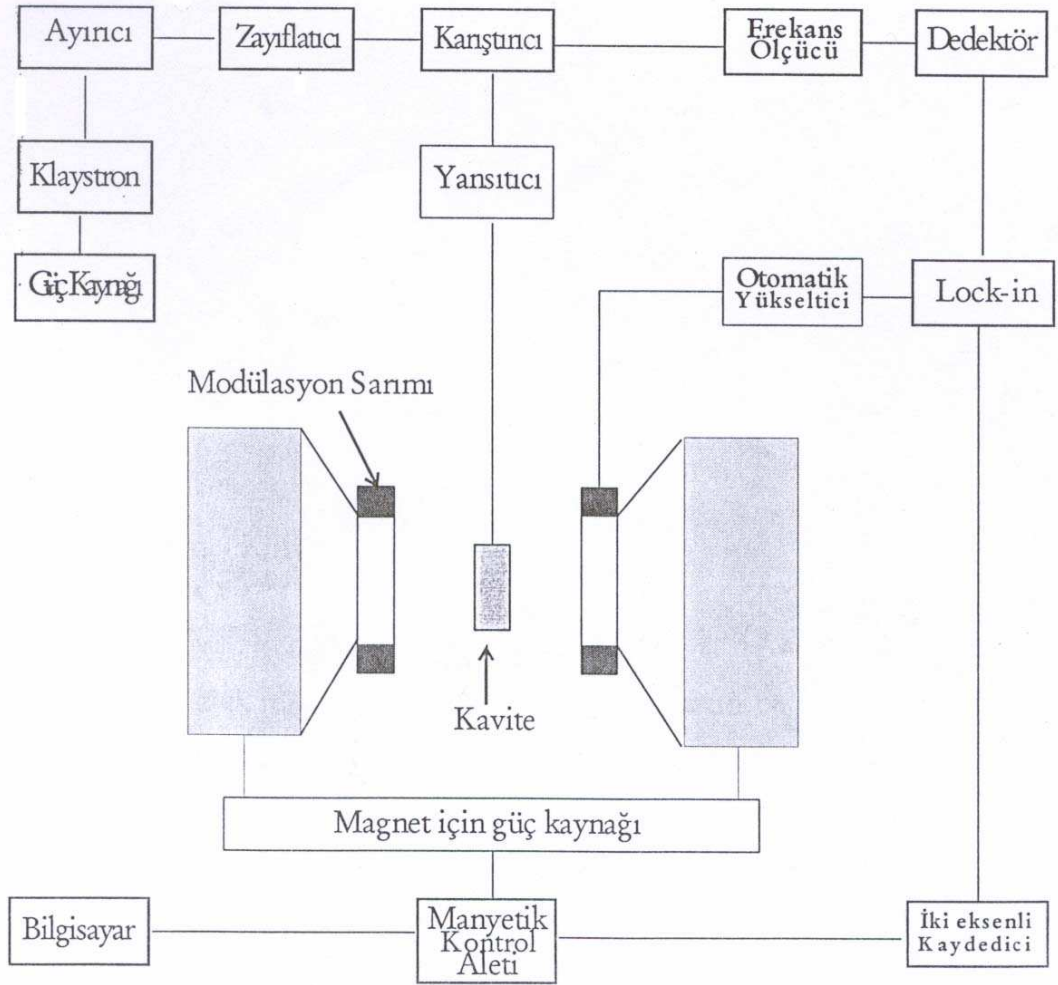
$$\Delta E = h\nu = g \mu_B H_0 \quad (2.3)$$

Rezonans koşulu, magnetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile pratikte ya magnetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, magnetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir. g-faktörü, burada örneklerin çoğu için yaklaşık ikiye eşit bir oran sabitidir, fakat radikalın veya iyonun elektronik dağılımına bağlı olarak değişir. μ_B , Bohr magnetonudur, elektronik magnetik momentin doğal birimidir.

Magnetik alan şiddetinin değişimi ile iki spin durumu arasındaki enerji farklarını değiştirebiliriz ve gözlenen spektrumun başka bir alternatifine sahip oluruz. Biz sabit bir magnetik alan uygulayabilirdik ve uygun spektroskopide elektromagnetik radyasyonun frekansını değiştirebilirdik. Diğer bir seçenek de elektromagnetik radyasyon frekansını sabit tutup magnetik alanı değiştirebilirdik. Absorpsiyondaki bir pik, magnetik alan ayarı yapılan iki spin durumunun enerji farklarına eşit olacak kadar radyasyon enerjisi verildiği zaman oluşacaktır. Bu alan ‘rezonans alanı’ olarak adlandırılır. Mikrodalga elektronğun özelliklerine göre, yukarda sözü edilen metodlardan sonuncusu daha üstünlük arz eder. Bu teknik Bruker EPR Spektrometresinin tümünde kullanılır. Pratikte magnetik alan değiştirmek daha kolaydır. Bu nedenle, yapılan EPR spektrometrelerinin çoğu bu özelliği taşır. Örneğin frekansı $\nu = 9 \text{ GHz}$ alınırsa, rezonans alanı $H = 0.33 \text{ Tesla}$ bulunur ($H = h\nu / g\mu_B$). 3.2 cm dalga boyuna rastlayan bu tip spektrometreler X-Band EPR Spektrometresi olarak adlandırılır. Öte yandan, eğer $\nu = 28 \text{ GHz}$ alınırsa $H = 1 \text{ Tesla}$ olur. 8 mm dalga boyuna düşen bu tip spektrometreler de Q-Band EPR Spektrometresi adını alır.

2.2. *ESR de Deneysel Teknikler*

Magnetik rezonansda deneysel işlem, oldukça şiddetli bir dış magnetik alan içine yerleştirilmiş magnetik sistemde oluşan enerji düzeyleri arasında, uygulanan mikrodalga alanı sonucu, uyarılan geçişleri gözlemektir. Bu nedenle EPR de deneysel teknik şu ana sistemlerden oluşur:



ŞEKİL.2.3. EPR Spektroskopisinin Şematik Olarak Gösterimi

2.2.1. Magnetik Alan Kaynağı

Sistem üzerine uygulanacak olan şiddetli magnetik alanı yaratacak bir sistemdir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı elektromıknatıslardan faydalanılır. Son zamanlarda, sürekli olarak sıvı helyuma gereksinim duymasına karşın, süperiletken mıknatıslar da kullanılmaktadır.

2.2.2. Mikrodalga Alan Kaynağı

Periyodik olarak elektromagnetik alan etkisinde bulundurulanan moleküller veya atomik yapı, cismin cinsine göre farklı rezonans olayları sergilemektedirler. Bu rezonansların çoğu mikrodalga bölgesinde oluşmaktadır ve böylece maddenin yapısıyla ilgili bilgi elde edilmektedir.

Mikrodalga birçok yönden optik dalgaya benzer. Onun gibi doğrusal yayılır, bir engele çarptığı zaman yansır. Mikrodalga alan kaynağı enerji düzeyleri arasında geçişler oluşturmak için gerekli enerjiyi sağlar. Bu amaçla EPR’de bir oyuk içine konan spin sistemi üzerinde bir elektromagnetik alan oluşturacak şekilde klystron veya Gunn diodu kullanılır.

2.2.2.1. Klystron

Mikrodalga enerjisini üreten elektronik bir tüptür ve genelde ısıtıcı katot, yansıtıcı ve elektrik titreşimlerinin oluşturduğu bir kaviteden oluşmaktadır. Katoda göre kavite pozitif ve yansıtıcı negatif bir voltaja sahiptir. Böylece elektronlar katottan kaviteye geçerler ve kavite boyunca iletken yansıtıcı tarafından geri yansıtılırlar. O halde kavitenin boyutları ile yansıtıcı voltajının uygun bir seçimi sonucu bir demet şeklinde ilerleyen elektronlarla yansıtıcıdan yansıyan elektronlar sistem içinde bir titreşim oluştururlar. Bir kanal yardımı ile oyuk dışına alınan bu titreşimler, dalga klavuzunda elektromagnetik dalga olarak yayılırlar ve incelenecek örneğin içinde bulunduğu oyukta,

$$2H \cos \omega t \quad (2.4)$$

biçiminde bir mikrodalga alanı olarak ortaya çıkar.

Titreşimin ω frekansı, genelde klystron kavitesinin boyutları ile voltajına bağlıdır. Bu nedenle frekansın belli bir değere ayarlanması, önce kavitenin boyutlarının mekanik olarak ayarlanması ve daha sonra da rezonans voltajının

ayarlanması ile yapılır. Öte yandan örnek oyuğuna gelen mikrodalga gücü, dalga klavuzu üzerine yerleştirilen ayarlama birimleri ile kontrol edilir.

2.2.2.2. Gunn Diyodu

Uygulanan gerilim kritik bir değerden yüksek olduğu zaman galyum arsenid ve indiyum fosfat gibi malzemelerde gunn etkisi denilen periyodik yüksek frekans dalgalanmaları meydana gelir. Bu dalgalanmalar birleştirilmiş pozitif yüklü bir tabaka ile termal olarak uyarılmış elektronların toplandığı bir tabakanın oluşumundan meydana gelir. Dipol bölgesinin hızı uygulanan gerilimlerde 10^7 cm/s civarındadır ve bu yüzden geçiş zamanı 10^{-3} cm kalınlığındaki bir örnekte 10^{-10} s dir. Böyle bir alan örneğin çevrimi başına üzerinden geçer ve oluşan X-band dalgaları (10^{10} Hz), bir rezonans kavitesi ile bir diyod birleştirilerek devam ettirilir.

2.2.3. EPR Kavitesi

Bu kısımda, mikrodalga (EPR) kavitelerinin özelliklerini ve bu özelliklerin bir EPR sinyalinde absorpsiyon sonucu nasıl değiştiğini tartışalım. Biz örnek numuneden gelen zayıf sinyallerin büyütüldüğü mikrodalga kaviteler kullanırız. Bir mikrodalga kavitesi bir dikdörtgen veya silindirik şekilli basit bir metal kutudur, buradaki silindirik ve dikdörtgen şekilli mikrodalgalı yansıtıcılar ses dalgalı bir yansıtıcı boru vasıtası gibidir. Rezonansın anlamı şudur; kavite mikrodalga enerji depolar, bu yüzden kavitenin rezonans frekansı, mikrodalgalar geriye yansıma olmayacak şekilde, fakat kavitenin iç tarafında kalacak şekilde oluşur.

Kaviteler, Q kalite faktörleri tarafından nitelendirilir, bunlar kavitede toplanan mikrodalga enerjisinin nasıl etkinlik sağladığını gösterir. Q faktörü şöyle belirlenir:

$$Q = 2 \Pi (\text{depolanmış enerji}) / \text{her devir için enerji dağılımı} \quad (2.5)$$

Burada her devir için enerji dağılımı, bir mikrodalga periyodu süresince enerji kaybı miktarıdır. Enerji kavitenin duvarlarında kaybolabilir çünkü mikrodalgalar kavitenin

duvarlarındaki elektrik akımından meydana gelir burada kavitenin içindeki çevrimden sıcaklık meydana gelir. Biz Q faktörünü kolaylıkla ölçebiliriz çünkü Q'yu ifade etmenin başka bir yolu vardır:

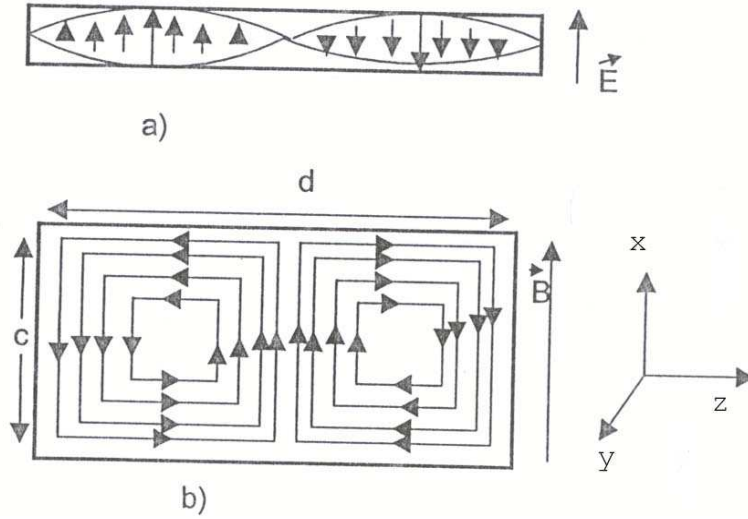
$$Q = \nu_{\text{res}} / \Delta\nu \quad (2.6)$$

Burada ν_{res} kavitenin rezonans frekansı ve $\Delta\nu$ ise rezonansın yarı yüksekliğinin genişliğidir.

Kavitenin iç tarafında bir durgun dalga oluşması rezonansın sonucudur. Durgun elektromagnetik dalgaların magnetik alanın maksimum olduğu yerde elektrik alan minimumdur ve bu durum değişkendir. Biz bir kavitede elektrik ve magnetik alanların özel dağılımını büyük bir avantaj sağlamak için kullanabiliriz. Örnek numunelerin çoğu, üzerlerine mikrodalgaların yolu ile düşen elektrik alanı yansıtmaz ve Q, dağılmış enerjideki bir yükselme ile düşürülecektir, ama rezonans kaydetmek için Q faktörünün yüksek olması gereklidir. Bunun için, şayet biz minimum elektrik alan ve maksimum magnetik alana örneğimizi yerleştirirsek çok büyük sinyaller ve çok yüksek alınganlık gözlenir. Kavite örnek için en uygun yerleştirilmesi için dizayn edilir.

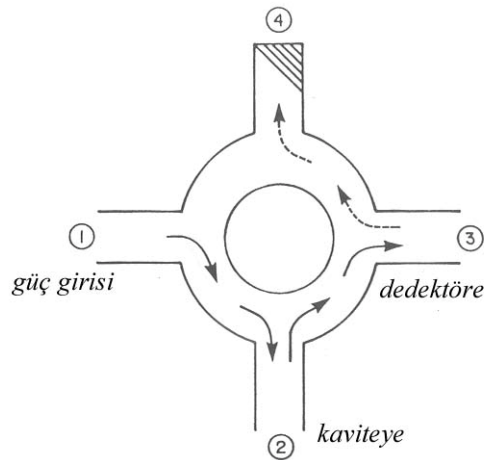
Örnek, mikrodalga enerjiyi absorbladığı zaman, kayıpların yükselmesi ve çiftlenimlerin değişmesi nedeniyle Q düşürülür ve mikrodalga kaynağının gerisine yansıtılarak bir EPR sinyalinde sonuçlanır.

ESR ile yapılan deneylerde etkin olan temel bileşen manyetik alan bileşenidir. Kavite içersinde mikrodalgadan gelen elektromanyetik alanın bir kısmı örnek tarafından absorbe edilirken diğer bir kısmı da kavite duvarları tarafından soğurulur. Bundan dolayı incelenecek örnek kaviteye yerleştirilirken çoğunlukla tam merkezine



ŞEKİL 2.4. TE₁₀₂ Modunda Çalışan Bir Dikdörtgen Kavite. a) Elektrik Alan Bileşeni y Eksenine Paraleldir ve z Doğrultusunda Tam Bir Dalga Sığmaktadır. b) Manyetik Alan Bileşeni x Eksenine Paraleldir. Kavitenin Boyutları Söz Konusu Mod İçin Şöyledir: c Kenarı Yarım Dalga Boyu, d Kenarı Tam Dalga Boyu ve Üçüncü Kenar da Yarım Dalga Uzunluğundan Daha Kısadır. O Nedenle Dalganın Şiddeti Üçüncü Doğrultuda Değişmez.

konmalıdır. Çünkü mikrodalganın magnetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle magnetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir.



ŞEKİL.2. 5. Dört Kollu Mikrodalga Sirkülatörü

Kaynaktan gelen mikrodalgayı kaviteye yönlendirmek ve kaviteden yansıyanı da dedektöre göndermek sirkülatörün görevidir.

Kaviteye giden mikrodalga'nın yansımasını minimuma indirmek için mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlamak üzere kavitenin mikrodalga girişinde iris bulunur. İris aralığının açıklığı ayarlanarak empedans uyumu sağlanır.

Mikrodalga kavite – klavuz sistemi elektromıknatısın arasına, örnek üzerindeki mikrodalga'nın manyetik alan bileşeni ile dc manyetik alan birbirine dik olacak şekilde yerleştirilir.

2.2.4. Dalga Klavuzu

Genelde dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan oluşmaktadır. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın yada gümüş kaplama yapılır .

X-Band Spektrometresinde kullanılan dalga klavuzlarının iç boyutları $1.27\text{cm} \times 2.54\text{ cm}$ 'dir. Elektrik alan bileşeni daima dalga klavuzunun geniş yüzeyine diktir ve dalga klavuzu boyunca her yarı dalga boyunda en büyük ve en küçük değerini alır. Buna karşın magnetik alan bileşeni geniş yüzeye paraleldir ve elektrik alan bileşeninin minimum olduğu yerde maksimumdur.

2.2.5. Dalga Biçimleri – Modlar

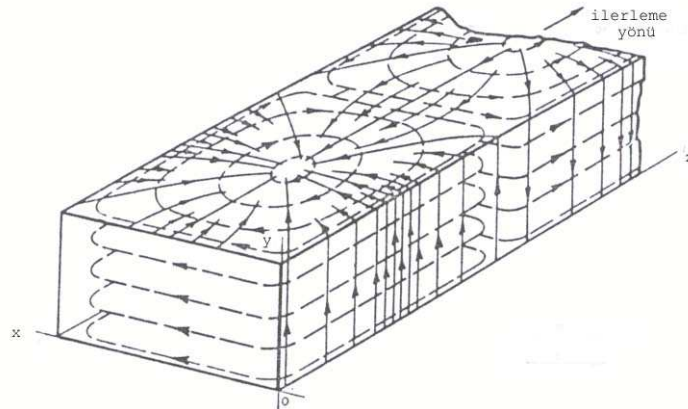
Mikrodalgaların klavuz içindeki yayınımlı, elektrik ve magnetik dalgaları dikkate alarak anlamak kolaydır. Elektriksel ve magnetik alan çizgileri her zaman birbirine diktir ve beraberce mikrodalga klavuzu içinde elektromagnetik dalga olarak yol alırlar. Dalgalar dalga klavuzu içinde hareket ederken pek çok değişik şekil gösterirler. Bu şekillere dalga modu denir. Bu biçimler oluşturulurken bazı fiziksel

kaidelere uymak zorundadırlar. Bunlar, elektriksel alan çizgileri her zaman iletken yüzeyine ve magnetik alan çizgilerine diktirler. Fakat iletken yüzeyinden çok az bir ayrılma durumunda bile bu şart ortadan kalkar ve yüzeye paralel hale gelebilir.

Dalga klavuzu içindeki dalga biçimlerinde alan çizgileri bir anlık olan çizgilerdir ve zaman içinde biçimleri değişir. Yüzeyler arasında gerilim vardır ve merkezde en büyük değerdedir. Yan yüzeylerde elektrik alan E , gerilim kısa devre edildiğinden, sıfırdır. Elektrik ve magnetik alanın beraberce iletildikleri unutulmamalıdır. Bir dalga klavuzunda genelde iki dalga şekli oluşur:

- 1-) E elektrik alanın iletim yönüne dik olduğu haldir.
- 2-) H magnetik alan çizgilerinin hareket yönüne dik olduğu durumdur.

Dalga klavuzlarının her zaman dikdörtgen olması gerekmez. Herhangi bir şekildeki dalga klavuzu elektromanyetik dalgaları iletebilir. Dairesel kesitli dalga klavuzları, dikdörtgen kesitliden sonra en çok kullanılanıdır.



ŞEKİL. 2.6. TE_{10} Modlu Dikdörtgen Dalga Klavuzu Duvarlarında Alan Dağılımı (Kesikli Çizgiler Magnetik Alanı Düz Çizgiler Elektrik Alanı Gösterir)

2.2.6. Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanının bir kısmı örnek tarafından soğurulur. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla dedektöre gönderilir; dedektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur.

Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalin magnetik alana karşı değişimi kaydedilir.

Statik manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerjisi kaviteden yansıyarak kristal dedektöre gider. Bu dedektör, üzerine düşen mikrodalga gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıyarak dedektöre gelen güç azaldığında çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Klystronun ışıma frekansını taramak, statik manyetik alanı taramaya göre daha zor olduğundan pratikte genellikle statik manyetik alan taranarak rezonansa ulaşılır. Kristal dedektörün gürültüsü, üzerine düşen soğurma sinyalinin frekansıyla ters orantılıdır. Bu yüzden rezonans sinyali modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bunu da lineer olarak taramak statik manyetik alan üzerine, genliği, örneğin rezonans yarı eğri genişliğine göre oldukça küçük olan, sinüsoidal bir modülasyon alanı bindirilerek sağlanır. Bu alan örneğin içinde bulunduğu kavitenin genellikle iç yüzeylerine, düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur.

Kaynak tarafından üretilen mikrodalga'nın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması vb. faktörler yüzünden, rezonans geçişi yalnızca tek bir H manyetik alan değerinde değil de H 'ın etrafında ΔH karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. O halde statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüsoidal alan bindirilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsoidal bir sinyal oluşturur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkışı, şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimidir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim bir kaydetme sistemine gönderilir. Eskiden iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanırdı. Kaydedicinin yatay eksenine statik manyetik alanın lineer değişimini sağlayan sistem mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde,

kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir. Bugünkü spektrometrelerde kaydedici yerine bilgisayar programı kullanılır.

2.2.7. EPR Spektrometrelerindeki Bilgisayar Elemanı

Modern bir spektrometre, bilgisayar teknolojisini kullanır. İlk bilgisayarlar sadece spektrometrenin dedektöründen gelen EPR sinyallerini kaydetmek ve analiz etmek için kullanılırdı, günümüzde ise bilgisayar, magnetik alan, modülasyon genliği, mikrodalga gücü gibi bazı spektrometre elemanlarının kontrol edilmesi ve ayarlanması için spektrometre elemanlarının bir merkezidir.

EPR sinyali daima analog-dijital dönüştürücüde sayısallaştırılır ve bir bilgisayarın belleğine taşınmadan önce, geçici olarak bir dijital osiloskopta depolanır. Dijital osiloskopta gözlenen EPR sinyali (alanın veya zamanın fonksiyonu olarak) spektrometre performansının görsel bir kontrolüne müsaade eder.

EPR tarama sayısı bilgisayarda diğerlerine ilave edilir. Bu yöntem, gürültü sinyal oranını yükseltmek için kullanılır. Çünkü gerçek sinyaller daima doğrusal olarak ilave eder, oysa gürültü bileşenleri, sadece n tarama sayısının kare kökü kadar yükselir. Bu yüzden gürültü sinyal oranı $\sqrt{n}$ kadar yükselir. Bu teknik özellikle parlak-fotoğraf çalışmalarında çok yararlıdır, burada spektrometre hızlı bir zaman sabitine ulaşmak için geniş band modunda çalıştırılmalıdır; bu mod çok daha yüksek bir gürültü seviyesinden meydana gelir ki o sadece zaman ortalama yönteminin defalarca taranması ile azaltılabilir.

3. PARAMAGNETİZMA

Elektron paramagnetizması gözlenen yerler şunlardır:

1. Toplam spin değerinin sıfır olmadığı sistemler, dolayısıyla tek sayıda elektrona sahip atom, molekül ve örgü kusurları. Örneğin organik serbest radikaller, alkali halojenlerde F merkezleri vb.
2. Yarı dolu iç yörüngelere sahip serbest atom ve iyonlar: geçiş elementlerine eş elektronik yapıda iyonlar, nadir toprak elementleri ve aktinyum grubu elementler.
3. Bazı çift elektronlu bileşikler, örneğin; oksijen molekülü ve organik çift radikaller
4. Metaller

Bir atom veya iyonun serbest uzayda magnetik momenti

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J \quad (3.1)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (3.2)$$

olur. Burada $\hbar J$ toplam açısal momentumu, yörünge açısal momentumu $\hbar L$ ile spin açısal momentumu $\hbar S$ nin toplamıdır.

Magnetik momentin açısal momentuma oranı olan γ sabiti jiromanyetik oran adını alır. Elektron sistemleri için g faktörü veya spektroskopik yarıлма faktörü denilen sabit şöyle tanımlanır:

$$g \mu_B = -\gamma \hbar \quad (3.3)$$

elektron spini için $g = 2.0023$ olup yaklaşık 2.00 alınır. Serbest atom için g faktörü Lande bağıntısı ile verilir;

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1) \quad (3.4)$$

Bohr magnetonu adı verilen μ_B sabitinin değeri $e\hbar/2m$ dir ve serbest elektronun spin magnetik momentinin bir ölçüsüdür.

Bir sistemin magnetik alandaki enerji düzeylerindeki yarıлма;

$$U = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = m_J g \mu_B H \quad (3.5)$$

olur.

3.1. Geçiş-Grubu İyonları

Geçiş grubu olan nadir-toprak ve aktinit iyonları 3d,4d,5d,4f ve 5f guruplarının üyesidirler ve EPR araştırmalarının çoğunun yapıldığı konu olmuştur. Yaklaşık olarak bilinen 106 elementin 55'i bu serilere aittir.

EPR metodunun geliştirilmesinde geçiş iyon bileşiklerinin ve tuzlarının katkısı çok önemli ve temelli olmuştur ve spin-hamiltoniyen kavramı da kurulmuştur. Onların incelenmesi bazında, geçiş iyonlarının önemi aşağıdaki özelliklere dayanır:

- Her düzeyde çiftlenimsiz elektron bulundurur (toplam spin, $S= 0 \rightarrow 7/2$)
- Basit yerel simetrlili (kübik ,vb.) ve çevresi iyi karakterize edilmiş merkezi iyon türlerini bulundurur.
- Hazırlanmasının kolaylığı ve kararlılığı ve mümkün oksidasyon durumlarının değişikliliği,
- Mantıklı uygulamaların ve uygun elektronik teorisinin kullanılabileceği modelleri içerir, örneğin; kristal alan modeli.

Aynı zamanda, düşük simetrlili geçiş iyonlarının araştırılması için bir eğilim gelişti, özellikle şu ana kadar bunların kimyasal kataliz ve biomedikal uygulamalardaki önemi hesaba katıldı ve bunların EPR araştırmalarında önemli bir yeri vardır.

Geçiş iyon özelliklerini yorumlamadaki başarı kısmen uygun enerji terimlerinin özel düzeninde bulunur, bunlar: elektronlar arası geri tepme, spin-orbit etkileşmesi ve Zeeman enerjileri. Değişik perturbasyon işlemleri gerçekleştirilir ve başarı buna bağlıdır. Genellikle Zeeman terimi diğerleriyle kıyaslandığında küçüktür fakat EPR için çok önemlidir. Spin-orbit enerjileri periyodik tablonun yarısının üstündeki iyonlar için geri tepme enerjisi ile kıyaslandığında küçük olabilir, bazen spin-orbit ve Zeeman enerjileri aynı büyüklükte de olabilir ve böylece onları ele almak göz önüne alınan sisteme bağlıdır ve bu zor da olabilir.

3.2. *Nadir Toprak İyonları (Lantanitler)*

Nadir toprak iyonları kimyasal özellikleri açısından birbirine çok yakın olup kimyasal yollarla saf durumda elde edilebilmeleri keşfedildikten çok sonra mümkün olabilmıştır. Magnetik özellikleri ise oldukça zengindir. Üç valanslı iyonlar, nötr ksenondaki gibi $5s^25p^6$ düzeninde olduğundan kimyasal özellikleri çok benzerdir. Nadir toprak elementlerinin hemen başında yer alan lantan elementinde 4f yörüngesi tamamen boş, seryumda bir tane 4f elektronu olup, grubun diğer elemanlarına geçildikçe 4f elektron sayısı düzenli olarak artar. Gurubun sonlarındaki itterbiyumda $4f^{13}$ ve lütesyumda $4f^{14}$ düzeni olur. Grup içinde iyon yarıçapı, seryumda 1.11 Å dan itterbiyumda 0.94 Å değerine düzgün olarak azalır. Bu özellik ‘lantan küçülmesi’ olarak bilinir. Bir iyon türünden diğerine magnetik özelliğin değişmesinin kaynağı içteki 4f yörüngesinde 0.3 Å kadar küçük yarıçaptaki elektronların sayısıdır. Metallerde bile bu iç 4f yörüngesinin durumu atomik özellikleri etkiler. Periyodik tabloda bu kadar ilginç başka bir element grubu yoktur.

Bahsedilenler taban durumu $(2j+1)$ kez katlı olan atomları kapsamaktadır ve magnetik alanda bu katlılık ortadan kalkar. Daha yüksek enerjili durumların etkisi ihmal edilir. Nadir toprak iyonlarından çoğunun bu varsayımlara uyduğu gözlenmektedir.

3.3. Demir Grubu İyonları

Demir geçiş grubu olarak bilinen element tuzlarının deneysel magneton sayıları $p \equiv g(\sqrt{J(J+1)})$ denklemi ile uyumlu değildir. Değerler genelde $p \equiv 2(\sqrt{S(S+1)})$ magneton sayısı ile uyumlu olup sanki hiç yörünge momenti yokmuş gibi davranırlar. Bu durum yörünge momentumunun kısıtlanması (quenching) olarak bilinir.

İyon	Atom düzeni	Temel düzey	$p(\text{hesap}) = g\sqrt{J(J+1)}$	$p(\text{hesap}) = 2\sqrt{S(S+1)}$	$p(\text{deney})$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

ÇİZELGE.3.1. Demir Grubu İyonlarının p Etkin Magneton Sayıları

3.4. (Demir Grubu) Geçiş Metal İyonlarının Özellikleri

3.4.1. Orbital Moment Quenching

Sabit bir çekirdeğe radyal doğrultuda uygulanan bir elektrik alanda klasik bir yörünge düzlemi kararlı olup tüm açısal momentum bileşenleri L_x , L_y , L_z sabittir. Kuantum teorisinde ise merkezci bir alanda sadece açısal momentum bileşenlerinden biri, genellikle L_z , ve toplam yörünge açısal momentumunun karesi L^2 sabit olurlar. Merkezci olmayan bir alanda yörünge düzlemi döner ve açısal momentum bileşenleri sabit olmayıp ortalama değerleri sıfır olabilir. Kristal içinde L_z bir hareket sabiti olmadığı halde L^2 sabit olabilir. L_z nin ortalaması sıfır

olduğunda açısal momentumun kısıtlanmasından söz edilir. Bir durumun magnetik moment $\mu_B(L+2S)$ magnetik moment operatörünün ortalama değeri ile verilir. Magnetik alan z yönünde ise magnetik momente yörünge katkısı, L_z nin kuantum beklenen değerine orantılı olacaktır. O halde L_z mekanik moment kısıtlanmışsa yörünge magnetik moment de kısıtlanmış olur.

Spin yörünge etkileşmesi hesaba katıldığında, yörünge momentinin bir bölümü spin yönünde çekilebilir. Bu etkileşme spin ve yörünge momentinin paralel olmasını tercih ediyorsa toplam magnetik moment, sadece spinden gelen katkıdan daha büyük olacak ve g faktörü de iki değerinden büyük olacaktır. Deneysel ölçümler spin-yörünge etkileşmesindeki işaret değişmesini doğrulamaktadır, yani kabuk yarıdan fazla doluyorsa $g > 2$, tam yarı doluyorsa $g = 2$ ve yarıdan az doluyorsa $g < 2$ olur.

3.4.2. Kristal Alan Etkileri

Nadir toprak grubu ile demir grubu tuzların davranışlarındaki fark şudur: Nadir toprak iyonlarında paramagnetizmayı doğuran 4f kabuğu iyonun iç bölgesinde, 5s ve 5p kabuklarının altında yer alırken, demir iyon grubunda paramagnetizmayı doğuran 3d kabuğu, iyonun en dış bölgesindedir. 3d kabuğu, yakınında bulunan iyonların oluşturduğu düzgün olmayan ve şiddetli elektrik alandan etkilenir. Bu düzgün olmayan alana kristal alanı denir. Paramagnetik iyonların kristal alanıyla etkileşmesi iki önemli sonuç doğurur:

- 1.) L ve S vektörlerinin çiftlenimi kırılır ve artık yörüngeler J değeriyle belirlenemez
- 2.) Diğer yandan bir L değerine ait $(2L+1)$ sayıdaki alt durum serbest iyonunda katlı iken kristal alanında yarırlar ve bu yarıma yörünge hareketinin magnetik momente katkısını azaltır.

3.5.Demir Grubu İyonlarının Kristal Alanda Enerji Düzenleri

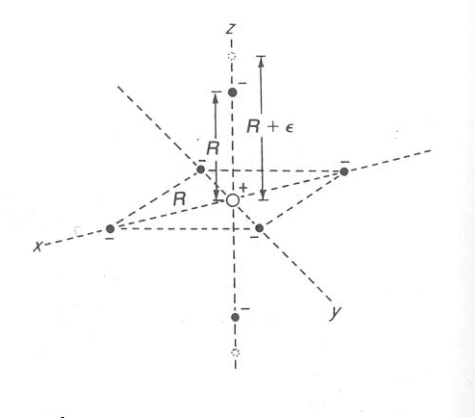
3.5.1. d-Elektron Türünün Elektronik Taban Durumları

Verilen bir geçiş türünün EPR karakteristiklerini anlamak için anahtar, elektronların taban durum niteliklerini anlamalıyız. Çünkü genellikle diğer tüm durumların yerleşik olması için enerjileri çok yüksektir. Serbest iyon, yörüngesel olarak dejeneredir ($2L + 1$ kere) ve bu dejenerasyon ligandlar için elektrik alanın etkisi ile kalkar. Spin dejenerasyonları (serbest iyon için $2s+1$) spin-orbit çiftlenmesi ile kaldırılır. Taban durumunun dejenerasyonu sonundaki iyonun lokal simetrisi ile belirlenir. İçerikli tanımlaması aşağıdaki gibi yapılabilir:

n	S	L	J	orbital dejenerasyonu	sembol	($3d^n$)
1	1/2	2	3/2	5	$^2D_{3/2}$	Sc ²⁺ , Ti ³⁺ , V ⁴⁺ , Cr ⁵⁺
2	1	3	2	7	$^3F_2$	Ti ²⁺ , V ³⁺ , Cr ⁴⁺
3	1/2	3	5/2	7	$^4F_{3/2}$	Ti ⁺ , V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺
4	2	2	0	5	$^5D_0$	V ⁺ , Cr ²⁺ , Mn ³⁺ , Fe ⁴⁺
5	1/2	0	1/2	1	$^6S_{5/2}$	Cr ⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ⁴⁺
6	2	2	4	5	$^5D_4$	Mn ⁺ , Fe ²⁺ , Co ³⁺
7	1/2	3	5/2	7	$^4F_{9/2}$	Fe ⁺ , Co ²⁺ , Ni ³⁺
8	1	3	4	7	$^3F_4$	Fe ⁰ , Co ⁺ , Ni ²⁺ , Cu ³⁺
9	1/2	2	3/2	5	$^2D_{5/2}$	Ni ⁺ , Cu ²⁺

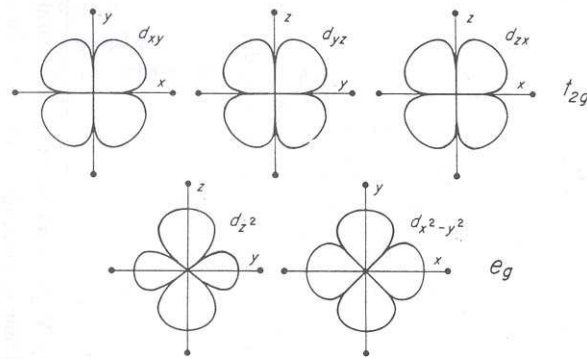
ÇİZELGE.3.2. Serbest dⁿ İyonlarının Taban Durumunun Özellikleri

Negatif yükle yüklenmiş ligandların etrafında dolaşan serbest iyon olduğunu kabul edelim, kübik bir alanda yerleştirilmiştir. Oktahedral durum için, negatif yükler (şekil-3.1) gösterildiği gibi (x,y,z) koordinat eksenlerinde $\pm R$ mesafelerine yerleştirilmiştir, oysa tetrahedral durumda, dört yük $[a(R/\sqrt{3}), b((R/\sqrt{3}), c(R/\sqrt{3})]$ uçlarına yerleştirilmiştir, işaretlerin yerleşimi ile $(a,b,c) = (+++), (+ - -), (- + -), (- - +)$ 'dir.



ŞEKİL.3.1. Bir Pozitif Merkez İyonundan Bir d Mesafesindeki Altı Negatif İyonun Oktahedral Düzeni. Bir Tetragonal Dağılım, z Eksenini Yönünde $(R + \epsilon)$ Kadarlık Bir Yükseltmeyle Oluşturulur ve Bunlar Şekilde Boş Dairelerle Gösterilmiştir.

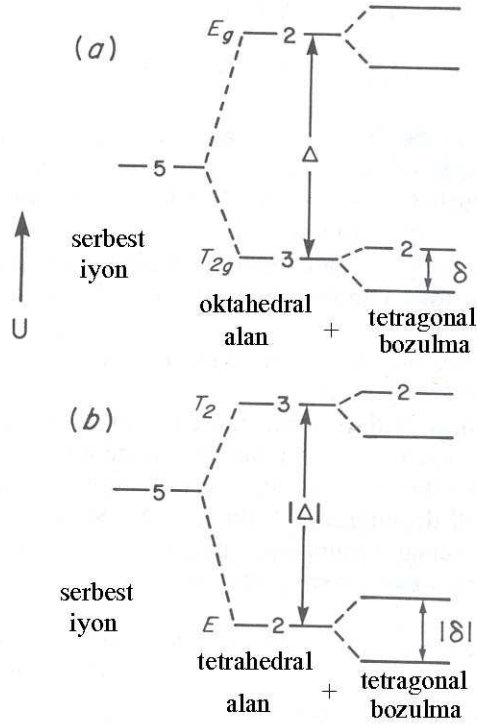
Şimdi beş farklı d fonksiyonuna bakalım (şekil 3.2), bunlar kübik-kristal alan hamiltoniyeninin öz fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonun karesi (veya lineer bir birleşimi) açık kabuk elektronlarının açılma dağılımını verir. Oktahedral durumda d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri, d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ olan negatif yüklerden daha uzaktır, onun için onların kristal alandaki enerjisi daha düşüktür. Simetri nedeniyle, ilk üçü enerji bakımından eşittir, aynı şey sonraki ikisi için de geçerlidir. Yarılma bir Δ parametresi ile gösterilir



ŞEKİL.3.2. x , y , z Eksenlerindeki d Orbitalerinin Gösterimi. t_{2g} ve e_g Sembolleri Bir Oktahedral Elektrik Alandaki Bir d Elektronu İçin Triplet ve Doublet Durumları Belirtir.

Şimdi D -durumlu, toplam yörüngesel momentumu $L=S$ olan iyonları göz önüne alalım. Bir kristal alanda, enerji seviyelerindeki yarılmaların kuantum mekaniksel ölçümü, tüm böyle iyonlar için geçerlidir. Δ yarılma parametresi, kübik elektrik

alan tipine ve d^n davranışlı elektron dağılımına bağlıdır. Alışılmış teoriksel grup notasyonu, üçlü dejenere durumlar için T_2 ve ikili dejenere durumlar için E, bu kübik durum için uygundur.



ŞEKİL.3.3. Negatif Yükler Tarafından Oluşturulan İki Tip Elektrik Alanındaki d^1 veya d^6 İyonlarının Orbital Seviyelerinin Yarılması ve Dejenereasyonu: (a) Oktahedral Alan ($\Delta > 0$) + Tetragonal Bozulma; (b) Tetrahedral Alan ($\Delta < 0$) + Tetragonal Bozulma. d^4 ve d^9 İyonları İçin (a) Tetrahedral Alan ve (b) Oktahedral Alan Uygulanır.

NOT: Oktahedral ve kübik durumlarda g çift alt indis olarak kabul edilebilir (bu simetriler için işlemi ters simetri operatörü sağlayacaktır). (Şekil-3.3.a) oktahedral durumdaki D-durumlu d^1 ve d^6 iyonları için enerjileri belirler. Zıt enerji seviye düzeni (şekil 3.3.b) tetrahedralde doğrudur. d^4 ve d^9 iyonları için bu şekiller şayet oktahedral ve tetrahedral adlandırma aralarında değiştirilirse doğrudur. Böyle enerji düzenlerinin oluşumunun nedeni elektron ve hol durumlarının denk olmasındandır.

Bir sonraki varsayım bir kartezyen z-ekseni boyunca küpün uzatılması veya sıkıştırılması ile tetragonale indirgenmesidir (şekil.3.1). Oktahedral ve tetrahedral

durumların her ikisi de (şekil3.3) gösterilmiştir. Enerji öz değerleri ve öz fonksiyon bileşenleri :

$$U_1 = 3/5 \Delta + 2/3 \delta, d_{x^2-y^2}^2 \quad (3.6.a)$$

$$U_2 = 3/5 \Delta - 2/3 \delta, d_z^2 \quad (3.6.b)$$

$$U_3 = -2/5 \Delta + 2/3 \delta, d_{xy} \quad (3.6.c)$$

$$U_{4,5} = -2/5 \Delta - 1/3 \delta, d_{xz}, d_{yz} \quad (3.6.d)$$

D durumlu iyonlar için Δ ve δ parametrelerinin işaretleri (çizelge 3.3)dedir.

d^1, d^6	d^4, d^9
$\Delta > 0, \delta > 0$	$\Delta < 0, \delta < 0$
$\Delta > 0, \delta < 0$	$\Delta < 0, \delta > 0$
$\Delta < 0, \delta > 0$	$\Delta > 0, \delta < 0$
$\Delta < 0, \delta < 0$	$\Delta > 0, \delta > 0$

ÇİZELGE.3.3. D İyonları İçin Seçilmiş Kristal Alan Parametre İşaretleri

Yukarıda şu ana kadar spin-orbit etkilerini ihmal ettik. Bu şimdi perturbasyon etkisi olarak getirilebilir ve bu da g , D matrislerinin formülasyonuna götürür.

Orbital dejenerasyonu olduğu zaman, mümkün hamiltoniyenini belirlemek için geliştirilmiş bir teknik kullanılmalıdır. Üstelik, hiç bir kristal alanı, tek sayılı çiftlenimsiz elektronların tüm dejenerasyonunu kaldıramaz. Kramers bir teorisini zaman-ters simetri varsayımına dayandırmıştır, hiçbir elektrik alanının etkisi bunu yapmayı başaramaz. Ama, dışardan uygulanan magnetik alanlar bunu yapabilir.

3.5.2. Spin-Orbit Çiftlenmesi ve Λ Matrisi

Serbest bir elektronun spin açışal momentumunun g faktörü 2.00232' ye eşittir. Radikal içeren moleküllerin çoğunun taban durumu, sıfır orbital açışal momentuma

sahiptir, bu durumda serbest elektronun g faktörünün tam doğru olması beklenebilirdi, oysa, aşağıda gösterildiği gibi, spin taban durumuna uyarılmış durumlar ilave edilir ve gerçek taban durumda ortaya çıkan orbital açısal momentumun küçük bir miktarı oluşur.

Elektronları tartıştığımız zaman, onların magnetik momenti, spinden ve orbital açısal momentten gelen katkıların vektörel toplamıdır.

$$\mu(\mathbf{r}) = -\beta(\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \quad (3.7)$$

Burada L, atom veya iyonların varsayılan taban durumun konfigürasyonu için toplam elektronik orbital açısal momentum operatörüdür. Yalnızca orbital açısal momentum için g faktörü bire eşittir. Böylece, kolaylıkla H_z Zeeman hamiltonianı elde edilir .

Bazı atomlarda, spin ve orbital açısal momentumu, tüm spin- orbit etkileşme terimlerinde çiftlenir ve şöyle gösterilir:

$$H_{SO}(\mathbf{r}) = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3.8)$$

Bu hamiltonian, elektronik Zeeman terimine ilave edilmelidir ve böylece :

$$H(\mathbf{r}) = H_z + H_{SO} = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (3.9)$$

olur. Bu, orbital açısal ve spin magnetik momentlerin çiftlenmesinden ve orbital momentumundan kaynaklanan magnetik alan enerjileridir.

$|G, Ms\rangle$ ile temsil edilen orbital olarak dejenere olmayan bir taban durum varsayalım. Burada G, özel dalga fonksiyonunu temsil eder ve Ms de spin durumudur. Göreceğimiz gibi, $|G, Ms\rangle$ enerji seviyeleri (3.9) eşitliğindeki H 'ın etkisiyle yarılr. Birinci derece pertürbasyon enerjisi, herhangi bir S için, köşegen matris elemanı ile verilir, çünkü S_x ve S_y matris elemanları sıfırdır:

$$U^{(1)}_G = \langle G, Ms | g_e \beta_e H_z | G, Ms \rangle + \langle G, Ms | (\beta_e H_z + \lambda S_z) L_z | G, Ms \rangle \quad (3.10)$$

İlk terim, sadece spinden gelen katkı olan elektron Zeeman enerjiyi içerir. İkinci terim,

$$\langle M_s | \beta_e H_z + \lambda S_z | M_s \rangle = \langle G | L_z | G \rangle$$

olarak yazılabilir. Orbital olarak dejenere olmayan bir durum için $\mathbf{L}$ 'nin beklenen değeri, spin-orbit etkileşmesinin yokluğunda sıfırdır. Bu yüzden ;

$$\langle G | L_z | G \rangle = 0$$

olur.

$$U_i^{(2)} = - \sum_{j \neq i} H_{ij} H_{ji} / (U_j^{(0)} - U_i^{(0)})$$

Hamiltonian matrisindeki her bir element için 2. ci perturbasyon düzeltmesi şöyle verilir:

$$(H)_{M_s, M_s'} = - \sum_{n \neq G} [\langle G, M_s | \beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + g_e \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} | n, M_s' \rangle]^2 / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) \quad (3.11)$$

toplam, tüm orbital durumlar üzerindendir. $g_e \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ matris elemanları $\langle G | n \rangle = 0$ olduğu için yok olur. Böylece bu eşitliğin sağ tarafı şöyle kabul edilir:

$$(H)_{M_s, M_s'} = - \sum_{n \neq G} [\langle M_s | \beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S} | M_s' \rangle \langle G | \mathbf{L} | n \rangle] [\langle n | \mathbf{L} | G \rangle \langle M_s' | (\beta_e \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}) | M_s \rangle] / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) \quad (3.12)$$

(2.12) daki faktörlerin birlikte gruplandığını kabul etmek uygun olur,

$$-\sum_{n \neq G} [\langle G | \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \mathbf{L} | G \rangle] / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) = \begin{bmatrix} \Lambda_{xx} & \Lambda_{xy} & \Lambda_{xz} \\ \Lambda_{yx} & \Lambda_{yy} & \Lambda_{yz} \\ \Lambda_{zx} & \Lambda_{zy} & \Lambda_{zz} \end{bmatrix} = \Lambda \quad (3.13)$$

İki vektör matris elemanının çarpımı 3×3 lük bir matris oluşturur ve bu kez Λ , simetriktir. Matrisin ij.ci elemanı şöyle verilir:

$$\Lambda_{ij} = -\sum_{n \neq G} (\langle G | L_i | n \rangle \langle n | L_j | G \rangle) / (U_n^{(0)} - U_G^{(0)}) \quad (3.14)$$

burada L_i ve L_j uygun x,y ve z yönlerindeki orbital açısal momentum operatörleridir. G durumunda $\langle L \rangle$ beklenen orbital değeri $2\lambda \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ spin operatörü ile verilir. (3.13) eşitliği (3.12) da yerine koyulursa şöyle olur:

$$(H)_{M_S, M_S'} = \langle M_S | (\beta^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{H} + 2\lambda \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}) | M_S' \rangle \quad (3.15)$$

(3.15) eşitliğinde sağdaki ilk terim tüm spin durumlarının enerjisine sabit bir katkı getirdiği kabul edilir ve sıcaklıktan bağımsız paramagnetizmayı temsil eder. Enerji seviyeleri arasında üst üste gelme olayı olmaz ve böylece spektroskopik ilişki gözlenmez. (3.15) daki matrisinin 2. ve 3. elemanları hamiltoniyeni oluşturuyor ve bunlar sadece spin değişkenleri üzerine etki ediyor. eşitlik (3.9) den $g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ operatörü ile birleştirilirse H spin hamiltonian olarak adlandırılır ve

$$H = \beta \mathbf{H} \cdot (g_e \mathbf{I}_3 + 2\lambda \mathbf{A}) \cdot \mathbf{S} + \lambda^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (3.16.a)$$

$$= \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.16.b)$$

olur. Burada $\mathbf{I}_3$, (3×3)lük birim matristir.

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{I}_3 + 2\lambda \mathbf{A}, \quad (3.17)$$

$$\mathbf{D} = \lambda^2 \mathbf{A} \quad (3.18)$$

3.5.3. d-Tip Elektronların EPR Parametreleri

Bu konuda taban durumda orbital olarak dejenere olmayan değişik bir kristal alandaki farklı iyonları varsaymak uygun olur. Dejenere olmayan taban duruma sahip, birkaç D-durumlu iyon tiplerinin olduğuna dikkat edilmelidir. d(tetrahedral) ve d(kübik) iyonları en düşük E durumuna sahiptir, fakat daha ötedeki bir tetragonal dağılım orbital dejenerasyonunu kaldırır, z yönündeki bir sıkıştırma için, $|0\rangle = d_z^2$ durumu en düşük olur, diğer taraftan z boyunca uzatıldığı zaman, $[|+2\rangle + |-2\rangle]/\sqrt{2} = d_{x^2-y^2}$ durumları en düşük olur (eşitlik 3.6). Bir önceki durum ilk olarak varsayılır çünkü konuyu ele almak daha basittir

Yukarıdaki (3.14) ve (3.17) eşitliklerinin kullanılması ile g-bileşenleri şöyle elde edilir:

$$g_z = g_{//} = g_e + 2\lambda \Lambda_z = g_e \quad (3.19)$$

Burada $\Lambda_z = 0$ 'dır çünkü L_z , sadece aynı M_L bileşenli durumlar ile eşleşir. Daha da ötesi ;

$$g_x = g_{\perp} = g_e + 2\lambda \Lambda_x = g_e - 2\lambda \sum_{M_L \neq G} \langle G | L_x | M_L \rangle \langle M_L | L_x | G \rangle / (U_{ML}^0 - U_G^0) \quad (3.20)$$

Sadece L_x ile $|0\rangle$ 'ın eşleştiği durumlar için $|+1\rangle$ ve $|-1\rangle$ 'dir ve bu yüzden ;

$$g_{\perp} = g_e - (2\lambda / \Delta) (\langle 0 | 1/2 L_- | +1 \rangle \langle +1 | 1/2 L_+ | 0 \rangle + \langle 0 | 1/2 L_+ | -1 \rangle \langle -1 | 1/2 L_- | 0 \rangle) \quad (3.21.a)$$

$$g_{\perp} = g_e - 6\lambda / \Delta \quad (3.21.b)$$

Aşağıdaki yaklaşımlar bu elemanların değerini verir,

$$\langle j, m+1 | J_+ | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} \quad (3.22.a)$$

$$\langle j, m-1 | J_- | j, m \rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} \quad (3.22.b)$$

Bir $3d^1(tth+ttg)$ iyonu iyi bir örnek Ca_2PO_4Cl tek kristalinde katkılanırılmış CrO_4^{3-} deki Cr^{5+} iyonudur, burada $g_{\parallel}=1.994$ ve $g_{\perp}=1.950$. Burada sıkıştırılmış bir tetrahedron ile ve $3d_z^2$ orbitalinde bulunan çiftlenmemiş elektron ile çalışma yapıldı.

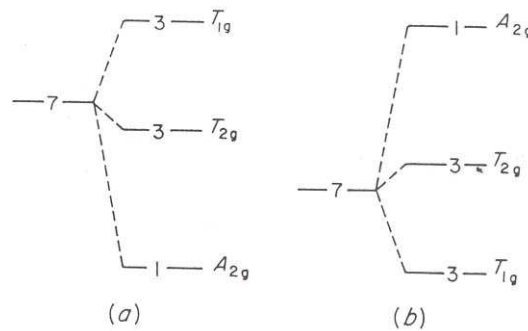
Bir uzatılmış tetrahedron durumunda, g-faktörleri:

$$g_{\parallel} \approx g_e - 8\lambda/\Delta \quad (3.23a)$$

$$g_{\perp} \approx g_e - 2\lambda/\Delta \quad (3.23b)$$

$S > 1/2$ olan d^n iyonları için, $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ sıfır-alan terimi yazılır ve EPR karakteristiklerinde baskın olabilir. D matrisi spin-orbit çiftleniminden dolayı baskın olarak yükselir ve spin-spin etkileşmesinden daha ziyade, büyük anizotropik çizgi pozisyonu olmasına sebep olur.

F iyonlarının durumu da benzer sonuçları kabul eder. Bir oktahedral alandaki d^3 veya d^8 iyonları için, dejenere olmayan A_{2g} durumu en düşük olur, oysa d^2 veya d^7 iyonları için T_{1g} durumları en düşük olur(Şekil 3.4a ve 3.4.b). Bir D-durumlu iyonunda olduğunun aksine, seviyelerin düzeni bir tetrahedral alanda ters çevrilir.



ŞEKİL.3.4. Bir Alandaki F Durumlu Bir İyonun Enerji Seviyelerinin Yarılması. (a) Bir Oktahedral Alandaki d^3 veya d^8 İyonları (b) Bir Oktahedral Alandaki d^2 ve d^7 İyonları. Bir Tetrahedral Alanda d^3 veya d^8 İyonları İçin Yarılımlar (a) nın Tersidir. d^2 ve d^7 İyonları İçin (b) nin Tersidir. Gösterilir.

F- durumlu geçiş iyonunun özel bir örneğine yani serbest d^8 iyonunun ^3F taban durumuna bakalım. Oktahedral alanda, 7 katlı dejenere durum, kendi içinde iki tane üçlü dejenere duruma ($^3T_{1g}$ ve $^3T_{2g}$) ve bir tane birli dejenere olmayan duruma ($^3A_{2g}$) yarılr. Bu (şekil 3.4) de belirlenmiştir.

Oktahedral kristal alan enerjisi için 7×7 lik hamiltonian matrisinden, enerji öz değeri bulunur:

$$U(T_{1g}) = +3/5\Delta \dots\dots\dots \text{üçlü yarıma} \quad (3.24.a)$$

$$U(T_{2g}) = -1/5\Delta \dots\dots\dots \text{...üçlü yarıma} \quad (3.24.b)$$

$$U(A_{2g}) = -6/5\Delta \dots\dots\dots \text{yarıma yok} \quad (3.24.c)$$

Burada biz d^8 için $\Delta > 0$ alırlz. Uygun öz durumlar:

$$T_{1g} \left\{ \begin{array}{l} |t'_{-1}\rangle = (3/8)^{1/2} |-1\rangle + (5/8)^{1/2} |+3\rangle \\ |t'_{+1}\rangle = (3/8)^{1/2} |+1\rangle + (5/8)^{1/2} |-3\rangle \\ |t'_0\rangle = |0\rangle \end{array} \right\} \quad (3.25.a)$$

$$T_{2g} \left\{ \begin{array}{l} |t''_{+1}\rangle = (5/8)^{1/2} |-1\rangle + (3/8)^{1/2} |+3\rangle \\ |t''_{-1}\rangle = (5/8)^{1/2} |+1\rangle - (3/8)^{1/2} |-3\rangle \\ |t''_0\rangle = (1/2)^{1/2} (|+2\rangle + |-2\rangle) \end{array} \right\} \quad (3.25.b)$$

$$A_{2g} |a\rangle = (1/2)^{1/2} (|+2\rangle - |-2\rangle) \quad (3.25.c)$$

(t üzerindeki gösterim, hayali L'_x açısai momentum operatörün beklenen değeri belirtir, her bir üç katlılık için $L' = 1$ alıyor.)

Taban durumu dalga fonksiyonunda, spin-orbit çiftlenim etkilerinin ihmal edilmesiyle, sıfırıncı derece perturbasyon için başlangıç yapılabilir. $\mathbf{H} \parallel z$ manyetik alanındaki enerjiler Zeeman hamiltonianından gözlenir.

$$H_z = \beta_e \mathbf{H}_z (\mathbf{L}_z + g_e \mathbf{S}_z) \quad (3.26)$$

Taban durumda orbital dejenerasyonu olmadığı için, L_z katkısı sıfırdır. Spin içeren taban durum dalga fonksiyonu şöyle yazılabilir:

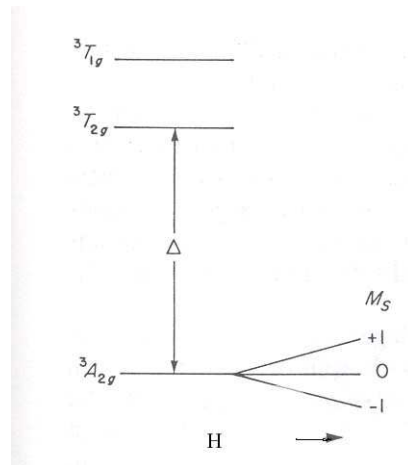
$$|G\rangle = 1/\sqrt{2} (|+2, m_s\rangle - |-2, m_s\rangle), \quad m_s = 0, \pm 1 \quad (3.27)$$

böylece bir magnetik alandaki enerjiler (şekil 3.5) dadır.

$$U_{\pm 1} = \pm 2 \beta_e H_z \quad (3.28.a)$$

$$U_0 = 0 \quad (3.28.b)$$

olur. $g_z = g_e$ yaklaşımı bu yüzdendir. Daha da ötesi, $g_x = g_y = g_e$, oktahedral simetrisinin gerektirdiği gibidir.



ŞEKİL.3.5. İlave Bir Magnetik Alanda Taban Durum İçin ve Bir Oktahedral Alanda d^8 Durumlu İyonun Enerji Yarılması. Burada Sıfır Alan Yarılması İhmal Edildi. Aynı Çizim Bir Tetrahedral Alanda d^2 İyonuna da Uygulanır.

Spin-orbit çiftlenim hamiltoniyeni H_{so} , taban durumuna, uyarılmış durumların bir katkısını getirir. Oktahedral simetriden daha düşük kristal alanlarda, $S=1$ için, bir sıfır-alan yarılmaları da olacaktır. Bu etkilerin hesaplanması en uygun (3.13) ve (3.14) eşitliklerindeki Λ ile yapılır. Alan oktahedral olduğu için, biz sadece köşegen olmayan fakat skaler (λI_3) olan bir matris umarız ve sadece Λ nın bir Λ_z bileşeninin hesaplanması yeter. Sadece Λ_z e katkı getiren uyarılmış durumlar, T_{2g} durumunun $|t_0\rangle$ fonksiyonudur (eşitlik 3.25.b). T_{2g} durumları ve A_{2g} durumu arasındaki enerji dağılımını Δ olduğunu hatırlayalım (şekil 3.5). Böylece;

$$\Lambda_z = -1/\sqrt{2} \left(\langle +2 | - \langle -2 | \right) | L_z | 1/\sqrt{2} (| +2 \rangle + | -2 \rangle) \rangle^2 / \Delta \quad (3.29.a)$$

$$= -4/\Delta \quad (3.29.b)$$

(2.29.b) eşitliğini (2.17) de yerine koyarsak:

$$g_z = g_x = g_y = g_e - 8\lambda / \Delta \quad (3.30)$$

Böylece, burada beklendiği gibi g izotropiktir ve D matrisi sıfırdır. Taban seviyesine uyarılmış durumlar uzakta olduğu için, relaksasyon genişlemesi oluşmaz. Onun için $3d^8$ iyonlarının EPR spektrumu sık sık oda sıcaklığında veya $77^\circ K$ de görülebilir.

3.6. Bir Oktahedral Simetrlili Kristal Alanda $3d^3$. V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+} ($^4F, L=3, S=3/2$) İyonlarının Yarılması

Geniş magnetik rezonans ve optiksel araştırmalar, baskın bir oktahedral alandaki Cr^{3+} iyonu üzerinde yoğunlaştı ve V^{2+} ve Mn^{4+} için de veriler elde edildi. Taban durumunda gözlenen rezonans spektrumu genellikle bir spin-quadruplet için beklenendir ve bunun g değeri serbest elektronun değerine yakındır ve ilkin küçük yarılma gözlenir. Cr^{3+} iyonunun spin hamiltoniyenini yazarsak:

$$H = (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}) + (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}) \quad (3.31)$$

g yaklaşık olarak 1.98 bulunur ve anizotropisi küçüktür veya sıfırdır, ilk D yarılma parametresi 0.1 cm^{-1} düzeyindedir. Magnetik aşırı ince yapı, yaklaşık izotropiktir ve elektrik quadropol etkileşmesi çok küçüktür.

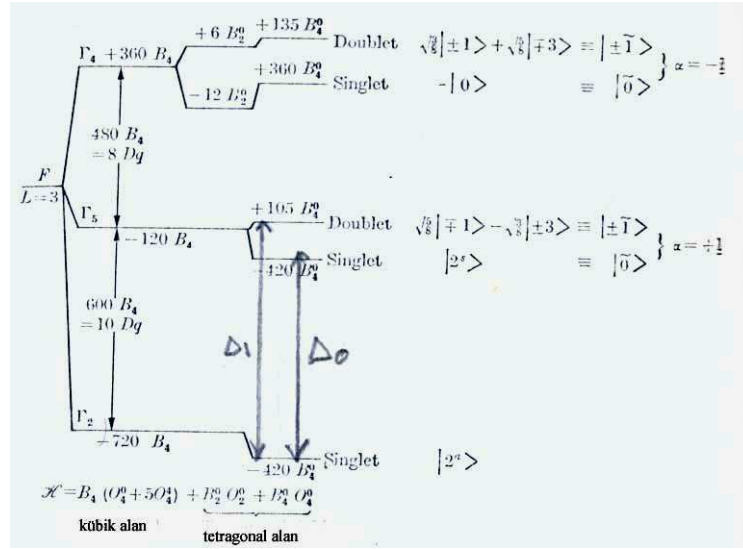
Bu sonuçlar, tek bir orbitali mevcut olan iyonun taban durumuna işaret eder, yüksek enerjili durumların tümü spin-orbital enerjisi ile karşılaştırılırsa daha yüksek enerjilidir. Bu kristal alan teorisi ile tutarlıdır, oktahedral alanlar için bu kristal alan teorisi, d^3 için bir tekli enerji seviyesi ima eder. Böylece, spin-orbit çiftlenimi ihmal edilirse, bir yarılmamış spin-quadruplet için g değeri serbest spin değerine eşit taban durumu bekleyebiliriz. Ancak Γ_2 tekli taban orbitali ve uyarılmış triplet Γ_5 (Γ_2 ve 2. uyarılmış triplet Γ_4 arasında değil) arasında spin-orbit çiftleniminin matris elemanları vardır. Şayet varsaydığımız açısal momentum $|l| > 1$ işareti ile Γ_5 triplet durumlarını adlandıırırsak ve 2. dereceden pertorbasyon teorisini kullanırsak, taban spin quadruplet için oktahedronun tetragonal veya trigonal eksenlerden eksenel simetrlili bozulmasının sonuçları uygun formda verilebilir.

Bu amaçlar için, $\Gamma_5, l_z = \pm 1$ durumlarının bir Δ_1 miktarlı tekli taban orbital üzerine yayıldığını ve $\Gamma_5, l_z = 0$ durumunun bir Δ_0 miktarlı tekli durum üzerine yayıldığını düşünelim. Δ_1 ve Δ_0 arasındaki fark bir tetragonal veya trigonal bozulmasından kaynaklanan Γ_5 tripletin yarılmasına eşittir. Dörtlü spin taban

durumunu düzeltmeleri etkileşme matrisinin köşegen dışındaki elemanlarıyla verilir. Bu dörtlü durum $S=3/2$ li spin hamiltonian için fit edilebilir ve hamiltonianın formu:

$$g_{\parallel} = g_s - 8\lambda / \Delta_0, \quad (3.32)$$

$$g_{\perp} = g_s - 8\lambda / \Delta_1 \quad (3.33)$$



ŞEKİL.3.6. Kübik ve Tetragonal Alanlarda F Teriminin İkinci ve Dördüncü Dereceden Yarılması. Sağdaki Terim $|L_z\rangle$ Terimlerinde Verilmiştir ve $|L_z\rangle$ Terimi de Üçlü Durumlar İçindir.

İkinci derece perturbasyon enerji seviyeleri şöyledir:

$$W_{\pm 3/2} = -9\lambda^2 / \Delta_0 - 6\lambda^2 / \Delta_1 \quad (3.34)$$

$$W_{\pm 1/2} = -\lambda^2 / \Delta_0 - 14\lambda^2 / \Delta_1 \quad (3.35)$$

$$W_{\pm 3/2} - W_{\pm 1/2} = -8\lambda^2 / \Delta_0 + 8\lambda^2 / \Delta_1 = 2D \quad (3.36)$$

fakat D için bir trigonal bozulma olursa etkisi büyük olan üçüncü düzeltme vardır.

4. SPİNEL KRİSTALLERİNİN YAPISI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

4.1. *Spinel Minerali*

Spinel, çok çekici ve tarihsel önemi olan işlenmemiş değerli bir taştır. Tipik rengi kırmızıdır, bununla birlikte pembe ve yakut rengi de çoğunluktadır.

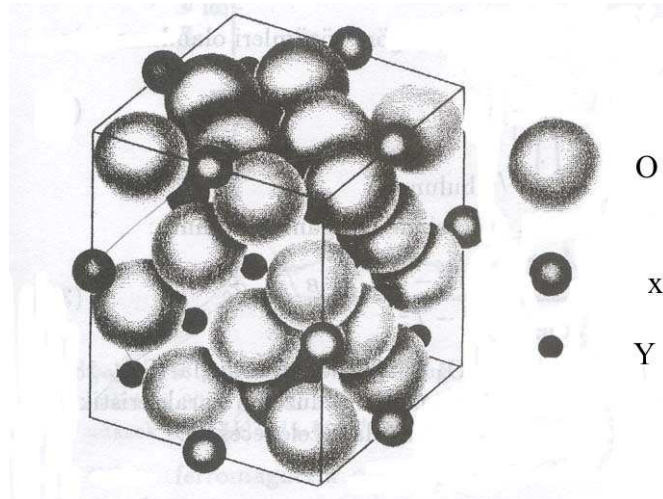
Spineller birbirine çok benzeyen yapılara sahip olan oksitlerin bir gurubudur. Spinel gurubu yirminin üzerinde üye içerir, fakat sadece birkaçı yaygın olarak kullanılır. Spineller, demirin en önemli maden filizlerinden birini içerir, gurubunun genel formülü XY_2O_4 'dür. X, magnezyum, demir, nikel, manganez veya zink gibi tek değerli metalleri temsil eder. İki değerli iyon da bu bölgeyi işgal edebilir. Y, alüminyum, demir, kromyum veya zink gibi üç değerli metal iyonlarını temsil eder. Titanyum da +4 yüklü bu bölgeyi işgal edebilir.

Spinel yapısı elmas yapısı üzerine kurulur, bunlar aynı yüksek simetriye sahiptirler. A iyonlarının pozisyonu hemen hemen elmas yapıdaki karbon atomları tarafından işgal edilen pozisyonlara benzerdir. Yapıdaki diğer iyonların düzeni, elmas yapı simetrisine uyar. İyonların düzeni oktahedral simetrikli olanlar tercih edilir, oktahedral simetri alışkanlığı kristal formunda baskındır ve gerçekten spinellerin ticari markası olanıdır. Spinel yapısı gösteren bazı mineraller şunlardır:

- *Chromite (Iron Chromium Oxide)
- *Franklinite (Zinc Iron Manganese Oxide)
- *Gahnite (Zinc Aluminum Oxide)
- *Magnesiochromite (Magnesium Chromium Oxide)
- *Magnetite (Iron Oxide)
- *Minimum (lead Oxide)
- *Spinel (Magnesium Aluminum Oxide)

4.2. Normal ve Ters Spinellerin Yapısı

İki kat oktahedral olarak doldurulmuş tetrahedral, XY_2O_4 spinel formülüdür. Y(trivalent) atomlarıyla oktahedrallerin tümünün doldurulması ve X(divalent) atomlarıyla tetrahedrallerin tümünün doldurulması mümkündür. X ve Y nin rolleri ters çevrilemez ve tüm merkezleri dolduramayız. Şayet bunu yapmaya çalışsaydık, sadece oktahedrallerin yarısını X ile doldurabilirdik ve tetrahedral, Y atomlarının sadece yarısını alabilirdi. Geri kalanı da oktahedral boşluklara doldurulabilirdi. Böyle bir yapı ters spinel yapı adını alır. Spinel ve chromite normal spinellerdir, magnetite ise bir ters spineldir. Gerçekte, spinellerin çoğu normal ile ters spinel arasında bir yerdedir.



ŞEKİL.4.1. XY_2O_4 Spinel Yapısı

XY_2O_4 spinel mineralinde X^{2+} iyonları tetrahedral konumlarda olup birbirine komşu dört oksijen iyonu vardır. Oktahedral konumlardaki Y^{3+} iyonlarına komşu altı oksijen iyonu bulunur. Bu, iki valanslı metal iyonlarının tetrahedral konumlarda olduğu spinel yapısıdır. Ters spinel yapıda tetrahedral konumlarda üç valanslı iyonların yarısı, oktahedral konumların yarısında iki ve diğer yarısında da üç valanslı iyonlar bulunur.

5. DENEY SONUÇLARI VE BUNLARIN TARTIŞILMASI

5.1. *Deneyisel*

Bu çalışmada krom katkılanırılmış CdIn_2S_4 spinel kristaller Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniğıyle ölçülmüştür. Ölçümler X(9.5 GHz) ve Q (36 GHz) bantlarında yapılmıştır

5.2. *X-Band Deneyisel Adımlar*

X bandta magnetik rezonans ölçümleri için standart Bruker EMX Spektrometresi kullanıldı. Spektrometre karakteristikleri aşağıdadır:

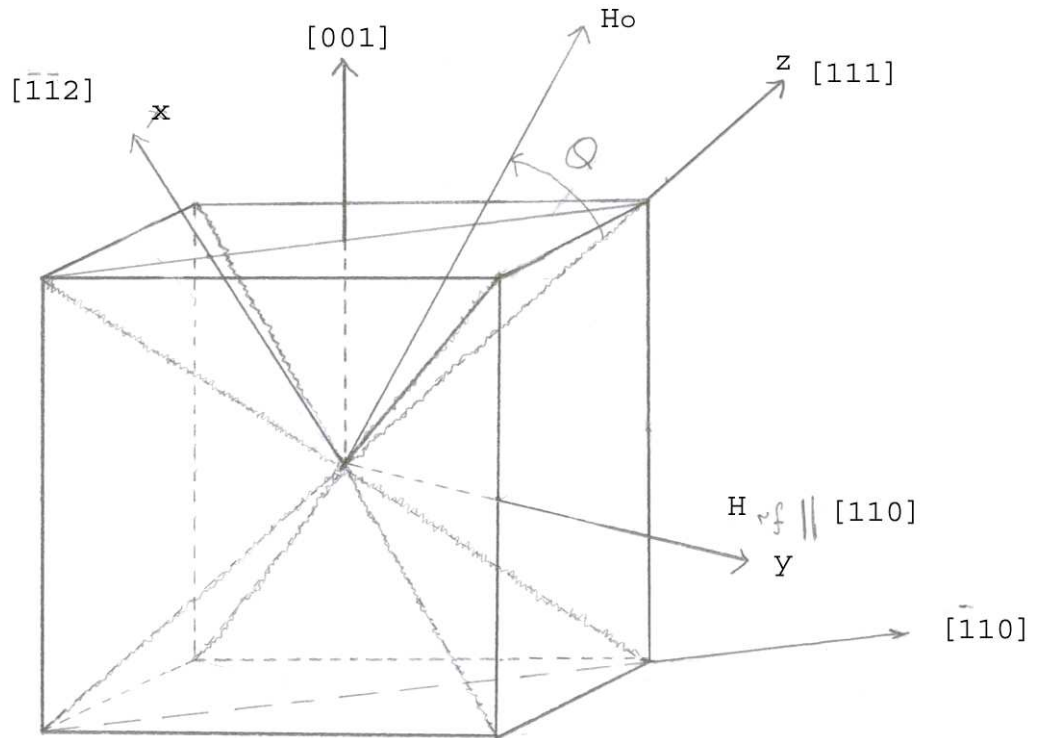
- a) Pole gapları ile magnetik alanın tarama bölgesi yaklaşık 20000 Oe ve pole gapları olmaksızın 16000 Oe üzerine çıkmıştır.
- b) Gun diodundaki mikrodalga köprüsü yüksek frekans yayıcı kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada krom katkılanırılmış CdIn_2S_4 spinel kristaller Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniğıyle ölçülmüştür. Ölçümler X (9.5 GHz) ve Q (36 GHz) bantlarında yapılmıştır
- c) Tüm spektrometre çalışması PC (Pentium 100) ile kontrol edilmiştir. Win EPR Acquisition programı ESR spektrumunun çizdirilmesi ve kaydedilmesi için kullanılmıştır.
- d) Quartz örnek tutucuları , ESR kavitesinin içinde örneğı tespit etmek ve ölçüm işleminde örneğı döndürmek için kullanılmıştır. Örnek tutucu üzerindeki, basit goniometer belirleyici dönme açısını kontrol etmek için kullanılmıştır.

5.3. *Q-Band Deneyisel Adımlar*

Q-band yüksek frekans modülasyonu özellikle X-band Bruker spektrometresi ile birlikte işlem görmesi için düzenlenmiştir. Model şunları içerir:

- a) 30-37 GHz de mikrodalga yayım kaynağı
- b) Rezonatör hacminin değişimi için özel ayarlama değneği ve mikrodalga devreyi rezonatöre eşleştiren dalga klavuzu birimi içerir
- c) Mümkün olan silindirik TE_{011} ve dikdörtgen TE_{102} modlu iki tipten birisi olan rezonans kavitesi (rezonatör) vardır ve taban kısmının hareket ettirilebilmesi % 0.5 doğrulukla rezonans frekansının ayarlanmasını sağlar.(rezonatörlerin Q faktörü 1000-4000 olan bölgedeydi)
- d) Sinyal dedeksiyonu için ve onu yaklaşık 500 MHz frekans aralığına genişlemesi için süperheterojen bloğu kullanılmıştır.

Ölçüm süresince, Q-band mikrodalga frekansının genlik modülasyonu kullanılmıştır. Modüle edilmiş sinyalin düşük frekans bileşeni heterojen blokta dedektör ile algılanır ve sonra bu sinyal Bruker elektronik ünitenin 'lock-in' yükseltecine gönderilir ve sonra Bruker programları ile analiz edilir. Bu mikrodalga güç absorpsiyonu (P), Q bantda kaydedilmiştir.



ŞEKİL 5.1. Statik Magnetik Alan (110) Dönme Düzleminin, Radyodalga (Mikrodalga) Magnetik Alanının Yönü ve Simulasyonda Kullanılan Koordinat Sisteminin Yönleri Gösterilmiştir.

5.4. Örnekler

Krom katkılanırılmış CdIn_2S_4 tek kristali, gaz taşıma reaksiyonları ile üretilir, taşıyıcı vasıtası olarak CrCl_3 kullanılıyor. Üretilmiş örneklerin kristal yapısı (111) düzlem yüzeyli bir oktahedral şekle sahiptir ve 4-5 mm lineer hacimlidir, koyu kırmızı (yakut) renktedir.

5.5. Ölçüm Sonuçları ve Tartışma

Kristallerin ESR ölçümleri X ve Q bantda oda sıcaklığında yapıldı. Spektrum (110) düzlemlerinde statik magnetik alanın döndürölmesiyle kaydedildi. (110) düzleminde üç simetri eksenini için kaydedilen spektrum X bant için (şekil.6.1.) ve Q bant için (şekil.6.2,3,4) de gösterilmiştir.

5.6. X-Band ESR Sonuçları

Gözlenen ESR spektrumu 0-8000 Oe magnetik alan bölgesinde çizgilerden ibarettir (Şekil.6.) ve kristalin statik magnetik alana göre yönelimine bağlıdır. Tüm ölçölmüş örnekler için spektrum yaklaşık aynı olmuştur $g=2$ civarında çok dar bir sinyal gözlenmiş ve ihmal edilmiştir. Bu dar sinyal, küçük hacimli örneklerde daha net gözlendi ve örneklerin yüzeyinde bulunan küçük izlerden kaynaklanmış olabilir ve aşağıdaki tartışmada göz ardı edilecektir.

Gözlenen ESR spektrumunun bilgisayar modeli yapıldı (şekil.6.). Simulasyon sonuçları, gözlenen EPR spektrumların spinini $S=3/2$ olan ve [111] temel eksen yönlü dört eşit Cr^{3+} iyonundan kaynaklandığını gösterdi. Spektrumun bilgisayar simulasyonları, yarıлма sabiti $D=1980 (\pm 20)$ G ve anizotropik g -tensörü : $g_{\parallel}=2.00 (\pm 0.001)$, $g_{\perp}=1.95 (\pm 0.04)$ olan eksenel simetrik kristal elektrik alanına işaret eder. Cr^{3+} iyonları, oktahedron sülfür iyonları ile çevrilidir ve en yakın komşuların

ligand alanı kübik simetriye sahiptir. Bunun için, spektrumlarda ince yapı yarılmaları gözlenmesi, krom merkezlerinde kristal alan potansiyelinin kübik olmayan bileşenlerinin varlığını gösterir. Gözlenen merkez tipleri genelde varsayıldığı gibi spinel yapıda oktahedral yerlere yerleştirilmiştir. O, ESR 'de gözlenen Cr iyonlarının trivalent durumları ile de desteklenmiştir, bunların oktahedral siteler için olanı tercih edilir.

5.7. Q-Band Sonuçları

Yukarıda bahsedildiği gibi, P mikrodalga gücü (dP/dH birinci türevi değil) kaydedilmiştir.

Gözlenen ESR spektrumu 6000-16000 Oe (şekil.6.) bölgesindeki çizgilerden ibarettir. Q bantda Zeeman enerjisinin büyüklüğü kristal alan enerjisi ile kıyaslanabilir. X -bantda Zeeman enerjisi Q bantdakinden ve kristal alan enerjisinden daha küçüktür. Bunun için, X-bantda yaklaşık [111] yönünde tüm spektrum bileşenlerini gözleyemeyiz. Fakat Q-bantda tüm bileşenler gözlemlenebilir.

Q-bantda gözlenen spektrumun bilgisayar modeli X-bantda gösterilenleri doğruladı. [111] simetri eksenleri boyunca yönelen aynı tip dört Cr^{3+} merkez gözlenmiştir.

Modelleme sonuçları, (şekil.6.) de mevcuttur, yaklaşık olarak yarıлма sabiti D için 1900 G ve g-faktör bileşenleri için $g_{||} = g_{\perp} = 1.98$ için aynı değerleri verir.

5.8. Tartışma

X ve Q bant EPR spektrumlarının simülasyonları sadece eksenel simetri merkezlerini gösterir, bunlar tekli yarıлма parametresi D ile ifade edilir. herhangi bir ortorombik bozulma gözlenmedi ve E parametresinin yaklaşık sıfır olduğu bulundu.

Bunun anlamı, bu bozulma olsa da, ortorombik terimlerin genliği kristal alan potansiyeli homojen olmayandan daha küçüktür.

X ve Q bantlarındaki ESR spektrum bileşenlerinin çizgi genişlikleri, spinel guruptaki diğer kristaller için genellikle ($\approx 200-500$ Oe) gözlenenden daha geniştir. (iyon kristallerinin tipik çizgi genişliği ≈ 10 Oe). Bu durum kristal yapısının ve sonuçta CdIn_2S_4 spinelinde kristal alan potansiyellerinin homojen olmamasına işaret eder. Bu, optik çalışmalarla gözlenmiştir. Bunun başka bir belirtisi de ayrıca mevcuttur.

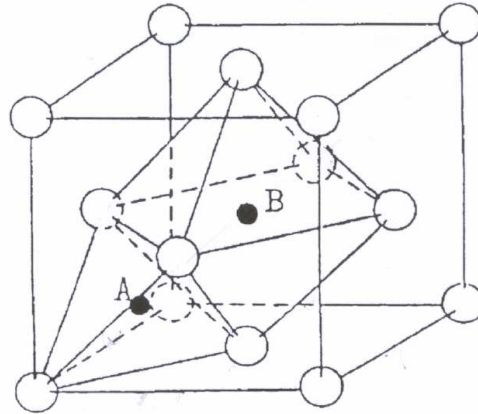
Her ne kadar, bahsi geçen kristalin ESR spektrumunun temel nitelikleri bütünüyle, yukarıda bahsedilen eksenel merkezlerle başarılı bir şekilde modellenmişse de, [100] spektrumunun merkezindeki çizgi, sadece $g \approx 2$ ve 300 Oe lik çizgi genişliği olan ek bir sinyali dikkate alırsak simüle edilebilir. Bozulmuş oktahedral alanlardaki Cr iyonları bu fazladan çizginin tek mantıklı açıklaması olarak gözükmemektedir.

CdIn_2S_4 ün birim hücresi, $\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$ uzay gurubuna sahip kübik spinel yapıya aittir ve sekiz formül ünitesi içerir (bu ünitelerden biri şekil de gösterilmiştir). İki tip katyon alanı vardır: tetrahedral koordinasyonlu A alanları (T_d nokta gurubu) ve oktahedral koordinasyonlu B alanları (D_{3d} nokta gurubu). Normal bir spinel yapıda, katyonların $1/3$ i iki valentlidir ve A alanlarına dağılmıştır. Katyonların $2/3$ si üç valentlidir ve B alanlarına dağıtılmıştır. Ters spinel yapısında 8 ikivalent katyon, 8 üçvalent katyon A pozisyonlarına yerleşmiştir ve kalan 8 üçvalent katyon B pozisyonlarındadır. $\{\text{Cd}_{1-i}\text{In}_i\}^{\text{tet}}\{\text{Cd}_i\text{In}_{2-i}\}^{\text{oct}}\text{S}_4$, olarak formüle edilebilecek kısmi ters spinel yapı ara durumu da vardır. Genel kabule göre oda veya daha düşük sıcaklıklarda CdIn_2S_4 yapısı $i=10^{-2}$ terslik derecesi kadar kısmi olarak terstir. Normal spinel yapıda ($i=0$) CrS_6 nın trigonal bozulması, ilk katyonik koordinasyon küresinin In^{3+} altı trivalent katyonundan etkilenir. Eğer $i>0$ ise, Cr^{3+} çevresindeki In^{3+} iyonlarının biri veya daha fazlasının normal spinelin pozisyonlarından değişmesi de bir olasılıktır. Bu alanlarda CrS_6 oktahedronun simetri özelliği büyük ölçüde bozulur. $i=10^{-2}$ iken, bozulmuş oktahedral alanların konsantrasyonları, ideal olanlara kıyasla %5 tir, ki bu da ESR spektrumunda ek bir sinyal oluşturmak için yeterlidir.

Bozulmuş oktahedral alanların varlığı, X bandındaki [100] ESR spektrumunda fazladan bir çizgi görmemize neden olur. Q bandındaki deneysel spektrumunda , her iki spektrum kenarında da kanatları olan geniş merkezi çizgiye sahip olduğunu kolayca gözlemleyebiliriz. Bu durum da yine bahsi geçen oktahedral simetrisi bozulmuş yerleri ve CdIn_2S_4 deki Cr^{3+} merkezlerine ait homojen olmayan kristal alan etkisi ile ilişkilidir.

Kısmi olarak ters çevrilmiş spinel yapının bir diğer sonucu ise X ve Q bantlarındaki spektrum bileşenlerinin çizgi kalınlıklarında bir kalınlaşmadır.

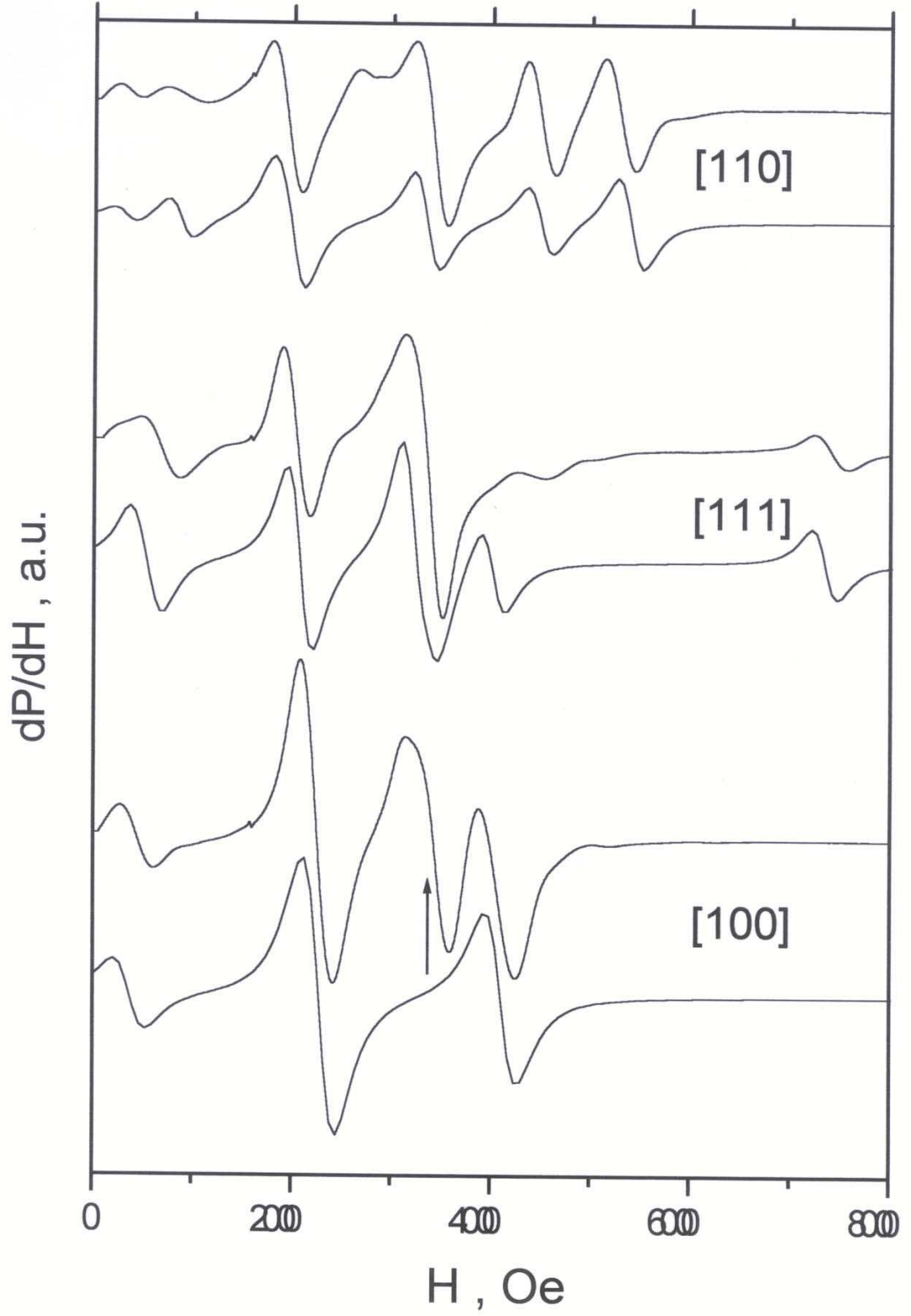
Böylece, bu çalışmada gerçekleştirilen ESR uygulamaları, Cr katkılanırılmış spinel kristallerini incelemek için ESR metodunun etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir.



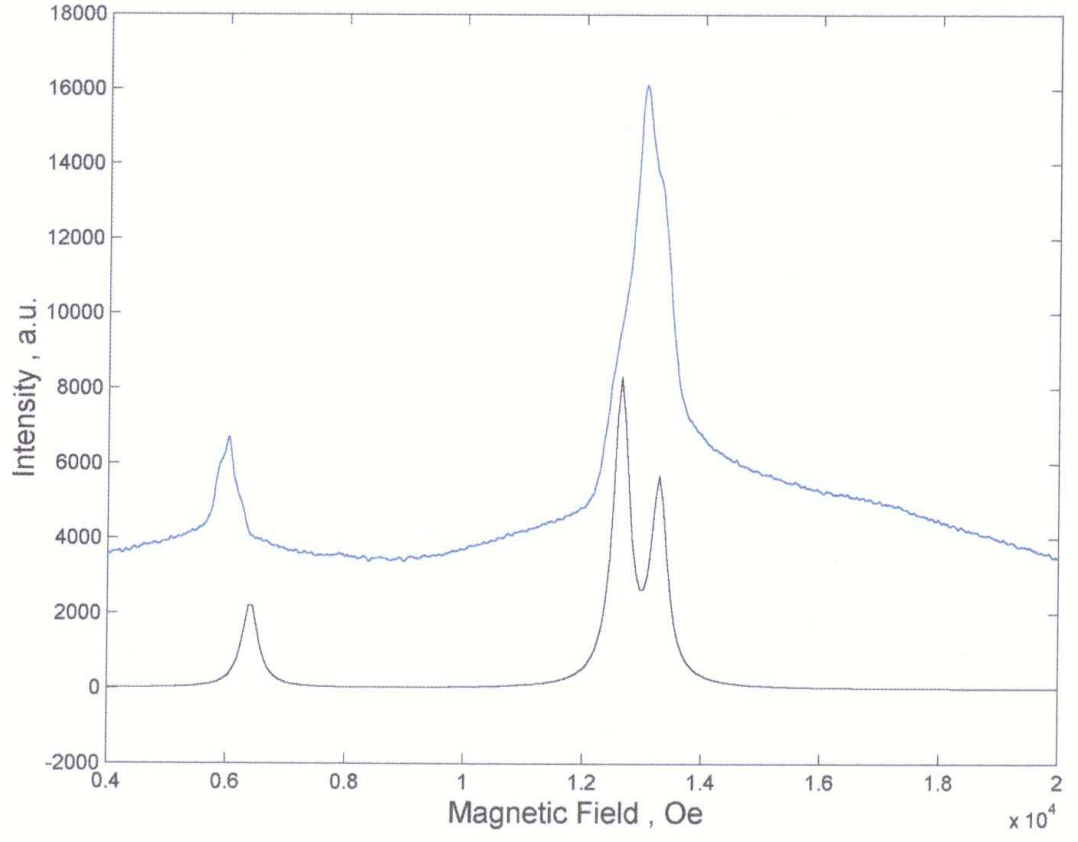
ŞEKİL.5.2. CdIn_2S_4 Spinelin Kübik Yapısı. Tetrahedral Yerler A ile ve Oktahedral Yerler B ile İşaretlenmiştir.

6. SONUÇLAR

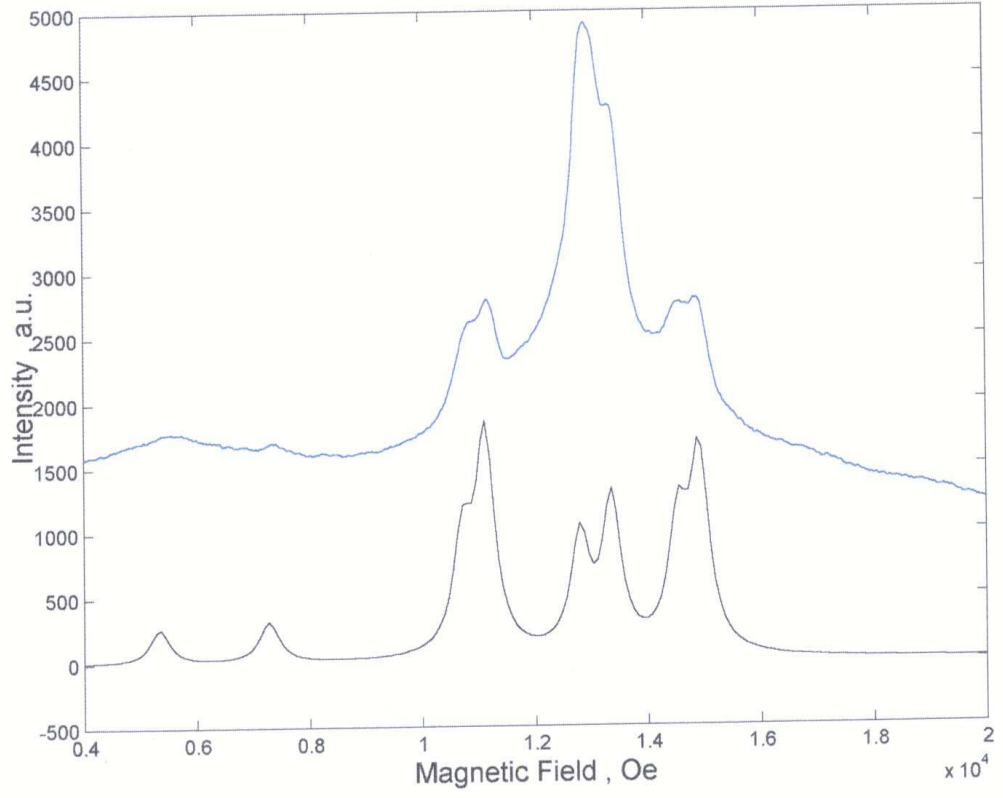
1. Cd In₂ S₄ spinel kristalinin X-band (9.5 GHz) ve Q-band (36 GHz) frekans aralığında Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri yapılmıştır.
2. Kristalin yöne bağlı ESR spektrumu ölçülmüştür ve kübik kristal yapının üç simetri yönü içeren ([100], [111], [110]) (110) dönme düzlemi kullanılmıştır.
3. Bu üç eksen için X ve Q bandlarında ESR spektrumunun bilgisayar simülasyonu yapılmıştır.
4. Cd In₂ S₄ normal spinel yapının oktahedral yerlerdeki Cr³⁺ iyonlarına ait ESR spektrumu olduğu belirlenmiştir.
5. ESR spektrumunda, kübik spinel yapıda köşelerdeki Cr³⁺ merkezlerine ait, köşegenler boyunca dört çeşit simetri eksen olduğu bulunmuştur.
6. Kristal alan yarıma parametresi $D = 2000$ G ve g-faktörünün değeri $g = 1.98$ olduğu bilgisayar simülasyonundan belirlenmiştir.



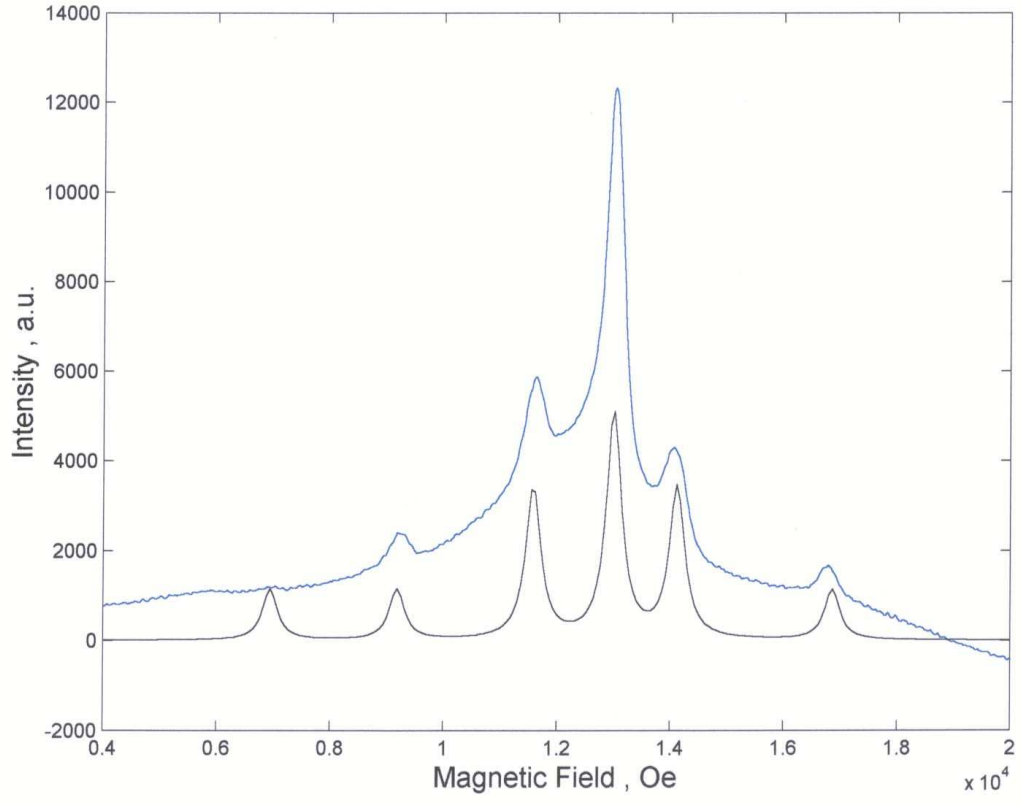
ŞEKİL 6.1. X-Bantda CdIn_2S_4 deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgiler Deneyssel ve Alttaki Çizgiler Simulasyon Sonuçlarıdır).



ŞEKİL.6.2. [100]-Q Bantda CdIn_2S_4 deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi DeneySEL ve Altteki Çizgi Simulasyon Sunucudur).



ŞEKİL.6.3. [110]-Q Bantda CdIn_2S_4 deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi DeneySEL ve Altteki Çizgi Simulasyon Sunucudur).



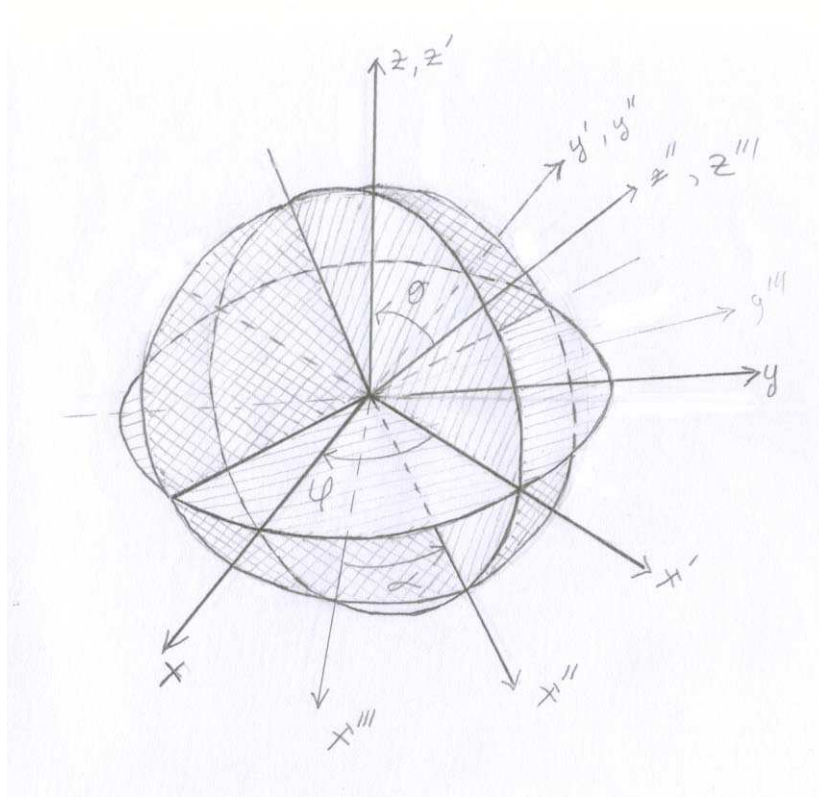
ŞEKİL.6.4. [111]-Q Bantda CdIn_2S_4 deki Cr İyonlarının ESR Spektrumu (Üstteki Çizgi Deneyssel ve Alttaki Çizgi Simulasyon Sunucudur).

KAYNAKLAR

- 1- Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 7th Edit., New York (1996)
- 2- John A. Weil, James R. Bolton, John E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance, Wiley,1994.
- 3- Richard C. Powell, Physics of Solid-State Lazer Matetials, Springer, 1998.
- 4- Charles P. Poole, Jr. Horacio A. Farach., Theory of Magnetic Resonance, Wiley,1986.
- 5- W.Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Academic, New York, NY, 1960.
- 6- B. R. Mc Garvey, ‘ Electron Paramagnetic Resonance’, in Transition-Metal Chemistry, R.L. Carlin, ed., Vol. 3, Marcel Dekker, New York, NY, 1966, pp. 89-201.
- 7- J. W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance, Liffe,London, U.K., 1968.
- 8- A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions, Oxford University Press, London, U.K., 1970.
- 9- G. E. Oake and T. L. Estle, ‘Ligand or Crystal Fields’, in The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance, 2nd ed., Benjamin, Reading, MA, 1973.
- 10-J. R. Pilbrow, Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Oxford Universty Press, Oxford, U.K., 1990.
- 11-J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1961.
- 12-S. A. Altshuler and B.M. Kozyrev, Electron Paramagneric Resonance in Compounds of Transition Elements, 2nd ed., Wiley, New York, NY, 1974.
- 13-L. Orgel , Introduction to Transition Metal Chemistry, 2nd ed., Wiley, 1966.
- 14-R.M. White, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 1982.
- 15- M. I. Darby and K.N.R. Taylor, Physics of Rare Earth Solids, Halsted,1972.
- 16- E. P. Wohlfarth, ed., Handbook on Magnetic Materials, North-Holland.
- 17-O.V.Kulikova, L.L.Kulyuk, S.M. Popov, E.E.Strumban, V.E. Tezlevan, J.Bove and E. Fortin: Fiz. Tverd. Tela 34,1907 (1992).

- 18- O.V.Kulikova, L.L.Kulyuk, S.M. Popov, V.E. Tezlevan and E. Fortin:Jpn.J.Appl.Phys. 32,484 (1993).
- 19- B.M. Kozyrev, S.G Salihov, Yu. Ya. Shamonin. JETP 22, 56(1952).
- 20- Y.Ting, L.D. Farringer, D. Williams, Phys. Rev. 97, 1037(1955)
- 21- J.C.M.Henning, P.F. Bongers, H. Van Den Boom, A.B. Voermans: Phys. Lett.30a, 307(1969).
- 22- H.Van Den Boom, and J.C.M.Henning: J. Phys.Chem.Solids 34,1211(1973).
- 23- A.Anneda, L.Garbato,F.Rada ve A.Serpi:Phys.Statys Solids a 50, 643 (1978).

EK.1. Programda Kullanılan Eksenel Simetriler



ŞEKİL.1. Bilgisayar Simülasyonunda Kristal Alan Potansiyel Terimleri (x,y,z) Eksenel Sisteminde Yazılmıştır. Radyodalga Yönü Bu Koordinat Sisteminde φ ve θ Açıları İle Belirlenmiştir

$$(A_x''' A_y''' A_z''') = R_z''^{\alpha} R_y'^{\theta} R_z^{\varphi} (A_x A_y A_z)$$

Biz yeni sistemdeki A vektör bileşenlerini eski sisteme çevirmek için ters işlem yaptık ve şekilde bu çevirmeleri gösterdik. Yukarıdaki ifade aynı zamanda şöyle de yazılabilir:

$$(A_x A_y A_z) = R_z^{\varphi} R_y'^{\theta} R_z''^{\alpha} (A_x''' A_y''' A_z''')$$

$$1) R_z^\varphi = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2) R_y^\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$3) R_z^\alpha = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(A_x''' A_y''' A_z''') = R_z''^\alpha R_y'^\theta \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= R_z''^\alpha R_y'^\theta \begin{pmatrix} H_0 \cos \varphi \\ H_0 \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= R_z''^\alpha \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_0 \cos \varphi \\ H_0 \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$$

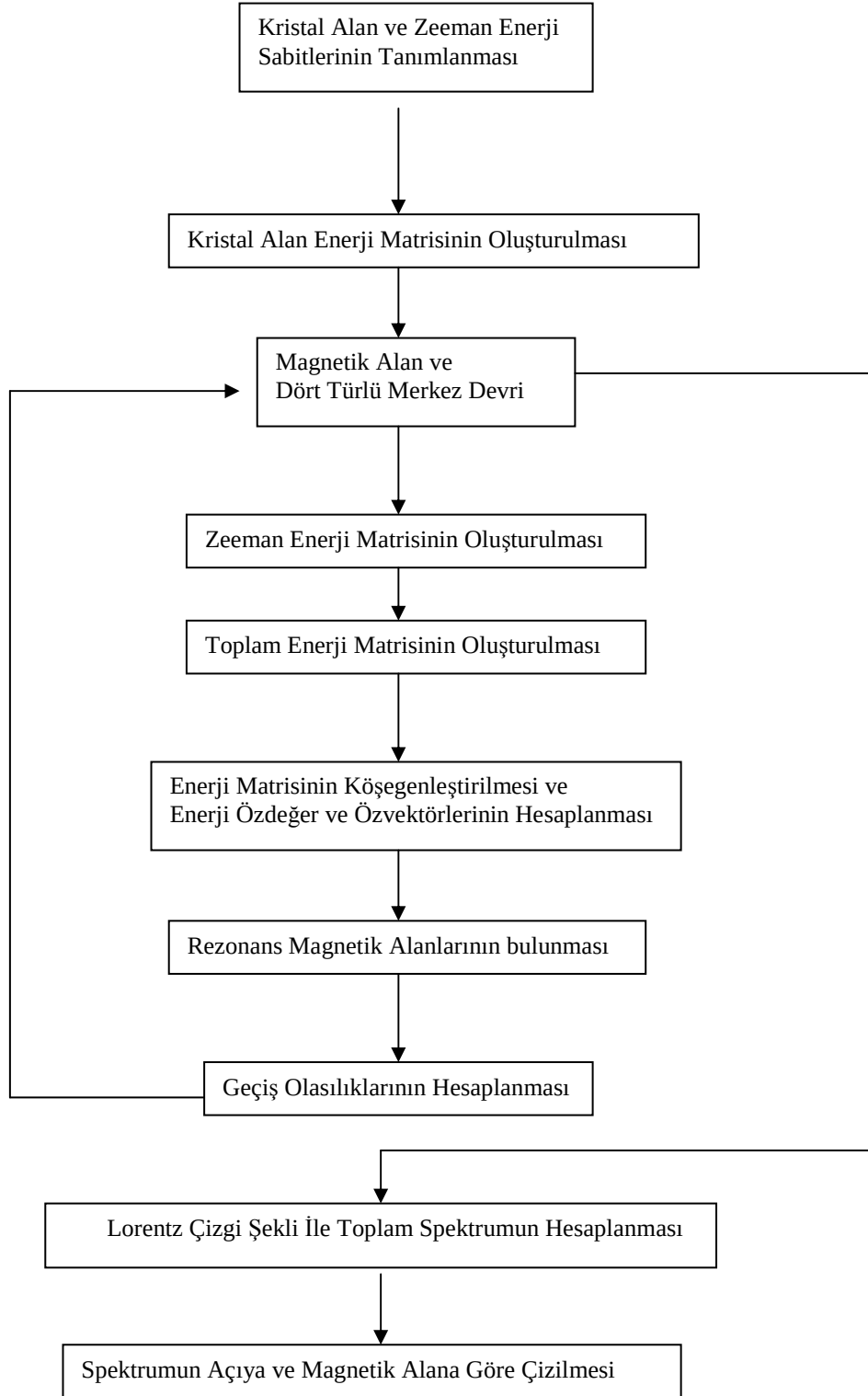
$$= R_z''^\alpha \begin{pmatrix} H_0 \cos \theta \cos \varphi \\ H_0 \sin \varphi \\ H_0 \sin \theta \cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_0 \cos \theta \cos \varphi \\ H_0 \sin \varphi \\ H_0 \sin \theta \cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} H_0 (\cos \alpha \cos \theta \cos \varphi - \sin \alpha \sin \varphi) \\ H_0 (\sin \alpha \cos \theta \cos \varphi + \cos \alpha \sin \varphi) \\ H_0 \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$$

Yukarıda 1. tipteki ([111] yönü) Cr merkezleri için manyetik alan bileşenleri bulunmuştur. 2., 3., ve 4. tipteki merkezler ile bağlı olan koordinat sistemlerinde $\mathbf{H}_0$ ve $\mathbf{H}_{rf}$ bileşenleri uygun olan dönme matrisleri de bulunabilir.

EK.2

Algoritma

EK.3. Matlab Programı

```

Hmin=2500;
Hmax=20000;
Step=30;
D=1845;
E=0;
B20=D/3;B22=E;
B40=0;B42=0;B44=0;B60=0;B64=0;
J=3/2;
gx=2.04;
gy=2;
gz=2.042;
Freq=36085; % [MHz]
dHresud=265;
Scale=60000;
dH=dHresud/5;
Tolerance =1.5;

InAlfa=-35.26;%(110);54.74;(100);%-70.529;%109.471; % !!! the orientation of static magnetic field
!!!

alfa0=acos(1/sqrt(3));
teta0=acos(1/3);
teta34=asin(1/sqrt(3));
fi34=60;

nteta=[90,90,180/pi*teta34,180/pi*(pi-teta34)];

nfi=[90,-90,60,120];

Quant=Freq/1.4;

mJ=J+1;
MJx=0;
MJy=0;

```

```

MJz=0;

O20=0;
O22=0;
O40=0;
O42=0;
O44=0;
O60=0;
O64=0;
for m=1:2*J+1,
    mJ=mJ-1;
    nJ=J+1;
    MJz(m,m)=mJ;
    O20(m,m)=3*mJ^2-J*(J+1);
    O40(m,m)=35*mJ^4-30*J*(J+1)*mJ^2+25*mJ^2-6*J*(J+1)+3*J*J*(J+1)^2;
    O60(m,m)=231*mJ^6-315*J*(J+1)*mJ^4+735*mJ^4+105*J^2*(J+1)^2*mJ^2-
525*J*(J+1)*mJ^2+294*mJ^2-5*J^3*(J+1)^3+40*J^2*(J+1)^2-60*J*(J+1);
    for n=1:2*J+1,
        nJ=nJ-1;
        if (mJ == nJ+1)
            MJx(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ+1))/2;
            MJy(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ+1))/(2i);
        end
        if (mJ == nJ-1)
            MJx(m,n)=sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ-1))/2;
            MJy(m,n)=-sqrt(J*(J+1)-nJ*(nJ-1))/(2i);
        end

        if (mJ == nJ-2)
            J2_m=sqrt((J*(J+1)-(nJ-2)*(nJ-1))*(J*(J+1)-(nJ-1)*nJ));
            O42(m,n)=(7/2)*nJ^2*J2_m+(7/4)*(nJ-2)^2*J2_m-((J*(J+1)+5)/2)*J2_m;
            O22(m,n)=0.5*J2_m;
        end

        if (mJ == nJ+2)
            J2_p=sqrt((J*(J+1)-(nJ+2)*(nJ+1))*(J*(J+1)-(nJ+1)*nJ));
            O42(m,n)=(7/2)*nJ^2*J2_p+(7/4)*(nJ+2)^2*J2_p-((J*(J+1)+5)/2)*J2_p;
            O22(m,n)=0.5*J2_p;
        end

        if (mJ == nJ-4)

```

```

    J4_m=sqrt((J*(J+1)-(nJ-4)*(nJ-3))*(J*(J+1)-(nJ-3)*(nJ-2))*(J*(J+1)-(nJ-2)*(nJ-1))*(J*(J+1)-(nJ-1)*nJ));
    O64(m,n)=(11/4)*nJ^2*J4_m+(11/4)*(nJ-4)^2*J4_m-((J*(J+1)+38)/2)*J4_m;
    O44(m,n)=0.5*J4_m;
end
if (mJ == nJ+4)
    J4_p=sqrt((J*(J+1)-(nJ+4)*(nJ+3))*(J*(J+1)-(nJ+3)*(nJ+2))*(J*(J+1)-(nJ+2)*(nJ+1))*(J*(J+1)-(nJ+1)*nJ));
    O64(m,n)=(11/4)*nJ^2*J4_p+(11/4)*(nJ+4)^2*J4_p-((J*(J+1)+38)/2)*J4_p;
    O44(m,n)=0.5*J4_p;
end
end
end
end

```

```

l=0;

```

```

H_cf= 2*(B20*O20+ B22*O22+ B40*O40+ B42*O42+ B44*O44+ B60*O60+B64*O64);

```

```

Hres= [ ];
Int=[ ];
Int2=[ ];
TypeCenters=[ ];
m1=[ ];
m2=[ ];
energy1=[ ];
energy2=[ ];

```

```

for nHr=Hmin:Step:Hmax,
    H_Zeeman=[ ];

```

```

nalfa=InAlfa;

```

```

alfa=nalfa*pi/180;
teta=nteta*pi/180;
fi=nfi*pi/180;

for I_centers =1:4;
    alfa2(1)=alfa;

    alfa2(2)=2*alfa0-alfa;
    alfa2(3)=pi-alfa0+alfa;

    alfa2(4)=alfa2(3);

    Hx= gx*nHr*(cos(teta(I_centers))*cos(fi(I_centers))*cos(alfa2(I_centers)) -
sin(fi(I_centers))*sin(alfa2(I_centers)));
    Hy= gy*nHr*(cos(teta(I_centers))*sin(fi(I_centers))*cos(alfa2(I_centers)) +
cos(fi(I_centers))*sin(alfa2(I_centers)));
    Hz= gz*nHr*sin(teta(I_centers))*cos(alfa2(I_centers));

    H_Zeeman=Hx*MJx+Hy*MJy+Hz*MJz;
    H_Toplam=H_Zeeman+H_cf;

for m=1:2*J+1;
    E_H(m,nHr)=E_eigval(m,m);
end

for k=1:2*J;
    for kk=k+1:2*J+1;
        SSS=abs(E_H(k,nHr)-E_H(kk,nHr))-Quant;
        if abs(SSS)<=(Tolerance*Step)
            Jzmat=0;
            Jm=0;
            Jp=0;
            l=l+1 ;
            for j=2:2*J+1,

```

```

    Jz= J+1-j;
    Jpm= sqrt(J*(J+1)-Jz*(Jz+1));
    %%%%%%%%%%%%%%
    Ef1(j,l)=Vect(j,k);
    Ef2(j,l)=Vect(j,kk);
    %%%%%%%%%%%%%%

    Jzmat= Jzmat+ Jz*conj(Vect(k,j))*Vect(kk,j);
    Jp= Jp+Vect(j,k)*conj(Vect(j-1,kk))*Jpm;
    Jm= Jm+Vect(j-1,k)*conj(Vect(j,kk))*Jpm;
end
Jxx= (Jp+Jm)/2;
Jyy= (Jp-Jm)/2i;

Jzmat= Jzmat+J*conj(Vect(k,1))*Vect(kk,1);
Intens= abs(cos(teta(I_centers))*Jzmat + sin(teta(I_centers))*...
(Jxx*cos(fi(I_centers)) + Jyy*sin(fi(I_centers))))).^2;
Intens2= abs(cos(teta(I_centers))*Jzmat + sin(teta(I_centers))*...
*0.5*(Jp*exp(-i*fi(I_centers))+Jm*exp(i*fi(I_centers))))).^2;

Ef1(1,l)=Vect(1,k);
Ef2(1,l)=Vect(1,kk);

Hres(l)=nHr;
Int(l)=Intens;
Int2(l)=Intens2;

end
end
end

```

```
end %loop na I_centers (i.e. for various centers with appropriate alfa2,fi and teta)
```

```
end
```

```
save D2000 Hres Int
```

```
C=0;
```

```
A=0;
```

```
B=1;
```

```
Xout=[ ];
```

```
Yout=[ ];
```

```
for m =1:(round((Hmax-Hmin)/dH)+1);
```

```
    Xout(m)=Hmin+(m-1)*dH;
```

```
Temp=0;
```

```
    for k=1:l;
```

```
        dH1(k)=dHresud+(C/10000)*(Hres(k)-3000).^2;
```

```
        Ampl(k)=Int(k)/(2*(dH1(k)));
```

```
        x(k)=(Xout(m)-Hres(k))/(0.5*dH1(k));
```

```
        Amplit(k)=16*Ampl(k)*B*(1/(1+(x(k)).^2));
```

```
        Temp=Temp+Scale*Amplit(k);
```

```
    end
```

```
    Yout(m)=Temp;
```

```
end
```

```
FileOut=[Hres;Int;Int2;TypeCenters;m1;m2;energy1;energy2];
```

```
Dstr=num2str(D);
```

```
Estr=num2str(E);
```

```
S=strcat('D',Dstr,'E',Estr);
```

```

S=strcat(S,'.txt');
fid= fopen(S,'w');
fprintf(fid,'%8.2f %7.2f %7.2f %5i %3i %3i %12.4e %12.4e\r',FileOut);

```

```

fclose(fid);

```

```

S='110.txt';

```

```

plot(X_exp,Y_exp+1000)
%,Xout,Yout+20000)
%plot(X_exp,Y_exp+20000)
%hold on

```

```

hold on
plot(Xout,Yout,'m')

```

```

%Axis([1000 5000 0 100])
Int=Int*5000;
bar(Hres,Int,'r')
%plot(Hres,Int,)

```