

**N-BAZ KARIŞIK LİGANTLI YAPILARIN  
SENTEZİ ve YAPILARININ, SPEKTROSKOPİK  
ÖZELLİKLERİNİN EPR TEKNİĞİ ile  
BELİRLENMESİ**

**Melek FİDAN**

**Doktora Tezi  
Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN  
Prof.Dr. Recep TAPRAMAZ  
Fizik Anabilim Dalı  
2011  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**N-BAZ KARIŞIK LİGANTLI YAPILARIN SENTEZİ ve  
YAPILARININ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN EPR  
TEKNIĞI ile BELİRLENMESİ**

**Melek FİDAN**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ERZURUM  
2011**

**Her Hakkı Saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**N-BAZ KARIŞIK LİGANTLI YAPILARIN SENTEZİ ve YAPILARININ,  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN EPR TEKNİĞİ ile BELİRLENMESİ**

Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN ve Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'ın ortak danışmanlığında, Melek FİDAN tarafından hazırlanan bu çalışma 28/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (7/7)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hasan ERDOĞAN

İmza : 


Üye : Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Lütfü DEMİR

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Elif BOYDAŞ

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Cavit KAZAZ

İmza : 

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum  
**Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Doktora Tezi

### **N-BAZ KARIŞIK LİGANTLI YAPILARIN SENTEZİ ve YAPILARININ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN EPR TEKNİĞİ ile BELİRLENMESİ**

**Melek FİDAN**

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN  
Ortak Danışman: Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Bu çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, sentezlenen ve geçiş metal iyonları katkılanırlan N-baz karışık ligantlı anorganik bileşikler EPR tekniğı ile incelenmiştir.  $Mn^{2+}$  iyonu katkılanırlanmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$  tek kristalinin kompleks yapısı XRD ile belirlenmiş ve oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarından faydalanılarak spin-Hamiltonien parametreleri belirlenmiştir. NP tampon çözeltisinde büyütölmüş ve  $Cu^{2+}$  ve  $VO^{2+}$  iyonları katkılanırlanmış DADT tek kristallerinin EPR spektrumları oda sıcaklığında alınarak değeriendirilmiştir.  $Cu^{2+}$  ve  $VO^{2+}$  iyonları katkılanırlanmış DADT tek kristallerin her ikisinin yapılarında da üç farklı kompleks merkezi ve her bir merkeze ait dört site bulunmuştur. Optik soğurma verileri ve EPR sonuçları birlikte kullanılarak moleküler yörünge parametreleri hesaplanmıştır.  $Cu^{2+}$  iyonu katkılanırlanmış Cdsac+4mim tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarından geçiş metal iyonuna ait iki farklı merkez ve her birine ait iki site gözlemlenmiştir. Spin-Hamiltonien parametreleri ve moleküler yörünge parametreleri hesaplanmış ve her bir numune için eşlenmemiş elektrona ait taban durumu dalga fonksiyonları belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, muhtemel bir yapısal değerişimi gözlemlmek amacıyla  $Mn^{2+}$  iyonu katkılanırlanmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$  ve  $Cu^{2+}$  iyonu katkılanırlanmış Cdsac+4mim tek kristallerinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değerişimleri incelenmiştir. Bu numunelerin yanında,  $Mn^{2+}$  katkılanırlanmış  $Cd(acs)_2(H_2O)_2$ ;  $VO^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonları katkılanırlanmış  $Mg(acs)_2(H_2O)_4$  ve  $Ca(acs)_2(H_2O)_4$  kristallerinin toz spektrumlarının da sıcaklıkla değerişimleri incelenmiştir.

**2011,120 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:**  $VO^{2+}$  iyonu,  $Cu^{2+}$  iyonu,  $Mn^{2+}$  iyonu, acesülfam, sakarin ve EPR.

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### SYNTHESIS of THE N-BASE MIXED LIGAND STRUCTURES and DETERMINATION of SPECTROSCOPIC PROPERTIES, THEIR STRUCTURE with EPR TECHNIQUE

Melek FİDAN

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN  
Co supervisor: Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

This study consists of two main sections. In the first section, synthesized and transition metal ions doped N-base mixed ligand inorganic compounds were examined with EPR technique. The complex structure of  $Mn^{2+}$  doped  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$  single crystal determined with XRD and spin-Hamiltonien parameters were examined by making use of EPR spectra in the room temperature. EPR spectra of the  $Cu^{2+}$  and  $VO^{2+}$  ions doped and grown in the NP buffer solution DADT single crystals were recorded in the room temperature. In the both single crystal structure, three different complex structure and the four sites for each were found. The molecular orbital parameters were calculated by using the optical absorption data and the EPR results. For transition metal ions, two different center and the two sites for each center were observed from EPR spectra of  $Cu^{2+}$  ion doped  $Cdsac+4mim$  single crystal in the room temperature. The spin-Hamiltonien parameters and the molecular orbital parameters were calculated and the ground state wave functions of the unpaired electron were determined for each sample.

In the second section of the study, in order to investigate the probable structural change, the temperature dependencies of  $Mn^{2+}$  doped  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$  single crystal and  $Cu^{2+}$  ion doped  $Cdsac+4mim$  single crystals' EPR spectra were studied. Additionally, the temperature dependences of the powder spectra of  $Mn^{2+}$  doped  $Cd(acs)_2(H_2O)_2$ ;  $Cu^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions doped  $Mg(acs)_2(H_2O)_4$  and  $Ca(acs)_2(H_2O)_4$  crystals were investigated.

**2011, 120 pages**

**Keywords:**  $Cu^{2+}$  ion,  $VO^{2+}$  ion,  $Mn^{2+}$  ion, acesulfame, saccharin, EPR.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca, desteğini esirgemeyen ve karşıma çıkan zorlukları aşmama yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN'e ve bilimsel tecrübelerinden ve engin bilgisinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını gördüğüm Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Hamdullah KILIÇ, Sayın Arş. Gör. Murat ÇAKICI'ya, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Hasan İçbudak'a ve Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve öğrencilerine en içten dileklerle teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine de teşekkürlerimi sunarım.

Şahsıma verilmesi uygun görülmüş olan doktora bursu dolayısıyla TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tüm çalışma süresince benimle üzülen, benimle gülen ve desteklerini her zaman hissettiğim canım aileme teşekkür ederim. Hiç kimse, hiçbir şey yerinizi alamaz.

Melek FİDAN

Ekim 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	8
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi.....	8
2.1.1. Manyetik alanda serbest elektronun enerjisi ve rezonans koşulu.....	8
2.2. Geçiş Metal İyonları.....	10
2.2.1. Manyetik özellikler.....	12
2.2.2. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili bazı kavramlar.....	13
2.2.3. Koordinasyon bileşiklerinin geometrisi.....	14
2.2.4. Serbest Bir İyonun <i>d</i> Yörüngemeleri.....	20
2.2.5. Kristal alan potansiyeli ve hamiltonienleri.....	24
2.3. N-Baz Karışık Ligandlı Geçiş Metal Kompleksleri.....	28
2.3.1. Basit aromatik halkalar.....	28
2.3.2. N-baz karışık ligandlı geçiş metal kompleksleri.....	29
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	32
3.1. EPR Spektrometresi.....	32
3.1.1. Kaynak sistemi.....	34
3.1.2 Miknatıs sistemi.....	34
3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi.....	35
3.1.4. Kılavuz ve kavite sistemi.....	35
3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi.....	36
3.1.6. Çıkış birimleri.....	36
3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi.....	37
3.3. Kristallerin Hazırlanması.....	38
3.3.1. Cu <sup>2+</sup> ve VO <sup>2+</sup> katkılanmış kristallerin sentezlenmesi.....	39

3.3.2. Karışık ligandlı kristallerin sentezlenmesi .....	39
3.4. Deneysel Eksen Takımının Seçimi.....	41
3.4.1. Site yarılmaması.....	44
3.5. Spektrumların alınması ve hesaplamalar.....	46
3.5.1. Tek kristal ölçümlerinin hesaplamaları .....	47
3.5.2. Toz spektrumların alınması ve hesaplamalar .....	48
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>51</b>
4.1. Zn(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .Mn Tek Kristalinin EPR Çalışması .....	51
4.2. Cu <sup>2+</sup> Katkılandırılmış DADT Tek Kristalinin EPR Çalışması.....	58
4.3. VO <sup>2+</sup> Katkılandırılmış DADT Tek Kristalinin EPR Çalışması .....	64
4.4. Cu <sup>2+</sup> Katkılandırılmış Cdsac+4mim Tek Kristalinin EPR Çalışması .....	71
4.5. Sıcaklığın EPR Spektrumlarına Etkisi .....	77
4.5.1. Zn(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .Mn Tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi.....	77
4.5.2. Cdsac+4mim.Cu Tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi.....	79
4.5.3. Mn <sup>2+</sup> katkılı Cd(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	81
4.5.4. VO <sup>2+</sup> katkılı Mg(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	82
4.5.5. Cu <sup>2+</sup> katkılı Mg(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	83
4.5.6. Mn <sup>2+</sup> katkılı Mg(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	85
4.5.7. Mn <sup>2+</sup> katkılı Ca(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	86
4.5.8. Cu <sup>2+</sup> katkılı Ca(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	87
4.5.9. VO <sup>2+</sup> katkılandırılmış Ca(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	90



<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b> .....	92
5.1. Zn(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .Mn Tek Kristalinin EPR Parametrelerinin Yorumlanması .....	92
5.2. DADT Tek Kristali İçin Yapı Analizi .....	93
5.2.1. Cu <sup>2+</sup> kompleksi için yapı analizi .....	94
5.2.2. VO <sup>2+</sup> kompleksi için yapı analizi .....	96
5.3. Cdsac+4mim Tek Kristali İçin Yapı Analizi .....	98
5.4. EPR Spektrumlarında Sıcaklıkla Meydana Gelen Değişimlerin Yorumlanması .....	101
KAYNAKLAR .....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	109

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$A$	Aşırı ince yapı yarıлма sabiti
$D$	Sıfır alan yarıлма sabiti
$H$	Manyetik alan
$I$	Çekirdeğin spin açısal momentumu
$J$	Atomun toplam açısal momentumu
$L$	Elektronun yörünge açısal momentumu
$S$	Elektronun spin açısal momentumu
$V$	Potansiyel
$\mathcal{H}$	Hamiltonien
$\lambda$	Spin-yörünge çiftlenim sabiti
$\kappa$	Fermi-kontak parametresi
$m_e$	Elektronun kütlesi
$g_e$	Serbest elektronun $g$ faktörü
$\mu_S$	Elektronun spin manyetik momenti
$\mu_L$	Elektronun yörünge manyetik momenti
$\mu_J$	Elektronun toplam manyetik momenti
$\mu_n$	Çekirdek manyetik momenti
$\beta_e$	Elektronun Bohr manyetonu
$\beta_n$	Çekirdeğin Bohr manyetonu

### Kısaltmalar

EPR	Elektron paramanyetik rezonans
XRD	X-ışını kırınım tekniği
KAT	Kristal alan teorisi
KAYE	Kristal alan yarıлма enerjisi
FDD	Faz duyarlı dedektör
OFK	Otomatik frekans kontrol
DADT	Diamonyum D-tartarat
NP	Amonyum dihidrojen fosfat
sac	Sakarın
acs	Acesülfam

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Manyetik alan ve dipol eksenini arasında $\theta$ açısının bir fonksiyonu olarak klasik bir manyetik dipolün enerjisi .....	9
Şekil 2.2	Merkez atomun $d$ yörüngesinin kristal alandan etkilenmesi .....	16
Şekil 2.3	Merkez atomun $d$ yörüngesinin kristal alandan etkilenmesi .....	18
Şekil 2.4	Oktahedral yapıdan uzama şeklinde tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının oluşması .....	20
Şekil 2.5	$d$ yörüngesinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 2.6	Merkezî pozitif bir iyondan $d$ uzaklığındaki altı negatif iyonun oktahedral dizilişi. $z$ eksenini boyunca $\varepsilon$ kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bir bozulma açık yuvarlaklarla gösterilmiştir .....	24
Şekil 2.7	$3d^1$ ve $3d^6$ iyonları için kristal alanda D durumu enerjilerinin yarılmaları .....	27
Şekil 2.8	Bazı N-baz karışık ligandlı geçiş metal kompleksleri oluşturan bazı yapılar .....	30
Şekil 3.1	EPR spektrometresinin blok şeması .....	33
Şekil 3.2	Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması .....	38
Şekil 3.3	EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenini seçimi .....	43
Şekil 3.4	Monoklinik veya ortorombik bir kristalde site yarılmalarının tasviri .....	45
Şekil 3.5	Eksensel simetriye sahip toz spektrumu .....	49
Şekil 3.6	Rombik simetriye sahip toz spektrumu .....	50
Şekil 4.1	$Mn^{2+}$ katkılanmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristalinin x-ışını kristalografisi ile belirlenmiş kompleks yapısı .....	53
Şekil 4.2	$Mn^{2+}$ katkılanmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristalin manyetik alan $ac$ düzleminde $b$ eksenini ile $90^\circ$ 'lik açı yaptığında alınan EPR spektrumu ....	54
Şekil 4.3	$Mn^{2+}$ katkılanmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristalinin manyetik alan $ab$ düzleminde $c$ eksenini ile $0^\circ$ 'lik açı yaptığında alınan EPR spektrumu .....	54

Şekil 4.4	<i>ac</i> düzleminde dönen $Mn^{2+}$ katkılandırılmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristali için ince yapı çizgilerine karşılık gelen manyetik alan şiddetinin oda sıcaklığındaki açısal değişim .....	55
Şekil 4.5	Bruker Simfonia programı ve elde edilen EPR parametreleri kullanılarak yapılan $Mn^{2+}$ katkılandırılmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristalinin simule edilmiş EPR spektrumu .....	57
Şekil 4.6	$Cu^{2+}$ katkılandırılmış DADT tek kristalinin EPR spektrumları .....	59
Şekil 4.7	$Cu^{2+}$ iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilmiş toz spektrumu .....	59
Şekil 4.8	$Cu^{2+}$ katkılandırılmış DADT kristalinde oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin yönelime göre değişimleri .....	61
Şekil 4.9	$VO^{2+}$ iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z eksenini boyunca uygulandığında oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu .....	65
Şekil 4.10	$VO^{2+}$ iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin manyetik alan xy düzleminde ve y eksenini ile $140^\circ$ lik açı yaptığında oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu .....	66
Şekil 4.11	$VO^{2+}$ iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilmiş toz spektrumu .....	66
Şekil 4.12	$VO^{2+}$ katkılandırılmış DADTNP kristalinde oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin yönelime göre değişimleri .....	68
Şekil 4.13	Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı .....	69
Şekil 4.14	$Cdsac+4mim$ tek kristalinin <i>bc</i> ekseninde 0 derecedeki EPR spektrumu .....	72
Şekil 4.15	$Cdsac+4mim$ tek kristalinin <i>a*b</i> ekseninde 0 derecedeki EPR spektrumu .....	73
Şekil 4.16	$Cdsac+4mim$ tek kristalinin oda sıcaklığında alınan toz spektrumu .....	73
Şekil 4.17	$Cdsac+4mim$ tek kristalinin oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin açığa bağlı değişimi .....	75
Şekil 4.18	$Mn^{2+}$ katkılı $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	78

Şekil 4.19	$\text{Cu}^{2+}$ katkılı $\text{Cdsac}+4\text{mim}$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	80
Şekil 4.20	$\text{Mn}^{2+}$ katkılı $\text{Cd}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	82
Şekil 4.21	$\text{VO}^{2+}$ katkılı $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	84
Şekil 4.22	$\text{Cu}^{2+}$ katkılı $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	85
Şekil 4.23	$\text{Mn}^{2+}$ katkılı $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	86
Şekil 4.24	$\text{Mn}^{2+}$ katkılı $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	88
Şekil 4.25	$\text{Cu}^{2+}$ iyonu katkılandırılmış $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	89
Şekil 4.26	$\text{VO}^{2+}$ katkılandırılmış $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi .....	91
Şekil 5.1	$\text{Cu}^{2+}$ katkılandırılmış $\text{Cdsac}+4\text{mim}$ tek kristalinin x-ışını kristalografi ile belirlenmiş kompleks yapısı .....	99

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Serbest $d^n$ iyonlarının taban durumu özellikleri .....	21
Çizelge 3.1	Çeşitli kristal sistemlerinin rastgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları .....	42
Çizelge 4.1	$Mn^{2+}$ katkılandırılmış $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ tek kristalin EPR spektrumlarından elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri.....	57
Çizelge 4.2	$Cu^{2+}$ iyonunun katkılandırılmış DADT tek kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri .....	60
Çizelge 4.3	$VO^{2+}$ katkılandırılmış DADT tek kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri .....	67
Çizelge 4.4	$Cu^{2+}$ katkılı $Cdsac+4mim$ tek kristalinin spin-hamiltonien parametreleri ve yön kosinüsleri.....	74
Çizelge 5.1	$Cu^{2+}$ katkılandırılmış DADT tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri .....	95
Çizelge 5.2	$VO^{2+}$ katkılandırılmış DADTNP tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri .....	97
Çizelge 5.3	$Cu^{2+}$ katkılandırılmış $Cdsac+4mim$ tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri .....	100

## 1. GİRİŞ

Durgun manyetik alan manyetik dipol geçişleri için gereklidir. Manyetik alanın yokluğunda enerji düzeyleri rastgeledir. Bir molekülde sürekli manyetik dipoller ya elektronla ya da çekirdekle eşlenir. Manyetik dipoller net elektronik veya çekirdek açışal momentumundan kaynaklanır. Elektronlara atfedilen manyetik dipoller net spin veya net yörüngesel moment veya bunların bileşiminden kaynaklanır. Durgun bir manyetik alanda böylesi sistemler tarafından rezonans soğurulma "elektron paramanyetik rezonans (EPR)" veya "elektron spin rezonans (ESR)" şeklinde isimlendirilir. İlk EPR geçişi 1945 yılında Zavoisky tarafından  $\text{CuCl}_2$  örneğinden, radyo frekansında bir soğurma çizgisi şeklinde gözlemlenmiştir.

Maddelerin manyetik özelliklerini araştırmada EPR spektroskopisinin önemli bir yeri vardır. Bu spektrometrelerde elektromanyetik dalga durgun manyetik alandaki örnek üzerine düşer ve bir dedektör vasıtasıyla geçen radyasyonun şiddetindeki değişimler incelenir. Gelen elektromanyetik dalganın kuantum enerjisi, iki spin durumuna karşılık gelen enerji seviyelerinin farkına eşit olduğu zaman soğurma meydana gelir. Durgun manyetik alan enerji seviyelerindeki dejenereliği kaldırarak onların birbirlerinden ayrılmasına sebep olur (Apaydın 1985).

EPR sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir. Spin geçişlerinde etkili olan sadece dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlar da spin geçişlerini etkiler. Yerel manyetik alanı oluşturan kaynaklar, paramanyetik iyonun etkileştiği spini sıfırdan farklı olan çekirdekler, elektronun yörüngesi ve yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. Bu haliyle EPR paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir. EPR spektrumunun çizgi şiddeti, çizgi konumu, çizgi genişliği ve çizgi yarılması gibi özelliklerinden yararlanılarak yorum yapılabilir (Yerli 2002).

Elektron spinlerinin üzerlerine uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesini inceleyen EPR spektroskopisi, 1940'ların sonlarına doğru, değişik simetri gösteren kristallerdeki paramanyetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı biçimde çözümlenmesinde; 1950'lerde ise paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamada kullanılmıştır. 1950'lerden sonra EPR ile kimyasal tepkimeler ya da kimyasal bileşiklerde oluşturulan ve aktif paramanyetik merkez rolü oynayan serbest radikallerin tanımlanması ve yapıların çözümlenmesi gibi yapıya ilişkin özellikler incelenmeye başlanmıştır. Bu incelemeler sonucu, molekül hareketleri ve kimyasal bağlar hakkında detaylı bilgiler elde edilmiştir.

Başka bir uygulama alanı, diyamanyetik olan tek kristallere bazı geçiş metal iyonları katılarak bu iyonların girdikleri ortamlarda ne tür değişimler gösterdiklerini ve bu değişimlerden faydalanarak konuk iyonların örgüde oluşturduğu noktaların elektrik alan simetrilerini incelemek olmuştur. Katılama oranını düşük tutarak, safsızlık iyonları arasındaki etkileşmeleri azaltmak suretiyle elde edilen spektrumlar manyetik özellikler açısından daha zengin bilgiler içerir hale getirilebilirler.

Geçiş metal iyonu katılandırılmış tek kristaller, katı-hal lazerlerinin gelişimi, güneş enerjisi dönüştürücüleri ve fiber-optik iletişim cihazları vb teknolojik uygulamalarından dolayı ilgi çekmişlerdir. Tek kristallerde geçiş metal iyonlarının spektral çalışmaları ilginç bir araştırma konusudur ve EPR kristal yapısını incelemek için uygun bir metottur. Paramanyetik bir merkezin yerel yapısını karakterize etme kabiliyeti ve yapısal değişimlerin hassas bir şekilde belirlenmesi EPR tekniğinin kristaller üzerinde kullanılmasının temelini oluşturur. Kristaldeki geçiş metal iyonunun optik özellikleri ve EPR çalışmaları sadece gözlemlenen geçişlerde dejenere enerji seviyelerinin yorumlanmasına değil, aynı zamanda, merkez metal iyonu civarındaki kimyasal ve yapısal çevreler üzerine yorum yapılmasına da imkan verir.

Geçiş metal iyonları, safsızlık olarak diyamanyetik ev sahibi örgüye katılandırıldığında paramanyetik bir kompleks yapı oluştururlar. Elektron paramanyetik rezonans tekniği



komplekslerdeki paramanyetik merkezin elektrik alan ve çevre yapısının etkileri, simetri ve yapı hakkında önemli bilgiler veren en etkili tekniklerden biridir. Çoğunlukla bu iyonlar ev sahibi örgüdeki diğer bazı çekirdeklerin yük eksikliğini telafi ederek iki ya da tek değerlikli katyonların yerini alırlar.

Yapay bir tatlandırıcı olan sakarin (*o*-sulfobenzimide, sac) kimyasında artan bilimsel dikkat, son zamanlarda onun patolojik etkisinin model çalışmalarından fonksiyonel katı materyallere dahil olma (inclusion) potansiyellerine çevrildi. Sakarinin suda çözülebilen çeşitli alkali tuzları, çok az kalorik ya da hiç kalorik olmayan yapay tatlandırıcılar olarak ve metal zehirlenmelerine karşı antidot olarak kullanılmaktadır (Bıyık *et al.* 2006; İçbudak *et al.* 2006). Sakarinler yardımcı ligantların varlığında genel koordinasyon tercihlerinden farklı bir tavır sergilemelerine sebep olan N-donör aromatik heterosiklikler ile adduct'lar (ilave edilerek elde edilen ürün) oluştururlar.

1988'den beri yapay tatlandırıcı olarak geniş oranda kullanılan acesülfam ( $C_4H_5SO_4N$ ) kimyager Karl Clauss tarafından keşfedildi (Duffy *et al.* 1998; İçbudak *et al.* 2006). Bu yapay tatlandırıcı acesülfam'ın kimyasal yapısı, hem biyolojik öneminden hem de koordinasyon özelliklerinden dolayı ilginçtir. Çünkü acesülfamat iyonu (acs) farklı metal iyonları ile oluşan koordinasyon bağlarında kullanılabilen imino nitrojen, halka oksijeni, bir karbonil ve iki sülfanil oksijeni gibi potansiyel donör atomlarına sahiptir. Koordinasyon özelliklerinde acesülfam'ın çeşitlilik potansiyeline rağmen, bir ligant olarak acesülfam'ın koordinasyon davranışı üzerine çok az çalışma vardır.

Kimyasal olarak acesülfam'ın sakarin bazı yapısal benzerlikleri vardır ve bu nedenle acesülfam-metal komplekslerinin özellikleri, sakarin-metal kompleksleri için literatürde oldukça iyi nitelikte yayın bulunduğundan sakarinin koordinasyon kimyası ile kıyaslanabilir [İçbudak *et al.* 2002, 2003, 2006]. Bazı maddeler, sıcaklık, basınç, ışık ve çözücü gibi değiştirilen fiziksel ve kimyasal şartlar altında tersinir renk değişimleri gösterirler. Böyle tersinir renk değişimleri müşterek olarak kromomorfizm adını alır. Son zamanlarda, geçiş metal komplekslerinin kromotropik özellikleri üzerindeki

araştırmalar onların çok yönlü uygulamalarından dolayı çok fazla dikkat çekmektedir. Termal uyarma altında geçiş metal kompleksinin renk değişimini ihtiva eden termokromizm, koordinasyon kimyasının başlıca araştırma konularından biridir. Termokromik materyaller sıcaklık sensörleri, termokromik pigmentler, sıcaklık göstergesi, optik bilgi bantları için ve termografi gibi güvenli ve yeni baskılama (printing) ve kaplama olarak kullanılırlar. Geçiş metal komplekslerinde gözlemlenen termokromik fenomen, ısı etkisiyle su çıkarma (deaquation), ligant alan kuvvetinde değişimler ve koordinasyon geometrisinde değişimlerle ilişkilendirilir. Yapıda oluşan hidrojen bağları da, soğurma spektrumunda değişimlerle sonuēlanan thermochromic fenomende önemli bir rol oynar (İēbudak *et al.* 2007).

Lemoine *et al.* (2002) 1,10-phenanthroline (phen) ve tek (Hsal<sup>-</sup>) veya iki proton çıkarılmış (sal<sup>2-</sup>) salicylate ligantlarının iki üēlü Cu(II) komplekslerini sentezlemiş, X-ışını kristal yapısı ve elektron paramanyetik rezonans spektral karakteristiklerini belirlemişler ve anti-convulsant aktivitelerini saptamışlardır. [bis(1,10-phenanthroline)- $\mu$ -bis(salicylato-O,O')dicopper(II)] dihydrate (**1**) {[ Cu<sup>II</sup> (phen)<sub>2</sub>(sal)<sub>2</sub>].2[H<sub>2</sub>O]}'ın X-ışını kristal yapısı onun binükleer olduğunu gösterir. [bis(1,10-phenanthroline)(salicylato)copper(II)][salicylate]monohydrate (**2**) {[ C<sup>II</sup> (phen)<sub>2</sub>(Hsal)]<sup>+</sup> [Hsal]<sup>-</sup>[H<sub>2</sub>O]}'ın X-ışını kristal yapısı ise onun mononükleer olduğunu gösterir. Bu kompleks kation, Cu(II) civarında düzensiz bozulmuş kare piramit geometri sergilemektedir. **2** için EPR sonuçları, yoğunlaştırılmış dimethylformamide (DMF) çözeltisinde phen'in bakıra bağlanmış olarak kaldığını fakat salicylate'in **1**'deki durumun tersine tek dişli (monodentate) olduğunu göstermektedir.

Yerli *et al.* (2003) [Co(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (Coacaqua) kompleksinin Cu<sup>2+</sup> ve VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış tek kristallerini oda sıcaklığında EPR tekniği ile incelemişlerdir. EPR spektrumlarının detaylı incelemesi Cu<sup>2+</sup> ve VO<sup>2+</sup> iyonlarının Co<sup>2+</sup>'nin yerini aldıklarını göstermiştir. Cu<sup>2+</sup> ve VO<sup>2+</sup> için iki site\* gözlemlenmiştir. Fakat V<sup>4+</sup>'nin her bir site'ı

---

\* Manyetik olarak farklı, kimyasal olarak aynı özelliklere sahip ligant gruplarına *site* denir.

$VO^{2+}$  nın iki farklı yönelimine karşılık gelmektedir.  $Cu^{2+}$  ve  $VO^{2+}$  için kovalent bağ parametreleri ve Fermi temas terimleri bulunmuştur.

Gupta *et al.* (2005) 2,3-pentanedione, ethylene-di-ammine ve geçiş metal iyonlarının template reaksiyonu yoluyla hazırlanmış Cr(III), Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) içeren dört dişli (tetradentate) macrocyclic N-donör ligant komplekslerini elemental analiz, molar iletkenlik, manyetik moment duygunluk, IR, elektronik ve EPR spektral çalışmaları ile incelemiştir. Kompleksler yüksek spin tipine ve dört koordinasyonlu tetrahedral, beş koordinasyonlu kare piramit ve altı koordinasyonlu oktahedral/tetragonal geometriye sahiplerdir.

Bıyık *et al.* (2006)  $[Zn(sac)_2(dmen)]$  (sac:sakarın, dmen:*N,N'*-dimethylethylenediamine) ve  $[Zn(sac)_2(paen)]$  (paen:*N,N'*-bis(3-propylamine)ethylenediamine) komplekslerinin  $Cu^{2+}$  katkılandırılmış tek kristallerini EPR tekniği ile incelemiştir. EPR spektrumlarının detaylı incelemelerinden  $Cu^{2+}$  iyonunun  $Zn^{2+}$ 'nın yerine geçtiği ve  $[Zn(sac)_2(dmen)]$  yapısının tetrahedral kompleks ve  $[Zn(sac)_2(paen)]$  yapısının da oktahedral kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır. Aşırı ince yapı ve *g* tensörlerinin esas eksen değerleri belirlenmiş ve  $Cu^{2+}$  iyonunun temel durum dalga fonksiyonu EPR parametreleri kullanılarak belirlenmiştir.

Uçar *et al.* (2005) çalışmalarında  $[M(ina)_2(H_2O)_4](sac)_2 \cdot 1.5H_2O$  ( $M=Zn^{2+}$  (**1**),  $Co^{2+}$  (**2**); ina: isonicotinamide ya da pyridine-4-carboxyamide ve sac) komplekslerinin kristal yapısını X-ışını kırınımı analizi ile belirlemiş ve manyetik çevreleri EPR ile incelemiştir. **1** ve **2** özdeş yapıli komplekslerinin her ikisi de monoklinik sistemde kristalleşir. Her iki kompleks de, simetrisinin kristalografik merkezine yerleşen oktahedral metal atomu ayrı bir  $[M(ina)_2(H_2O)_4]^{2+}$  birimini oluşturmak için halka nitrojenleri ve dört su ligandı (aqua ligant) üzerinden iki tek dişli isonicotinamide ligantları ile koordine eder.  $Cu^{2+}$  katkılandırılmış **1** ve **2** tek kristallerinin EPR analizleri, **1**'deki paramanyetik  $Cu^{2+}$  iyonu için manyetik olarak özdeş olmayan iki site'a sahip bir manyetik merkez, **2**'de ise her biri manyetik olarak özdeş olmayan site'lara sahip iki

manyetik merkez olduğunu göstermiştir. Her bir kristal için moleküler yörünge katsayıları ile birlikte spin hamiltonien parametreleri hesaplanmış ve bu sonuçlar her kristaldeki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun temel durum dalga fonksiyonunu oluşturmak için kullanılmıştır.

Vale-Bourrouet *et al.* (2007) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile sac ve pyrazole (Hpz) dört mononükleer karışık ligant komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin karakterizasyonu elemental analiz, FT-IR spektroskopi, manyetik duygunluk, termal analiz ve X-ışını kırınımı ile yapılmıştır.  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) ve  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**2**) kompleksleri benzer yapılara fakat farklı monoklinik kristal yapı tiplerine sahiptir. Co ve Ni kompleksleri gibi bakır kompleksi de aynı koordinasyon çevresine sahiptir fakat triklinik uzay grubunda  $\text{P}\bar{1}$  kristallenir ve O(w)-Cu-O(w) bağları boyunca Jhan-Teller bozulması gözlemlenir.

Viossat *et al.* (2003) aspirinin üçlü (ternary) dimethylformamide (DMF)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksini sentezlemiş ve DMF çözeltilisinden büyütülen kristallerin tek kristal X-ışını kırınımı ve EPR ile özellikleri belirlenmiştir. Üçlü DMF kompleksinin monomoleküler binükleer kompleks olduğu ve monoklinik sistemde kristalleştiği bulunmuştur.  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{aspirinate})_4(\text{DMF})_2]$  kristallerinin EPR spektrumları, diğer binükleer bakır(II)salicylate bileşiklerinde gözlemlenene benzer olarak bakır atomlarının güçlü bir antiferromanyetik çiftlenmesini göstermişlerdir.

Chen *et al.* (2006) metanolde 3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (Hbpt) ile  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun solvotermal reaksiyonu ile sentezlenen yeni bir karışmış-valans (mixed-valence) bakır(I,II) bileşiğini,  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpt})\text{Cl}_3]$  (**1**), X-ışını kristalografi, EPR ve manyetizma ile inceledi. Bileşik **1**'in monoklinik yapıda kristallendiği X-ışını ölçümlerinden görülmüştür. Bileşiğin EPR spektrumu aşırı ince yapı sabiti 48 G olan bakırın tipik dört çizgili spektrumunu göstermektedir.

Kutko *et al.* (2004) çalışmalarında bakır orotate tek kristallerinin  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  EPR spektrumlarını incelemişlerdir. Bakır orotate'in oda sıcaklığındaki EPR spektrumu rombik anizotropiye sahip tek çizgiden ibarettir. Etkin  $g$  faktörünün esas eksen değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada kısa menzilli manyetik dizi ile bağlantılı olabilen rezonans çizgisinin düşük sıcaklık genişlemesi tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, sentezlenecek olan yeni komplekslere paramanyetik geçiş metal iyonları katkılacaktır. Kompleksin tek kristal ve toz numunelerinin, paramanyetik iyonun herhangi bir etkisini görmek ve iyonun EPR parametrelerini elde etmek için EPR tekniği ile incelenmesi amaçlanmaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi

#### 2.1.1. Manyetik alanda serbest elektronun enerjisi ve rezonans koşulu

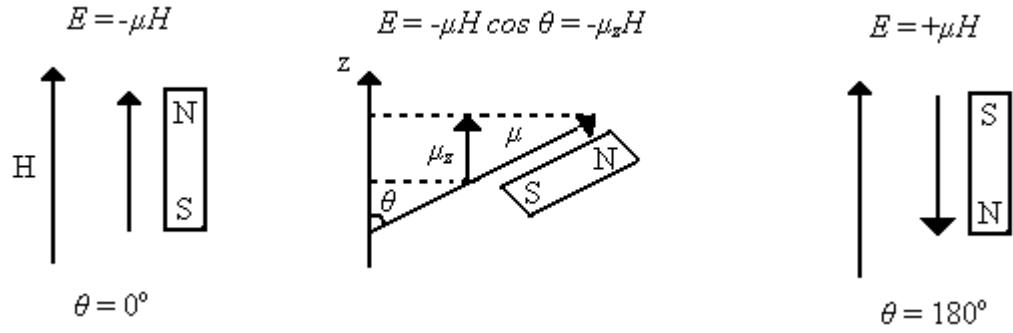
EPR'nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, bir  $H$  manyetik alanına yerleştirilen ve  $\mu$  manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Şekil 2.1) (Wertz *et al.* 1993). Başka bir deyişle sistem, bir manyetik alan içerisine konulduğunda mıknatıs kutupları arasında yönelen bir pusula iğnesi gibi de düşünülebilir.

Mıknatıs kutupları arasına yerleştirilen iğne alanla aynı yönde yöneliyorsa bu, iğne için kararlı durumdur ve alt enerji düzeyi diye ifade edilir. Aksi takdirde, yönü alana zıt durum söz konusudur ve bu durum üst enerji düzeyidir. İkinci durumda enerji soğurulmuştur. Soğurulma sonucunda iğne manyetik alana paralel durumdan antiparalel duruma geçmiştir.

Serbest elektronun manyetik momenti yalnızca spine eşlik eder ve manyetik alanla etkileşmesi enerjiyi tayin eder. Manyetik momenti  $\mu$  olan bir sistem,  $H$  şiddetindeki bir manyetik alanın içine konulduğu zaman, manyetik moment ile  $H_z$  alanın etkileşmesi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

ifadesiyle verilir. Buradaki manyetik moment elektronun spininden kaynaklandığından  $\mu_e = -g_e \beta \vec{S}$  olup, kuantum mekaniksel olarak bir ifade elde etmek için bu değer denklem (2.1)'de yerine yazılırsa Hamiltonien olarak,



**Şekil 2.1.** Manyetik alan ve dipol eksenini arasında  $\theta$  açısının bir fonksiyonu olarak klasik bir manyetik dipolün enerjisi

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

elde edilir. Manyetik alan  $z$  eksenini boyunca uygulandığında elektronun spini  $z$  eksenini boyunca kuantumlanacaktır:

$$H = g_e \beta H_z S_z \quad (2.3)$$

Spin kuantum sayısı  $s = 1/2$  olan elektron için  $S_z$  bileşeni  $m_s$  ile gösterilir ve  $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$  olduğundan  $m_s = \pm 1/2$  değerlerini alır. O halde  $S_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle$  kuantumlanma bağıntısına göre enerji,

$$E_{m_s} = g_e \beta H_z m_s \quad (2.4)$$

veya

$$E_{\mp} = \mp \frac{1}{2} g_e \beta H_z \quad (2.5)$$

biçiminde olur. Düşük enerjili hal, manyetik alanın manyetik momente paralel olduğu haldir. Yüksek enerjili halde manyetik moment alana antiparaleldir. Bu iki durum arasındaki enerji farkı ise,

$$\Delta E = E_+ - E_- = \frac{1}{2}g_e\beta H_z - \left(-\frac{1}{2}g_e\beta H_z\right) = g_e\beta H_z \quad (2.6)$$

olur. Söz konusu geçişin olabilmesi için, sisteme  $\Delta E$  enerjisine sahip bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) verilmelidir. Elektromanyetik dalganın frekansı  $\nu$  ve  $h$  Planck sabiti olmak üzere  $\Delta E = h\nu$  yazılabilir. Böylece elektron spin rezonans için gerekli ve yeter şart,

$$h\nu = g_e\beta H_z \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir. Rezonans koşulu, manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, manyetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir. Uygulamada frekansı sabit tutup manyetik alanı değiştirmek daha kolaydır.

## 2.2. Geçiş Metal İyonları

Geçiş metalleri, element veya bileşik halinde  $d$  veya  $f$  yörüngemsileri kısmen dolu elementlerdir.  $d$  yörüngemsileri kısmen dolu olan geçiş metallerine "asıl geçiş metalleri",  $f$  yörüngemsileri kısmen dolu olan geçiş metallerine de "iç geçiş metalleri" denir. Bu elementlerin elektron spinleri  $S = 0$  ile  $S = 7/2$  arasında değişir.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Ayırıcı genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:



1. Her geçiş metali, çoğunlukla, birden fazla değerliğe sahiptir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerin çoğu paramanyetiktir.
4. İyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

EPR'de geçiş metal iyonlarının geniş olarak incelenmesinin ana sebepleri aşığıdaki gibi sıralanabilir.

1. Bu iyonların yerleştiği yerlerin simetrilerinin ve geometrilerinin çok sade olması, elektronik teorilerinin çok kolay bir şekilde açıklanması.
2. İyonların yapıya kolayca sokulabilmesi ve kararlılıklarının çok iyi olması (serbest bir radikalden daha kararlı bir yapıya sahiplerdir).
3. Geçiş metal iyonlarının özelliklerinin doğru yorumlanması, ilgili enerji terimlerinin doğru sıralanmasına bağlıdır. Bu enerjiler ve sıralanmaları Zeeman enerjileri, aşırı ince yapı etkileşmesi, spin-yörünge etkileşmesi ve elektronlar arası itme şeklindedir.
4. Geçiş grubu pozitif iyonları, çoğunlukla basit negatif iyonlar, nötr moleküller ya da çok atomlu büyük moleküller ile kompleks oluştururlar.
5. Katı halde düşük konsantrasyonlu geçiş grubu komplekslerinin EPR spektrumunun incelenmesi, serbest radikallerin EPR spektrumlarından çok da zor değildir. Bununla birlikte, geçiş grubunun EPR çizgi genişlikleri kısa durulma zamanlarından dolayı geniş olma eğilimindedirler. Bu durumda gözlemlenebilir bir EPR spektrumunun elde edilmesi yeterince uzun durulma zamanı için düşük sıcaklıklar gerektirebilir. Bununla

birlikte, bir iyon spektrumunun nitel anlaşılması bile her bir iyon ve çevresinin ayrıntılı incelemesini gerektirir. Böylesi ayrıntılı bir analizin sonuçları; elementlerin tanınması, öz değerlik durumu ve elektronların yerleşimi, bir iyonun etkisinde kaldığı elektrik alanın simetrisi, değeri, spin-Hamiltonienindeki parametrelerin sayısal değerleri gibi bilgileri sağlayabilir.

**6.** Bu iyonlar yoğun bir ortama yerleştirildiğinde, manyetik alandaki davranışları önemli ölçüde değişir. Bu değişme, elektrik alan simetrisinin küreselden kübik, eksensel, rombik ya da daha düşük simetrilere düşürülmesinden kaynaklanır. Bu yüzden serbest iyonda dejenere olan yörüngesilerin enerjileri birbirinden büyük oranda ayrılır. Bir iyonun, komşu atomların elektrik alanıyla etkileşmesinden meydana gelen enerji düzeylerinin nitel dizilişi tahmin edilebilir.

**7.** Geçiş elementlerini, EPR veya diğer teknikler yönünden ilginç bir inceleme konusu haline getiren bir özellik de yükseltgenme basamaklarının değişken olmasıdır. Bu özellik dolu olmayan elektron kabuklarının bir özelliğidir. Örneğin, demirin +2 ve +3 durumları arasında değişme eğilimi, biyolojik yükseltgenme-indirgenme sistemlerinde elektron transferi için yerler sağlar. Aşırı ince yapı yarılmasının gözlemlenmesi böylesi bir ortamda merkez çekirdeğin tanımlanmasına yardım edebilir. Bu çekirdek ana iyonun çekirdeği değildir; bunun yerine tabii olarak mevcut olan yabancı bir çekirdek olabilir yahut katkılandırmayla ortama sokulabilir.

### **2.2.1. Manyetik özellikler**

Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alanla etkileşeceğinden, elektronların yörüngelere dağılımı maddenin manyetik özelliklerini belirler. Yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları yörüngelerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik maddeler manyetik alan ile etkileşir, diyamanyetik maddeler ise alandan etkilenmezler. Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik

atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu  $d$  yörüngemsilerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin belirlenmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Zeren 1998).

### 2.2.2. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili bazı kavramlar

**Merkez atomu veya merkez iyonu:** Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlardır. Yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları düşünüldüğünden merkez atomları veya iyonları Lewis asitidir.

**Ligant:** Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara *ligant* denir. Ligant moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma *donör* atom denir. Bu sözcüğün kullanılmasının nedeni, ligantların Lewis bazları olarak elektron çifti verdiklerinin düşünülmesidir.

**Koordinasyon sayısı:** Bir koordinasyon bileşiminde, merkez atoma bağlanan atomların sayısına, o bileşiğin koordinasyon sayısı denir. Bu sayı 2 ile 12 arasında değişir. Genelde rastlanan 4 ile 6 değerleridir.

**Tek ve çok dişli ligantlar:** Ligantlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligantlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligantlara *tek dişli* ligant denir (Tunalı 1999).

Bazı ligantlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligantlara, iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden çok dişli ligantlar denir. Merkez iyonu ile halka oluşturabilen, iki veya daha çok dişli ligantlara *şelat etkeni*, böylece oluşan komplekslere ise *şelat* denir.

Doğada çok miktarda şelat etkeni vardır. Bunlar canlı organizmalarda oluşan birçok olayda önemli roller oynar. Kayalarda büyüyen yosun ve likenler gereksinim duydukları metal iyonlarını elde etmek için şelat etkeni üretir ve kayadaki metal iyonlarını bunlarla kompleks haline getirerek çekerler.

Yaşamsal önem taşıyan birçok doğal bileşik, büyük bir organik molekülün bir merkez iyonu ile oluşturduğu şelatlardan başka bir şey değildir. Örneğin, bitkilerin güneş enerjisinden yararlanmalarını sağlayan klorofil merkez iyonu  $Mg^{2+}$ ,  $B_{12}$  vitamini ise merkez atomu kobalt olan bir şelatdır (Zeren 1998).

### 2.2.3. Koordinasyon bileşiklerinin geometrisi

Geçiş metal komplekslerinin yapılarını etkileyen faktörler olarak şunlar düşünülebilir:

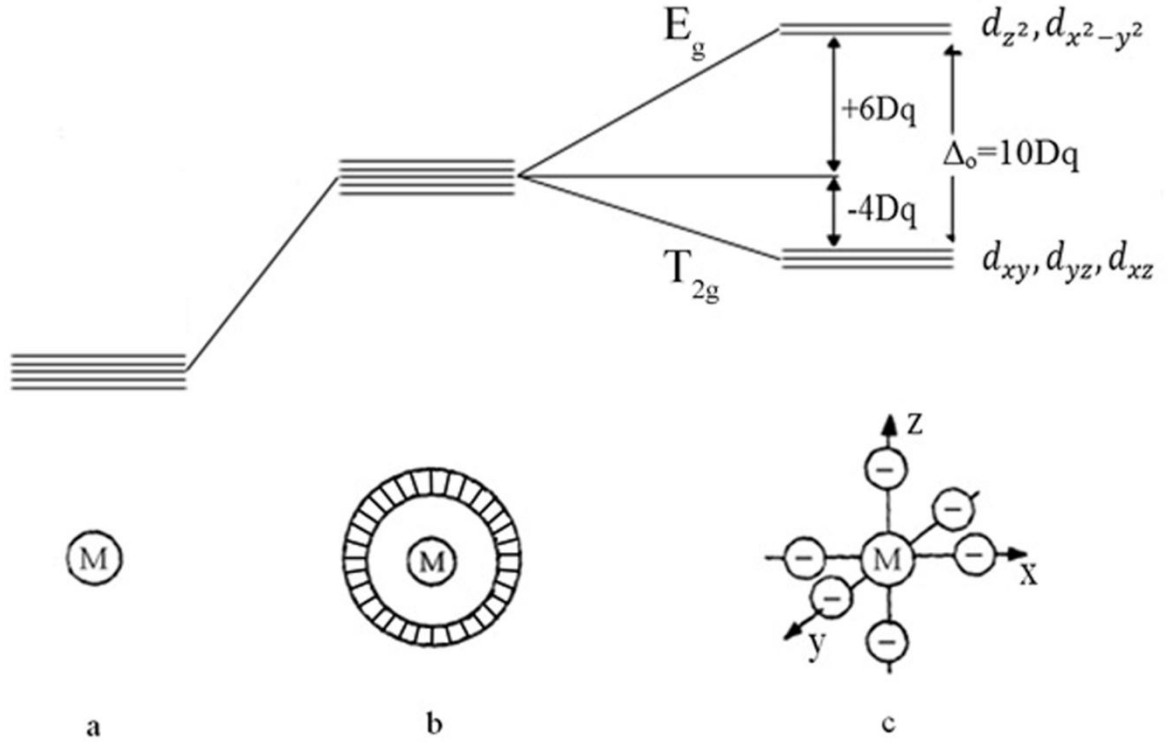
1. Metalin elektron dizilişi, dejenereliği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek yörüngemsi sayısı,
2. Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları,
3. Ligantların özellikleri,
4. Ligantların büyüklükleri ve sterik etkileri.

Bileşiklerin geometrisi, merkez atomun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir (Tunalı 1999). Geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini, renklilik ve diğer özelliklerini açıklamak üzere kristal alan teorisi (KAT) kullanılmıştır. KAT'ne

göre komplekslerde merkez atom ile ligantlar arasındaki etkileşme tamamen elektrostatiktir. Merkez atomu yükseltgenme basamağı kadar pozitif yüklü bir iyondur ve negatif ligantlarla veya metal iyonuna yönelen ortaklanmamış elektron çiftine sahip nötral moleküllerle kuşatılmıştır. KAT'de ligantların yapısı ve hacmi dikkate alınmaksızın onlar negatif noktasal yük kabul edilirler. Merkez atomun yörüngemleri ile ligant yörüngemleri arasında kovalent etkileşmenin olmadığı düşünülür. KAT'e göre her bir ligant kendi etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Değişik sayıda ligant merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini iteceklerinden 4 ligant tetrahedral veya kare düzlem, 6 ligant ise oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturacaktır. Ligantlarca oluşturulan bu elektriksel alanın simetrisi, kristallerdeki elektriksel alanın simetrisine benzetilerek kristal alan teorisi oluşturulmuştur (Ölmez 1997).

Geçiş metallerinin çoğu 4'lü ve 6'lı ligant oluşturacağından bunlar, oktahedral kompleks, tetrahedral kompleks ve kare düzlem kompleks oluştururlar. Ligant ve merkez atomu arasındaki bu etkileşmenin merkez atomunun  $d$  yörüngemlerine etkisinin anlaşılabilmesi için  $d$  yörüngemlerinin uzaydaki yönelmeleri dikkate alınmalıdır. Beş  $d$  yörüngemsi, dilimleri koordinat eksenini boyunca yönelmiş olanlar ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) ve dilimleri koordinat eksenlerinin açıortayları boyunca yönelmiş olanlar ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

**Oktahedral alanda yarıma:** Yalıtılmış bir geçiş metal atomunda beş  $d$  yörüngemleri eş enerjilidir. Bu metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda,  $d$  yörüngemleri elektrik alanın itmesinden etkilenir.  $d$  yörüngemisindeki elektronlarla eksi elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı  $d$  yörüngemlerinin enerjisi yükselir. Ancak sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir elektrik alan beş  $d$  yörüngemisini de eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisinde beş  $d$  yörüngemisinin eş enerjili olma özelliği bozulmaz (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Merkez atomun  $d$  yörüngemsilerinin kristal alandan etkilenmesi:

\*a) yalıtılmış atomda, b) küresel alanda, c) oktahedral alanda

Küreselden daha düşük simetrik olan, koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligantın oluşturduğu oktahedral elektrik alanda bulunan bir atomun  $d$  yörüngemsileri elektrik alandan farklı etkilenir ve yörüngemsilerin enerjilerindeki değişim de farklı olur. Toplam elektrik alan şiddeti yönünden, oktahedral alanın küresel alana eşit olduğunu varsayalım. Bu durumda  $d$  yörüngemsilerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan  $d$  yörüngemsileri ligantlardan farklı etkileneceğinden,  $d$  yörüngemsilerinin birbirlerine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligantlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre, eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan  $d_z^2$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsileri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu yörüngemsilerin enerjileri ortalamaya göre yükselir. Dilimleri koordinat eksenleri arasında yönelmiş bulunan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  yörüngemsileri oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu yörüngemsilerin enerjileri de ortalama enerjiden daha düşük olur. Böylece küresel simetrik elektrik alanda eş enerjili olan beş  $d$  yörüngemsisi, oktahedral alanda yüksek enerjili iki yörüngemsi ve düşük enerjili üç yörüngemsiden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji

farkına kristal alan yarıma enerjisi ( $\Delta_o$ ) denir. Beş  $d$  yörüngesinde en çok 10 elektron bulunacağından yarıma enerjisi  $\Delta_o=10Dq$  ile verilir. Buna göre, enerji düşmesi  $-4Dq$ , enerji yükselmesi  $+6Dq$  kadar olur.

Kristal alan yarıma enerjisi  $10 Dq$ 'yü başlıca dört faktör etkiler:

**1- Koordinasyon sayısı:** Merkez atomun çevresindeki ligant sayısı arttıkça genel olarak kristal alan yarıma enerjileri (KAYE'leri) de artar. Çünkü metalin  $d$  yörüngeleri, artan ligant sayısı ile orantılı olarak daha çok etkilenir ve KAYE büyür. Aynı metal ve ligantdan oluşan oktahedral komplekslerin KAYE'si tetrahedral komplekslerinkinden daha büyüktür.

**2- Geometri:** Koordinasyon sayısı dört olan tetrahedral ve kare düzlem komplekslerin KAYE'leri farklıdır. Çünkü kare düzlem komplekslerde dört ligant eksenler üzerinde yer alırken, tetrahedral komplekslerde hiçbir düzlem eksenler üzerinde yer almaz. Bunun sonucunda,  $d$  yörüngeleri her iki kompleksin geometrik yapısından dolayı farklı bir şekilde etkilenir ve kare düzlem kompleksler daha büyük KAYE'ne sahip olurlar.

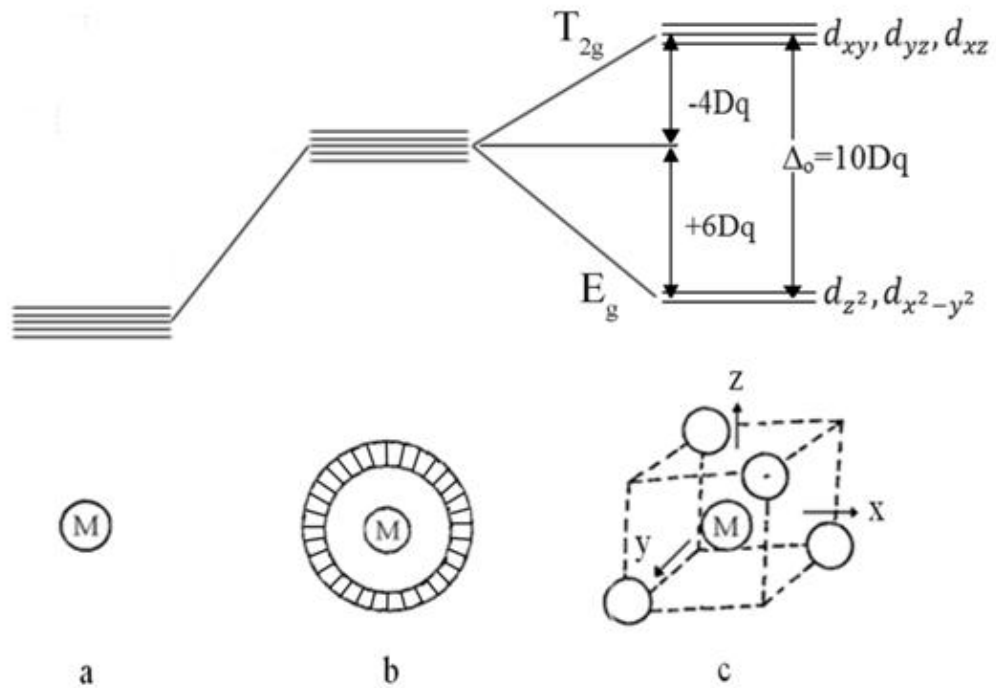
**3- Merkez atom:** Merkez atomun yükü ve yarıçapı KAYE'yi etkiler. Merkez atomun yükü arttıkça ligantları daha etkili çekeceğinden ligant-yörüngesi etkileşmesi de artar ve KAYE büyür.

**4- Ligantlar:** Aynı merkez atomunun farklı ligantlarla oluşturduğu ve aynı geometriye komplekslerin spektrumlarının incelenmesiyle KAYE'nin büyüklüğünün merkez atoma bağlanan ligantlara bağlı olduğu görülmüştür.

**Tetrahedral alanda yarıma:** Tetrahedral komplekslerde koordinasyon sayısı dörttür. Tetrahedral komplekslerde merkez atom küpün merkezinde, dört ligant ise küpün

ardışık dört köşesinde yer alır. Bu ardışık dört köşe birbiri ile birleştirildiğinde düzgün dört yüzlü (tetrahedron) elde edilir.

Koordinasyon eksenlerinin küpün yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse,  $d$  yörüngeslerinin hiçbirinin ligantlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açığortaları doğrultusunda yerleşmiş olan  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  yörüngesileri ligantlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan  $d_z^2$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesilerinden daha yakındır. Bu nedenle  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  yörüngesileri ligantlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir.  $d_z^2$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesileri ligantlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha düşüktür. Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  yörüngesilerinin enerjisi  $4Dq$  kadar yükselirken  $d_z^2$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesilerinin enerjisi  $6Dq$  kadar azalır (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Merkez atomun  $d$  yörüngesilerinin kristal alandan etkilenmesi:

\*a) yalıtılmış atomda, b) küresel alanda, c) tetrahedral alanda

Tetrahedral yapıda dört ligant olduğundan ve ligantlar koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığından dolayı, tetrahedral kristal alan yarılmaları oktahedral kristal alan yarılmalarından çok daha küçüktür.



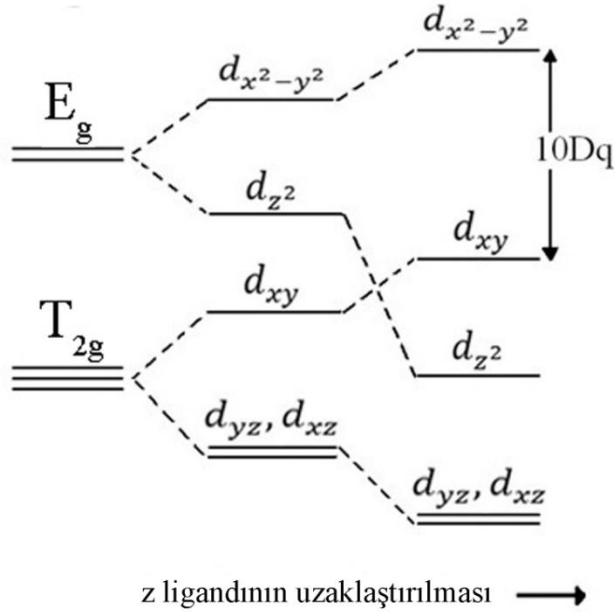
Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarıma enerjisi ( $\Delta_t$ ), oktahedral alan yarıma enerjisinden oldukça küçüktür. Bunun iki sebebi vardır:

1- Tetrahedral komplekslerde altı yerine dört ligant vardır. Bu nedenle tetrahedral alan oktahedral alanın 2/3'üne eşittir. Tetrahedral kristal alan yarıma enerjisi de oktahedral kristal alan yarıma enerjisinin 2/3'ü kadar olur.

2- Tetrahedral komplekslerde metalin  $d$  yörüngemsilerinden hiçbiri ligantla doğrudan etkileşmez. Bu etkileşmeme kristal alan yarımasını yaklaşık olarak 2/3 oranında azaltır. Bu iki etki birlikte düşünüldüğünde tetrahedral kristal alan yarıma enerjisi, oktahedral kristal alan yarıma enerjisinin kabaca 4/9'una eşit olur.

**Kare-düzlem kompleks:** Uzama yönündeki tetragonal bozulmanın aşırı büyük olması,  $z$  doğrultusundaki ligantların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomundan kopması anlamına gelmektedir. Oktahedral yapıda  $z$  doğrultusundaki ligantların kopmasından sonra geriye kalan yapı kare düzlemdir. Kare düzlem komplekslerde merkez atom kare düzlemin merkezinde, dört ligant da köşelerinde yer alır. Şekil 2.4'te oktahedral yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının nasıl oluştuğu görülmektedir.

Şekilde görüldüğü gibi, oktahedral yapıdan tetragonal bozulma sırasında  $d_{xy}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsileri arasındaki enerji farkı aynı kalmaktadır. Bu nedenle, kare düzlem yapıda, bu yörüngemsiler arasındaki fark, yarıma enerjisi  $10Dq$  olarak kabul edilir. Şekildeki  $d$  yörüngemsileri enerji diyagramı incelendiğinde,  $10Dq$  yarıma enerjisinin altında dört  $d$  yörüngemsisi olduğu görülür. Bu yörüngemsiler düşük enerjili olduğundan, elektronların bu yörüngemsilere yerleşmesi komplekse kararlılık kazandırır. Düşük enerjili bu dört yörüngemsi sekiz elektron ile tam dolu olduğunda kompleksin kazanacağı kararlılık en fazla olur. Bunun sonucu olarak, kararlı kare düzlem kompleksleri  $d^8$  iyonları tarafından oluşturulur.



**Şekil 2.4.** Oktahedral yapıdan uzama şeklinde tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının oluşması

#### 2.2.4. Serbest Bir İyonun $d$ Yörüngemleri

Metal atomları (M) bir veya iki 4s elektronuna sahip olmasına rağmen,  $M^{++}$  veya  $M^{+++}$  şeklinde pozitif yüke sahip metal iyonları  $d$  yörüngemlerini bağıl olarak daha kararlı yapar. Bu yüzden iyonlar  $3d^n$  yerleşimini benimserler (Çizelge 2.1.).

Serbest bir  $d$  iyonun beş  $d$  yörüngemsi tamamen aynı enerjiye sahiptir ve yörüngemsi açıl momentumu  $L^2$  ve  $L_z$ 'ye göre sınıflandırılabilirler.  $l = 2$  için  $l_z$ 'nin mümkün değerleri  $\hbar$  cinsinden 2, 1, 0, -1, -2 olup bunlar  $m_l$ 'ye de eşittirler. Buna göre yörüngemler aşağıdaki gibi ifade edilebilirler.

$$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \times f(r) \Rightarrow \frac{1}{4} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} = |2\rangle$$

$$-\sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} = |1\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (3 \cos^2 \theta - 1) = |0\rangle \quad (2.8)$$

$$\sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} = |-1\rangle$$

$$\frac{1}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} = |-2\rangle$$

**Çizelge 2.1.** Serbest  $d^n$  iyonlarının taban durumu özellikleri

$d$ elektronlarının sayısı	S Taban durumunun toplam spini	Yörüngesi dejenereliği	Serbest iyonun spin dizilişi	Terim sembölü	Örnekler $(3d^n)$
1	1/2	5	$\uparrow - - - -$	$^2D_{3/2}$	$Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}$
2	1	7	$\uparrow\uparrow - - -$	$^3F_2$	$Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}$
3	3/2	7	$\uparrow\uparrow\uparrow - -$	$^4F_{3/2}$	$Ti^+, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}$
4	2	5	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow -$	$^5D_0$	$V^+, Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$
5	5/2	1	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$^6S_{5/2}$	$Cr^+, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}$
6	2	5	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow 0$	$^5D_4$	$Mn^+, Fe^{2+}, Co^{3+}$
7	3/2	7	$\uparrow\uparrow\uparrow 00$	$^4F_{9/2}$	$Fe^+, Co^{2+}, Ni^{3+}$
8	1	7	$\uparrow\uparrow 000$	$^3F_4$	$Fe^0, Co^+, Ni^{2+}, Cu^{3+}$
9	1/2	5	$\uparrow 0000$	$^2D_{5/2}$	$Ni^+, Cu^{2+}$

Serbest iyonun elektronik enerji düzeyleri aşağıda verilen üç etkileşmenin rolüyle belirlenir.

1.  $d$  elektronları arasındaki Coulomb itmesi: Bu etkileşme, enerjiyi  $d$  elektronlarının toplam açısız momentumu  $L$ 'ye bağlı hale getirir.

2. Spini aynı olan  $d$  elektronları arasındaki değiş-tokuş kuvvetleri: Bu kuvvetler yüksek spini  $S$  olan yerleşimlerin enerjilerini düşürür.

3. Spin-yörünge etkileşmesi ( $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ ): Bu etkileşme  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  'yi bileşke toplam açısai momentum vektörü  $\vec{J}$ 'yi verecek şekilde birbirine bağlaşım yaptırır.

1000 ve 10000  $cm^{-1}$  arasında olan Coulomb ve değiş-tokuş (exchange) enerjileri genellikle spin-yörünge bağlaşım enerjilerinden daha büyüktür. Çünkü spin- yörünge çiftlenim katsayısı  $\lambda$ , 1000  $cm^{-1}$ 'den daha küçüktür. Serbest iyonun taban durumu elektron yerleşimi, Pauli dışarlama ilkesine uyumlu olacak şekilde en yüksek toplam spine sahiptir. Bu yüzden  $d^1$ 'den  $d^5$ 'e kadar olan iyonların her bir elektronu farklı bir yörüngemsiye girer ve bütün spinler,  $S$  değerleri 1/2 ile 5/2 aralığında olacak şekilde paraleldir.  $d^6$  'dan  $d^9$  'a kadar olanlar da bir veya daha fazla  $d$  yörüngemsisinin çiftlenmemiş elektronla dolması gerekir ve çiftlenmemiş elektronların sayısı gittikçe azalır.

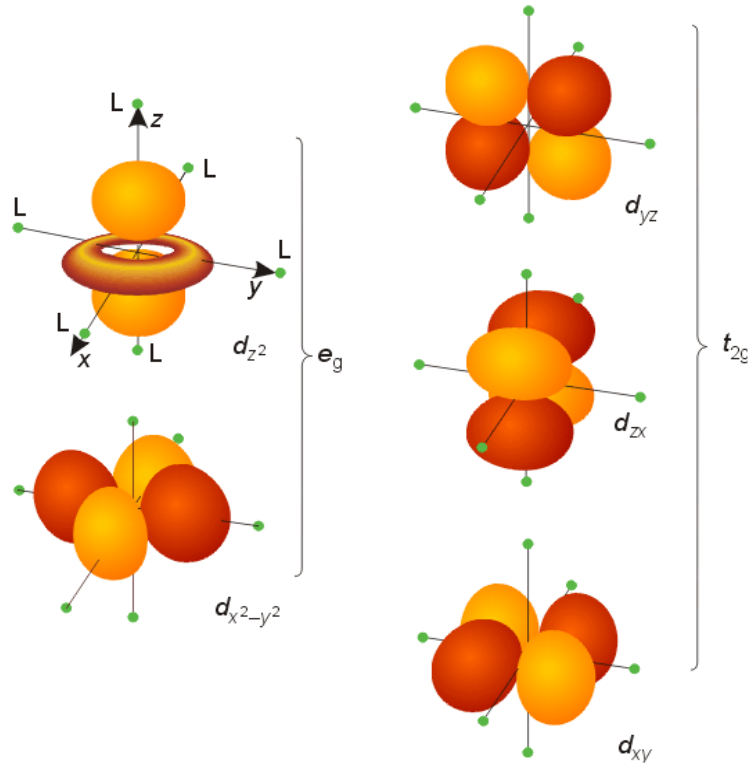
4. Şimdi metal iyonunun altı negatif iyon veya onunla bağ yapan başka gruplarla çevrelendiğini düşünelim. Metal iyonunun çevresindeki ligantlar enerji düzey şemasına yeni bir terim ilâve eder. Bu terime kristal alan yarılması veya kovalent etkiyi de içine alan ligant alan yarılması terimi denir. Ligant alan yarılması  $d$  yörüngemsislerinin dejenereliğini kısmen kaldırır ve farklı  $L_z$  kuantum sayılarına sahip yörüngemsisleri birbirine karıştırır.

Denklem (2.8)'deki kompleks yörüngemsislerin sanal ve gerçek kısımları alınarak oluşturulan gerçek  $d$  yörüngemsisleri aşığıdaki açısai değişime sahiptir.

$$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^2\sqrt{3}}, \frac{x^2 - y^2}{r^2} \right) \quad (2.9)$$

$$(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left( \frac{2xy}{r^2}, \frac{2yz}{r^2}, \frac{2xz}{r^2} \right)$$

Bunlar Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

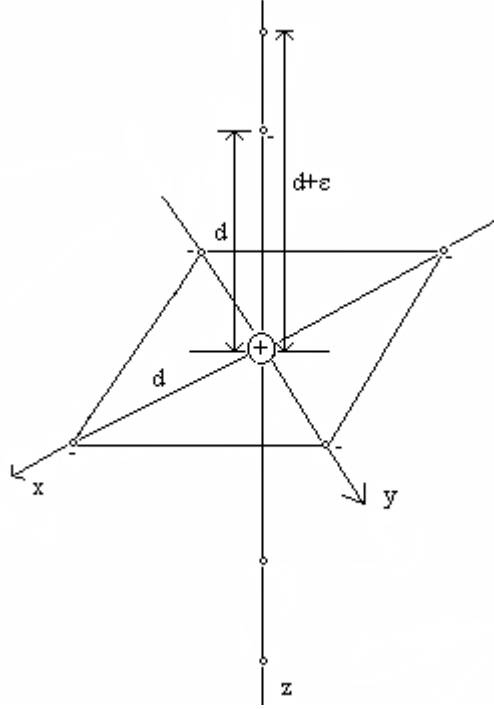


Şekil 2.5.  $d$  yörüngelerinin şematik gösterimi

### 2.2.5. Kristal alan potansiyeli ve hamiltonienleri

Kristalin elektrik alanında bir iyonun enerji seviyelerinin hesaplanması, etkin olarak kristalin alan potansiyelinin oluşumunun göz önüne alınmasını gerektirir. İlgilenilen kristal elektrik alanları, merkez manyetik iyon etrafında negatif nokta yüklerin düzenli bir dizilişi ile üretilir. Oktahedral bir dizilişe sahip 6 tane negatif iyonun merkezi bir pozitif iyonla etkileşme potansiyeli aşağıdaki gibi yazılır (Wertz *et al.* 1993).

$$\begin{aligned}
V_{oct}(x, y, z) = & \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[ (x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] \\
& - \frac{21q}{2d^7} \left[ (x^6 + y^6 + z^6) \right. \\
& \left. + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right]
\end{aligned} \tag{2.10}$$



**Şekil 2.6.** Merkezî pozitif bir iyondan  $d$  uzaklığındaki altı negatif iyonun oktahedral dizilişi.  $z$  eksenini boyunca  $\varepsilon$  kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bir bozulma açık yuvarlaklarla gösterilmiştir

Tetragonal simetrideki bir iyon için Şekil 2.6'da gösterilen bozulmuş konfigürasyon için kristal alan potansiyeli,

$$\begin{aligned}
V_{ttgl}(x, y, z) = & A_t \left[ (3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left( \frac{35}{3} z^4 - 10r^2 z^2 + r^4 \right) \right] \\
& + B_c \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)
\end{aligned} \tag{2.11}$$

denklemleri ile verilir. Burada  $A_t = 3q\varepsilon/4$ ,  $B_c = 35q/4d^5$ 'dir ve  $\varepsilon \ll d$  olduğu farz edilir. Bu tetragonal potansiyele, oktahedral potansiyel artı bir tetragonal bozulma olarak bakılabilir. Bu kristal potansiyelleri dikkate alınıp, kristal alan operatörleri kullanılarak bir oktahedral ve tetrahedral alanda hamiltonienler elde edilebilir. Bunlar,

$$\mathcal{H}_{oct} = \frac{\beta_c}{20} [35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2] \frac{\beta_c}{8} [L_+^4 + L_-^4] \quad (2.12)$$

ve

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \mathcal{H}_{oct} \alpha_t [3L_z^2 - L(L+1)] \quad (2.13)$$

ile verilirler.

Geçiş elementini başlangıçta tek başına düşünür ve çevresiyle hiçbir etkileşme olmadığını varsayarsak,  $d$  yörüngelerindeki elektronların hepsi aynı enerji düzeylerine ve  $f$  yörüngelerindeki elektronların hepsi aynı enerji düzeylerine sahip olacaklardır; yani, dejenere durumdadırlar. Dolayısıyla paramanyetik olma, sadece yörüngesinin tek sayıda elektrona sahip olmasına bağlı olacaktır. Geçiş elementi bir kristal yapıya bağlandığında çevredeki iyon veya ligantların etkisiyle bir kristal alanı oluşur ve dejenerelik bozulur. Oluşan yeni enerji düzeylerinin biçimi kristal yapıya bağlıdır.

Oktahedral bir alanda D durumundaki bir iyon için hamiltonien matrisini hesaplayalım.  $d$  yörüngeleri için  $l = 2$  alınır ve açısal momentum matrisi denklem (2.12) ile verilen hamiltoniende kullanılırsa, matris elemanları,

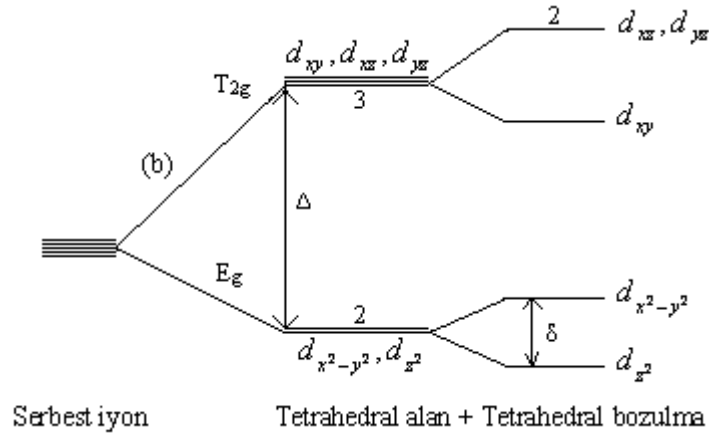
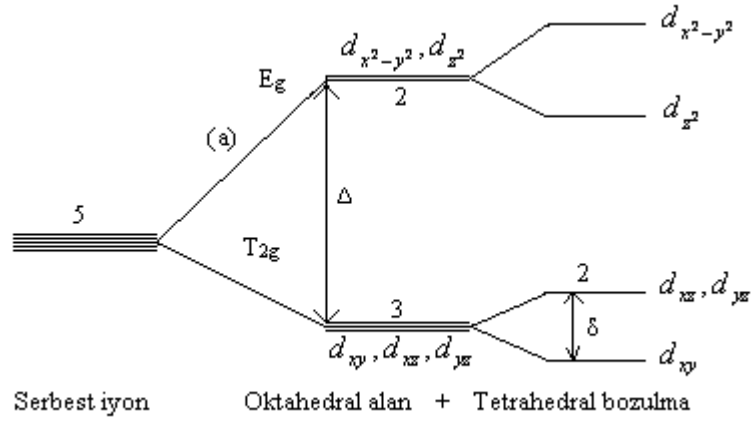
$$\mathcal{H}_{oct} = \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

olur. Burada  $\Delta = 6\beta_c$  olarak alınmıştır. Bu determinantın enerji özdeğerleri,  $E(T_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta$  (üçlü dejenere hal için) ve  $E(E_g) = +\frac{3}{5}\Delta$  (ikili dejenere hal için) olarak bulunur. Şekil 2.7'den hâlâ yörüngesel dejenereliğin kalkmadığı görülmektedir. Denklem (2.13)'deki tetragonal bozulma teriminin ( $\alpha_t[3l_z^2 - l(l+1)]$ ) kullanılması yörünge dejenereliğinin daha ziyade kaldırılmasına sebep olur. Bu hamiltonienin çözümü de,

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

olur. Bu determinantın enerji özdeğerleri,





**Şekil 2.7.**  $3d^1$  ve  $3d^6$  iyonları için kristal alanda D durumu enerjilerinin yarılması

\*a) oktahedral kristal alan b) tetrahedral kristal alan. Aynı şemayı  $3d^4$  ve  $3d^9$  iyonları için de kullanabiliriz. \*a) tetrahedral kristal alan b) oktahedral kristal alan

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, & E_3 &= -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta \\
 E_2 &= \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, & E_{4,5} &= -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

olarak bulunur. Burada  $\delta = 9\alpha_t$ 'dir. Bir oktahedral kristal alan ve tetrahedral kristal alanda D durumu seviyelerinin yarılması  $3d^1$  veya  $3d^6$  iyonları için Şekil 2.7.a ve b'de gösterilmiştir.  $3d^4$  veya  $3d^9$  iyonları, sırasıyla, dolu veya yarı dolu kabuktan bir elektronun kaybolmasıyla oluştuğundan pozitif bir boşluğa sahip gibi davranabilirler.

Bu da kristal alan potansiyelinin işaretinin ters çevrilmesiyle eşdeğerdir. Bu sebeple Şekil 2.7.a'da seviyeler oktahedral bir alanda  $3d^4$  ve  $3d^9$  iyonları için ters çevrilmiş olacaktır.

### **2.3. N-Baz Karışık Ligantlı Geçiş Metal Kompleksleri**

#### **2.3.1. Basit aromatik halkalar**

Basit aromatik halkalar, ayrı değişen tek ve ikili bağlar yerine delokalize olmuş elektron bulutlarına sahip konjuge düzlemsel halka sistemlerinden oluşan aromatik organik bileşiklerdir. Benzen ve indole tipik basit aromatik bileşiklere örnek verilebilir.

Basit aromatik bileşikler oksijen, azot veya sülfür gibi halka atomları içeriyorlarsa heterosiklik oldukları söylenir. Onlar benzendeki gibi monosiklik, naftalindeki gibi bisiklik veya anthracene'deki gibi polisiklik olabilirler. Basit aromatik halkalar genellikle pyrrole gibi beş üyeli halkalar ya da piridin gibi altı üyeli halkalardır. Naftalin ya da pürin gibi bitişik (fused) aromatik halkalar bağlantı (connecting) bağlarını paylaşan monosiklik halkalardan oluşur.

Heterosiklik aromatik halkalar, azot içeren aromatik halkalar bazik aromatik halkalar ve bazik olmayan (non-basic) aromatik halkalar şeklinde ayrılabilirler:

- Bazik aromatik halkalarda yalnız elektron çifti (lone pair) aromatik sistemin bir parçası değildir ve halka düzlemini genişletir. Bu yalnız çift, amindeki azot atomuna benzer bu azotlu bazların (nitrogenous bases) bazlıklarından sorumludurlar. Bu bileşiklerde azot atomu bir hidrojen atomuna bağlı değildir. Bazik aromatik halkaların örnekleri olarak piridin veya kinolin verilebilir.

- Bazik olmayan halkalarda Azot atomunun yalnız elektron çifti (lone pair) delokalizedir ve aromatik  $\pi$  elektron sistemine katkıda bulunur. Bu bileşiklerde azot atomu bir hidrojen atomuna bağlıdır. Bazik olmayan azot içeren aromatik halkalara örnek olarak pyrrole ve indole verilebilir.

Oksijen veya kükürt içeren aromatik halkalarda heteroatomların elektron çiftlerinden biri halka düzlemini genişletirken ( bazik azot içeren halkalardaki gibi) diğer yalnız elektron çifti aromatik sisteme katkıda bulunur (bazik olmayan azot ihtiva eden halkalara benzer olarak).

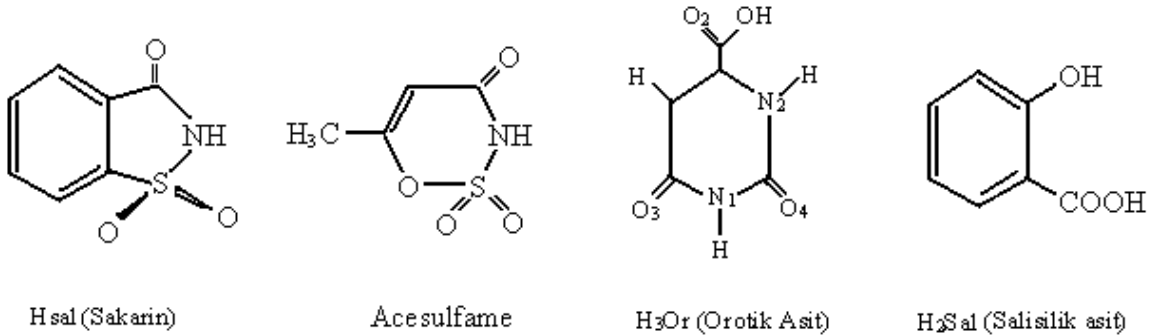
### 2.3.2. N-baz karışık ligantlı geçiş metal kompleksleri

Sakkarinatlar (Şekil 2.8) yardımcı ligantların varlığında koordinasyon tercihlerinde farklılık sağlayan N-donör aromatik heterosiklikler ile şelat oluştururlar. Yapay bir tatlandırıcı olan sakarin (*o*-sulfobenzimid, sac) kimyasında artan bilimsel dikkat, son zamanlarda onun patolojik etkisinin model çalışmalarından fonksiyonel katı materyallere dahil olma (inclusion) potansiyellerine çevrildi. Sakarinin suda çözülebilen çeşitli alkali tuzları çok az kalorik ya da hiç kalorik olmayan yapay tatlandırıcılar olarak ve metal zehirlenmelerine karşı antidot olarak kullanılmaktadır [Bıyık *et al.* 2006]. Sakarinler yardımcı ligantların varlığında genel koordinasyon tercihlerinden farklı bir tavır sergilemelerine sebep olan N-donör aromatik heterosiklikler ile adduct'lar (ilave edilerek elde edilen ürün) oluştururlar. Esnek, kısa alifatik amine omurgası (backbone) bazen bazı enzimlerin aktif site'lerini biçimlendiren polimerik üçgen piramit yapılı üç metalli topaklaşma (triangulo-trimetal clustered) kompleksler ile sonlanır.

Orotik asit (Şekil 2.8) yaşayan organizmalarda nükleik asidin prymidine bazının biyosentezinde anahtar bir bileşiktir. Bakteriostatic ve cytostatic özellikler de sergiler. Orik asit ve anyonları  $H_2Or^-$ ,  $HOOr^{-2}$  ve  $Or^{-3}$  ilginç multidentate ligantlardır; çünkü onlar iki pirimidin azot atomu, iki karbonil oksijeni ve karboksil grubunun oksijenleri üzerinden koordine olabilirler (İçbudak *et al.* 2003; Yeşilel *et al.* 2006). Reaksiyona

girenlerin (reactant) denge bileşimleri (composition) karıştırılır ve böylece çözelti pH'ı koordinasyon modunu belirleyen kritik değerdedir. pH 3 ve 9 arasında iken orotik asit kolayca koordine olan bir protonunu vermiş (monodeprotonated)  $H_2Or^-$  olarak var olur.

Salisilik asit ve metal salisilatlar (Şekil 2.8) tıpta ve eczacılık alanında geniş oranda kullanılmaktadırlar. Sulu çözeltilerinde asit, hidrojen salisilat ( $Hsal^-$ ) ve salisilat iyonlarını ( $sal^{2-}$ ) oluşturur [İçbudak *et al.* 2003].  $2-HOC_6H_4CO_2^-$  ( $Hsal^-$ ) anyonu, tek dişli (unidentate) karboksilat, bir karboksilat oksijeni ve hidroksil oksijen atomlarını kullanarak iki dişli (bidentate) şelatlaşarak ya da karboksilat ligantına köprü olan iki dişli (bidentate) olarak metale bağlanabilir. İki protonu çıkarılmış anyon  $[OC_6H_4CO_2]^{2-}$  ( $sal^{2-}$ ) hidroksil ve karboksilat oksijen atomları üzerinden düzenli olarak şelat oluştururlar (İçbudak *et al.* 2003).



**Şekil 2.8** Bazı N-baz karışık ligantlı geçiş metal kompleksleri oluşturan bazı yapılar

Acesülfam molekülü, halka azotu ve oksijeni, sülfonil ( $SO_2$ ), metil ( $CH_3$ ) ve karbonil (CO) grubu içermektedir. Metil grubu alfa karbon atomu ile yer değiştirmiş ve alfa ve beta karbonları arasında çift bağ bulunmaktadır. Halka oksijeninden sonra sırasıyla sülfonil ve imin (NH) grubu gelmektedir.

Acesülfam ( $C_4H_5SO_4N$ ) sistematik olarak 6-methly-1,2,3-oksotiazin-4(3H)-one 2,2-dioksit adını alan bir oksotiazinon (oxathiazinone) dioksittir. Acesülfam 6-methly-3,4-dihydro-1,2,3-oksotiazin-4-one 2,2-dioksit veya acetosulfam olarak da bilinir (Şekil

1.4). 1988 yılından beri yapay tatlandırıcı olarak geniş oranda kullanılmaktadır. Pek çok ülke meşrubat, şekerleme, diş macunu, ağız yıkamada kullanılan antiseptik sıvılarda, kozmetik ve farmakolojik hazır ilaçlarda acesülfam-K kullanımını onaylamaktadır (Mukherjee *et al.* 1997). Yapısı sakarine benzemektedir.

Acesülfam sindirime uğramaması, kalorisiz olması, kilo yapmaması, kan şekeri seviyesini etkilememesi sebebi ile şeker hastaları tarafından kullanılmaktadır. Ayrıca diş çürümmesine neden olmaması, uzun raf ömrü, asidik ortamda ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olması gibi nedenlerden dolayı tercih edilen bir suni tatlandırıcıdır. 4000'e yakın yiyecek ve içecekte 80 civarında ülkede yaygın olarak kullanılan acesülfam, biyolojik öneminden dolayı pek çok tıbbi çalışmaya konu olmuştur.

Yapay tatlandırıcı acesülfam'ın (acs) kimyası sadece onun biyolojik öneminden değil, aynı zamanda koordinasyon özelliklerinden dolayı da ilginç bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Çünkü üç farklı fonksiyonel grup içeren (CO, NH, SO<sub>2</sub>) sakarin anyonuna benzer şekilde acesülfamat anyonu da (acs), farklı potansiyel verici atomlara sahiptir. Bu nedenle çok fonksiyonlu bir ligant olarak, farklı metal iyonlarına imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijenleri veya halka oksijeni üzerinden koordine olabilir. Suni tatlandırıcıların metal kompleksleri potansiyel biyolojik önemlerinden dolayı ilginç bir araştırma alanı oluşturmaktadırlar (İçbudak *et al.* 2005).

Oksatiazinon dioksit bileşikleri ısıya karşı dayanıklıdır ve genel olarak organik çözücülerde çözünürler. Kuvvetli asit olduklarından dolayı suda tamamen çözünürler. Kalsiyum ve alkali metallerle 200°C'nin üzerinde erime noktasına sahip kararlı tuzlar oluştururlar. Na(ac), K(ac) ve Ca(ac)<sub>2</sub> tuzlarının bozunma noktası sırasıyla 220°C, 250°C ve >310°C'dir. Acesülfamat iyonu yapısındaki imin azotu, karbonil ve sülfonil oksijenleri gibi farklı verici atomları üzerinden metal iyonuna koordine olabileceği gibi, kuvvetli şelat yapıcı özelliğe sahip ikincil bir ligantın bulunması durumunda ise tamamlayıcı iyon olarak birinci koordinasyon küresinin dışında da kalabilir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

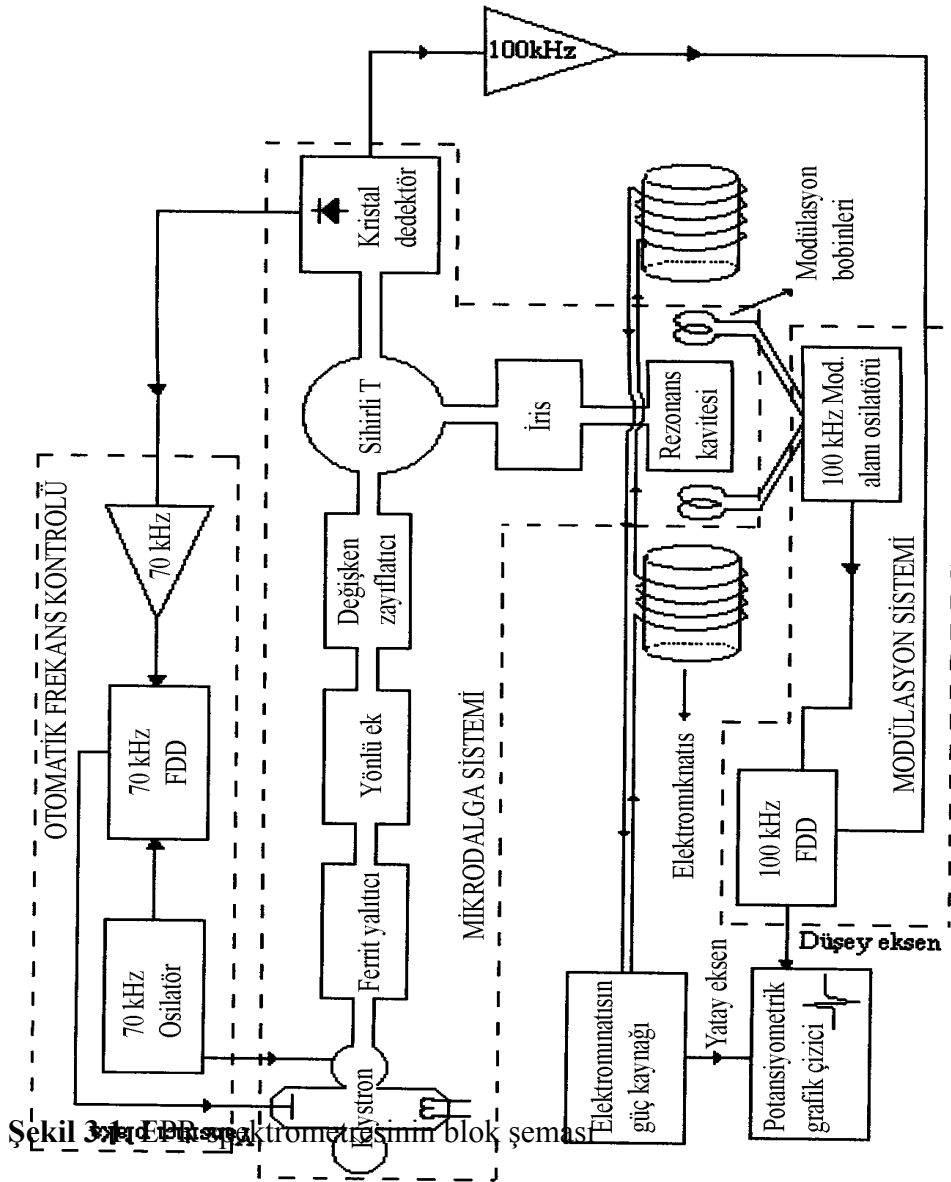
#### 3.1. EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresi spin geçişlerinin gözlemlendiği  $h\nu = g\beta H$  ifadesi ile verilen rezonans şartını sağlayacak şekilde tasarlanır. Rezonans şartı ifadesindeki değişkenler mikrodalga frekansı ( $\nu$ ) ve yerel manyetik alandır ( $H$ ). Bu değişkenlerin birbirleriyle uyumlu olmaları temel esastır. Klasik EPR geçişleri 3-40 GHz mikrodalga frekans aralığında olduğu için, manyetik alanın da bu aralıkta olması gerekir. Manyetik alan değerinin hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilmesi kolayca mümkün olurken, teknik nedenlerden dolayı mikrodalga frekansını düzenli olarak sürekli bir biçimde değiştirmek zordur. Bu nedenle EPR spektrometreleri, istenilen frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağı bulunduracak şekilde tasarlanır. Bir EPR spektrometresinin belirli bant aralıklarında yapılması uygun ve teknik bakımdan zorunludur. Bu bant aralıkları şunlardır:

Bant	L	S	X	K	Q	W	D
$\lambda$ (mm)	300	100	30	12,5	8,5	3,2	2,1
$\nu$ (GHz)	1	3	10	24	35	95	140
$B$ (T)	0,03	0,11	0,33	0,86	1,25	3,5	4,9

Buradaki deneysel çalışmalarımızda kullanılan Varian E-4 Line Century Series EPR Spektrometresi bir X bandı spektrometresidir. Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 3.1.'de verilmiştir. Spektrometre temel olarak, mikrodalga frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten kaynak sistemi, numunenin tutulduğu ve numuneye gelen ve giden dalgaların kontrol edildiği kılavuz ve kavite sistemi, sinyali algılayan ve kaydeden modülasyon ve dedeksiyon sistemi, hassas ve düzgün bir

şekilde değişken alan üretebilen bir mıknatıs sistemi ve çıkış birimlerinden meydana gelmektedir (Karabulut 1998).



Şekil 3.1. ESR spektrometresinin blok şeması

### 3.1.1. Mikrodalga Kaynağı

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak klystron kullanılır. Klystron dar bir frekans aralığında ve düşük gte mikrodalga üreten bir elektron tpdr. Çalışma ilkesi, bir potansiyel altında hızlandırılan serbest elektronların mikrodalga bölgesindeki bir frekansta bir elektromanyetik dalga yayımlaması esasına dayanır. Frekans, klystronun kavitesi ile belirlenir; kavitenin etkin hacminin değiştirilmesi ile kk bir frekans aralığında cihazın frekansı değiştirilebilir.

Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, yüzey etkisinden (skin effect) dolayı, normal iletkenlerde soğurma nedeniyle kayıp oldukça fazladır. Bu sebepten mikrodalga iletim elemanı olarak dalga kılavuzu kullanılmaktadır. Dalga kılavuzları değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ve alaşımlardan yapılırlar.

Klystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman olarak sihirli T (dalga döndürücü) kullanılır.

Klystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geri yansımaya uğruyorsa, klystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bunu ortadan kaldırmak için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geerilebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak ferrit yalıtıcı kullanılır. Bu elemanın yardımı ile klystron ve sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan klystron frekansındaki düzensizlikler ve gürültü minimuma indirilir.

### 3.1.2 Mıknatıs sistemi



Bu sistem, kutupları arasında olabildiğince homojen, düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten, ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmış elektromıknatıslardan oluşur. Yüksek bir akım kaynağı ile bu bobinlere değiştirilebilen bir akım sağlanır. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenmekte ve Hall probu ile alan ölçülmektedir.

### **3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi (OFK)**

Otomatik frekans kontrol sistemi, rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalganın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klystronun sabit, kararlı ve belirli bir frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygular ve mikrodalganın bu frekansta modüle olmasını sağlar. Kristal dedektör çıkış akımından bir bant geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan bu sinyal, faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır. FDD iki girişli ve tek çıkışlı bir elektronik devredir. Sistem frekansları aynı olan, girişe uygulanan esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz farkıyla orantılı bir dc çıkış voltajı verir. Bu voltajın klystronun hızlandırma plakasına uygulanmasıyla mikrodalga frekansındaki kaymalar önlenir. OFK sisteminin görevi, klystronun frekansını ile kavite rezonans frekansına kilitlemek ve böylece rezonans frekansının değişimini engellemektir.

### **3.1.4. Kılavuz ve kavite sistemi**

Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunların yanında ışınlama da yapılabilmelidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan eleman *iris*'tir. İris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır. Bu vida, kılavuz-kavite arasındaki boşluğa gerektiği kadar daldırılarak empedans uyumu sağlanır ve böylece mikrodalğanın enerjisi ayarlanır.

### **3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi**

Homojen durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı, kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle sağlayan 100 kHz'lik osilatörle beslenip manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşan sistem, modülasyon sistemi olarak adlandırılır. Burada amaç, elektronik işlemler için gerekli olan alternatif bir sinyal elde etmek ve kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalğanın modülasyon frekansının modüleli olmasını sağlamaktır.

Kristal dedektör, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılandırılmış yarıiletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalğanın bir kısmı soğurulduktan sonra geri kalan kısmı mikrodalga düzenleyicisi olarak kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalğanın şiddeti sihirli T'den kaviteye gelen mikrodalğanın şiddetinden küçüktür. Eğer dedektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyor ise kristal dedektörde oluşan akım dc, zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise akım *ac* şeklinde olacaktır. Bununla beraber, mikrodalga alan modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarında modüle olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.

### **3.1.6. Çıkış birimleri**

Sistemin çıkış birimleri spektrumun gözlemlendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici ya da bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz'lik modüle edilmiş sinyal ön yükselticiye girer ve yükseltilir. Ayrıca 100 kHz'lik FDD'nin bir ucuna

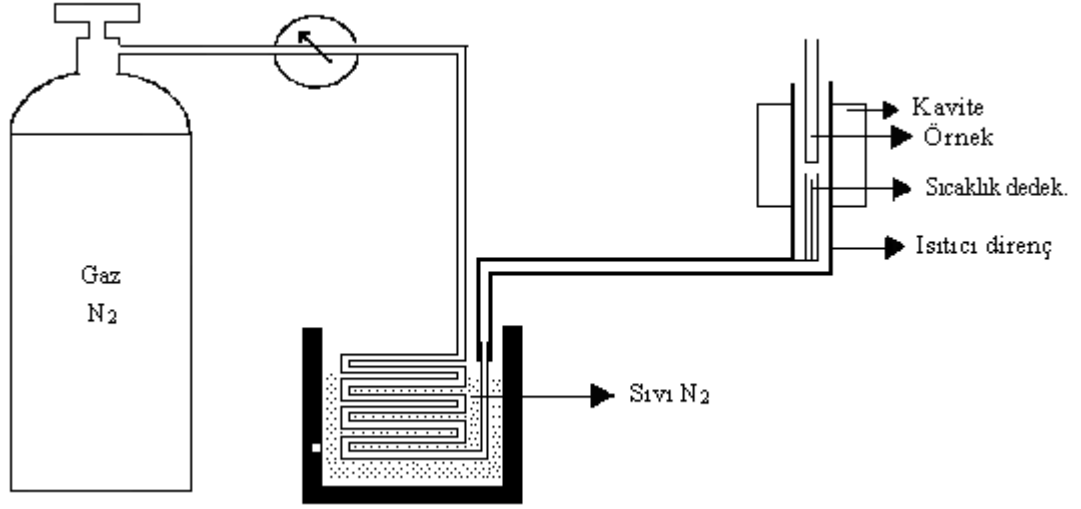
buradan bir giriş verilir. Diğer ucu da 100 kHz'lik osilatörün çıkışına verilir. Kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz'lik osilatörün sinyali karşılaştırılarak doğrultulur ve süzülür. Daha sonra çıkış sinyali olarak kaydedicide çizdirilir.

### 3.2. Değişken sıcaklık sistemi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden, sadece kavitedeki örneğin sıcaklığını hassas ölçülerde değiştirebilmesi için geliştirilen sürekli ve düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışan bir değişken sıcaklık sisteminin şeması Şekil 3.2.'de verilmiştir. Azot gazı ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan uzunca bir iyi iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına (~77 K) kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı, kavite içine yerleştirilen sıcaklık genleşme katsayısı küçük, diamanyetik, görünür bölge ve üstü ışınlar için saydam olma özelliklerine sahip bir maddeden (kuvartz gibi) yapılmış, eş eksenli ve araları vakum yalıtımlı bir boru içinden geçirilir. Borunun girişine bir elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcaklık aralığında duyarlı bir sıcaklık sensörü yerleştirilmiştir. Sensör olarak, sıcaklık katsayısı 50-600 K aralığında sabit ve sıcaklıkla değişimi doğrusal olarak değişen dirence sahip platin tel tercih edilir. Azot gazı, direnç tarafından istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak örnek üzerine gönderilir.

Sıcaklık sensörü, elektriksel büyüklüklere çeviren ve gazın istenilen sıcaklıkta kalması için bağlı olduğu elektronik kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini ya da akımı kesmesini sağlar. Sistemin duyarlılığı optimum şartlarda 1°C'den daha azdır.

Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar için azot gazının soğutulmasına gerek yoktur. Hatta yüksek sıcaklıklar için azot gazı yerine basıncı ayarlanabilen bir kompresörden gelen filtre edilmiş hava dahi kullanılabilir (Tapramaz 1991; Karabulut 1998).



**Şekil 3.2.** Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması

### 3.3. Kristallerin Hazırlanması

EPR spektrometresinde, çeşitli kristallendirme yöntemlerinden biri olan yavaş buharlaştırma tekniği kullanılarak büyütülen kristal numunelerinin spektrumları alınmıştır. Kristal büyütme işleminde, öncelikle örneğin hangi tür çözücü içerisinde çözüleceği belirlenir. Çözücü ile örneğin yaklaşık doymuş çözeltisi hazırlanır ve sonra yavaş buharlaşmaya bırakılır. Çözelti doyum noktasına ulaştıktan sonra örnek kristallenmeye başlar.

Çözelti içerisinde büyümeye başlayan kristaller belli bir büyüklüğe ulaştıktan sonra, uygun büyüklüktekiler seçilerek havadan yalıtılmaları gerekmektedir. Çünkü bazı kristaller çözücüden alındıktan sonra suyunu bırakmakta, bazıları ise havanın neminden etkilenerek yapıları bozulmaktadır.

### 3.3.1. Cu<sup>2+</sup> ve VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış kristallerin sentezlenmesi

Numunelerin hazırlanmasında Diamonyum D-tartarat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>] (DADT) ve amonyum dihidrojen fosfat [NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (NP) kimyasalları kullanılmıştır. Hem DADT hem de NP maddelerinden moleküler ağırlık oranında alınıp 20 ml suda çözdürülerek doymuş çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrı beherlerdeki çözeltilere %0,3 oranında V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ilave edilmiştir. Yavaş buharlaşmaya bırakılan çözeltilerden, yaklaşık iki hafta sonra inceleme için uygun büyüklüğe ulaşan tek kristaller seçilmiştir. Cu<sup>2+</sup> ve VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış numunelerin (DADT) toz ve tek kristal spektrumları oda sıcaklığında alınarak değerlendirilmiştir.

### 3.3.2. Karışık ligantlı kristallerin sentezlenmesi

**Sakarın kristallerinin sentezlenmesi:** [M(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (sac: sakarin, M: metal) genel formülüne sahip sakarin kompleksleri sakarinin sodyum tuzu ile metalin herhangi bir tuzunun (MCl<sub>2</sub>, MSO<sub>4</sub>, M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibi) reaksiyonu sonucu kolaylıkla hazırlanabilir. Metal sakarin komplekslerinin sudaki çözünürlükleri reaksiyon sonucu oluşan sodyum tuzunun çözünürlüğünden daha az olduğundan, kompleks kristallenir ve sodyum tuzu çözeltilde kalır:



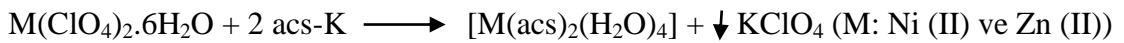
0,01 mol ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 10 ml saf suda çözülerek üzerine 0,005 mol sac-Na tuzunun 10 ml saf su çözeltisi ilave edildi. Karışım 80 °C'ye ısıtıldı ve 2 saat boyunca karıştırıldı. Kristallenmeleri için yavaş buharlaşmaya bırakılan çözeltilerden, yaklaşık iki hafta sonra uygun büyüklükte tek kristaller elde edilmiştir.

**Acesülfam kristallerinin sentezlenmesi:** Sakarin komplekslerine benzer yapıya sahip [(M(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (acs: acesülfam) acesülfam komplekslerini sentezleme işlemleri

sakarın komplekslerindeki gibi kolay olmamaktadır. Potasyum acesülfam ile metal tuzlarının ( $MCl_2$ ,  $MSO_4$ ,  $M(NO_3)_2$ , gibi) reaksiyonu sonucunda acesülfam potasyum tuzu ve metal tuzu ayrı ayrı kristallenmektedir. Bunun sebebi metal acesülfam komplekslerinin çözünürlükleri ile potasyum tuzlarının çözünürlüklerinin birbirine çok yakın olmasıdır.

Bu yüzden,  $[M(acs)_2(H_2O)_4]$  tipindeki kompleksleri sentezlemek için öyle bir metal tuzu seçilmeli ki; oluşan potasyum tuzunun çözünürlüğü çok az olsun. Yani,  $[M(sac)_2(H_2O)_4].2H_2O$  tipindeki sakarın komplekslerinin sentezindeki yöntemin tersi bir yol izlenmelidir. Kompleks çözelti fazında kalmalı, oluşan potasyum tuzu çökmelidir. Çözünürlüğü en az olan potasyum tuzu ise  $KClO_4$ 'tır (0,7 g /100 ml su). Alkol ve eterde ise pratik olarak çözünmemektedir. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada acesülfam kompleksleri sentezlenirken metallerin perklorat tuzları ( $M(ClO_4)_2$ ) seçilmiştir.

0,01 mol  $M(ClO_4)_2.6H_2O$  (M: Ni (II) 3,66 g; Zn (II) 3,72 g) 30 ml etanolde çözülerek 80 °C'ye ısıtıldı. Üzerine 0,04 mol acs-K tuzunun 30 ml saf su çözeltisi ilâve edildi. Karışım 80 °C'deki su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan kompleks alkol ile ekstrakte edilerek, çöken  $KClO_4$ 'dan ayrıldı. Sonra alkol fazından elde edilen kompleksler, alkol-aseton karışımında tekrar kristallendirilerek düzgün tek kristaller elde edildi. Genel reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



**Cd(sac)+4mim:Cu tek kristalinin hazırlanması:** 1 mmol  $[M(sac)_2(H_2O)_4].6H_2O$  kompleksi 10 ml saf suda çözüldü ve üzerine 2 mmol 4mim'in 10 ml saf sudaki çözeltisi ilâve edildi. Çözelti 50°C'de 2 saat süreyle karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve tek kristallerin sulu çözülden büyümesi için yavaş buharlaştırmaya bırakıldı. Katkılandırma işlemi ev sahibi bileşikte herhangi bir fiziksel değişime neden olmamaktadır.

**Zn(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.Mn tek kristalinin hazırlanması:** Zn(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.Mn tek kristali 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. 0,02 mol Zn (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 100 ml etanol-su (1:1) karışımında çözülerek 70 °C'ye ısıtıldı. Üzerine 0,04 mol K(acs) nin 25 ml alkol-su (1:1) karışımındaki çözeltisi ilâve edildi. Karışım 70 °C'deki su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan kompleks alkol (veya alkol-aseton) ile ekstrakte edilerek, çöken KClO<sub>4</sub>'dan ayrıldı. Sonra alkol fazından elde edilen kompleksler alkol, aseton veya aseton-1,2-dikloroetan karışımında tekrar kristallendirilerek düzgün kristaller elde edildi.

### 3.4. Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Kristaller elde edildikten sonra EPR spektrumu alınacak tek kristalin deneysel eksen takımı seçilir. Paramanyetik iyon içeren veya ışınlama yolu ile paramanyetik merkez oluşturulan numunelerde EPR spektrumlarının alınmasındaki amaç  $\bar{g}$  ve  $\bar{A}$  tensörlerinin deneysel olarak belirlenmesidir.

Bu deneysel inceleme yapılırken kristalin sabit ve dik bir eksen takımı seçilmesi gerekmektedir. Bu seçim yapılırken incelenecek tek kristalin uyduğu kristal simetrisi dikkate alınmalıdır. Şayet incelenecek kristalin simetrisi önceden bilinmiyor ise deneysel eksen takımının seçimi kristalin düzgün yüzeyleri göz önüne alınarak yapılmalıdır. EPR spektrometresinde tek kristal ile çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde kullanılacak yedi tane kristal simetrisi mevcuttur (Çizelge 3.1) (Morton and Preston 1983).

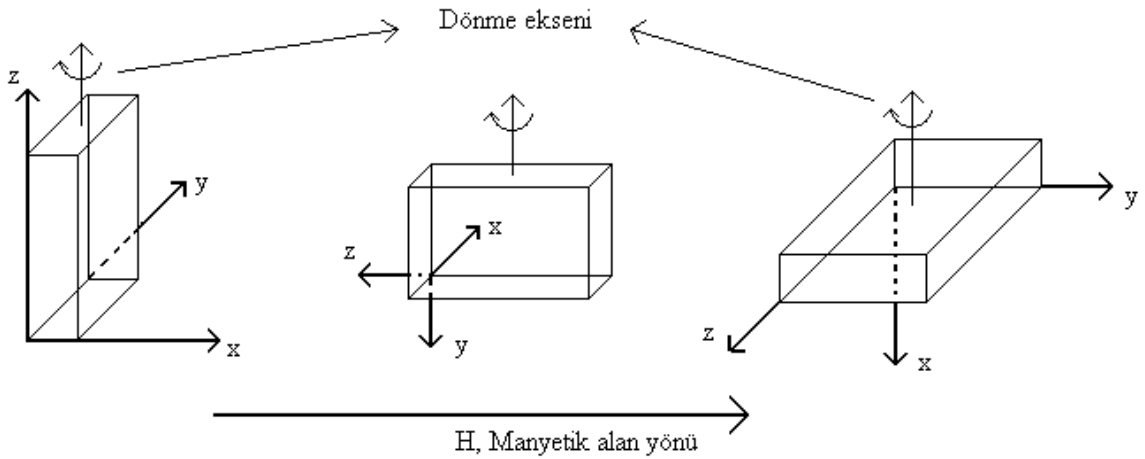
**Çizelge 3.1.** Çeşitli kristal sistemlerinin rastgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları

Kristal simetrisi	Özelliği	Site sayıları							
		Rastgele yönelimde	Eksen doğrultularında				Düzlemlerde		
			[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(100)	(111)
Triklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2	2	1	1	2	2	2	2
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	8	2	1	2	4	4	4	4
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-
	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ$	6	3	1	-	-	6	6	-
Hegzagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	12	3	1	-	-	6	6	-
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	12	3	3	6	4	6	6	12
	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	24	3	3	6	4	12	12	12

Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetrilerinden birine göre seçilir. İncelenecek kristal orthorombik, tetragonal veya kübik ise deneysel eksen takımı doğrudan  $(a,b,c)$  eksen takımıdır. Çünkü bu kristal



sistemlerinde eksen takımları birbirlerine diktir. Monoklinik kristal simetri yapısına sahip bir sistemde  $b$  ve  $c$  kristal eksenleri dik olduğu için bu eksenler deneysel eksen takımının iki eksenini oluşturur ve üçüncü eksen olarak da  $(bc)$  düzlemine dik doğrultu seçilir. Şayet bu doğrultu  $a^*$  olarak tanımlanırsa deneysel eksen takımı  $(a^*,b,c)$  olur. Triklilik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemez. Bu durumda kristalin  $b$  eksenini içeren düzlemde  $b'$ 'ye dik doğrultu  $a^*$  eksenini olarak belirlenir.  $(ba^*)$  düzlemine dik doğrultu da  $c^*$  olarak alınır. Böylece triklilik bir sistemde deneysel eksen takımı  $(b,a^*,c^*)$  olarak belirlenmiş olur. Uygun deneysel eksen takımının seçilmesinden sonra  $\bar{g}$  ve  $\bar{A}$  tensörlerinin bulunması için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır.



**Şekil 3.3.** EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile alınan EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Burada dikkate alınması gereken nokta,  $g$  ve  $A$  değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olmasıdır. Deneysel eksen takımı Şekil 3.3'deki gibi seçilirse  $\bar{g}^2$  tensörünün, alanın birinci düzlemde yönlendirilmesiyle  $g_{xx}^2$  ve  $g_{yy}^2$ , ikinci düzlemde yönlendirilmesiyle  $g_{zz}^2$  ve  $g_{xx}^2$ , üçüncü düzlemde yönlendirilmesiyle ise  $g_{yy}^2$  ve  $g_{zz}^2$  elemanları elde edilecektir. Buradan bir terimin iki farklı ekseninde aynen tekrarlandığı görülür. Hesaplama

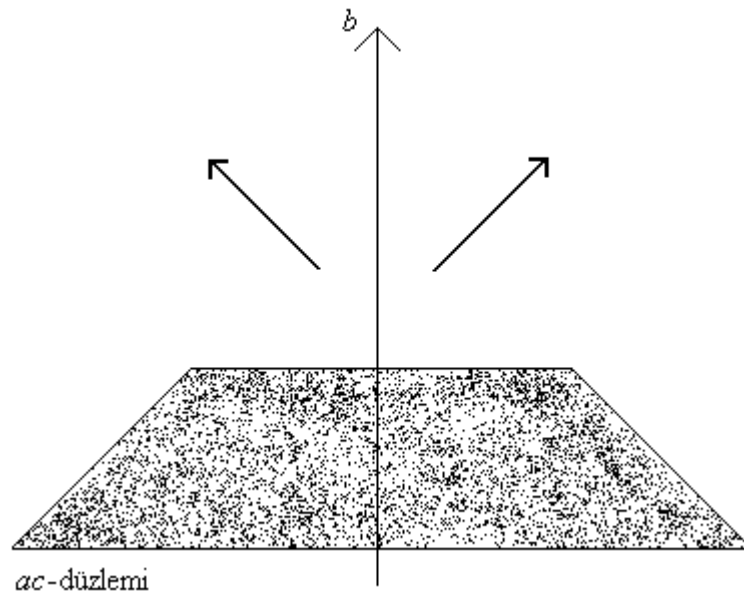
yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksendeki üç farklı çizgi aynı site'a ait olacaktır.

### 3.4.1. Site yarılmaması

Tek kristal incelemelerinde spektrumun birçok yönelimler için basit, bazı yönelimler içinse çok karmaşık olması sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. "Basit" kelimesiyle spektrumun simetrik ve aşırı ince yapı terimleriyle kolayca yorumlanabilmesi, "karmaşık" kelimesiyle de spektrumun asimetric ve basit durumdakinden çok daha fazla çizgiye sahip olduğu kastedilmektedir. Genellikle, bu durum bize kristalde manyetik olarak özdeş olmayan radikallerin varlığını gösterir. Bu radikaller kimyasal olarak özdeş, fakat farklı yönelimlere sahiplerdir. Bu nedenle, bu radikallerin spektrumları da manyetik alanın belirli bir yönelimi için farklı olacaktır. Radikallerin bağıl yönelimleri kristal simetrisiyle belirlenir. Kristal simetrisi genelde orijinal molekülünki ile aynıdır. Site yarılmamasının simetri davranışı kristal simetrisini yansıtır. EPR spektrumlarında kimyasal olarak farklı radikallerin üst üste binmesinden kaynaklanan yarılmalar da oluşabilir. Bu yarılmalar, site yarılmamasından aşırı ince yapı görünümündeki büyük farkların yanı sıra simetri özellikleri ile de ayırt edilebilir. Spektrumu site yarılmaması gösteren kristallerden en yaygın olanları monoklinik veya orthorombik simetriye sahip kristallerdir.

Bir kristalin temel simetrisi  $a, b, c$  birim hücre vektörlerinin uzunlukları ve onlar arasındaki  $\alpha, \beta, \gamma$  açılarıyla belirlenir. Bir monoklinik kristalde  $a \neq b \neq c$  ve  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 'dir.  $b$  eksenini iki katlı eksenidir. Site yarılmamasının manyetik alanın yönelimine göre nasıl değiştiğini anlamak için bir radikal çiftinin yönelimini iki vektör gibi düşünmek yararlı olacaktır. Örneğin, bu iki vektör çiftlenmemiş elektronun olduğu  $p$ -yörüngesinin eksenleri veya iki  $\alpha$ -protonunun bağ eksenleri olabilir. Şayet, iki vektör manyetik alanla eşit açılar yapmıyorsa iki radikal farklı spektrumlara sahip olacaklardır. Şekil 3.4, monoklinik bir kristalde site yarılmamasının anlaşılmasını sağlayan simetri özelliklerini göstermektedir.  $b$  eksenini sayfa düzleminde ve  $ac$ -düzlemi sayfa

düzlemine diktir.  $a$  ve  $c$  yönelimleriyle ilgili özel bir bilgiye ihtiyaç yoktur. İki radikalın yönelimini temsil eden vektörler koyu oklar ile gösterilmektedir ve bunlar sayfa düzleminde bulunmaktadır. Buradan  $b$ 'nin iki katlı olduğu açıkça görülmektedir. Manyetik alan  $b$ 'ye paralel ya da  $ac$  düzleminde herhangi bir yerde iki vektörle eşit açı yapıyorsa bu yönelimler için spektrumda site yarılmaları gözlemlenemeyecektir. Ancak diğer yönelimlerde site yarılmalarına rastlanılabilir.



**Şekil 3.4.** Monoklinik veya ortorombik bir kristalde site yarılmalarının tasviri

Site yarılmaları genellikle asimettir. Bu asimetri  $g$ -faktörünün anizotropisinden kaynaklanır. Serbest radikaller için bu genellikle küçüktür ve aşırı ince yapı analizinin esaslarını etkilemez; yani, site yarılmalarına sahip spektrumun her bir bileşeni kendi merkezi etrafında simettir (birinci mertebeden aşırı ince yapı yarılmaları). Asimetri, iki spektrum merkezinin bağıl olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Önce site yarılmalarının olmadığı yönelimdeki spektrum elde edilirse, site yarılmalarının gelişimi yönelim değiştirildikçe takip edilebilir.

Yaygın olarak karşılaşılan diğer bir durum ise orthorombik simetriye sahip kristallerde görülmektedir. Burada manyetik olarak farklı dört molekül vardır. Bu çeşit kristallerde

$a \neq b \neq c$  ve  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Yine Şekil 3.4'e bakarak bu durum açıklanabilir.  $b$  eksenini aynı kalır, fakat sayfa düzlemine bir  $a$  eksenini ve buna dik (sayfa düzleminin dışına doğru) bir  $c$  eksenini yerleştirilmelidir. Burada sayfa düzleminin dışında iki vektör ve sayfa düzleminin altında iki vektör olmak üzere dört vektör düşünülür. Bunlar  $ab$  düzlemine (sayfa düzlemine) göre simetrik olacaklardır.  $bc$  düzleminin de bir simetri düzlemi olduğu açıkça görülmektedir. Manyetik alanın rastgele bir yönelimi için dört site içeren bir spektrum olacaktır; ancak  $ab$ ,  $ac$  ya da  $bc$  düzlemlerinde radikaller manyetik olarak özdeş iki çift oluştururlar. Site yarılmasının olmadığı yönelimler, sadece manyetik alanın kristal eksenlerinden biri boyunca olduğu yönelimlerdir. Dört bağlaşım tensörünün köşegen dışı elemanları, site yarılmaları arasında bağıl olarak işaretlerin değişmesine rağmen, nümerik olarak özdeştirler.

### 3.5. Spektrumların alınması ve hesaplamalar

EPR spektrometresi ile deney yapılırken numunenin toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz numuneler 4-5 mm çapında kuartz tüplere konularak spektrumları alınır. Tek kristaller ise  $360^\circ$  dönebilen,  $1^\circ$  bölmeli bir gonyometrenin diamanyetik çubuğunun ucuna, paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumları alınır. Spektrumlar, tek kristalin birbirine dik üç eksen etrafında  $5^\circ$  ya da  $10^\circ$ lik adımlarla toplam  $180^\circ$  döndürülmesiyle kaydedilir.

Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedilmiştir. Her bir numunenin spektrumu alındıktan sonra mikrodalga frekansı için DPPH ( $g = 2,0036$ ) referans alınarak spektrometrenin frekans düzeltilmesi yapılmıştır.

### 3.5.1. Tek kristal ölçümlerinin hesaplamaları

Tek kristal spektrumlarında yönelime bağlı  $g$  ve  $A$  değerleri, en küçük kareler metodu ile  $g^2(\theta)$  ve  $A^2(\theta)$  ifadeleri ile uydurularak  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A^2}$  tensör elemanları elde edilmiştir. Bundan sonra  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A^2}$  tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile onların seçilen eksenlere göre yön kosinüsleri bulunmuştur. Bir spektrumda anizotropik birçok çizgi var ise, bu çizgilerin her birinin  $g^2(\theta)$  değerinin açıya göre grafikleri çizilir, değişim sinüsel olduğundan her bir eksendeki çizgiler çözümlenir ve tensör elemanları ayrı ayrı bulunur. EPR tekniğinde incelenen tek kristalde birden fazla site olması durumunda, her bir site çizgisini ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin  $g^2$  ve  $A^2$  grafikleri bilgisayar programı yardımı ile çizilmiştir (Karabulut 1998).

$Açı$	<i>I. Eksen</i>	<i>II. Eksen</i>	<i>III. Eksen</i>
$0^\circ$	a	b	c
$90^\circ$	c	a	b
$180^\circ$	a	b	c

Şimdi tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangilerine ait olduğunu bulmak istediğimizi düşünelim. İlk olarak akla gelen kriter  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  ve  $180^\circ$ lerde aynı spektrumun farklı eksenlerde tekrarlanmasıdır. Tekrarlanan bu spektrumları  $a$ ,  $b$  ve  $c$  harfleriyle temsil edersek bu spektrumların eksenlerde tekrarlanması yukarıdaki çizelgedeki gibidir. EPR deneycisi kristali ikinci eksene taktığı zaman  $90^\circ$ 'de aldığı spektrumu, birinci eksenle  $0^\circ$  açı yapan durum için aldığı spektrumla karşılaştırmak suretiyle kristali iyi yerleştirip yerleştirmedigine karar verilebilir. Aynı site çizgisi de bu çizelgeye göre eksenlerde tekrarlanmalıdır. İkinci kriter, çizgilerin tensör elemanlarına bakmak olacaktır. Eksen sistemi Şekil 3.3'deki gibi seçilerek birinci eksen  $\overline{g^2}$  tensörünün  $g_{xx}^2$  ve  $g_{yy}^2$ , ikinci eksen  $g_{zz}^2$  ve  $g_{xx}^2$ , üçüncü

eksende ise  $g_{yy}^2$  ve  $g_{zz}^2$  elemanları elde edilir. Buradan görüldüğü gibi, aynı terim iki farklı ekseninde tekrarlanır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgi aynı site'a aittir (Yerli 2002).

### 3.5.2. Toz spektrumların alınması ve hesaplamalar

Toz numunelerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle toz numunelerin spektrumu, her bir yönelimdeki spektrumların üst üste gelmesi şeklinde oluşur. EPR toz spektrumları çözümlenerek  $g$  ve  $A$ 'nın esas eksen değerlerine ulaşılır. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri numuneye safsızlık olarak ilâve edilen paramanyetik iyon ya da ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri kıyaslanarak toz spektrumları çözümlenir. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri farklı simetrik toz kristal spektrumlarında farklı şekillerde olur (Yerli 2002):

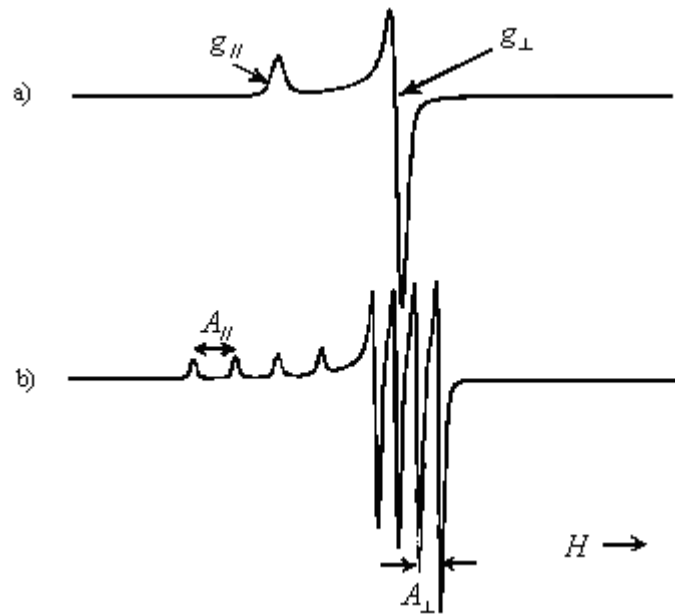
**Kübik simetri:** Tek kristal spektrumu ile toz spektrumu arasında fark yoktur. Alan rezonans çizgilerinin değişimleri  $g$ 'ye bağlıdır. Yani çizgilerin H alanı içerisindeki değişimi,  $g$ 'nin minimum ya da maksimum değeri ile belirlenir.

**Eksensel simetri:** EPR spektrumu, çizgi şiddetleri ve alana göre değişimleri birbirleriyle karşılaştırılabilen iki farklı çizgi grubu olarak gözlemlenmektedir (Şekil 3.5). Eğer çizgi genişliği aşırı ince yapı sabitinden küçükse, kristalin toz spektrumundan  $g$  ve  $A$  değerlerini ölçebiliriz. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin paralel olduğu durumdur ve buradan  $g_{\parallel}$  ve  $A_{\parallel}$  değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile kristal ekseninin dik olarak etkileşmesinden meydana gelir ve burada alan kristalle iki doğrultuda dik olarak etkileşir. Bu etkileşmeden dolayı çizgi şiddetlerinin dağılımı birinci grup çizgilerin şiddet dağılımlarının iki katını verir ve buradan  $g_{\perp}$  ve  $A_{\perp}$  değerleri hesaplanır. Bu simetride  $g$  ve  $A$ 'nın ortalama veya izotropik değerleri

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$$

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

şeklinde ifade edilir.



**Şekil 3.5.** Eksensel simetriye sahip toz spektrumu,

\*a) aşırı ince yapı yarılmaması yokluğunda b) aşırı ince yapı yarılmaması varlığında ( $I=3/2$ )

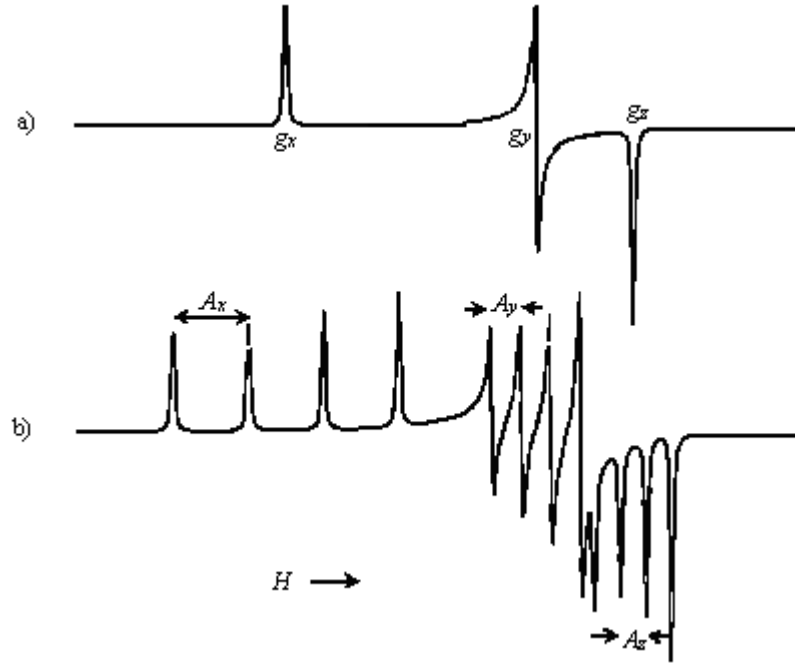
**Rombik simetri:** Bu simetri grubuna sahip toz spektrumlarında eğer aşırı ince yapı yarılmaları yok ise üç ayrı çizgi grubu oluşur (Şekil 3.6). Burada  $g_z > g_x > g_y$  olur ve  $g$ 'nin izotropik değeri ise,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$$

olur. Eğer spektrumda aşırı ince yapı yarılmaları mevcut ise, çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak, her grup bir dizi çizgi sayısı içerir ve buradan gruplara ait  $g$  ve  $A$  değerleri bulunur. İzotropik aşırı ince yapı değeri

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)$$

ile verilir.



**Şekil 3.6.** Rombik simetriye sahip toz spektrumu,  
\*a) aşırı ince yapı yokluğunda b) aşırı ince yapı varlığında ( $I=3/2$ )



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ Tek Kristalinin EPR Çalışması

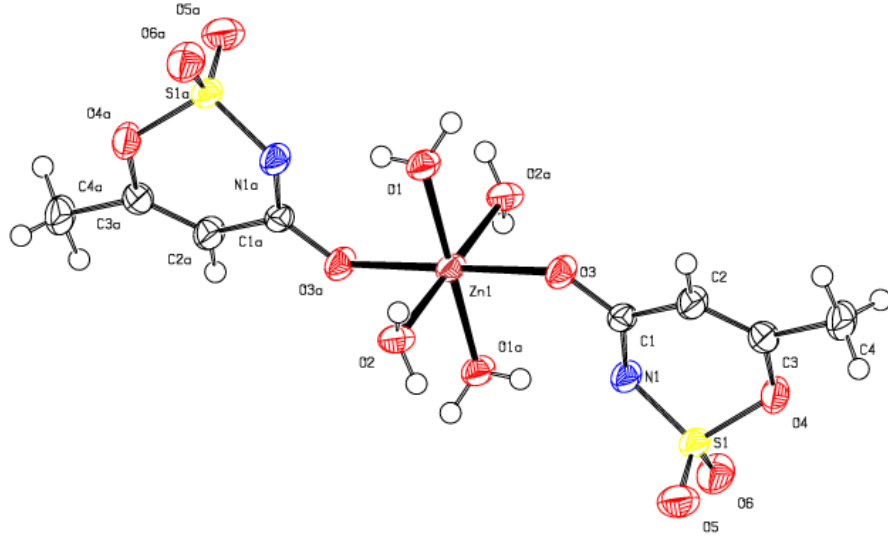
Acesülfamat iyonu (acs) farklı metal iyonları ile oluşan koordinasyon bağlarında kullanılabilen imino azot, halka oksijeni, bir karbonil ve iki sülfanil oksijeni gibi potansiyel donör atomlarına sahiptir. Koordinasyon özelliklerinde acesülfam'ın çeşitlilik potansiyeline rağmen, bir ligant olarak koordinasyon davranışı üzerine çok az araştırma bulunmaktadır. Kimyasal olarak acesülfam, sakarin bazı yapısal benzerlikler taşımaktadır ve bu nedenle acesülfam-metal komplekslerinin özellikleri, sakarin-metal kompleksleri için literatürde oldukça iyi nitelikte yayınlar bulunduğundan sakarinin koordinasyon kimyası ile kıyaslanabilir.

Diyamanyetik ev sahibi örgüye küçük konsantrasyonda paramanyetik safsızlık katkılanırılması, ev sahibi safsızlığın genel karakteristiklerindeki değişimleri belirlemeye yardımcı olur. Ayrıca bu sonuçlardan, paramanyetik geçiş metal iyonlarının veya serbest elektronun delokalizasyonu, faz geçişleri ve site simetrisi hakkındaki bilgilere ulaşılabilir (Anandalakshmi *et al.* 2004). Diyamanyetik ev sahibi örgülerde paramanyetik geçiş metal iyonu kompleksleri üzerindeki çalışmalar çok sayıda araştırmacı tarafından yapılmış ve yapısal özellikleri tartışılmıştır. Geçiş metal iyonları bir safsızlık olarak diyamanyetik ev sahibi örgüye katkılanırıldığında, elektrik alan ve komplekslerde çevre yapısının etkisi, simetri ve yapı hakkında bilgi veren en önemli tekniklerden biri olan elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi vasıtasıyla yerel simetri yapılarının belirlenebildiği paramanyetik merkezler oluşur. Çoğunlukla bu iyonlar ev sahibi örgüdeki diğer bazı çekirdeklerin yük eksiğini telafi ederek (compensating) iki ya da tek değerlikli katyonların yerini alırlar. Optik absorpsiyon, kristal alan parametreleri ve enerji seviyeleri hakkında bilgi veren kristaldeki geçiş iyonlarının elektronik yapısını çalışmada oldukça önemlidir. EPR ve optik absorpsiyon, örgüye katkılanırılan paramanyetik safsızlığın dinamik davranışının ve site simetrisinin incelenmesinde birbirlerini tamamlayıcı iki tekniktir (Kripal *et al.* 2005).

Yüksek spin durumundaki  $d^5$  iyonu  $Mn^{2+}$  'ın EPR çalışmaları, özellikle oktahedral koordinasyonda büyük oranda yapıldı (De Biasi *et al.* 2003).  $Mn^{2+}$  beş tane  $3d$  elektronuna sahiptir ve temel durumu  ${}^6S_{5/2}$ 'dir. Toplam yörünge açısal momentumu sıfır olduğundan paramanyetizmadan yalnızca elektron spinleri sorumludur. Bu yüzden spin-yörünge etkileşmesi olmaz ve dolayısıyla  $g$  değeri serbest elektrondaki değerine çok yakındır.  $Mn^{2+}$  iyonunun EPR spektrumu ince yapı ve aşırı ince yapıdan dolayı oldukça karmaşıktır. İnce yapı elektron spinlerinin birbirleriyle etkileşmesinden dolayı ortaya çıkarken, aşırı ince yapı elektron spinlerinin manganın çekirdek spini ile etkileşmesinden kaynaklanır. Bu iyonlarda sıfır alan yarımaları, çok küçük yapısal değişimlere karşı çok hassastır (Kripal *et al.* 2005). Kristal alan geometrisi ve kuvvetine karşı çok hassas olan yönelimi ve büyüklüğü nedeniyle sıfır alan tensörü, faz geçişlerinin ve site simetrilerinin çalışılması için bu iyonları ideal bir probe kılar. Safsızlık iyonu, örgüyü substituent (yerini alan) veya arayer (interstitial) atomu ya da her ikisi olarak işgal edebilir. Bu, geometrik koordinasyona ve iyon konsantrasyonuna bağlıdır (Padiyan *et al.* 2002; Shiyamala *et al.* 2003).

$Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristallerinin X-ışını kırınımı analizleri, kristal simetrisinin triklinik ve birim hücre parametrelerinin  $a = 5,1638 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,5338 \text{ \AA}$  ve  $c = 9,9583 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 74,325^\circ$ ,  $\beta = 81,112^\circ$  ve  $\gamma = 75,800^\circ$  olduğunu göstermektedir. Bu kristalin X-ışını kırınım tekniği ile belirlenmiş kompleks yapısı Şekil 4.1'de verilmektedir. Yapıda, iki katlı eksen üzerine yerleşmiş olan  $Zn(II)$  iyonu bazal düzlemi belirleyen dört su ligantına ve oktahedral ekseninde yerleşmiş olan iki tane tek dişli acesülfam ligantına karbonil grubunun oksijen atomları vasıtasıyla bağlanmıştır. Yapıdaki acesülfam ligantlarının sülfanil grupları birbirleriyle karşılıklı trans durumundadırlar.

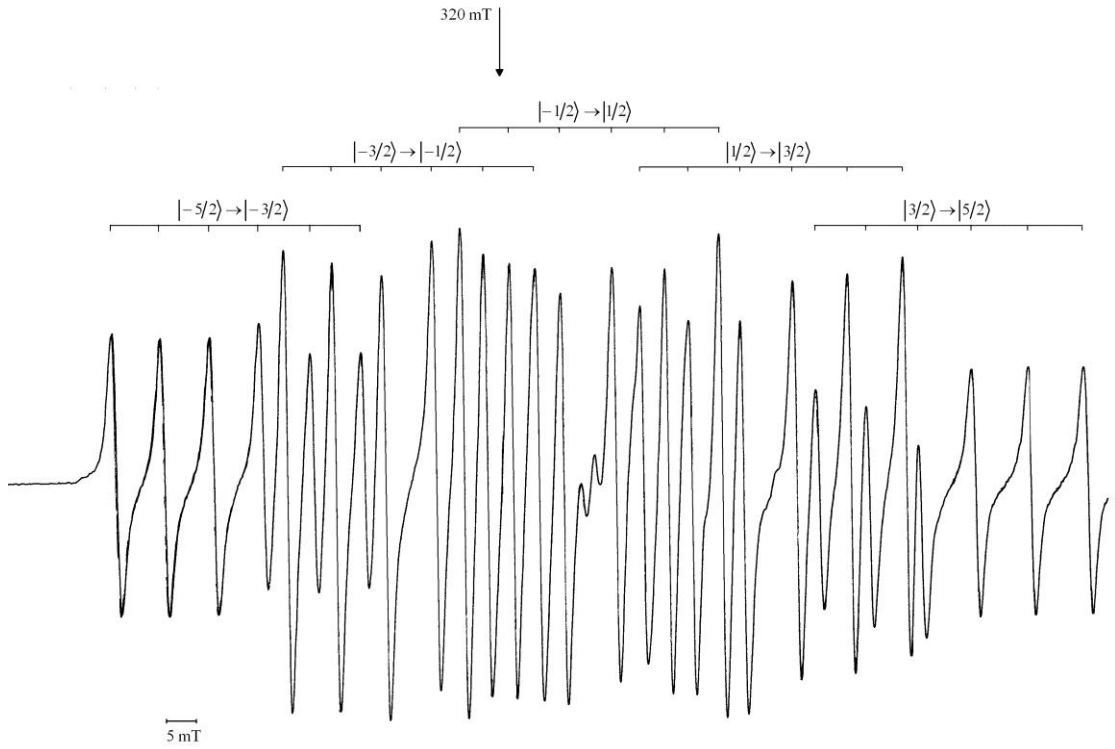
$Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin EPR spektrumları, karşılıklı olarak dik olan üç düzlemde ( $ab$ ,  $cb$  ve  $ca$ )  $0^\circ$  ve  $180^\circ$  aralığında,  $10^\circ$  'lik dönmeler için oda sıcaklığında alınmıştır. Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki kaymalar, DPPH ( $g = 2,0036$ ) sinyali referans alınarak düzeltilmiştir.



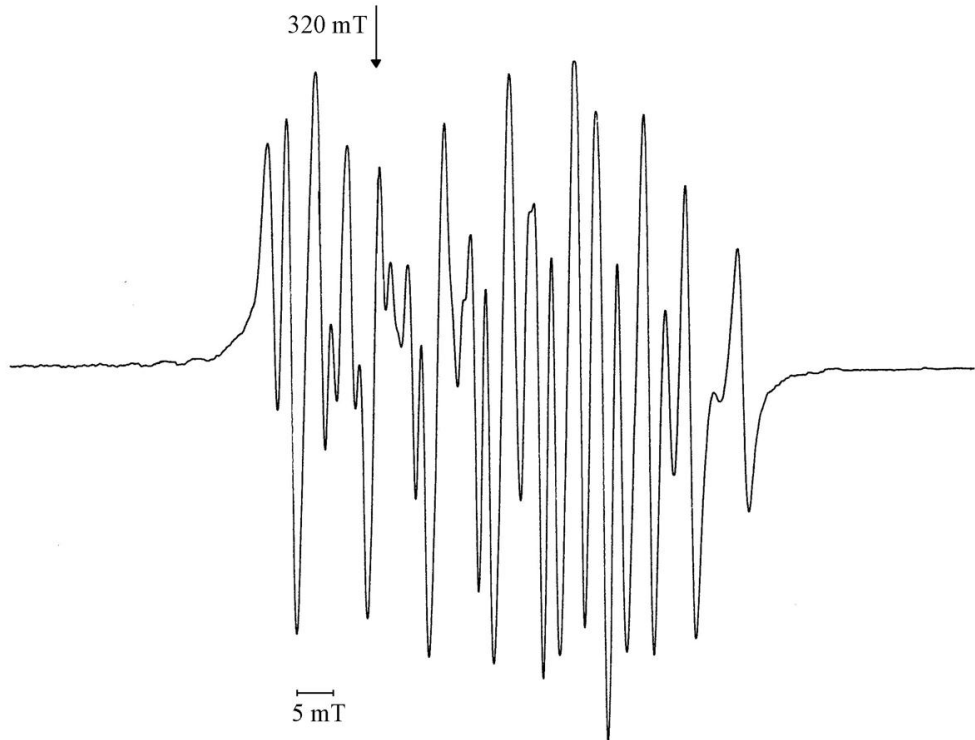
**Şekil 4.1.**  $Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin X-ışını kristalografi ile belirlenmiş kompleks yapısı

$5/2$ 'lik toplam spine sahip herhangi bir sistem, sıfır alan yarılmalarının söz konusu olmadığı durumda tek bir EPR çizgisi vermektedir. Manyetik alanın yokluğunda  $Mn^{2+}$ 'nın temel seviyesi spin-spin etkileşimi nedeniyle üç Kramer ikilisine yarılr. Kramer ikilileri Zeeman alanı tarafından kaldırılır ve bu spin seviyeleri arasındaki geçişler beş ince yapı çizgisi verir. Bu çizgilerin her biri aşırı ince yapı etkileşiminden dolayı altıya yarılr ve böylece spektrumlarda otuz çizgi gözlemlenir (Şekil 4.2). Manyetik alan  $ab$  düzleminde  $c$  eksenini ile  $0^\circ$ 'lik açı yaptığında alınan EPR spektrumu ise Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu yönelimde, aşırı ince yapı çizgilerinin üst üste geldiği spektrumdan anlaşılmaktadır.

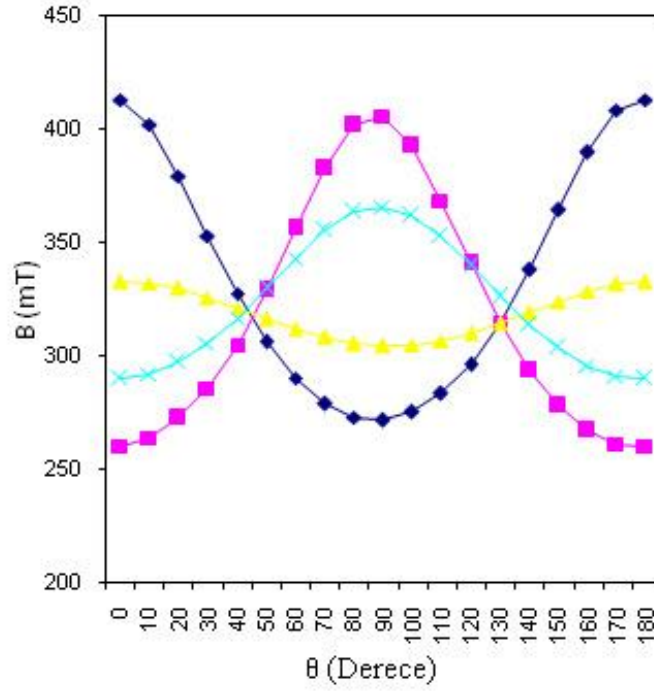
Spin-spin etkileşmesi nedeniyle ortaya çıkan ince yapı çizgilerinin açısal değişimi  $(3\cos^2\theta - 1)$  ifadesine göre olmaktadır (Şekil 4.4). Spektrumdaki yayılma  $\theta = 0^\circ$  için maksimumdur ve  $\theta$  arttıkça azalmaya başlar.  $(3\cos^2\theta - 1)$ 'nin sıfır olduğu yerde  $\theta \approx 45^\circ$  değerinde bükülür.  $(3\cos^2\theta - 1)$  negatif olmaya başladığında ince yapı çizgileri birbirlerini keserler. Yayılmada ikinci maksimum  $\theta = 90^\circ$  'de elde edilir. Bundan sonra  $90^\circ$  'den  $180^\circ$  'ye değişim öncekinin ayna simetrisi şeklinde devam eder. İnce yapı çizgilerinin açısal değişimi aşağıdaki spin-Hamiltonien'i kullanılarak analiz edilebilir.



**Şekil 4.2.**  $Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalin manyetik alan  $ac$  düzleminde  $b$  eksenini ile  $90^\circ$ 'lik açı yaptığında alınan EPR spektrumu



**Şekil 4.3.**  $Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin manyetik alan  $ab$  düzleminde  $c$  eksenini ile  $0^\circ$  'lik açı yaptığında alınan EPR spektrumu



**Şekil 4.4.**  $ac$  düzleminde dönen  $Mn^{2+}$  katkılanırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ .Mn tek kristali için ince yapı çizgilerine karşılık gelen manyetik alan şiddetinin oda sıcaklığındaki açısai değişim

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{zfs} + \mathcal{H}_{hf} \quad (4.1)$$

Burada  $\mathcal{H}_z$  Zeeman etkileşim terimi,  $\mathcal{H}_{zfs}$  ince yapı (sıfır alan yarılmaları) terimi ve  $\mathcal{H}_{hf}$  aşırı ince yapı etkileşim terimidir. Zeeman terimi

$$\mathcal{H}_z = g\beta\vec{B}\cdot\vec{S} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada  $\beta$  Bohr magnetonu,  $B$  dış manyetik alan vektörü,  $g$  spektroskopik yarıлма faktörü ve  $S$  etkin elektron spin vektörüdür. Ortorombik simetri için sıfır alan yarıлма terimi

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{zfs} = & D[S_z^2 - 1/3 S(S + 1)] + E(S_x^2 + S_y^2) \\ & + a/6[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - 1/5 S(S + 1)(3S^2 + 3S - 1)] \end{aligned} \quad (4.3)$$

olarak verilir [Abragam *et al.* 1970; Poole *et al.* 1972]. Burada  $D$  ve  $E$ , sırasıyla ikinci mertebeden eksensel ve rombik sıfır alan yarıma parametreleridir.  $a$  ise kübik yarıma parametresidir ve  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  kübik alan eksenleridir.

Aşırı ince yapı etkileşim terimi ise aşağıdaki gibidir.

$$\mathcal{H}_{hf} = A\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (4.4)$$

Burada  $A$  aşırı ince yapı sabitidir.

B manyetik alanında baskın olanın Zeeman etkileşimi olduğu varsayılarak müsaadeli geçişler

$$M = |\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$$

$$g\beta B = g\beta B_0 - [2D(3\cos^2\theta - 1) + 2pa] - 32\delta_1 + 4\delta_2 + \varepsilon_1$$

$$M = |\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle \quad (4.5)$$

$$g\beta B = g\beta B_0 - [D(3\cos^2\theta - 1) - 5pa] - 4\delta_1 + 5\delta_2 + \varepsilon_2$$

$$M = |\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$$

$$g\beta B = g\beta B_0 + 16\delta_1 - 8\delta_2 + \varepsilon_3$$

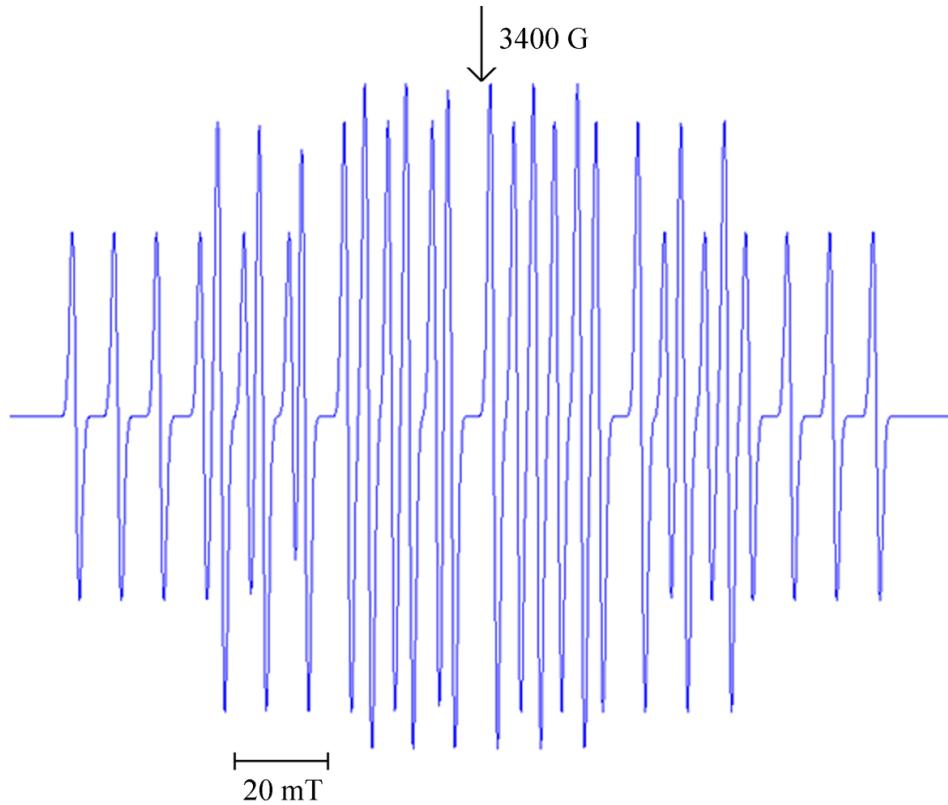
ile verilir. Burada  $B_0 = h\nu/g\beta$ , ince yapı terimleri sıfır olduğunda spektrumda görünen tek EPR çizgisinin alanıdır.

En küçük kareler programı ve (2.20) eşitlikleri kullanılarak spin-Hamiltonien parametreleri, çeşitli yönelimlerde kaydedilmiş spektrumlarından faydalanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan spin-Hamiltonien parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

$Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin, Çizelge 4.1'de verilen  $D$  ve  $E$  değerleri kullanılarak sıfır alan geçişlerinin açılmal değişimi simule edilmiş ve Şekil 4.5'de verilmiştir. İnce yapı geçişlerinin hesaplanan ve deneysel açılmal değişimleri arasındaki uyum Şekil 4.5'den gürmektedir.

**Çizelge 4.1.**  $Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalin EPR spektrumlarından elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri

$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$A_{xx}$	$A_{yy}$	$A_{zz}$	$D_{xx}$	$D_{yy}$	$D_{zz}$	$E$
2,1293	2,0569	1,9337	-29,8291	-97,7420	-89,6880	233	128,77	105,96	50



**Şekil 4.5.** Bruker Simfonia programı ve elde edilen EPR parametreleri kullanılarak yapılan  $Mn^{2+}$  katkılandırılmış  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin simule edilmiş EPR spektrumu

#### 4.2. Cu<sup>2+</sup> Katkılandırılmış DADT Tek Kristalinin EPR Çalışması

Bu çalışmada Cu<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış DADT tek kristali gonyometreye sırasıyla xy, xz ve yz düzlemlerinde takılarak 10°'lik adımlarla döndürülmek suretiyle EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında kristalin toz EPR spektrumu da alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde, tek kristalin bütün yönelimlerde çok sayıda çizgiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sayılabilen çizgi sayısı 48'dir ve bu da bize Cu<sup>2+</sup>'nin yapı içerisinde en az oniki kompleks merkezi oluşturduğu sunucunu vermektedir. Spektrum çizgileri, yönetime göre anizotropur ve çizgi genişlikleri de değişmektedir (Şekil 4.6.a). Bu değişim, kristalin üç dik düzlemde döndürülmesi esnasında çizgi genişliklerinin  $m_l$  bağımlılığı olmasından ve farklı merkez çizgilerinin üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında çizgilerin aşırı derecede anizotrop olması beklenilmektedir. Şekil 4.6.a'da Cu<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış DADTNP tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilmiş manyetik alan xz düzleminde ve z-ekseni ile 90°'lik açı yaptığı durumdaki, Şekil 4.6.b'de ise manyetik alan yz düzleminde ve y-ekseni ile 140°'lik açı yaptığı durumdaki EPR spektrumları ve Şekil 4.7'de toz spektrumu görülmektedir. Toz spektrumundan  $g_{xx} = 2.084$ ,  $g_{yy} = 2.058$ ,  $g_{zz} = 2.3480$  ve  $A_{xx} = 15.833$  G,  $A_{yy} = 41.667$  G,  $A_{zz} = 118.333$  G olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  ve  $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$  olduğu görülmektedir ve buradan da Cu<sup>2+</sup> iyonunun yerel simetrisinin ortorombik bir bozulmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Bu yüzden spektrumun analizi, Hamiltonien'de ortorombik parametreler kullanılarak yapılabilir (Abragam *et al.* 1970):

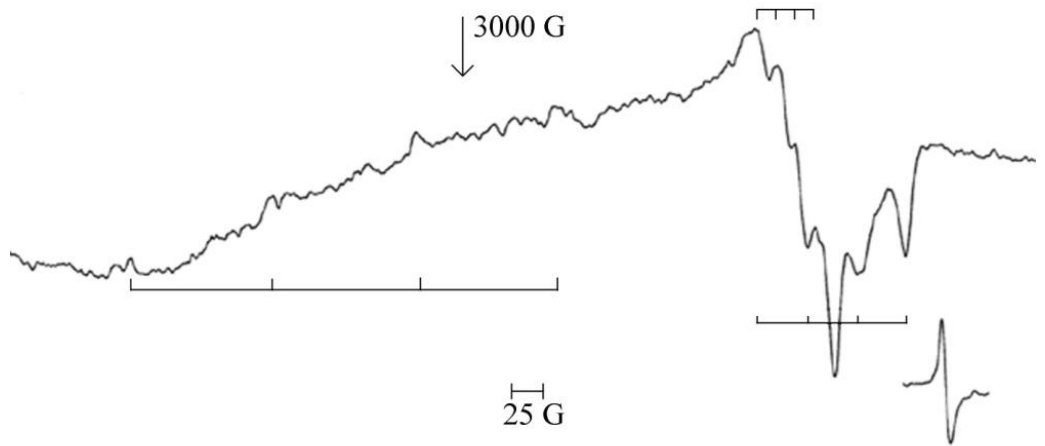
$$\mathcal{H} = \beta_e (g_{xx} B_x S_x + g_{yy} B_y S_y + g_{zz} B_z S_z) + A_{xx} S_x I_x + A_{yy} S_y I_y + A_{zz} S_z I_z \quad (4.6)$$

Burada  $\beta_e$  elektronun Bohr magnetonu,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  ve  $g_{zz}$ ,  $g$  tensörünün,  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$  ve  $A_{zz}$  aşırı ince yapı tensörünün esas eksen değerleridir.  $B_x$ ,  $B_y$  ve  $B_z$  manyetik alan bileşenleri;  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  ve  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  sırasıyla, elektron ve çekirdeğin spin operatörlerinin bileşenleridir. z eksen simetri eksen olarak alınmıştır. Çekirdek kuadrupol ve çekirdek Zeeman etkileşimlerine ait terimler, katkıları çok küçük olduğundan ihmal edilmişlerdir.





**Şekil 4.6.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış DADT tek kristalinin,  
 \*a) manyetik alan xz düzleminde ve x eksenine ile  $90^\circ$ lik b) manyetik alan yz düzleminde ve y-eksenine ile  $140^\circ$ lik açı yaptığı durumdaki EPR spektrumları



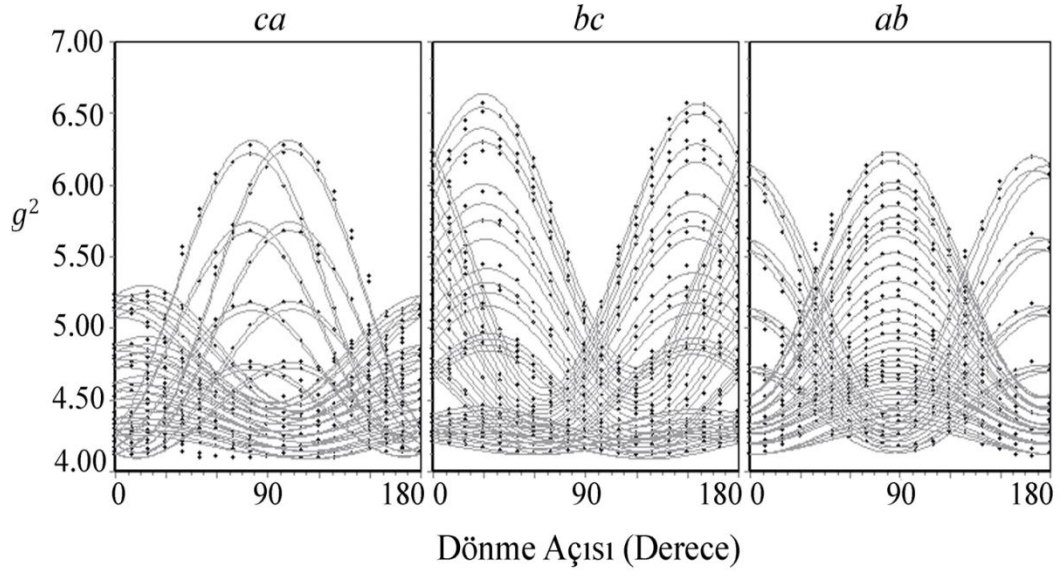
**Şekil 4.7.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilmiş toz spektrumu

**Çizelge 4.2.** Cu<sup>2+</sup> iyonunun katkılandırılmış DADT tek kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri

Site		$A_{xx}$ (G)	$A_{yy}$ (G)	$A_{zz}$ (G)	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
I Merkez	I	23.99	32.99	143.09	2.0316	2.0886	2.3531
	II	24.99	33.04	134.75	2.0296	2.0895	2.3412
	III	21.43	24.607	130.05	2.0311	2.0802	2.3210
	IV	23.56	33.08	132.85	2.0267	2.0809	2.3303
II Merkez	I	68.84	23.06	139.88	2.0783	2.1289	2.4047
	II	69.36	23.21	137.99	2.0745	2.1222	2.3991
	III	61.55	18.56	137.75	2.0846	2.1259	2.3888
	IV	60.87	17.71	137.26	2.0796	2.1181	2.3880
III Merkez	I	70.14	29.20	131.78	2.0682	2.1166	2.3807
	II	60.61	26.57	128.81	2.0678	2.1090	2.3744
	III	62.37	30.96	128.16	2.0736	2.1054	2.3684
	IV	62.83	29.35	124.77	2.0703	2.0993	2.3596
Toz Spektrum		41.67	15.83	118.33	2.0581	2.0841	2.3480

Alınan ölçülerden  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A^2}$  tensörleri elde edildikten sonra, tensörler köşegenleştirilmiş ve esas eksen değerleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

EPR spektrumlarında manyetik alana göre elde edilen çizgilerin açığa göre değişimlerinin simülasyonu bir bilgisayar programı yardımıyla yapılarak grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış DADT kristalinde oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin yönelime göre değişimleri

$\text{Cu}^{2+}$  oktahedral kristal alanda  $^2D$  durumunda bir  $d^9$  iyonudur. Kompleks yapı içindeki kristal alanda beş katlı dejenere olan  $d$  yörüngesini bir triplete ( $T_{2g}$ ) ve bir dublete ( $E_{2g}$ ) yarılar. Burada  $E_{2g}$  'nin simetrisi düşük olduğundan taban durum dalga fonksiyonu, oktahedral yapıdaki bozulmanın boyuna veya enine olmasına bağlı olarak ya  $|3z^2 - r^2\rangle$ 'ye ya da  $|x^2 - y^2\rangle$ 'ye dönüşür. Eğer simetri rombik veya daha düşük ise, temel durum dalga fonksiyonu ne  $|3z^2 - r^2\rangle$  ne de  $|x^2 - y^2\rangle$  biçiminde olur; ancak temel durum dalga fonksiyonu bu iki durumun karışımı biçiminde olacak ve bu karışım sebebiyle titreşim çiftlenimi ortaya çıkacaktır. Bu katkılardan başka, temel durum dalga fonksiyonuna spin-yörünge çiftlenimi nedeniyle triplet  $T_{2g}$  'den ve örgünün kovalens etkisiyle de ligantlardan katkı gelebilir. Bu karışık durumun dalga fonksiyonu,

$$\psi = \alpha'[\alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|3z^2 - r^2\rangle] \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlanır (Sroubek and Zdansky 1966). İfadede  $\alpha'^2$ , metalin  $d$  yörüngesinde elektronun bulunma ihtimali ve kovalentliğin bir ölçüsüdür.  $\alpha$  ve  $\beta$  normalizasyon katsayıları olup,

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

şartını sağlar. Verilen bir dalga fonksiyonu için triplet durumdaki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun  $g$  değerlerine birinci mertebeden katkılar ( $\lambda$  spin-yörünge çiftlenim sabiti,  $g_e = 2,0023$  serbest elektronun  $g$  değeri ve  $|xy\rangle$ ,  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  durumlarının temel duruma göre enerji yarılımları sırasıyla  $\Delta_{xy}$ ,  $\Delta_{xz}$  ve  $\Delta_{yz}$  olmak üzere)

$$\begin{aligned} g_x &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha + \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{yz}} \\ g_y &= g_e + 2\alpha'^2 \frac{\lambda(\alpha - \sqrt{3}\beta)^2}{\Delta_{xz}} \\ g_z &= g_e + 8\alpha'^2 \frac{\alpha^2 \lambda}{\Delta_{xy}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

şeklinde yazılır. Bu üç eşitlik  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  bilinmeyenleri için çözülebilir. Benzer şekilde  $\bar{g}$  ve  $\bar{A}$  tensörlerinin eş eksenli olması durumunda  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  'ya bağlı olarak ince yapı sabitleri,

$$\begin{aligned} A_x &= P_f \left[ \alpha'^2 \kappa + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_x - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) - \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right] \\ A_y &= P_f \left[ -\alpha'^2 \kappa + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_y - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha - \sqrt{3}\beta}{\alpha + \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{3}\beta}{14\alpha} (g_z - g_e) + \frac{4}{7} \sqrt{3} \alpha'^2 \alpha \beta \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$A_z = P_f \left[ -\alpha'^2 \kappa - \frac{4}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_z - g_e) - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_x - g_e) \right. \\ \left. - \frac{1}{14} \left( \frac{3\alpha + \sqrt{3}\beta}{\alpha - \sqrt{3}\beta} \right) (g_y - g_e) \right]$$

biçiminde yazılabilir. Burada  $P_f = g_e g_n \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$  olup serbest iyonun ince yapıya etki eden dipolar etkileşme katsayısı ( $P_f = 3,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ),  $\kappa$  ise Fermi-kontak parametresidir.  $g_x$ ,  $g_y$  ve  $g_z$ ,  $g$ 'nin esas eksen değerleridir. Denklem (4.10)  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\kappa$  gibi dört bilinmeyen niceliği içerir ve bu değerler Denklem (4.8)'deki normalizasyon ifadesi kullanılarak bulunabilir.

Denklem (4.10)'daki tek belirsizlik, deneyden elde edilemeyen  $A_x$ ,  $A_y$  ve  $A_z$  ince yapı parametrelerinin işaretidir. Bununla birlikte, bu problem  $\alpha'^2$  ve  $\kappa$ 'nın her ikisinin de pozitif olma gerçeğinden hareketle çözülebilir. Bunun için önce  $A_x$ ,  $A_y$  ve  $A_z$ 'nin işaretlerinin farklı kombinasyonları kullanılır ve sadece  $\alpha'^2$  ve  $\kappa$ 'yı pozitif yapan değerler alınır. Buradan hareketle düzlemde  $g$  değeri farkı  $\delta g = g_y - g_x$ , hesaplamayla ve deneysel olarak elde edilen değer ile karşılaştırılarak bulunur.  $g_x$  ve  $g_y$  değerleri arasındaki fark, aşağıdaki katkılar nedeniyle ortaya çıkmaktadır:

- ❖  $|3z^2 - r^2\rangle$  yörüngemsisi ile  $|x^2 - y^2\rangle$  yörüngemsisinin karışımı,
- ❖  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  durumlarının enerji yarılması ve
- ❖  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  durumlarının farklı değeriğe sahip olması.

Sadece birinci durumdan gelen katkı dikkate alınıp  $\Delta_{xz}$  ve  $\Delta_{yz}$  arasındaki fark ihmal edilirse, Denklem (4.9) kullanılarak  $g_x$  ve  $g_y$  için bir ifade elde edilebilir:

$$\delta g = \frac{-2\sqrt{3}\alpha\beta}{\alpha^2 + 3\beta^2} (g_x + g_y - 2g_e) \quad (4.11)$$

$\alpha$  ve  $\beta$ 'nin farklı değerleri için  $\delta g$  hesaplanır ve deneysel  $\delta g$  ile karşılaştırılır. En iyi uyumu gösteren parametreler doğru taban durum dalga fonksiyonunu temsil eder. Bu ifadelerin hepsi genelleştirilir ve  $|3z^2 - r^2\rangle$  veya  $|x^2 - y^2\rangle$  kısımlarından hangisinin baskın olduğuna bakılmaksızın kullanılır. Burada dikkat edilecek nokta  $A_{max}$  doğrultusu boyunca olan  $z$  doğrultusunun seçimidir. Bu taban durumu dalga fonksiyonu oktahedral eksenler ve  $\bar{g}$  ve  $\bar{A}$  tensör eksenlerinin kabul edilebilir bir aralıkta çakışması durumunda geçerlidir. Bu denklemler kullanılarak deneysel verilerden  $\alpha'^2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\kappa$  parametrelerinin en uygun değerleri bir bilgisayar programı ile hesaplanmıştır (Karabulut 1998).

#### 4.3. VO<sup>2+</sup> Katkılandırılmış DADT Tek Kristalinin EPR Çalışması

Bu çalışmada VO<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin EPR spektrumları sırasıyla  $xy$ ,  $xz$  ve  $yz$  düzlemlerinde yerleştirilerek 10°'lik adımlarla döndürülmek suretiyle oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında kristalin toz EPR spektrumu da alınmıştır. VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış DADT tek kristalinin  $xy$  düzlemi içinde seçilen birinci ekseninde 0° ve 140°'de ve  $yz$  düzleminde  $z$  eksenine paralel manyetik alan uygulandığında alınan spektrumların bütün yönelimlerde çok sayıda çizgiden meydana geldiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.9 ve 4.10). Sayılabilen çizgi sayısı 128'dir ve bu da bize VO<sup>2+</sup>'nin yapı içerisinde sekiz kompleks merkezi oluşturduğu sunucunu vermektedir. Şekil 4.11'de toz spektrumu görülmektedir. Toz spektrumundan  $g_{xx} = 1,9890$ ,  $g_{yy} = 1,9853$ ,  $g_{zz} = 1,9435$  ve  $A_{xx} = 66,429$  G,  $A_{yy} = 67,857$  G,  $A_{zz} = 188,929$  G olarak ölçülmüştür. Buradan, VO<sup>2+</sup> iyonunun yaptığı komplekslerin eksensel simetriye yakın rombik simetri gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden Hamiltonien eksensel parametreler için yazılarak spektrumun analizi yapılabilir (Abragam 1970):

$$\mathcal{H} = \beta_e g_{\parallel} B_z S_z + \beta_e g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (4.12)$$

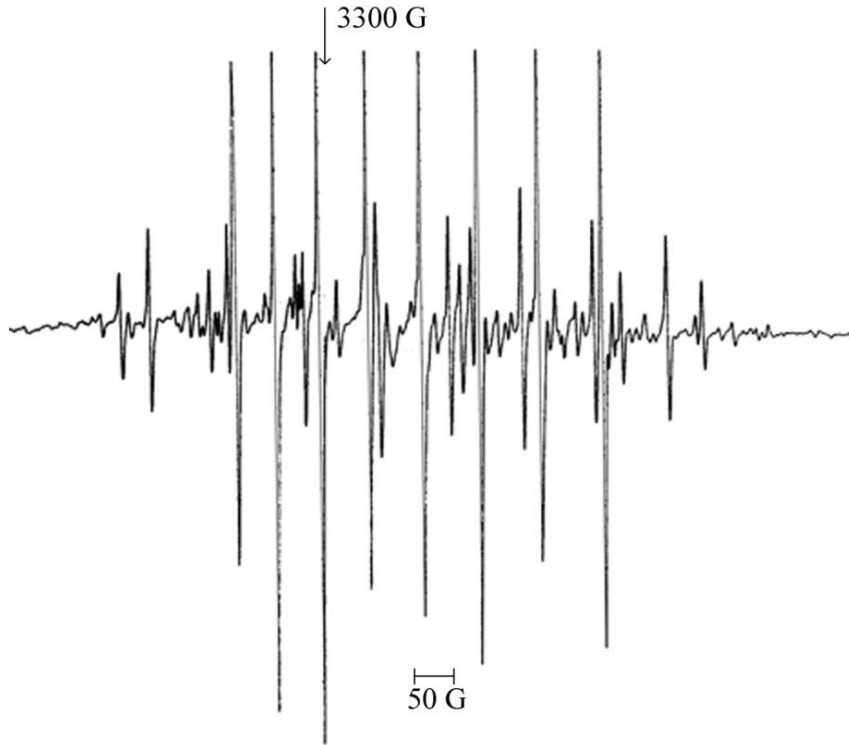
Burada  $g_{\parallel}$  ve  $g_{\perp}$   $g$  tensörünün paralel ve dik bileşenleri,  $A_{\parallel}$  ve  $A_{\perp}$  aşırı ince yapı tensörünün paralel ve dik bileşenleridir.

Paralel ve dik aşırı ince yapı çizgileri için spin-Hamiltonien'in çözümü,

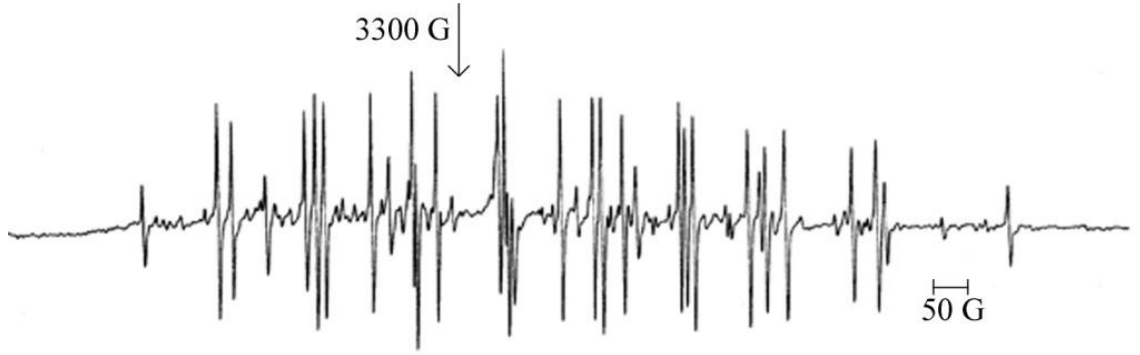
$$B_{\parallel}(m_I) = B_{\parallel}(0) - A_{\parallel}m_I - \frac{A_{\perp}^2[I(I+1) - m_I^2]}{2B_{\parallel}(0)} \quad (4.13.a)$$

$$B_{\perp}(m_I) = B_{\perp}(0) - A_{\perp}m_I - \frac{(A_{\perp}^2 + A_{\parallel}^2)[I(I+1) - m_I^2]}{4B_{\perp}(0)} \quad (4.13.b)$$

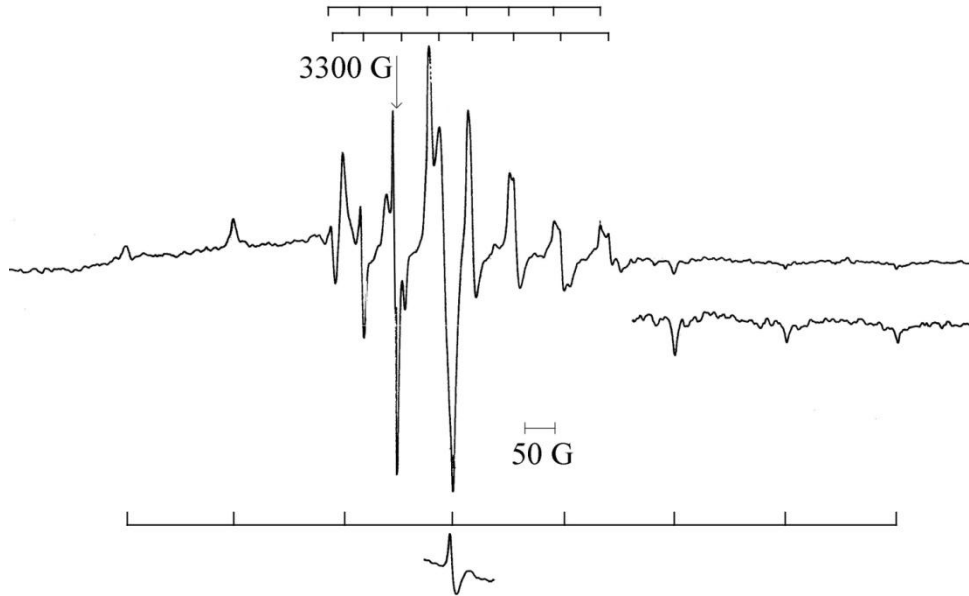
ifadeleriyle verilir. Burada  $m_I$  çekirdeğin manyetik kuantum sayısıdır ve vanadyum çekirdeği için  $\pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$  değerlerini alır.



**Şekil 4.9.**  $VO^{2+}$  iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin manyetik alan yz düzleminde ve z eksenini boyunca uygulandığında oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu



**Şekil 4.10.** VO<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin manyetik alan xy düzleminde ve y eksenine 140°'lik açı yaptığında oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu



**Şekil 4.11.** VO<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış DADT tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilmiş toz spektrumu

Ayrıca paralel ve dik bileşenler için  $g$  değerlerine karşılık gelen spektrumun merkez değerleri olan  $B_{\parallel}(0)$  ve  $B_{\perp}(0)$ ,

$$B_{\parallel}(0) = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta_e} \quad (4.14.a)$$

$$B_{\perp}(0) = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta_e} \quad (4.14.b)$$



olarak tanımlanır. Burada  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  mikrodalga frekansdır.

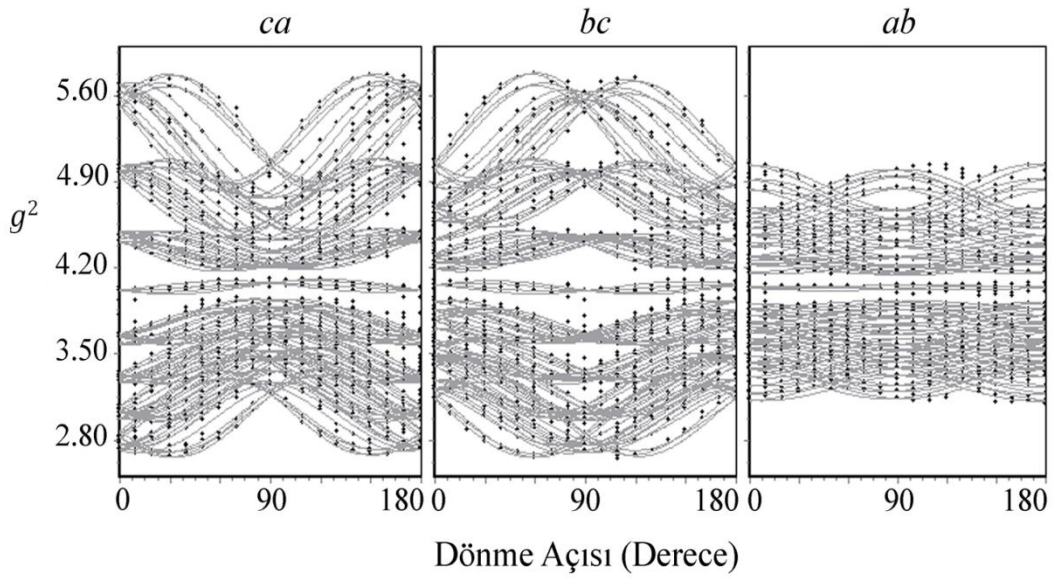
Alınan ölçümlerden  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A^2}$  tensörleri elde edildikten sonra, tensörler köşegenleştirilmiş ve esas eksen değerleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu analiz bütün çizgi şiddetlerinin neredeyse eşit olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış DADT tek kristalinin spin-Hamiltonien parametreleri

Site		$A_{xx}(G)$	$A_{yy}(G)$	$A_{zz}(G)$	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
I Merkez	I	71.65	80.01	198.18	2.0008	1.9805	1.9372
	II	75.06	78.46	195.77	2.0002	1.9793	1.9371
	III	74.229	89.531	198.078	2.0001	1.9831	1.9406
	IV	76.185	87.138	196.989	2.0006	1.9864	1.9379
II Merkez	I	70.60	82.11	197.53	2.0004	1.9802	1.9422
	II	71.50	82.68	196.83	2.0007	1.9809	1.9403
	III	70.65	74.71	194.88	2.0005	1.9873	1.9476
	IV	68.39	71.44	192.22	2.0009	1.9860	1.9456
III Merkez	I	74.18	84.92	192.65	1.9981	1.9847	1.9419
	II	74.96	84.99	191.23	1.9942	1.9799	1.9484
	III	66.17	75.87	187.90	1.9982	1.9775	1.9442
	IV	65.95	74.80	189.45	1.9962	1.9814	1.9448
IV Merkez	I	68.07	72.13	186.40	1.9913	1.9855	1.9405
	II	68.65	70.14	186.79	1.9903	1.9889	1.9462
	III	72.114	78.271	189.241	1.9974	1.9864	1.9466
	IV	69.907	77.872	187.675	1.9938	1.9884	1.9479
Toz Spektrum		66.429	67.857	188.929	1.9890	1.9853	1.9435

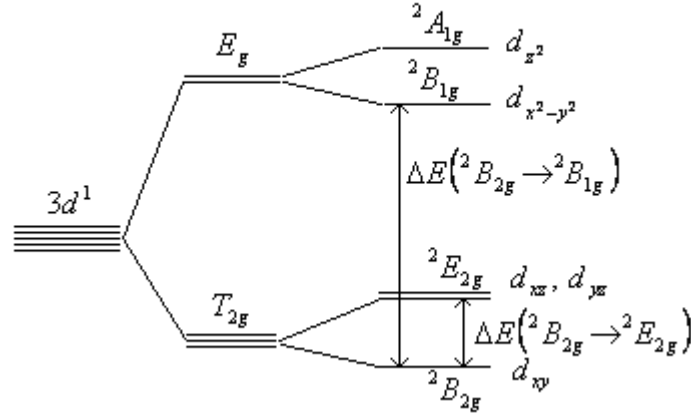
Bu da gözlemlenen site'ların hemen hemen eşit sayıda  $VO^{2+}$  safsızlığı içerdiğini anlamına gelmektedir.

EPR spektrumlarında manyetik alana göre elde edilen çizgilerin açığa göre değişimlerinin simülasyonu bir bilgisayar programı yardımıyla yapılarak çizilen grafik Şekil 4.12'de görülmektedir.



**Şekil 4.12.**  $VO^{2+}$  katkılandırılmış DADTNP kristalinde oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin yönelime göre değişimleri

Oktahedral simetride  $3d^1$  iyonunun taban durumu konfigürasyonu Şekil 4.13'de görülmektedir. Beş katlı dejenere durumdaki  $3d^1$  elektronik seviyesi, oktahedral alanda üç katlı dejenere olan  $T_{2g}$  ve iki katlı dejenere olan  $E_g$  durumlarına yarılr. Fakat ligantların ve diğer çevre yapılarının oluşturduğu kristal alan (elektrik alan) nedeniyle simetri, kısmen tetrahedral bir bozulmaya uğrar ve düzeyler tekrar yarılr. Bu durum kompleksin taban durumudur. Temel durum, şekilde görüldüğü gibi  $d_{xy}$ 'dir. Uyarılmış durumun elektronları  $E_g$  simetrisinde bulunacaktır (Teh Fu Yen *et al.* 1969).



**Şekil 4.13.** Oktahedral simetride  $3d^1$  iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı

Temel durum ile uyarılmış durum arasında beklenen geçişler Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu geçişler  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$  düzeyleri arasındadır. Yerleştiği çevrede eksensel simetri özelliği gösteren  $VO^{2+}$  iyonunun Spin-Hamiltonieni denklem (4.12)'deki gibidir.  $S = 1/2$  için Zeeman ve Kuadropol terimleri çok küçük olacağından dikkate alınmamıştır. Bu şartlar altında pertürbasyon teorisi kullanılarak rezonans alan için spin-Hamiltonienin çözümü,

$$B_m = B_0 + \kappa m_I - \frac{A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{4B_0 g^2} \left[ \frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2}{\kappa^2 g^2} + 1 \right] [I(I+1) - m_I^2] - \frac{m_I^2}{2B_0} \left[ \frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2 g_{\perp}^2}{\kappa g^2} \right]^2 - \left[ \frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right]^2 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (4.15)$$

olarak bulunur. Bu çözüm, Denklem (4.13.a) ve (4.13.b) ile verilen ifadelerin bir başka biçimidir. Burada,  $m_I = \pm 7/2$  arasında değerler alır.  $B_0 = hv/g\mu_B$  ve  $\theta$  manyetik alan ile kompleksin  $z$  eksenine (simetri eksenine) arasındaki açı olmak üzere  $g$  ve aşırı ince yapı değerleri, sırasıyla,

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (4.16.a)$$

ve

$$\kappa^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (4.16.b)$$

olarak tanımlanır.  $\bar{A}$  ve  $\bar{g}$  tensörlerinin z eksenleri, Vanadil komplekslerinin V=O bağı doğrultusundadır. Denklem (4.15)'den hareketle moleküler yörünge katsayıları,

$$g_{\parallel} = g_e \left( 1 - \frac{\lambda 4 \alpha^2 \gamma^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right)$$

$$g_{\perp} = g_e \left( 1 - \frac{\lambda 4 \alpha^2 \gamma^2}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right) \quad (4.17)$$

$$A_{\parallel} = -P \left( \frac{4}{7} + \kappa + \frac{3}{7} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow E_g)} \right)$$

$$A_{\perp} = P \left( \frac{2}{7} - \kappa - \frac{3}{14} \frac{\lambda}{\Delta E(B_{2g} \rightarrow B_{1g})} \right)$$

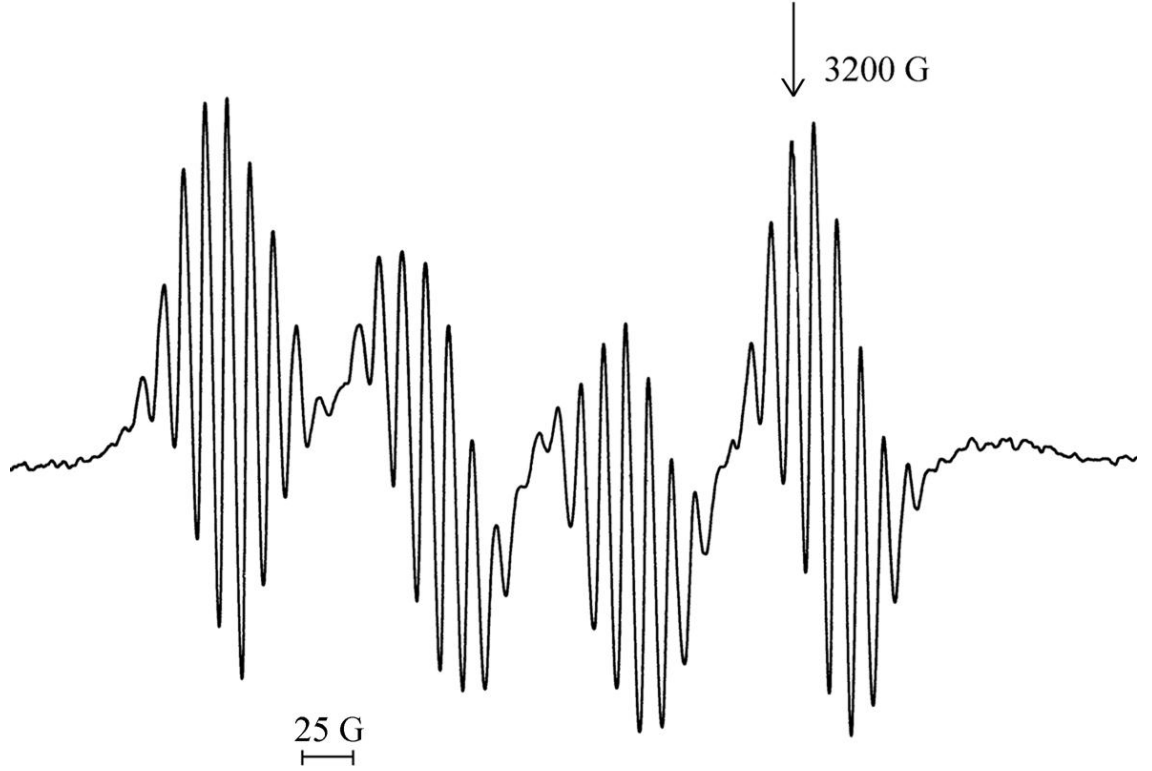
şeklinde elde edilir (Teh Fu Yen *et al.* 1969). Burada  $1 - \alpha^2$  ve  $1 - \gamma^2$  sırasıyla  $|x^2 - y^2\rangle$ ,  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  yörüngemsilerine karşılık gelen ve dalga fonksiyonlarına çok küçük katkılar getiren kovalentlik katsayılarıdır.  $1 - \alpha^2$ ,  $|x^2 - y^2\rangle$  yörüngemsisinin bağ katsayısıdır ve düzlem içindeki  $\sigma$  bağıını temsil eder.  $1 - \gamma^2$ ,  $|xz\rangle$  ve  $|yz\rangle$  yörüngemsilerinin bağ katsayılarıdır ve düzlem dışı  $\pi$  bağlarının ölçüsüdür.  $\kappa$ , Fermi kontak parametresidir ve vanadyum çekirdeğinin eşlenmemiş elektron yoğunluğunun ölçüsüdür.  $P = 2,0023 g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$  değeri eşlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı dağılımının ölçüsüdür ve  $\lambda$  spin-yörünge çiftlenim katsayısı olup değeri  $170 \text{ cm}^{-1}$ 'dir (Carrington and McLachlan 1969).

#### 4.4. $\text{Cu}^{2+}$ Katkılandırılmış Cdsac+4mim Tek Kristalinin EPR Çalışması

Bu çalışmada  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılmış Cdsac+4mim tek kristali goniometreye sırasıyla xy, xz ve yz düzlemlerinde takılarak  $10^\circ$ lik adımlarla döndürülmek suretiyle EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir.  $\Delta M_s = \pm 1$  ve  $\Delta M_I = 0$  seçim kurallarını sağlayan dört adet izinli geçiş, eşlenmemiş elektronun çekirdek spini  $I = 3/2$  olan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış Cdsac+4mim tek kristalinin EPR spektrumları incelendiğinde tek kristalin bütün yönelimlerde çok sayıda çizgiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan incelemelerde spektrumlarda  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna ait iki merkez oluşturan dört site'a rastlanmıştır. Site'lardan biri üzerinde belirlenen ve bağlı çizgi şiddetleri 1 4 10 16 19 16 10 4 1 olan dokuz çizgi ligantların yapısında bulunan dört özdeş azot atomundan kaynaklanan superhyperfine (süper aşırı ince yapı) yarılmalarından dolayıdır ve spektrumlardaki çizgi sayısının çokluğunun sebebidir. Spektrum çizgileri yönelime göre değişmektedir, yani anizotropudur ve çizgi genişlikleri de yönelime bağlılık göstermektedir (Şekil 4.14-15). Şekil 4.16'da ise kristalin oda sıcaklığında alınan toz spektrumu verilmiştir. Toz spektrumundan I. merkez için  $g_{\parallel} = 2,264$ ,  $g_{\perp} = 2,050$  ve  $A_{\parallel} = 116,667$  G,  $A_{\perp} = 44,333$  G ve II. merkez için ise  $g_{\parallel} = 2,285$ ,  $g_{\perp} = 2,039$  ve  $A_{\parallel} = 124,667$  G,  $A_{\perp} = 77,333$  G olarak ölçülmüştür. Toz spektrumunda düşük alan bölgesinde çizilmiş olan geniş zarf, EPR tek kristal spektrumlarında gözlemlenen ikinci merkezi göstermektedir. Bu değerlerden  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun eksensel simetriye sahip bir kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Bu yüzden Hamiltonien eksensel parametreler için yazılarak spektrumun analizi yapılabilir (Abragam 1970):

$$\mathcal{H} = \beta_e g_{\parallel} B_z S_z + \beta_e g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (4.18)$$

Burada  $g_{\parallel}$  ve  $g_{\perp}$   $g$  tensörünün  $A_{\parallel}$  ve  $A_{\perp}$  ise  $A$  tensörünün paralel ve dik bileşenleridir. Paralel ve dik aşırı ince yapı çizgileri için spin-Hamiltonien denkleminin çözümü,



**Şekil 4.14.** Cdsac+4mim tek kristalinin  $bc$  ekseninde 0 derecedeki EPR spektrumu

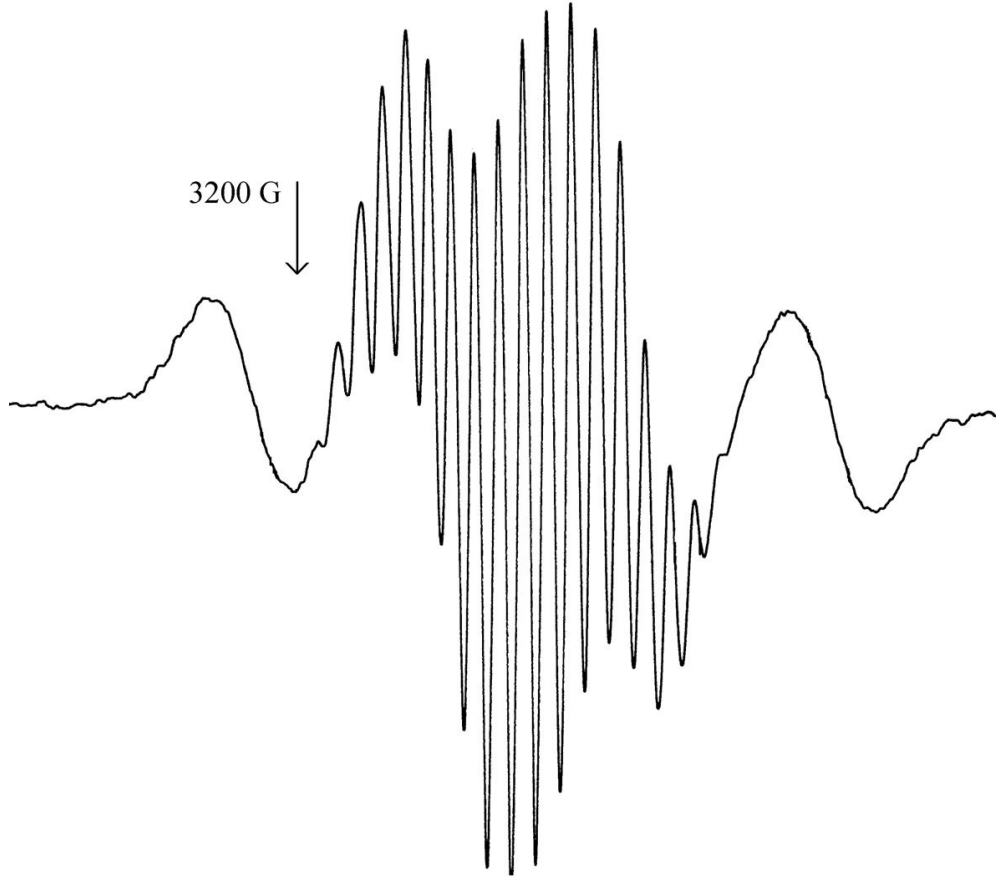
$$B_{\parallel}(m_I) = B_{\parallel}(0) - A_{\parallel}m_I - \frac{A_{\perp}^2[I(I+1) - m_I^2]}{2B_{\parallel}(0)} \quad (4.19.a)$$

$$B_{\perp}(m_I) = B_{\perp}(0) - A_{\perp}m_I - \frac{(A_{\perp}^2 + A_{\parallel}^2)[I(I+1) - m_I^2]}{4B_{\perp}(0)} \quad (4.19.b)$$

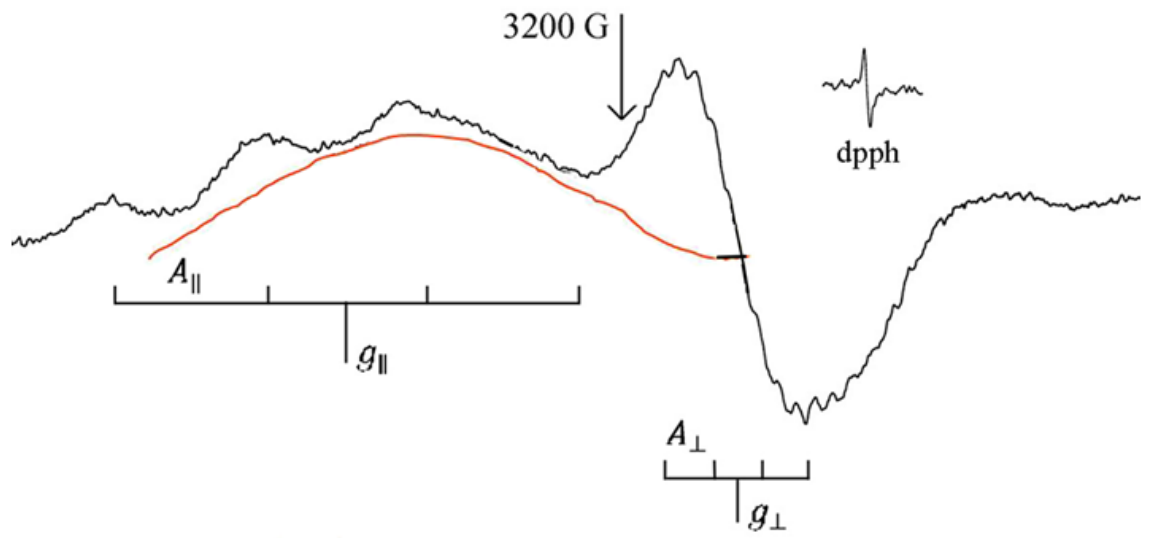
ifadeleriyle verilir (Wertz *et al.* 1993). Burada  $m_I$  çekirdeğin manyetik kuantum sayısıdır ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için  $\pm 3/2, \pm 1/2$  değerlerini alır. Paralel ve dik bileşenler için  $g$  değerlerine karşılık gelen spektrumun merkez alan değerleri olan  $B_{\parallel}(0)$  ve  $B_{\perp}(0)$ ,

$$B_{\parallel}(0) = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta_e} \quad \text{ve} \quad B_{\perp}(0) = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta_e} \quad (4.20)$$

olarak tanımlanır. Burada  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  mikrodalga frekansıdır.



Şekil 4.15. Cdsac+4mim tek kristalinin  $a^*b$  ekseninde 0 derecedeki EPR spektrumu



Şekil 4.16. Cdsac+4mim tek kristalinin oda sıcaklığında alınan toz spektrumu

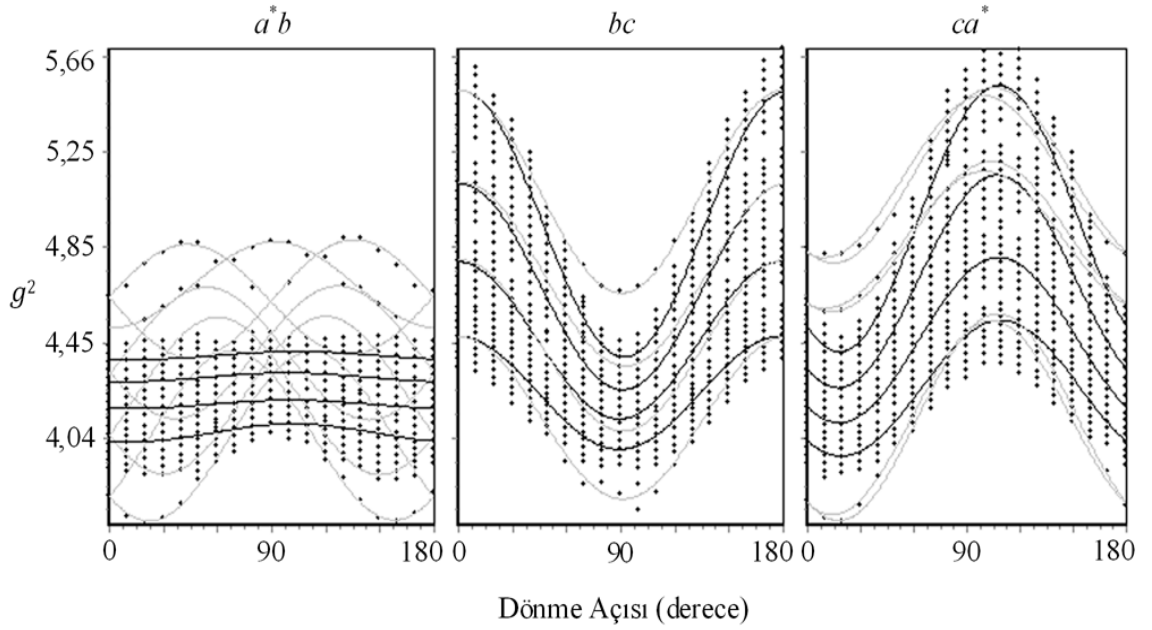
Spin-Hamiltonien parametreleri, spektrumdan ölçülen değerler ve (4.19) eşitlikleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

EPR spektrumlarından manyetik alana göre elde edilen çizgilerin açığa göre değişim grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Gözlemlenen dört site'in üçü için aşırı ince yapı geçiş çizgileri monoklinik sistemin  $bc$  ve  $ca^*$  düzlemlerinde ayırt edilebilirken dördüncü site'a ait çizgiler bu düzlemlerde, çizgi sayısındaki çokluk nedeniyle ayırt edilememektedir.  $a^*b$  düzleminde ise bu site'in aşırı ince yapı çizgilerinden ancak bir tanesi gözlemlenebilmektedir. Bundan dolayı bu site'a ait  $g$  ve  $A$  değerlerini belirlemek mümkün olmamıştır. Spektrumlarda aynı merkeze ait olan site çizgilerinin monoklinik simetrisinin yapısına uygun olarak  $bc$  düzleminde yani monoklinik ekseninde çakışmaları nedeniyle, süper aşırı ince yapı yarılımları dikkate alınmadığında, yalnızca iki merkeze ait sekiz çizgi, yani dört çizginin iki takımı görülmektedir.

**Çizelge 4.4.**  $Cu^{2+}$  katkılı  $Cdsac+4mim$  tek kristalinin spin-hamiltonien parametreleri ve yön kosinüsleri

Merkez	$g$	Yön Kosinüsleri			$A$ (G)	Yön Kosinüsleri		
		$a$	$b^*$	$c$		$a$	$b^*$	$c$
I	$g_x = 2,046$	0,9087	-0,3886	-0,1528	$A_x = 50,847$	0,6411	0,7599	0,1072
	$g_y = 2,040$	0,4168	0,8650	0,2794	$A_y = 45,322$	0,7626	-0,6152	-0,2001
	$g_z = 2,243$	0,0236	-0,3176	0,9480	$A_z = 104,173$	0,0861	-0,2101	0,9739
II site I	$g_x = 2,044$	0,9995	-0,0306	0,0019	$A_x = 131,960$	-0,0724	0,8601	0,5049
	$g_y = 2,036$	0,0283	0,9463	0,3219	$A_y = 111,540$	0,9966	0,0825	0,0025
	$g_z = 2,241$	-0,0117	-0,3217	0,9468	$A_z = 92,246$	0,0395	-0,5034	0,8631
II site II	$g_x = 2,043$	0,9986	-0,0525	-0,0071	$A_x = 132,123$	-0,1866	0,8592	-0,4916
	$g_y = 2,033$	0,0518	0,9402	0,3366	$A_y = 111,063$	0,9815	0,1417	0,1289
	$g_z = 2,245$	-0,0110	-0,3365	0,9416	$A_z = 92,898$	-0,0432	-0,4916	0,8698
toz site I	$g_{\parallel} = 2,264$	-	-	-	$A_{\parallel} = 116,667$	-	-	-
	$g_{\perp} = 2,050$	-	-	-	$A_{\perp} = 44,333$	-	-	-
site II	$g_{\parallel} = 2,285$	-	-	-	$A_{\parallel} = 124,667$	-	-	-
	$g_{\perp} = 2,039$	-	-	-	$A_{\perp} = 77,333$	-	-	-





**Şekil 4.17.** Cdsac+4mim tek kristalinin oda sıcaklığında gözlemlenen çizgilerin açığa bağlı değişimi

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu oktahedral kristal alanda  ${}^2D$  durumunda bir  $d^9$  iyonudur. Ancak,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları için mükemmel bir oktahedral simetriye sahip kompleks yoktur; çünkü, kübik simetri dejenere  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesindeki bir elektron boşluğu (hole) tarafından bozulur ve bu durum tetragonal veya ortorombik bozulmaya sebep olur. Elde edilen  $g_{\parallel}$  ve  $g_{\perp}$  değerleri, z- eksenini boyunca uzatılmış bir oktahedronun altı oksijen ligandı tarafından koordine edilmiş  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarına ait karakteristik değerlerdir. Bozulmanın biçimi moleküler yörünge hesaplaması sonunda belirlenecektir.

Çizelge 4.4'deki değerler dikkate alındığında  $g_{zz} > g_{xx} > g_{yy}$  olduğundan  $R = (g_{xx} - g_{yy}) / (g_{zz} - g_{xx})$  olarak ifade edilen  $R$  oranı hesaplanabilir. Bu oran,  $R < 1$  için eşlenmemiş elektronun  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde,  $R > 1$  için ise  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde bulunma olasılığını göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucu  $R_I = 0,0336$ ,  $R_{II-I} = 0,0406$  ve  $R_{II-II} = 0,0501$  bulunmuş olup eşlenmemiş elektron zamanının çoğunu her üç komplekste de  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirmektedir.

Temel durum dalga fonksiyonu  $|x^2 - y^2\rangle$  ve  $|3z^2 - r^2\rangle$  durumunun karışımı biçiminde olacak ve bu karışım sebebiyle titreşim çiftlenimi ortaya çıkacaktır. Bu katkılardan başka, temel durum dalga fonksiyonuna spin-yörünge çiftlenimi nedeniyle triplet  $T_{2g}$ 'den ve örgünün kovalens etkisiyle de ligantlardan katkı gelebilir. Bu karışık durumun dalga fonksiyonu,

$$\psi = \alpha'[\alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|3z^2 - r^2\rangle] \quad (4.21)$$

şeklindedir. İfadedeki parametreler daha önce tanımlandıkları gibidir.

Eksensel simetriye sahip olan bir  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksi için uyarılmış triplet durumda  $g$  değerlerine birinci mertebeden katkılar  $g_{xx} \approx g_{yy} = g_{\perp}$  ve  $g_z = g_{\parallel}$  olmak üzere,

$$g_{\perp} = g_e + \frac{2\alpha^2 \lambda \alpha'^2}{\Delta_{yz}} \quad (4.22)$$

$$g_{\parallel} = g_e + \frac{8\alpha^2 \lambda \alpha'^2}{\Delta_{xy}}$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada  $g_e$  serbest elektronun  $g$  değeri ve  $\lambda$  spin-yörünge çiftlenim sabitidir.  $\Delta_{xy}$  ve  $\Delta_{yz}$  ise temel duruma bağlı olarak  $|xy\rangle$  ve  $|xz\rangle \approx |yz\rangle$  durumlarının enerjisidir. Benzer şekilde  $\overline{g^2}$  ve  $\overline{A^2}$  tensörlerinin eksensel simetrik olması durumunda ince yapı sabitleri,

$$A_{\perp} = P_f \left[ \kappa \alpha'^2 + \frac{2}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_{\perp} - g_e) - \frac{3}{14} (g_{\perp} - g_e) \right] \quad (4.23)$$

$$A_{\parallel} = P_f \left[ -\kappa \alpha'^2 - \frac{4}{7} \alpha'^2 (\alpha^2 - \beta^2) + (g_z - g_e) - \frac{3}{14} (g_{\perp} - g_e) + \frac{3}{14} (g_{\perp} - g_e) \right]$$

biçiminde yazılabilir. Burada sabitler daha önce belirtilen anlamlarında kullanılmıştır. Verilen denklemlerin çözümleri normalizasyon şartı da kullanılarak yapılabilir.

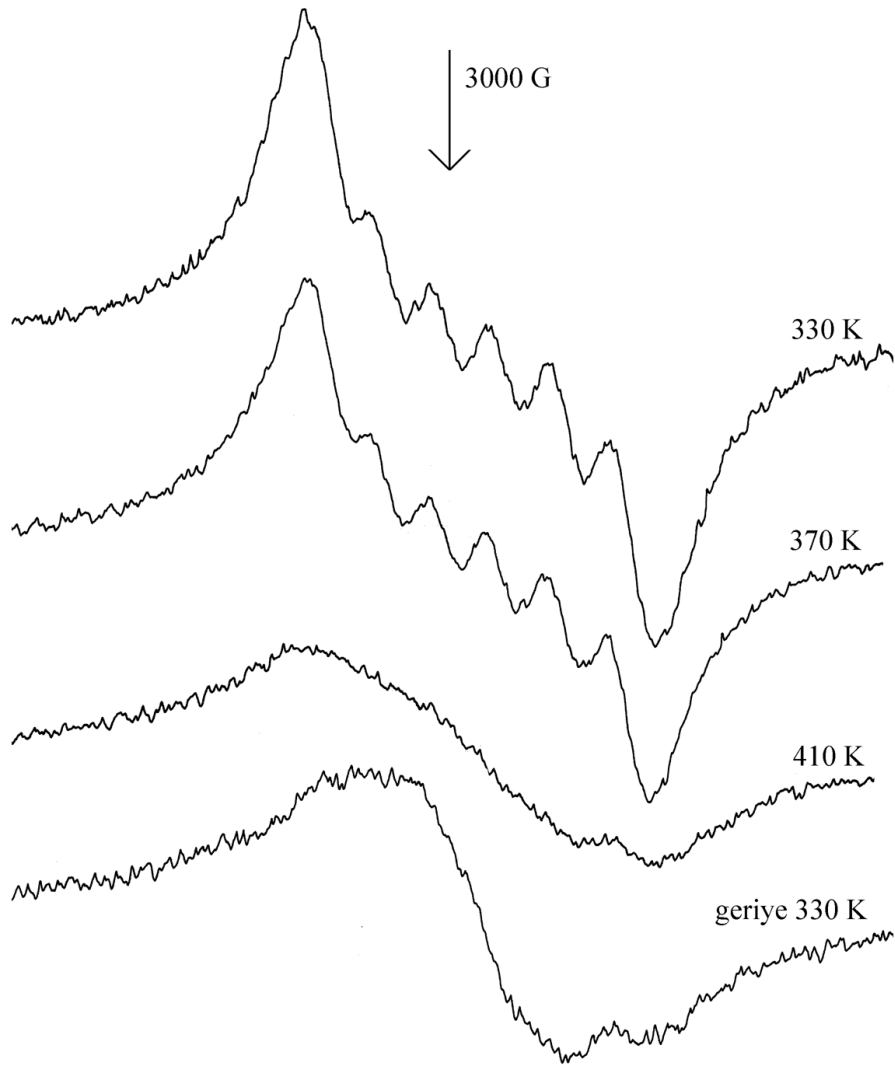
#### 4.5. Sıcaklığın EPR Spektrumlarına Etkisi

##### 4.5.1. $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$ Tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

Sıfır alan tensörünün yönelimi ve büyüklüğü kristal alanın geometri ve kuvvetine karşı çok hassas olduğundan, faz geçişleri ve site simetrisinin çalışılmasına imkân verir. Herhangi bir yapısal değişime ulaşabilmek amacıyla  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimlerini inceledik.  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin sıcaklığa bağlı EPR spektrumları 93 K ile 453 K aralığında kaydedildi. Tek kristalin 93-323 K aralığında kaydedilen düşük sıcaklık EPR spektrumları, azalan sıcaklık ile birlikte çizgi şiddetlerinin zayıfça artışı gözlemlenmiş ve  $g_{izo}$  değerinde küçük değişimler belirlenmiştir. Ancak bu, görmeyi beklediğimiz yapısal değişimin işareti değildir. Şekil 4.18'de yapısal değişimlerin başlangıç sıcaklıklarından birkaç derece daha yüksek olan 330 K ve 400 K'de alınan spektrumlar görülmektedir. Kristal formundaki numune 330 K'nin üzerinde ısıtıldığında, her biri sanki toz numuneye ait olan iki spektrum elde edilmiştir. Alınan yüksek sıcaklık ölçümlerinde 473 K'e kadar olan yüksek sıcaklık değerlerinde artan uyarılmalar nedeniyle spektrumlardaki geniş zarf yayvanlaşmakta ve genlik azalmaktadır.

Oda sıcaklığında alınan XRD analizi,  $Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin P1 uzay grubunda oktahedral yapıda olduğunu ve birim hücresinde bir ( $Z=1$ ) tek molekül içerdiğini söylemektedir. Tek kristal içerisinde  $Mn^{2+}$  iyonu etrafındaki yerel simetrisinin ortorombik olduğu Çizelge 4.1'de verilen EPR parametrelerinden görülmektedir. 323 K sıcaklığına kadar EPR spektrumlarında gözlemlenen çok sayıda çizgi, sıcaklık 333 K'e çıkarıldığında aniden değişmektedir. EPR spektrumlarından görüldüğü gibi, numunede bu sıcaklıkta nispeten daha düzenli bir oktahedral yapıyı yansıtan daha simetrik bir yapı oluşmaktadır (Şekil 4.18). Bu sıcaklıktaki EPR spektrumu  $Mn^{2+}$  iyonu etrafındaki yerel

simetrisinin ortorombikten kübik yapıya bozulduğunu ve simetrisinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.18'de gösterildiği gibi 403 K'deki EPR spektrumu daha geniş bir alana yayılmaktadır. Gözlemlenen ikinci bir ani değişim, spektrumun daha düşük (alt) simetride bir komplekse ait olduğunu, yani bozulmuş tetrahedral yapının oluştuğunu işaret etmektedir. Tek kristal, oda sıcaklığında birkaç ay tutulduktan sonra alınan EPR spektrumlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

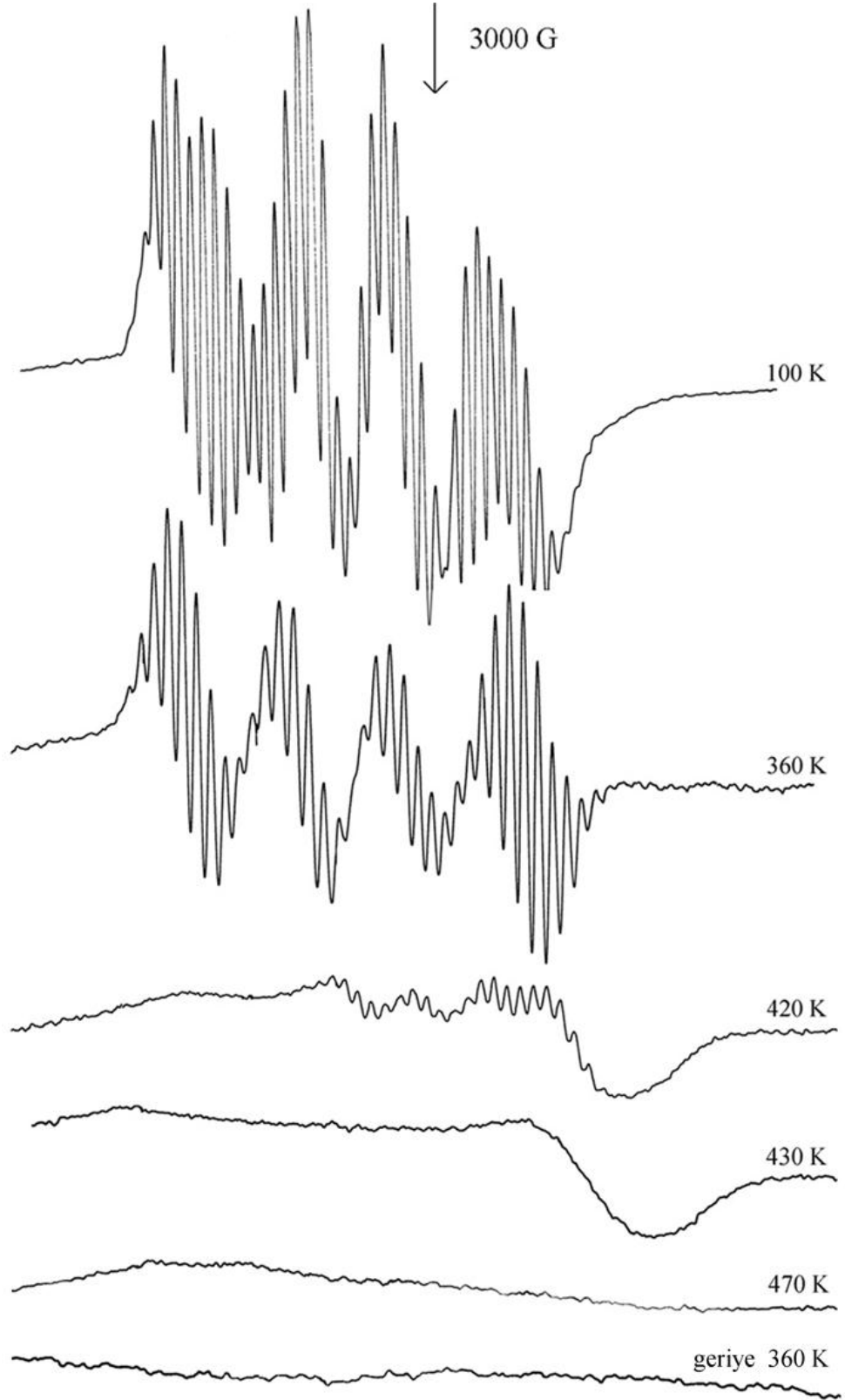


**Şekil 4.18.**  $Mn^{2+}$  katkılı  $Zn(acs)_2(H_2O)_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

#### 4.5.2. Cdsac+4mim.Cu Tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

Herhangi bir yapısal değişime ulaşabilmek amacıyla Cdsac+4mim tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Cdsac+4mim tek kristalinin sıcaklığa bağlı EPR spektrumları 100 K ile 480 K aralığında kaydedilmiş ve örnek spektrumlar Şekil 4.19'da verilmiştir. Tek kristalin sıcaklığa bağlı olarak alınan EPR spektrumları, çizgi genişliklerinde küçük değişimler ve azalan sıcaklıkla çizgi şiddetlerindeki artış dışında, 100 K ve 300 K aralığında beklenen yapısal değişimi göstermemektedir. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça karşılaşılan çizgi şiddetlerindeki azalma, sıcaklık 420 K civarında iken keskinleşmiş ve şiddetteki azalmanın yanı sıra spektrumda gözlemlenen  $\text{Cu}^{2+}$  site'ına ait ince yapı çizgilerinin de ortadan kaybolmaya başladığı görölmüştür. Sıcaklık 430 K'ne ulaştığında kristal formundaki numuneden toz numuneninkilere benzer spektrumlar elde edilmiştir. Sıcaklık 470 K'e çıktığında, artan uyarılmalar nedeniyle  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna ait spektrum iyice genişlemiş ve çizgi şiddeti azalmıştır.

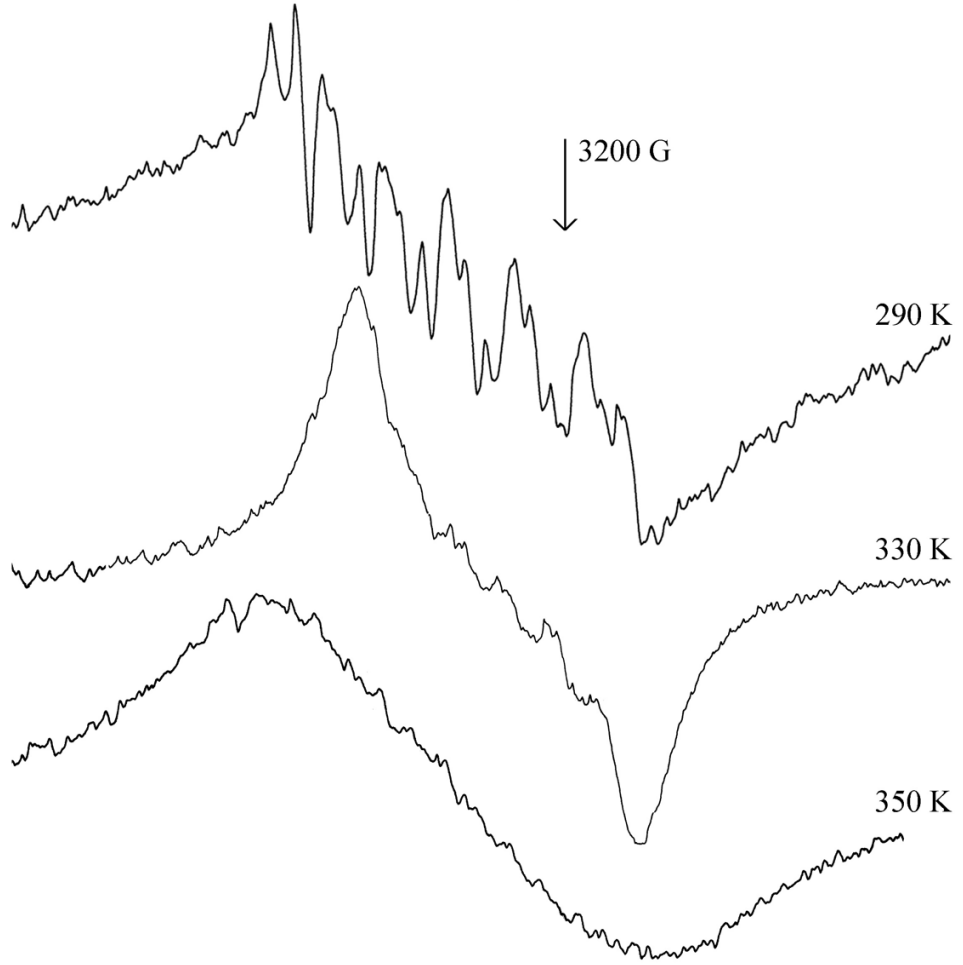
Gözlemlenen ani değişim, spektrumun daha düşük simetriden bir komplekse ait olduğunu, yani 430 K'de tek kristal simetrisinin artık bozulmuş tetrahedral yapı olduğunu işaret etmektedir. Tek kristal, 470 K'den geriye doğru oda sıcaklığına kadar yavaş adımlarla soğutulmuş ve oda sıcaklığında birkaç ay tutulduktan sonra alınan EPR spektrumlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



**Şekil 4.19.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılı  $\text{CdS}$ +4mim toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

### 4.5.3. $Mn^{2+}$ katkılı $Cd(acs)_2(H_2O)_2$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

$Mn^{2+}$  katkılı  $Cd(acs)_2(H_2O)_2$  kristalinin toz numunesi üzerinde yapılan sıcaklığa bağlı EPR alışmaları 100 K ile 450 K aralığında tamamlanmıştır (şekil 4.20). Tek kristalin sıcaklığa bağlı olarak alınan EPR spektrumları 100 K ve 290 K aralığında, çizgi şiddetlerindeki küçük değişimler dışında herhangi bir değişim göstermemektedir. Ancak, oda sıcaklığından yukarılara çıkıldıkça karşılaşılan çizgi şiddetlerindeki azalma, sıcaklık 330 K civarında iken keskinleşmiş ve şiddetteki azalmanın yanı sıra toz spektrumunda gözlemlenen  $Mn^{2+}$  iyonuna ait sıfır alan yarılmaları da ortadan kaybolmaya başlamıştır. Sıfır alan yarılmasının kaynağı spin-spin dipolar etkileşmedir ve dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Numunenin ısıtılmasıyla hareketlilik arttığından izotropik değerler yerine sadece ortalama değerler gözleneceğinden, artan sıcaklıkla sıfır alan yarılması da gözlenememektedir. Sıcaklık 350 K'ne ulaştığında  $Mn^{2+}$  iyonuna ait bu yarılmalar neredeyse tamamen kaybolmuş, genlik azalmış ve yerini geniş bir zarfa bırakmıştır. Spektrumlardaki bu yayvanlığın nedeni ise yüksek sıcaklıklarda hareketliliğin artması ile g ve aşırı ince yapı değerlerinin ortalama değerlerinin ortaya çıkmasıdır. Ancak hareketler düzensiz ve kısmi olduğundan çizgi geniş olmaktadır. Eğer hareketler ve moleküler dönmeler sıvı ortamda olduğu gibi engelsiz ve tam olsaydı, sıvı numunelerde olduğu gibi sadece ortalama değerler keskin biçimde gzlenecekti. Toz spektrumlarında gözlemlenen bu değişim, sıcaklık arttığa liganların yeniden düzenlendiklerini ve daha simetrik bir yapı oluşturduklarını göstermektedir. 450 K'ne kadar ısıtılan numune daha sonra yavaş adımlarla önce değişimin olduğu 350 K'ne ve sonra da oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu esnada kaydedilen EPR spektrumlarında herhangi bir farklılık gözlemlenmemiş, yani oluşan simetrik yapı korunmuştur. Bu da, toz numunedeki söz konusu değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.



**Şekil 4.20.**  $Mn^{2+}$  katkılı  $Cd(acs)_2(H_2O)_2$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

#### 4.5.4. $VO^{2+}$ katkılı $Mg(acs)_2(H_2O)_4$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

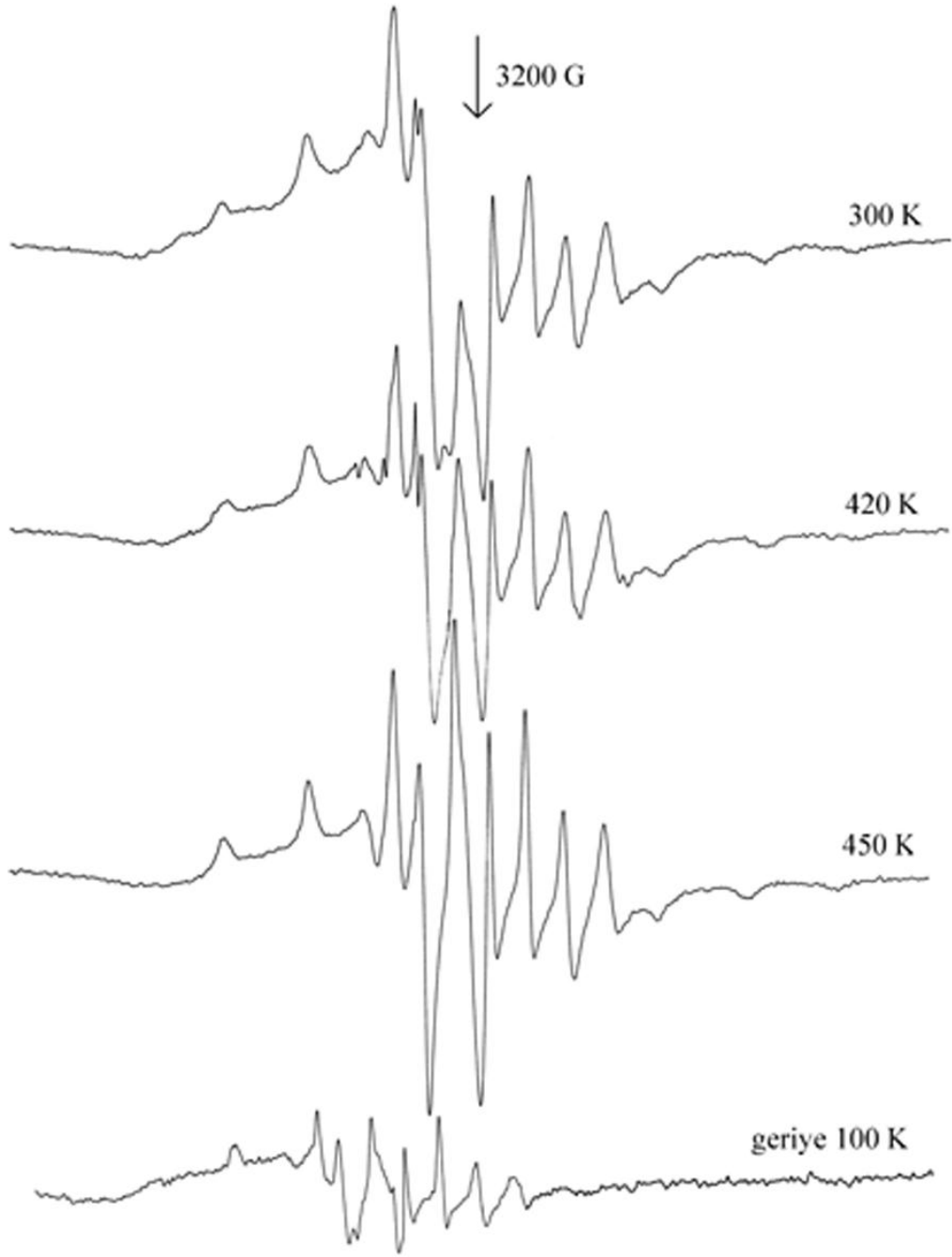
Toz numunenin EPR spektrumlarında sıcaklıkla meydana gelen değişimleri incelemek için 110 K ile 470 K aralığında kaydedilen spektrumlar Şekil 4.21'de görülmektedir. Numunenin düşük sıcaklık ölçümlerinde çizgi genlikleri ve şiddetlerindeki küçük değişimler dışında başka bir değişim gözlemlenmemiştir. Oda sıcaklığına yaklaştıkça ve oda sıcaklığını geçtikten sonra çizgi şiddetlerindeki artışlar kompleks yapıdaki hareketliliğin bir sonucudur.  $VO^{2+}$  iyonlarının EPR spektrumlarından, bu iyonların yaptıkları komplekslerin eksensel simetri gösterdikleri anlaşılmaktadır. Oda



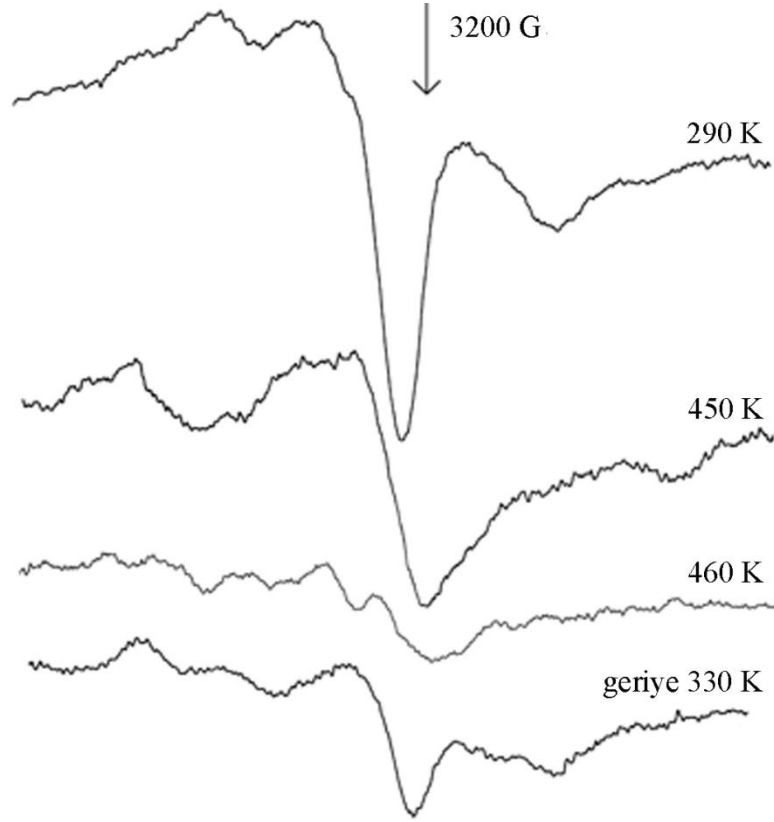
sıcaklığında alınan toz spektrumunda vanadyuma ait dik bileşenler tam olarak kendini göstermemektedir. Sıcaklık artışı ile beraber özellikle dik bileşenlere ait çizgi şiddetlerinde artış ve çizgi yerlerinde ise küçük kaymalar ortaya çıkmıştır. 420 K'den itibaren net bir şekilde görülen bu değişim 450 K'de spektrumdaki düzgün pikler ile kendini tamamlamıştır. Bu sıcaklıktan sonra çizgi şiddetlerinde kendini gösteren keskin azalma sıcaklıkla yapı içerisindeki hareketliliğin azalmasındandır. Tekrar oda sıcaklığına ısıtılan numunelerde çizgi şiddetlerinde bir değişim gözlenmemiştir.

#### **4.5.5. $\text{Cu}^{2+}$ katkılı $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi**

$\text{Cu}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesinin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağlılıkları 100 K ve 470 K aralığında incelenmiştir. Düşük sıcaklık EPR spektrumlarında yapısal değişimin işareti olabilecek herhangi bir değişime rastlanmamıştır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, 450 K'de çizgi şiddetindeki zayıf azalmayı 460 K'deki ani bir değişim takip etmektedir (Şekil 4.22). EPR spektrumlarında eksensel simetri gösteren  $\text{Cu}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesinin spektrum çizgileri artan sıcaklıkla birlikte giderek yayılmış ve çizgi şiddetleri 460 K'de aniden değişmiştir, ortaya çıkan spektrum daha yüksek bir simetriye aittir; kompleks yapısı oktahedralden kübik yapıya dönmüştür. Ortalama aşırı ince yapı ve  $g$  değerleri hemen hemen aynı kalmaktadır. 470 K'ne kadar ısıtılan numune basamak basamak, sırasıyla 410 K, 370 K, 330 K ve sonra da oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulma sırasında kaydedilen EPR spektrumlarında herhangi bir farklılık gözlemlenmemiş, yani  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun değişen yerel simetrisi aynen kalmıştır.



**Şekil 4.21.** VO<sup>2+</sup> katkılı Mg(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi



**Şekil 4.22.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

#### 4.5.6. $\text{Mn}^{2+}$ katkılı $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

$\text{Mn}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesinin sıcaklık ölçümleri 110 K ile 480 K aralığında alınmıştır. Düşük sıcaklığa bağlı olarak kaydedilen EPR spektrumlarında, düşük sıcaklıklarda yapıdaki hareketliliğin kısıtlanmasından dolayı çizgi şiddetlerinde küçük artışlar gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında kaydedilen EPR toz spektrumu  $\text{Mn}^{2+}$  iyonunun yerel simetrisinin ortorombik olduğunu göstermektedir (Şekil 4.23). Artan sıcaklıkla birlikte yapısal hareketlilik de arttığından çizgi şiddetleri giderek azalmakta ve spektrum genişlemektedir. Sıcaklık 470 K'ne ulaştığında ise ortorombik simetride karşılaşılan bileşenlerin tamamen kayboldukları ve spektrumun geniş bir zarf şeklini

aldığı görülmektedir. Bu sıcaklıktan oda sıcaklığına doğru soğutularak alınan ölçümlerde ise spektrumlarda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.



**Şekil 4.23.**  $Mn^{2+}$  katkılı  $Mg(acac)_2(H_2O)_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

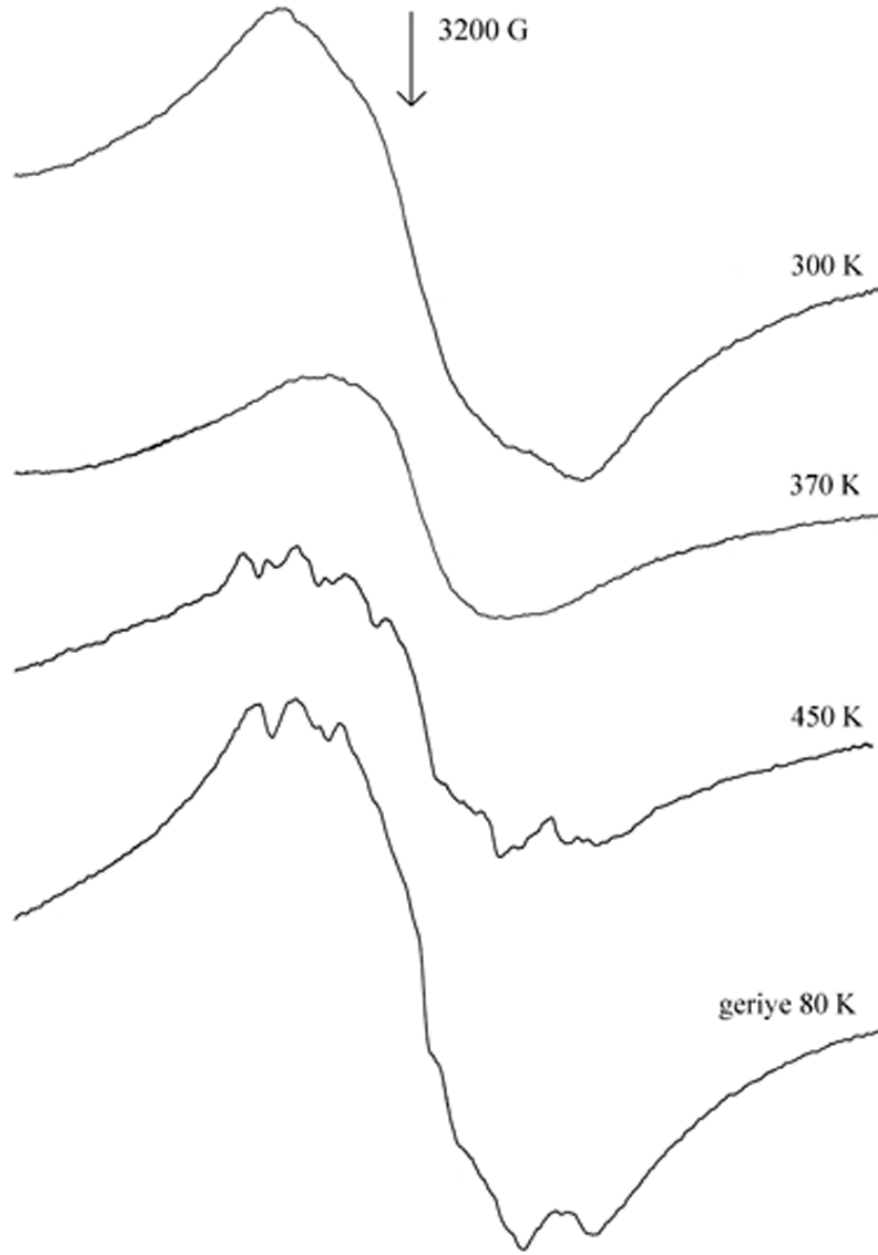
#### 4.5.7. $Mn^{2+}$ katkılı $Ca(acac)_2(H_2O)_4$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

Toz numunenin sıcaklığa bağlı EPR spektrumları 100 K ile 490 K aralığında kaydedilmiştir. Oda sıcaklığında alınan geniş bir zarf şeklindeki EPR spektrumu  $Mn^{2+}$  kompleksinin yerel simetrisinin kübik simetriye yakın olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda sıfır alan yarımları oldukça küçüktür. Düşük sıcaklık ölçümleri çizgi

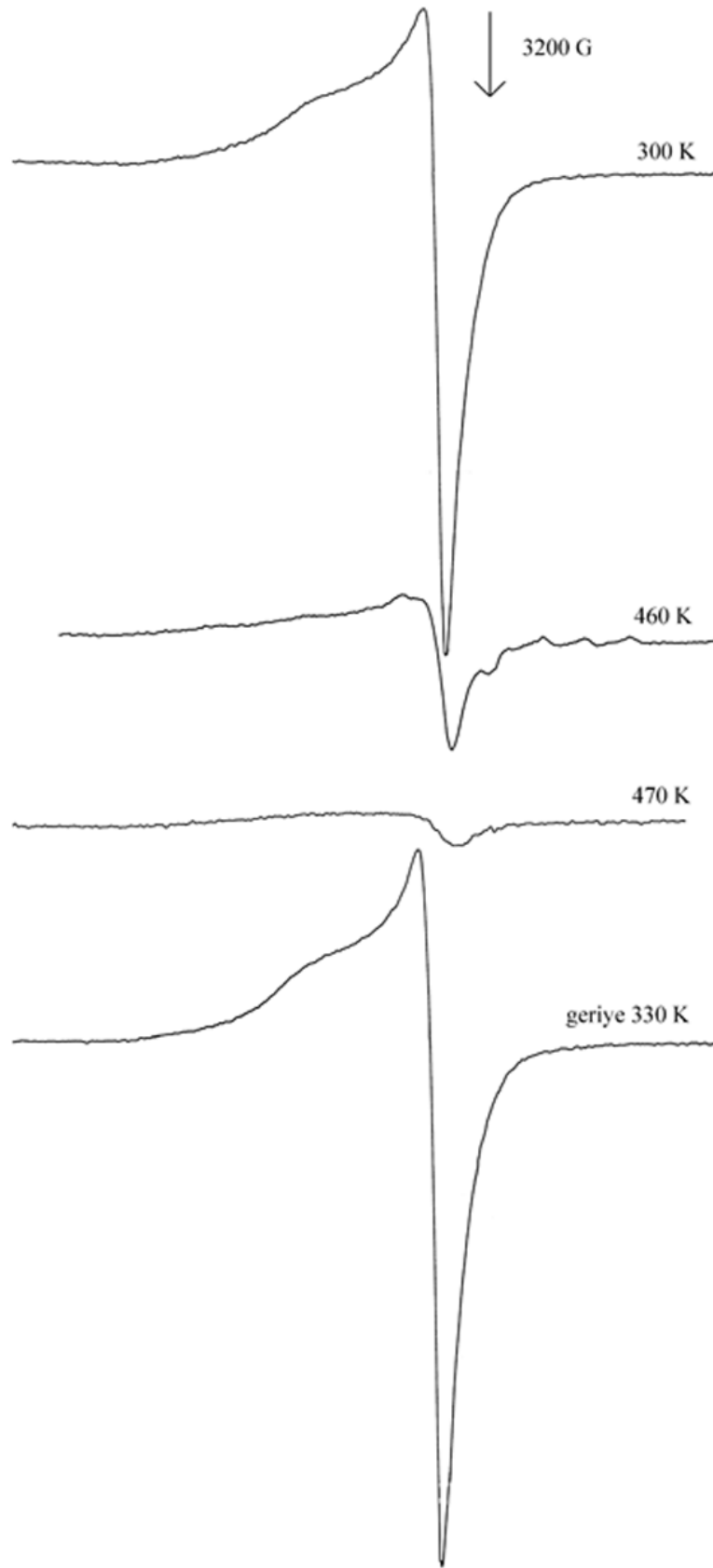
genişliği ve şiddetindeki k¼c¼k değişimler haricinde ¼nemli bir değişim g¼stermemektedir. Sıcaklık arttırıldıkça, zarf şeklindeki spektrum hem çizgi şiddetini kaybetmekte hem de daha geniş ve d¼zg¼n bir zarf oluşmaktadır (şekil 4.24). 450 K'ne ulaşıldığında geniş zarf şeklindeki spektrumda ciddi bir hareketlilik g¼zlemlenmiřtir. Spektrumlardaki geniş zarfın ¼zerine binmiş çizgiler yapısal bir değişimin işareti olabilir. D¼zg¼n k¼bik yapıya ait alt sistemler arasında ki değişim yapıya yansımaktadır; sıcaklık artışı ile birlikte oktahedral yapı tatrahedral bir bozulmaya maruz kalmıştır.

#### **4.5.8. $\text{Cu}^{2+}$ katkılı $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi**

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılanđırılmıř  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunenin EPR spektrumlarında sıcaklıkla meydana gelen değişimleri incelemek için 90 K ile 480 K aralığında kaydedilen spektrumlar şekil 4.25'de g¼r¼lmektedir. D¼ř¼k sıcaklığa bağlı EPR spektrumları çizgi şiddeti ve genişliğindeki ufak artışlar dışında ¼nemli bir değişim vermemektedir. Kaydedilen EPR spektrumlarından  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun yerel site simetrisinin k¼bik simetriye oldukça yakın eksensel simetrik bir yapıya sahip olduğu g¼r¼lmektedir (şekil 4.25). Oda sıcaklığından itibaren, artan sıcaklıkla birlikte çizgi şeklinde ve şiddetinde ¼nemli bir değişim s¼z konusu değildir. Ancak, 460 K'de spektrum şiddeti aniden azalmakta ve 470 K'de iyice k¼¼lmektedir. Bu da, sıcaklığın artmasıyla birlikte yapıdaki hareketliliğin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren geriye doğru, yani oda sıcaklığına, alınan ¼l¼mlerde sinyal şekli değişmeyip sadece şiddetlenmektedir; ¼nk¼ sıcaklığın azalmasıyla yapıdaki hareketlilik de azalmaktadır.



**Şekil 4.24.**  $Mn^{2+}$  katkılı  $Ca(acs)_2(H_2O)_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

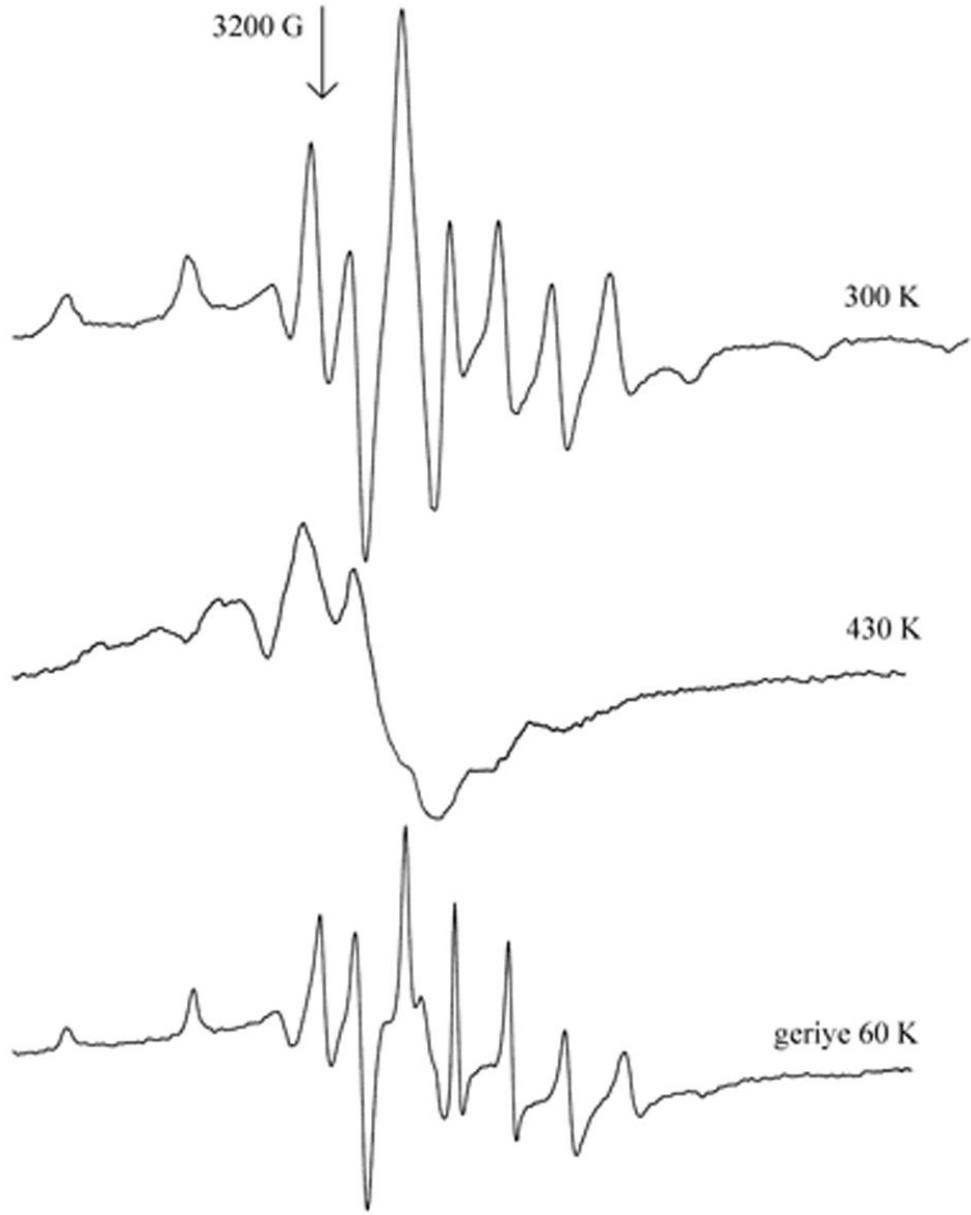


**Şekil 4.25.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılmış  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

#### **4.5.9. VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış Ca(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> kristalinin toz spektrumlarının sıcaklıkla değişimi**

VO<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılmış Ca(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> toz numunenin yapısında sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimleri incelemek için yapılan EPR alışmaları 100 K ile 480 K aralığında yapılmıştır. Numunenin 110 K ve 300 K aralığında kaydedilen dūřuk sıcaklık EPR spektrumları çizgi genişliklerinde kūuk değişimler gōstermektedir. Ancak, bu değişimler sıcaklıkla numune yapısında meydana gelmesi beklenen değişimler değildir. 300 K ve 480 K aralığında alınan yūksok sıcaklık EPR spektrumlarında ise, yapısal hareketlilikten dolayı çizgi şiddetlerinde gōzle gōrūlūr bir azalma karşımıza çıkmaktadır. Sıcaklık 430 K'e ulaştığında çizgi şekillerinde ani bir değişim gōzlemlenmektedir ki, bu değişim ligantların bu sıcaklıkta yeniden organize olduğu yapısal bir değişimdir (şekil 4.26).





**Şekil 4.26.**  $\text{VO}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesine ait EPR spektrumlarının sıcaklıkla değişimi

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1. $\text{Zn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4.\text{Mn}$ Tek Kristalinin EPR Parametrelerinin Yorumlanması

$\text{Zn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4.\text{Mn}$  tek kristalinin EPR spektrumlarından elde edilen spin-Hamiltonien parametreleri (Çizelge 4.1) ve açısal değişim (Şekil 4.4),  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları çevresindeki yerel simetrisinin ortorombik olduğunu göstermektedir.

$\text{Mn}^{2+}$  iyonları için EPR spektrumu genel olarak elektronik ince yapı etkileşmesi tarafından karakterize edilir ve  $g$  değeri hemen hemen serbest spin değerine (2,0023) eşittir (Krishna *et al.* 1997). Bununla beraber, bazı durumlarda  $g$  değerinin serbest spin değerinden saptığı ve ortorombiklik sergilediği de bilinmektedir. Yapılan çalışmada  $g$  değerinde küçük bir miktar anizotropi ( $g_x = 2,1293$ ,  $g_y = 2,0569$ ,  $g_z = 1,9337$ ) ve serbest spin değerinden sapmalar gözlemlenmiştir. Zeeman alanı yokluğunda  $\text{Mn}^{2+}$ 'nin temel durumu manyetik değildir, fakat manyetik alan uygulandığında polarizasyon etkisinden dolayı oluşan manyetik momentler spinler üzerine etkirler. Bu da,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  spinleri arasında çiftlenme sabiti ve  $\text{Zn}^{2+}$  spinlerinin termal denge değerinin büyüklüğüyle orantılı ilâve bir manyetik alan üretir. Bu ilâve alan,  $g$  değerinin serbest spin değerinden sapmasına neden olur (Bansal *et al.* 1990; Raju *et al.* 2005).

Manyetik alan yönelimi  $z$  eksenine paralelken altılı gruplar arasındaki yarıma yüksek alan tarafında azalıyorsa, o zaman  $D/A$  değeri pozitifdir (Fidan *et al.* 2011). Mevcut çalışmada ise altılı gruplar arasındaki yarıma yüksek alan tarafına doğru artmaktadır. O halde  $D/A$  değeri negatiftir. Çizelge 4.1'den  $A$ 'nın negatif olduğu görülmektedir ve bu da  $D$ 'nin pozitif olması anlamına gelir.  $D$ 'nin büyüklüğü ve işareti metal iyonunun simetrisine bağlıdır. Pozitif  $D$  değeri trigonal bir uzama veya tetragonal bir sıkışma anlamına gelir. Buna göre çalışmamızdaki pozitif  $D$  değeri ve  $E$ 'nin sonlu değeri, örgüde  $\text{Mn}(\text{II})$ 'in bozulmuş oktahedral çevrede bulunduğunu göstermektedir.

Sıcaklığa bağlı EPR spektrumlarından, tek kristalin iki farklı sıcaklıkta yapısal bozulmaya uğradığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık 333 K'e çıkarıldığında, EPR spektrumu  $Mn^{2+}$  iyonu etrafındaki yerel simetri oktahedral yapıdan kübik yapıya bozulduğunu ve simetrisinin arttığını göstermektedir. Bu sıcaklıkta, bazal düzlemi oluşturan dört su ligantından ikisi yapıyı terk etmiştir. Bu durumda tek kristal spektrumu ile toz spektrumu arasında fark yoktur. 393 K'de, EPR spektrumunda gözlemlenen ikinci bir ani değişim, bazal düzlemdeki son iki su moleküllerinin de yapıdan ayrılmasının bir sonucu olarak kristalde ilkinden farklı bir yapısal faz değişiminin meydana gelmesinden dolaydır. Bu sıcaklıkta yerel simetri tetragonal olarak değişmektedir.

## 5.2. DADT Tek Kristali İçin Yapı Analizi

$VO^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  katkılanmış DADT kristalinde çözümlenen sırasıyla onaltı ve oniki site, ADP içeren tampon çözeltide DADT'nin kristalizasyonunun sonucu olarak elde edilmiştir. Aynı safsızlıklara sahip aynı ev sahibi örgü, saf suda büyütüldüğünde her iki safsızlık için de bu çalışmada bildirilenin yarısı kadar merkeze sahip olmaktadır. Merkez sayısına ilâveten, tampon çözelti birim hücre yapısını ve simetrisini değiştirmektedir. Tampon çözelti, metal iyonlarının amonyum grupları ile hem birim hücrede hem de ara yer bölgelerinde yer değiştirmesine müsaade eder. Yük eksikliği, ligant olarak metal iyonları ile koordine olmuş tartarik asidin yakın karboksil oksijenleri ile karşılanmaktadır. Gerçekte, ortorombik simetriye sahip birim hücre maksimum dört site içerebilir, fakat mevcut çalışmada her iki metal için gözlemlenen paramanyetik merkezlerin sayısı daha fazladır ve bunu şöyle açıklayabiliriz. Birim hücre dört molekül içerir ve bu yüzden birim hücrede yerleşmiş sekiz amonyum iyonu vardır. Her bir amonyum grubu ile metal iyonlarının yer değiştirme olasılığı, EPR spektrum şiddetlerinden de gözlemlendiği gibi, eşittir. Bütün bunlar dikkate alınarak,  $VO^{2+}$  iyonu katkılanmış DADT'nin birim hücresinin iki farklı kimyasal çevreye sahip olduğu ve her bir kimyasal çevrenin yerini alma şeklinde (substitutional) manyetik olarak farklı dört site içerdiği söylenebilir. Benzer şekilde, her biri manyetik olarak farklı dört site içeren arayer atomu şeklinde iki tane kimyasal olarak farklı çevre vardır.  $Cu^{2+}$  iyonu katkılanmış DADT'da ise yerel çevre dört manyetik site'a sahiptir.

$VO^{2+}$  iyonlarının aşırı ince yapı değerleri ve  $g$  değişimleri küçük olduğundan  $VO^{2+}$  iyonlarının  $g$  ve aşırı ince yapı değerleri eksensel simetriye yakın davranmaktadır ve bu hesaplamalarda dikkate alınmıştır.

EPR spektral sonuçlar tetragonal olarak bozulmuş oktahedral yerel simetriyi göstermektedir ve oktahedral simetrisinin  $E_g$  ve  $T_{2g}$  halleri her iki iyon için de  ${}^2A_{1g}$ ,  ${}^2B_{1g}$ ,  ${}^2B_{2g}$  ve  ${}^2E_g$  hallerine yarılmaktadır. Bu konuyla ilgili daha detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

### 5.2.1. $Cu^{2+}$ kompleksi için yapı analizi

Çizelge 4.1'de verilen  $g$  ve  $A$ 'nın esas eksen değerleri altı paramanyetik merkez için rombik simetriyi göstermektedir. Yapı içerisinde bu kadar çok paramanyetik merkezin ortaya çıkması, kristal simetrisine bağlı olarak şu şekilde yorumlanabilir: Ortorombik simetriye uygun olarak bu paramanyetik merkezler kendi aralarında kristal yapı içerisinde dörderli üç grup meydana getirerek on iki farklı merkez oluştururlar. Bu grupların oluşturmuş olduğu paramanyetik merkezler yaklaşık olarak aynı özellik gösteren dört kompleks bir merkez oluşturur. Yani, gruplara ait birim hücrede kimyasal olarak aynı, manyetik olarak farklı dört site oluşmaktadır (Fidan *et al.* 2010; Kasthuriengan and Soundararajan 1975).

Oktahedral çevrede bulunan  $Cu^{2+}$  iyonu için, oktahedral yapının eksen boyunda uzayıp kısılmasıyla tetragonal yapıya bozulması sırasında üst enerji düzeyi olan  $E_g$  simetri durumundaki  $d_{3z^2-r^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesilerinin dejenereliği ortadan kalkacaktır. Şayet, iki yörüngesi arasındaki enerji farkı küçük ise dejenerelik ortadan kalkmayabilir. Bakırın  $d^9$  yapısında eşlenmemiş elektronun bu yörüngelerden hangisinde olduğu bir tartışma konusudur ve bu tartışma *Jahn-Teller teoremi* ile açıklanmaktadır (Rao and Narayana 1981). Bu teori, elektron  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde ise, ligantlar ve elektronlar arasındaki titreşimler nedeniyle oluşan itme ve çekmelerden dolayı eksen boyundaki (z-doğrultusunda) bağlar diğer bağlara nispeten boyca uzar ya

da kısılır. Kristal yapı içerisinde eşlenmemiş elektron zamanının tamamını ne  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde ne de  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirir. Ancak, bunların karışımlarında (toplamlarında) bulunabilir. Dolayısıyla, eşlenmemiş elektron zamanının belli bir kısmını  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde, kalan kısmını ise  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirir. (3.4) ve (3.5) denklemleri ve EPR spektrumlarından bulunan parametreler (Çizelge 4.1 ile 4.2) kullanılarak, denklem (3.2) ile verilen moleküler yörünge denkleminin katsayıları hesaplanıp sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış DADT tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri

Site		$\kappa$	$\alpha'^2$	$\alpha$	$\beta$	$\delta g_{cal}$	$\delta g_{exp}$
I Merkez	I	0.3151	0.9329	0.9924	0.1230	0.0474	0.057
	II	0.2505	0.9419	0.9987	0.0502	0.0198	0.0599
	III	0.2632	0.8801	0.9992	0.0389	0.0143	0.0491
	IV	0.2470	0.9206	0.9987	0.0499	0.0177	0.0542
II Merkez	I	0.5316	0.8118	0.9929	0.1188	0.0805	0.0506
	II	0.5313	0.7983	0.9928	0.1192	0.0766	0.0477
	III	0.5567	0.7407	0.9928	0.1194	0.0719	0.0484
	IV	0.5331	0.7371	0.9949	0.1002	0.0583	0.0412
III Merkez	I	0.4306	0.8818	0.9877	0.1560	0.1048	0.0413
	II	0.4262	0.8788	0.9883	0.1522	0.0962	0.0385
	III	0.3978	0.8560	0.9845	0.1754	0.0983	0.0318
	IV	0.4002	0.8306	0.9843	0.1767	0.0936	0.029

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılan DADT tek kristalinde birinci merkez için dalga fonksiyonu,

$$\psi_I = (0,993)^{1/2} [0,998|x^2 - y^2\rangle + 0,048|3z^2 - r^2\rangle]$$

olarak elde edilir. Buna göre, eşlenmemiş elektron zamanının % 0,07'sini ligant yörüngemsilerinde, % 99,3'ünü bakırın  $d_{3z^2-r^2}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsilerinde geçirir.  $d$  yörüngemsilerindeki Eşlenmemiş elektron geçirdiği zamanın % 99,8'i  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsisinde, % 0,48'lik kısmını da  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsisi üzerinde geçirmektedir. Demek ki, elektron zamanının çoğunu  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsisinde geçirmektedir. Benzer şekilde II. ve III. merkezler için de,

$$\psi_{II} = (0,598)^{1/2}[0,837|x^2 - y^2\rangle + 0,546|3z^2 - r^2\rangle]$$

$$\psi_{III} = (0,540)^{1/2}[0,841|x^2 - y^2\rangle + 0,541|3z^2 - r^2\rangle]$$

dalga fonksiyonları yazılabilir. II. ve III. merkezler için elde edilen temel durum dalga fonksiyonlarından görülmektedir ki, ligantlar üzerindeki elektron yoğunluğu göz ardı edilebilecek düzeyde değildir. Eşlenmemiş elektron, zamanının neredeyse yarısını ligantlar üzerinde geçirmektedir. Buradan her bir merkezin farklı ligant çevrelerine sahip olduğu sonucunu çıkarabiliriz.

### 5.2.2. VO<sup>2+</sup> kompleksi için yapı analizi

Yapıda kimyasal olarak özdeş dört grup, fakat manyetik olarak farklı onaltı VO<sup>2+</sup> kompleksi oluşmaktadır. Bu dört gruptan her biri, farklı ligant çevresine sahiptir. Bu sebepten spektrumların çözümü, ortorombik simetrinin özelliğini taşımaz gibi görünmektedir. Ancak grupların her birinde dört site oluşmakta ve toplam onaltı site'a ait çizgi vermektedir ve her grup kendi içinde ortorombik simetriye sahiptir.

VO<sup>2+</sup> katkılı DADT spektrum parametreleri ve optik absorpsiyon spektrumlarından elde edilen yaklaşık  $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}) = 12700 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\Delta E(^2B_{2g} \rightarrow ^2E_g) = 16300 \text{ cm}^{-1}$  geçiş enerjileri kullanılarak, denklem (3.12)  $\alpha$  ve  $\gamma$  parametreleri için çözülmüş ve eşlenmemiş elektronun dağılımı bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** VO<sup>2+</sup> katkılandırılmış DADTNP tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri

Site		$ P  \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\alpha^2$	$\beta^2$	$\gamma^2$	$\kappa$
I Merkez	I	130.35	0.8430	0.9309	0.4065	0.8768
	II	129.19	0.8437	0.9315	0.4827	0.8720
	III	126.40	0.7954	0.9351	0.4287	0.9197
	IV	125.45	0.8337	0.9311	0.3541	0.9223
II Merkez	I	131.81	0.7733	0.9368	0.4120	0.8549
	II	130.25	0.7992	0.9351	0.4608	0.8681
	III	132.93	0.7006	0.9412	0.2269	0.8196
	IV	133.04	0.7283	0.9384	0.1916	0.7998
III Merkez	I	123.03	0.7773	0.9367	0.4360	0.9183
	II	121.02	0.6867	0.9460	0.6020	0.9323
	III	127.14	0.7450	0.9401	0.5022	0.8368
	IV	129.53	0.7364	0.9411	0.5375	0.8225
IV Merkez	I	126.51	0.7956	0.9363	0.5562	0.8343
	II	127.70	0.7175	0.9424	0.5049	0.8216
	III	124.06	0.7128	0.9419	0.4137	0.8786
	IV	123.78	0.6948	0.9438	0.4446	0.8701

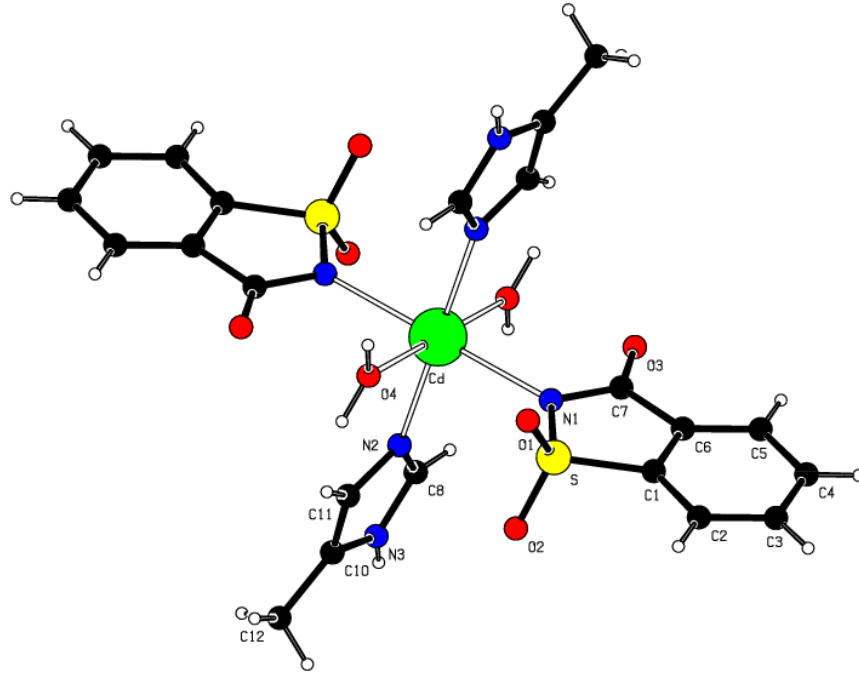
Bütün yapılar için beklendiği gibi  $\beta^2 \sim 1$  olarak bulunmuştur. Yani eşlenmemiş elektron zamanının çoğunu metal atomu üzerinde geçirmektedir. Düzlem içi  $\sigma$  bağ karakterini belirleyen  $1 - \alpha^2$  değerleri yaklaşık 0,15 ile 0,3 aralığında değişmektedir. Yani düzlem içi  $\sigma$  bağında ya da  $|x^2 - y^2\rangle$  yörüngesinde bulunma olasılığı çok da fazla değildir.  $1 - \gamma^2$  değeri de yaklaşık 0,4 ile 0,8 arasındadır. Yani eşlenmemiş elektron düzlem dışı  $\pi$  bağlarında da veya  $|xz\rangle$ ,  $|yz\rangle$  yörüngelerinde daha fazla olasılıkla bulunmaktadır. Düzlem içi  $\sigma$  bağlarının zayıf olması, oktahedronun düzlemindeki ligant bağlarının eksenlere göre daha uzun olması sonucuna götürür. Yani kompleks yapı oktahedron eksenlerden bastırılarak tetrahedral simetriye doğru bozulmuş haldedir.  $\kappa$  yaklaşık

olarak 0,8 ile 0,9 arasında değişmektedir ve ligant alanının simetrisinin daha yüksek olmasından ve elektronik konfigürasyonun spin polarizasyonu mekanizması nedeniyle s elektronlarından gelen katkıyı içermesinden dolayı yüksektir.

### 5.3. Cdsac+4mim Tek Kristali İçin Yapı Analizi

Kristalin birim hücresinde, monoklinik simetriye uygun olarak iki paramanyetik merkeze ait dört tane site vardır. Çizelge 4.4'de verilen  $g$  ve  $A$  değerleri bu paramanyetik merkezler için simetrisinin eksensel olduğunu göstermektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonuna ait bu site çizgileri üzerinde bütün yönelimlerde gözlemlenen ve bağlı çizgi şiddetleri 1 4 10 16 19 16 10 4 1 olan dokuz tane çizgi ligantlarda bulunan özdeş dört azot atomundan kaynaklanmaktadır. Süper aşırı ince yapı yarılması üç düzlemin tamamında kendini gösterse de, manyetik alan  $bc$  düzlemindeyken açık biçimde görülmektedir (Şekil 4.14-15). Cdsac+4mim tek kristalinde gözlemlenen süper aşırı ince yapı yarılması ise şu şekilde açıklanabilir: Cdsac+4mim tek kristalinin EPR çalışması göstermiştir ki, katkılandırılmış  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları yapı içerisinde, etrafında dört azot atomu bulunan Cd merkez atomunun yerini almışlardır. Eğer serbest elektronun etkileştiği özdeş  $n$  tane çekirdek varsa, spektrumlarda şiddetleri özdeş olmayan  $(2nI + 1)$  tane çizgi ortaya çıkar (Kripal *et al.* 2010). Buna göre, gözlemlenen dokuz tane süper aşırı ince yapı çizgilerinin  $(2nI + 1 = 2 \times 4 \times 1 + 1 = 9)$  serbest elektronun ligant konumlarındaki özdeş dört azot çekirdeğiyle etkileşmesinden dolayı ortaya çıktığını söyleyebiliriz (Şekil 5.1). Spektrumlar üzerinden süper aşırı ince yapı yarılma parametresi  $A_{sf} = 11,25 \text{ G}$  olarak hesaplanmıştır. Böylece, azot atomları üzerindeki elektron yoğunluğu  $11,25/646,2 = 0,017$  olarak bulunmuştur.





**Şekil 5.1.**  $\text{Cu}^{2+}$  katkılandırılmış  $\text{Cdsac}+4\text{mim}$  tek kristalinin x-ışını kristalografi ile belirlenmiş kompleks yapısı

Oktahedral çevrede bulunan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için, oktahedral yapının eksen boyunda uzayıp kısılmasıyla tetragonal yapıya bozulması sırasında üst enerji düzeyi olan  $E_g$  simetri durumundaki  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesilerinin dejenereliği ortadan kalkacaktır. Şayet, iki yörüngesi arasındaki enerji farkı küçük ise dejenerelik ortadan kalkmayabilir. Bakırın  $d^9$  yapısında eşlenmemiş elektronun bu yörüngelerden hangisinde olduğu bir tartışma konusudur ve bu tartışma *Jahn-Teller teoremi* ile açıklanmaktadır (Rao and Narayana 1981). Bu teori, elektron  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde ise, ligantlar ve elektronlar arasındaki titreşimler nedeniyle oluşan itme ve çekmelerden dolayı eksen boyundaki (z-doğrultusunda) bağlar diğer bağlara nispeten boyca uzar ya da kısalmır. Kristal yapı içerisinde eşlenmemiş elektron zamanının tamamını ne  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde ne de  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde geçirir. Ancak bunların karışımlarında (toplamlarında) bulunabilir. Dolayısıyla, eşlenmemiş elektron zamanının belli bir kısmını  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde, kalan kısmını ise  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesinde geçirir. Eksensel simetriye sahip olan bir  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksi için  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$  ve  $A_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  denklemleri ve Çizelge 4.4'de verilen EPR spektrumlarından bulunan parametreler kullanılarak taban

durumu dalga fonksiyonundaki moleküler yörünge denkleminin katsayıları hesaplanıp sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Cu<sup>2+</sup> katkılandırılmış Cdsac+4mim tek kristalinin moleküler yörünge parametreleri

Merkez	$\kappa$	$\alpha'^2$	$\alpha$	$\beta$
I	0,3187	0,6699	0,9787	0,2051
II- I. Site	0,4244	0,5429	0,2685	0,9632
II-II. Site	0,4247	0,5401	0,2736	0,9618

Cu<sup>2+</sup> iyonu katkılandırılan Cdsac+4mim tek kristalindeki birinci paramanyetik merkez için dalga fonksiyonu,

$$\psi_I = (0,6699)^{1/2} [0,9787|x^2 - y^2\rangle + 0,2051|3z^2 - r^2\rangle]$$

olarak elde edilmiştir. Buna göre, eşlenmemiş elektron zamanının hiç de azımsanmayacak bir kısmını % 33,01'ini ligant yörüngelerinde, % 66,99'unu bakırın  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngelerinde geçirir. Eşlenmemiş elektronun  $d$  yörüngelerinde geçirdiği zamanın % 97,87'si  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde, % 20,51'lik kısmı da  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngesi üzerinde geçmektedir. Demek ki, elektron vaktinin çoğunu  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesinde geçirmektedir. Kompleks simetrisi eksen doğrultusunda uzamış, düzlemde ise dikkate değer bir daralma meydana gelmiştir. Tetragonal bir uzama ile bozulmuş oktahedral site için  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$  olduğundan Cu<sup>2+</sup> iyonu için taban durumunun  $d_{x^2-y^2}$  yörüngesi olduğu ve Cu<sup>2+</sup> iyonunun z-ekseni boyunca yerleşmiş olduğu doğrulanmaktadır.

Kristale ait EPR spektrumlarından Cu<sup>2+</sup> iyonunun yapı içerisinde iki grup halinde kompleks oluşturduğu Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'den açık olarak görülmektedir. EPR spektrumlarının analizleri sonucunda iki farklı Cu<sup>2+</sup> kompleksinin iki farklı kimyasal

çevreye yerleştiği anlaşılmaktadır. Birinci paramanyetik merkez için yukarıda yapılan inceleme gösteriyor ki, iyonik yarıçapı 0,72 Å olan  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu yapı içerisinde iyonik yarıçapı 0,97 Å olan  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonunun yerini almaktadır.

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılandırılan  $\text{Cdsac}+4\text{mim}$  tek kristalindeki ikinci paramanyetik merkezdeki iki site için dalga fonksiyonları tarafımızdan,

$$\psi_{II-I} = (0,5429)^{1/2}[0,2685|x^2 - y^2\rangle + 0,9632|3z^2 - r^2\rangle]$$

$$\psi_{II-II} = (0,5401)^{1/2}[0,2736|x^2 - y^2\rangle + 0,9618|3z^2 - r^2\rangle]$$

olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, eşlenmemiş elektronun ligant yörüngemsileri ve  $d$  yörüngemsileri üzerinde geçirdiği vakit neredeyse eşittir. Site I için eşlenmemiş elektron zamanının % 45,71'ini ligant yörüngemsilerinde, % 54,29'unu bakırın  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsilerinde geçirir. Eşlenmemiş elektronun  $d$  yörüngemsilerinde geçirdiği zamanın % 26,86'sı  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsisinde, % 96,32'lik kısmı da  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsisi üzerinde geçmektedir. Benzer şekilde, site II'de eşlenmemiş elektron zamanının % 45,99'unu ligant yörüngemsilerinde, % 54,01'ini bakırın  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsilerinde geçirir. Eşlenmemiş elektronun  $d$  yörüngemsilerinde geçirdiği zamanın % 27,36'sı  $d_{x^2-y^2}$  yörüngemsisinde, % 96,18'lik kısmı ise  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsisi üzerinde geçmektedir. Demek ki, elektron vaktinin çoğunu  $d_{3z^2-r^2}$  yörüngemsisinde geçirmektedir.

#### 5.4. EPR Spektrumlarında Sıcaklıkla Meydana Gelen Değişimlerin Yorumlanması

Sıcaklık değişiminin tez kapsamında çalışılan numunelerde sebep olduğu yapısal değişimleri incelemek amacıyla numunelerin EPR spektrumları sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir.

$Zn(acs)_2(H_2O)_4.Mn$  tek kristalinin 93 K ile 453 K aralığında kaydedilen sıcaklığa bağlı EPR spektrumları, sıcaklık 333 K'e çıkarıldığında aniden değişmektedir. Bu sıcaklıktaki EPR spektrumu  $Mn^{2+}$  iyonu etrafındaki yerel simetrisinin ortorombikten kübik yapıya bozulduğunu ve simetrisinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.18'de gösterildiği gibi 403 K'deki EPR spektrumu daha da yayvanlaşmaktadır. Gözlemlenen bu ikinci ani değişim, daha düşük (alt) bir simetrisinin, yani bozulmuş tetrahedral yapının oluştuğunu göstermektedir. Tekrar oda sıcaklığına döndükten sonra alınan EPR spektrumlarında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir ki bu da, bu adımın tersinir olmadığını göstermektedir.

$Cdsac+4mim.Cu$  tek kristalinin sıcaklığa bağlı EPR spektrumları 100 K ile 480 K aralığında kaydedilmiştir. 430 K'de gözlemlenen ani değişim, spektrumun daha düşük simetrisine ait olduğunu, yani oktahedral olan tek kristal simetrisinin artık bozulmuş tetrahedral yapı olduğunu göstermektedir. Tek kristal, 470 K'den geriye doğru oda sıcaklığına kadar yavaş adımlarla soğutulmuş ve oda sıcaklığında birkaç ay tutulduktan sonra alınan EPR spektrumlarında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir ki bu da, bu adımın tersinir olmadığını göstermektedir.

100 K ile 450 K aralığında,  $Mn^{2+}$  katkılı  $Cd(acs)_2(H_2O)_2$  kristalinin toz numunesinin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Sıcaklık 350 K'ne ulaştığında  $Mn^{2+}$  iyonuna ait spektrum çizgi şiddetleri giderek azalmış ve yayvanlaşarak geniş bir zarf oluşturmuştur. Toz spektrumlarında gözlemlenen bu değişim, sıcaklığın artmasıyla yeniden düzenlenen liganların daha simetrik bir yapı oluşturmaları nedeniyledir. Oda sıcaklığına kadar soğutularak kaydedilen EPR spektrumları herhangi bir değişim göstermemektedir. O halde, söz konusu değişim tersinir değildir, artan sıcaklıkla oluşan simetrik yapı korunmaktadır.

$VO^{2+}$  katkılı  $Mg(acs)_2(H_2O)_4$  kristalinin toz numunesinin 110 K ile 470 K aralığında kaydedilen EPR spektrumlarında çizgi şiddetlerinde gözlemlenen değişimler dışında istenilen yapısal değişimlere rastlanmamıştır.

$\text{Cu}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesinin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağılılıkları 100 K ve 470 K aralığında incelenmiş ve 460 K'de ani bir değişim gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıktaki spektrum daha yüksek bir simetriye aittir yani, kompleks yapısı oktahedralden kübik yapıya dönmüştür. Oda sıcaklığına soğutulan numunenin EPR spektrumlarında herhangi bir farklılık söz konusu değildir, yani sıcaklık artışıyla gözlenen değişim tersinir değildir.

$\text{Mn}^{2+}$  katkılı  $\text{Mg}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunesinin sıcaklık ölçümleri 110 K ile 480 K aralığında alınmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte yapısal hareketlilik de arttığından çizgi şiddetleri giderek azalmakta ve spektrum genişlemektedir. Sıcaklık 470 K iken ortorombik simetride karşılaşılan bileşenler tamamen kaybolmuş ve spektrum geniş bir zarf şeklini almıştır. Bu sıcaklıktan oda sıcaklığına doğru soğutularak alınan ölçümlerde ise spektrumlarda herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

$\text{Mn}^{2+}$  katkılı  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  kristalinin toz spektrumlarının sıcaklığa bağılılıkları 100 K ile 490 K aralığında incelenmiştir. Yerel simetrisi kübik simetri olan kompleksde yapı, sıcaklık artışıyla beraber oktahedralden tetrahedral'e doğru bozulmuştur. Tekrar oda sıcaklığına soğutulan numunelerin EPR spektrumları değişimin tersinir olmadığını göstermiştir.

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu katkılanmış  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunenin EPR spektrumlarında sıcaklıkla meydana gelen değişimleri incelemek için 90 K ile 480 K aralığında kaydedilen spektrumlarda sadece şiddet değişimine rastlanmıştır. Sıcaklık değişimiyle birlikte spektrum şiddetleri artıp azalmaktadır.

100 K ile 480 K aralığında,  $\text{VO}^{2+}$  iyonu katkılanmış  $\text{Ca}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  toz numunede sıcaklıkla meydana gelebilecek değişimler incelenmiştir. 430 K civarında gözlemlenen değişimin tersinir olduğu EPR spektrumlarından görülmüştür.

**KAYNAKLAR**

- Abragam, A. and Bleaney, B., 1970. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford, 175 s, Clarendon.
- Adıyaman, E., 2005. *Acesülfam-Metil Piridin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik, Termik ve Kromik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Anandalakshmi, H., Sougandi, I., Velavan, K., Venkatesan, R., Rao, P. S., 2004. Single crystal EPR studies of paramagnetic ions doped zinc potassium phosphate hexahydrate; Part III: Mn(II)-a case of rhombic distortion. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (11), 2661-2666.
- Apaydın, F., 1985. *Magnetik Rezonans*. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi No:3, 600 s, Ankara.
- Bansal, R. S., Seth, V. P., Chand, P., 1990. A single crystal electron paramagnetic resonance study of manganese(II) doped cadmium maleate dihydrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51 (4), 329-332.
- Benial, A. M. F., Ramakrishnan, V., Murugesan, R., 1999. Single crystal electron paramagnetic resonance study of Mn(II) doped  $Zn(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ : probe into site symmetry. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 2573-2577.
- Bhatt, P. M., Desiraju, G. R., 2007. Crystal structure of  $Na_4Li_4(saccharinate)_8 \cdot 14H_2O$  and its comparison with other alkali metal saccharinates. *Journal of Molecular Structure*, 871, 73-79.
- Bıyık, R., Tapramaz, R., Yeşilel, O. Z., 2007. EPR spectra of  $Cu^{2+}$  doped  $[Zn(sac)_2(dmen)]$  and  $[Zn(sac)_2(paen)]$  single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 394-398.
- Bouas-Laurent, H., Dürr, H., 2001. *Organic Photochromism*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 73, 639-665.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., Kartal, İ., 2009a. EPR studies of  $VO_2^+$  doped bis(saccharinato)bis(pyridine) zinc (II) single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 163-167.
- Bozkurt, E., Karabulut, B., Kartal, İ., Bozkurt, Y., 2009b. EPR spectra of  $Cu^{2+}$  and  $VO_2^+$  ions in tetraaquabis (pyridine) Co(II) saccharinate tetrahydrate  $[Co(H_2O)_4(py)_2](sac)_2 \cdot 4H_2O$  single crystals. *Chemical Physics Letters*, 477, 65-69.
- Brown, G. H., 1971. *Photochromism*, John Wiley & Sons Inc.
- Cami, G. E., Liu Gonzalez, M., Sanz Ruiz, F., Pedregosa, J. C., 2005. Structural, vibrational, thermal and magnetic investigation of novel Co(II), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) crystalline metal complexes with 2-amino-5-benzylmercapto-1,3,4-thiadiazole: a low weight model of protonated copolymer resin. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 936-945.
- Carrington, A. and McLachlan, A. D., 1969. *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*.
- Chen, J., Zhou, A., Hu, S., Tong, M., Tong, Y., 2006. Synthesis, structure and magnetic property of a new mixed-valence copper(I/II) complex derived from 3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole. *Journal of Molecular Structure*, 794, 225-229.
- Çakır, S., Bulut, İ., Naumov, P., Biçer, E., Çakır, O., 2001. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 560, 1-7.

- Çetin, N., 2005. Bazı Acesülfam-Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapısı, Spektroskopik, Termik ve Kromotropik Özellikleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Duffy, V. D., Anderson, G. H., 1998. Use of nutritive and nonnutritive sweeteners. *Journal of American Diet Association*, 98, 580-587.
- Fidan, M., Tapramaz, R., Şahin, Y., 2010. EPR and optical absorption studies of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  impurities in diammonium d-tartrate single crystal grown in ammonium dihydrogen phosphate buffer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 818-823.
- Fidan, M., İçbudak, H., Tapramaz, R., Şahin, Y., 2011. Thermal and EPR spectroscopic studies of novel coordination compound trans-bis(acesulfamato)tetraaquazinc(II) with Mn(II) impurity. *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 17-20.
- Gumus, S., Hamamcı, S., Yılmaz, V. T., Kazak, C., 2007. A luminescent silver-saccharinato complex with S,S-diphenylsulfimide: Synthesis, spectroscopic, thermal, structural and DFT computational studies. *Journal of Molecular Structure*, 828, 181-187.
- Gupta, L. K., Chandra, S., 2006. Spectroscopic characterization and EPR spectral studies on transition metal complexes with a novel tetradentate, 12-membered macrocyclic ligand. *Spectrochimica Acta Part A*, 65, 792-796.
- İçbudak, H., Naumov, P., Ristova, M., Jovanovski, G., 2002. Structural studies of bis(*O*-sulfobenzimidato)praseodymium(III) chloride hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, 606, 77-86.
- İçbudak, H., Olmez, H., Yeşilel, O. Z., Arslan, F., Naumov, P., Javanovski, G., Ibrahim, A. R., Usman, A., Fun, H. K., Chantrapromma, S., Weng Ng, S., 2003. Syntheses, characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates and salicylates. *Journal of Molecular Structure*, 657, 255-270.
- İçbudak H., Bulut A., Çetin N., Kazak C., 2005a. Bis(acesulfamato)tetraaquacobalt(II). *Acta Crystallographica*, C61, m1-m3.
- İçbudak, H., Heren, Z., Uyanık, A., Odabaşoğlu, M., 2005b. Prediction of the decomposition pathway of diaquabis(N,N'-dimethyl-1,2-ethanediamine)nickel(II) acesülfamate by thermal and mass spectroscopic data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 303-306.
- İçbudak, H., Adıyaman, E., Çetin, N., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2006. Synthesis, structural characterization and chromotropism of a Ni(II) and a Co(II) compound with acesulfamate as a ligand. *Transition Metal Chemistry*, 31, 666-672.
- İçbudak, H., Adıyaman, E., Uyanık, A., Çakır, S., 2007. Synthesis, characterization and chromotropic properties of  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  with bis(acesulfamato)bis(3-methylpyridine) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 32, 864-869.
- Jeyabalan, T., Sami, P., Shunmugasundaram, A., Murugesan, R., 1999. EPR study of Mn(II)-doped  $\text{CoH}_6\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : Host site symmetry and spin-lattice relaxation time. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 2187-2193.
- Johns, C. A., Golzar Hossain, G. M., Abdul Malik, K. M., Haider, S. Z., Rowzatur Romman, U. K., 2001. Structural studies of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with saccharinate and 2,2'-bipyridine ligands. *Polyhedron*, 20, 721-726.
- Karabulut, B., 1998. Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde  $\text{VO}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  Komplekslerinin EPR İncelemesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Karabulut, B., Soylu, M. S., Yeşilel, O. Z., Köksal, F., Ölmez, H., Büyükgüngör, O., 2007. Synthesis, X-ray crystal structure and X-band EPR of  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{imH})_4]\cdot\text{Sq}$  single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 240-245.
- Kasthuriengan, S. and Soundararajan, S., 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 357-364.
- Kripal, R., Mishra, V., 2005. EPR and Optical Study of Mn Doped Ammonium Oxalate Monohydrate. *Solid State Communication*, 134, 699-704.
- Kripal, R., Mishra, V., Gupta, S.K., Arora, M., 2010. EPR and optical absorption studies on  $\text{VO}^{2+}$  ions in calcium fumarate trihydrate single crystals. *Chemical Physics Letters*, 484, 200-206.
- Krishna, R. M., Seth, V. P., Gupta, S. K., Prakash, D., Chand, I., Lakshmana Rao, J., 1997. EPR of  $\text{Mn}^{2+}$ -ion-doped single crystals of  $\text{Mg}[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 253-258.
- Kutko, K. V., Kapliencko, A. I., Nikolova, E. P., Anders, A. G., 2004. EPR spectrum of copper orotate. *Czechoslovak Journal of Physics*, 54, D 591.
- Lal, R. A., Bhaumik, S., Lemtur, A., Singh, M. K., Basumatari, D., Choudhury, S., De, A., Kumar, A., 2006. Synthesis, characterization and crystal structure of manganese (IV) complex derived from salicylic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3105-3110.
- Lemoine, P., Viosat, B., Morgant, G., Greenaway, F. T., Tomas, A., Dung, N. H., Sorenson, J. R. J., 2002. Synthesis, crystal structure, EPR properties, and anti-convulsant activities of binuclear and mononuclear 1,10-phenanthroline and salicylate ternary copper(II) complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 89, 18-28.
- Mijanuddin, Md., Ray, A., Mondal, P. C., Marek, J., Ali, M., 2007. Copper(II) complexes of tridentate selenobisphenolate ligand in mixed ligand environments: Synthesis, crystal structure, EPR and electrochemical studies. *Journal of Molecular Structure*, 826, 17-23.
- Morton, J. R. and Preston, K. F., 1983. EPR spectroscopy of single crystals using a two-circle goniometer. *Journal of Magnetic Resonance*, 59, 457-474
- Murray, K. A., Holmes, A. B., Moratti, S. C., Rumbles, G., 1999. Conformational changes in regioregular polythiophenes due to crosslinking. *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2109.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Drew, M. G. B., Weng Ng, S., 2001. Outer-sphere coordination, *N*-coordination and *O*-coordination of the deprotonated saccharin in copper(II) saccharinato complexes. Implications for the saccharinato carbonyl stretching frequency. *Inorganica Chimica Acta*, 314, 154-162.
- Ölmez, H. ve Turan, Y. V., 1997. *Anorganik Kimya*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, 364 s, Samsun.
- Pake, G. E. and Estele, T. L., 1973. *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W.A. Benjamin INC. Advance Book Program, 579 s, London.
- Padiyan, D. P., Muthukrishnan, C., Murugesan, R., 2002. Single crystal EPR studies on Mn(II)-doped sarcosine cadmium chloride and sarcosine cadmium bromide: Study of zero-field splitting tensor in iso-structural complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 509-517.
- Poole Jr, C. P., et al., 1972. *Theory of Magnetic Resonance*, Wiley, New York.



- Raju, C. L., Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V., Lakshmana Rao, J., Venkata Reddy, B. C., 2005. EPR, optical and infrared absorption studies of  $Mn^{2+}$  ions doped in zinc malate trihydrate single crystal. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2181-2187.
- Rao, T. B. And Narayana, M., 1981. A Quantitative Estimation of The Admixture in The Ground State Wave Function of  $Cu^{2+}$  in Low-Symmetry Crystal Fields. Refat, M. S., *Journal of Molecular Structure*, 842, 24-37.
- Schönberg, A., Elkaschef, M., Nosseir, M., Sidky, M. M., 1958. Experiments with 4-Thiopyrones and with 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyrylene. The Piezochromism of Diflavylene. *Journal of The American Chemical Society*, 80.
- Shiyamala, C., Venkatesan, R., Sambasiva Rao, P., 2003. Single crystal EPR studies of Mn(II) doped zinc sodium sulphate hexahydrate: a case of interstitial substitution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2329-2335.
- Sroubek, Z. and Zdansky, K., 1966. Electron Spin Resonance of  $Cu^{2+}$  Ion in  $CdWO_4$ ,  $ZnWO_4$ , and  $MgWO_4$  Single Crystals. *Journal Chemical Physics*, 44, 3078.
- Tapramaz, R., 1991. Kükürt-Oksit, Metil Sülfünil ve Arsenat Radikallerinin ESR Spektroskopisi ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Tapramaz, R., Karabulut, B., Köksal, F., 2000. EPR spectra  $VO^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions in diammonium D-tartrate single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1367-1372.
- Teh Fu Yen, Boucher, L. J., Tynan, E. C., 1969. *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, Plenum Press.
- Tunalı, N. K., Özkar, S., 1999. *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi.
- Uçar, İ., Karabulut, B., Paşaoğlu, H., Büyükgüngör, O., Bulut, A., 2006. X-ray crystal structure and  $Cu^{2+}$  doped EPR studies of tetraaquabis(isonicotinamide)zinc(II) and -cobalt(II) disaccharinate 1.5 hydrate single crystals, *Journal of Molecular Structure*, 787, 38-44.
- Uçar, İ., Dege, N., Karabulut, B., Bulut, A., 2007. Synthesis, crystal structure,  $Cu^{2+}$  doped EPR, thermal and voltammetric studies of  $[Ni(isonicotinamide)_2(H_2O)_4](sac)_2$  single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1540-1548.
- Uçar, İ., Bozkurt, E., Kazak, C., Bulut, A., 2009. Structural characterization and EPR spectral studies on mononuclear copper(II) complex of saccharin with ethylnicotinate. *Spectromica Acta Part A*, 72, 11-16.
- Vale-Bourrouet, G., Pineda, L. W., Falvello, L. R., Luser, R., Weyhermueller, T., 2007. Synthesis, structure and spectroscopic characterization of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with saccharinate and pyrazole. *Polyhedron*, 26, 4470-4478.
- Viostat, B., Daran, J. C., Savouret, G., Morgant, G., Greenaway, F. T., Dung, N. H., Pham-Tram, V. A., 2003. Low-temperature (180 K) crystal structure, electron paramagnetic resonance spectroscopy, and propitious anticonvulsant activities of  $Cu_2^{II}$  (aspirinate) $_4$ (DMF) $_2$  and other  $Cu_2^{II}$  (aspirinate) $_4$  chelates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96, 375-385.
- Wertz, J. E., Bolton, J. R., Weil, J. A., 1993. *Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Application*. John-Wiley and Sons INC, 568 s, USA.

- Yerli, Y., 2002. Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yerli, Y., Köksal, F., Karadağ, A., 2003. EPR of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  in a cobalt saccharin complex,  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , single crystals. *Solid State Sciences*, 5, 1319-1323.
- Yerli, Y., Kazan, S., Yalçın, O., Aktaş, B., 2006. Electron paramagnetic resonance studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ion in Tetraaqua-di(nicotinamide)Ni(II)-saccharinates single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 642-645.
- Yerli, Y., 2007. EPR studies of  $\text{Cu}^{2+}$  in tetraaqua-di(nicotinamide) Zn(II)-saccharinate single crystals. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1288-1290.
- Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., 2006. Spectrothermal Studies of 1,10-Phenanthroline Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) Orotates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 211-216.
- Yeşilel, O. Z., Paşaoğlu, H., Akdağ, K., Büyükgüngör, O., 2007a. The first bis(orotato-N,O) complex: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal characterization of  $(\text{chaH})_2[\text{Cu}(\text{HOR}-N,O)_2(\text{cha})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cha = cyclohexylamine and HOR = orotate(2-)). *Polyhedron*, 26, 2761-2766.
- Yeşilel, O. Z., Büyükgüngör, O., 2007b. The novel monomeric bis(orotate-N,O) supramolecular complex of manganese(II): Synthesis, spectrothermal properties and crystal structures of  $(\text{enH}_2)[\text{Mn}(\text{HOR})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . *Solids State Sciences*, 9, 485-490.
- Yılmaz, V. T., Topcu, Y., Yılmaz, F., Thoene, C., 2001. Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of  $[\text{Zn}(\text{ea})_2(\text{sac})_2]$  and  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dea})_2(\text{sac})_2]$ . *Polyhedron*, 20, 3209-3217.
- Yılmaz, V. T., Guney, S., Andac, O., Harrison, W. T. A., 2002. Different coordination modes of saccharin in the metal complexes with 2-pyridylmethanol: synthesis, spectroscopic, thermal and structural characterization. *Polyhedron*, 21, 2393-2402.
- Yılmaz, V. T., Senel, E., Kazak, C., 2007. One-dimensional pyrazine bridged M(II)-saccharinato coordination polymers: Synthesis, characterization, crystal structures and thermal studies. *Polyhedron*, 26, 3199-3204.
- Zeren, A., 1998. *Atomlar Moleküller*, Birsen yayınevi.
- Zurowska, B., Kochel, A., 2008. Synthesis, characterization and crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{2-pic})_2\text{Br}_2][(\text{2-picH})_2]$ . *Journal of Molecular Structure*, 877, 100-104.

## ÖZGEÇMİŞ

1978'de İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilini İstanbul'da tamamladım ve 1997 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandım. 2001 yılında üniversiteden mezun olduktan sonra, 2003 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya başladım. Yüksek Lisansını 2005 yılında bitirdikten sonra aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora eğitimine hak kazandım.

2003 yılında Fizik Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak göreve başladım ve halen bu görevime devam etmekteyim. Evli ve iki çocuk annesiyim.